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

На правах рукописи

НУРОВ Нурулло Раджабович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук
Специальность 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Сафаров Амиршо Гаибович

Душанбе - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 4

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ …..……..... 6

ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ (обзор литературы) ……...……... 10

1.1. Структурообразование сплавов алюминия с железом, кремнием, оловом, свинцом и висмутом ……. 10

1.2. Теплоемкость алюминия, железа, кремния, олова, свинца и висмута……...…… 24

1.3. Кинетика окисления сплавов систем Al-Fe, Al-Si, АЖ2,18-Sn (Pb,Bi) и AlFe5Si10-Ca (Sr, Ba) 37

1.4. Электрохимическое поведение сплавов систем Al-Fe, Al-Si, АЖ2,18-Sn (Pb,Bi) и AlFe5Si10-Ca (Sr, Ba) ……. 45

1.5. Характеристика исходного алюминиевого сплава AlFe5Si10 ……. 55

1.6. Выводы по литературному обзору и постановки задач ……..... 59

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ ……. 62

2.1. Теория метода и схема установки для исследования теплоемкости твердых тел……... 62

2.2. Влияние добавок олова на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10 ..…... 67

2.3. Влияние добавок свинца на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10 75

2.4. Влияние добавок висмута на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10 82

2.5. Микроструктура и механические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом ……..... 89

2.6. Заключение по второй главе ……... 97
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ……... 99
3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов……..... 99
3.2. Влияние олова на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии ……..... 104
3.3. Влияние свинца на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии ….…… 114
3.4. Влияние висмута на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твёрдом состоянии ……..……..…… 124
3.5. Заключение по третьей главе ...…….. 133
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ NaCl ……... 136
4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом …… 136
4.2. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом в среде электролитических растворов NaCl ……..... 138
4.3. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом в среде электролитических растворов NaCl ……..... 145
4.4. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного висмутом в среде электролитических растворов NaCl ……..... 152
4.5. Заключение по четвёртой главе ……..…….. 156
ВЫВОДЫ ……..... 162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ……..……. 164
ПРИЛОЖЕНИЕ…….. 181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и необходимость проведения исследований.

Сегодня конструкционные материалы занимают достойное место во всех отраслях народного хозяйства. Среди конструкционных материалов широко используют алюминиевые сплавы с различными добавками. Во-первых, данные сплавы обладают уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик (сюда нужно отнести высокую прочность, высокую пластичность, а также повышенную коррозионную устойчивость и др.) при относительно низкой плотности по сравнению со сплавами на основе меди и стали. Во-вторых, алюминий является одним из распространенных химических элементов в природе, его содержание в земной коре равно около 8%, то есть по своему содержанию он уступает только кремнию и кислороду. В последние десятилетия наблюдается активный рост его производства (более 60 млн. тонн ежегодно), а также его потребление (около 90 млн. тонн ежегодно), и в настоящее время по этим показателям алюминий и его сплавы уверенно занимают первое место по сравнению с другими цветными металлами и их сплавами, используемыми в народнохозяйственном комплексе [1-3].

Известно, что лучшие литейные характеристики имеют сплавы эвтектических составов, среди которых можно выделить силумины. Но при этом резервы улучшения сплавов на основе силуминов являются исчерпанными, а их эксплуатационные, а также физико-механические свойства в настоящее время часто не отвечают требованиям современной техники. Одним из недостатков силуминовых сплавов можно назвать их низкую пластичность, эти сплавы не могут выдерживать значительную ударную нагрузку. Поэтому из указанных сплавов трудно получать комбинированные детали, которые являются частично деформированными и частично литыми [4, 5].

Железо представляет собой основную примесь в алюминиевых сплавах, которая образуется при производстве первичного алюминия с помощью процесса Байера и процесса электролитического восстановления Холла-Эру.

Еще одним источником железа в алюминии может быть лом металлургического алюминия. В некоторые сплавы железо добавляется в качестве легирующего элемента для увеличения твёрдости, но оно также увеличивает хрупкость сплава [6-11].

Растворимость железа в твердом алюминии очень низкая и составляет 0,04 мас.% при 625°С [12]. Поэтому железо образует интерметаллические фазы. В зависимости от химического состава и условий затвердевания в микроструктуре алюминиевых сплавов с содержанием кремния - Al-Si могут присутствовать в качестве первично кристаллизованных фаз такие интерметаллические фазы с железом, как α-Al_8Fe_2Si, β-Al_5FeSi и δ-Al_9FeSi_2.

Наиболее часто выделяющейся фазой в сплавах Al-Si является β-Al_5FeSi. Фаза β-Al_5FeSi отрицательно влияет на механические свойства. Иглы этой фазы имеют насечки в микроструктуре. Вдоль иголок β-Al_5FeSi могут появляться трещины [13].

Поскольку для алюминиевых сплавов их механизм электрохимической коррозии в электролитических нейтральных средах NaCl являются анодным механизмом, то перед учёными стоит задача по определению характеристик данного анодного механизма и процесса в целом. В литературе сообщается, что добавки щёлочноземельных металлов к алюминиевому сплаву состава AlFe5Si10 повышают его сопротивление к процессам коррозии [7-11].

Степень изученности научной проблемы объясняется тем, что в настоящее время разработки, посвящённые сплавам с заранее заданными физико-механическими характеристиками (прецизионным) на основании некондиционного алюминия, в литературе отсутствуют. Поэтому разработка таких сплавов путём легирования третьим элементом является актуальной задачей.

Тема диссертационной работы входила в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2010-2015гг.» и в программу «Внедрение важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015 гг.», а также Ускорение индустриализации страны на 2020-2040 гг.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, которое используется в качестве анодов для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений, конструкций, изделий и др. целей.

Задачи исследования:

- Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом.
- Изучение кинетики окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления.
- Экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде электролита NaCl.
- Оптимизация состава сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

Научная новизна исследований. На основе экспериментальных исследований установлены:

-температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом;

- изменение кинетических и энергетических характеристик процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии;

- место легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, и определена их роль в механизме окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в среде электролита NaCl различной концентрации.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах, и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок (олова, свинца и висмута) исходного алюминиевого сплава AlFe5Si10 для повышения коррозионной стойкости.

В целом на основе проведенных исследований отдельные составы алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав алюминия с железом и кремнием эвтектического состава AlFe5Si10, а также металлические олово, свинец и висмут. Исследования проводились измерением теплоёмкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50.1.1. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений и программы Microsoft Excel.

Основные положения, выносимые на защиту:

• Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом.

• Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, а также механизм окисления сплавов. Установленный механизм окисления сплавов путём обработки получения кинетических кривых с помощью компьютерных программ.

• Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом от концентрации легирующего компонента в среде электролита NaCl.

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

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

Степень достоверности и апробация исследования. Обеспечение современными методами исследования, качественным соответствием полученных результатов с известными имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Опыты проводились с приборами, прошедшими аккредитацию.

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

Материалы II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки» (г. Душанбе, 2022); XVII Нумановских чтениях «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке», (г. Душанбе, 2022); Материалы VIII Международной научной конференции «Современные проблемы физики» (г. Душанбе, 2022); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе» (г. Душанбе, 2022); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан», (г. Душанбе, 2021); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», посвящёной 30 летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ (г. Душанбе, 2021); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» (г. Душанбе, 2021); Материалы XVI

Нумановских чтений «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященные 75-летию Института химии и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы», (г. Душанбе, 2021); Материалы VII Международной конференции “Современные проблемы физики” (г. Душанбе, 2020); Сборник научных материалов «Серия экономических, технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Душанбе, 2019); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Техника и технология: основные проблемы, достижения и инновации» (г. Душанбе, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 24 научные работы, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, и 20 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получен малый патент Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 183 странице компьютерного набора, включает 65 рисунков, 51 таблицы, 152 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ (обзор литературы)

1.1 Структурообразование сплавов алюминия с железом, кремнием, оловом, свинцом и висмутом

Структурообразование сплавов алюминия с железом. Как известно, в состав всех сортов и марок алюминия входит различное содержание железа. В основном железо попадает в расплавы алюминия при несоблюдении технических характеристик литейного процесса, при замешивании расплавов, при соприкосновении со стальными частями аппаратурного оснащения. Соответственно, специально вводят железо в состав некоторых сплавов систем Al-Cu-Ni с целью повышения их жаропрочностных характеристик; вводят в сплавы – магналии (с низким содержанием Mg) – для уменьшения аномального роста зёрен сплавов; в сплавы Al-Fe-Ni, снижая тем самым коррозионные процессы в насыщенной парами воды атмосфере при высоких температурах; железо вводится в современные разрабатываемые в настоящее время инновационные проводниковые материалы, позволяя увеличить прочность сплавов, не теряя при этом их проводниковые свойства [14].

Для сплавов Al-Fe характерно формирование кластеров, снижающихся от температуры плавления до температуры превышающих температуру плавления на 50°С, в этом случае атомы в кристаллических решётках сплавов распределяются в хаотичном порядке. Для сплавов Al-Fe исследованы их термодинамические характеристики. В частности, в сплавах Al-Fe со стороны Al при t=655°С происходит образование соединения эвтектического состава - Al+$FeAl_3$, а возможный состав эвтектики для Fe равен 1.7-2.2 мас.%, что видно из рисунка 1.1. Таким образом, происходит формирование зародышей, способствующих проявлению состояния в сплаве вырожденной эвтектики в точках формирования эвтектики. При вибрационных процессах данный процесс протекает значительно быстрее.

Химическое соединение $FeAl_3$ при кристаллизации эвтектики является основной фазой. Данная фаза является сверхпластичной. Максимальная растворимость Fe в твёрдом Al при эвтектической температуре составляет от 0.03 до 0.05%, при этом при t=427°C растворение железа прекращается. При закаливании из жидких сплавов получены пересыщенные железом растворы, в которых содержание Fe доходило до 8.4%, при этом в сплаве хаотичность атомов железа не наблюдается, а атомы железа группируются в кластеры. Для данных сплавов исследован эффект Мессбауэра, а также определены величины теплоты растворения Fe [14].

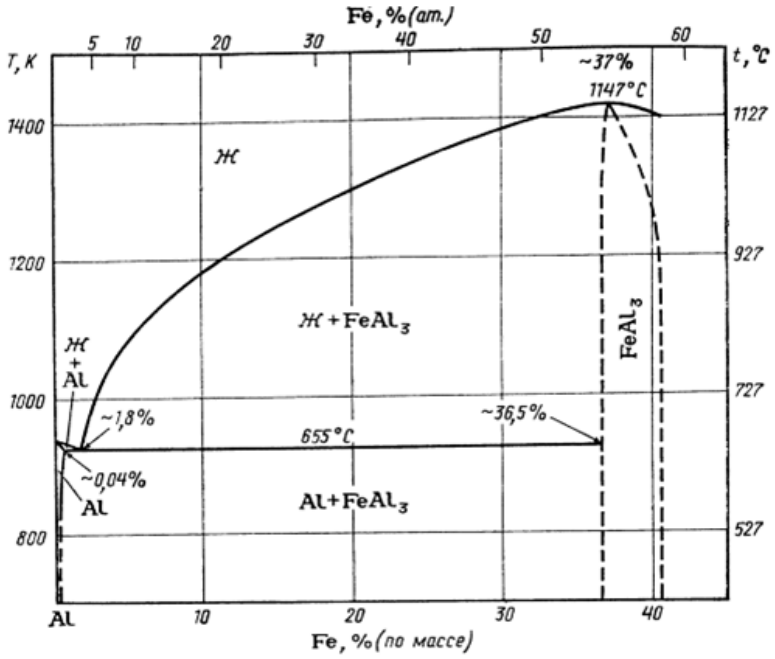


Рисунок 1.1. – Диаграмма состояния сплава Al-Fe [14].

Фаза, в которой Al и Fe находятся в равновесии, представляет собой соединение $FeAl_3$, в котором содержание Fe равно 40.7%, но при исследовании кристаллического строения данных сплавов показано, что равновесная фаза по составу очень похожа на соединение Fe_2Al_7, в котором содержание железа равно 37.3 мас.%, а также по своей кристаллической структуре располагается между соединениями Fe_4Al_3 (с содержанием Fe, равным 38.9 мас.%) и Fe_6Al_9 (с содержанием Fe 39.5 мас.%). Образование фазы $FeAl_3$ происходит из расплава при t=1147°C, хотя ранее предполагалось её образование по перитектической

реакции. Фаза $FeAl_3$ представлена моноклинной кристаллической решёткой (в элементарной ячейке 100 атомов, пространственная группа C2/m) со следующими параметрами (нм): a=1.5487, b=0.80831, c=1.2476 β=1.0743. Согласно данным [14] сделан вывод о том, что данная фаза представлена более симметричной орторомбической кристаллической решеткой и имеет сильную тенденцию к удвоению.

Для алюминия период кристаллической решётки практически остаётся постоянным до предела растворимости Fe в твердом Al (то есть до содержания Fe, равного 0.05%), однако при содержании Fe, равном 8.4 мас.%, в твёрдом растворе после закаливания из жидкого состояния период кристаллической решётки сокращается и равен уже 0.4012 нм. Величина плотности при содержании Fe, равном 0%, составляет 2.69 г/см^3, но при содержании Fe 36 мас.% плотность увеличивается линейно, достигая 3.77 г/см^3. Что касается плотности расплава, то здесь при t=777°C при содержании в сплаве 5% железа, то она составляет 2.502 г/см^3, а при t=947°C плотность незначительно снижается, составляя 2.457 г/см^3. Также наблюдается линейность в изменении коэффициента линейного расширения, который снижается при повышении содержания железа в сплаве до величин, характеризующих коэффициент линейного расширения соединения $FeAl_3$. Для сплава с содержанием 5.0 мас.% железа при кристаллизации усадка линейно уменьшается, достигая примерно 3.0%. Также при увеличении в сплавах содержания Fe происходит увеличение их вязкости при постоянно стабильном поверхностном натяжении, снижаются величины теплопроводности расплавов. При содержании в расплаве содержания Fe=0.05 мас.% электросопротивление возрастает до $2.75 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, увеличиваясь до величины $2.9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при содержании в сплаве 1.0% железа. У отожжённых сплавов при введении незначительных содержаний Fe электросопротивление изменяется незначительно. Для сплавов величина коэффициента электросопротивления равна $4.66\text{-}10^{-12}$ Ом·м/К. Также исследованы электропроводимость и электросопротивление пересыщенных сплавов в диапазоне температур от -272 до -268°C. Исследованы магнитные

свойства данных сплавов и показано, что при изменении содержания в сплавах Fe они практически остаются неизменными. От добавок железа магнитные свойства мало изменяются. На величину термоэлектрической способности (т.э.д.с.) железо в твёрдых расплавах алюминия также влияет незначительно, несколько снижая данную величину при увеличении содержания Fe [14].

На конструкционные свойства алюминиевых сплавов содержание в них железа оказывает неблагоприятное влияние, что можно объяснить его присутствием в сплаве в форме первичных крупных кристаллов или образованием соединений Al-Fe-Si, которые в алюминиевых сплавах снижают их пластичность и повышают твёрдость. Также отмечается равномерность распределения дисперсных частиц Fe в алюминиевых сплавах в деформированном состоянии [14].

Сплавы, синтезированные методом высокоскоростного капельного охлаждения или спекания, имеют достаточно высокие значения механических свойств даже при высоких температурах, что зависит от присутствия в данных сплавах частиц оксида алюминия, но не от содержания в них железа [14].

Для высокопроводящих высокопрочных сплавов Al-Fe исследованы их механические свойства. Показана линейность изменения величин модуля сдвига и модуля упругости, когда с повышением в составе сплава содержания железа на 1% модуль сдвига повышается на 3.0%, а модуль упругости при этих же условиях повышается на 25.0%. Каждый 1.0% Fe снижает коэффициент Пуассона в среднем на 0.0023%. От содержания Fe очень плавно увеличивается в сплаве скорость прохождения ультразвуковых волн, при этом демпфирующая способность сплава либо снижается, либо возрастает. Также увеличение содержания в сплавах Fe значительно способствует повышению предела ползучести, при снижении предела усталости, особенно если в сплаве присутствует фаза $FeAl_3$, состоящая из крупных кристаллов [14].

Структурообразование сплавов алюминия с кремнием. Диаграмма состояния Al-Si представляет собой диаграмму эвтектического вида – когда твёрдый алюминиевый раствор в Si, а также твёрдый кремниевый раствор в Al

находятся в равновесном состоянии, что показано на рисунке 1.2. Авторы [15-20] указывают на образование в жидком расплаве Al-Si кластеров. Величины растворимости Si в твёрдых алюминиевых растворах приводятся в таблице 1.1.

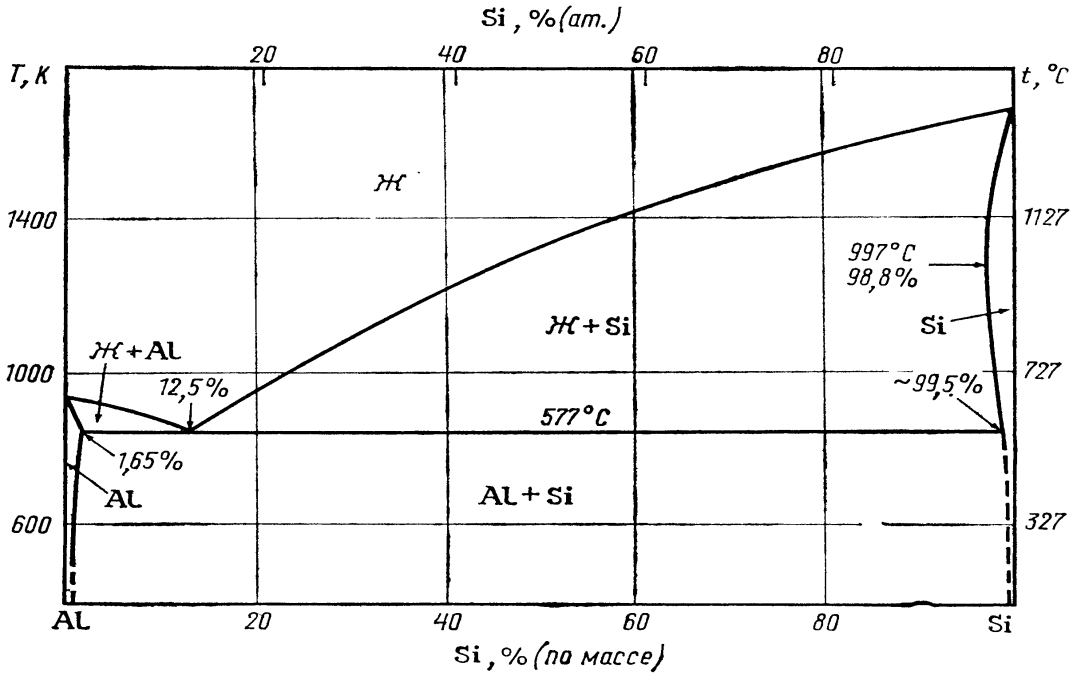


Рисунок 1.2. – Диаграмма состояния сплава Al-Si [14].

Таблица 1.1

Растворимость кремния в твёрдом алюминии [15-20]

Температура, ^{0}C	577	552	527	477	427	377	327	277	227
% (по массе)	1,65	1,30	1,10	0,70	0,45	0,25	0,10	0,04	0,01
% (атомный)	1,58	1,25	1,05	0,67	0,44	0,24	0,10	0,04	0,01

Имеющиеся в литературных источниках данные по растворимости в твёрдых алюминиевых растворах кремния являются противоречивыми, так как указывается, что растворимость при 1327°C составляет 0.01% до 1.2% при t=997°C. В основном принимают температуру эвтектики 577°C (иногда более точно 576.8°C), при этом состав точки эвтектики определяется в диапазоне содержания Si 11.7-14.5% [16]; авторы [21, 22] предлагают считать эту величину, равной 12,5% кремния.

В [23] проведено исследование структур, которые были получены направленной кристаллизацией при воздействии на них меди и железа, а также изменение содержания кремния на подложке из алюминия. Показано, что присутствие в сплавах кремния не оказывает значительного влияния на поверхностное натяжение алюминиевых сплавов. Авторами [24-26] исследовались межфазные границы Al и Si в твёрдом состоянии, а также определены энергии их межфазных границ.

В некоторых щелочных растворах коррозионная устойчивость незначительно снижается. При введении в твёрдые растворы незначительного количества Si происходит более интенсивное снижение химической активности этих сплавов, по сравнению с тем же количеством концентрацией Si, которые находятся во вторичной фазе. Это можно объяснить тем, что при анодировании серной кислотой в сплавах на поверхности Si происходит образование тонкой плёнки оксида кремния, что тормозит дальнейшее протекание реакции [27, 28].

По мнению акад. А.А. Бочвар [23], для обеспечения сопротивляемости сплавов к их усадочным напряжениям основным условием является присутствие в данных сплавах значительного количества эвтектики (15-25%) или других компонентов, которые при постоянной температуре кристаллизуются в последнюю очередь. Резкий рост сопротивляемости напряжениям в сплавах наблюдается при концентрациях сплавов, при которых линейной усадки в процессе их кристаллизации не отмечается. Увеличение площади контакта зёрен и снижение степени формирования дендритных кристаллов происходит при соответствующих содержаниях эвтектики. При этом при постоянной температуре происходит процесс кристаллизации эвтектической жидкости, когда в данном случае не образуются новые напряжения, и имеется возможность свободно перемещаться между дендритовыми осями. Трещины, которые образуются в эвтектических сплавах, жидкостью заполняются не сразу, их развитие не происходит до окончания процесса кристаллизации [24].

В алюминиевых твёрдых растворах с увеличением в них содержания кремния образуется эвтектическое соединение кремний в алюминии. Согласно [29], в сплавах Al с содержанием 11.7% Si происходит образование эвтектической смеси.

В алюминиевом сплаве эвтектической структуры (с содержанием Si>11.7%) отмечено выделение кристаллов свободного Si, причём при увеличении концентрации Si их количество также увеличивается. Помимо присутствия эвтектической структуры в алюминиевом литье, получаемом при высоких давлениях, важное значение для указанных сплавов имеет их пластичность, которая проявляется при температурах ниже затвердевания алюминиевых сплавов. Согласно [30], составлена таблица 1.2, в которой проведено обобщение механических свойств алюминиевых сплавов с различными содержаниями Si (8 и 12%), определённых при высоких температурах.

Таблица 1.2

Механические свойства алюминиевых сплавов при повышенных температурах [30]

Температура, ℃	Сплав Al+8%Si		Сплав Al+12%Si	
	предел прочности, кг/мм^2	удлинения, %	предел прочности, кг/мм^2	удлинения, %
25	15,3	1	18,6	8,0
100	14,8	-	16,8	10,5
150	13,9	-	13,4	12,8
200	12,3	-	10,1	13,0
250	11,4	-	7,7	15,0
300	7,7	2,5	5,5	21,5

Как видно из таблицы 1.2, с ростом температуры в сплавах также увеличивается показатель удлинения, при этом максимальный предел прочности отмечен у алюминиевого сплава с содержанием 12% кремния при

t=25°C, который равен 18.6 кг/мм^2, для сравнения тот же показатель для алюминиевого сплава с содержанием 8% кремния при t=25°C равен 15.3 кг/мм^2 [30].

Судя по величине удлинения данного алюминиевого сплава с содержанием 12 %Si, можно утверждать, что данный сплав является легированным сплавом, который отливался в песчаные формы. Низкотемпературное удлинение будет немного ниже для сплавов, полученных литьем под давлением. При высоких температурах сплавы Al с Si (силуминового типа), содержащие значительные количества твёрдорастворной эвтектики, обладают большой пластичностью, и в них не происходит растрескивание [30-32].

В сплавах Al-Si в нагретом состоянии при увеличении содержания Si до 4.5% значительно повышается их пластичность. Данная тенденция сохраняется и для сплавов Al-Cu, в которых при увеличении содержания Si в диапазоне 1.0-3.5% также повышаются их пластические характеристики. Добавки Si к алюминиевым сплавам улучшают их литейные свойства, повышают жидкотекучесть и уменьшают величины усадки. В алюминиевых сплавах при увеличении в них содержания Si также повышается жидкотекучесть, которая достигает максимальных значений при содержании Si, равном 11.7%, то есть в точке эвтектики. Также отмечено, что сплавы Al-Si при их литье в песчаные формы имеют крупнозернистую игольчатую структуру [29].

Известным фактом является то, что при модифицировании сплавов значительно повышаются их механические характеристики. Модифицирование – это измельчение структуры сплавов при помощи введения в сплавы различных химических реагентов. В качестве реагентов в данном случае в основном используют натрий или фториды щелочных металлов. В дальнейшем при отливке сплавов в формы под высоким давлением и при быстром охлаждении происходит формирование большого количества кристаллизационных центров Al-Si, но они не успевают вырастать до размеров пластин или игл, в результате чего у силуминов отмечаются высокая твёрдость

и высокие прочностные характеристики. При модифицировании сплавов, с одной стороны, улучшаются прочностные свойства, а с другой – увеличиваются величины их относительного удлинения; напротив, при отливке сплавов под высоким давлением в большинстве случаев отмечается снижение величины относительного удлинения, для силуминов это значение находится в пределах от 1.5 до 3.0% [31, 32].

Структурообразование сплавов алюминия с оловом. Олово для алюминиевых сплавов является второстепенным легирующим элементом, поскольку при его введении в сплавы в них увеличивается жидкотекучесть. В настоящее время алюминиевые сплавы с различным содержанием Sn используются в производстве подшипников. Как видно из рисунка 1.3, эвтектическая точка, характеризующая 99.5% Sn, находится в температурном диапазоне от 228 до 229°C и располагается ближе к олову, чем к алюминию, что видно из величин температуры плавления и состава сплава Al-Sn.

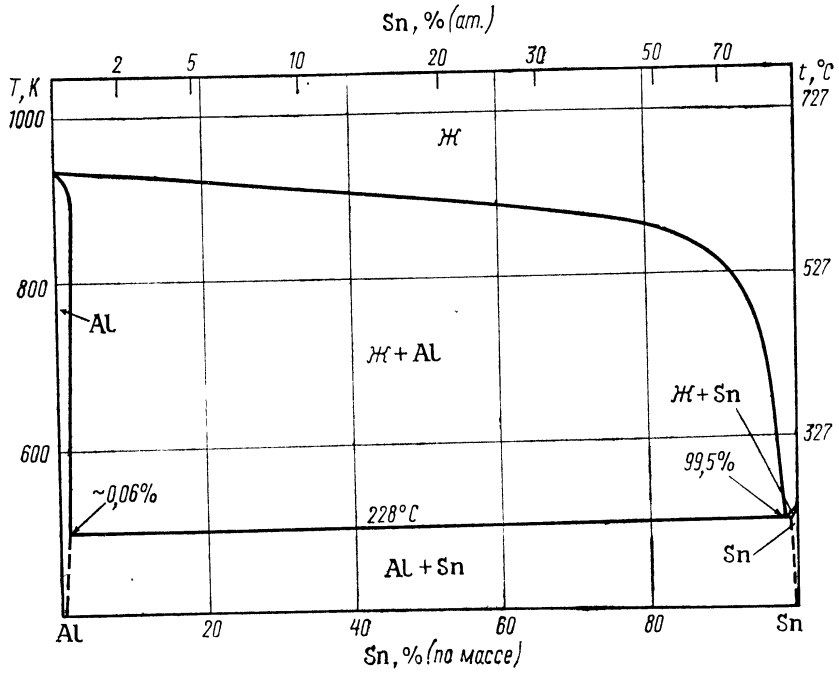


Рисунок 1.3. – Диаграмма состояния сплава Al-Sn [14].

В твёрдых растворах алюминия растворимость оловом при температурах примерно 627°C составляет 0.1%. Данная величина снижается в несколько раз при эвтектической температуре, составляя от 0.05 до 0.07%, и снижается ещё

ниже при низких температурах. При закаливании из твёрдого состояния алюминиевых сплавов в их состав можно ввести Sn в количестве до 1 мас.%, при осаждении из парообразного состояния – можно ввести Sn до 5.0 мас.%. В работе [14] для сплавов Al-Sn исследованы их термодинамические характеристики, рассмотрены процессы ликвации при кристаллизации, процессы зародышеобразования, электролиз указанных расплавов. При содержании в твёрдом алюминиевом сплаве Sn до 0.098 мас.% период кристаллической решётки сплава увеличивается до значения 0.4049 нм, при этом для закалённого сплава с содержанием 1.1 мас.% Sn, соответственно, увеличивается до значения 0.4050 нм. Плотность сплавов увеличивается примерно на 0.06% при увеличении в сплаве Al-Sn содержания Sn на каждые 0.1 мас.%. Также происходит увеличение удельной теплоёмкости жидких сплавов, максимальные значения соответствуют содержанию Sn, равному 20 мас.%, при этом удельная теплоёмкость составляет 37 Дж/моль, затем этот показатель резко падает до значения 28 кДж/моль, что характерно для удельной теплоёмкости чистого Sn. Также отмечается снижение поверхностного натяжения на границах раздела фаз (жидкость-газ, твёрдая фаза-жидкость и твёрдая фаза-твёрдая фаза), что оказывает непосредственное влияние на содержание и формы фаз данного сплава. При введении в алюминиевые сплавы содержания Sn в них отмечается снижение электропроводности и жидкотекучести. При добавках 10 мас.% Sn отмечается минимум коэффициента электросопротивления ($2.5 \cdot 10^{-12}$ Ом·м/К), который затем несколько увеличивается до значения $3.4 \cdot 10^{-12}$ Ом·м/К, что соответствует температурному коэффициенту для чистого олова. Также при t=414°C отмечено линейное увеличение величин удельного электросопротивления алюминиевого жидкого сплава, составившего для чистого алюминия – $27 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, для чистого олова - $60 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [14].

Введение олова в сплавы алюминия высокой чистоты добавляет ему значительной прочности, однако добавка олова к сплавам технического алюминия не влияет на величины прочности, твёрдости и удлинения. Снижение

указанных показателей сильно зависит от температуры сплавов. Например, при t=227°C в сплаве с содержанием 10% Sn прочностные характеристики снижаются в два раза, а при t=20-25°C удлинение уменьшается в 10-12 раз, кроме того, данные сплавы при t=627°C являются очень хрупкими. Улучшить свойства указанных сплавов возможно пластической деформацией и дальнейшим отжигом [14].

При условии, что электродный потенциал алюминия (-0.85 В) ниже данного показателя для олова (-0.49 В), в сплавах Al-Sn отмечается снижение данного показателя до -1.8 В, то есть почти в два раза. Введение Sn снижает коррозионностойкость указанных сплавов в кислых и щелочных средах. Процесс питтингообразования протекает значительно быстрее в анодированных сплавах [14].

В целом, введение различных содержаний Sn в алюминиевые сплавы не оказывает значительного эффекта на свойства сплавов. Также отмечено незначительное увеличение прочности двойных сплавов при их старении, но последовательность распада подобна обычной картине распада в других сплавах. В промежуточной фазе отмечается тетрагональная кристаллическая решётка, параметры решётки (нм): a=0.592, c=0.323; ориентационная связь между матрицей и данной фазой следующая: при старении сплавов Al-Cu упрочение происходит при введении в сплав 0.05-0.1 мас.% Sn [14].

Структурообразование сплавов алюминия со свинцом. В некоторые алюминиевые сплавы для улучшения обработки методом резки вводят определенное содержание Pb. Совместное введение в расплав Pb и Bi предотвращает изменение объема обоих до уровня, который препятствует переходу жидкой массы на поверхность сплавов и образованию трещин [14].

Для сплавов Al-Pb в жидком состоянии характерно присутствие зоны несмешиваемости, когда при t=658.3°C монотектическая точка находится в зоне с содержанием 1.5 мас.% Pb, данная зона доходит до содержания Pb, равного 99.85 мас.%. Растворимость Pb в алюминиевых сплавах при увеличении температуры также увеличивается, в частности, составляя при t=827°C 4.5

мас.% Pb, и при t=1227°C - 26 мас.% Pb; максимальная растворимость Pb в алюминиевых сплавах достигается при t=1427°C, которая составляет 93 мас.% Pb. Для твёрдых сплавов Al-Pb отмечается слабая растворимость Pb в алюминии, при температуре монотектики растворимость Pb находится в диапазоне от 0.15-0.20 мас.%, при снижении температуры, соответственно, растворимость Pb далее снижается. Со стороны Pb эвтектическая точка составляет 327°C и 99.99% Pb. Алюминий в твёрдом свинце имеет практически нулевую растворимость, что можно увидеть из рисунка 1.4 [14].

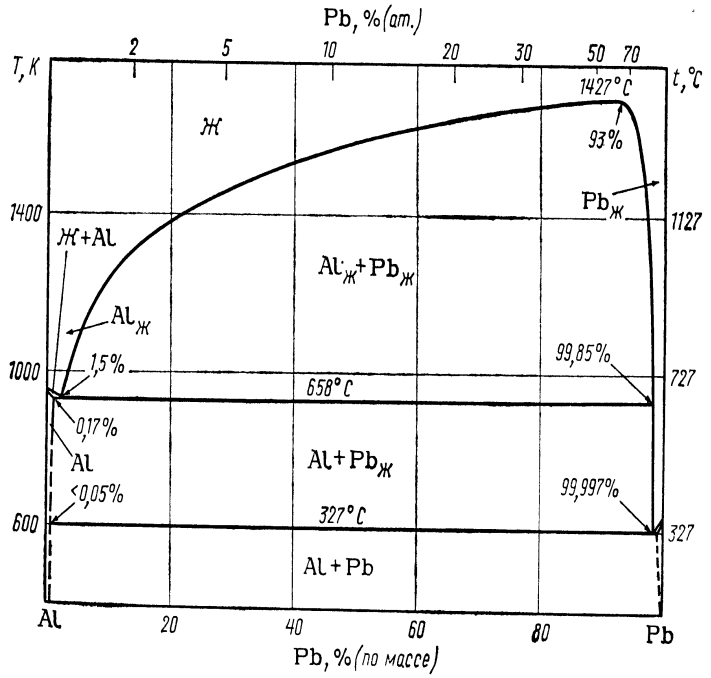


Рисунок 1.4. – Диаграмма состояния сплава Al-Pb [14].

Обработка ультразвуком жидких сплавов Al-Pb значительно улучшает разделение в них фаз, данное состояние сплавов сохраняется и после их плавления. Таким образом, применение ультразвуковой обработки при кристаллизации улучшает разделение жидких фаз, что сохраняется даже после плавления сплавов. Закалка данных сплавов является неэффективной, потому что в метастабильной фазе не происходит увеличение растворимости рассматриваемых твёрдых сплавов Al-Pb [14].

При введении Pb в алюминиевые сплавы период кристаллической решётки сплавов уменьшается, соответственно, для сплава с содержанием Pb, равным

0.13 мас.%, данный показатель составляет 0.40488 нм. Также увеличивается жидкотекучесть сплавов и снижается их поверхностное натяжение. Для закалённых сплавов Al-Pb их электросопротивление увеличивается до значения $2.77 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что соответствует предельной концентрации растворимости, далее до увеличения содержания Pb до 20 мас.% электросопротивление не изменяется, и можно констатировать, что незначительное содержание Pb, введенного в алюминиевые сплавы, практически не оказывает влияния на величины электросопротивления в алюминиевых расплавах. Добавки Pb в диапазоне растворимости вызывают небольшое увеличение твёрдости алюминиевых сплавов. Дальнейшее увеличение содержания Pb вызывает обратный эффект. Для данных сплавов характерна значительная коррозионностойкость в щелочных и кислотных средах, что можно объяснить высоким электрическим перенапряжением Pb [14].

Структурообразование сплавов алюминия с висмутом. В жидком состоянии алюминий и висмут незначительно растворяются друг в друге. В настоящее время большое количество научных работ посвящено проблеме их несмешиваемости, и получено большое количество результатов, часто отличающихся между собой. Нами на рисунке 1.5 приводится диаграмма состояния сплава Al-Bi, которую мы выбрали в качестве самой достоверной. В твёрдых алюминиевых растворах растворимость Bi очень низкая, составляет <0.2 мас.% Bi, при монотектической температуре – еще меньше, составляя сотые доли процента, а при t=527°C – снижается ещё больше. Авторы [14] исследовали для сплава Al-Bi его кристаллическую решётку и определили её параметры, также рассмотрели для указанных сплавов их термодинамические характеристики.

При введении в алюминиевые сплавы различных содержаний Bi показано, что с каждым процентом Bi величина удельного электросопротивления сплава увеличивается в среднем на $1.3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, при этом наблюдается снижение значений температурного коэффициента электросопротивления, но данная тенденция характерна только для твёрдых

сплавов, для жидких сплавов такие изменения не выявлены. Величины термоэлектрической способности (т.э.д.с.) вычислены и приводятся также авторами в [14]. Что касается изменения величин поверхностного натяжения для сплавов Al-Bi, то оно снижается при введении в сплав 5-6% Bi и становится по сравнению с чистым Al меньше в два раза, при этом отмечено повышение жидкотекучести [14].

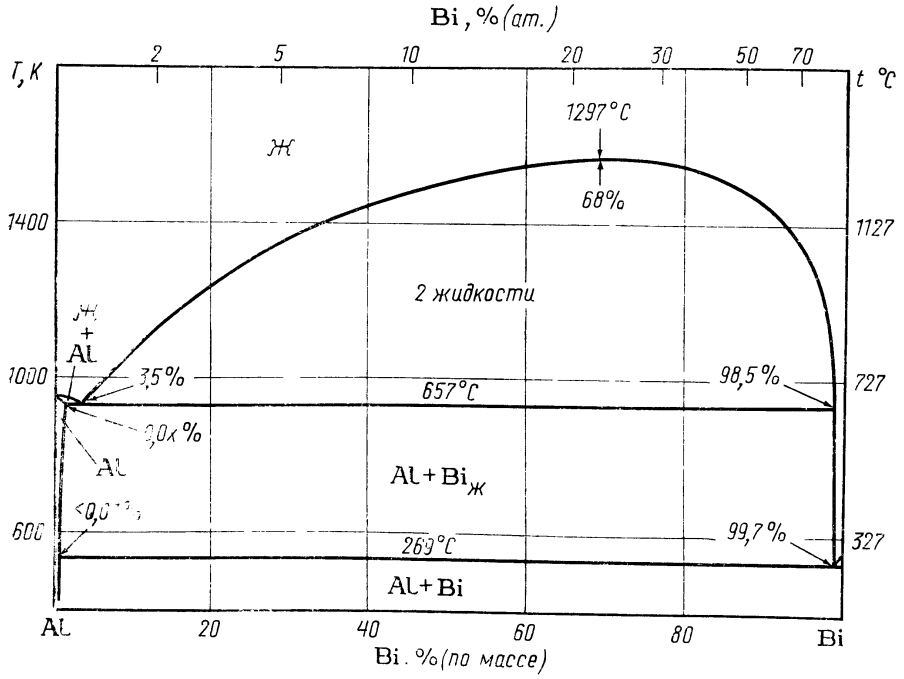


Рисунок 1.5. – Диаграмма состояния сплава Al-Bi [14].

При введении в алюминиевые сплавы незначительных содержаний Bi (менее 0.2%) в этих сплавах отмечается незначительное улучшение механических свойств, а при введении Bi более 0.2% эти характеристики ухудшаются. Для сплавов Al-Bi неактуально их увеличение прочности старением, при этом значительно снижаются прочностные характеристики этих сплавов. При введении в сплавы Bi с содержанием 4.5 мас.% происходит снижение их коррозионной устойчивости и увеличение электродных потенциалов до величины -1.3 В. Таким образом, показано, что добавки Bi к алюминиевым сплавам улучшают в основном их обработку путём резки [14].

1.2. Теплоёмкость алюминия, железа, кремния, олова, свинца и висмута

Теплоёмкость алюминия. Как известно [33], алюминий плавится при 933,6 К. В работе [34] сообщается, что при 298 К алюминий имеет г.ц.к. структуру кристаллической решётки с периодом решётки а=0,405 нм.

Авторы работ [33, 35] исследовали для алюминия его величины теплоёмкости в температурном диапазоне от 50 до 1400 К (таблица 1.3), что видно графически на рисунке 1.6.

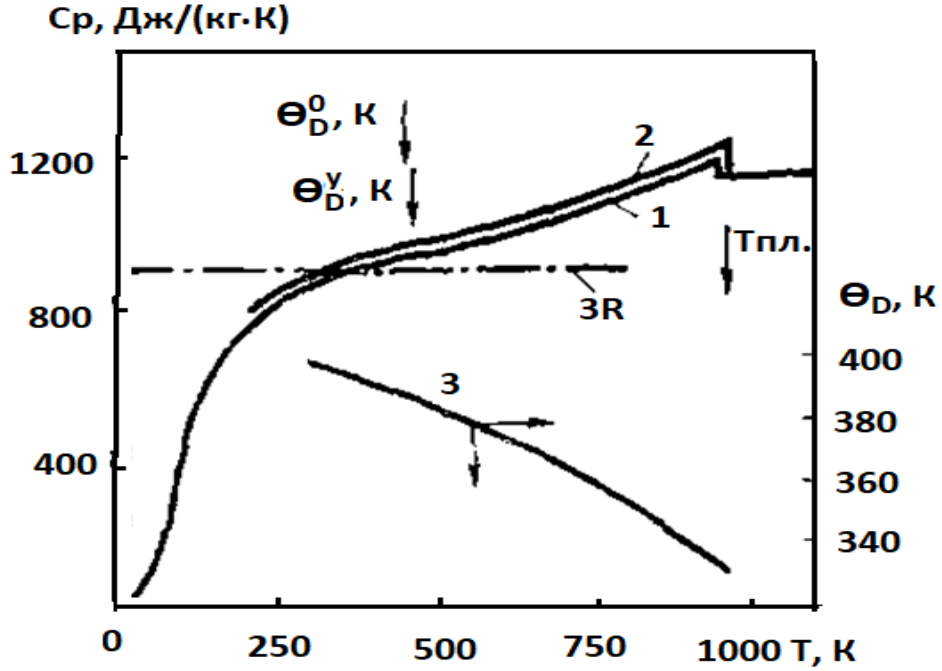


Рисунок 1.6. –Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) алюминия: 1 – [35], 2 – [33], 3 – данные[36] о температуре Дебая

По сообщению авторов [34], данные величины получены для особо чистого алюминия с чистотой 99.999%, при этом погрешность в изменениях указывается на основании температуры каждого процесса, соответственно, погрешность измерений равна 1% при Т<400 К, в температурном диапазоне от 400 до 933.6 К эта величина равна 2%, при дальнейшем увеличении температуры до перехода металла в жидкое состояние – погрешность равна 3% и более.

Таблица 1.3

Теплофизические свойства алюминия [33, 37-40]

T, K	d, г/см^3	C_p, Дж/(кг·К)	α 10^6, м^2/с	λ, Вт/(м·К)	ρ 10^8, Ом·м	L/L_0
50	-	483,6	358	1350	0,0478	-
100	2,725	800,2	228	300,4	0,442	-
200	2,715	903,7	109	236,8	1,587	0,77
300	2,697	951,3	93,8	235,9	2,733	0,88
400	2,6	991,8	93,6	238,2	3,866	0,94
500	2,665	1036,7	88,8	234,7	4,995	0,96
600	2,652	1090,2	83,7	230,1	6,130	0,95
700	2,626	1153,8	78,4	224,4	7,350	0,96
800	2,560	1228,2	73,6	220,4	8,700	0,97
900	2,550	1153,8	69,2	217,6	10,18	0,99
$933,61_s$	2,368	1228,2	68,0	217,7	10,74	1,06
$933,61_l$	2,350	1255,8	35,2	98,1	-24,77	1,06
1000	2,290	1176,7	36,4	100,6	-28,95	1,04
1100	-	1176,7	39,5	106,4	-31,77	-
1200	-	1176,7	42,4	-	-34,40	-
1400	-	1176,7	44,8	-	-36,93	-

Теплоемкость железа. Для Fe при T<1183 К характерна объёмоцентрированная кубическая кристаллическая решётка (о.ц.к. структуры) с периодом a=0.287 нм. Согласно данным [39, 41], ниже точки Кюри (T=1042 К) железо имеет α-модификацию, а при T≤1183 К в парамагнитной области происходит формирование β-модификации, затем при увеличении температуры до 1189 К происходит образование γ-модификации в гранецентрированной кубической (г.ц.к.) структуре кристаллической решётки Fe с периодом a=0.365 нм. Затем при T=1667 К γ-модификация переходит в δ-

модификацию, которая снова имеет структуру кристаллической решётки г.ц.к. с периодом решётки a=0.293 нм, температура плавления δ-модификации Fe равна, согласно данным [42], 1811 К. Теплофизические характеристики железа обобщены в таблице 1.4 [42, 43].

Таблица 1.4

Теплофизические свойства железа [36, 39, 41-43]

T, К	d · г/см^3	C_p, Дж/(кг·К)		α · 10^6, м^2/с	λ, Вт(м·К)	ρ · 10^8, Ом·м	L/L_0
		[10]	[17]				
100	-	-	216,1	-	-	-	-
200	-	-	385,0	30,9	-	5,1	-
300	7,87	447	450,0	22,7	79,9	10,2	1,11
400	7,84	489	491,1	18,1	69,4	16,4	1,16
500	7,81	531	530,7	14,9	61,8	24,2	1,22
600	7,77	572	573,1	12,4	55,1	33,5	1,25
700	7,73	618	619,9	10,2	48,7	44,8	1,27
800	7,70	678	679,1	8,18	42,7	58,6	1,27
900	7,66	670	772,8	6,30	37,2	74,0	1,24
1000	7,62	1034	975,1	4,06	32,0	91,4	1,19
1042	7,61	1236	1409,0	2,71	25,4	102,2	1,01
1100	7,59	829	794,1	4,80	30,2	106,5	1,19
1183_α	-	742	716,2	5,40	30,0	111,0	1,12
1183_β	-	607	604,8	6,10	29,0	109,0	1,09
1200	-	608	607,1	6,20	29,0	111,9	1,10
1400	-	638	640,1	6,60	31,5	117,2	1,07
1600	-	667	673,8	6,90	34	122	1,06
1800	-	760	799,4	6,40	35	-	-
1810_s	-	762	805,8	6,40	35	130	1,02
2000	-	825	835,0	-	-	138	-

Имеется достаточно большое количество научных работ, посвящённых исследованию теплоёмкости Fe [35, 42, 44]. Рисунок 1.7 и таблица 1.4 показывают результаты, которые обобщены на основании работ [35, 44].

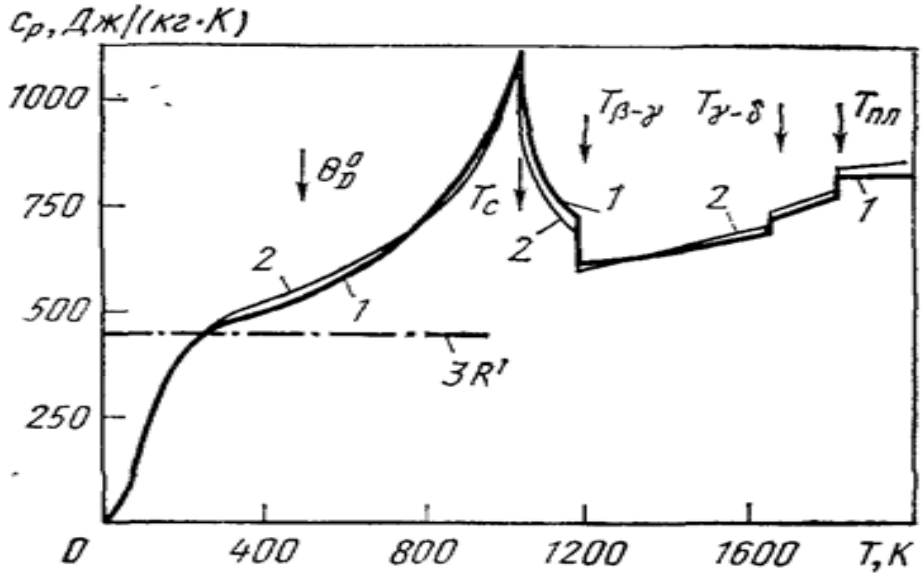


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) железа: 1 - [35], 2 - [42].

Как видно из рисунка 1.7, при плавлении железа и его структурных переходах проявляются резкие скачки, а также вблизи T_c проявляется характерный максимум. Для Fe в жидком состоянии величина $C^{ж}_p/3R$ составляет 1.83.

Теплоемкость кремния. Авторы [46-49], проводившие исследования по влиянию температуры на величины теплоёмкости кремния, отметили монотонную зависимость при проведении эксперимента на высокой скорости, что отмечено на рисунке 1.8, кривой 2. Данная зависимость хорошо согласуется с данными [48], полученными при изучении изменения величин теплоёмкости Si в зависимости от температурного режима, данная зависимость характерна для кремния при температурах более 298К (рисунок 1.8, кривая 3).

Авторами [49] получены новые данные в результате измерения теплоёмкости кремния на приборе - микрокалориметре ДСМ-2М (скорость сканирования равна 16 К/мин), которые согласуются с данными, ранее

полученными другими авторами [48-50], что подтверждает достоверность полученных результатов [50] (рисунок 1.9).

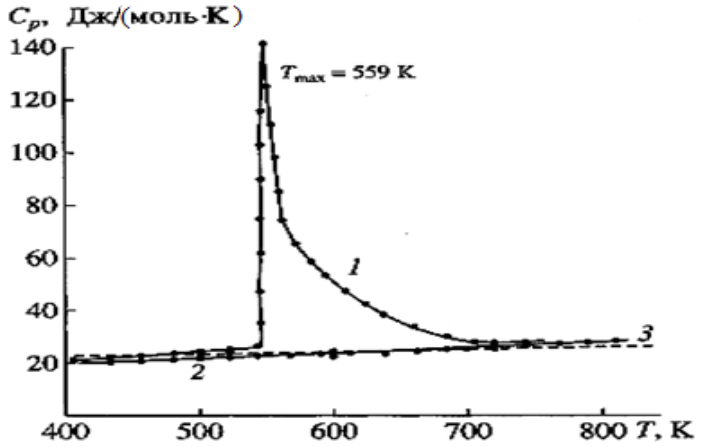


Рисунок 1.8 –Теплоемкость монокристаллического кремния в интервале температур 400 – 800К: 1,2 - теплоемкость монокристаллического кремния при скоростях нагрева 4К/мин - (7) и 16К/мин (2); 3 - теплоемкость кремния согласно рекомендациям [47].

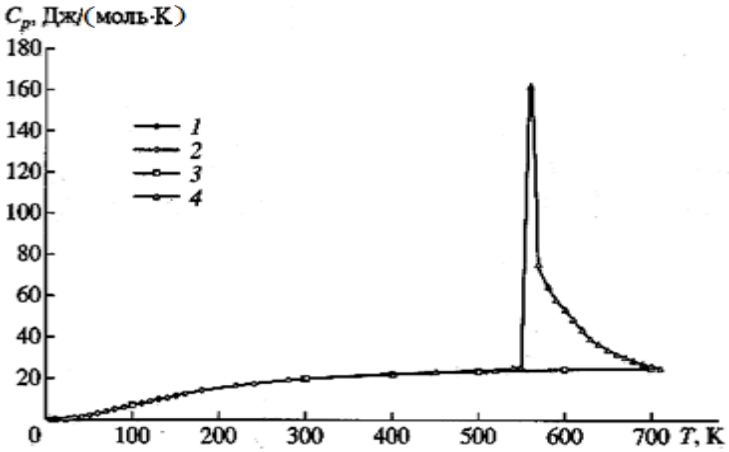


Рисунок 1.9 –Сопоставление данных по температурной зависимости теплоемкости кремния, полученных в работе [50], с данными [47]: 1 - [48-50], 2 - [49], 3 - [46], 4 - данные авторов при скорости нагрева 4К/мин.

В таблице 1.5 обобщены результаты изучения теплоёмкости монокристаллического Si в зависимости от температурного режима, измерения теплоёмкости проводили при скорости изменения температуры, равной 4 К/мин, что объясняется фазовыми переходами II рода в чистом Si.

Таблица 1.5

Величины теплоёмкости монокристаллического кремния, полученные при скорости нагрева 4.0 К/мин в работе [47]

T, ·K¤	C_p, ·Дж/(моль·K)¤	T, ·K¤	C_p, ·Дж/(моль·K)¤
350¤	21,33¤	610¤	48,95¤
400¤	22,30¤	620¤	43,93¤
450¤	22,90¤	630¤	39,33¤
500¤	23,50¤	640¤	37,24¤
520¤	24,27¤	650¤	33,89¤
540¤	25,10¤	660¤	33,47¤
550¤	25,94¤	670¤	31,80¤
560¤	161,92¤	680¤	30,96¤
570¤	75,31¤	690¤	29,71¤
580¤	64,43¤	700¤	29,29¤
590¤	58,58¤	710¤	24,24¤
600¤	53,56¤	-¤	-¤

Теплоемкость олова. Олово в условиях нормального атмосферного давления представлено двумя модификациями кристаллических решёток: Sn – при T=286.2 К – является стабильным, при T=298 К его кристаллическая решётка является объёмноцентрированной кубической (о.ц.к.) с величинами периодов, соответственно, a=0.58317 нм, c = 0.31813 нм; а также α-Sn, которое является низкотемпературным, кристаллическая решётка является гранецентрированной кубической (г.ц.к.), при T=298 К период кристаллической решётки данной модификации Sn составляет a=0.64892. Олово в обеих этих модификациях может сохранять свои структуры, соответственно, в переохлаждённом метастабильном состоянии и перегретом состоянии, что подтверждается исследованиями, проведёнными в [51]. Также определена температура плавления Sn ($T_{пл.}$), величина которой равна 505.6 K.

Изменение величин теплоёмкости под влиянием температуры для Sn является аналогичным для большинства простых металлов (рисунок 1.10 и таблица 1.6).

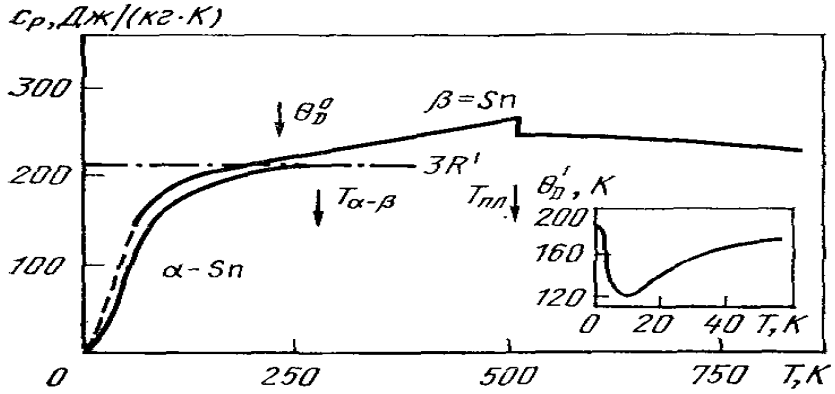


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) олова [51]; на вставке - данные [52] о температуре Дебая (θ_D)

Линии зависимости теплоёмкости от температуры пересекаются в области Θ^0_D с классическим значением 3R, затем следует незначительный скачок на линии зависимости, который можно объяснить электронным и ангармоничным вкладами. Для Sn в жидком состоянии величина $C^ж_p/3R$ рядом с точкой плавления составляет 1.15, затем с ростом температуры это значение имеет тенденцию снижаться [51].

Таблица 1.6.

Теплофизические свойства олова [51].

T, K	d, г/см³	Cp, Дж/(кг·К)	a·10⁶, м²/с	λ, Вт/(м·К)	ρ10⁸, Ом·м	(L/L) поли
50	-	-	-	115	-	-
100	-	187,1	-	85,9	2,53	0,8
200	7,344	214,8	46,6	73,3	6,09	0,91
300	7,294	228,7	40,2	66,6	10,3	0,93
400	7,240	243,5	35,5	62,6	15,6	0,99
500	7,168	261,5	32,1	60,3	20,9	1,02
$505,12_{8}$	7,184	262,5	32,0	60,3	21,0	1,02
$505,12_{1}$	6,980	247,8	17,3	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

Теплоемкость свинца. Как отмечается в [52, 53], свинец при нормальном давлении до $T_{пл.}$=600,6 К имеет гранецентрированную кубическую (г.ц.к.) структуру решетки, период которой при Т=298 К равен а=0.49502 нм. Для Pb линейное расширение и его температурный коэффициент имеют насыщаемость выше температуры Дебая (Θ^0_D) и выше Т=900 К, то есть ($2\Theta^0_D$), что показывает на незначительное влияние температуры, характерное для чистых простых металлов. Авторами [34, 43] вычислены основные теплофизические характеристики для свинца, обобщённые в виде таблицы 1.7.

Таблица 1.7

Теплофизические свойства свинца [34, 43]

Т, К	d, г/см³	Ср, Дж/(кг·К)	$\alpha\cdot10^4$, м²/с	λ, Вт/(м·К)	$\rho\cdot10^8$, Ом·м	L/L_0	$S\cdot10^6$, В/К
50	-	103	35,7	-	2,88	-	-
100	11,53	116,8	29,1	39,2	6,349	1,09	-0,583
200	11,43	123,2	24,3	36,5	13,639	1,04	-0,834
300	11,34	127,5	24,3	35,1	21,350	1,02	-1,047
400	11,24	132,8	22,8	34,1	29,842	1,03	-
500	11,15	137,6	21,5	32,9	38,33	1,03	-
600	11,05	142,1	20,1	31,6	47,93	1,03	-
600,652$_s$	11,05	142,2	20,1	31,6	47,95	1,03	-
600,652$_l$	10,68	146,4	9,90	15,5	93,6	0,99	-
800	10,43	143,3	12,7	19,0	102,9	0,99	-
100	10,19	140,1	15,0	21,4	112,2	1,0	-

Как видно из рисунка 1.11, характеризующего влияние температуры на величины удельной теплоёмкости свинца, линии зависимости теплоёмкости от температуры пересекаются в области Θ^0_D с классическим значением 3R, что является свидетельством увеличения удельной теплоёмкости с ростом температуры, что можно объяснить электронным и ангармоничным вкладами.

Для свинца в жидком состоянии величина $C^{ж}_{р}/3R$ рядом с точкой плавления составляет 1.21, затем с ростом температуры это значение имеет тенденцию снижаться. Отмечено резкое увеличение на 3.0% значений теплоёмкости непосредственно в точке плавления свинца, после чего происходит незначительный спад данных величин с увеличением температуры для расплава Pb.

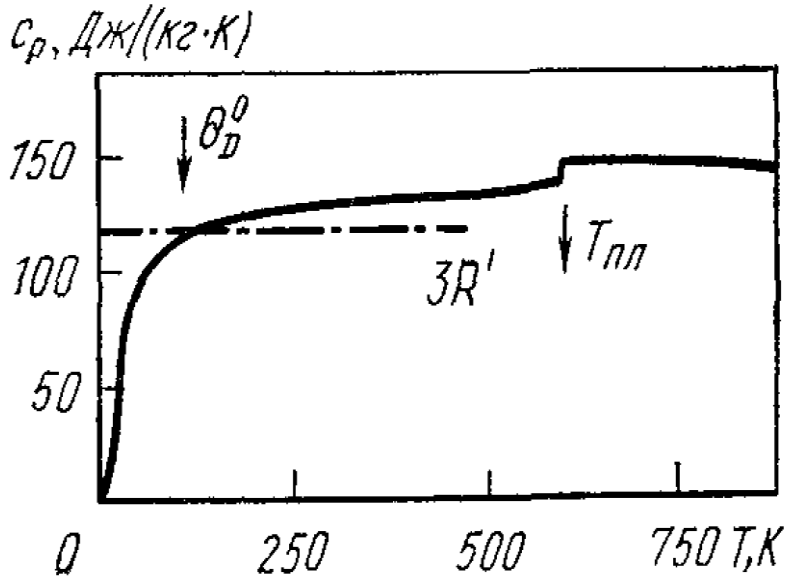


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Ср) свинца: 1- [59]; 2 - [51]

Теплоемкость висмута. Висмут при стандартном давлении характеризуется ромбоэдрической структурой кристаллической решётки, аналогичной решёткам сурьмы и мышьяка, при Т=298 К данная решётка имеет следующие параметры: а=0,4746 нм, α=57,23°, Температура плавления ($Т_{пл.}$) для Bi равна 544.59 К.

Для Bi исследовано его линейное расширение и его температурный коэффициент, данная зависимость имеет вид, характерный для предыдущих металлов. Плотность висмута аномально зависит от температуры согласно данным [34], она слабо возрастает к точке плавления и при плавлении уменьшается на 3,3%. Данные в таблице 1.8 получены интерполяцией данных [34], за опорные точки приняты значения при 293 К, вблизи $Т_{пл}$ - при 1273 К.

Таблица 1.8

Теплофизические свойства висмута [34, 54, 60-64]

T, K	d, г/см³	Ср, Дж/(кг·К)	a·10⁶, м²/с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10⁸, Ом·м	L/L₀
50	-	-	38,4	32,6	-	
100	-	-	15,1	16,5	-	-
200	-	-	8,23	9,69	-	-
300	9,85	122,3	6,46	7,87	121	1,3
400	9,94	127,2	5,62	7,04	178	1,3
500	10,02	137,2	5,10	6,63	250	1,3
544,59$_{тв}$	10,07	143,0	4,93	6,50	310	1,3
544,59$_{тв}$	9,75	146,2	9,0	12,2	128	1,1
600	9,71*[2]	141,0	9,2	12,9	129	1,1
800	9,56*[2]	134,6	10,0	13,5	136	1,0
1000	9,41*[2]	131	10,8	13,8	151	1

Рисунок 1.12 представляет собой графическую зависимость величин теплоёмкости Bi от температурных режимов согласно [51]. Как видно из рисунка 1.12, линии зависимости теплоёмкости от температуры пересекаются в области Θ^0_D с классическим значением 3R, что является свидетельством незначительной зависимости данного параметра от температуры, однако близко к точке плавления Bi значение $C_p/3R'$ составляет 1.3, что можно объяснить ангармоничным вкладом, так как у висмута очень низкий коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e), равный 0.021 мДж/(моль·K^2).

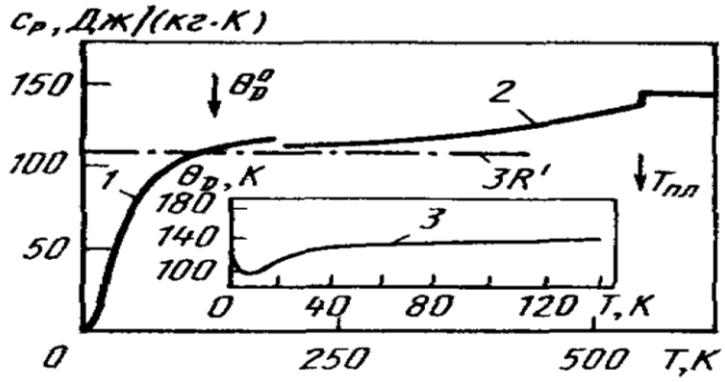


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_p) висмута: 1 – [34]; 2 – [35]; 3 – данные [55] от температуры Дебая (θ_D)

Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик от температурных режимов сплавов Al+2.18%Fe с различным содержанием олова, свинца и висмута [65-68]. В таблицах 1.9 и 1.10 проведено обобщение данных по изучению теплофизических и термодинамических характеристик для сплавов Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi. В качестве примера нами обобщены данные для рассмотренных сплавов с содержанием Sn, Pb и Bi 0.5 мас.%. Нужно отметить, что величины теплоёмкости, а также термодинамические величины энтропии и энтальпии при повышении температурного режима увеличиваются, для энергии Гиббса отмечается обратная зависимость, с повышением температуры эта величина имеет тенденцию снижаться.

Таблица 1.9

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом [65-68]

Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас.%	T,K					
	300	400	500	600	700	800
0,0	890,70	932,89	973,05	1014,98	1062,52	1119,46
+0,5Sn	887,04	929,12	969,16	1010,97	1058,32	1115,03
+0,5Pb	809,20	874,59	896,06	940,63	995,32	1067,15
+0,5Bi	887,01	929,11	969,16	1010,95	1058,29	1114,98

Величины теплоёмкости и термодинамических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10 со щёлочноземельными металлами [69-71]. Как известно, важными характеристиками, которые определяют закономерности поведения сплавов под воздействием внешних условий, являются их теплофизические и термодинамические характеристики. На основании данных, полученных в [69-71], нами проведён сравнительный анализ изменения величин теплоёмкости и термодинамических характеристик для сплава AlFe5Si10 с различным содержанием ЩЗМ.

Таблица 1.10

Зависимость энтальпии, энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса от температуры для сплавов систем Al+2,18%Fe-Sn (Pb,Bi) [65-68]

Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас,%	T, K					
	300	400	500	600	700	800
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0,0	1,6474	92,8814	188,2071	287,6117	391,464	500,5145
+0,5Sn	1,6800	95,5682	195,2857	301,2487	414,2529	535,4731
+0,5Pb	2,5583	85,8099	173,3462	265,1260	361,8104	464,7624
+0,5Bi	1,6402	92,4801	187,3955	286,3709	389,7712	498,3416
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0,0	0,0053	0,2674	0,4798	0,6693	0,8208	0,9663
+0,5Sn	0,0055	0,2753	0,4976	0,6908	0,8650	1,027
+0,5Pb	0,0050	0,2442	0,4393	0,6066	0,7555	0,8929
+0,5Bi	0,0055	0,2665	0,4782	0,6585	0,8178	0,9627
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0,0	-0,00524	-14,1940	-51,9154	-109,2150	-183,509	-273,039
+0,5Sn	-0,00642	-14,5656	-53,5217	-113,140	-191,054	-285,726
+0,5Pb	-1,0574	-11,8662	-46,3288	-98,811	-167,034	-249,524
+0,5Bi	-0,0051	-14,1299	-51,6830	-108,726	-182,685	-271,807

Теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe5Si10 со щёлочноземельными металлами [69-71]. Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba исследованы величины теплофизических и термодинамических характеристик, обобщение которых приводится в таблицах 1.11 и 1.12 (во всех исследованиях содержание Ca, Sr и Ba составляло 1.0%). На основании таблицы 1.11 можно заключить, что при увеличении температуры величины теплоёмкости увеличиваются, а в ряду Ca → Sr → Ba величины теплоёмкости снижаются.

Таблица 1.11

Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1.0 мас.% с ЩЗМ и эталона (Cu марки М00) от температуры [69-71]

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас,%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,00	0,8488	1,2259	1,2882	1,2235	1,2196	1,4643
+1,0%Ca	0,7734	1,1753	1,2360	1,1577	1,1426	1,3929
+1,0%Sr	0,7579	1,1702	1,2421	1,1710	1,1543	1,3894
+1,0%Ba	0,7582	1,1573	1,2176	1,1389	1,1210	1,3637
Эталон	0,3850	0,3977	0,4080	0,4169	0,4251	0,4335

Таблица 1.12

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для сплава AlFe5Si10 с ЩЗМ и эталона (Cu марки М00) [69-71]

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	$[H^\circ(T)-H^\circ(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Сплав AlFe5Si10	1,560	108,701	236,247	362,107	482,973	614,314
+1,0%Ca	1,420	102,541	225,106	345,107	458,753	582,474
+1,0%Sr	1,391	101,455	224,084	345,108	460,098	584,362
+1,0%Ba	1,429	102,900	225,676	345,867	459,563	582,834
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^\circ(T)-S^\circ(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	0,0052	0,3108	0,5952	0,8249	1,0112	1,1862
+1,0%Ca	0,0047	0,2929	0,5661	0,7851	0,9604	1,1252
+1,0%Sr	0,0047	0,2897	0,5630	0,7839	0,9612	1,1268
+1,0%Ba	0,0048	0,2939	0,5677	0,7870	0,9623	1,1266
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449	0,4022
$[G^\circ(T)-G^\circ(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,806	-224,857	-334,655
+1,0%Ca	-0,004	-14,611	-57,960	-125,980	-213,505	-317,695
+1,0%Sr	-0,004	-14,413	-57,425	-125,218	-212,725	-317,050
+1,0%Ba	-0,004	-14,675	-58,154	-126,346	-214,067	-318,430
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

В изменении термодинамических характеристик для сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba прослеживается аналогичная закономерность.

В частности, при увеличении температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются, а в ряду Ca → Sr → Ba величины имеют тенденцию к снижению, для энергии Гиббса отмечается обратная закономерность – при увеличении температуры величины энергии Гиббса снижаются, и также отмечается снижение данных показателей в ряду Ca → Sr → Ba.

1.3. Кинетика окисления сплавов систем Al-Fe, Al-Si, АЖ2,18-Sn (Pb,Bi) и AlFe5Si10-Ca (Sr, Ba)

Кинетика процессов окисления сплавов Al-Fe. Окисление алюминиевых сплавов и их кинетические характеристики исследовались в температурном диапазоне от 1530 до 1600°C с содержанием в сплавах Al, соответственно, 25.0; 75.0 и 75.0 мас.%. Для данных процессов были построены кривые линии в координатах $(g/s)^2$-τ, где точки представляли собой прямую линию, то есть в данном случае окислительный процесс подчиняется параболической закономерности. Показано, что для сплавов всех исследованных составов с увеличением температуры увеличиваются величины скоростей их окисления. Также показано, что сплавы имеют более низкие величины скоростей окисления по сравнению с чистыми металлами по отдельности. Так, при t=1570°C для Al его скорость окисления составляет $8.0 \cdot 10^{-8}$ $г^2/см^4 \cdot с$; для Fe при той же температуре - $7.2 \cdot 10^{-7}$ $г^2/см^4 \cdot с$; то для их сплава Al-Fe в соотношении компонентов 50:50 мас.% скорость окисления составляет всего $1.4 \cdot 10^{-8}$ $г^2/см^4 \cdot с$, а минимальное значение скорости окисления отмечено у сплава Al-Fe с содержанием Al, равном 25мас.%. Что касается энергии активации рассматриваемых сплавов, то в данном случае наблюдается обратная зависимость. Так, если данная величина в расплаве Fe равна 13 ккал/моль, Al – составляет 18 ккал/моль, для сплава Al-Fe энергия активации уже равна 100-135 ккал/моль, то есть в 8-10 раз выше по сравнению с отдельными соединениями [72-74].

Кинетика процессов окисления сплавов Al-Si. Известно, что Si и Al имеют различные типы межатомных связей. Для Al отмечается тип взаимодействия – металлический, а для Si в кристаллическом состоянии – ковалентный тип взаимодействия. В соответствии с [75, 76] возможное металлизирование ковалентных связей в Si осуществляется в процессе его значительного перегрева вплоть до плавления. На инициализацию данного процесса необходимо потратить значительное количество энергии, что характерно для таких систем, также для этих систем отмечаются большие значения энтропии смешивания, а также отрицательные отклонения от законов Рауля [75, 76]. Сплавы Al-Si характеризуются асимметрией в их термодинамических характеристиках, причём эвтектический состав оказывает влияние на величины экстремальных значений [15, 77]. Методом калориметрии в [75-77] определено, что интегральная теплота смешивания является отрицательной для всех составов сплавов Al-Si, а максимальная величина вычисления при этом 800 кал/г·атом.

Окисление жидких сплавов Al-Si было изучено в [75-77], и результаты графически отражены на рисунках 1.13 и 1.14. Отмечено, что сплавы Al-Si с содержанием Si - 25 и 75 ат.% в температурном диапазоне от 1350 до 1550°C имеют закономерности параболического закона, при этом указанный сплав с содержанием Si – выше 50 мас.% - имеет линейную закономерность. Во всех сплавах Al-Si с различным содержанием Si скорости их окисления увеличиваются при повышении температурного режима. Энергия активации для данных сплавов, которую рассчитывали согласно углу наклона прямых линий (-lgK-1/T), составила 28-84 ккал/моль, здесь также отмечается тенденция увеличения значений энергии активации с увеличением в сплавах содержания Si, что можно увидеть из рисунка 1.13.

Рисунок 1.14 представляет собой ИК-спектры, которые сняты для продуктов окисления в сплавах Al-Si с содержанием Si – 18.8 мас.%, 50.0 мас.% и 71.9 мас.%. Как видно из рисунка 1.14, для сплава Al-Si с 18.8 мас.% Si в составе оксидной плёнки присутствует муллит, который характеризуется полосами поглощения 918, 840, 740, 620 и 557 $см^{-1}$, кроме того, в состав

оксидной плёнки также входит корунд, которому на ИК-спектре принадлежат полосы поглощения 1035, 960, 730, 590 и 470 $см^{-1}$ [75, 77]. В сплаве Al-Si с содержанием 50.0 мас.% Si, согласно данным ИК-спектрометрии, оксидная плёнка представлена также муллитом и корундом, однако на сплаве Al-Si с содержанием 71.9 мас.% Si происходит образование оксидной плёнки, в состав которой входит только корунд.

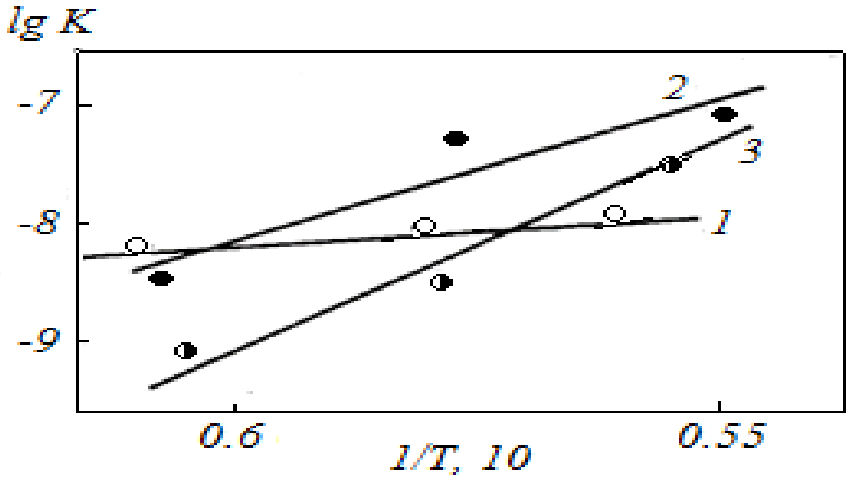


Рисунок 1.13 – Зависимость - lgK-1/T для сплавов Al-Si: 1-3 для составов, содержащих 18.8; 50.1; 71.8 мас% Si [77]

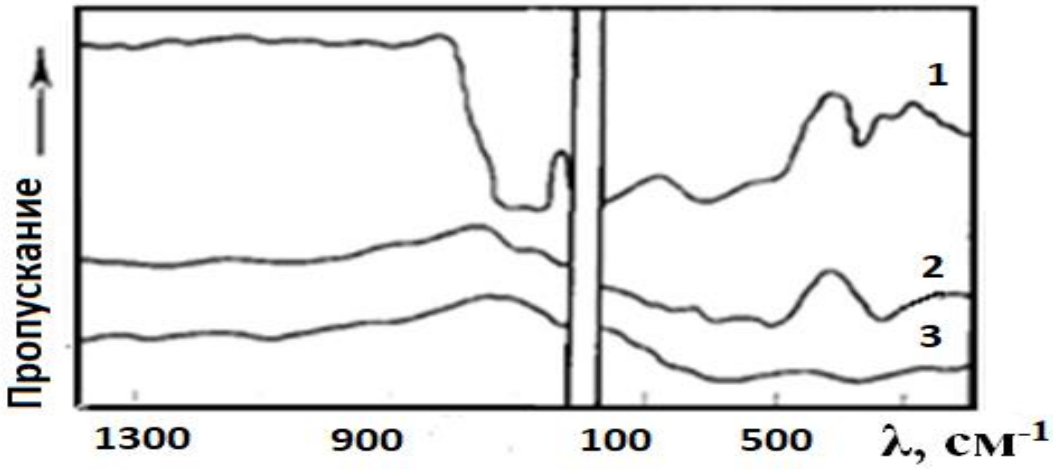


Рисунок 1.14 – ИК-спектры продуктов, полученных при окислении сплавов Al-Si. Кривые 1-3 соответственно для сплавов, содержащих 18.8; 50.1; 71.8 мас % Si [75, 77]

В таблице 1.13 обобщены результаты авторов [75, 77], которые исследовали окислительные процессы, протекающие в жидких сплавах Al-Si с различным содержанием Si.

Таблица 1.13

Составы исследованных расплавов Al-Si и результаты изучения процесса их окисления кислородом воздуха [75, 77]

№ сплава	Содержание, компонентов мас,%		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($К \cdot 10^4$), $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активация, кДж/моль
	Al	Si			
1	100	0	973 1023 1073	2,78 4,66 6,60	74,40
2	98	2	973 1023 1073	3,36 5,00 7,50	65,32
3	96	4	973 1023 1073	3,56 5,83 9,16	64,90
4	92	8	923 973 1073	3,70 6,60 14,10	61,13
5	90	10	923 973 1073	5,00 7,22 14,16	56,94
6	87,4	12,6	873 923 973	8,30 12,22 14,16	51,08
7	84	16	923 973 1023	6,00 10,55 12,55	68,67
8	75	25	1123 1173	8,30 12,17	87,30
9	60	40	1223 1273 1323	8,30 11,16 16,66	103,00
10	50	50	1373 1423 1473	8,33 12,50 22,22	136,91
11	40	60	1423 1473 1523	9,43 13,33 20,00	139,01
12	20	80	1573 1623 1673	12,50 16,66 25,00	159,11
13	0	100	1703 1853	6,60 18,80	175,90

Также для сплавов Al-Si отмечается, что указанные сплавы с содержанием Si 10% (эвтектические) и 12.6% (заэвтектические) окисляются значительно быстрее по сравнению с другим содержанием Si. Эти сплавы характеризует значительная скорость окисления на начальной стадии окислительного процесса, при которой привес оксидной плёнки в образце составляет от 40 до 105 мг/см^2. Полностью защитная оксидная плёнка на поверхности образца формируется спустя 15-20 мин от начала процесса. Для эвтектических сплавов Al-Si характерен рост скорости окисления при увеличении температуры процесса, так при T=873 K величина скорости окисления составила $8.3 \cdot 10^{-4}$, при T=923 K- $12.22 \cdot 10^{-4}$ и при T=973 K - $14.16 \cdot 10^{-4}$ кг$\cdot$м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. На основании полученных результатов в [75, 77] для эвтектического сплава Al-Si с содержанием Si 12.6 мас.% величина энергии активизации составила 51.08 кДж/моль, что является минимальным значением данного параметра, как видно из таблицы 1.13.

Кинетические характеристики процесса окисления сплава Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi согласно данным [65, 79]. Для процесса окисления сплава Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi были построены кинетические кривые, которые показали нелинейность данной зависимости, так как кинетические кривые линии и прямые линии зависимости не совпадают друг с другом, и авторы [65, 79] утверждают, что протекание данного окислительного процесса происходит по гиперболической зависимости. Также данное утверждение подтверждается математической обработкой полученных для каждого из сплавов квадратичных кривых. В качестве примера в таблице 1.14 приводятся данные математической обработки полученных для сплавов Al+2.18%Fe с содержанием Pb и Bi – 0.1 и 0.5 мас.% в температурном диапазоне 673-773-873 K, для каждого из полученных уравнений вычислен коэффициент корреляции. Авторы утверждают, что кривые линии зависимости $(g/s)^2$–t являются составной частью уравнения $Y = kt^n$, в котором величина n зависит от состава сплава и изменяется в пределах 2-4 [65, 79].

Таблица 1.14

Результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии [65, 79, 79]

Содержание Pb и Bi в сплаве Al+2.18%Fe, мас%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент корреляции, R
0.0	673	$y= 0,6\cdot10^{-7}x_4 - 0,5\cdot10^{-4}x^3 + 0,0116x^2 - 0,0313x$	0.993
	773	$y=0,6\cdot10^{-8}x_4 - 0,6\cdot10^{-4}x^3 + 0,0142x^2 - 0,0344x$	0.994
	873	$y= 0,6\cdot10^{-9}x_4 - 0,7\cdot10^{-4}x^3 + 0,0163x^2 - 0,0304x$	0.997
0.1 Pb	673	$y= 0,6\cdot10^{-3}x_4 - 0,2\cdot10^{-4}x^3 + 0,0042x^2 - 0,0015x$	0,968
	773	$y= 0,6\cdot10^{-5}x_4 - 0,3\cdot10^{-4}x^3 + 0,0055x^2 + 0,0045x$	0,969
	873	$y= 0,6\cdot10^{-6}x_4 - 0,4\cdot10^{-4}x^3 + 0,0081x^2 + 0,0034x$	0,991
0.5 Pb	673	$y= 0,6\cdot10^{-3}x_4 - 0,2\cdot10^{-4}x^3 + 0,0028x^2 + 0,0088x$	0,961
	773	$y= 0,6\cdot10^{-4}x_4 - 0,3\cdot10^{-4}x^3 + 0,0047x^2 + 0,0078x$	0,970
	873	$y= 0,6\cdot10^{-6}x_4 - 0,4\cdot10^{-4}x^3 + 0,0077x^2 + 0,0029x$	0,990
0.1 Bi	673	$y=0,5\cdot10^{-2}x_4 - 0,11\cdot10^{-3}x^3 + 0,0225x^2 - 0,0385x$	0,984
	773	$y= 0,5\cdot10^{-3}x_4 - 0,2\cdot10^{-3}x^3 + 0,0406x^2 - 0,0755x$	0,991
	873	$y = 0,5\cdot10^{-3}x_4 - 0,22\cdot10^{-3}x^3 + 0,0452x^2 - 0,055x$	0,993
0.5 Bi	673	$y = 0,5\cdot10^{-3}x_4 - 0,2\cdot10^{-3}x^3 + 0,0416x^2 - 0,0745x$	0,990
	773	$y=0,5\cdot10^{-3}x_4 - 0,26\cdot10^{-3}x^3 + 0,0567x^2 - 0,1249x$	0,996
	873	$y = 0,5\cdot10^{-4}x_4 - 0,3\cdot10^{-3}x^3 + 0,0623x^2 - 0,0691x$	0,997

Также для процессов окисления сплава Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi были вычислены величины энергии активации для каждого из сплавов. Содержание Sn, Pb и Bi в сплавах варьировало в пределах

0.005-0.05-0.1-0.5 мас.%. Минимальные значения энергии активации отмечены для сплава Al+2.18%Fe с содержанием Pb, а максимальная энергия активации процесса отмечена для сплава Al+2.18%Fe с содержанием 0.5 мас.% Sn, которая составила 63.1 кДж/моль (таблица 1.15).

Таблица 1.15

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного Sn, Pb и Bi, в твердом состоянии [65, 79, 79]

Содержание компонентов в сплаве, мас,%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Добавка, мас,%				
	0,0	0,005	0,05	0,1	0,5
Al+2,18% Fe + Sn	56,0	57,3	59,8	61,0	63,1
Al+2,18% Fe + Pb	56,0	31,8	38,2	47,8	54,3
Al+2,18% Fe + Bi	56,0	61,4	74,8	46,4	38,2

После проведения кинетических исследований окислительных процессов, протекающих в твёрдых сплавах Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi, были вычислены кинетические и энергетические характеристики для указанных сплавов, а также доказано, что окислительные процессы в этих сплавах протекают согласно гиперболическим закономерностям, причём порядок каждого из этих окислительных процессов равен величине 10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$. Также показаны минимальные скорости окислительных процессов, которыми характеризуются сплавы Al+2.18%Fe с различным содержанием Bi, а также максимальные скорости – которые характерны для сплавов Al+2.18%Fe с различным содержанием Pb.

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием, стронцием, барием в твердом состоянии [69, 80, 81]. Окислительные процессы, протекающие в различных сплавах, определяются диффузионными процессами переноса компонентов сплавов через образующуюся на их поверхности оксидную плёнку. При протекании окислительных процессов оксидные слои обогащаются компонентами, которые диффундируют через

оксидную плёнку. В общем, именно это оказывает влияние на окислительные процессы и их кинетические параметры. В частности, при введении в сплав AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba, эти соединения образуют соответствующие оксиды, которые, взаимодействуя с оксидом алюминия, способствуют диффузии Al-ионов, тем самым окислительные процессы ускоряются. В работах [69, 80, 81] для твёрдых сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba были вычислены их значения энергии активации окислительных процессов (таблица 1.16).

Таблица 1.16

Сравнительное значение эффективной энергии (кДж/моль) активации процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, модифицированного кальцием, стронцием и барием [69, 80, 81]

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас,%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас,%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Ca	178,0	170,3	159,7	142,2	136,5	120,8
Sr	178,0	161,8	149,9	134,5	123,3	110,1
Ba	178,0	147,5	131,3	118,8	109,1	98,5

Как видно из таблицы 1.16, для данных сплавов сохраняется следующая закономерность: значения энергии активации для рассматриваемых сплавов снижаются в ряду Ca → Sr → Ba. В частности, энергия активации для сплава AlFe5Si10 с содержанием 0.01 мас.% Ca составила 170.3 кДж/моль, а энергия активации для этого же сплава с содержанием 0.01 мас.% Ba - всего 147.5 кДж/моль. Также наблюдается закономерность, что, чем выше содержание Ca, Sr и Ba в сплаве, тем ниже величина энергии активации данного сплава. Нужно отметить, что при этом также снижается устойчивость сплавов к окислительным процессам при высоких температурах. Данные свойства

проявляются в пределах всех ЩЗМ, у которых отмечается в пределах подгруппы в ряду от бериллия до радия увеличение химической активности.

1.4. Электрохимическое поведение сплавов систем Al-Fe, Al-Si, AlЖ2,18-Sn (Pb, Bi) и AlFe5Si10-Ca (Sr, Ba)

Коррозионные и электрохимические характеристики сплавов Al-Fe.

В работе [14] исследовано изменение величины электродного потенциала для сплавов Al-Fe и показано, что данный показатель изменяется незначительно, так как электродный потенциал Al составляет (-0.8 В), а для $FeAl_3$ это значение равно от -0.4 до -0.5 В, в результате чего для рассматриваемых сплавов отмечается снижение их коррозионноустойчивости.

Большое значение для коррозионных и электрохимических характеристик сплавов Al-Fe имеет наличие в сплаве фазы $FeAl_3$, поскольку Fe с очень низким содержанием (сотые доли процента) при введении в сплав переходит в твёрдый сплав, изменяет его состав, структуру и свойства на границах зёрен и субзёрен сплава и, соответственно, может приводить к межкристаллитной коррозии [14]. Увеличение содержания Fe в сплаве Al-Fe способствует формированию дисперсных частиц соединения $FeAl_3$, в результате чего межкристаллитная коррозия может переходить в питтинговую коррозию. Авторами [82] проведён цикл исследований коррозионных и электрохимических характеристик для сплавов Al-Fe с различным содержанием Fe (таблица 1.17).

Все величины коррозионных и электрохимических характеристик были вычислены с учётом нормального водородного эквивалента (н.в.э.). Как видно из приведённых данных в таблице 1.17, при увеличении в сплаве Al-Fe содержания Fe все рассматриваемые потенциалы (коррозия, свободная коррозия, питтингообразование и репассивация) соответственно увеличиваются в сторону более положительных величин.

Таблица 1.17

Влияние железа на коррозионно-электрохимические характеристики алюминия, в среде электролитического раствора 3%-ного раствора NaCl [82]

Содержание Fe в Al мас.%	$-E_{св,кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{рп}$	$-E_{п,о}$	$-E'_{п,о}$	$\Delta E_{пас.}$	$i_{кор} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
	В						А/м^2	г/м^2·час
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,78	0,76	0,55	0,48	0,46	0,38	0,30	1,00
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,76	0,55	0,48	0,46	0,36	0,33	1,11
$5 \cdot 10^{-3}$	0,75	0,76	0,55	0,48	0,46	0,36	0,35	1,17
0,01	0,70	0,73	0,54	0,46	0,45	0,35	0,40	1,34
0,15	0,54	0,57	-	0,40	0,45	0,35	0,50	1,67
0,20	0,53	0,56	0,50	0,36	0,42	0,35	1,0	3,35
0,3	0,52	0,55	-	0,37	0,41	0,35	1,2	4,69
1,0	0,53	0,50	-	0,42	0,42	0,33	2,0	8,04
1,5	0,50	0,55	0,52	0,40	0,40	0,30	2,7	26,8
2,18	0,57	0,55	0,54	-	0,41	0,44	0,8	13,4
3,00	0,51	0,50	0,52	0,42	0,40	0,35	5,0	16,7

Коррозионные и электрохимические характеристики сплавов Al-Si.

Авторы [83, 84] для сравнения использовали два сплава Al-Si с различным содержанием Si – 7.0 и 12.0%, соответственно. Полученные результаты были обобщены в виде таблицы 1.18, в которой приводятся результаты потенциодинамического изучения этих двух сплавов. Для исследований авторы использовали хлор-серебряный электрод, опыты проводились со скоростью развёртки потенциала 5.0 мВ в секунду.

Для обоих сплавов их потенциалы свободной коррозии были вычислены с построением поляризационных анодных кривых, и показано, что величины потенциалов располагаются в пассивных областях этих кривых. Согласно данным этих же авторов в эвтектических сплавах Al-Si максимальная

дисперсность достигается введением в указанные жидкие сплавы незначительного содержания Si (<0.1%), введение большего содержания Si снижает величины скорости коррозии, при этом величины питтингообразования и токов пассивации имеют тенденцию к росту. Это можно объяснить тем, что Si под воздействием второго компонента в сплаве изменяет свою эвтектическую структуру, которая из округлой переходит в игольчатую форму.

Также авторы [84] указывают, что внимание к алюминиевым сплавам Al-Si обосновано не только тем фактом, что Si – это естественная примесь в сплавах алюминия, но также и более высокой токоотдачей Si по сравнению с Al, которая составляет величину 3821 А·час/кг. Катодная эффективность Si значительно ниже, чем у присутствующего в сплавах интерметаллида $FeAl_3$, поэтому Si в бинарных сплавах Al-Si оказывает меньшее влияние на коррозионные и электрохимические характеристики этого сплава по сравнению с Al [84].

Таблица 1.18

Электрохимические характеристики сплавов системы Al-Si,
в среде 3%-ного электролита NaCl [83, 84]

Сплавы	В			А/м^2	
	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$i_{п.п.}$	$i_{п.о.}$
АК7	0,710	1,10	0,620	3,6	2,5
АК12	0,705	1,08	0,635	3,8	2,6

Авторы [83, 84] после проведения исследований коррозионных и электрохимических характеристик сплавов Al-Si установили некоторые зависимости между этими характеристиками, в частности при изменении в указанном сплаве содержания Si также изменяется величина коэффициента дифференц-эффекта (КДЭ). КДЭ имеет отрицательные величины, которые от содержания Si в сплаве изменяются пропорционально: в сплаве Al-Si с содержанием Si равна 1% величина КДЭ равна 1.5-3%, с содержанием Si равна

3% - соответственно, 13-15%, с содержанием Si равна 10% - 40-70%. Также происходит снижение величины коэффициента полезного использования (КПИ) для данных сплавов, снижение равно, соответственно, от 90-95 до 65-75%.

Коррозионноустойчивость силуминовых сплавов сильно зависит от содержания в них различных примесей. Так, введение в алюминиевый сплав АЛ5 незначительного содержания Ni и Fe значительно снижают коррозионноустойчивость данных сплавов, а также коррозионноустойчивость снижается для сплавов АЛ5 при введении в них Pb (0.2%) и Sn (0.05%), что было подтверждено испытаниями, проводимыми в коррозионной камере с разбрызгиванием пресной воды с предварительным и последующим взвешиванием образцов сплавов и измерением разности по их массе. Однако исследования, проведённые с введением в указанные сплавы содержания Mg и Be, не показали изменения характеристик коррозионной стойкости. В сплаве АЛ4 введение Sn с содержанием 0.05% оказывает более отрицательное влияние на сплавы по сравнению с аналогичным содержанием Fe, Ni и Cu. Показано усиление коррозионной стойкости сплава АЛ4 при введении в него 0.17% Ti. Для сплава АЛ9 его коррозионноустойчивость снижается в два и более раз при введении в сплав Ni с содержанием 0.3%. Введение в сплав Be в качестве добавки не влияет на его корозионноустойчивость [83, 84].

Изучение коррозионных и электрохимических характеристик алюминиевого сплава Al+2,18%Fe с содержанием Sn, Pb и Bi в нейтральных средах электролитических растворов NaCl [65, 85-87]. Пассивирующий оксид, образующийся на поверхности алюминия в нейтральных средах электролитических растворов NaCl, характеризуется низкой электронной проводимостью. Формирование оксидной плёнки практически полностью останавливает анодные реакции, при которых происходит растворение металла, но также тормозит в электролите восстановление растворённого кислорода на катоде. Также формирующиеся на поверхности алюминиевых сплавов оксидные защитные плёнки обладают

большей электропроводимостью по сравнению с самими сплавами. Поэтому алюминиевые сплавы более подвергаются коррозионным процессам в сравнении с алюминием в чистом виде.

Как уже отмечалось, изучение коррозионных и электрохимических характеристик алюминиевого сплава Al+2,18%Fe с содержанием Sn, Pb и Bi проводили авторы в работах [65, 85-87], а полученные результаты обобщены в таблице 1.19.

Таблица 1.19

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава алюминиевого Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде электролитического раствора 3%-ного NaCl [65, 85-87]

Содержание олова в сплаве Al+2,18%Fe, мас.%	Электрохимические потенциалы В, (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{по.}$	$-E_{р.п.}$	$I_{кор.}$, А/м^2	К·10^3, г/м^2·час
0,0	0,735	1,014	0,580	0,620	0,017	5,70
0,005Sn	0,970	1,035	0,650	0,730	0,013	4,35
0,05Sn	0,960	1,030	0,630	0,720	0,012	4,02
0,1Sn	0,950	1,226	0,640	0,725	0,045	15,07
0,5Sn	0,915	1,256	0,660	0,740	0,047	15,74
0,005·Pb	0,918	1,010	0,650	0,720	0,014	4,69
0,05·Pb	0,890	1,014	0,640	0,730	0,015	5,03
0,10·Pb	0,860	1,086	0,660	0,740	0,028	9,38
0,50·Pb	0,820	1,124	0,675	0,750	0,032	10,72
0,005·Bi	0,890	1,020	0,650	0,720	0,016	5,36
0,05·Bi	0,880	1,050	0,660	0,740	0,014	4,69
0,1·Bi	0,864	1,100	0,680	0,740	0,023	7,70
0,5·Bi	0,830	1,160	0,684	0,760	0,030	10,05

Особое место среди известных используемых протекторных материалов занимают алюминиевые сплавы [65, 85-87]. Это связано с рядом важных свойств, которыми обладают протекторные сплавы на основе алюминия. Практическая значимость и эффективность протекторных сплавов характеризуется следующими техническими требованиями и критериями, предъявляемыми к этим сплавам, а именно, высокие значения и стабильный выход по току, стабильный во времени отрицательный потенциал, мало меняющийся при широких режимах анодной поляризации, слабая поляризуемость на анодах и др.

Также в работах [65, 85-87] исследовались потенциалы коррозии для сплавов Al+2.18%Fe с различным содержанием Sn, Pb и Bi, и определена величина данного показателя, составившая от 0.735 до 0.820 В, данный показатель имеет защитный сдвиг потенциала, равный 0.820 В, который обеспечивает защиту сплавов от коррозии от 90 до 95%.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием, стронцием и барием в среде электролита NaCl [69, 88-91]. Сплавы AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba были исследованы в [69, 88-91] с целью получения для них электрохимических характеристик, обобщение которых приводится в таблицах 1.20 и 1.21. Как видно из таблицы 1.20, величины потенциалов свободной коррозии рассматриваемых сплавов в ряду Ca → Sr → Ba увеличиваются, при этом авторы отмечают, что на величины потенциалов свободной коррозии сплавов оказывает содержание хлорид-ионов в электролитическом растворе, в частности при увеличении содержания ионов хлора в сплавах AlFe5Si10 наблюдается тенденция снижения величин потенциалов свободной коррозии, в частности в 0.03%-ном растворе NaCl – этот показатель равен (-0.750 В), в 0.3% растворе – (-0.950 В), а в 3.0% растворе NaCl – (-1.000 В).

Аналогичной зависимостью также характеризуются сплавы AlFe5Si10 с различным содержанием щёлочноземельных металлов. Так в ряду слабый электролит-сильный электролит независимо от содержания ЩЗМ значения

потенциалов свободной коррозии имеют тенденцию снижаться во всех случаях. При увеличении в электролитическом растворе NaCl содержания ионов хлора для сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba их электрохимические потенциалы переходят в более отрицательные значения.

Таблица 1.20

Величины потенциалов свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) для алюминиевых сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba в среде электролитических растворах NaCl

Электролит NaCl, мас,%	Расчётное количество кальция, стронция и бария в сплаве, мас,%	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{св,кор,}$	$-E_{п,о,}$	$-E_{св,кор,}$	$-E_{п,о,}$	$-E_{св,кор,}$	$-E_{п,о,}$
0,03	-	0,750	0,645	0,750	0,645	0,750	0,645
	0,01	0,621	0,530	0,618	0,486	0,614	0,500
	0,05	0,608	0,516	0,606	0,478	0,602	0,488
	0,1	0,595	0,500	0,594	0,468	0,588	0,476
	0,5	0,584	0,488	0,580	0,456	0,575	0,462
	1,0	0,576	0,476	0,570	0,444	0,564	0,450
0,3	-	0,950	0,660	0,950	0,660	0,950	0,660
	0,01	0,776	0,588	0,764	0,558	0,760	0,564
	0,05	0,767	0,572	0,758	0,544	0,752	0,550
	0,1	0,760	0,558	0,752	0,532	0,746	0,538
	0,5	0,750	0,542	0,746	0,524	0,738	0,526
	1,0	0,742	0,530	0,738	0,512	0,732	0,514
3,0	-	1,000	0,700	1,000	0,700	1,000	0,700
	0,01	0,832	0,600	0,830	0,620	0,824	0,586
	0,05	0,820	0,586	0,816	0,606	0,812	0,572
	0,1	0,808	0,578	0,804	0,592	0,800	0,560
	0,5	0,796	0,566	0,792	0,584	0,788	0,548
	1,0	0,788	0,552	0,784	0,572	0,780	0,534

Также определены зависимости изменения для сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba их величин токов коррозии и скорости коррозии, соответственно. Как показали исследования, данные показатели растут при увеличении в электролитическом растворе NaCl содержания ионов хлора. Данная тенденция характерна для всех сплавов в электролитических растворах NaCl независимо от составов сплавов и введения в них различных модифицирующих добавок.

Для сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba в ряду Ca → Sr → Ba величины скорости коррозии данных сплавов увеличиваются, что зависит от свойств ЩЗМ. Как показали исследования, величины скорости коррозии растут при увеличении в электролитическом растворе NaCl содержания ионов хлора, что видно из таблицы 1.21.

При введении в сплавы Ca, Sr и Ba эти химические элементы эффективно измельчают и модифицируют микроструктуру всех сплавов и составляющих их фаз. Данный эффект от введения указанных элементов в сплавы значительно усиливает их коррозионноустойчивость. Как можно увидеть из таблицы 1.20, минимальные величины скорости коррозии отмечаются у сплавов с Ca, а максимальные – у сплавов с Ba, то есть данные показатели в ряду Ca → Sr → Ba увеличиваются.

Для сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba исследованы их микроструктуры при кратности увеличения 250 и 500 раз (рисунок 1.15). Как видно из рисунка 1.15, под воздействием Ca, Sr и Ba микроструктура исходного сплава AlFe5Si10 претерпевает значительные изменения, можно утверждать, что модификации подвергаются как двойные эвтектики α-Al-Si, α-Al-Al_3Fe, α-Al-Al_3Fe, тройная эвтектика α-Al+Si+$FeSiAl_5$, так и претерпевают изменения формы и характер кристаллизации тройных интерметаллических соединений α -Fe_2SiAl_8 и β-$FeSiAl_5$. В данном исследовании также отмечается закономерность, характеризующая микроструктуру сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Ca, Sr и Ba. Отмечено, что в ряду Ca → Sr → Ba модифицирующий эффект

микроструктуры самый сильный проявляет Ca, а самый слабый – соответственно Ba. Авторы [69, 88-91] показали, что хотя введение Ba в сплав AlFe5Si10 и измельчает микроструктуру эвтектических сплавов, но при этом на кристаллизацию тройных интерметаллических соединений оказывает очень слабое влияние.

Таблица 1.21

Зависимость скорости коррозии сплавов систем AlFe5Si10-Ca (Sr, Ba) от содержании кальция, стронция и бария, в среде электролита NaCl [69, 88-91]

Среда NaCl, Мас.%	Расчётное количество Ca, Sr, Ba в сплаве, мас,%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{кор,}\cdot 10^2$	K 10^3	$i_{кор,}\cdot 10^2$	K 10^3	$i_{кор,}\cdot 10^2$	K $\cdot 10^3$
		А/м^2	г/м$^2\cdot$час	А/м^2	г/м$^2\cdot$час	А/м^2	г/м$^2\cdot$час
0,03	-	4,15	13,90	4,15	13,90	4,15	13,90
	0,01	3,81	11,39	3,92	11,72	4,04	12,06
	0,05	3,36	10,05	3,70	11,05	3,81	11,39
	0,1	3,02	9,04	3,36	10,05	3,47	10,38
	0,5	2,69	8,04	3,14	9,38	3,02	9,04
	1,0	2,35	7,03	2,91	8,71	2,80	8,37
0,3	-	5,16	15,42	5,16	15,42	5,16	15,42
	0,01	4,26	12,73	4,93	14,74	4,71	14,07
	0,05	3,78	11,30	4,71	14,07	4,37	13,06
	0,1	3,36	10,05	4,37	13,06	4,15	12,39
	0,5	3,02	9,04	4,15	12,39	3,78	11,30
	1,0	2,69	8,04	3,78	11,30	3,47	10,38
3,0	-	6,50	19,43	6,50	19,43	6,50	19,43
	0,01	5,83	17,42	6,28	18,76	6,17	18,42
	0,05	5,38	16,08	5,95	17,76	5,94	17,75
	0,1	5,04	15,07	5,61	16,75	5,72	17,08
	0,5	4,71	14,07	5,38	16,08	5,38	16,08
	1,0	4,48	13,40	5,16	15,41	5,04	15,07

Из-за особенностей строения литых сплавов - хрупких крупных включений Si и его интерметаллических фаз, для силуминов характерны низкие и слабые прочностные характеристики, в большей мере это касается пластичности, которая у силуминовых сплавов очень низкая. Однако прочностные характеристики и структуру силуминовых сплавов, а также сплавов для промышленного использования можно улучшить, если регулировать способы литья и выплавки этих сплавов.

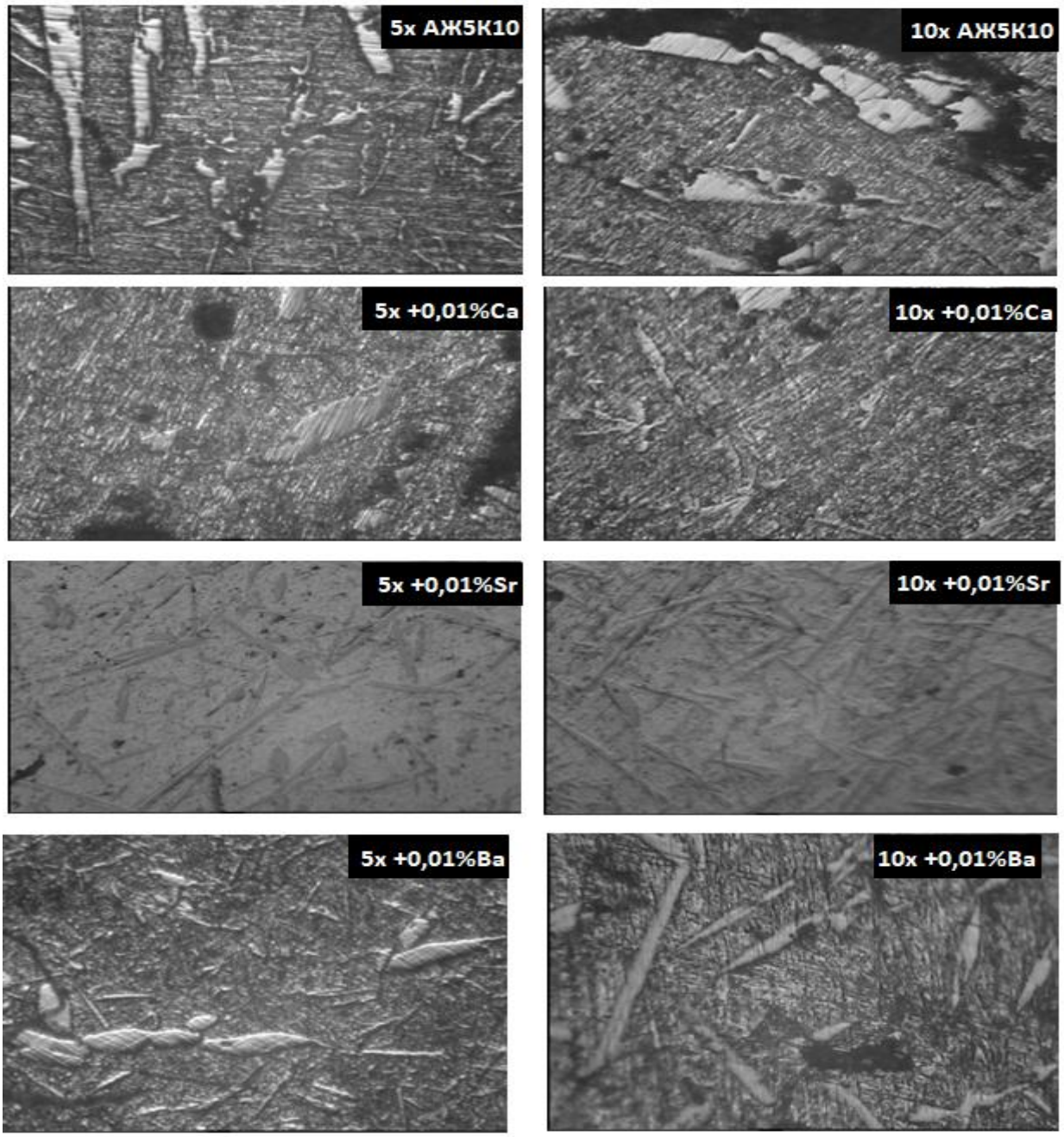


Рисунок 1.15. – Микроструктуры сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием ЩЗМ.

Изменение микроструктуры сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием ЩЗМ объясняется влиянием поверхностно-активного действия последних. Поскольку все щёлочноземельные металлы являются поверхностно-активными, они способны изменять на границах расплавов и зародышей величины межфазного натяжения, а также влиять на скорость, с которой расплав и зародыши меняются атомами, то есть влиять на энергию активации, кроме того, ЩЗМ обладают свойством препятствовать или способствовать формированию и росту кристаллизационных фаз в сплавах [69, 88-91].

Введение в сплав AlFe5Si10 различного содержания ЩЗМ изменяет его структуру, а также изменяет анодные характеристики коррозионных процессов, протекающих в указанном сплаве в электролитических растворах NaCl. Отмечен сдвиг величин потенциалов свободной коррозии и питтингообразования в более положительные величины, а также при этом скорость анодной коррозии сплава AlFe5Si10 снижается от 50 до 80% от исходной. Данный сплав AlFe5Si10 является модельным, и при его дальнейшем легировании различным содержанием разных химических элементов, в частности Ti, Mg и других, можно изменять его эксплуатационные характеристики, значительно улучшая их [69, 88-91].

1.5. Характеристика исходного алюминиевого сплава AlFe5Si10

Согласно данным, которые приводятся в [14, 83, 94], в тройном твёрдом сплаве Al-Fe-Si в равновесном состоянии присутствуют две тройные фазы: это фаза α-Fe_2SiAl_8 и фаза β-$FeSiAl_5$. Иногда для указанных сплавов со значительным содержанием Si определяется присутствие третьей фазы – δ-$FeSi_2Al_4$, а также при высоком содержании в исходном сплаве Si и Fe определяется наличие четвертой фазы – γ-$FeSiAl_3$. Кроме того, авторы [14, 83, 94] показали множество других тройных фаз в исходном сплаве Al-Fe-Si при введении в него значительного содержания Si и Fe. Для сплава Al-Fe-Si исследованы нонвариантные превращения в алюминиевом углу данного сплава, которые обобщены в таблице 1.22, а проекция поверхности ликвидуса показана на рисунке 1.16.

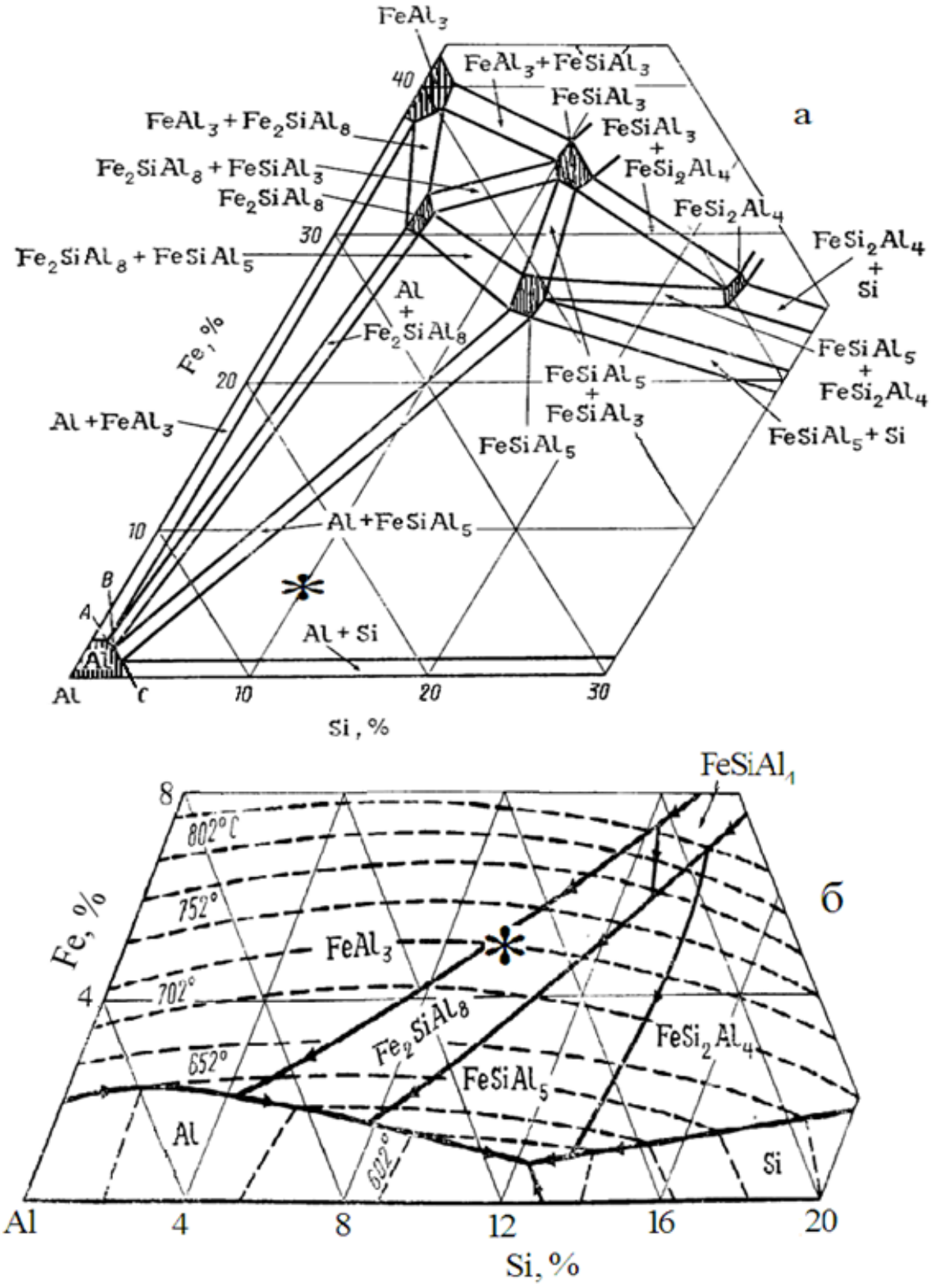


Рисунок 1.16 – Алюминиевый угол диаграммы A1- Fe - Si: а – проекция поверхности ликвидус; б – распределение фазовых областей, в твёрдом состоянии [18]. *Химический состав (мас.%) сплава AlFe5Si10 на диаграмме

Таблица 1.22

Нонвариантные реакции в сплавах Al-Fe-Si с высоким содержанием Al [14]

Реакции	t, °C	Содержание элементов, % в фазах							
		I		II		III		IV	
		Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si
Ж→Al+$FeAl_3$	655	1,9	-	0,05	-	36	-	-	-
Ж→Al+Si	577	-	12,5	-	1,65	-	99,9	-	-
Ж→Al+Si+$FeSiAl_5$	576	0,7	12,0	0,01	1,6	0,0x	99,8	~25	~15
Ж+$FeAl_3$→Fe_2SiAl_8+$FeSiAl_3$	710	7,5	12,5	36	0,2	33,0	7,0	34	17,0
Ж+$FeSiAl_3$→Fe_2SiAl_8+$FeSiAl_5$	675	6,0	13,0	34	17	33,0	7,0	25,0	15,0
Ж+$FeSiAl_3$+$FeSiAl_4$→$FeSiAl_5$	700	7	14	34	17	25,5	25,5	25,0	13,0
Ж+$FeAl_3$→Al+Fe_2SiAl_8	630	2,5	4,0	36	0,1	0,05	0,6	33	7,0
Ж+Fe_2SiAl_8→Al+$FeSiAl_5$	612	1,7	6,5	33,0	7,0	0,04	1,1	25	13
Ж+$FeSi_2Al_4$→$FeSiAl_5$+Si	596	1,5	14	25,5	25,5	25,0	13	<0,1	99,8
Примечание: I–IV – порядковые номера фаз в реакциях.									

Соединение Fe_2SiAl_8, в состав которого входят Si -7.8% и Fe - 31.6%, часто описывается формулой $Fe_3Si_2Al_{12}$ (в составе этого соединения Si – 10.2% и Fe - 30.7%). Данное соединение характеризуется гомогенными областями в концентрационных интервалах: Si – от 6 до 12%, Fe – от 30 до 33% [14]. Кристаллическая решётка данного соединения представлена гексагональной структурой с пространственной группой P63/mmc и параметрами: a = 12.3 Å, c = 26.3 Å, γ = 3.58 г/см^3. Кристаллизация фазы $FeSiAl_5$ с содержанием 12.8% Si и 25.6% Fe представляет собой китайские иероглифы. Гомогенные области для этой фазы находятся в концентрационных интервалах: Si – от 1.2 до 1.5%, Fe – от 25 до 30%. Данная фаза представлена решёткой моноклинного строения со следующими параметрами: a=b=6.12 Å, γ = 3.3-3.35 г/см^3, c=41.5 Å, α=91°, HV= 5800 МН/м^2. Она образуется в форме тонких пластин, которые в сечении плоскостью микрошлифа имеют вид длинных иголок [14].

Тетрагональная фаза $FeSi_2Al_4$ (25.4% Fe и 25.5% Si) с параметрами: *a*=6.12-6.16 Å и c=9.484-9.49 Å, имеет γ=3.3-4.4 г/см^3. Решетка фазы $FeSiAl_3$ (33,9% Fe и 16,9% Si) моноклинная с центрированным основанием и параметрами: a=17.8 Å, b=10.25 Å, c=8.90 Å, β=132° [14]. Сообщается об образовании соединения, содержащего 27-35% Fe и 6-8% Si, с кубической решеткой (пространственная группа Im3, 138 атомов в элементарной ячейке) и параметром a=12.5-12.55 Å.

Эта фаза - неравновесное соединение; для её стабилизации требуется небольшое количество марганца, хрома и меди. В этом случае фаза представляет собой соединение $Mn_3Si_2Al_{15}$ или $Cr_4Si_4Al_{13}$ с расширенными областями гомогенности, в которых железо замещает большую часть марганца или хрома. В работе [14] показано, что кубическая фаза может появляться также в промышленном сплаве в неравновесных условиях (в слитках, отлитых непрерывным методом).

В соединении $FeAl_3$ растворяется менее 0.2% Si, железо в кремнии практически не растворяется. На рисунке 1.17 показано наиболее вероятное распределение фазовых областей в твёрдом состоянии.

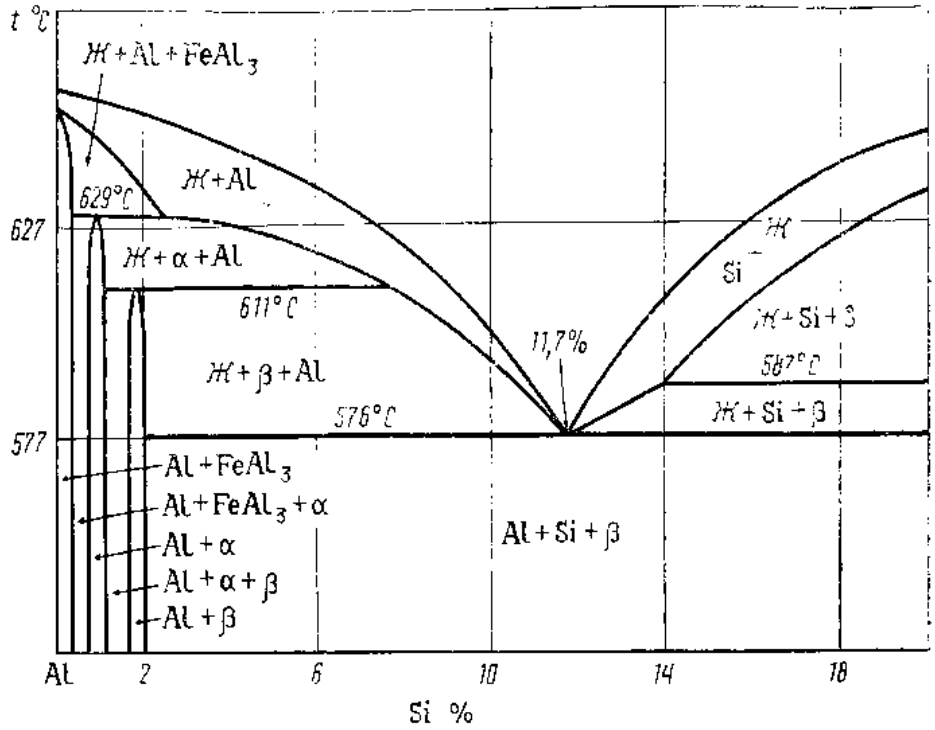


Рисунок 1.17 - Разрез диаграммы сплава Al-Fe-Si при 0.7% Fe [14].

Твердофазные тройные фазы могут существовать в основном за пределами полей первичной кристаллизации, соответственно, чтобы было достигнуто равновесие фаз, перитектические реакции в этих фазах должны быть полностью завершены. Поэтому практически для всех промышленных сплавов характерно неравновесное состояние, так как в этих сплавах могут одновременно находиться следующие фазы: $FeAl_6$, $FeAl_3$, Fe_2SiAl_8, $FeSiAl_5$ и $FeSiAl_4$. В материалах, которые подвергаются термической обработке, равновесие достигается путём диффузии в твёрдом состоянии, так что фаза $FeSiAl_5$ часто имеет вид китайских иероглифов, характерный для соединения Fe_2SiAl_8, или вид пластин, типичный для фазы $FeSi_2Al$. Поэтому идентификация фаз только по форме может быть ошибочной. Изучено распределение фазовых областей в неравновесных условиях. Но так как в этих работах точно не указана методика получения сплавов, приведенные данные следует рассматривать только как ориентировочные [14].

В любом случае формирование фаз $FeAl_3$, Fe_2SiAl_8 и $FeSi_2Al_4$ может происходить во всех сплавах, где преимущественно эти химические соединения кристаллизуются в первую очередь, при этом свободный Si, который входит в эвтектический состав, как правило, может находиться в сплавах, в которых соотношение кремния и железа составляет 1:4, так как кремний обладает способностью при быстром его охлаждении значительно снижать свою растворимость в сплавах. Теплоты образования сплавов, а другие термодинамические характеристики приведены в работах [14].

1.6. Выводы по литературному обзору и постановки задач

Таким образом, изучение обзора имеющихся литературных источников, касающихся изменения теплофизических и термодинамических характеристик сплава AlFe5Si10, показывает, что влияние добавок Sn, Pb и Bi на данный сплав практически не исследовано. Имеются все предпосылки исследования указанных сплавов и их теплофизических характеристик, потому что данные сплавы являются перспективными сплавами для использования в народно-

хозяйственном комплексе нашей республики. Также данные сплавы показали свою перспективность при использовании их в энергетике в виде проводов-носителей, а также в авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности.

Проблемы, связанные с увеличением коррозионноустойчивости в бинарных и тройных алюминиевых сплавах являются важными, особенно это касается поведения этих сплавов в агрессивных внешних средах. Данная проблема является важной ещё и потому, что алюминиевые сплавы испытывают на себе различные виды коррозионных процессов, что происходит во всех технологических процессах, а также в процессах эксплуатации и термической обработки. Убытки, связанные с коррозией сплавов и технологического оборудования, исчисляются миллионами долларов. Согласно проведённому анализу касающегося данного вопроса, сделано заключение о том, что имеется недостаточное число исследований по данному вопросу, в частности тех вопросов и проблем, которые ставятся и решаются в данном диссертационном исследовании. Имеется также значительное количество научных работ, которые посвящены изучению окислительных процессов, протекающих в чистом алюминии, а также в его жидких и твёрдых промышленных бинарных и тройных сплавах. Проблема осложняется тем, что в основном в некоторых сплавах алюминия и типах чистого Al в обязательном порядке присутствует различное содержание Fe и Si, которые из состава Al удаляются достаточно сложно. Кроме того, полностью отсутствуют данные исследований, посвящённые изучению коррозионных характеристик сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi.

Поэтому с целью систематизации имеющихся данных, касающихся коррозионных и теплофизических характеристик рассматриваемых сплавов, необходимы дальнейшие исследования. Особенно важными являются исследования, проводимые в диапазоне высоких температур, потому что именно в основном высокие температуры оказывают влияние на характеристики сплавов.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, была поставлена задача синтеза и исследования коррозионных и других свойств сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi на основании построенных диаграмм состояний данных сплавов. Также в задачи входило: изучение коррозионных и электрохимических характеристик этих сплавов; процессы, протекающие в этих сплавах при высокотемпературном окислении; влияние различных температур на термодинамические (энтальпию, энтропию и энергию Гиббса) и теплофизические характеристики в разработанных сплавах; установление закономерностей и механизмов протекания окислительных процессов в этих сплавах.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

2.1. Теория метода и схема установки для исследования теплоёмкости твёрдых тел

Литературные источники приводят значительное количество методов, с помощью которых экспериментально можно изучить в твёрдых телах их теплофизические свойства, в основном эти методы основаны на изучении состояния веществ и изменении их характеристик в зависимости от температурных режимов. Одним из известных методов, которым в основном пользуются все исследователи, является метод, в котором сравниваются скорости охлаждения исследуемого образца и эталона в соответствии с законом Ньютона-Рихмана, применение данного метода позволяет не только определять фазовые превращения, их температурный режим, но и также ряд других физических характеристик в твёрдых телах. Метод, в котором сравниваются скорости охлаждения в двух образцах, позволяет надёжно определять температуры, которые сопровождаются тепловыми эффектами, не затрагивая при этом удельные объёмы систем, также проводить определение изменения величин теплоёмкостей сплавов в зависимости от температурных режимов [95-99].

При определении термодинамических характеристик принято использовать температурные зависимости теплоёмкости соединений и сплавов. Как известно, с ростом температуры в газообразных, жидких и твёрдых веществах увеличиваются значения их теплоёмкостей. Исключение составляют одноатомные соединения, в которых не наблюдается зависимость температуры и величин теплоёмкости. Для твёрдых веществ данная зависимость $C_P^0 = f(T)$ является достаточно сложной. Основоположником создания и развития теории теплоёмкости твёрдых тел стал А. Эйнштейн. Согласно его теории в твёрдом одноатомном веществе в узлах его

кристаллической решётки атомы совершают непрерывные колебательные движения, которые являются также гармоническими колебаниями. В дальнейшем квантовая теория теплоёмкости твёрдых тел развивалась в научных трудах Петера Дебая и других учёных-химиков и учёных-физиков. Петер Дебай рассматривал твёрдые тела в условиях низких температур в качестве упругой непрерывной среды, в которой вследствие взаимодействия ионов, атомов или групп атомов происходят колебательные движения различной частоты. Не существует простой математической зависимости, которая бы выражала влияние температуры на величину теплоёмкости твёрдых тел, тем более в широких диапазонах температур. Для выявления точных зависимостей температуры и теплоёмкости учёными П. Дебаем, Нернстом-Линдеманом и А. Эйнштейном разработан ряд функций и формул, в основу которых положены механические и квантовые представления о строении материи. В частности, для веществ с достаточно сложной структурой их величины теплоёмкости при высоких температурах не соответствуют теории, разработанной П. Дебаем. В настоящее время теории, посвящённые нагреву простых веществ при их свободной конвекции, разработаны учёными в [97-99].

Нужно констатировать, что в настоящее время точные величины теплоёмкости твёрдых тел можно получить только экспериментальными методами, полученные таким образом показатели будут являться достаточно точными и их можно в дальнейшем использовать в технологических процессах и прикладных расчётах. Поэтому одной из важнейших задач науки и техники является расчёт величин теплоёмкости для неизвестных материалов при произвольных температурах [99].

Для вычисления значений теплоёмкости принято использовать следующие выражения. В частности, количество теплоты, которая за время dτ передаётся образцом dV, будет вычислено согласно выражению:

$$\delta Q = C_P^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV, \qquad (2.1)$$

в котором: C_P^0 - удельная теплоёмкость определённого металла,

ρ - плотность определённого металла,

T - температура образца металла (является для всех точек образца металла одинаковой, поскольку принимается, что металл имеет значительную теплопроводность и малые линейные размеры образца).

Также значение δQ рассчитывается на основании закона Ньютона-Рихмана по выражению:

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

в котором: α - коэффициент теплоотдачи,

T_0 - температура окружающей среды,

dS - элемент на поверхности тела.

Далее выражения (2.1) и (2.2) уравниваем друг с другом, получая:

$$C_P^0 \cdot p \cdot d\tau \cdot dV = a(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \qquad (2.3)$$

Затем вычисляем количество теплоты, которое теряется всем объёмом заданного образца по выражению:

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \qquad (2.4)$$

Принимая во внимание, что значения C_P^0 и ρ являются независимыми от координат точек объёмов образцов, а α, T и T_0 также являются независимыми от координат точек поверхностей всех рассматриваемых образцов, правомерным будет следующее выражение:

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

или

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

в котором : V - объём определённого образца,

$\rho \cdot V = m$ – масса определённого образца,

S - площадь поверхности определённого образца.

Выражение (2.6) для 2-х образцов, имеющих одинаковые размеры, а также при сохранении следующих условий: $\alpha_1=\alpha_2$, $T_1=T_2$ и $S_1=S_2$, можно записать в виде:

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

Соответственно, получив значения масс для образцов m_1 и m_2, рассчитав величины их удельных теплоёмкостей $(C_{P_1}^0)$, а также величины скоростей охлаждения этих образцов, рассчитываем величину удельной теплоёмкости образца ($C_{P_2}^0$) и его скорость охлаждения согласно выражению:

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

в котором: $m_1=\rho_1 V_1$ – 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 образцов из эталона и исследованных сплавов при данной температуре.

В [100-107] рекомендован метод, согласно которому скорости охлаждения для образцов сплавов определяют построением термограмм (кривых линий охлаждения), по которым затем определяют величины скорости охлаждения. Непосредственно термограммы являются зависимостями температуры образцов сплавов от времени их охлаждения в атмосфере воздуха.

Алюминиевый сплав AlFe5Si10 для исследования готовили в шахтной печи марки СШОЛ при температуры 850-900°С. В получаемые сплавы при плавлении добавляли различное содержание Sn, Pb и Bi. Элементный состав получаемых сплавов определяли в лаборатории ГУП «ТАлКо». Параллельно с этим элементный состав определялся путём предварительного взвешивания получаемой шихты и каждого из получаемых образцов сплавов в отдельности.

При плавлении образцам придавалась форма цилиндров, соответственно с диаметром равным 16 мм и длиной 30 мм. Эти образцы сплавлялись специально для изучения теплоёмкостных характеристик. Данный параметр в сплаве AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi определялся методом “охлаждения”.

Теплоёмкость в сплавах AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi нами определялась по известным методикам, описанным ранее в [100-108]. Поскольку установка для определения теплоёмкости сплавов ранее была неоднократно описана в работах [100-110], то нет необходимости описывать её действии (рисунок 2.1). Ограничимся общим кратким описанием данной установки. В печь, установленную на двигающейся стойке, устанавливают образцы полученных нами сплавов и эталонный образец для сравнения. К образцам подведены термопары, которые имеют также выход на цифровой термометр марки “Digital Multimeter DI9208L”, который фиксирует начальную температуру образцов и эталона. После установки образца и эталона в печь цифровой термометр фиксирует начальную температуру, потом термометр фиксирует увеличение температуры через каждые 10 секунд. Далее образец и эталон выдвигаем из печи и также термометром фиксируется снижение температуры через каждые 10 секунд.

Результаты данных измерений обрабатывались нами в программе “MS Excel”. Все графики были построены в программе “Sigma Plot”. Также был рассчитан коэффициент корреляции ($R_{кор.}$), величина которого находилась в пределах 1,0-0,998, что является подтверждением правильности выбора аппроксимирующей функции. Температура охлаждения фиксировалась каждые 10 секунд. В температурном диапазоне 40-400°С относительная ошибка была незначительной, составляя ±1.0%, в диапазоне температур >400° - ошибка была в пределах ±2.5%. Для данной методики измерения теплоёмкости была также рассчитана погрешность, величина которой была в пределах 4%, что показывает правильность выбранной методики.

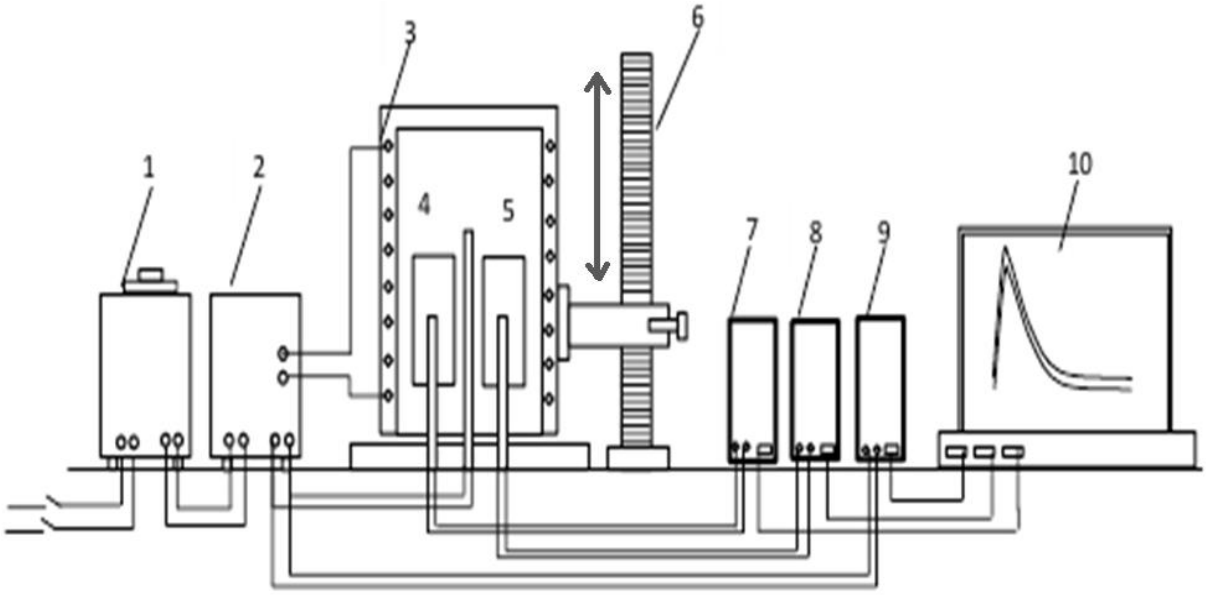


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»**:** 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон 6-стопка электропечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр общего назначения; 9-цифровой термометр эталона; 10-регистрационный прибор.

2.2. Влияние добавок олова на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10

В данном цикле работ приводятся результаты изучения величин теплоёмкости и термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn. Исследования проводились методом “охлаждения”, в качестве эталона использовался эталонный медный образец (Cu марки М00).

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn экспериментально были построены кривые линии охлаждения, которые графически отражены на рисунке 2.2. Термограммам данных образцов (T=f(τ)) соответствует следующее выражение:

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

где a, b, p, k — постоянные для данного образца, τ — время охлаждения.

Затем выражение (2.9) мы дифференцировали по времени (τ) и получили выражение для определения в образцах сплавов их скорости охлаждения:

$$dT/d\tau = abe^{-b\tau} + pke^{-k\tau}. \qquad (2.10)$$

Таким образом, нами получены полиномы (2.9) и (2.10), на основании которых нами для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn (от 0.05 до 1.0 мас.% Sn) построены термограммы (рисунок 2.2а) и графики скоростей охлаждения для каждого из образцов (рисунок 2.2б). На основании компьютерной обработки выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn рассчитаны величины коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk*, обобщённые в таблице 2.1. Эти же коэффициенты приводятся для эталонного медного образца (Cu-M00).

Таблица 2.1

Величины коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* из выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn и эталонного образца (Cu марки M00)

Содержание Sn, в образцах, мас.%	*a*, *K*	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	*ρ*, *K*	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	*ab*, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0,0	488,57	6,64	309,43	5,30	3,25	1,64
0,05	485,38	6,64	332,15	4,91	3,22	1,63
0,1	485,38	6,64	331,25	4,91	3,22	1,63
0,5	485,38	6,64	331,85	4,91	3,22	1,63
1,0	485,38	6,64	331,05	4,91	3,22	1,63
Эталон	481,34	6,48	329,32	8,12	3,12	2,67

Затем на основании выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn рассчитали величины скоростей их охлаждения. Удельной теплоёмкости и их зависимости от температуры

исследуемых сплавов и эталонного образца (Cu-M00) подчиняются выражению:

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

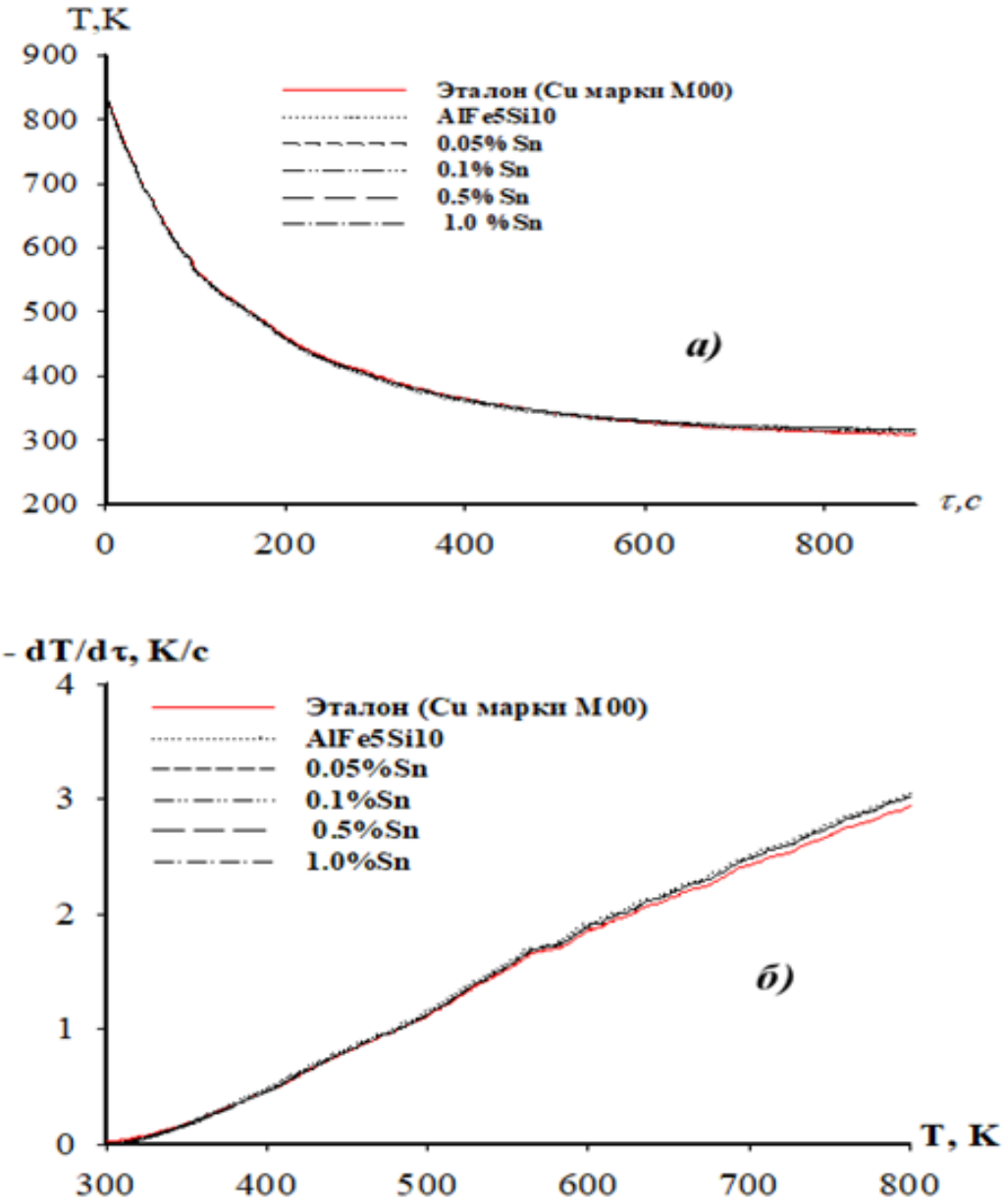


Рисунок 2.2. Зависимость температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Величины коэффициентов из выражения (2.11), характеризующего изменение теплоёмкости от температуры для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, показаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Величины коэффициентов *a, b, c, d* из выражения (2.11) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn и эталонного медного образца (Cu марки М00).

Содержание Sn в образцах, мас%	*a*, Дж/(кг·К)	*b*, Дж/(кг·К^2)	*c* ·10^{-2}, Дж/(кг·К^3)	*d* ·10^{-5}, Дж/(кг·К)^4	Коэффициент корреляции, *R*
0,0	-4049,29	29,50	-5,33	3,13	0,999
0,05	-4049,31	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,1	-4049,49	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,5	-4048,32	29,49	-5,33	3,13	0,998
1,0	-4048,35	29,49	-5,33	3,13	0,998
Эталон	324,45	0,275	-0,03	0,01	1,00

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn исследовалось также влияние температуры на величины удельной теплоёмкости в температурном интервале через каждые 100 K, в качестве эталонного образца был взят эталон Cu марки М00 (таблица 2.3 и рисунок 2.3а). Показана следующая зависимость – величины теплоёмкости данных образцов увеличиваются с повышением температуры, а при увеличении в образцах содержания Sn от 0.05 до 1.0 мас.% - снижаются.

На основании величин теплоёмкости, полученных для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, рассчитаны скорости охлаждения, затем вычислен коэффициент теплоотдачи (*a*) для данных образцов и эталонного образца Cu марки М00 по выражению:

$$a = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \qquad (2.12)$$

Таблица 2.3

Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание Sn, мас,%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,0	848,81	1225,91	1288,21	1223,51	1219,61	1464,31
0,05	848,78	1225,88	1288,18	1223,48	1219,58	1464,28
0,1	848,61	1225,71	1288,01	1223,31	1219,41	1464,11
0,5	848,58	1225,28	1287,18	1222,08	1217,78	1462,08
1,0	848,55	1225,25	1287,15	1222,05	1217,75	1462,05
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,100	433,55

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn изменение величин коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры показано на рисунке 2.3б. Видно, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи увеличивается, а от содержания олова в сплаве уменьшается.

Также проведены испытания по выявлению изменения термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, вычисления проводились с интегрированием выражения (2.11), были получены следующие выражения:

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

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

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

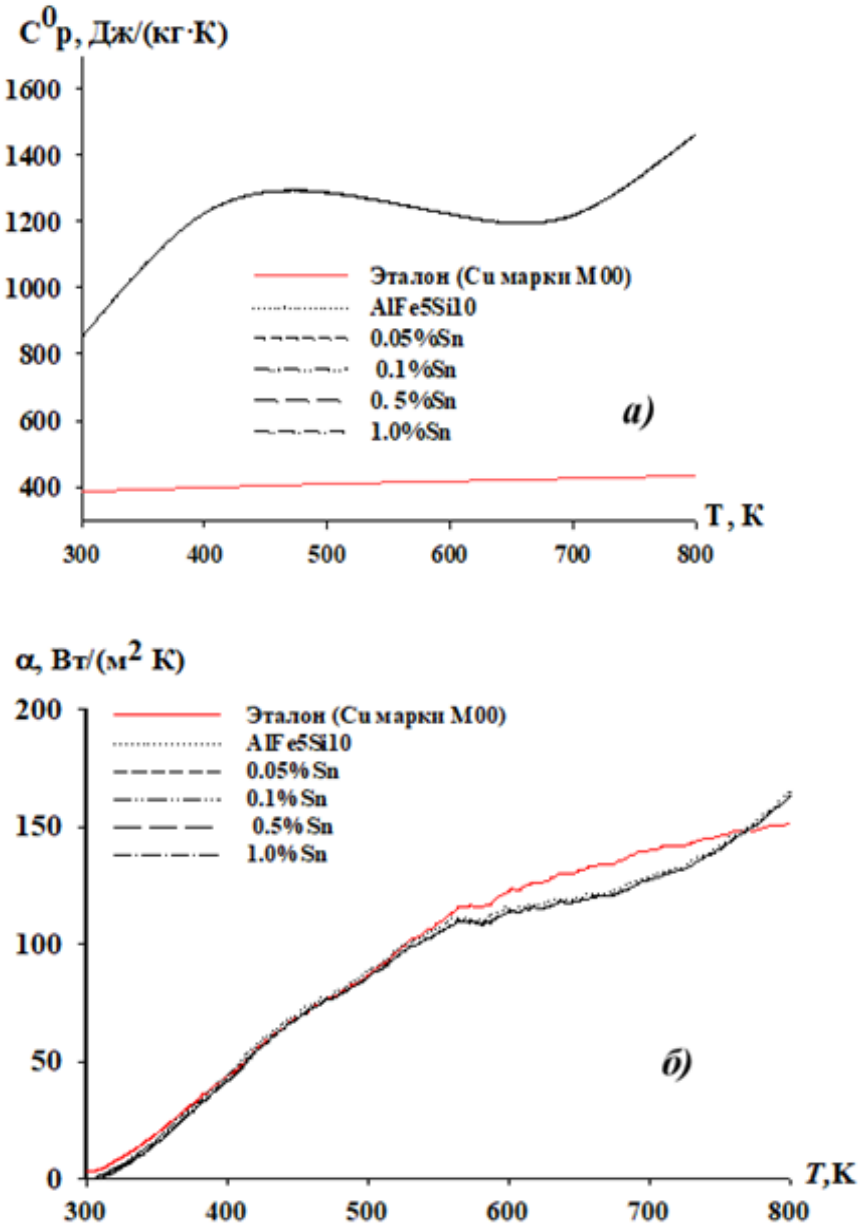


Рисунок 2.3. – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Полученные величины термодинамических характеристик для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn обобщены в таблице 2.4 и на рисунке 2.4. Можно заключить, что в данном случае сохраняется следующая зависмость: величины энтальпии и энтропии в рассмотренных образцах с повышением температуры растут, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Кроме того, показано, что при

увеличении содержания в образцах Sn от 0.05 до 1.0 мас.% энтальпия и энтропия несколько снижаются, а величины энергии Гиббса в ряду 0.05-0.1-0.5-1.0 мас.% Sn несколько увеличиваются.

Таблица 2.4

Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, масс.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,0	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
0,05	1,560	108,699	236,243	362,102	482,966	614,305
0,1	1,560	108,681	236,208	362,050	482,896	614,218
0,5	1,560	108,659	236,123	361,862	482,567	613,706
1,0	1,560	108,655	236,116	361,851	482,552	613,687
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0,0	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,1	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,5	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
1,0	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0,0	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
0,05	-0,005	-15,634	-61,350	-132,803	-224,853	-334,649
0,1	-0,005	-15,631	-61,346	-132,783	-224,819	-334,599
0,5	-0,005	-15,629	-61,326	-132,739	-224,727	-334,434
1,0	-0,005	-15,629	-61,324	-132,735	-224,719	-334,423
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

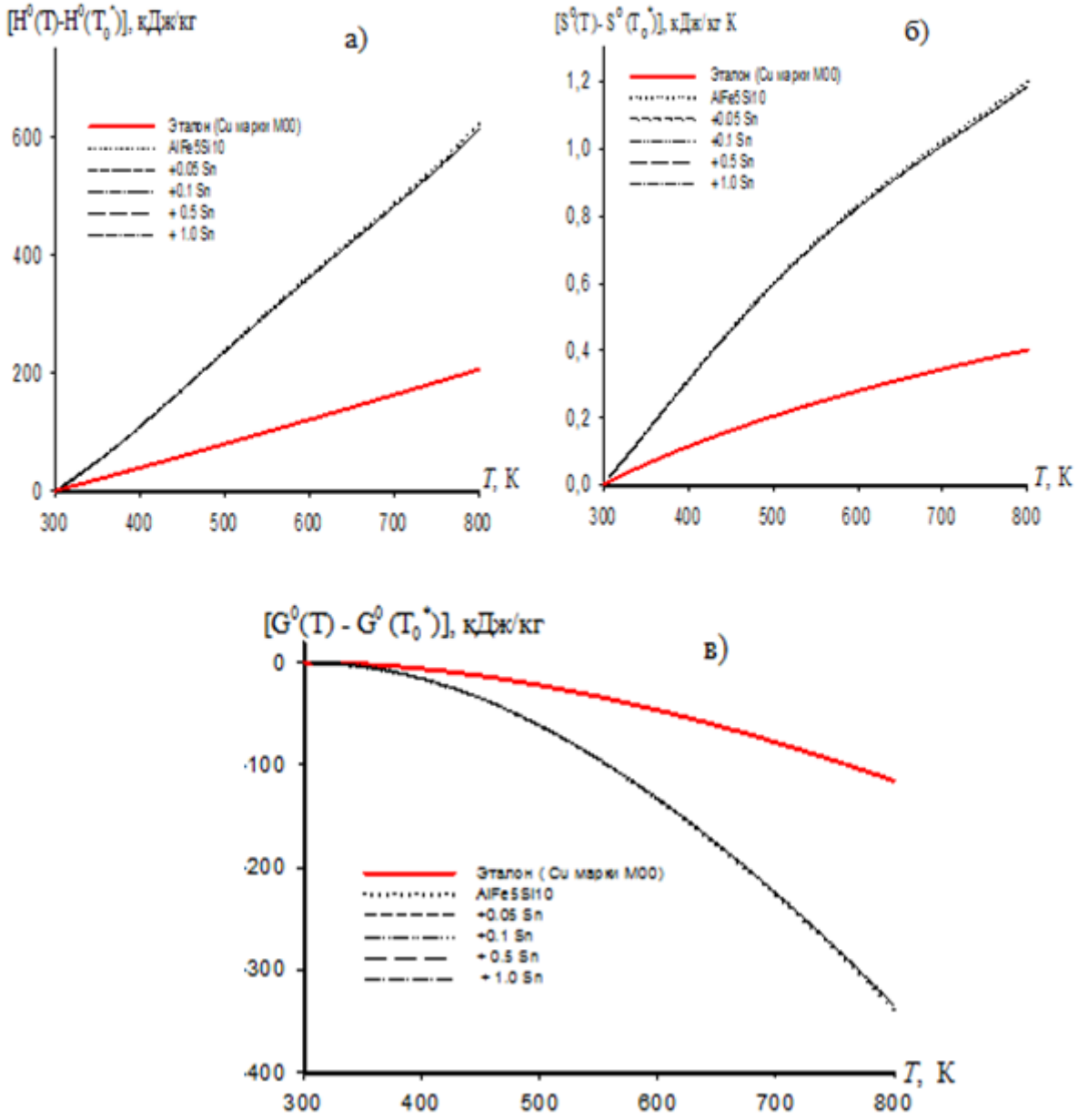


Рисунок 2.4. – Температурная зависимость изменений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00).

Соответственно, показаны результаты изучения влияния температуры на удельную теплоёмкость и изменение термодинамических характеристик в образцах алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, проведённые в температурном диапазоне от 300 до 800 K в режиме “охлаждения”. Показано, что с увеличением концентрации олова теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи для образцов уменьшаются, а от температуры -

растут. Также показано, что величины энтальпии и энтропии в рассмотренных образцах с повышением температуры растут, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Кроме того, показано, что при увеличении содержания в образцах Sn от 0.05 до 1.0 мас.% энтальпия и энтропия несколько снижаются, а величины энергии Гиббса в ряду 0.05-0.1-0.5-1.0 мас.% Sn несколько увеличиваются.

2.3. Влияние добавок свинца на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10

Одной из основных физических характеристик для твёрдых тел и сплавов является их теплоёмкость, которая характеризует изменение состояний тел и сплавов под воздействием температур. Соответственно, основные методы, с помощью которых определяются фазовые или структурные превращения в веществах или сплавах, основаны на исследовании теплоёмкости. По зависимости теплоёмкости и температуры можно определить различные физические характеристики в твёрдых телах или сплавах, а именно: типы фазовых превращений и их температурные режимы, температуру Дебая, коэффициенты электронной теплоёмкости, энергию образования вакансий и другие.

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb экспериментально были построены их кривые линии охлаждения в зависимости от температурных режимов, которые графически отражены на рисунке 2.5. Как видно, кривые линии охлаждения для изучаемых образцов в концентрационном интервале 0.05-0.1-0.5-1.0 Pb, построенные в зависимости от времени (рисунок 2.5а), достаточно близки друг к другу, и также отмечается для всех линий снижение температур. Полученные линии охлаждения образцов являются равномерными, не имеют термических скачков, которые характеризовали бы в этих сплавах фазовые превращения или фазовые переходы.

Нами для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb (от 0.05 до 1.0 мас.% Pb) построены графики скоростей охлаждения для каждого из образцов (рисунок 2.5б). На основании компьютерной обработки выражения (2.10) для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb рассчитаны величины коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk*, обобщённые в таблице 2.5. Эти же коэффициенты приводятся для эталонного медного образца (Cu марки М00).

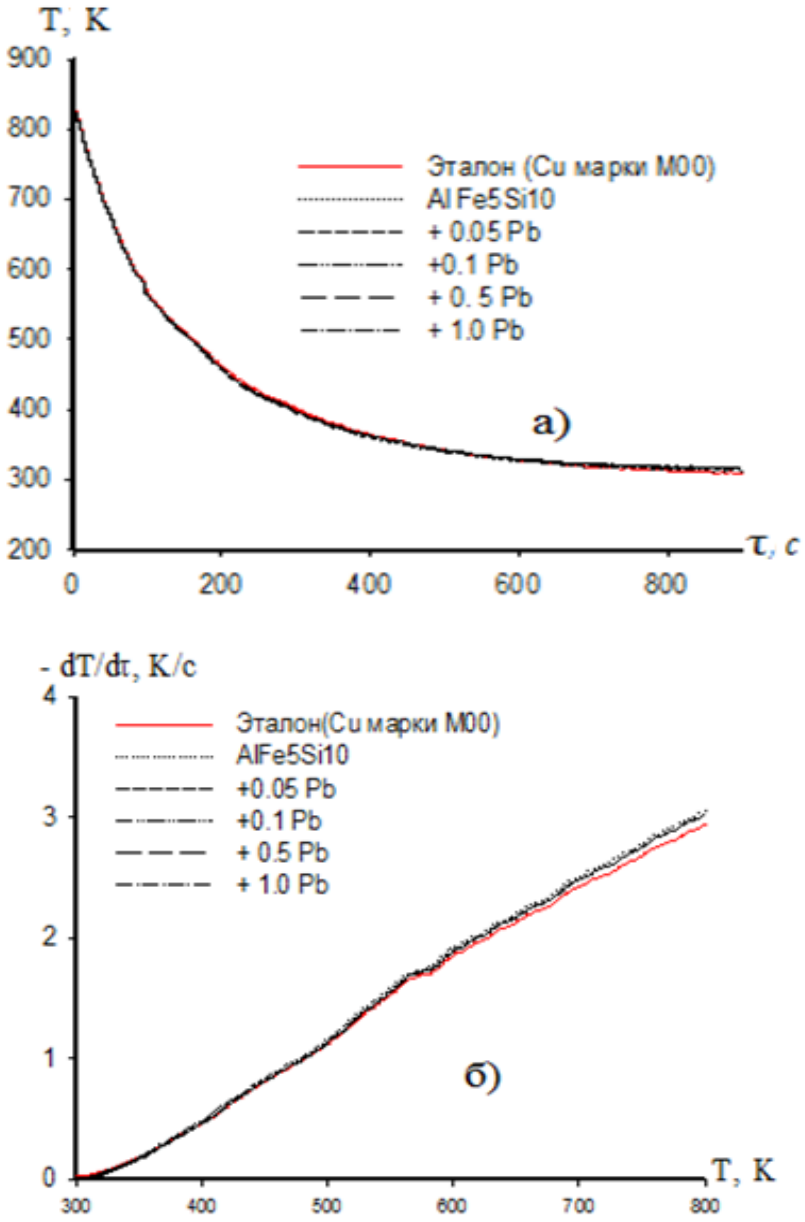


Рисунок 2.5. - Зависимость температуры (а) и скорости охлаждения (б) для образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом, и эталона (Cu марки М00) от времени

Таблица 2.5

Величины коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* из выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb и эталонного образца (Cu марки M00)

Содержание свинца в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	ρ, K	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
Сплав AlFe5Si10	488,57	6,64	309,43	5,30	3,25	1,64
0,05	485,38	6,64	330.851	4,93	3,22	1,63
0,1	485,38	6,64	331,350	4,92	3,22	1,63
0,5	485,38	6,64	331,449	4,92	3,22	1,63
1,0	485,38	6,64	331,250	4,92	3,22	1,63
Эталон	481,34	6,48	329,32	8,12	3,12	2,67

Затем на основании выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb рассчитали величины скоростей их охлаждения. Величины удельной теплоёмкости и их зависимости от температуры исследуемых сплавов и эталонного образца (Cu марки M00) подчиняются выражению (2.11), и величины коэффициентов из выражения (2.11), характеризующего изменение теплоёмкости от температуры для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb, показаны в таблице 2.6.

Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb исследовалось также влияние температуры на величины удельной теплоёмкости в температурном интервале через каждые 100 K, в качестве эталонного образца был взят эталон Cu марки M00 (таблица 2.7 и рисунок 2.6а). Показана следующая зависимость – величины теплоёмкости данных образцов увеличиваются с повышением температуры, а при увеличении в образцах содержания Pb от 0.05 до 1.0 мас.% - снижаются.

На основании величин теплоёмкости, полученных для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb, рассчитаны скорость охлаждения, затем вычислен коэффициент теплоотдачи (*a*) для данных образцов и эталонного образца Cu марки М00 по выражению (2.12). Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb изменение величин коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры показано на рисунке 2.5б. Видно, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи увеличивается, а от содержания свинца в сплаве уменьшается.

Таблица 2.6

Величины коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* из выражения (2.11) для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb и эталонного медного образца (Cu маркиМ00)

Содержание свинца в сплаве, мас.%	a, Дж/кг·К	b, Дж/кг·К^2	$c\cdot10^{-2}$, Дж/кг·К^3	$d\cdot10^{-5}$, Дж/кг·К^4	Коэффициент корреляции R
Сплав AlFe5Si10	-4049,29	29,50	-5,33	3,13	0,999
0,05	-4049,38	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,1	-4049,21	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,5	-4050,15	29,50	-5,33	3,13	0,998
1,0	-4050,97	29,50	-5,33	3,13	0,998
Эталон	324,45	0,275	-0,03	0,01	1,00

Таблица 2.7

Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас.%	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав AlFe5Si10	848,810	1225,910	1288,210	1223,510	1219,610	1464,310
0,05	848,722	1225,822	1288,122	1223,422	1219,522	1464,222
0,1	848,589	1225,589	1287,789	1222,989	1218,989	1463,589
0,5	848,048	1224,848	1286,848	1221,848	1217,648	1462,048
1,0	847,533	1224,433	1286,533	1221,633	1217,533	1462,033
Эталон	384,988	397,662	408,004	416,866	425,100	433,558

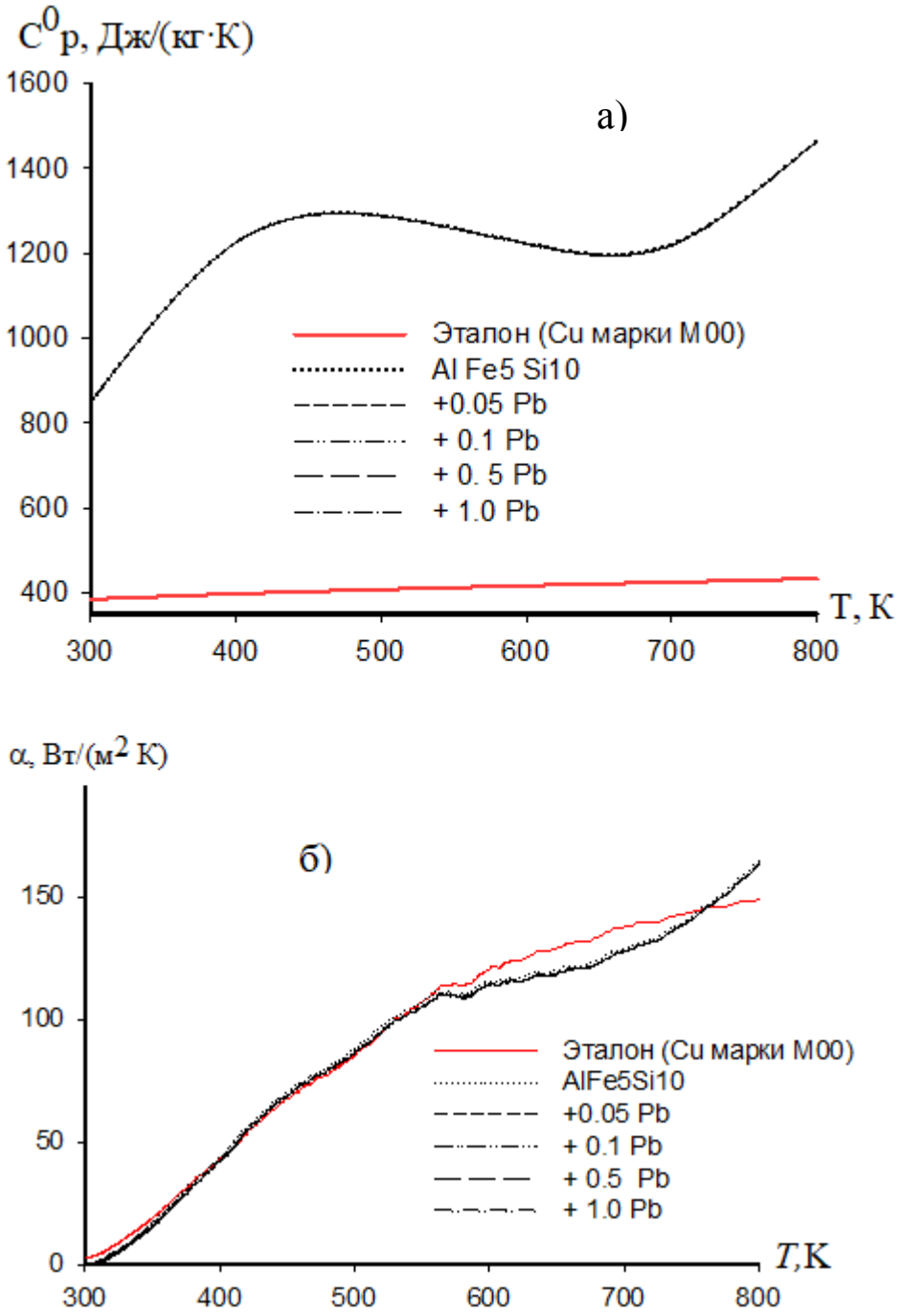


Рисунок 2.6. – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом и эталона (Cu марки М00)

Также проведены испытания по выявлению изменения термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным

содержанием Pb, вычисления проводились с интегрированием выражения (2.11) и использованием выражений (2.13)-(2.15).

Полученные величины термодинамических характеристик для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb обобщены в таблице 2.8 и на рисунке 2.7. Можно заключить, что в данном случае сохраняется следующая зависимость: величины энтальпии и энтропии в рассмотренных образцах с повышением температуры растут, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Кроме того, показано, что при увеличении содержания в образцах Pb от 0.05 до 1.0 мас.% энтальпия и энтропия несколько снижаются, а величины энергии Гиббса в ряду 0.05-0.1-0.5-1.0 мас.% Pb несколько увеличиваются.

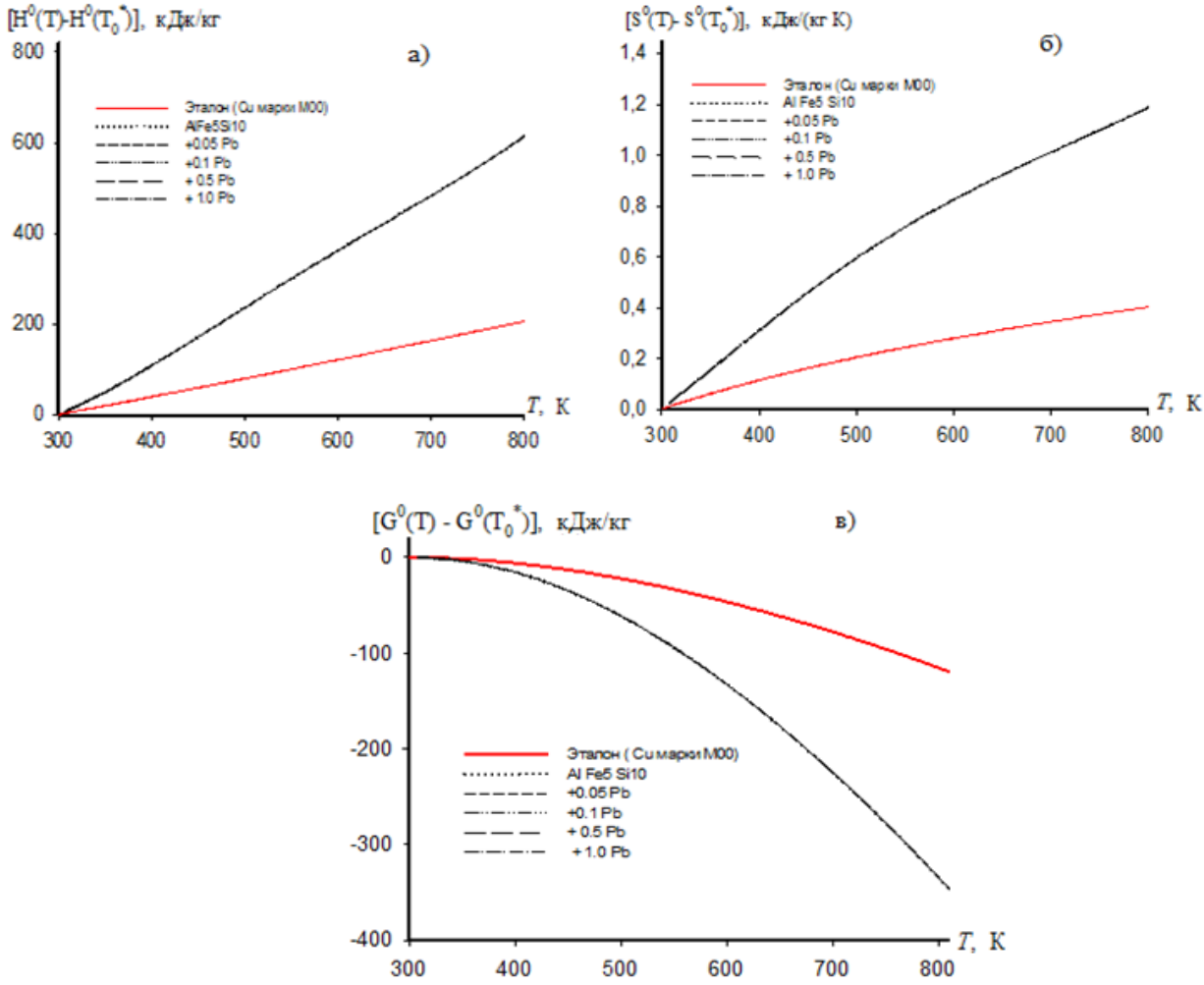


Рисунок 2.7.- Температурная зависимость изменений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава AlFe5Si10 со свинцом и эталона (Cu марки M00).

Таблица 2.8

Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом и эталона (Cu марки М00)

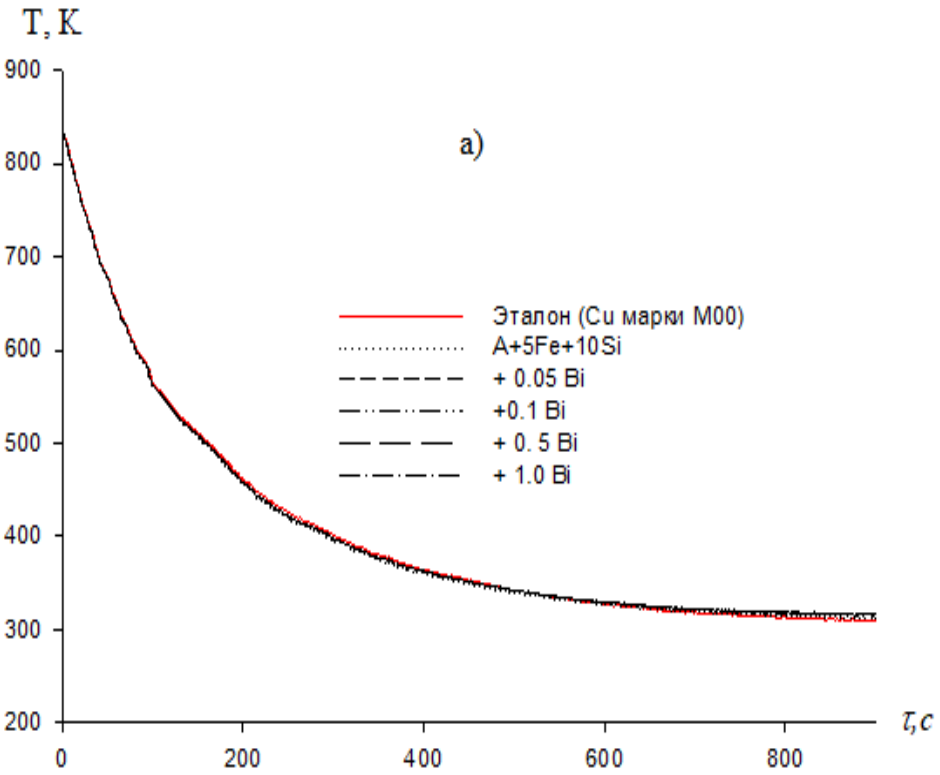
Содержание свинца в сплаве, масс.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,0	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
0,05	1,559	108,692	236,230	362,084	482,942	614,275
0,1	1,559	108,674	236,184	361,998	482,808	614,0833
0,5	1,558	108,609	236,034	361,745	482,431	613,5618
1,0	1,557	108,561	235,950	361,635	482,304	613,4283
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0,0	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,310	0,595	0,824	1,011	1,186
0,1	0,005	0,310	0,595	0,824	1,010	1,185
0,5	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
1,0	0,005	0,310	0,594	0,823	1,009	1,184
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0,0	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
0,05	-0,004	-15,633	-61,347	-132,796	-224,842	-334,632
0,1	-0,004	-15,630	-61,336	-132,771	-224,794	-334,554
0,5	-0,004	-15,621	-61,2989	-132,686	-224,644	-334,319
1,0	-0,004	-15,613	-61,2731	-132,636	-224,565	-334,211
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

Соответственно, для зависимости температуры и величин теплоёмкости и термодинамических характеристик в образцах алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb получены полиномы данных зависимостей с коэффициентом корреляции ($R_{кор.}$) в пределах 0.098-1.0. Показано, что с увеличением концентрации свинца теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи для образцов уменьшаются, а от температуры - растут. Также показано, что величины энтальпии и энтропии в рассмотренных образцах с повышением температуры растут, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Кроме того, показано, что при увеличении содержания в образцах Pb от 0.05 до 1.0 мас.% энтальпия и энтропия несколько снижаются, а величины энергии Гиббса в ряду 0.05-0.1-0.5-1.0 мас.% Pb несколько увеличиваются.

2.4. Влияние добавок висмута на теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10

Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi экспериментально были построены их кривые линии охлаждения в зависимости от температурных режимов, которые графически отражены на рисунке 2.8. Как видно, кривые линии охлаждения для изучаемых образцов в концентрационном интервале 0.05-0.1-0.5-1.0 Bi, построенные в зависимости от времени (рисунок 2.8а), достаточно близки друг к другу, и также отмечается для всех линий снижение температур. Полученные линии охлаждения образцов являются равномерными, не имеют термических скачков, которые характеризовали бы в этих сплавах фазовые превращения или фазовые переходы.

Нами для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi (от 0.05 до 1.0 мас.% Bi) построены графики скоростей охлаждения для каждого из образцов (рисунок 2.8б). На основании компьютерной обработки выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi рассчитаны величины коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk,* обобщённые в таблице 2.9. Эти же коэффициенты приводятся для эталонного медного образца (Cu марки М00).



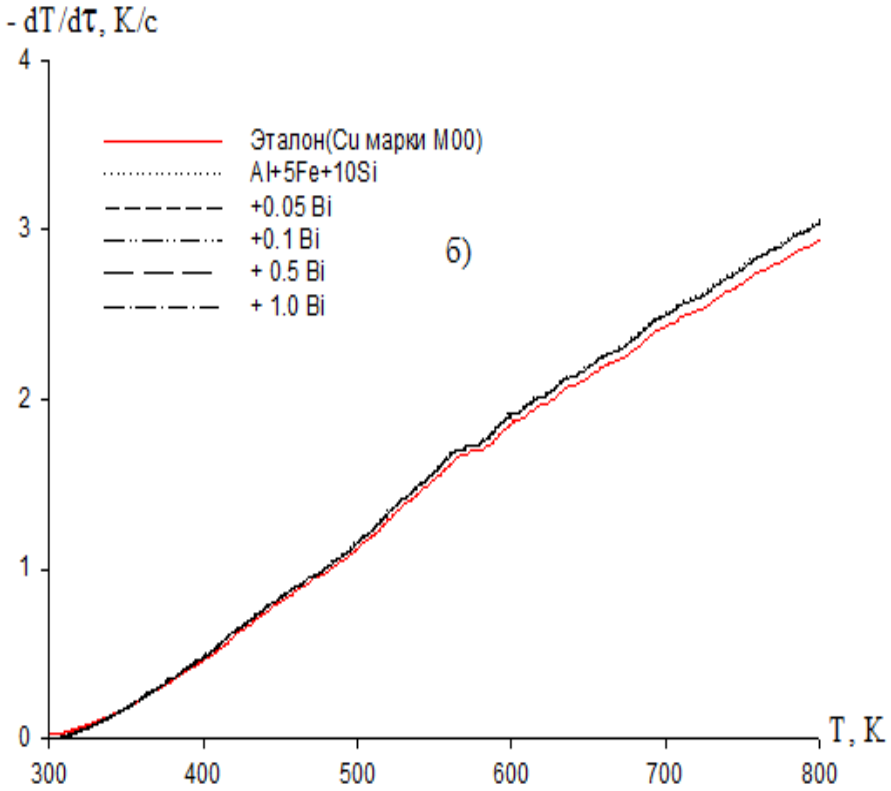


Рисунок 2.8. - Зависимость температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного висмутом, и эталона (Cu марки М00)

Таблица 2.9

Величины коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* из выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание висмута в сплаве, мас.%	*a, K*	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	*ρ, K*	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0,0	488,57	6,64	309,43	5,30	3,25	1,64
0,05	485,38	6,64	329.35	4,95	3,22	1,63
0,1	485,38	6,64	329.85	4,94	3,22	1,63
0,5	485,38	6,64	329.95	4,94	3,22	1,63
1,0	485,38	6,64	329.75	4,95	3,22	1,63
Эталон	481,34	6,48	329,32	8,12	3,12	2,67

Затем на основании выражения (2.10) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi рассчитали величины скоростей их охлаждения. Величины удельной теплоёмкости и их зависимости от температуры исследуемых сплавов и эталонного образца (Cu-M00) подчиняются выражению (2.11), и величины коэффициентов из выражения (2.11), характеризующего изменение теплоёмкости от температуры для образцов сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Pb, показаны в таблице 2.10.

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi исследовалось также влияние температуры на величины удельной теплоёмкости в температурном интервале через каждые 100 K, в качестве эталонного образца был взят эталон Cu марки M00 (таблица 2.11 и рисунок 2.9а). Показана следующая зависимость – величины теплоёмкости данных образцов увеличиваются с повышением температуры, а при увеличении в образцах содержания Bi от 0.05 до 1.0 мас.% - снижаются.

Таблица 2.10

Величины коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* из выражения (2.11) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi и эталонного медного образца (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас.%	*a*, Дж/(кг·К)	*b*, Дж/(кг·К^2)	*c*·10^{-2}, Дж/(кг·К^3)	*d*·10^{-5}, Дж/(кг·К^4)	Коэффициент корреляции *R*
Сплав AlFe5Si10	-4049,29	29,50	-5,33	3,13	0,999
0,05	-4049,41	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,1	-4049,24	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,5	-4049,19	29,50	-5,33	3,13	0,998
1,0	-4050,02	29,50	-5,33	3,13	0,998
Эталон	324,45	0,275	-0,03	0,01	1,00

Таблица 2.11

Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас.%	T, K					
	300	400	500	600	700	800
Сплав AlFe5Si10	848,81	1225,91	1288,21	1223,51	1219,61	1464,31
0,05	848,68	1225,78	1288,08	1223,38	1219,48	1464,18
0,1	848,55	1225,55	1287,75	1222,95	1218,95	1463,55
0,5	848,00	1224,80	1286,80	1221,80	1217,60	1462,00
1,0	847,48	1224,38	1286,48	1221,58	1217,48	1461,98
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55

На основании величин теплоёмкости, полученных для образцов сплавов AlFe5Si10 с различным содержанием Bi, рассчитаны скорость охлаждения,

затем вычислен коэффициент теплоотдачи (*a*) для данных образцов и эталонного образца Cu марки М00 по выражению (2.12). Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi изменение величин коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры показано на рисунке 2.9б. Видно, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи увеличивается, а от содержания висмута в сплаве уменьшается.

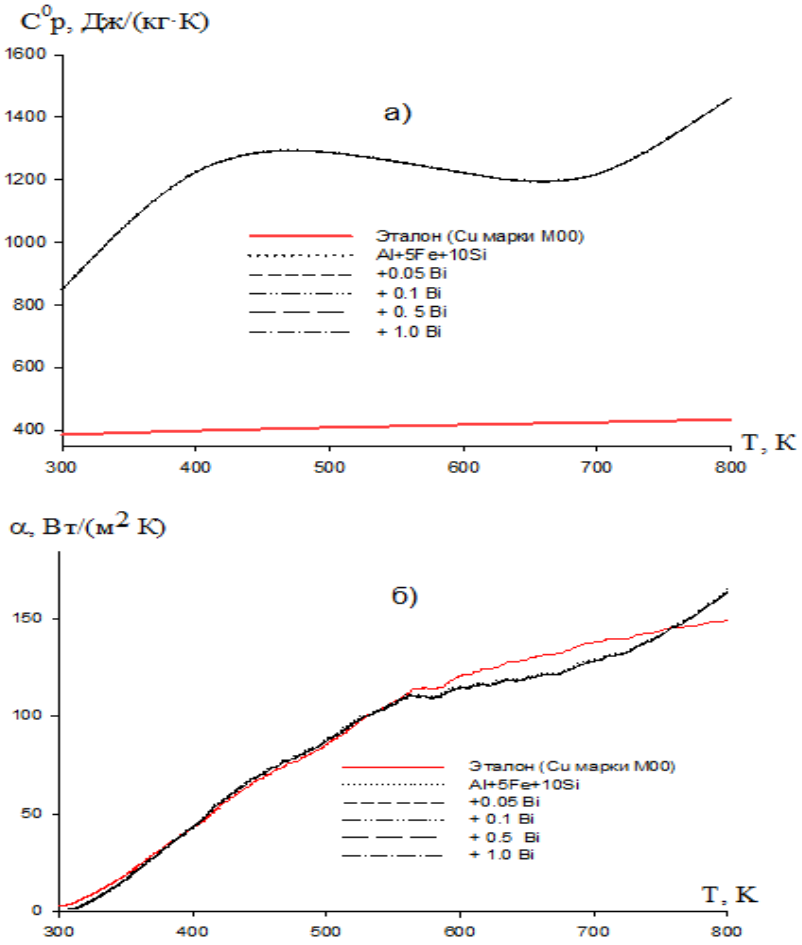


Рисунок 2.9. – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного висмутом, и эталона (Cu марки М00)

Также проведены испытания по выявлению изменения термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi, вычисления проводились с использованием выражений (2.13)-(2.15).

Полученные величины термодинамических характеристик для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi обобщены в таблице 2.12 и на рисунке 2.10.

Таблица 2.12

Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Содержание Bi в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,0	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
0,05	1,560	108,689	236,223	362,073	482,927	614,2565
0,1	1,560	108,671	236,177	361,988	482,794	614,0652
0,5	1,560	108,605	236,027	361,733	482,415	613,5412
1,0	1,560	108,556	235,940	361,619	482,283	613,4022
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0,0	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,1	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,5	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
1,0	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0,0	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
0,05	-0,005	-15,633	-61,345	-132,792	-224,835	-334,621
0,1	-0,005	-15,630	-61,334	-132,766	-224,787	-334,544
0,5	-0,005	-15,620	-61,297	-132,682	-224,636	-334,308
1,0	-0,005	-15,613	-61,270	-132,63	-224,555	-334,196
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

Можно заключить, что в данном случае сохраняется следующая зависмость: величины энтальпии и энтропии в рассмотренных образцах с повышением температуры растут, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Кроме того, показано, что при увеличении содержания в образцах Bi от 0.05 до 1.0 мас.% энтальпия и энтропия несколько снижаются, а величины энергии Гиббса в ряду 0.05-0.1-0.5-1.0 мас.% Bi несколько увеличиваются.

Соответственно, для зависимости температуры и величин теплоёмкости и термодинамических характеристик в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 с различным содержанием Bi получены полиномы данных зависимостей с коэффициентом корреляции ($R_{кор.}$) в пределах 0.098-1.0. Показано, что с увеличением концентрации висмута теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи для образцов уменьшаются, а от температуры - растут.

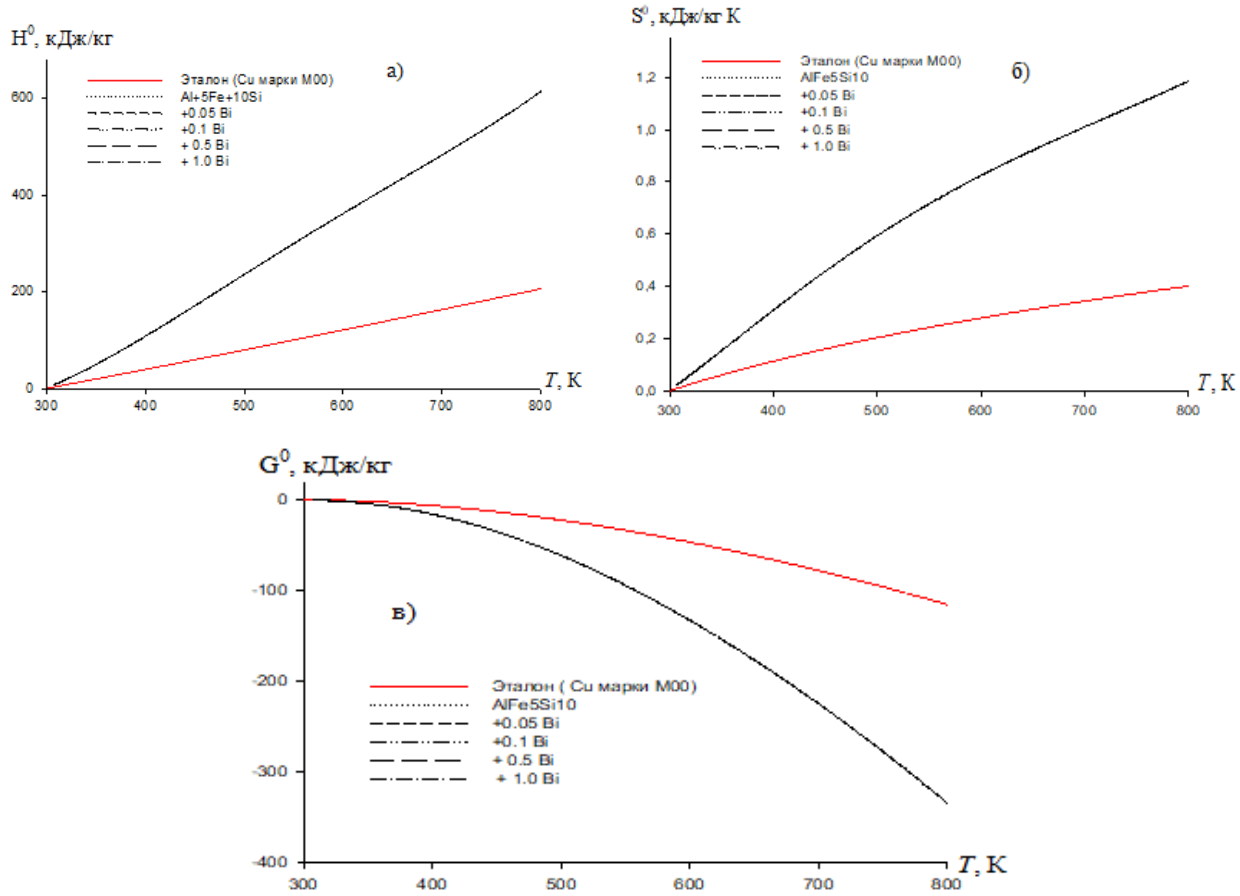


Рисунок 2.10. - Температурная зависимость изменений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава AlFe5Si10 с висмутом и эталона (Cu марки M00).

2.5. Микроструктура и механические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом

На сегодняшний день темпы развития авиационной и машиностроительной промышленности предъявляют всё более высокие требования к материалам (прочностные характеристики, пластичность и т.д.), что создаёт необходимость в разработке новых материалов и технологий получения полуфабрикатов и готовых изделий, удовлетворяющих высоким техническим требованиям. Несмотря на увеличение области применения композиционных материалов и титановых сплавов, сплавы на основе алюминия остаются основным материалом в авиастроении. Это связано с их высокой удельной прочностью, сопротивлением усталости и трещиностойкостью, а так же относительно невысокой стоимостью. Для развития современной техники требуется создание новых материалов, обладающих оптимальным сочетанием различных конструкционных и функциональных свойств. В настоящее время в области материаловедения интенсивно развиваются и комплексно исследуются материалы со сверхмелким зерном [2].

На рисунке 2.11. представлены микроструктуры алюминиевого сплава Al Fe5Si10 с оловом при увеличении 10х, где х=40. Видно, что модифицирование оловом исходного сплава значительно измельчает включение двойных эвтектик α+Al-Si, α-Al-Al_3Fe и тройной эвтектики α-Al+Si+$FeSiAl_5$ (рисунок 2.11 б,в,г). Более высокое содержание олова (0,5-1,0 мас.%) (рисунок 2.11 д,е) не особенно влияет на измельчение микроструктуры алюминиевого сплава Al Fe5Si10.

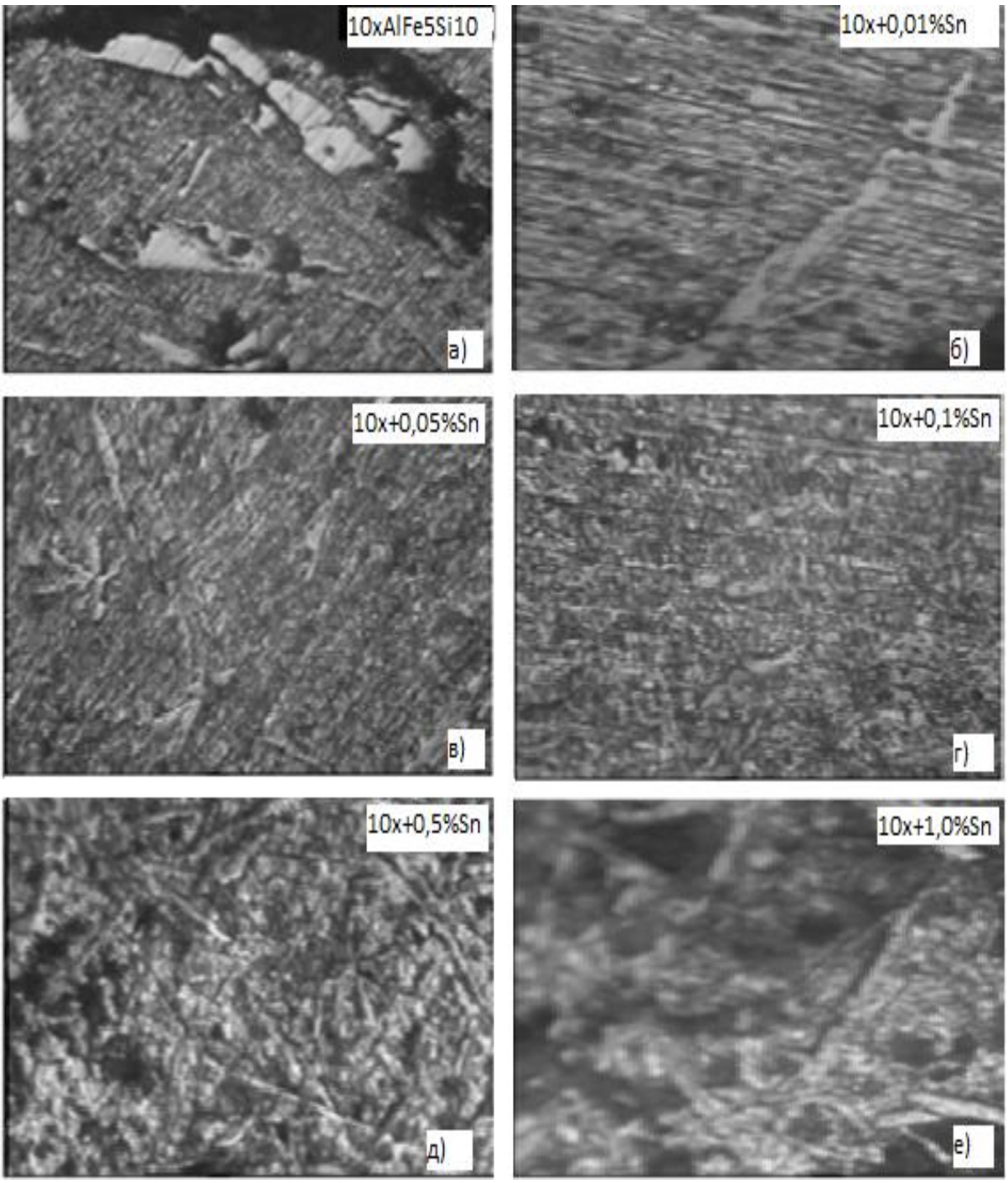


Рисунок 2.11 – Микроструктуры (х40) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом

Как известно, модификацией свинцом двойной и тройной эвтектик в структуре сплава AlFe5Si10 можно значительно изменить как механические, теплофизические свойства, так и коррозионную стойкость алюминиевого сплава AlFe5Si10, что способствовало снижению теплоёмкости (рисунок 2.12).

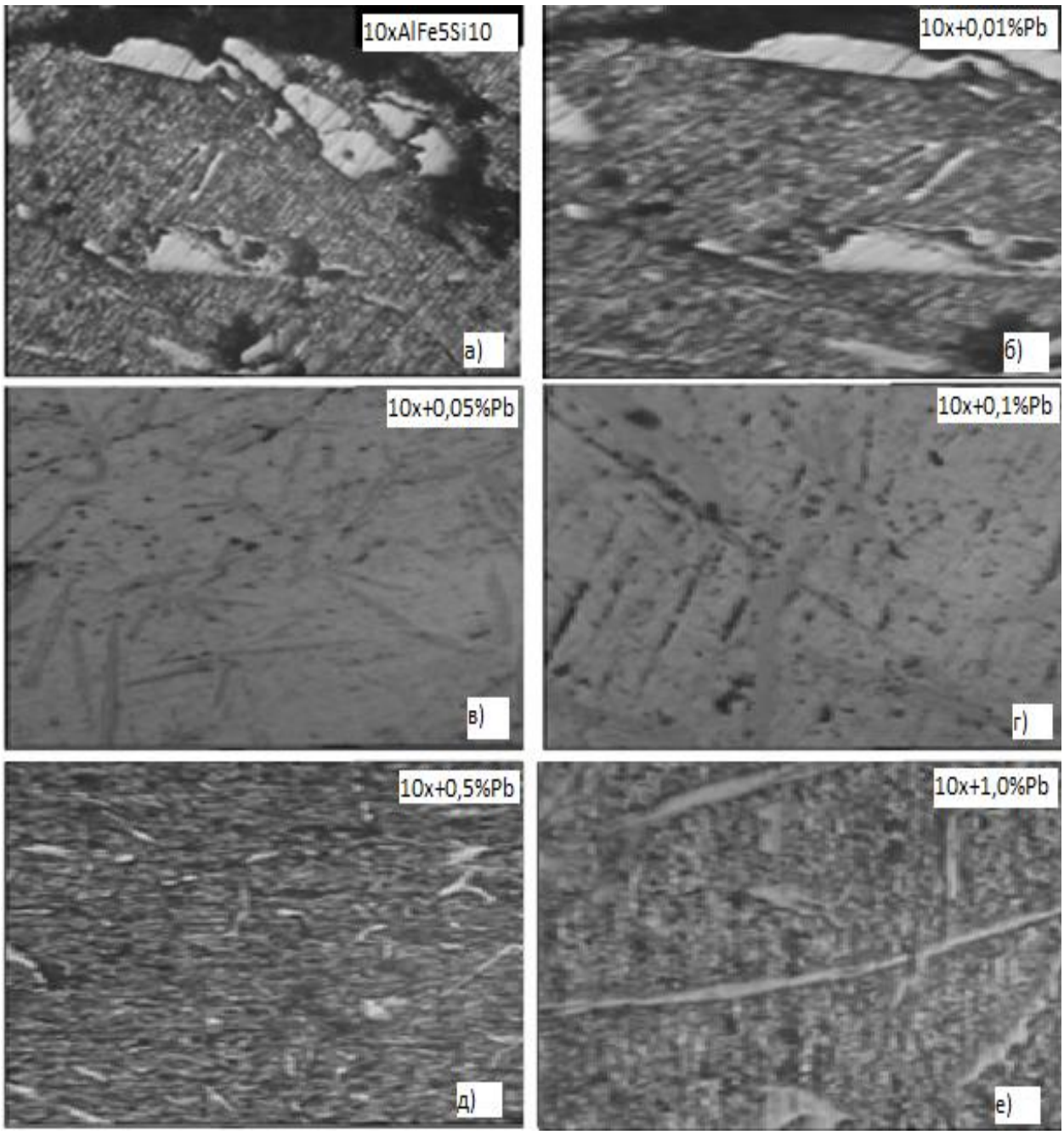


Рисунок 2.12 – Микроструктуры (х40) алюминиевого сплава Al Fe5Si10 со свинцом

На рисунке 2.13 представлены микроструктуры алюминиевого сплава Al Fe5Si10 с висмутом. Видно, что зарождение новых зерен при кристаллизации происходит в участках с наибольшей плотностью дислокаций, обычно на границах деформированных зерен. Первичная кристаллизация заканчивается при полном замещении новыми зернами всего объема деформированного металла.

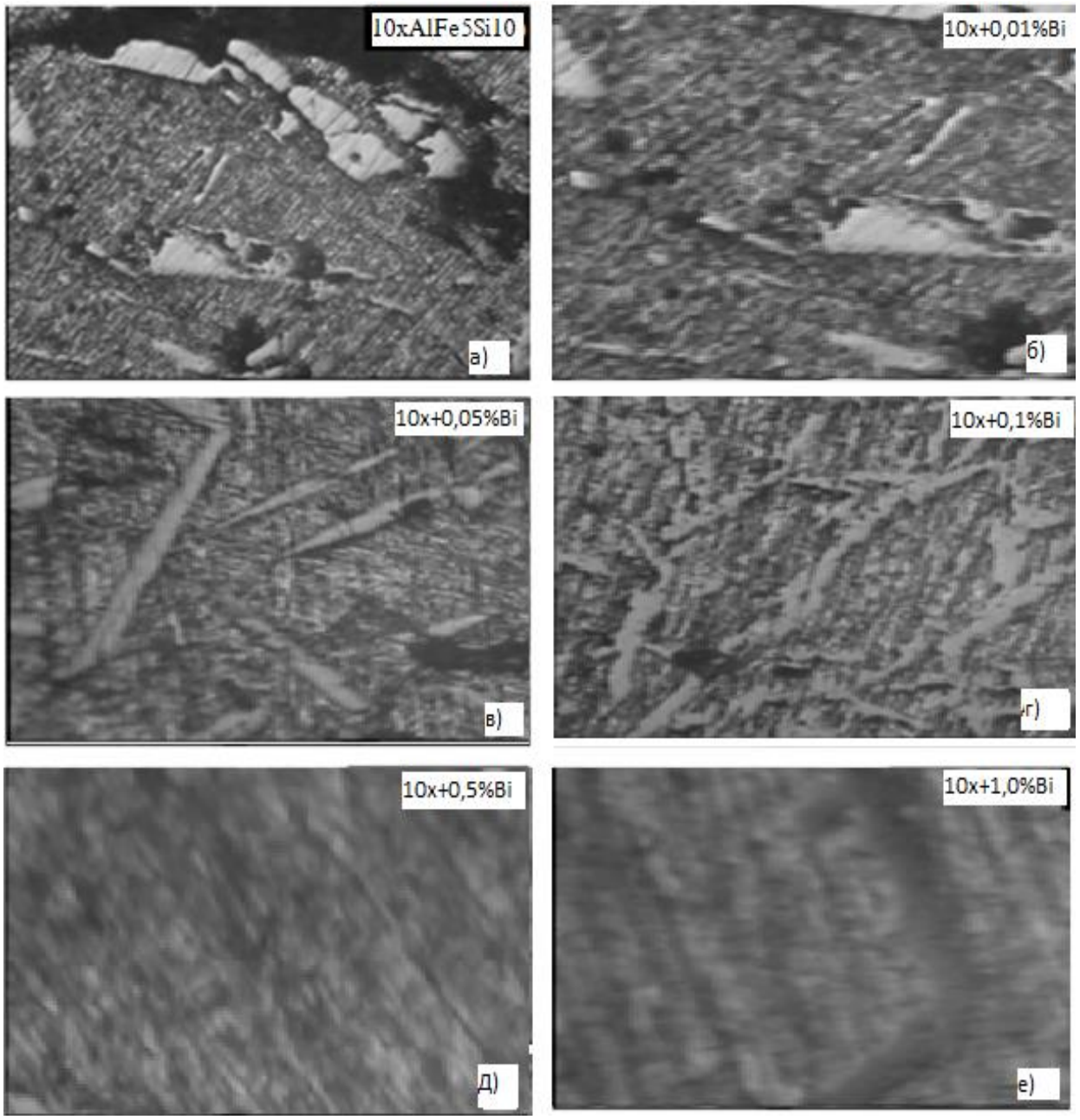


Рисунок 2.13 – Микроструктуры (х40) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом

Олово, свинец и висмут, как модифицирующие компоненты сильно измельчают микроструктуру всех фаз, составляющих основу сплавов. Микроструктуры сплавов показывают, что добавки Sn, Pb и Bi значительно измельчают микроструктуру исходного сплава АЖ5К10, т.е. происходит модификация не только двойной эвтектик α-Al-Si, α-Al-Al_3 Fe и тройной эвтектики α-Al+Si+$FeSiAl_5$, но также изменяется характер (форма)

кристаллизации тройных интерметаллидов $Fe_2SiAl_8(\alpha)$, $FeSiAl_5(\beta)$. Механизм влияния Sn, Pb и Bi на модифицирование микроструктуры сплава AlFe5Si10 объясняется их поверхностно-активным действием. Являясь поверхностно-активными легирующих компонентами, указанные элементы изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствуют, либо способствуют образованию кристаллизующейся фазы.

Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их теплофизические свойства и коррозионную стойкость. Результаты исследование показывают, что с увеличением концентрации Sn, Pb и Bi теплоемкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшаются. Сплав AlFe5Si10 является модельным и при его легировании Sn, Pb, Bi и другими металлами можно существенно улучшить его эксплуатационные свойства.

Механические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. К основным механическим свойствам конструкционных материалов и сплавов, определяющим работоспособность и область их применения, относят: твердость, прочность, упругость, пластичность, вязкость, выносливость.

Из всех видов механических испытаний твердость материала как сопротивление вдавливанию определяется чаще всего и практически для любых материалов. Это объясняется тем, что испытание на твердость не приводит к разрушению изделий, не ограничивает величину детали или изделия, отличается простотой, а также портативностью применяемых приборов. При определении твердости существуют разные методы воздействия твердого тела на поверхность испытуемого материала: метод вдавливания, метод царапанья, упругой отдачи. Поскольку более распространен метод вдавливания, приведем важнейшие способы определения твердости этим способом.

Испытание на твердость по Бринелю проводится путем вдавливания стального закаленного шарика диаметром 10 мм, 5 мм или 2,5 мм под действием нагрузки. После снятия нагрузки на поверхности остается отпечаток, который измеряют с использованием особой лупы с делениями. Твердость определяется по формуле:

$$HB = \frac{P}{S} = \frac{2P}{\pi \cdot D\ (D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \frac{кгс}{мм^2} \qquad (2.16)$$

где Р– усилие, действующее на шарик, кг; S- площадь поверхности отпечатка,мм; D- диаметр шарика, мм.; d – диаметра отпечатка, мм; НВ– твердость по Бринелю.

Если использование метода Бринеля ограничено средней твердостью (до 450 НВ), то метод Роквелла позволяет измерить твердость до 1000 НВ, что намного расширяет круг испытуемых материалов и делает этот метод более универсальным.

При измерении твердости по методу Роквелла в поверхность испытуемого образца вдавливается алмазный (или победитовый) конусс углом при вершине 120° или стальной закаленный шарик диаметром 1,59 мм под действием двух последовательно прикладываемых нагру-зок – предварительной (10 кгс) и общей 60, 100 или 150 кгс. Точнее говоря, о твердости по методу Роквелла судят по разности глубин вдавливания под действием общей и предварительной нагрузок. Для численной характеристики твердости введена условная цифровая шкала с цифрами, нанесенными в порядке, обратном движению стрелки в момент приложения нагрузки. При этом внедрение индентора на 0,002 мм (2 мкм) соответствует перемещению стрелки на одно деление шкалы. Число твердости по Роквеллу есть некоторое число, которое обозначают буквами HR с указанием шкалы А, В или С. Таким образом, твердость по Роквеллу обозначается HRA, HRB или HRC [111].

В зависимости от шкалы число твердости связано с глубиной внедрения конуса или шарика по следующими формулами:

– для шкалы С: $HRC = 100 - \frac{H - h}{0.002}$, (2.17)

– для шкалы В: $HRB = 130 - \frac{H - h}{0.002}$, (2.18)

где Н– глубина внедрения индентора под действием общей нагрузки, мм; h– глубина внедрения индентора под действием предвари-тельной нагрузки, мм.

Поскольку 100 и 130 – это число делений шкал С и В соответственно, а разность Н–h представляет собой глубину вдавливания индентора под действием основной нагрузки (глубина вдавливания под действием общей нагрузки минус глубина под действием пред-варительной нагрузки), то частное от деления этой разности на 0,002 мм – это не что иное, как число делений, которые пройдет стрелка при внедрении индентора под действием основной нагрузки, и тогда число твердости, например, HRC – это число делений шкалы, не пройденных стрелкой при испытании [112].

Обработка экспериментальных результатов позволила определить зависимость между твердостью по Бринелю и пределом прочности для сырых незакаленных сплавов. Эта зависимость описывается простым уравнением:

$$\sigma_в = k \cdot HB \qquad (2.19)$$

Значения коэффициентов «k» для алюминиевых литейных сплавов равно 0,25.

Для выполнения эксперимента мы получали образцы указанных сплавов для измерения твердости по Бринелю и Роквеллу. По результатам измерения твердости и значения коэффициента «k» оценили прочность сплавов. Результаты сведены в таблице 2.13. Из таблицы видно, что добавки Sn, Pb и Bi значительно измельчает структуры исходного сплава. При увеличении концентрации легирующих добавок до 1,0 мас. % твердости сплавов незначительно уменьшается. Среди изученных легирующих элементов наибольшее положительное воздействие оказывают добавки свинца. Исходя из

этих результатов, следует, что повышение концентрации указанными элементами можно считать нецелесообразным. А также с увеличением количества добавок Sn, Pb и Bi снижается прочность исходного сплава, что свидетельствует об изменении его микроструктуры.

Таблица 2.13.

Твердость и расчетной прочности алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом.

№ п/н	Материал образца	Твердость			Прочность, МПа
		HRA	HRC	HB	
1	Al	63,30	25,0	250,00	625
2	AlFe5Si10	75,06	48,0	460,92	1152,3
3	AlFe5Si10+0,01Sn	74,40	47,0	451,00	1127,5
4	AlFe5Si10+0,05Sn	73,78	46,3	442,09	1105,2
5	AlFe5Si10+0,1Sn	72,43	43,7	414,02	1035,1
6	AlFe5Si10+0,5Sn	71,50	41,9	393,0	982,5
7	AlFe5Si10+1,0 Sn	70,62	40,6	379,06	947,6
8	AlFe5Si10+0,01Pb	74,90	47,9	460,00	1150
9	AlFe5Si10+0,05Pb	74,04	46,7	446,04	1115,1
10	AlFe5Si10+0,1Pb	73,64	45,8	437,04	1092,6
11	AlFe5Si10+0,5Pb	70,30	39,9	370,00	925
12	AlFe5Si10+1,0 Pb	69,80	38,9	361,00	902,5
13	AlFe5Si10+0,01Bi	74,54	47,5	456,65	1141,6
14	AlFe5Si10+0,05Bi	73,94	46,4	443,04	1107,6
15	AlFe5Si10+0,1Bi	73,20	44,9	426,00	1065
16	AlFe5Si10+0,5Bi	70,20	39,6	368,00	920
17	AlFe5Si10+1,0Bi	68,81	37,3	344,07	820,2

В микроструктуре выше указанных сплавов обычно находят фазы $FeAl_3$, Fe_3SiAl или $Fe_2Si_2Al_9$. Это связано с тем, что железо и кремний имеют низкую растворимость в алюминии и являются примесными элементами. Поэтому в этом металле с помощью травления 0,5 %-ным раствором плавиковой кислоты легко выявляют их. Проведенное исследование показало, что увеличение содержания Sn, Pb и Bi в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 от 0,05 до 1,0 % приводит к снижению прочности сплава. Изменения твердости сплава при колебаниях содержания Sn, Pb и Bi не отмечалось.

2.6. Заключение по второй главе

Результаты, приведённые во второй главе показывают, что важнейшими физическими характеристиками для сплавов являются их теплофизические и термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Данные характеристики определяют поведение сплавов, их закономерности под воздействием внешней среды, в частности исследуемые нами данные параметры в образцах алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного Sn, Pb и Bi. Кроме того, сам исходный сплав также являлся сложным тройным сплавом. В данном подразделе мы в качестве сравнения обобщили величины теплоёмкости и термодинамические характеристики для алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного Sn, Pb и Bi. В качестве сравнения выбран сплав с содержанием Sn, Pb и Bi, составившие 1.0 мас.% (таблицы 2.14 и 2.15).

Показано, что с ростом температуры величины теплоёмкости указанных образцов сплавов также растут (таблица 2.14), однако в ряду Sn → Pb → Bi данный показатель снижается и, соответственно, самые высокие величины теплоёмкости были отмечены в образцах с оловом, а самые низкие – в образцах с висмутом.

Таблица 2.14

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1.0мас.% оловом, свинцом, висмутом и эталона (Cu марки М00)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	T, K					
	300	400	500	600	700	800
0,0	848,81	1225,91	1288,21	1223,51	1219,61	1464,31
1,0%Sn	848,54	1225,24	1287,14	1222,04	1217,74	1462,04
1,0%Pb	847,53	1224,43	1286,53	1221,63	1217,53	1462,03
1,0%Bi	847,48	1224,38	1286,48	1221,58	1217,48	1461,98
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55

Результат проведенных исследований зависимостей показателей термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) показывает, что для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi энтальпия и энтропия увеличиваются с ростом температуры, а энергия Гиббса - снижается, кроме того, в ряду Sn → Pb → Bi величины энтальпии и энтропии с увеличением температуры несколько снижаются, а величины энергии Гиббса, наоборот, несколько увеличиваются (таблица 2.15).

Таблица 2.15

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1,0мас.% оловом, свинцом, висмутом и эталона (Cu марки М00)

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	800 К
Сплав AlFe5Si10	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
1,0%Sn	1,560	108,655	236,116	361,851	482,552	613,687
1,0%Pb	1,558	108,562	235,951	361,635	482,304	613,428
1,0%Bi	1,560	108,556	235,940	361,619	482,283	613,4022
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
1,0%Sn	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
1,0%Pb	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
1,0%Bi	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
1,0%Sn	-0,005	-15,629	-61,324	-132,735	-224,719	-334,423
1,0%Pb	-0,005	-15,614	-61,273	-132,636	-224,565	-334,211
1,0%Bi	-0,005	-15,613	-61,270	-132,63	-224,555	-334,196
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов

Изучение твердых и жидких металлов и сплавов, кинетические процессы, протекающие в них при окислении, осуществляют в основном методом термогравиметрии [28, 113-116]. С помощью применения данного метода для металлов и сплавов получают достоверные данные о кинетических процессах, протекающих в них при окислении.

Исследование кинетических процессов при окислении металлов и твёрдых сплавов кислородом в газовой фазе представляет как научную, так и практическую значимость, так как при взаимодействии кислорода с поверхностями металлов или сплавов ухудшается качество последних, также происходит ухудшение механических свойств, происходит загрязнение металлов и сплавов оксидами, разрушающими их поверхности. Решение данных задач возможно после определения механизмов окислительных процессов и кинетических характеристик позволит получить дополнительную информацию об окислительных процессах, протекающих в металлах и сплавах [75, 117-119].

Кинетические процессы, протекающие в сплавах, изучали высокотемпературным методом, при котором образцы исследуемых сплавов непрерывно взвешиваются с целью контроля образующейся коррозии на их поверхности [75]. При использовании данного метода получают достаточно точные данные кинетических характеристик сплавов при их окислении. Данный метод имеет много преимуществ по сравнению с другими методами – это простота аппаратурного оформления и возможность использовать в окислительном процессе высокие температуры [75].

Авторы [75] для исследования высокотемпературного окисления сплавов разработали специальную установку (рисунок 3.1). Нет необходимости приводить в данной диссертационной работе полное описание установки и

принцип её действия, так как данная установка была описана во многих работах.

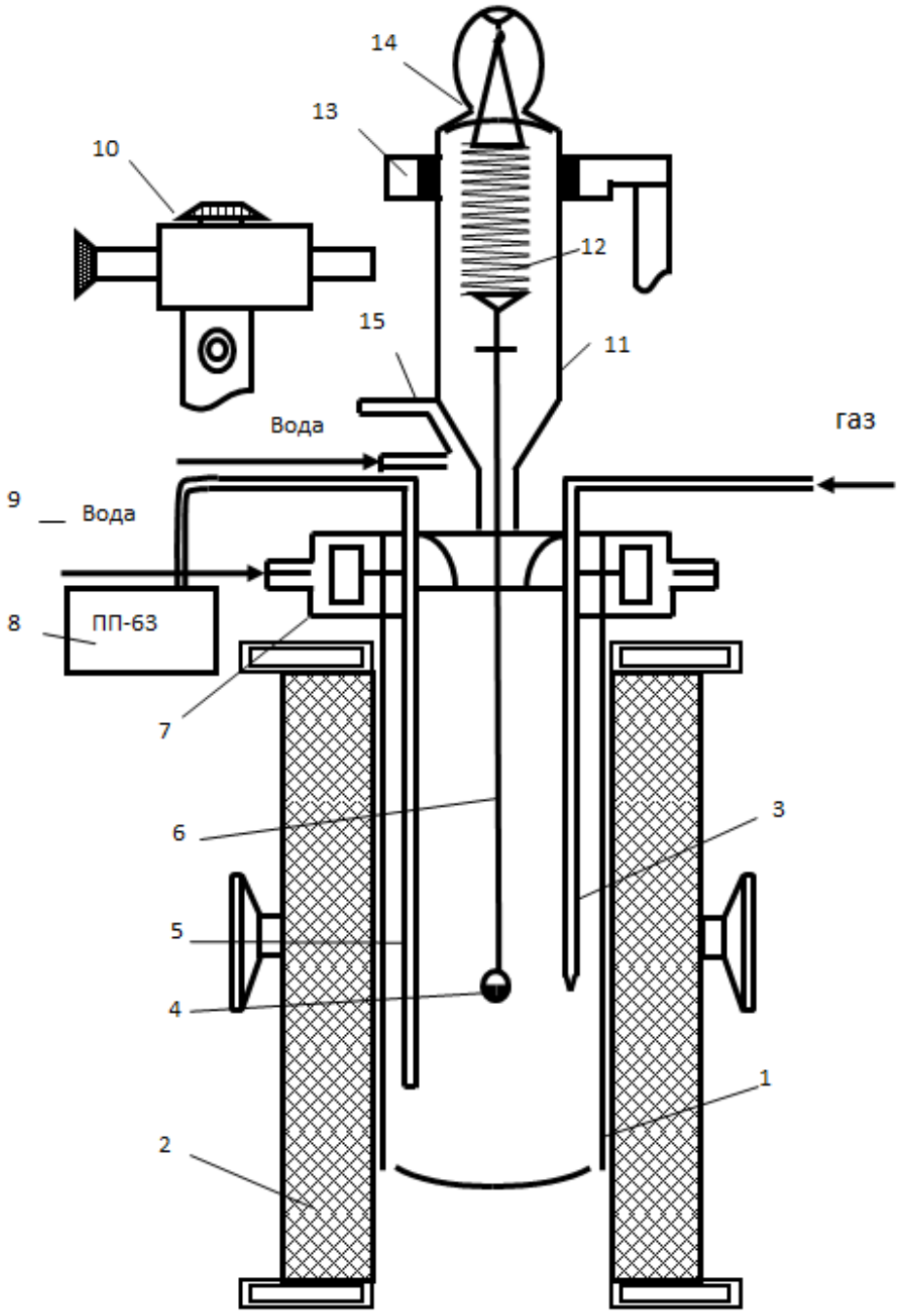


Рисунок 3.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана; 2 - чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 - платиновая нить; 7 - водоохлаждаемая крышка; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 - пружина из молибденовой проволоки; 13 - подставка; 14 - крышка; 15 - трон и холодильник

В настоящей работе кратко приведём описание действия данной установки. Изменение веса образцов фиксировали по растяжению пружины (12), которая соединена с катетометром КМ-8 (10). Температура измерялась в диапазоне от 1000 до 1200°С с отклонением не более ±2°С. Температуру процесса регистрировали потенциометром “ПП-63”.

По окончании процесса окисления система охлаждалась, и степень коррозии на поверхности образцов определялась взвешиванием. Затем оксидные плёнки снимались с поверхности образцов и их состав исследовался методом рентгенофазового анализа. Затем для каждого образца и его окислительного процесса вычисляли погрешность константы скорости окисления (K) согласно выражению:

$$K = \frac{(g/s)^2}{t}, \qquad (3.1)$$

в котором: g – масса образца, г;

s – поверхность образца, см^2;

t – время окисления, мин.

Относительная ошибка каждого из опытов рассчитывалась на основании следующего выражения:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \frac{(\Delta S)^2}{s} + \frac{\Delta t}{t}. \qquad (3.2)$$

Предварительно каждое из слагаемых выражения (3.2) было рассчитано отдельно, для определения точности взвешивания образцов использовали выражение:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9.0}100 + \frac{0.0001_{тв.}}{9.0s}100 + \frac{0.0001_{тв.}}{100} + \Delta I. \qquad (3.3)$$

Как видно из выражения (3.3), величины числителей во втором и третьем слагаемых являются одинаковыми, составляя $0.0001_{тв.}$ - это значение показывает ошибку взвешивания каждого из образцов до начала опыта и после проведения опыта. Значение Δg – определяет точность или чувствительность

пружинных весов при взвешивании на них образцов, данная величина определяется предварительной калибровкой аналитических весов с навеской и платиновой нитью (6). Одновременно в опыте определяли упругость пружины (12) и её модуль. В нашем диссертационном исследовании весы имели следующие характеристики: $d=3.8\cdot10^{2}$ м, $\omega=0.05\cdot10^{-2}$ м, W=20 витков.

Калибровку весов осуществляли согласно следующей схеме:

$$\left.\begin{matrix} m+a \\ m+a+k \end{matrix}\right\}\Delta h, \qquad (3.4)$$

$$\left.\begin{matrix} m+3a \\ m+3a+k \end{matrix}\right\}\Delta h, \qquad (3.5)$$

$$\left.\begin{matrix} m+na \\ m+na+k \end{matrix}\right\}\Delta h. \qquad (3.6)$$

в которой: K – добавка, являющаяся const, равной $0.020\cdot10^{-3}$ кг;

m – общий вес системы, кг;

Δh – растяжение пружины на основании катетометра “КМ-8”, цена деления которого равна $0.010\cdot10^{-3}$ м. В ходе эксперимента нами также была вычислена согласно выражению (3.3) погрешность (Δg/g), значение которой составило 2.9%.

Температуру процесса измеряли с точностью ±2°C, также вычислена ошибка измерения по выражению:

$$\frac{\Delta T}{T}=\frac{2\cdot100}{900}=0.22\%. \qquad (3.7)$$

Рентгенофазовый анализ продуктов окислительного процесса. После завершения окислительного процесса в образцах изучались составы фаз и продукты, полученные в результате окисления. Изучение осуществляли рентгенографическим методом. Рентгенофазовый анализ составов фаз и продуктов окисления проводили на рентгеновском дифрактометре марки ДРОН-3.0. (производство Российской Федерации).

Таким образом, для исследуемых оксидов, образующихся на поверхности сплавов, их фазовые составы определялись с помощью дифрактограмм по методикам, разработанным в [75, 120-122]. Определяя типы и размеры ячеек дифрактограмм, затем теоретически для образцов определяли их межплоскостные расстояния (d) и интенсивности фаз (J).

Сопоставляя затем экспериментальные величины (d) и (J) с их справочными теоретическими значениями, а также выявляя в пределах фаз совпадения, можно утверждать о существовании тех или иных фаз, если совпадения отсутствуют, то, соответственно, данные фазы в исследуемых образцах отсутствуют. Таким образом, необходимым условием в данном исследовании является сравнение полученных на экспериментальных дифрактограммах значений (d) и (J) с данными, представленными в литературных справочных источниках. После сравнения результатов определяли – имеется ли в исследуемом сплаве конкретная фаза или нет.

На основании результатов сравнения сделали заключение о присутствии искомой фазы.

После получения результатов и их анализа определили относительную интенсивность полученных линий на дифрактограммах. В каждой из фаз интенсивность является индивидуальной, и общая интенсивность складывается из линий каждой отдельной фазы. В случае, когда в исследуемом образце содержание фазы незначительно, то на дифрактограмме отмечается снижение интенсивности фазы или полное исчезновение линий фаз, которые являлись слабыми. Нужно отметить, что если на дифрактограммах в основном присутствуют от трёх и более интенсивных линий, то в этом случае искомая фаза в исследуемых образцах имеет место [75, 120-122].

Расчёты рентгенограмм осуществляли согласно методике, описанной в [122-124], на основании формулы Вульфа-Брэгга. Из сплавов готовили образцы порошков, используя напильник, предварительно обрабатываемый металлической щёткой, спиртом и ацетоном перед каждым из образцов. Дифрактограммы образцов снимались при температуре 6-80°С. Химический

состав каждого образца порошка определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

3.2. Влияние олова на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии

Кинетические характеристики окислительного процесса в сплаве AlFe5Si10 с содержанием Al – 85%, Fe - 5%, Si - 10% при введении в него различного содержания Sn исследовали термогравиметрическим методом в изотермических условиях, при непрерывном взвешивании образцов. Данная методика широко использовалась авторами в [123-134].

Для определения кинетических характеристик окислительного процесса алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии при введении в его состав различного содержания Sn синтезировали образцы данного сплава с содержанием Sn в диапазоне 0.05-1.0% от массы сплава AlFe5Si10. Исследование проводилось в трёх температурных режимах - 773, 823 и 873 K. Полученные результаты обобщены в таблицах 3.1 и 3.2, а также в виде графиков на рисунках 3.2-3.7.

Для полученных образцов были построены кинетические кривые окислительных процессов, которые характеризуют замедленное образование оксидных плёнок в начале окислительного процесса. На данном этапе скорости окисления образцов увеличиваются незначительно в зависимости от времени окисления и температуры. Но через 15 минут после начала окислительного процесса увеличение удельной массы образцов стабилизируется, приобретая постоянные величины. Рисунок 3.2а представляет собой линии истинной скорости окисления, которая рассчитывалась согласно формуле $K=g/s\cdot\Delta t$, при T=773 и 873 K данные величины равны, соответственно, $1.42\cdot10^{-4}$ и $1.76\cdot10^{-4}$ кг$\cdot$м$^{-2}\cdot$сек$^{-1}$. Величина энергии активации данных окислительных процессов вычислялась согласно тангенсам углов наклона прямых линий по выражению (-lgK-1/T), и оказалась равной 178,0 кДж/моль (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, в твердом состоянии

Содержание Sn в сплаве, мас,%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($К \cdot 10^4$), кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773 823 873	1,42 1,61 1,76	178,0
0,05	773 823 873	1,30 1,50 1,65	185,1
0,1	773 823 873	1,27 1,47 1,62	189,3
0,5	773 823 873	1,24 1,43 1,58	192,8
1,0	773 823 873	1,21 1,40 1,54	195,5

Как видно, рисунок 3.3 представляет собой ход кинетических кривых окислительного процесса для сплава AlFe5Si10 с содержанием Sn 0,5 и 1,0%. Окислительные процессы в этих образцах сплавов изучались в температурном режиме 773-823-873 K, величины их скоростей окисления равны при содержании 0.5% Sn - $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.43 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и $1.58 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (при 873 K), при содержании 1.0% Sn - $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.40 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и 1.54 кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (873 K). Значения энергии активации для сплавов с 0.5 и 1.0% Sn составили 192,8 и 195,5 кДж/моль, соответственно.

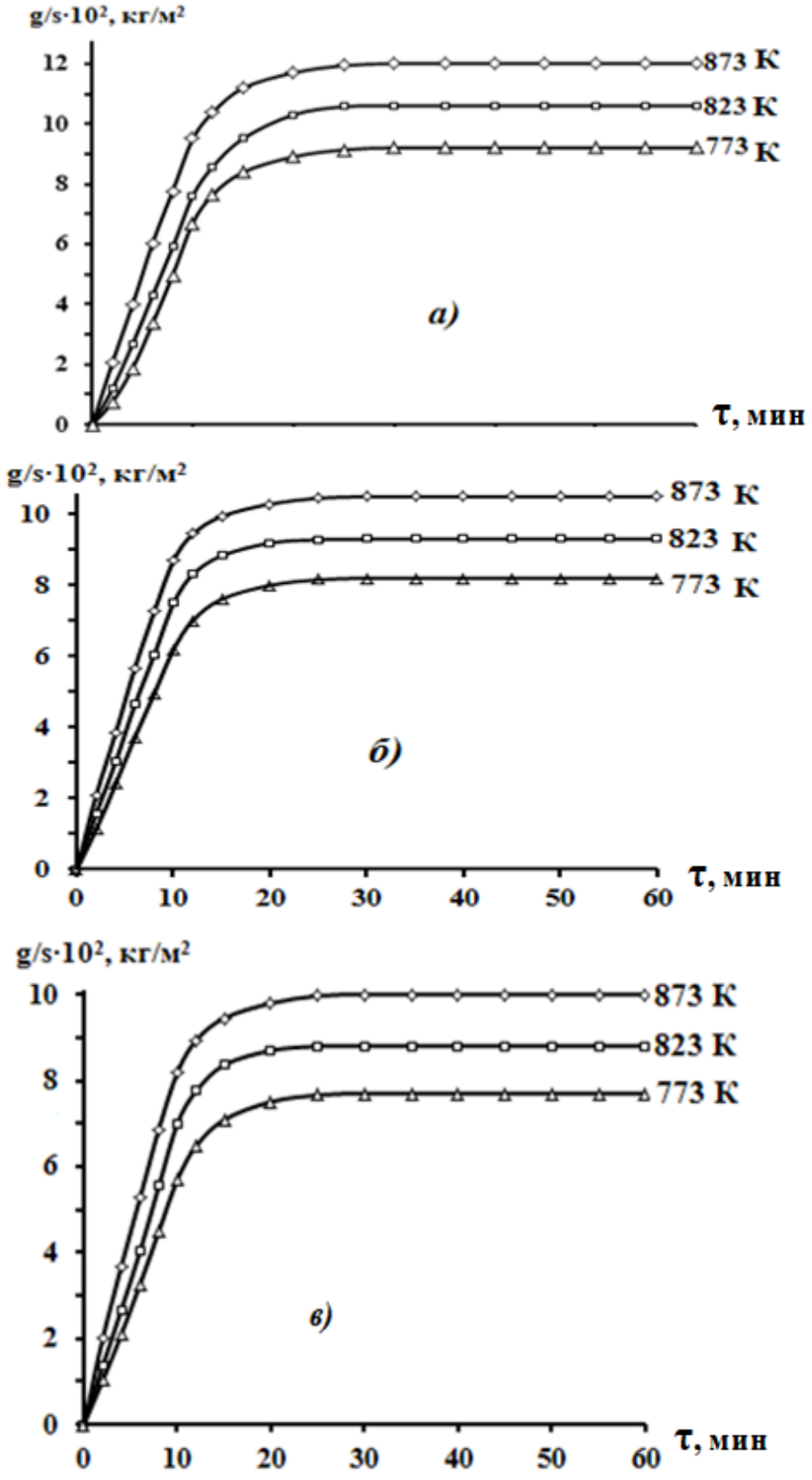


Рисунок 3.2. – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержанием 0.05 % (б) и 0.1мас% (в) олова в твердом состоянии

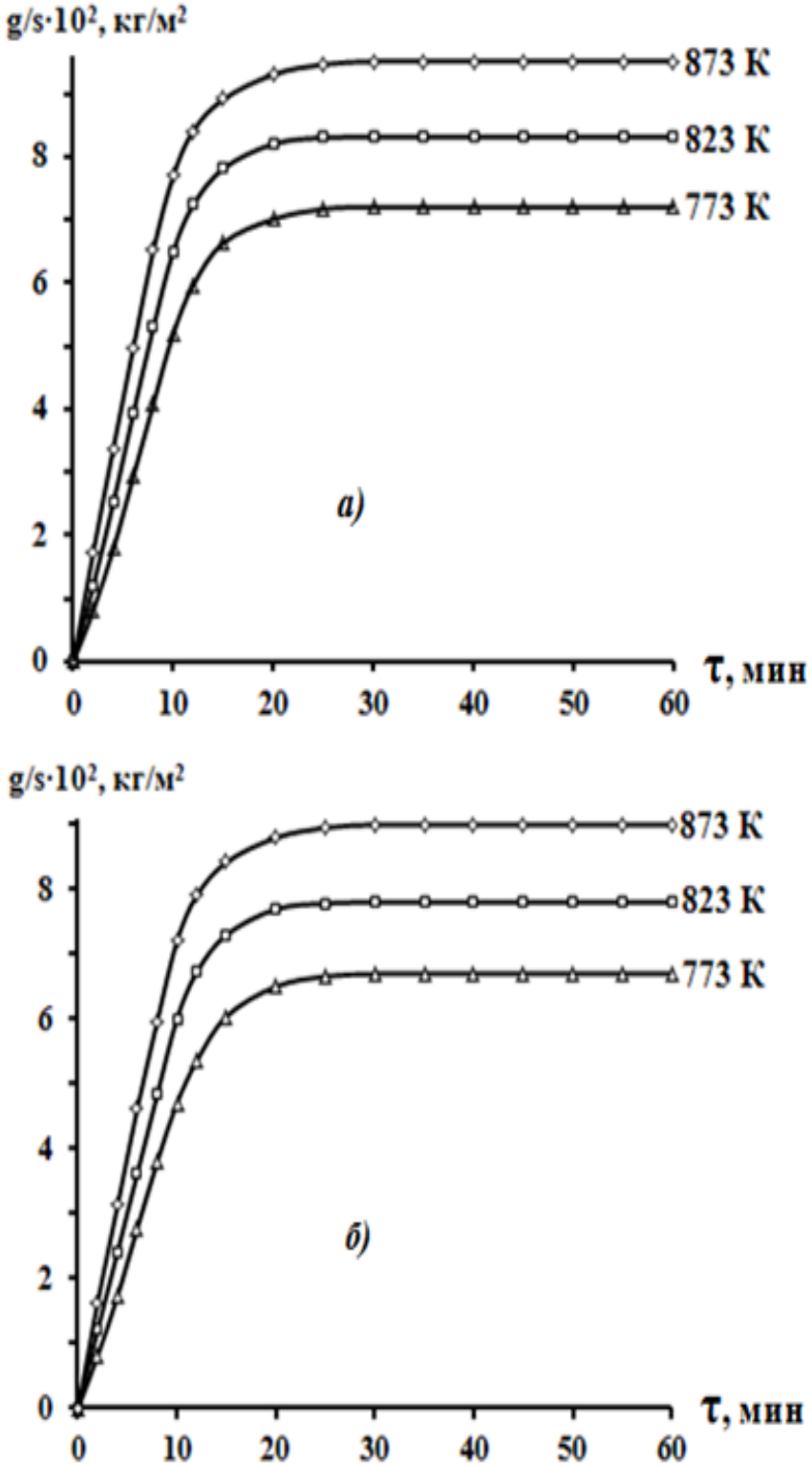


Рисунок 3.3. – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б), в твердом состоянии

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием Sn от 0.05 до 1.0% также построены их квадратичные кинетические кривые линии

процессов окисления, построение было оформлено в координатах $(g/s)^2$-t (рисунки 3.4 и 3.5). Также для каждой квадратичной кинетической кривой данных образцов рассчитаны их полиномы, которые обобщены в таблице 3.2. Поскольку данные кривые линии являются непрямыми линиями, то данный факт показывает на механизм окисления данных образцов с гиперболической зависимостью.

Таблица 3.2

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом в твердом состоянии

Добавки Sn в сплаве	T окисления, K	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0%	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4 - 0{,}6\cdot10^{-3}x^3 - 1{,}24\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}6639x$	0,988
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4 + 0{,}4\cdot10^{-3}x^3 - 3{,}14\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}99x$	0,991
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-5}x^4 + 0{,}9\cdot10^{-3}x^3 - 5{,}39\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}354x$	0,996
0.05%	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4 + 0{,}5\cdot10^{-3}x^3 - 1{,}1\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}8546x$	0,990
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-4}x^4 + 0{,}7\cdot10^{-3}x^3 - 4{,}25\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}0657x$	0,991
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-6}x^4 + 0{,}1\cdot10^{-3}x^3 - 5{,}44\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}2794x$	0,993
0.1%	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4 + 0{,}4\cdot10^{-3}x^3 - 2{,}64\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}7671x$	0,988
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4 + 0{,}6\cdot10^{-3}x^3 - 3{,}67\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}9655x$	0,989
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-6}x^4 + 0{,}9\cdot10^{-3}x^3 - 5{,}08\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}2041x$	0,994
0.5%	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4 + 0{,}3\cdot10^{-3}x^3 - 2{,}23\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}6874x$	0,986
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4 + 0{,}6\cdot10^{-3}x^3 - 3{,}46\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}9077x$	0,990
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-5}x^4 + 0{,}8\cdot10^{-3}x^3 - 4{,}68\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}1254x$	0,995
1.0%	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4 + 0{,}3\cdot10^{-3}x^3 - 2{,}03\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}6294x$	0,991
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4 + 0{,}5\cdot10^{-3}x^3 - 3{,}15\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}8391x$	0,992
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-5}x^4 + 0{,}7\cdot10^{-3}x^3 - 4{,}26\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}0434x$	0,996

Примечание: y* - удельный привес образцов (g/s);

x** - продолжительность окисления образцов.

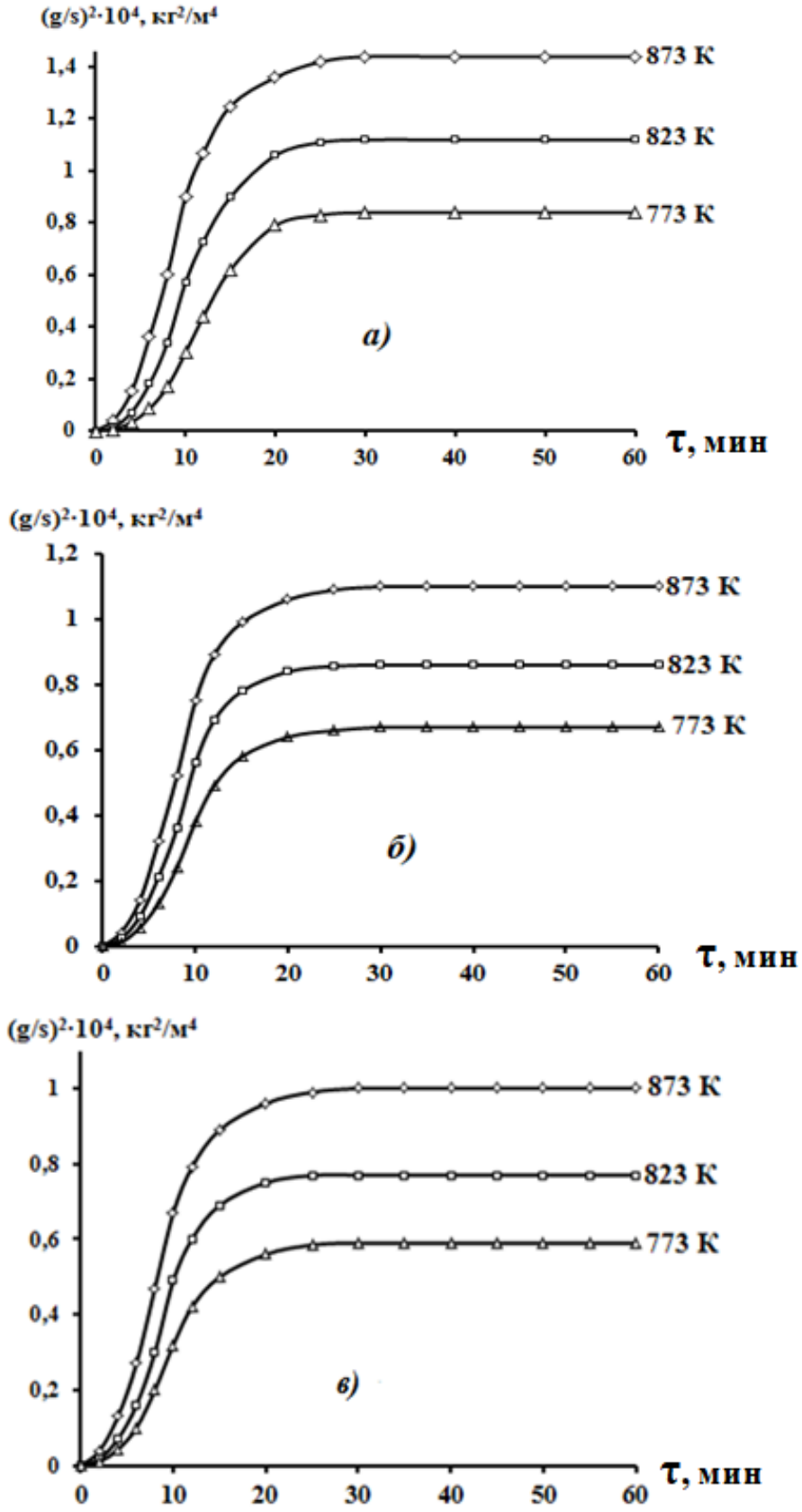


Рисунок 3.4. – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05% (б) и 0.1мас% (в) олова, в твердом состоянии

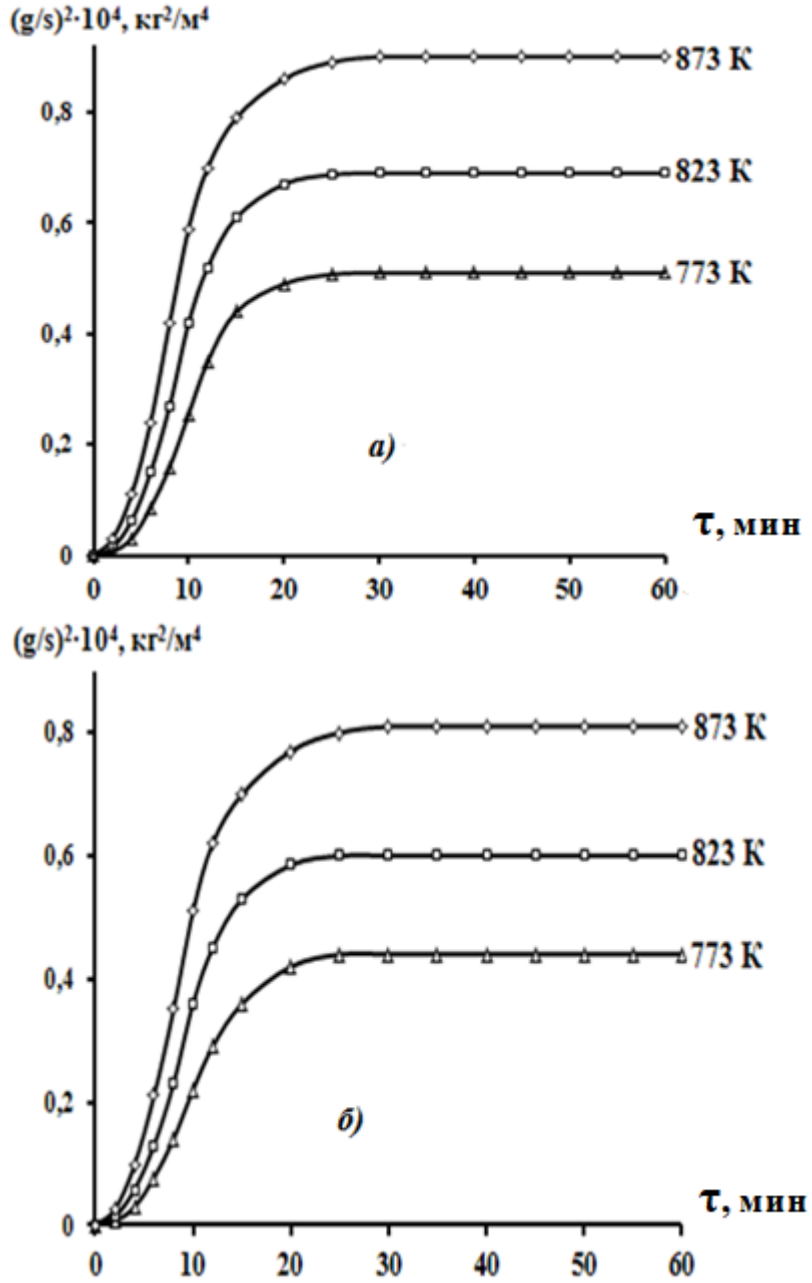


Рисунок 3.5. – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б).

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn изучены их зависимости от обратной температуры, графически изображенные на рисунке 3.6. Как видно, данные зависимости являются прямолинейными зависимостями. Также из приведённых зависимостей можно увидеть, что выше всех располагается линия зависимости исходного сплава

AlFe5Si10, а далее в порядке убывания расположены линии зависимости образцов с 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0% Sn.

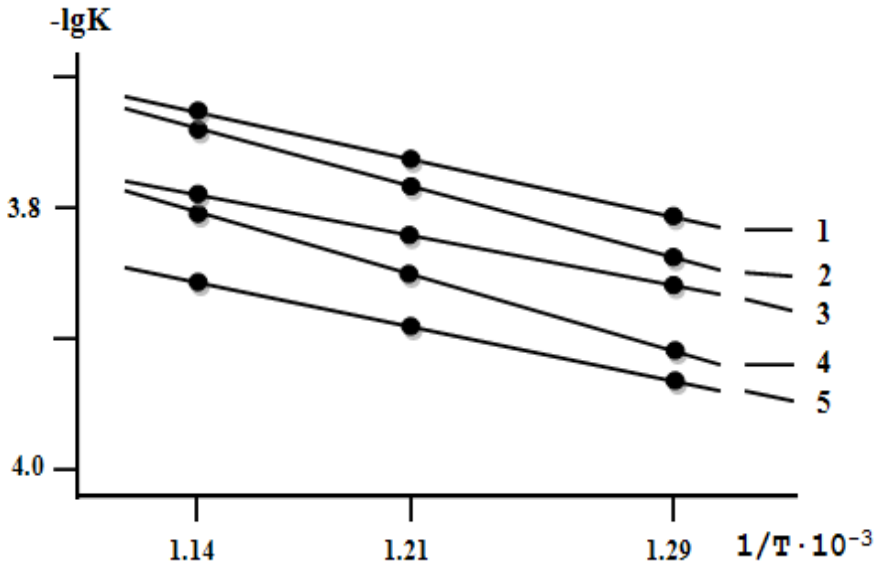


Рисунок 3.6. – Зависимость -lgK от 1/T для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Также целью данного цикла исследования было построение для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn их изохронов (рисунок 3.7). Как видно из расположения изохронов, их характеризует монотонный рост скоростей окисления при увеличении температуры окислительного процесса, причём при выдержке 10 минут и 20 минут в окислительной атмосфере данная монотонная зависимость сохраняется. Данная закономерность в исследованном диапазоне температур проявляется достаточно чётко, что характеризуется ростом значений энергии активации рассматриваемых образцов при увеличении в них содержания Sn (рисунок 3.7).

Известным фактом является то, что в окислительных процессах металлов и сплавов при высоких температурах на их поверхностях образуется слой окалины или оксидной защитной плёнки. Именно данные плёнки, образованные на поверхностях металлов или сплавов, определяют механизмы, согласно которым протекают окислительные процессы. Также на протекание окислительных процессов оказывает влияние плотность защитной плёнки.

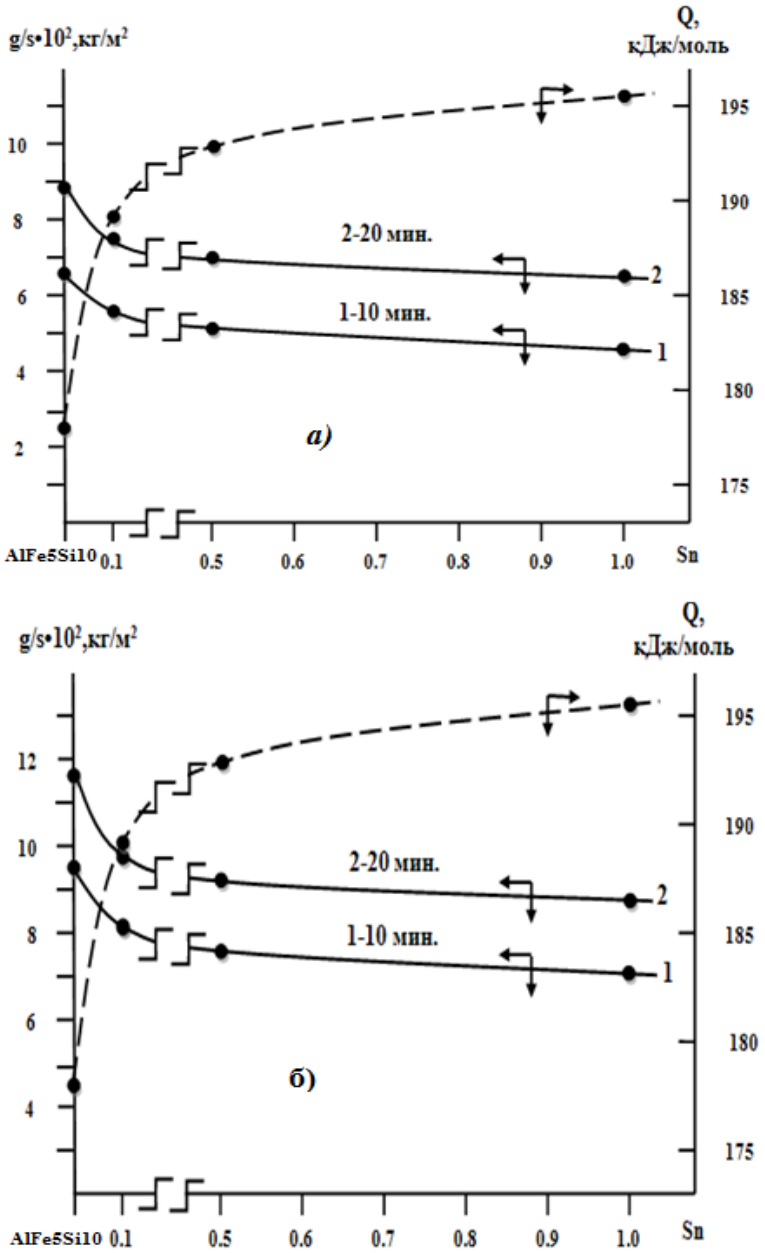


Рисунок 3.7. – Изохроны окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом при 773 К (а) и 873К (б)

Плотная оксидная плёнка является барьером, который отделяет поверхность металла или сплава от газообразного кислорода. Если на поверхности металла или сплава находится значительное количество кислорода, скорость окисления при высоких температурах определяется диффузионным процессом через слой оксидной плёнки. Защитные свойства зависят от толщины плёнки, чем толще защитная плёнка, тем сильнее проявляются защитные свойства металла или сплава, данная зависимость

является ценной характеристикой окисления металлов и сплавов, а также определяющим фактором с практической точки зрения.

Соответственно, можно заключить, что введение Sn снижает скорости окисления образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов от 178,0 до 195.5 кДж/моль. Причём порядок каждого из этих окислительных процессов равен величине 10^{-4} кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$.

Для изучения состава продуктов окисления образцов сплавов AlFe5Si10 в зависимости от содержания в них олова использован метод рентгенофазового анализа. Для примера приведём дифрактограммы продуктов окисления в образце сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0% Sn. (рисунок 3.8). На основании рентгенограммы можно заключить, что основными продуктами окисления в данном образце являются: $Al_{4.5}FeSi$; $Fe_3Al_2Si_4$; $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$; SnO; $Fe_{2.8}Sn_2O_4$; $Fe_{0.5}SiO_4$; $Si_{11.96}Al_{0.04}O_{24}$.

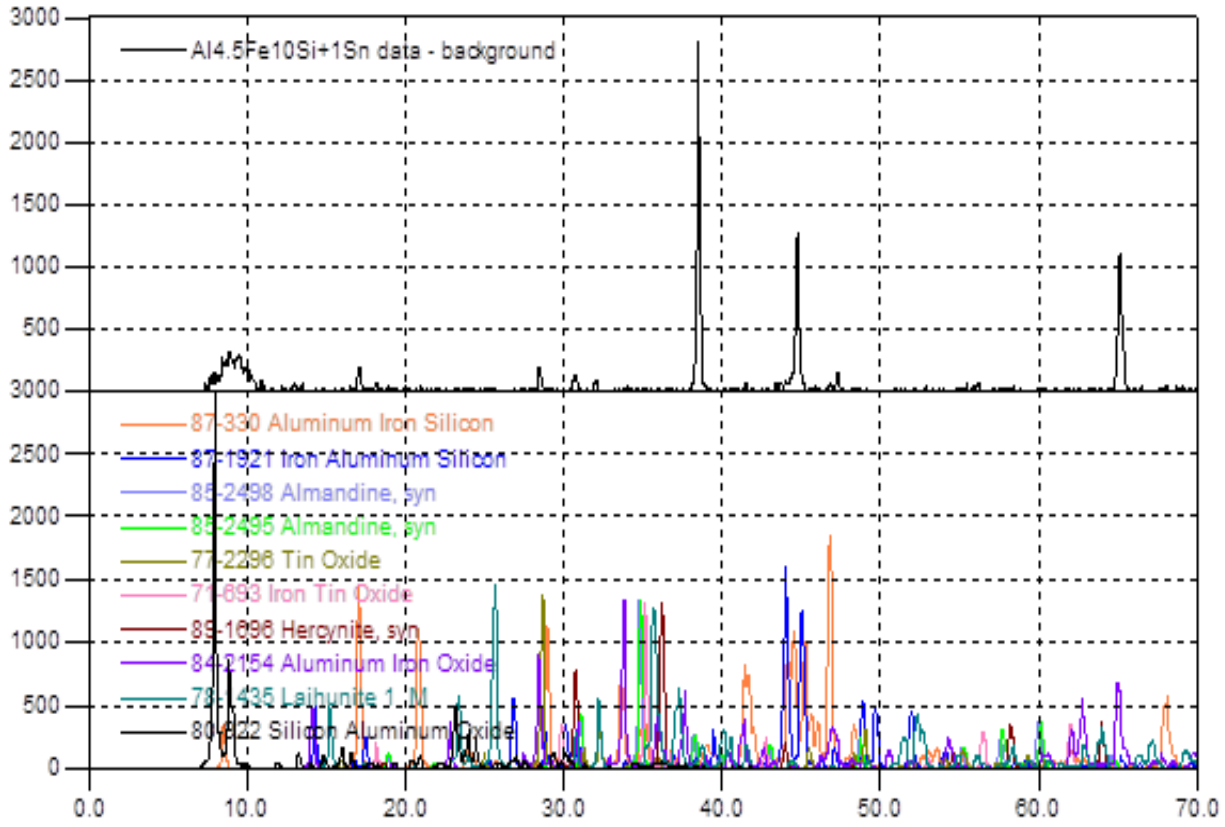


Рисунок 3.8. – Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного 1.0 мас. % олова.

3.3. Влияние свинца на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии

Одна из задач нашего исследования заключалась в изучении влияния различного содержания **Pb** на кинетические характеристики окислительного процесса алюминиевого сплава AlFe5Si10.

Исследование проводили термогравиметрическим методом в изотермических условиях при непрерывном взвешивании образцов, поскольку в течение времени в температурном диапазоне 773-823-873 K происходил непрерывный рост защитных оксидных плёнок на поверхности испытуемых образцов. Для каждого образца были вычислены скорости окисления (согласно выражению $K=g/s\cdot\Delta t$), а также их энергии активации. Был исследован алюминиевый сплав AlFe5Si10 с содержанием Pb в пределах 0.5-0.1-0.5-1.0%. Полученные результаты обобщены в таблице 3.3, а также в виде графиков на рисунках 3.9 и 3.10.

Для полученных образцов были построены кинетические кривые окислительных процессов, которые характеризуют замедленное образование оксидных плёнок в начале окислительного процесса. На данном этапе скорости окисления образцов в пределах 5-10 минут увеличиваются значительно от времени окисления и температуры, что можно объяснить недостаточностью сформированности защитной плёнки. Но через 15-20 минут после начала окислительного процесса увеличение удельной массы образцов стабилизируется, приобретая постоянные величины.

Рисунок 3.9а представляет собой линии истинной скорости окисления, которая рассчитывалась согласно формуле $K=g/s\cdot\Delta t$, при T=773, 823 и 873 K. Величины энергии активации были равны 182.0, 184.9, 188.2 и 192.5 кДж/моль, соответственно для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием Pb в пределах 0.5-0.1-0.5-1.0%, соответственно (таблица 3.3). Как видно из хода кинетических кривых, до 10 минут они значительно увеличиваются, затем окислительные процессы замедляются, и линии приобретают почти

горизонтальный вид. Отмечена зависимость, согласно которой рост оксидных плёнок увеличивается при увеличении температуры окислительного процесса.

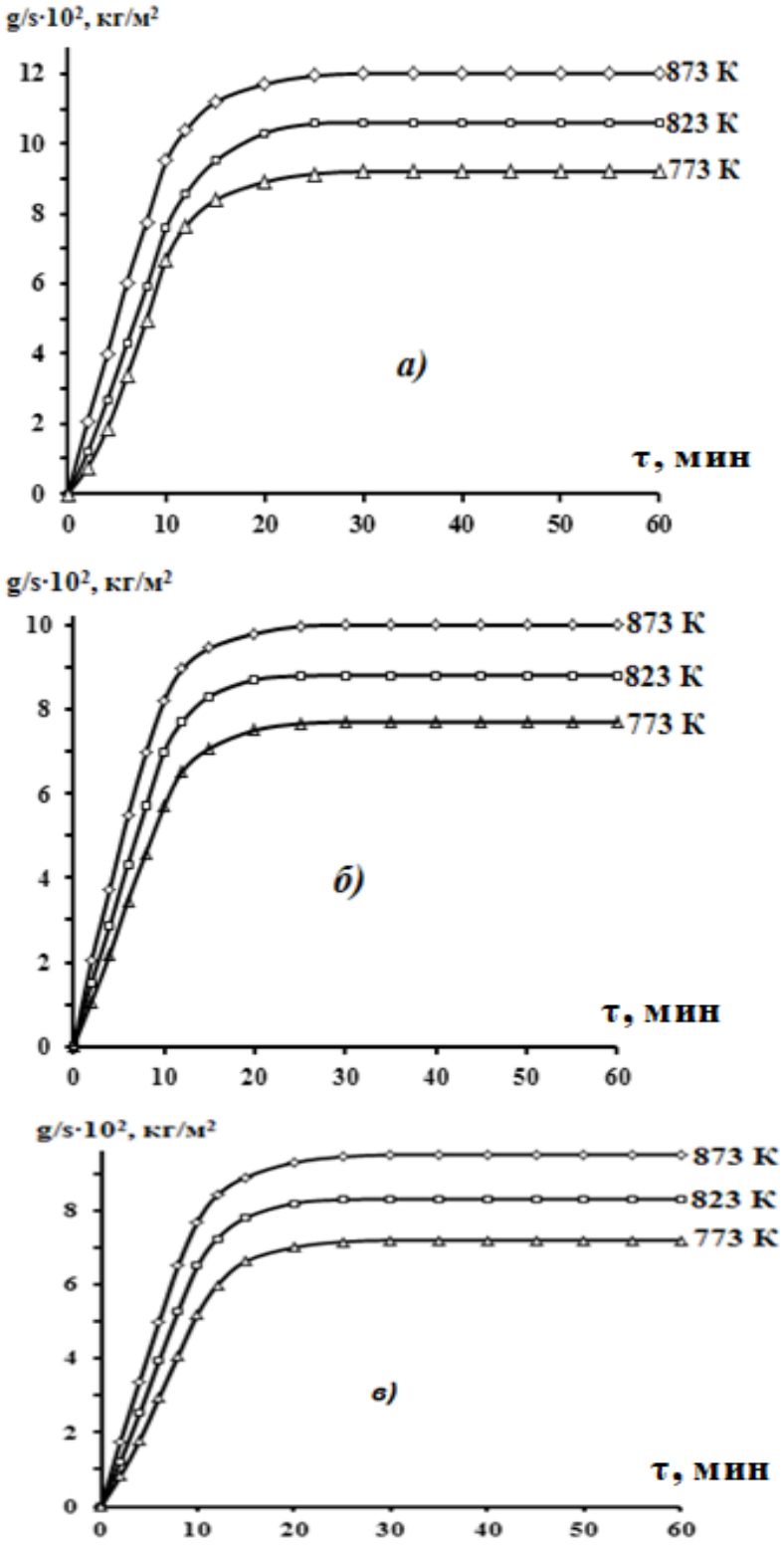


Рисунок 3.9. – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05 %(б) и 0.1мас% (в) свинца

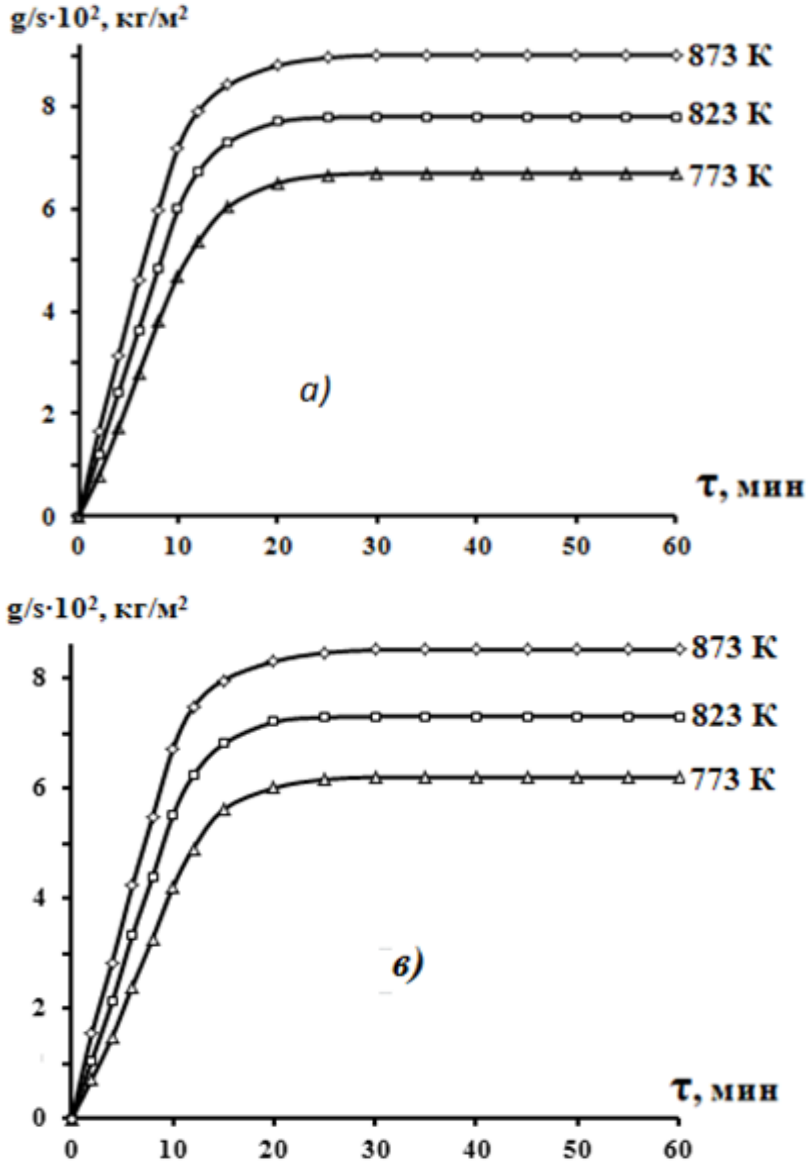


Рисунок 3.10. – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б)

Как видно, рисунок 3.10 представляет собой ход кинетических кривых окислительного процесса для сплава AlFe5Si10 с содержанием Pb 0,5 и 1,0%. Окислительные процессы в этих образцах сплавов изучались в температурном режиме 773-823-873 K, и величины их скоростей окисления равны при содержании 0.5% Pb - $1{,}34 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.54 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и 1.69 кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (при 873 K), при содержании 1.0% Pb - $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.45 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и 1.60 кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (873 K). Значения энергии активации для сплавов с 0.5 и 1.0% Pb составили 182.0 и 192.5 кДж/моль, соответственно.

На основании данных, приведённых в таблице 3.3, можно сделать заключение, что в ряду концентрации Pb 0.05 → 0.5 → 0.1 → 1.0% скорости окисления рассмотренных сплавов снижаются, а значения энергии активации, соответственно, увеличиваются.

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом, в твёрдом состоянии

Содержание Pb в сплаве, мас,%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	773 823 873	1,42 1,61 1,76	178,0
0,05	773 823 873	1,34 1,54 1,69	182,0
0,1	773 823 873	1,31 1,51 1,66	184,9
0,5	773 823 873	1,28 1,48 1,63	188,2
1,0	773 823 873	1,25 1,45 1,60	192,5

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием Pb от 0.05 до 1.0% также построены их квадратичные кинетические кривые линии их окислительных процессов, построение было оформлено в координатах $(g/s)^2$-t (рисунки 3.11 и 3.12). Также для каждой квадратичной кинетической кривой

данных образцов рассчитаны их полиномы, которые обобщены в таблице 3.4. Поскольку данные кривые линии являются непрямыми линиями, то данный факт показывает на механизм окисления данных образцов с гиперболической зависимостью.

Таблица 3.4

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом, в твердом состоянии

Добавки Pb в сплаве	T окисления, K	Полиномы квадратичных кинетических кривых окислительных процессов в сплавах	Коэффициент регрессии, R
0.0%	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 - 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 1{,}24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6639x$	0,988
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}14 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}99x$	0,991
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5{,}39 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}354x$	0,996
0.05%	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}81 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}7873x$	0,991
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0{,}7 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}92 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}9938x$	0,993
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0{,}9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5{,}22 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}2217x$	0,996
0.1%	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0{,}3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6876x$	0,986
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}46 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}9077x$	0,990
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4{,}68 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}1254x$	0,995
0.5%	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0{,}3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6288x$	0,990
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0{,}5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}15 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}8391x$	0,992
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4{,}26 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}0434x$	0,995
1.0%	773	$y = -0{,}7 \cdot 10^{-6}x^4 + 0{,}2 \cdot 10^{-3}x^3 - 1{,}16 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}5485x$	0,988
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}7594x$	0,990
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}83 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}9618x$	0,994
Примечание: y* - удельный привес образцов (g/s); x** - время продолжительности окисления образцов.			

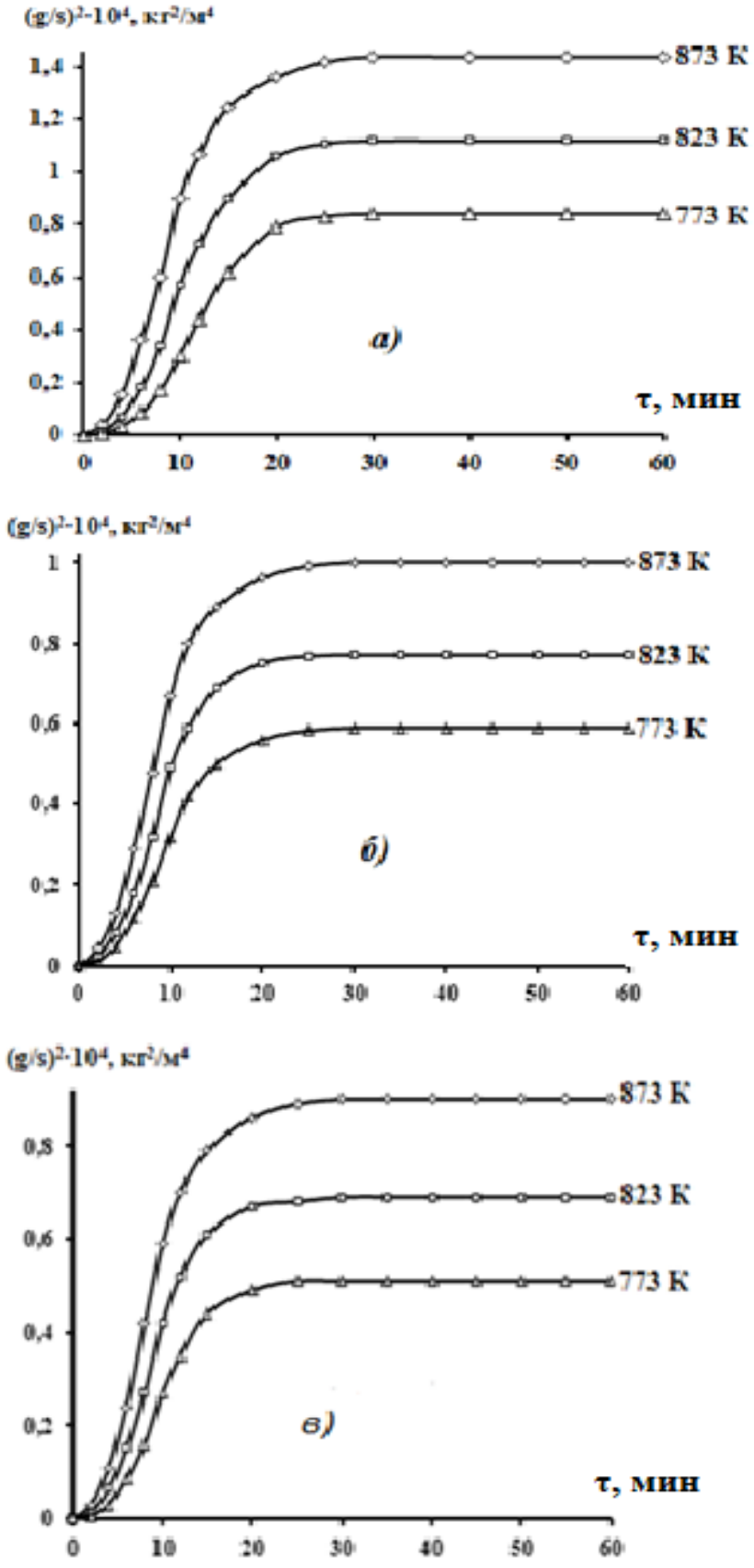


Рисунок 3.11. – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05(б) и 0.1мас.% (в) свинца

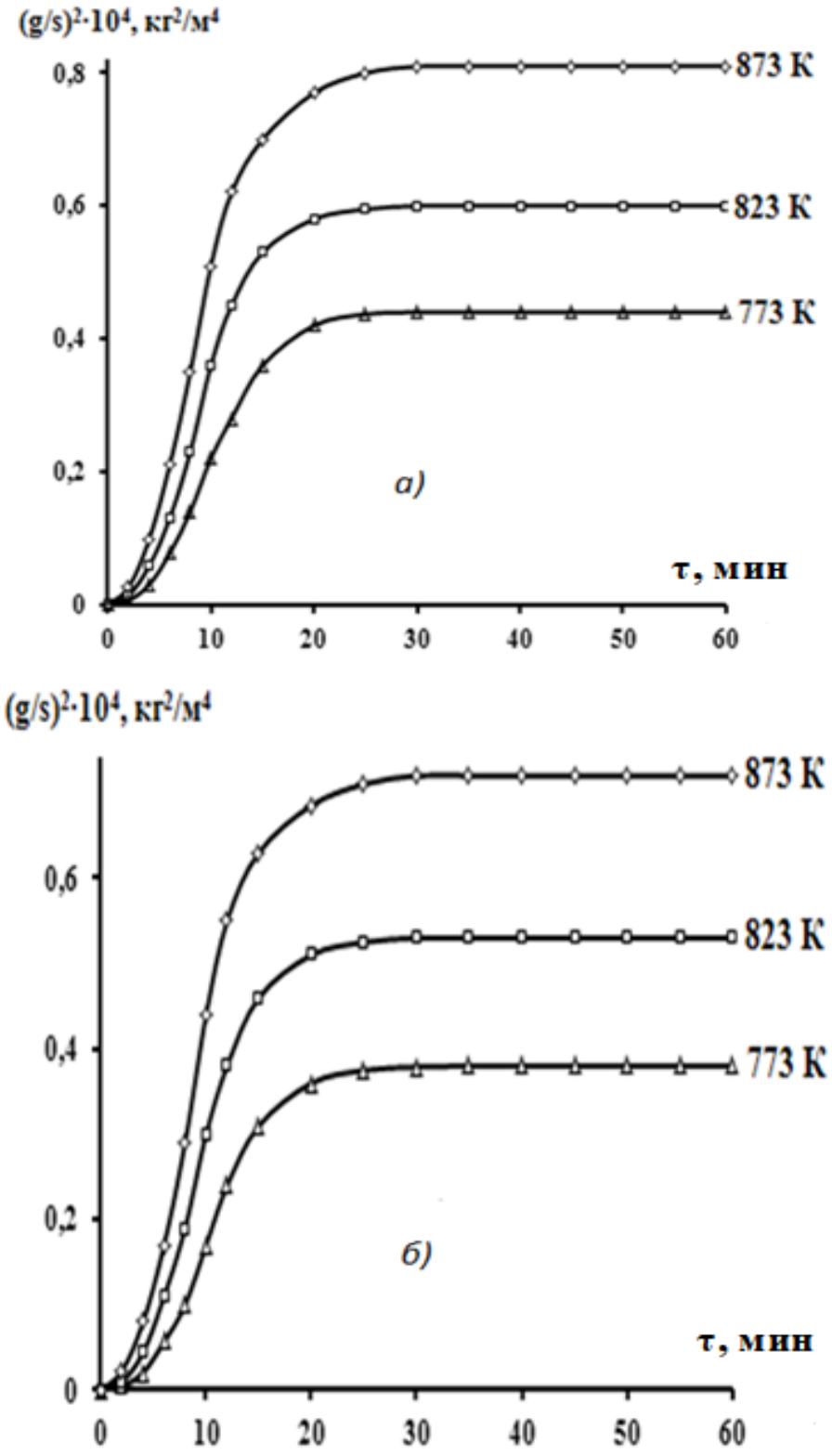


Рисунок 3.12. – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б)

В частности, проявляется зависимость величин скорости окисления и энергии активации от содержания Pb в образцах сплавов. Например, для сплава

с содержанием Pb 0.5% при температуре 773 K величина истинной скорости окислительного процесса равна $1.28 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, при содержании 1.0% Pb- $1.25 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, соответственно, а величины энергии активации также равны 188.2 и 195.5 кДж/моль, соответственно. То есть можно утверждать, что при увеличении в образцах содержания Pb энергия активации увеличивается, а скорость окисления снижается, что видно из таблицы 3.3 и рисунков 3.9 и 3.10.

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb в твердом состоянии изучены их зависимости от обратной температуры, графически изображенные на рисунке 3.13. Как видно, данные зависимости являются прямолинейными зависимостями. Также из приведённых зависимостей можно увидеть, что выше всех располагается линия зависимости исходного сплава AlFe5Si10, а далее в порядке убывания расположены линии зависимости образцов с 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0% Pb.

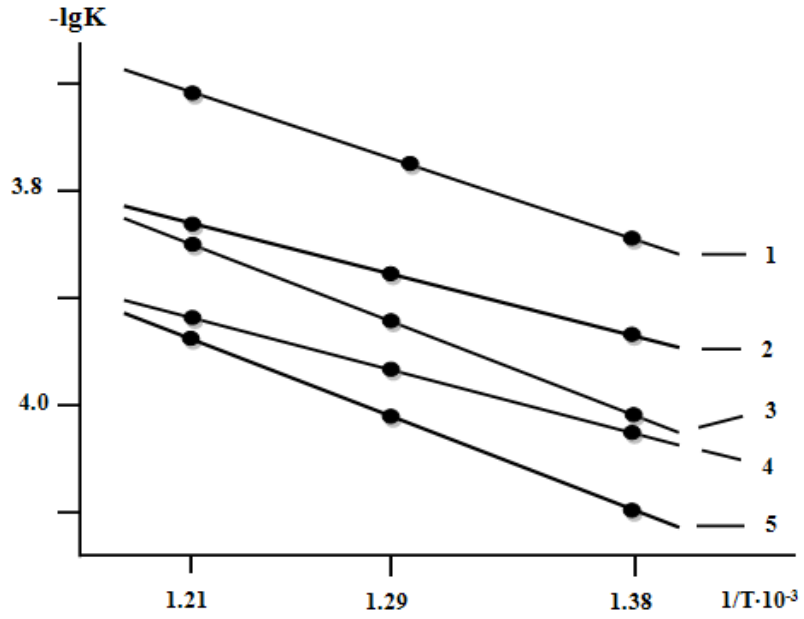


Рисунок 3.13. – Зависимость -ℓgK от 1/T для алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего свинец, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5)

Также целью данного цикла исследований было построение для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb их изохронов (рисунок 3.14). Как видно из расположения изохронов, их характеризует монотонный рост скоростей окисления при увеличении t

окислительного процесса, причём при выдержке 10 минут и 20 минут в окислительной атмосфере данная монотонная зависимость сохраняется. Данная закономерность в исследованном диапазоне температур проявляется достаточно чётко, что характеризуется ростом значений энергии активации рассматриваемых образцов при увеличении в них содержания Pb (рисунок 3.14).

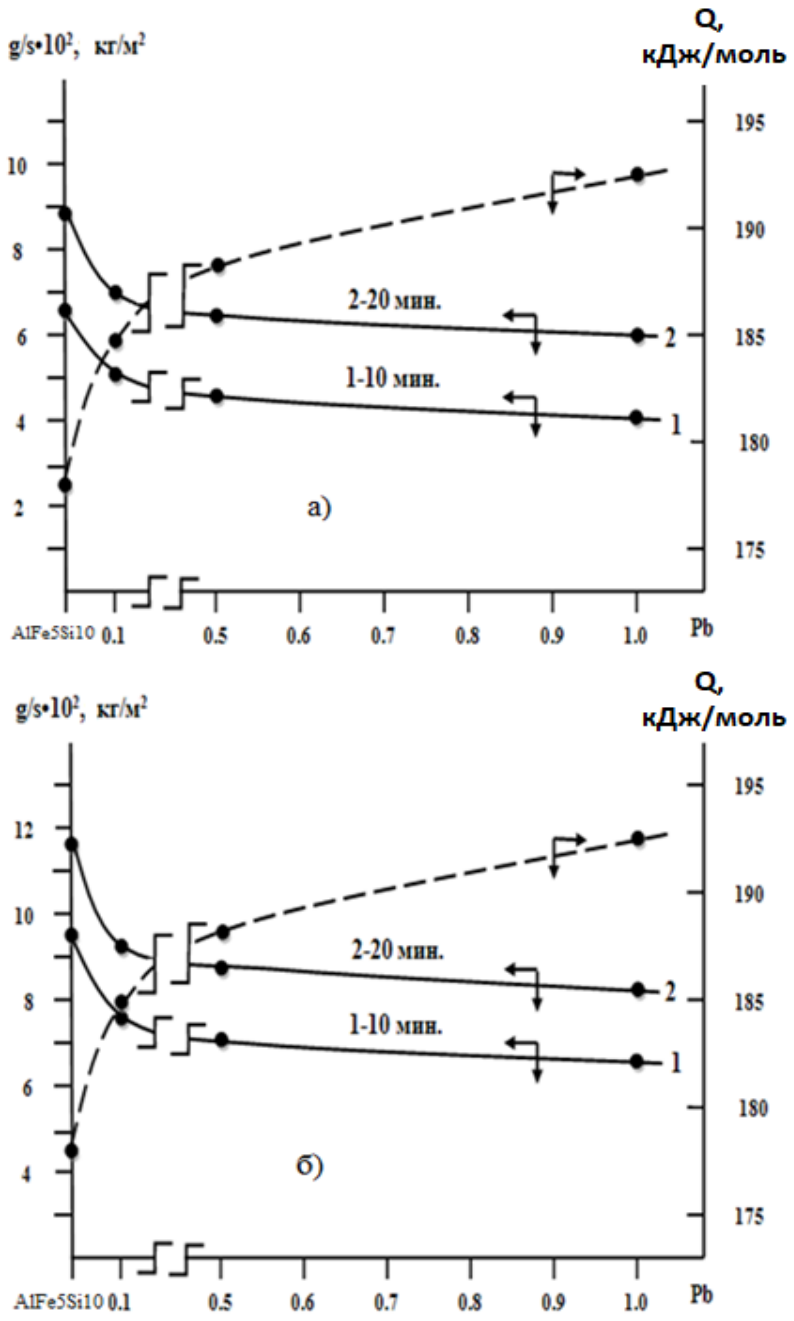


Рисунок 3.14. – Изохроны окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом при 773 К (а) и 873 К (б)

Плотная оксидная плёнка является барьером, который отделяет поверхность металла или сплава от газообразного кислорода. Если на поверхности металла или сплава находится значительное количество кислорода, скорость окисления при высоких температурах определяется диффузионным процессом через слой оксидной плёнки. Происходит диффузия атомов сплава наружу через оксидную плёнку, а внешняя поверхность этой плёнки представляет собой зону роста плёнки. При диффузии через плёнку кислорода зоной роста плёнки в этом случае является граница сплав-плёнка.

Соответственно, можно заключить, что введение Pb снижает скорости окисления образцов алюминиевых сплавов AlFe5Si10, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов.

Для изучения состава продуктов окисления образцов сплавов AlFe5Si10 в зависимости от содержания в них свинца использован метод рентгенофазового анализа. Для примера приведём дифрактограммы продуктов окисления в образце сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0% Pb (рисунок 3.15). На основании рентгенограммы можно заключить, что основными продуктами окисления в данном образце являются: Al_2O_3; $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$; $Si_{11.96}Al_{0.04}O_{24}$; Al FeO_3; $Pb_{32}(Pb_4O_4)_8$; $(Al_{92}Si_{100}O_{384})$; PbO; $Pb_2O_{3.333}$; Pb_3O_4.

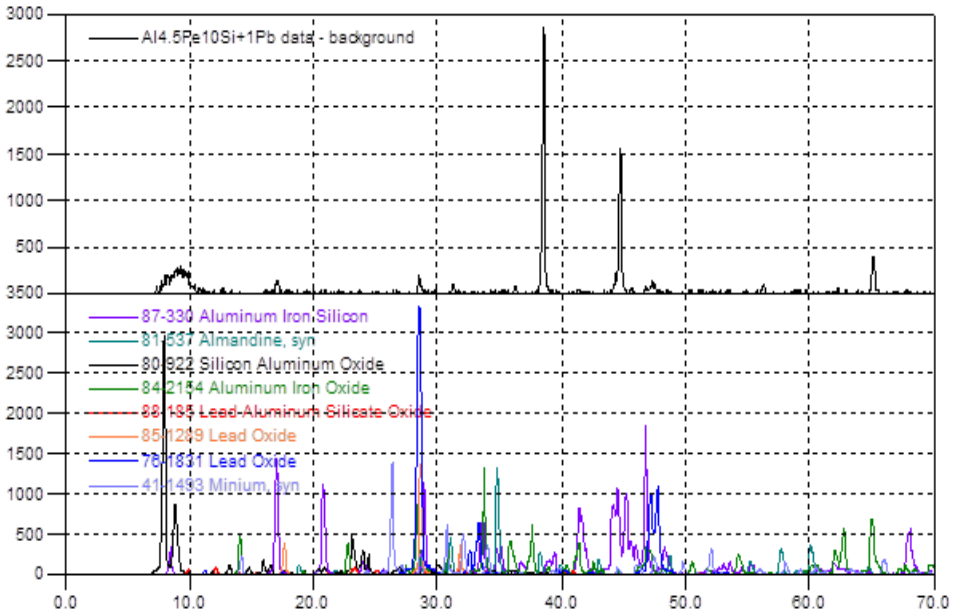


Рисунок 3.15. – Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного 1.0 мас. % свинца

3.4. Влияние висмута на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии

Для определения кинетических характеристик окислительного процесса алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твёрдом состоянии синтезировали образцы с различным содержанием висмута в диапазоне (0.05-1.0%) от массы сплава AlFe5Si10. Исследования проводились в трёх температурных режимах - 773, 823 и 873 K. Полученные результаты обобщены на рисунках 3.16 и 3.17.

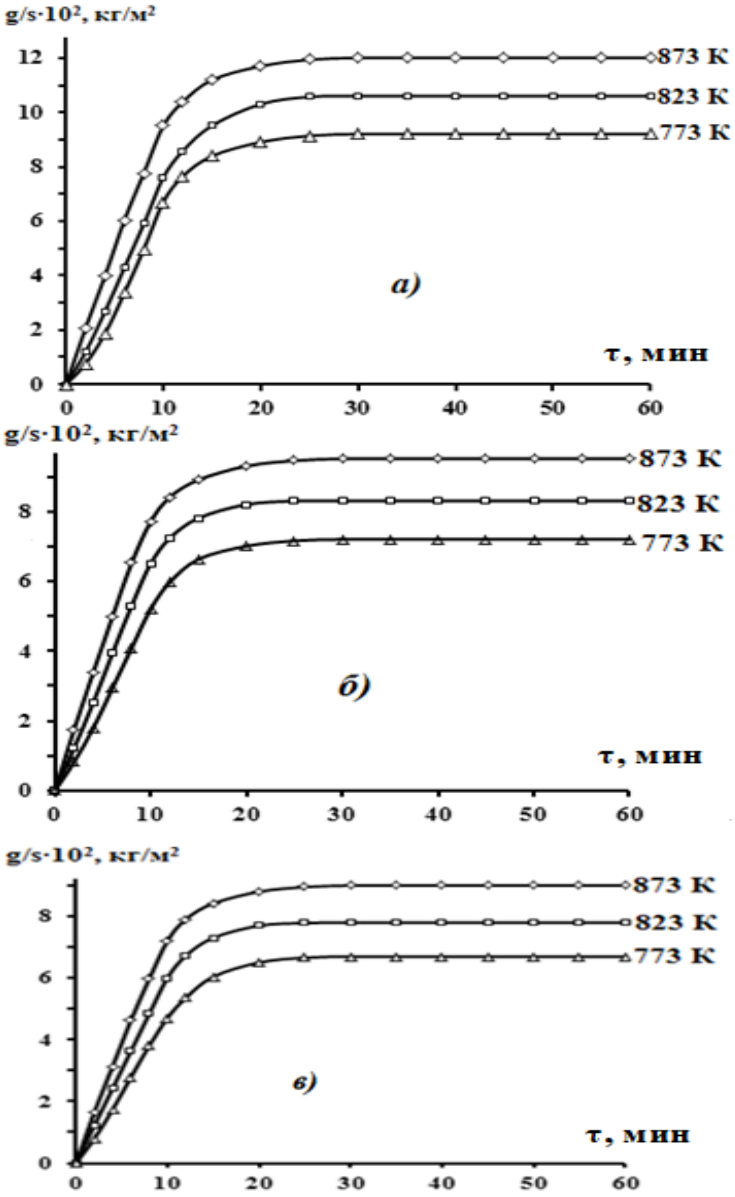


Рисунок 3.16. – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05%(б) и 0,1мас.% (в) висмута

Для образцов с содержанием висмута характерно замедленное образование оксидных плёнок в начале окислительного процесса (до 15 минут от начала процесса). Но через 15 минут после начала окислительного процесса увеличение удельной массы образцов стабилизируется, приобретая постоянные величины.

Как видно, рисунок 3.16 представляет собой ход кинетических кривых окислительного процесса для сплава AlFe5Si10 с содержанием висмута 0,05 и 0.1%. Окислительные процессы в этих образцах сплавов изучались в температурном диапазоне 773-823-873 K, и величины их скоростей окисления равны при содержании 0.05% Bi - $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.58 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и $1.73 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (при 873 K), при содержании 0.1% Bi - $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ (773 K), $1.55 \cdot 10^{-4}$ (823 K) и $1.70 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (873 K). Значения энергии активации для сплавов с 0.05 и 0.1% Bi составили 188.5 и 183.0 кДж/моль, соответственно.

Рисунок 3.17 представляет собой кинетические кривые окислительного процесса сплава AlFe5Si10 с содержанием висмута 0,5 и 1.0%. Как видно, значения скоростей окисления для образцов с 0.5% Bi при увеличении температуры от 773 до 873 K увеличиваются от 1.33 до $1.67 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, а энергия активации данного окислительного процесса равна 186.8 кДж/моль. Для образцов отмечено снижение скоростей окисления при увеличении значений энергии активации.

Кинетические и энергетические характеристики окислительного процесса алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием висмута в твердом состоянии вычислены нами и обобщены в таблице 3.5.

Как видно из таблицы 3.5, при увеличении содержания висмута от 0.05 до 1.0% в сплавах величины энергии активации увеличиваются от 178.0 до 190.1 кДж/моль.

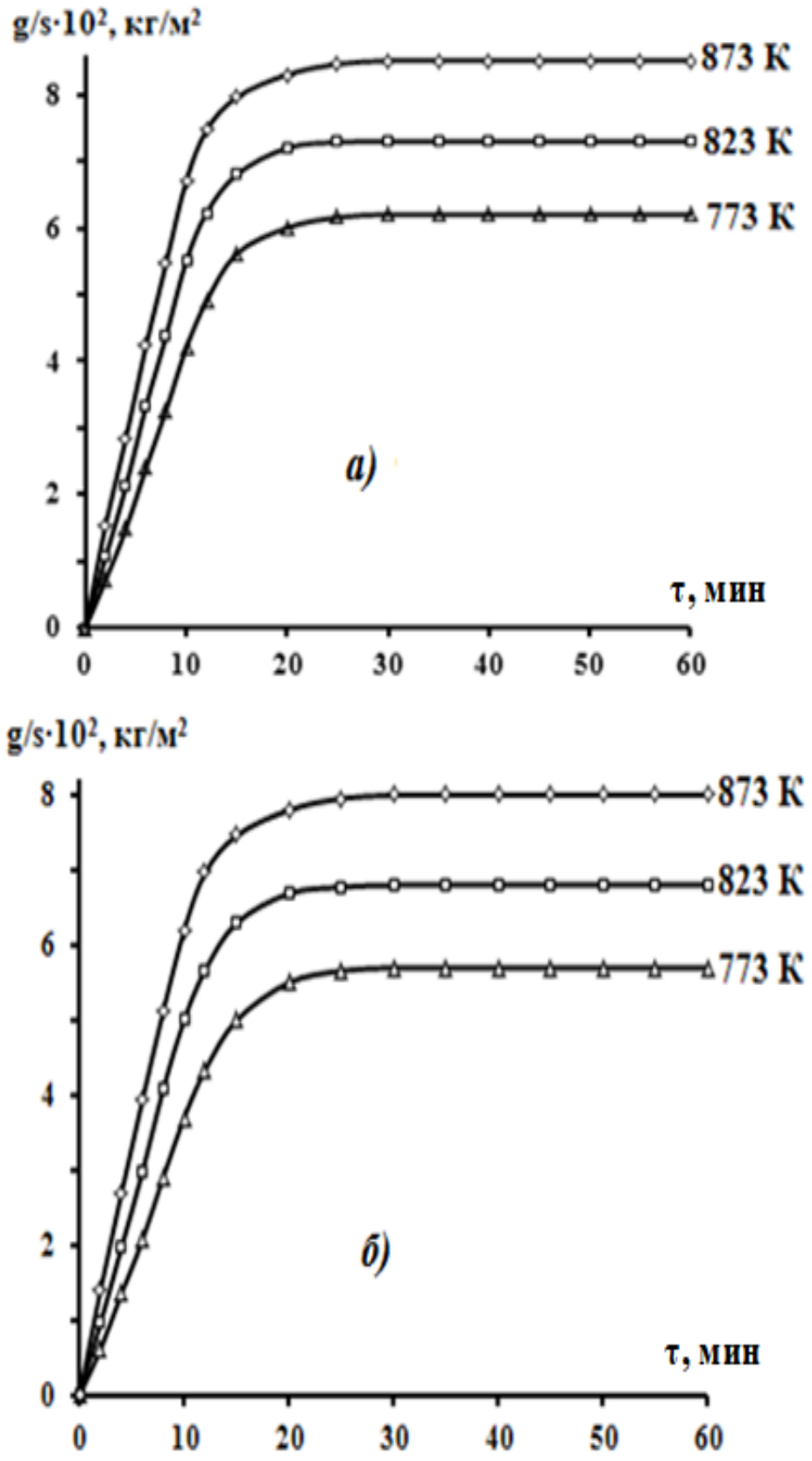


Рисунок 3.17. – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б)

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом в твердом состоянии

Содержание Bi в сплаве, мас,%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($К \cdot 10^4$), $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773 823 873	1,42 1,61 1,76	178,0
0,05	773 823 873	1,39 1,58 1,73	188,5
0,1	773 823 873	1,36 1,55 1,70	183,0
0,5	773 823 873	1,33 1,52 1,67	186,8
1,0	773 823 873	1,30 1,49 1,64	190,1

Для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием Bi от 0.05 до 1.0% построены квадратичные кинетические кривые линии процессов окисления, построенные в координатах $(g/s)^2$-t (рисунки 3.18 и 3.19). Для каждой квадратичной кинетической кривой данных сплавов рассчитаны их полиномы, которые обобщены в таблице 3.6. Поскольку данные кривые линии являются непрямыми линиями, то это указывает на механизм окисления данных образцов с гиперболической зависимостью.

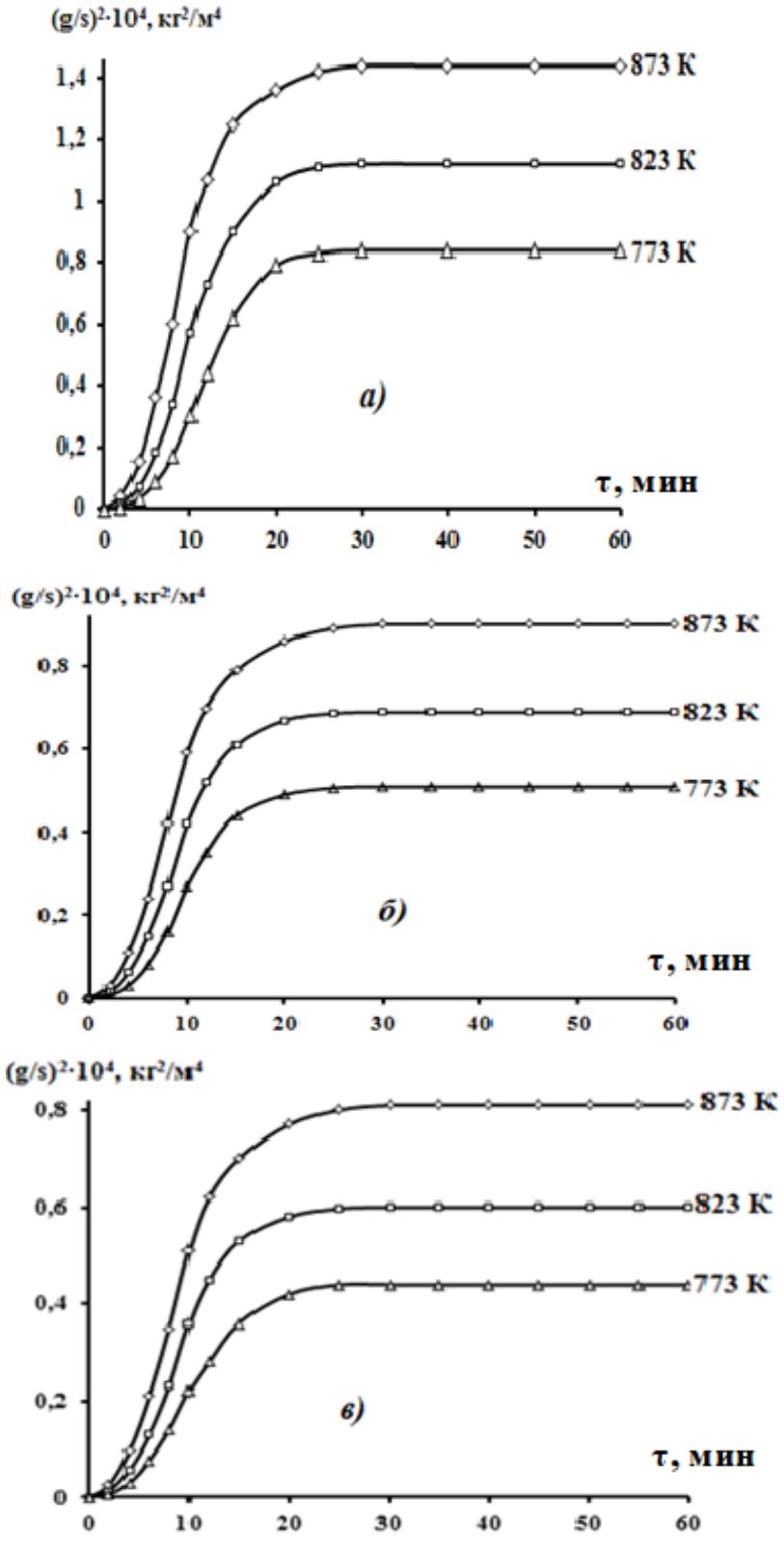


Рисунок 3.18. – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05 % (б) и 0,1мас.% (в) висмута

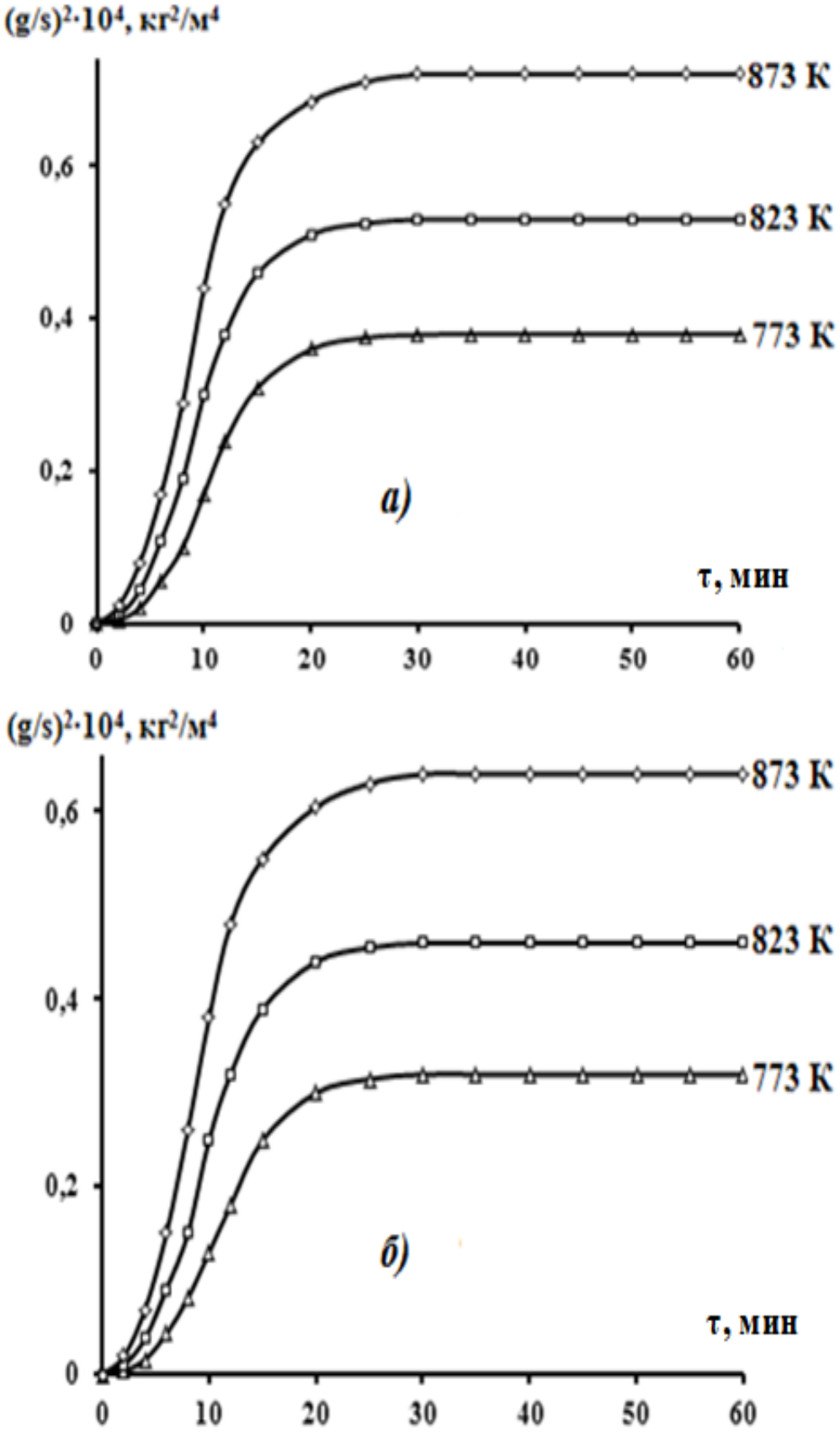


Рисунок 3.19. – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом, мас.%: 0.5(а); 1.0(б)

Таблица 3.6

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом в твердом состоянии

Добавки Bi в сплаве, мас.%	T окисления, K	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 - 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 1{,}24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6639x$	0,988
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}14 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}99x$	0,991
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5{,}39 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}354x$	0,996
0.05	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0{,}3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6876x$	0,986
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}46 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}9077x$	0,990
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4{,}68 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}1254x$	0,995
0.1	773	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0{,}3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6288x$	0,990
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0{,}5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}15 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}8391x$	0,992
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0{,}7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4{,}26 \cdot 10^{-2}x^2 + 1{,}0434x$	0,995
0.5	773	$y = -0{,}7 \cdot 10^{-6}x^4 + 0{,}2 \cdot 10^{-3}x^3 - 1{,}14 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}5485x$	0,988
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}7594x$	0,990
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}83 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}9618x$	0,994
1.0	773	$y = -0{,}7 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}1 \cdot 10^{-3}x^3 - 1{,}26 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}4746x$	0,989
	823	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0{,}4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2{,}43 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}6896x$	0,991
	873	$y = -0{,}6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0{,}6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3{,}52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0{,}8935x$	0,994
Примечание: y* - удельный привес образцов (g/s); x** - время окисления образцов сплавов.			

Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием висмута в твердом состоянии изучена зависимость -lgK от обратной температуры, графически изображенная на рисунке 3.20. Как видно, данная зависимость является прямолинейной. Из приведённой зависимости можно видеть, что выше всех располагается линия зависимости исходного сплава AlFe5Si10, а

далее в порядке убывания расположены линии зависимости образцов с 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0% Bi.

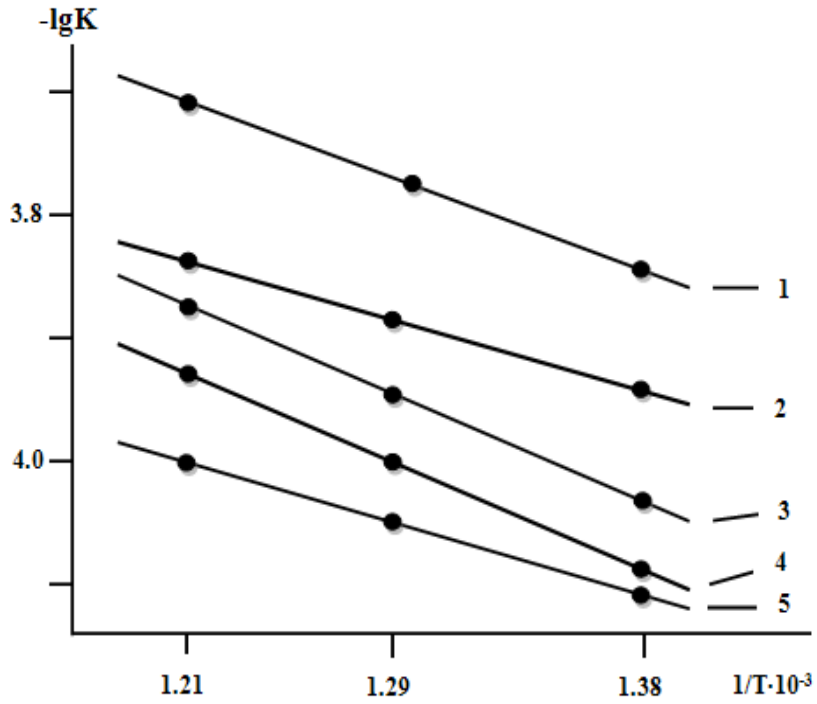


Рисунок 3.20. – Зависимость -lgK от 1/T для алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1) с висмутом, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

По результатам исследований построены изохроны для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием висмута (рисунок 3.21). Как видно, расположение изохронов характеризует монотонный рост скоростей окисления при увеличении температуры окислительного процесса, причём при выдержке 10 минут и 20 минут в окислительной атмосфере данная монотонная зависимость сохраняется. Данная закономерность в исследованном диапазоне температур проявляется достаточно чётко, что характеризуется ростом значений энергии активации рассматриваемых образцов при увеличении в них содержания висмута (рисунок 3.21).

Соответственно, можно заключить, что введение висмута снижает скорости окисления образцов алюминиевых сплавов AlFe5Si10, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов от 178,0 до 190.1

кДж/моль. Причём порядок каждого из этих окислительных процессов равен величине 10^{-4} кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$.

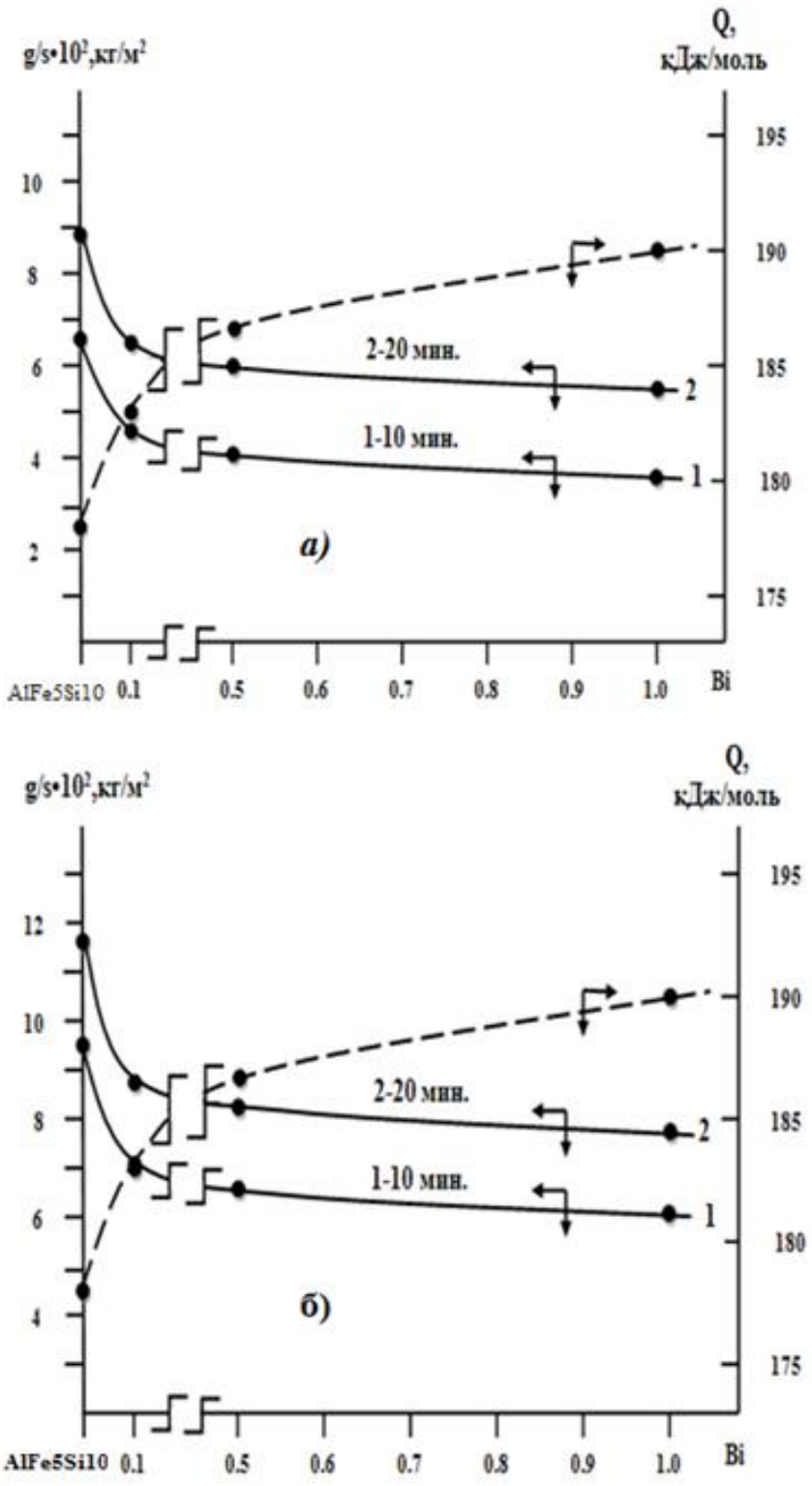


Рисунок 3.21. – Изохроны окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом при 773 К (а) и 873 К (б)

Для изучения состава продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в зависимости от содержания в них висмута использован метод рентгенофазового анализа. Для примера приведём дифрактограммы продуктов окисления в образце сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0% Bi (рисунок 3.22). На основании рентгенограммы можно заключить, что основными продуктами окисления в данном образце являются следующие соединения: Al_2O_3; β-Bi_2O_3; FeO_2; $Al_{4.5}FeSi$; Al_2FeSi; $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$; $AlFeO_3$; $(Al_{1.31}Al_{1.87}Si_{9.61}O_{24})_{.93}$; $(Al_{1.28}Al_{1.93}Si_{9.63}O_{24})_{81}$; $Bi_{54}SiO_{83}$; $Bi_{2.46}Fe_5O_{12}$.

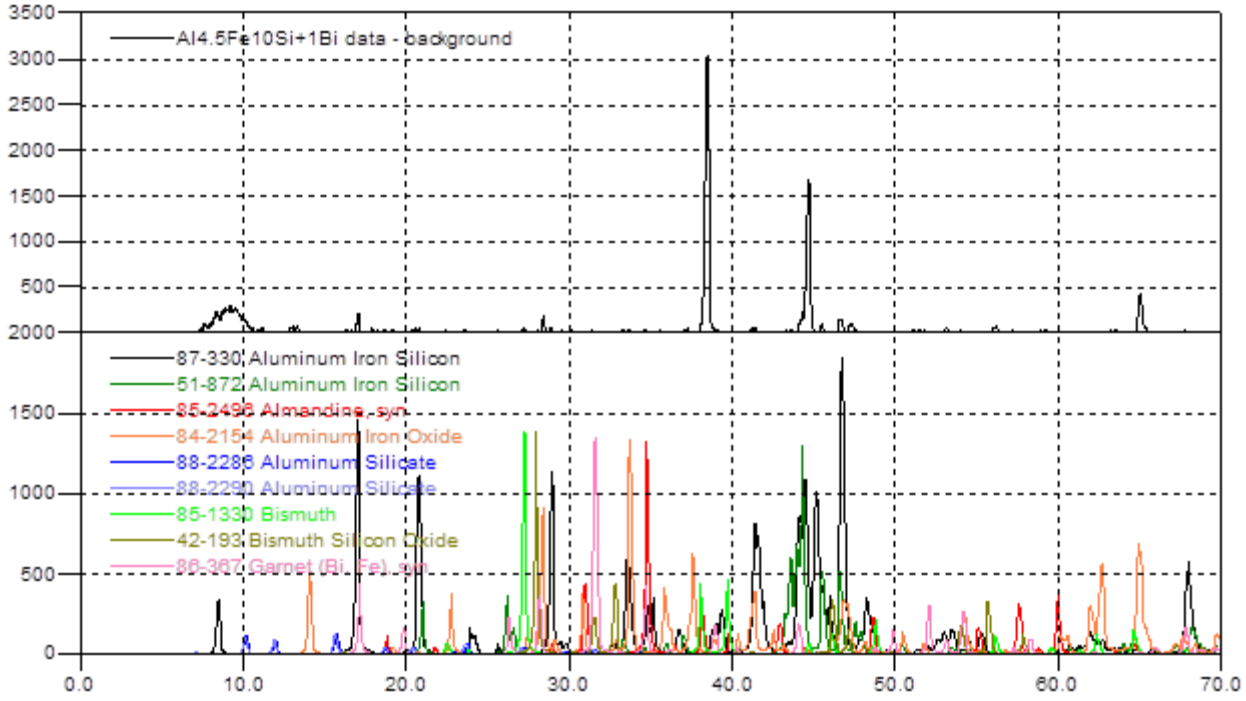


Рисунок 3.22. – Дифрактограммы продуктов окисления образца алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0% висмута

3.5. Заключение по третьей главе

Основным условием, при котором возможно замедление окислительных процессов в сплавах, являются физические, химические и кристаллохимические свойства оксидов, из которых образуются защитные плёнки на поверхностях сплавов. Поэтому, чтобы на поверхности сплава сформировались сплошные и плотные защитные оксидные плёнки, объёмы образующихся оксидов должны быть больше, чем объёмы окисляемых образцов сплавов. Также обязательным условием является то, что в состав

продуктов окисления сплавов входят твёрдые и нелетучие соединения, которые при формировании из них оксидного слоя отлагаются на внешних поверхностях образцов сплавов. Поэтому введение в состав сплавов легирующих компонентов различных концентраций снижает в различной мере диффузию сплавов, при этом также замедляя общие окислительные процессы [132].

Одним из основных показателей протекания окислительных процессов является энергия активации сплавов. Нами проведён сравнительный анализ величин энергий активации для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Sn, Pb и Bi (0.05-0.1-0.5-1.0%), оформленный в таблице 3.7. Из данных таблицы 3.7 можно сделать заключение, что при рассмотренном нами содержании Sn, Pb и Bi величины энергии активации в исходном сплаве AlFe5Si10 увеличиваются. При этом образцы сплавов с содержанием Sn имеют самые высокие энергии активации.

Таблица 3.7

Сравнение эффективной энергии активации кДж/моль процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии

Содержание легирующих компонентов в образцах, мас,%	Содержание компонентов, мас,%				
	-	0,05	0,1	0,5	1,0
Sn	178,0	185,1	189,3	192,8	195,5
Pb		182,0	184,9	188,2	192,5
Bi		188,5	183,0	186,8	190,1

Таким образом, можно заключить, что химический состав сплавов и температура их окислительных процессов оказывают существенное влияние на кинетические и энергетические характеристики этих сплавов. Для исследуемого нами алюминиевого сплава AlFe5Si10 каждый из легирующих компонентов (Sn, Pb и Bi) имеет определённые границы концентраций, в

которых эти компоненты значительно снижают окисляемость образцов сплавов. Данные зависимости для изученных сплавов подтверждаются истинными скоростями окислительных процессов, протекающих в определённых промежутках времени при температурах 773-823-873 K, в частности на примере образцов алюминиевых сплавов AlFe5Si10 с содержанием Sn, Pb и Bi, равным 1.0%. Введение в данные образцы сплавов 1.0% Sn, Pb и Bi улучшает качество исходных исследуемых сплавов AlFe5Si10. Энергетические, кинетические, показатели в образцах алюминиевых сплавов AlFe5Si10 с содержанием Sn, Pb и Bi стабилизируются через 15-20 минут протекания окислительных процессов в них.

Как видно из таблицы 3.7, в ряду Sn → Pb → Bi значения образцов сплавов величины энергии активации равномерно снижаются.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ NaCl

4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом

Усовершенствование методологии по борьбе с коррозионными процессами в металлах и сплавах имеет важное значение для промышленного комплекса страны, позволяя снизить материальные затраты на борьбу с коррозией и обеспечить технический прогресс. Поэтому в связи с расширением рамок использования металлов и сплавов в народно-хозяйственном комплексе недостаточным является применение только эмпирических методов [135], которые решают ограниченный спектр задач, необходима разработка перспективных методов по повышению коррозионноустойчивости металлов и сплавов.

Анодные характеристики металлов и сплавов успешно исследуются с использованием электрохимических методов, в частности большой интерес для данных исследований представляет потенциостатический метод. Его действие основано на изучении потенциодинамических режимов металлов и сплавов, оценке поведения анодных сплавов, определении роли электродных потенциалов сплавов в их пассивных состояниях. Как известно, одной из основных анодных характеристик сплавов является зависимость кинетических процессов, протекающих при их растворении от величин их потенциалов. Изучение данной зависимости позволяет выбирать наиболее оптимальные методы защиты сплавов от коррозионных процессов, которые значительно повысят коррозионноустойчивость анодных сплавов в различных условиях эксплуатации этих сплавов [135-139].

Для изучения коррозионно-электрохимических характеристик нами были получены образцы сплавов при температуре 850°С в шахтной печи марки СШОЛ. Образцы получали введением в исходный сплав AlFe5Si10 различного

содержания Sn, Pb и Bi. После получения образцов указанных сплавов из них готовили стержни, один из концов которых изолировался с помощью нейтральной смолы (по 50% парафина и канифоли), второй конец стержня являлся электродной поверхностью. Полученные таким образом образцы испытывались в электролитических растворах NaCl различных концентраций, перед погружением в электролитические растворы зачищали, полировали, обезжиривали, обрабатывали этанолом.

В полученных образцах определялись электрохимические характеристики с помощью потенциостатического метода, прибором - потенциостатом марки “ПИ-50-1.1” в электролитических растворах NaCl [140-147]. В качестве электрода сравнения был выбран хлор-серебряный электрод, а в качестве вспомогательного– платиновый электрод.

Для алюминиевого исходного сплава AlFe5Si10 полная поляризационная диаграмма приводится на рисунке 4.1. Поляризацию проводили в среде 3.0 %-ном электролитическом растворе NaCl. Процесс поляризации проводился следующим образом: сначала поляризовали образцы потенциодинамически в положительном направлении от установившегося при погружении потенциала, контролируя точку резкого увеличения тока (до начала процесса питтингообразования) (кривая линия I на рисунке 4.1), следующим шагом являлась поляризация образцов в обратном направлении (кривая линия II на рисунке 4.1). Точка пересечения кривых линий I и II являлась значением потенциала репассивации. Следующим шагом являлась поляризация образцов в катодной области до величины потенциала, равной (-1,250 В), при этом при подщелачивании поверхности электрода с неё удалялись оксидные плёнки (кривая III на рисунке 4.1). Следующим шагом являлась повторная поляризация образца в положительном направлении (кривая IV на рисунке 4.1) и по положению анодных кривых были определены электрохимические характеристики анодной коррозии для образцов исследуемых сплавов, соответствующим величинам потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$), тока коррозии и потенциала тока коррозии ($i_{кор.}$ и $E_{кор.}$), потенциала репассивации ($E_{р.п.}$).

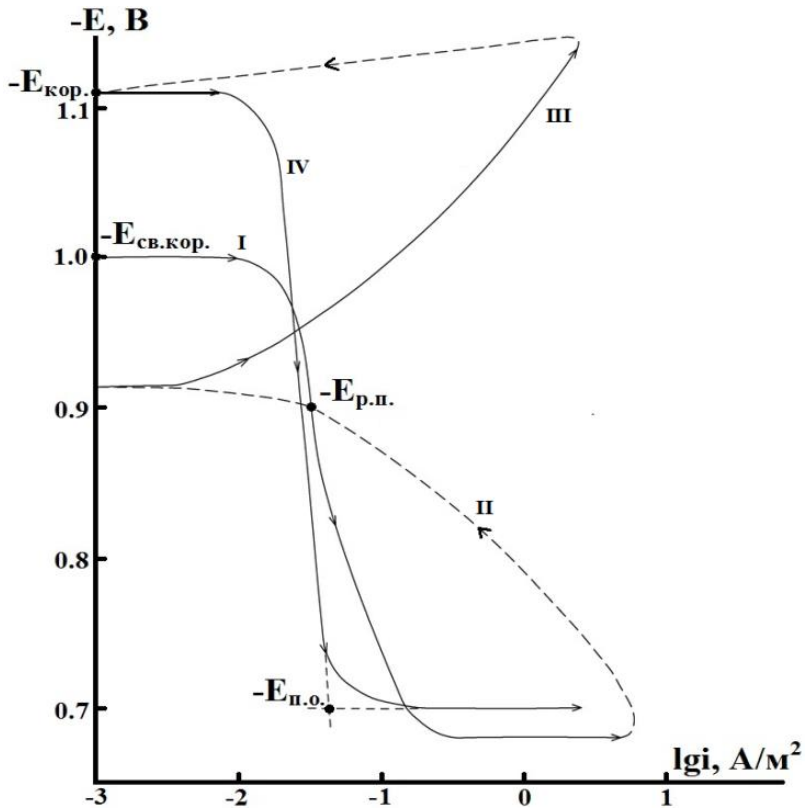


Рисунок 4.1. – Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде 3.0%-ного электролитического раствора NaCl.

Для вычисления скорости коррозии использовали функцию тока коррозии согласно выражению:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

в котором величина k являлась электрохимическим эквивалентом для Al и была равна согласно справочным данным 0,335 г/А·час.

Измерения величин электрохимических потенциалов проводили с точностью ±1÷2 мВ, величины плотности тока коррозии принимались равными $(0{,}001\text{-}0{,}005)\cdot 10^{-2}$ А/м^2 согласно методике [148, 149].

4.2. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом в среде электролитических растворов NaCl

В последние десятилетия отмечается рост требований, которые предъявляются к разрабатываемым конструкционным материалам с

высокоэффективными эксплуатационными свойствами, в основном это касается усиления коррозионноустойчивости металлов и сплавов, применяемых в народно-хозяйственном комплексе. Соответственно, требованием времени и инновационных технологий является создание новых алюминиевых сплавов с введением в них различных легирующих элементов с целью повышения их коррозионноустойчивости [150, 151].

В данном подразделе приводятся результаты изучения анодных характеристик для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием олова (таблицы 4.1 и 4.2 и рисунок 4.2). Из данных таблицы 4.1 и рисунка 4.2 следует, что при изучении потенциалов свободной коррозии для данных образцов с различным содержанием олова в электролитических растворах различных концентраций NaCl в первые 5-10 минут после погружения образцов в электролитические растворы отмечается значительный скачок потенциалов в более положительные области значений. Затем отмечается более плавное увеличение величин потенциала $E_{св.кор.}$, что можно объяснить увеличением в электролитическом растворе содержания хлор-ионов. Сравнительный анализ величин потенциалов свободной коррозии для исследуемых образцов показывает, что наиболее положительные величины данного показателя отмечаются в среде 0.03% электролитического раствора NaCl (таблица 4.1).

Из таблицы 4.2 следует, что при повышении в образцах сплава AlFe5Si10 содержания олова в ряду 0.01→0.05→0.1→0.5→1.0% и снижении концентрации хлорид-ионов в ряду 3.0→0.3→0.03%, соответственно, происходит увеличение величин потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации и их сдвиг в более положительные величины. Таким образом, можно заключить, что при увеличении в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 содержания олова происходит снижение скоростей коррозии при всех исследованных концентрациях хлорид-ионов, при этом с увеличением содержания хлорид-ионов в электролите величины скорости коррозии увеличиваются.

Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом в среде электролитических растворов NaCl различных концентраций

Среда NaCl, мас,%	Время выдержки, мин,	Содержание олова в сплаве, мас,%					
		-	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
0,03	0	0,900	0,701	0,679	0,667	0,659	0,645
	0,20	0,872	0,697	0,675	0,663	0,653	0,639
	0,40	0,852	0,683	0,663	0,653	0,643	0,627
	0,60	0,834	0,671	0,654	0,642	0,631	0,617
	2	0,820	0,663	0,649	0,635	0,625	0,611
	5	0,798	0,645	0,631	0,62	0,609	0,593
	10	0,785	0,637	0,626	0,613	0,603	0,587
	20	0,772	0,631	0,621	0,607	0,597	0,583
	40	0,754	0,621	0,613	0,597	0,585	0,576
	60	0,750	0,619	0,607	0,594	0,583	0,575
0,3	0	1,089	0,854	0,848	0,84	0,834	0,828
	0,20	1,074	0,849	0,841	0,835	0,829	0,823
	0,40	1,058	0,837	0,827	0,821	0,821	0,815
	0,60	1,042	0,829	0,821	0,811	0,807	0,801
	2	1,030	0,823	0,815	0,805	0,801	0,795
	5	0,997	0,808	0,796	0,786	0,781	0,775
	20	0,968	0,796	0,784	0,773	0,766	0,760
	40	0,950	0,783	0,773	0,763	0,75	0,744
	60	0,950	0,775	0,766	0,759	0,749	0,743
3,0	0	1,159	0,903	0,884	0,888	0,864	0,858
	0,20	1,134	0,898	0,876	0,87	0,858	0,852
	0,40	1,120	0,887	0,863	0,861	0,851	0,843
	0,60	1,102	0,873	0,843	0,851	0,837	0,835
	2	1,088	0,866	0,836	0,845	0,833	0,831
	5	1,057	0,843	0,825	0,831	0,815	0,813
	20	1,030	0,835	0,823	0,817	0,805	0,801
	40	1,010	0,832	0,821	0,809	0,797	0,789
	60	1,000	0,831	0,819	0,807	0,795	0,787

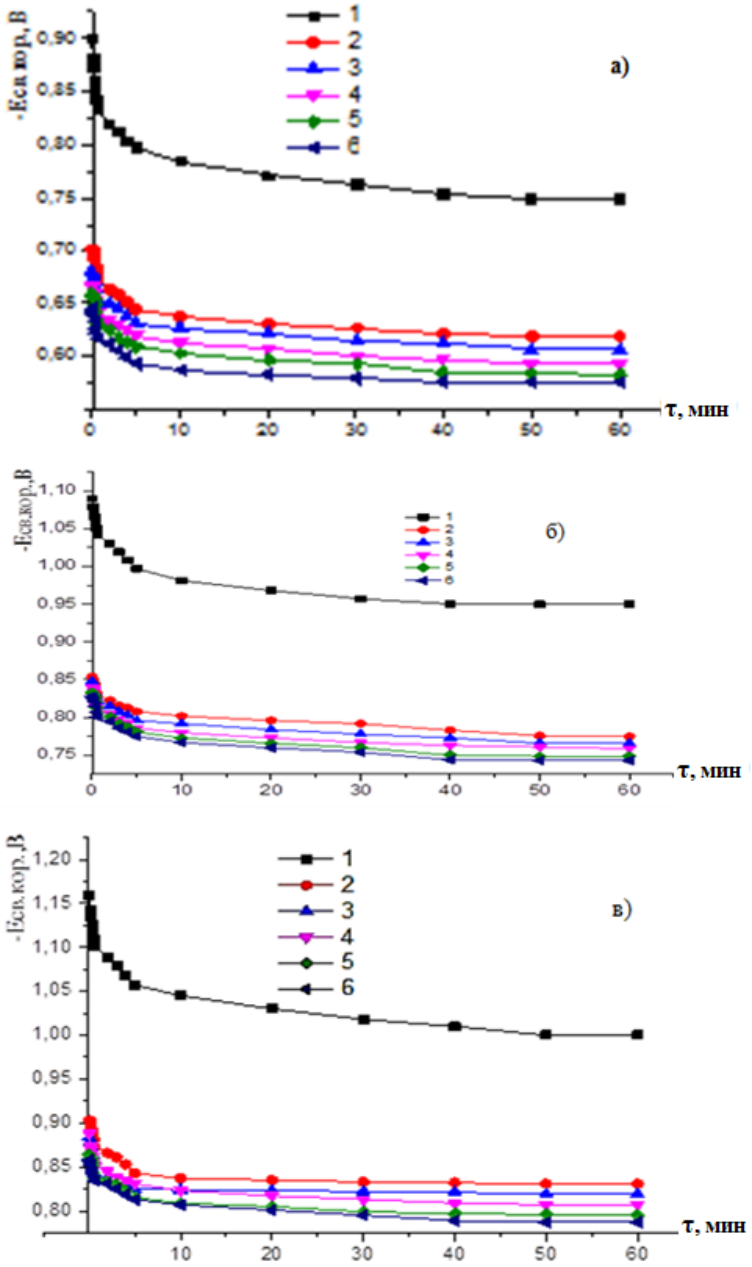


Рисунок 4.2. - Изменение потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего олова, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 0,03%(а), 0,3%(б) и 3%- ного (в) электролитических растворах NaCl

Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 от содержания олова, в среде электролита NaCl представлена на рисунках 4.3, 4.4. При легировании исходного сплава AlFe5Si10 1,0 мас. % олова скорость коррозии и плотность тока коррозии имеют минимальные значения. При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область. С ростом концентрации олова анодные кривые легированных сплавов смешаются в

положительную область, что сопровождается сдвигом потенциалов свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{рп.}$) в область положительных значений (таблица 4.2).

Таблица 4.2

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом в среде электролитических растворов NaCl

NaCl, мас.%	Содержание Sn в образцах, мас.%	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кор}.10^2$ А/м^2	К·10^3 г/м^2·час
0.03	0,0	0,750	0,994	0,645	0,738	4,15	13,90
	0,01	0,619	0,950	0,528	0,534	3,80	12,73
	0,05	0,607	0,938	0,514	0,526	3,35	11,22
	0,1	0,594	0,926	0,498	0,518	3,02	10,12
	0,5	0,583	0,914	0,486	0,504	2,68	8,97
	1,0	0,575	0,902	0,474	0,484	2,34	7,83
0.3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	5,16	17,28
	0.01	0,775	0,966	0,586	0,67	4,24	14,20
	0.05	0,766	0,954	0,57	0,664	3,77	12,63
	0.1	0,759	0,94	0,556	0,652	3,35	11,22
	0.5	0,749	0,928	0,54	0,642	3,02	10,11
	1.0	0,743	0,918	0,528	0,620	2,68	8,98
3.0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	6,51	21,80
	0.01	0,831	0,997	0,597	0,717	5,81	19,46
	0.05	0,819	0,985	0,583	0,711	5,36	17,95
	0.1	0,807	0,971	0,575	0,699	5,03	16,85
	0.5	0,795	0,957	0,563	0,685	4,69	15,71
	1.0	0,787	0,943	0,549	0,667	4,46	14,94

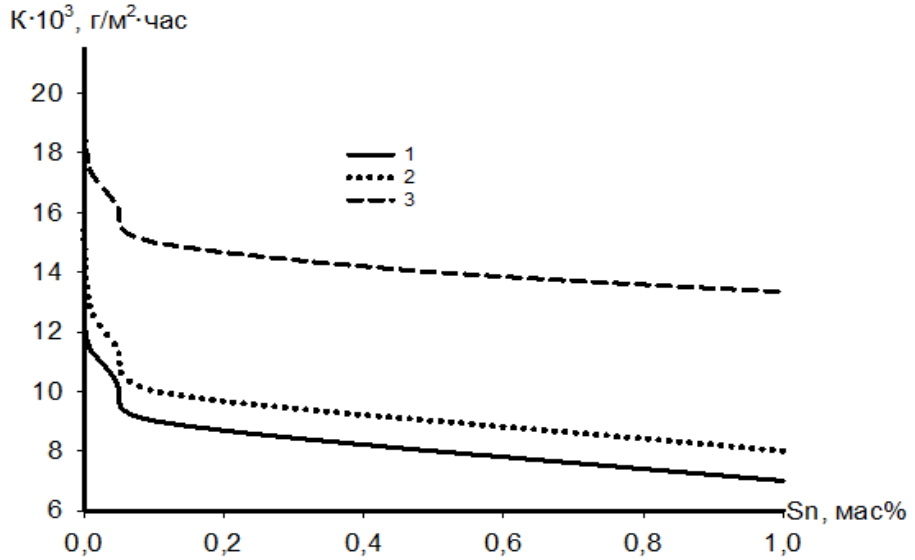


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости коррозии сплава AlFe5Si10 от концентрации олова в среде электролитических растворов 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl.

Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.4). При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область.

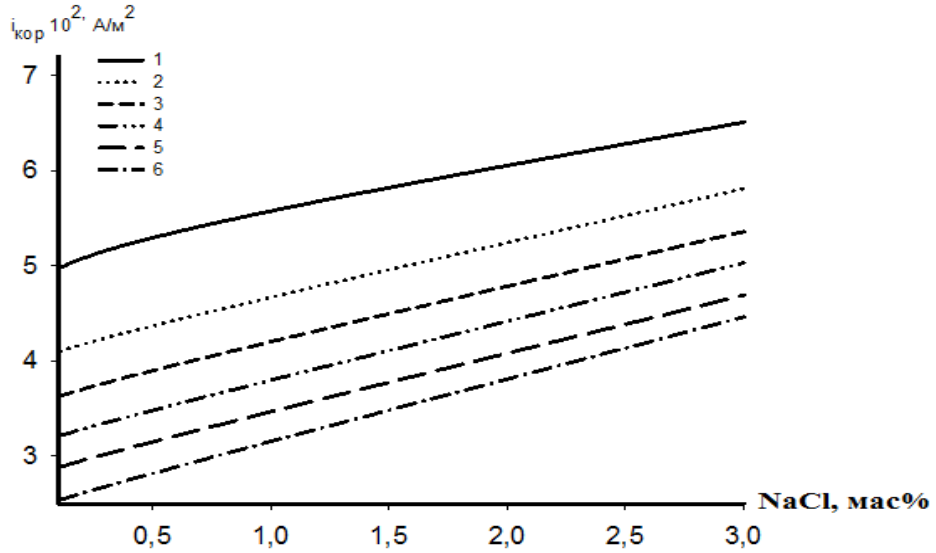


Рисунок 4.4 – Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего олова, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) от концентрации NaCl

Из рисунков 4.3 и 4.4 следует, что самые высокие величины скоростей коррозии и плотностей тока коррозии отмечены у исходного сплава AlFe5Si10, а самые минимальные величины данного показателя у сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0 % Sn. Исходя из данных зависимостей можно заключить, что с увеличением содержания олова в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 величины их скоростей коррозии имеют тенденцию к снижению.

Изменение потенциостатических кривых, характеризующих анодные ветви в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 с различным содержанием олова представлены рисунок 4.5. На основании хлор-серебряного электрода (х.с.э.) производилось вычисление данных потенциалов.

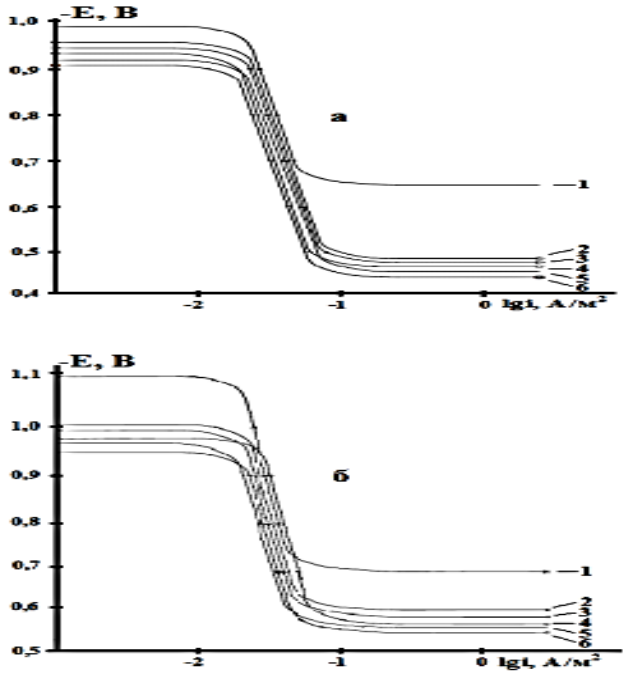


Рисунок 4.5. – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава AlFe5Si10(1), содержащего олово, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролитических растворов 0,03%(а) и 3,0%-ного (б) NaCl

После получения результатов исследования коррозионных и электрохимических характеристик в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 с различным содержанием олова в электролитических растворах и их обобщения сделано заключение, что введение олова в исходный сплав с содержанием до 1.0 мас.% снижают скорости коррозии полученных образцов (рисунка 4.5.).

Нами установлена следующая закономерность: если согласно термодинамическим характеристикам анодный процесс может протекать, однако скорости его протекания могут быть различны и их можно вычислить экспериментально для каждого из образцов изучаемых сплавов. Однако вычисленные экспериментально и определённые теоретически скорости электродных процессов в образцах сплавов обуславливаются перенапряжением η – «сопротивление реакции». Под перенапряжением понимается сдвиг потенциала от стандартного при поляризации металла, необходимый для протекания данной конкретной электродной реакции, определяемый по формуле Тафеля: $\eta = a + в \cdot lgi$, где a и $в$ – постоянные коэффициенты; i – плотность тока поляризации.

Рассчитанные нами величины коэффициентов a и $в$ согласно уравнению Тафеля, а также величины плотностей тока поляризации - i, вычисленные экспериментально по потенциодинамическим кривым и их катодным ветвям позволили сделать заключение, что введение в алюминиевый сплав AlFe5Si10 с различным содержанием олова снижает в указанных образцах их поляризационные процессы и, соответственно, на 15-20% снижает величины плотностей тока коррозии, а также рассчитанные по ним значения скоростей коррозии в исследуемых образцах.

4.3. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного свинцом в среде электролитических растворов NaCl

Алюминиевые сплавы в настоящее время широко применяются как исходный материал, из которого изготавливают различные детали и оборудование - это бытовые приборы, специальная аппаратура в различных технологических процессах и др., которые в процессе их эксплуатации подвергаются механической, температурной, химической и другим нагрузкам. Поэтому для алюминиевых сплавов актуальным является исследование его различных свойств и характеристик [150, 151].

Результаты электрохимических исследований алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием свинца в электролитических растворах NaCl различных концентраций представлены на рисунке 4.6 и в таблицах 4.3 и 4.4. Из данных рисунка 4.6 и таблицы 4.3 можно заключить, что при изучении потенциалов свободной коррозии для данных образцов с различным содержанием Pb в электролитических растворах различных концентраций NaCl в первые 5-10 минут после погружения образцов в электролитические растворы наблюдается значительный скачок потенциалов в более положительные области значений. Затем отмечается более плавное увеличение величин потенциала $E_{св.кор.}$, то есть через 40-50 минут происходит стабилизация величин потенциалов свободной коррозии, что можно объяснить увеличением в электролитическом растворе содержания хлор-ионов (рисунка 4.6).

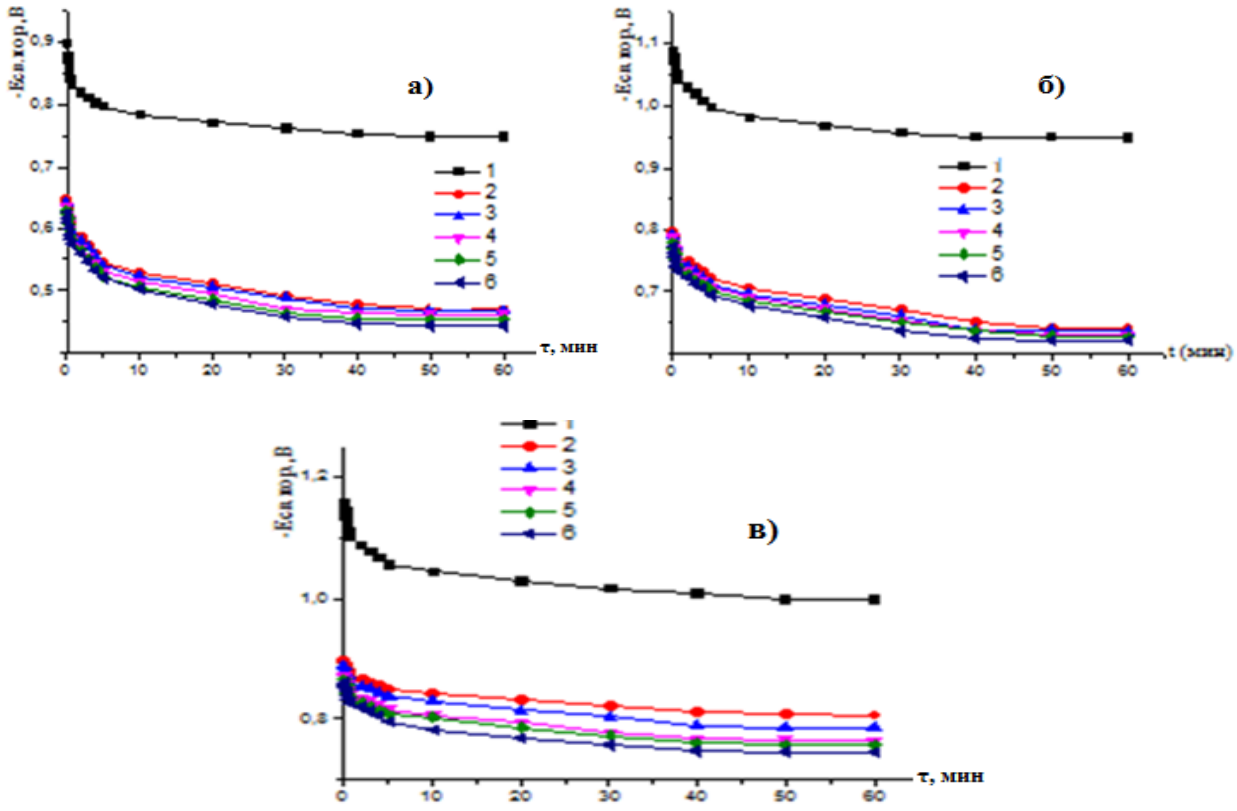


Рисунок 4.6. - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава AlFe5Si10 (1), содержащего свинец, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.3

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом в среде электролитических растворов NaCl различных концентраций

NaCl, мас,%	Выдержка, мин	Содержание в образцах Pb, мас,%					
		-	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
0,03	0	0,900	0,648	0,643	0,638	0,632	0,626
	0,20	0,872	0,632	0,626	0,621	0,615	0,608
	0,40	0,852	0,616	0,609	0,606	0,598	0,590
	0,60	0,834	0,599	0,593	0,582	0,581	0,574
	2	0,820	0,586	0,580	0,568	0,565	0,558
	5	0,798	0,546	0,540	0,532	0,522	0,52
	10	0,785	0,528	0,522	0,514	0,506	0,502
	20	0,772	0,510	0,506	0,494	0,485	0,478
	40	0,754	0,478	0,470	0,464	0,455	0,446
	60	0,750	0,472	0,468	0,462	0,453	0,443
0,3	0	1,089	0,796	0,791	0,786	0,778	0,771
	0,20	1,074	0,783	0,779	0,772	0,763	0,756
	0,40	1,058	0,769	0,765	0,759	0,750	0,743
	0,60	1,042	0,756	0,750	0,743	0,738	0,732
	2	1,030	0,748	0,740	0,734	0,726	0,721
	5	0,997	0,723	0,711	0,707	0,702	0,693
	20	0,968	0,688	0,678	0,672	0,666	0,658
	40	0,950	0,652	0,638	0,636	0,636	0,624
	60	0,950	0,640	0,636	0,631	0,626	0,621
3,0	0	1,159	0,894	0,886	0,872	0,864	0,859
	0,20	1,134	0,886	0,878	0,861	0,854	0,850
	0,40	1,120	0,878	0,870	0,852	0,842	0,838
	0,60	1,102	0,870	0,860	0,842	0,834	0,826
	2	1,088	0,865	0,854	0,835	0,826	0,819
	5	1,057	0,849	0,837	0,816	0,808	0,794
	20	1,030	0,832	0,814	0,794	0,786	0,768
	40	1,010	0,810	0,789	0,766	0,760	0,746
	60	1,000	0,806	0,784	0,764	0,756	0,744

Сравнительный анализ величин потенциалов свободной коррозии для исследуемых образцов показывает, что наиболее положительные величины данного показателя отмечаются в 0.03% электролитических растворах NaCl. В частности, для исходного сплава AlFe5Si10 в 0.03% электролитическом растворе NaCl величина $E_{св.кор}$ равна (-0.750 В), а при увеличении содержания Pb до 1.0% и концентрации хлорид-ионов до 3.0 мас.% данный показатель становится более положительным и составляет (-0.744 В), (таблица 4.4). Данный факт можно объяснить лучшей сформированностью на поверхности образцов защитных оксидных плёнок, которые замедляют коррозионные процессы.

Из показателей таблицы 4.4 следует, что при повышении в образцах алюминиевого сплава AlFe5Si10 содержания Pb в ряду 0.01→0.05→0.1→0.5→1.0% и снижении концентрации хлорид-ионов в ряду 3.0→0.3→0.03%, соответственно, происходит увеличение величин потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации и их сдвиг в более положительные величины. Следовательно, при увеличении в образцах сплавов AlFe5Si10 содержания Pb происходит снижение скоростей коррозии при всех исследованных концентрациях хлорид-ионов, при этом с увеличением в электролитическом растворе содержания хлорид-ионов величины скорости коррозии в образцах увеличиваются.

Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 от содержания свинца, в среде электролита NaCl представлены на рисунках 4.7, 4.8. При легировании исходного сплава AlFe5Si10 1.0 мас.% свинцом скорость коррозии и плотность тока коррозии достигают минимальное значение (1.5 раза меньше по сравнению с исходным сплавом).

Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.8). При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область.

Таблица 4.4

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом в среде электролитических растворов NaCl различных концентраций

NaCl, мас,%	Содержание Pb в образцах, мас,%	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{св,кор,}$	$-E_{кор,}$	$-E_{п,о,}$	$-E_{реп,}$	$i_{кор},10^2$ А/м^2	$K\cdot10^3$ г/м$^2\cdot$час
0,03	-	0,750	0,994	0,645	0,738	4,15	13,90
	0,01	0,472	0,858	0,608	0,716	3,48	11,66
	0,05	0,468	0,851	0,588	0,708	3,25	10,88
	0,1	0,462	0,846	0,568	0,693	2,81	9,41
	0,5	0,453	0,838	0,558	0,678	2,47	8,27
	1,0	0,443	0,832	0,538	0,658	2,24	7,50
0,3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	5,16	17,28
	0,01	0,640	0,870	0,63	0,746	4,49	15,04
	0,05	0,636	0,862	0,62	0,71	4,04	13,53
	0,1	0,631	0,856	0,60	0,69	3,59	12,02
	0,5	0,626	0,844	0,58	0,68	3,36	11,25
	1,0	0,621	0,840	0,57	0,66	2,92	9,78
3,0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	6,5	21,77
	0,01	0,806	0,984	0,676	0,796	5,82	19,49
	0,05	0,784	0,978	0,668	0,776	4,49	15,04
	0,1	0,764	0,968	0,652	0,756	4,15	13,90
	0,5	0,756	0,960	0,648	0,736	4,05	13,56
	1,0	0,744	0,954	0,648	0,716	3,7	12,39

Из рисунков 4.7 и 4.8 следует, что самые высокие величины скоростей коррозии и плотностей тока коррозии у исходного сплава AlFe5Si10, а самые

минимальные величины данного показателя у сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0 % Pb. Исходя из данных зависимостей можно заключить, что с увеличением содержания свинца в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 величины их скоростей коррозии уменьшается.

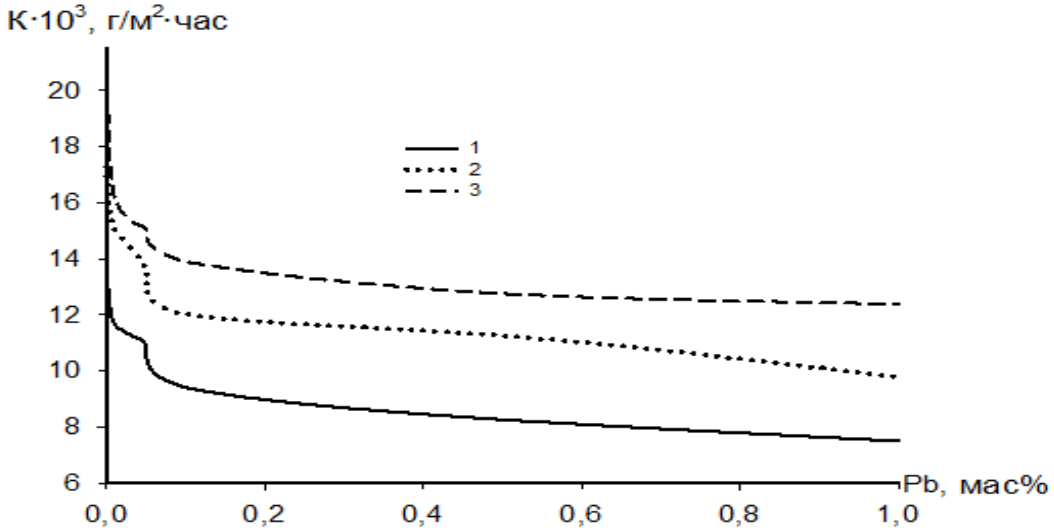


Рисунок 4.7. - Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 от концентрации свинца, в среде электролита 0,03%(3); 0,3%(2) и 3,0%-ного(1) NaCl

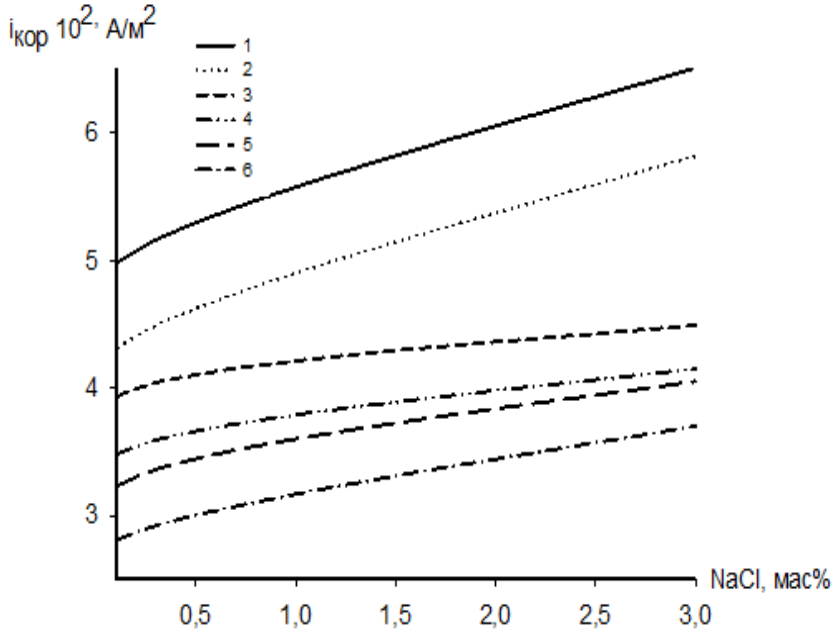


Рисунок 4.8. - Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего свинца, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) от концентрации NaCl

На рисунке 4.9 представлены анодные поляризационные кривые сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного NaCl. Данные рисунка 4.9 показывают, что самые высокие величины скорости коррозии относятся к исходному сплаву AlFe5Si10, а самые минимальные величины к сплаву AlFe5Si10 с содержанием 1.0% Pb. Из этого следует, что с увеличением содержания Pb в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 величины их скоростей коррозии имеют тенденцию к снижению.

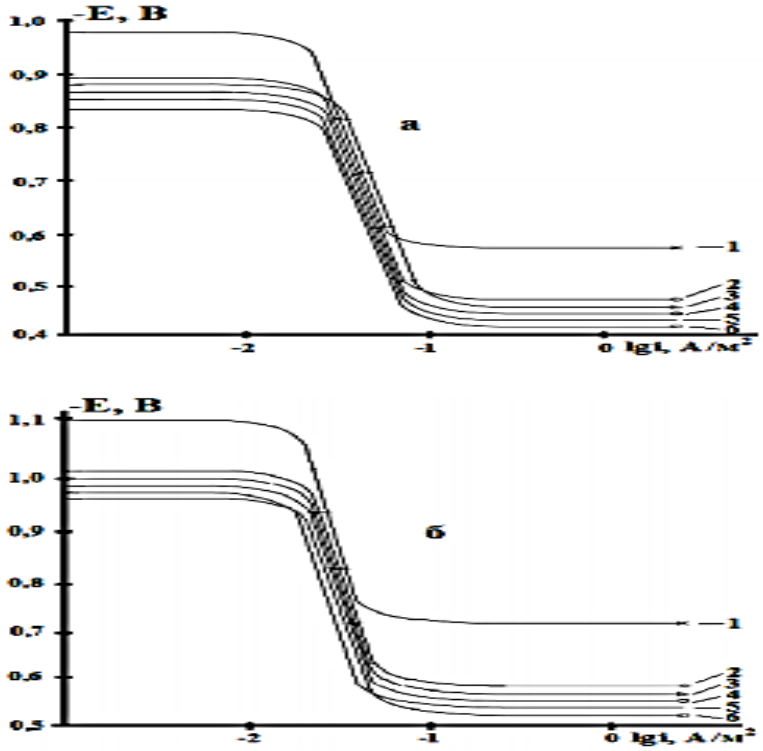


Рисунок 4.9 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего свинца, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного (б) NaCl

Соответственно, в данном подразделе для сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Pb (0.01-0.05-0.1-0.5-1.0%) в электролитических растворах NaCl с концентрациями 0.03-0.3-3.0% исследованы анодные характеристики, изучение которых осуществлялось в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостатического метода. Результаты исследований показывают, что введение в образцы указанного сплава содержания Pb снижают протекающие в

них поляризационные процессы, величины плотностей тока коррозии и, соответственно, скорости коррозии на их поверхностях, что приводит к увеличны потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации несколько увеличиваются, смещаясь в более положительные области на оси абсцисс.

Таким образом, на основании изучения коррозионных и электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием Pb рекомендуются протекторные материалы с целью защиты металлических и стальных изделий и оборудования от коррозии.

4.4. Изменение коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного висмутом в среде электролитических растворов NaCl

Результаты электрохимических исследований алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi в электролитических растворах NaCl различных концентраций представлены на рисунках 4.10 и 4.11 и в таблице 4.5. Как видно из полученных данных, введение Bi с содержанием 0.01-0.05-0.10-0.5-1.0% к исходному сплаву AlFe5Si10 смещают величины потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в более положительные область во всех трёх исследованных средах (рисунок 4.10). Введение в исходный сплав содержания висмута в пределах до 1.0% способствует снижению их величин скоростей коррозии в 1.5-2 раза.

Проведены исследования зависимостей величин потенциалов свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi от времени их выдержки с электролитических растворах NaCl с различным содержанием в них хлорид-ионов. Имея полученные данные, можно заключить, что при изучении потенциалов свободной коррозии для данных образцов с различным содержанием висмута в электролитических растворах различных концентраций NaCl в первые 5-10 минут после погружения образцов в электролитические растворы отмечается значительный

скачок потенциалов в более положительные области значений. Затем отмечается более плавное увеличение величин потенциала $E_{св.кор.}$, то есть через 30-50 минут происходит стабилизация величин потенциалов свободной коррозии, что можно объяснить увеличением в электролитическом растворе содержания хлор-ионов (рисунок 4.10).

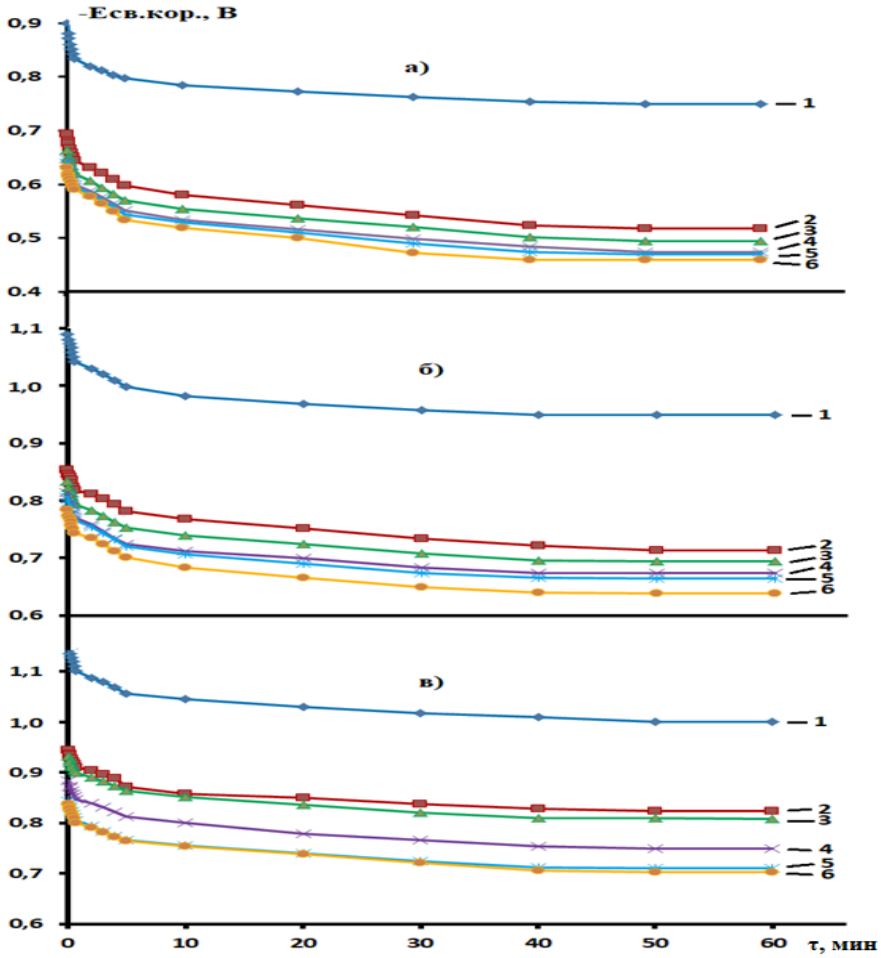


Рисунок 4.10. -. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-$E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего висмут, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде электролитических растворов 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Также для образцов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с различным содержанием Bi в электролитических растворах NaCl проведено вычисление их значений коррозионных и электрохимических характеристик, которые представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом в среде электролитических растворов NaCl

NaCl, мас,%	Содержание Bi в образцах, мас %	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{св,кор,}$	$-E_{кор,}$	$-E_{п,о,}$	$-E_{рп,}$	$i_{кор},10^2$ А/м^2	К·10^3 г/м^2·час
0,03	-	0,750	0,993	0,644	0,737	4,15	13,90
	0,01	0,518	0,915	0,519	0,723	3,92	13,13
	0,05	0,494	0,909	0,499	0,714	3,59	12,02
	0,1	0,474	0,899	0,499	0,704	3,25	10,88
	0,5	0,469	0,887	0,489	0,694	3,02	10,11
	1,0	0,459	0,869	0,469	0,674	2,69	9,01
0,3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	5,16	17,28
	0,01	0,714	0,964	0,548	0,768	4,59	15,37
	0,05	0,694	0,95	0,536	0,748	4,26	14,27
	0,1	0,674	0,938	0,518	0,728	3,92	13,13
	0,5	0,664	0,924	0,498	0,713	3,59	12,02
	1,0	0,638	0,908	0,498	0,698	3,36	11,25
3,0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	6,50	21,77
	0,01	0,824	0,988	0,568	0,802	6,06	20,30
	0,05	0,808	0,978	0,562	0,793	5,72	19,16
	0,1	0,749	0,967	0,558	0,778	5,27	17,65
	0,5	0,710	0,958	0,548	0,758	4,93	16,51
	1,0	0,702	0,942	0,533	0,758	4,48	15,00

Анализ величин потенциалов свободной коррозии для исследуемых образцов показывает, что наиболее положительные величины данного показателя отмечаются в 0.03% электролитических растворах NaCl. Потенциал свободной

коррозии ($E_{св.кор}$), для исходного сплава AlFe5Si10 в 0.03% электролитическом растворе NaCl равна (-0.750 В), а при увеличении содержания Bi до 1.0% и концентрации хлорид-ионов до 3.0 мас.% данный показатель становится более положительным и составляет (-0.702 В) (таблицы 4.5).

По результат исследование, можно заключить, что при повышении в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 содержания Bi в ряду 0.01→0.05→0.1→0.5→1.0% и снижении концентрации хлорид-ионов в ряду 3→0.3→0,03%, соответственно, происходит увеличение величин потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации и их сдвиг в более положительные величины на оси абсцисс.

Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 от содержания висмута, в среде электролита NaCl представлена на рисунках 4.11, 4.12. Скорость коррозии и плотность тока коррозии имеют минимальное значение при легировании исходного сплава AlFe5Si10 1.0мас.% висмутом (1.5-2 раза меньше по сравнению с исходным сплавом).

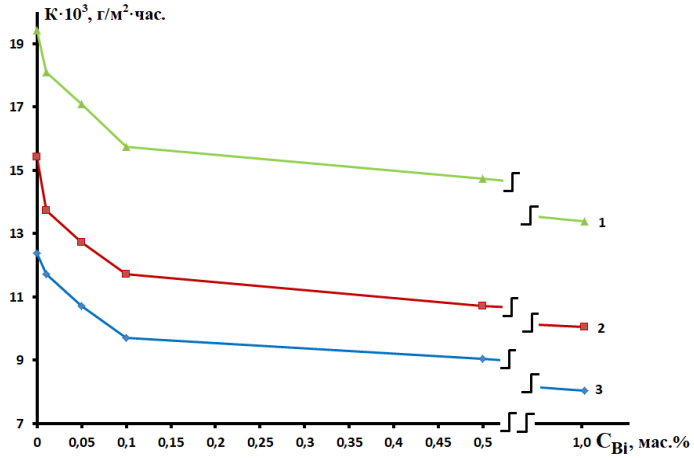


Рисунок 4.11 - Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 от концентрации висмута, в среде электролита 0,03%(3); 0,3%(2) и 3,0%-ного(1) NaCl

Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.12). При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область.

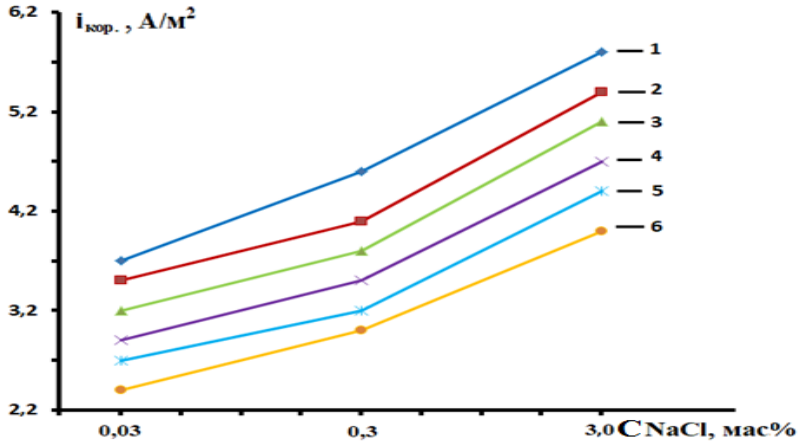


Рисунок 4.12. - Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего висмут, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) от концентрации NaCl

Из рисунков 4.11 и 4.12 становится ясным, что самые высокие величины скоростей коррозии и плотностей тока коррозии отмечены у исходного сплава AlFe5Si10, а самые минимальные величины данного показателя у сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0 %Bi, исходя из данных зависимостей можно заключить, что с увеличением содержания Bi в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 величины их скоростей коррозии имеют тенденцию к снижению.

Также изучено изменение потенциостатических кривых, характеризующих анодные ветви в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 с различным содержанием Bi (рисунок 4.13). Вычисление данных потенциалов производилось на основании хлор-серебряного электрода. Как можно увидеть из рисунка 4.13, самые высокие величины скорости коррозии отмечены у исходного сплава AlFe5Si10, а самые минимальные величины сплава AlFe5Si10 с содержанием 1.0%Bi. Исходя из этого, можно заключить, что с увеличением содержания Bi в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 величины их скоростей коррозии имеют тенденцию к снижению (рисунок 4.13).

Исходя из вышеизложенного, перспективным является использование алюминиевых сплавов с различным содержанием легирующих компонентов в качестве конструкционных материалов, поскольку легирующие добавки даже в

незначительных количествах усиливают их коррозионноустойчивость. Кроме того, сплавы Al используются в различных отраслях промышленности, как анодные материалы, которые характеризуются отрицательными рабочими потенциалами по отношению к Fe и железосодержащим сплавам.

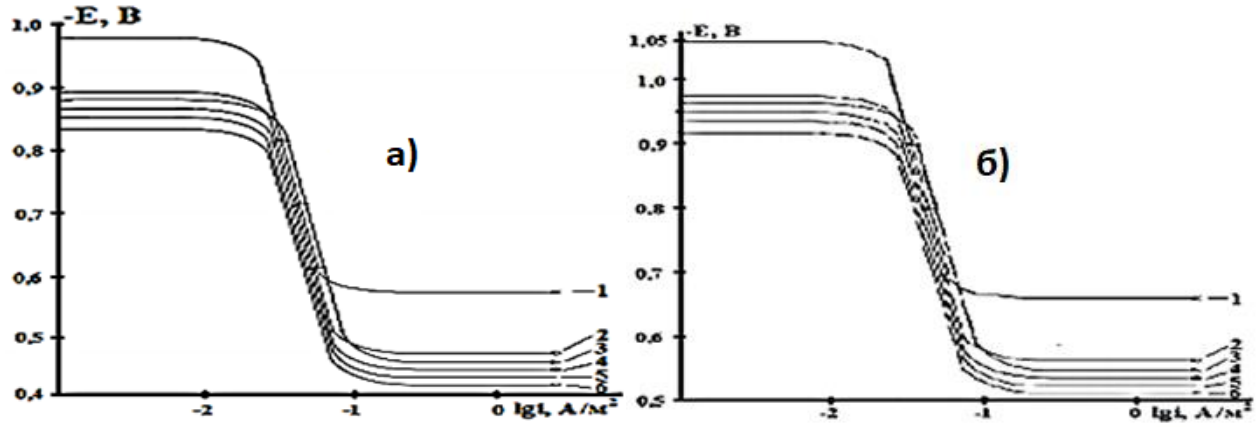


Рисунок 4.13 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава AlFe5Si10 (1), содержащего висмут, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролитических растворов 0,03%(а) и 3,0%-ного (б) NaCl

Алюминиевые сплавы имеют значительные величины химической активности и легко взаимодействуют с кислородом окружающей воздушной среды, вследствие чего на их поверхностях происходит формирование оксидных защитных плёнок толщиной в пределах 0,01-0,02 мкм. Причём пленки имеют способность формироваться очень быстро в короткие промежутки времени и их толщину возможно увеличить от 5.0-50 мкм, применив к алюминиевым сплавам анодное или химическое оксидирование.

Соответственно, оксидные плёнки на поверхностях алюминиевых сплавов оказывают влияние на увеличение коррозионноустойчивости сплавов в условиях агрессивной среды, кроме того, коррозионноустойчивость их также зависит от таких факторов, как разновидности термической обработки поверхностей сплавов, их химических составов и др. Отрицательное воздействие на коррозионноустойчивость сплавов оказывают добавки Fe, Ni и др. химических элементов [152].

4.5. Заключение по четвёртой главе

Разработка инновационных технологических процессов литья и плавки алюминиевых сплавов, разработка и создание сплавов с заранее заданными характеристиками значительно повышают качество алюминиевых сплавов и протекторных материалов на их основе, которые при их применении в технологических процессах значительно повысят экономические и технологические показатели готовой продукции. На качественные характеристики протекторных материалов большое влияние оказывают различные факторы, в частности это химический состав, структура исходных сплавов, а также различные добавки.

В таблицах 4.6 и 4.7 представлены результаты электрохимического исследования алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Потенциал свободной коррозии сплавов с ростом концентрации олова, свинца и висмута изменяется в положительном направлении оси ординат. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшается от -0,750 В, в среде электролита 0,03%-ного NaCl до -1,000 В, в среде электролита 3,0%-ного NaCl (таблица 4.6).

Подобная зависимость характерна также для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. При переходе от слабого электролита к более сильному электролиту, независимо от содержания легирующего компонента наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. Величины электрохимических потенциалов алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, по мере роста концентрации хлорид-иона, в электролите изменяются в отрицательном направлении оси ординат. Рост концентрации олова, свинца и висмута в сплаве AlFe5Si10 способствует увеличению величины электрохимических потенциалов во всех средах не зависимо от концентрации хлорид-иона. При переходе от алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом к сплавам со свинцом, электрохимические потенциалы увеличиваются, а к сплаву с висмутом уменьшаются и изменяются в положительном направлении оси ординат (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Расчётное количество Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.%	Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$
0.03	-	0,750	0,645	0.750	0.645	0.750	0.644
	0.01	0,619	0,528	0.472	0.608	0.518	0.519
	0.05	0,607	0,514	0.468	0.588	0.494	0.499
	0.1	0,594	0,498	0.462	0.568	0.474	0.499
	0.5	0,583	0,486	0.453	0.558	0.469	0.489
	1.0	0,575	0,474	0.443	0.538	0.459	0.469
0.3	-	0,950	0,660	0.950	0.660	0.950	0.660
	0.01	0,775	0,586	0.640	0.63	0.714	0.548
	0.05	0,766	0,570	0.636	0.62	0.694	0.536
	0.1	0,759	0,556	0.631	0.60	0.674	0.518
	0.5	0,749	0,54	0.626	0.58	0.664	0.498
	1.0	0,743	0,528	0.621	0.57	0.638	0.498
3.0	-	1,000	0,700	1.000	0.700	1.000	0.700
	0.01	0,831	0,597	0.806	0.676	0.824	0.568
	0.05	0,819	0,583	0.784	0.668	0.808	0.562
	0.1	0,807	0,575	0.764	0.652	0.749	0.558
	0.5	0,795	0,563	0.756	0.648	0.710	0.548
	1.0	0,787	0,549	0.744	0.648	0.702	0.533

Скорость коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Подобная зависимость имеет место для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом к сплавам со свинцом и

висмутом скорость коррозии увеличивается. Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 также, характерно увеличение скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Расчётное количество Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
		А/м^2	г/м^2·час	А/м^2	г/м^2·час	А/м^2	г/м^2·час
0.03	-	4,15	13,90	4,15	13,90	4,15	13,90
	0.01	3,80	12,73	3,48	11,66	3,92	13,13
	0.05	3,35	11,22	3,25	10,88	3,59	12,02
	0.1	3,02	10,12	2,81	9,41	3,25	10,88
	0.5	2,68	8,97	2,47	8,27	3,02	10,11
	1.0	2,34	7,83	2,24	7,50	2,69	9,01
0.3	-	5,16	17,28	5,16	17,28	5,16	17,28
	0.01	4,24	14,20	4,49	15,04	4,59	15,37
	0.05	3,77	12,63	4,04	13,53	4,26	14,27
	0.1	3,35	11,22	3,59	12,02	3,92	13,13
	0.5	3,02	10,11	3,36	11,25	3,59	12,02
	1.0	2,68	8,98	2,92	9,78	3,36	11,25
3.0	-	6,51	21,80	6,5	21,77	6,50	21,77
	0.01	5,81	19,46	5,82	19,49	6,06	20,30
	0.05	5,36	17,95	4,49	15,04	5,72	19,16
	0.1	5,03	16,85	4,15	13,90	5,27	17,65
	0.5	4,69	15,71	4,05	13,56	4,93	16,51
	1.0	4,46	14,94	3,7	12,39	4,48	15,00

На основании данных таблиц 4.6 и 4.7 можно заключить, что при повышении в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 содержания Sn, Pb и Bi в ряду 0.01→0.05→0.1→0.5→1.0% и снижении концентрации хлорид-ионов в ряду 3.0→0.3→0.03%, соответственно, происходит увеличение величин потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации и их сдвиг в более положительные величины на оси абсцисс. Таким образом, можно заключить, что при увеличении в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 содержания Sn, Pb и Bi происходит снижение скоростей коррозии при всех исследованных концентрациях хлорид-ионов. Увеличение концентрации хлорид-ионов в электролитических растворах NaCl становится причиной повышения величины скорости коррозии в исследуемых образцах сплавов.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза новых алюминиевых сплавов на основе систем AlFe5Si10-Sn (Pb, Bi) с целью проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств и высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава анодных материалов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Получены полиномы температурной и концентрационной зависимости теплоемкости сплавов. Показано, что значение теплоемкости с ростом температуры растёт, а от количества добавок легирующих компонентов уменьшается.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом показано, что при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом величины энтальпии и энтропии уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

4. Исследование микроструктуры и механических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом установлено, что легирующие компоненты, измельчая микроструктуру исходного сплава способствуют снижению твердости и прочности.

5. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $K \cdot 10^{-4}$ ($кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$). Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к алюминиевому сплаву AlFe5Si10 с висмутом, а максимальные - к сплавам с оловом.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Показано, что добавки легирующих компонентов в пределах от 0,01 до 1,0 мас.% на 10-20% повышают коррозионную стойкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде электролита NaCl.

7. Исследованием виляния хлорид-иона на электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом установлено, что снижение его концентрации в 10 и 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов на 30-40% и сдвигу электродных потенциалов в более положительные области.

8. На основании выполненных исследований разработаны составы сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан, №TJ1237 от 12.03.2021. Сплавы в качестве анодных материалов предлагаются для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорошенко, В.В. Технологичность многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов при литье и обработке давлением: дис. … канд. техн. наук / В.В. Дорошенко. – М., 2019. – 174 с.

2. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян. - М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

3. Kaufman, J.G. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications / J.G. Kaufman, E.L. Rooy. - Materials Park: ASM International, 2004. – 340 p.

4. Zolotorevsky, V.S. Casting aluminum alloys / V.S. Zolotorevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff. - Elsevier Science, 2007. – 530 p.

5. Белов, Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов / Н.А. Белов. - М.: МИСиС, 2010. – 511 с.

6. Taylor, J.A. The effect of Iron in Al-Si Casting Alloys / J.A. Taylor // 35th Australian Foundry Institute National Conference. - Adelaide, Australia, 2004. - P. 148-157.

7. Бокиев, Л.А. Влияние лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде электролита NaCl / Л.А. Бокиев, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева [и др.] // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2019. - № 3 (37). - С. 79-89.

8. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава AlFe5Si10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2018. - Т. 16. - № 3. - С. 109-119.

9. Якубов, У.Ш. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава AlFe5Si10 в водных растворах NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Р.Н. Амини // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. - 2018. - Т. 18. - № 3. - С. 5-15.

10. Якубов, У.Ш. Электрохимическая коррозия сплава AlFe5Si10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2018. - № 43 (69). - С. 21-25.

11. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава AlFe5Si10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2017. - № 4 (22). - С. 57-62.

12. Belov, N.A. Iron in Aluminium Alloys. Impurity and Alloying Element / N.A. Belov, A.A. Aksenov, - London and New York, 2002. - P. 3-7.

13. Golovko, O. Method for pocket die design on the basis of numerical investigations of aluminium extrusion process / O. Golovko, I. Mamuzić, O. Grydino // Metalurgija. - 2006. - № 3. - P. 155-161.

14. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

15. Пригунова, А.Г. Силумины: Атлас структур и фрактограмм: Справочное издание / А.Г. Пригунова, Н.А. Белов [и др.] / Под ред. Ю.Н. Тарана, В.С. Золоторевского. -М.: МИСиС, 1996. - 175 с.

16. Хансен, М. Структура двойных сплавов (пер. с англ.) / М. Хансен, К. Андерко / Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. - 1488 с.

17. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – М.: Металлургия, 1977. – С. 272.

18. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение): Справочник / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов / Под ред. И.Н. Фридляндера. – Киев: КОМИТЕХ, 2005. – 365 с.

19. Альтман, М.Б. Структура и свойства легких сплавов / М.Б. Альтман. – М.: Наука, 1971. – 105 с.

20. Белов, Н.А. Оптимизация состава малокремнистых силуминов для повышения механических свойств в литом состоянии / Н.А. Белов, В.С. Золоторевский // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. - № 5. - С. 67-76.

21. Таран, Ю.Н. Структура эвтектических сплавов / Ю.Н. Таран, В.И. Мазур. – М.: Металлургия, 1978. – С. 236-280.

22. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов / Под ред. К.В. Горева. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.

23. Бочвар, А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа / А.А. Бочвар. - М.-Л.: Московский ин-т цветных металлов и золота, 1985. – 143 с.

24. Белов, М.В. Исследование процесса кристаллизации Al-Si сплавов и разработка легкоплавких фосфорсодержащих лигатур с целью повышения качества литых поршневых заготовок: дис. … канд. техн. наук: 05.16.04 / М.В. Белов. - М., 2007. – 119 с.

25. Лякишева, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем Д44: Справочник в 3 т. – Т. 1 / Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – С. 992.

26. Пархутик, П.А. О морфологии эвтектик при разных условиях охлаждения сплавов и механизме их образования / П.А. Пархутик // Известия АН ССР. Металлы. - 1972. – № 6. – С. 186-192.

27. Красиков, А.В. Исследование процесса анодирования силумина в растворах щавелевой и серной кислот / А.В. Красиков, В.Н. Нараев, В.Л. Красиков [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http: science.spb.Izvetiya–TI.2012.–13. Articl.

28. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М.: Наука, 1973. - 106 с.

29. Диаграмма состояния систем на основе алюминия и магния: Справочное издание / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар [и др.]. - М.: Наука, 1977. – 228 с.

30. . Белов, Н.А Влияние лития на структуру и механические свойства силуминов / Н.А. Белов, В.С. Золоторевский, Ю.В. Евсеев, В.А. Иванов // Технология легких сплавов. – 1989. - № 7. - С. 8-11.

31. Белов, Н.А. Диаграмма состояния Al-Si-Fe-Be и возможности нейтрализации Fe-фаз в силуминах / Н.А. Белов, Т.А. Курдюмова. // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. - № 2. - С. 210-215.

32. Belov, N.A. Evaluation of Five-Component Phase Diagrams for the Analysis of Phase Composition in Al-Si alloys / N.A. Belov, A.Yu. Gusev, D.G. Eskin // Z. Metallkunde. – 1998. - V. 89. - № 9. - P. 618-622.

33. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов [и др.]. - М.: Наука, 1981. - 472 с.

34. Дриц, М.Е. Свойства элементов: Справочник / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов [и др.] / Под редакцией М.Е. Дриц. - М.: Металлургия, 1985. - 671 с.

35. Hultgpen, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / P. Hultgpen, A. Ohio // Metals park. – 1973. - 342 p.

36. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol. Data. - 1979. - V. 55. - № 2. - P. 159-162.

37. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive revert / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. - 1974. - V. 3. - № 1. - P. 21.

38. 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. Data. - 1972. - V. 33. - P. 1891-1898.

39. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Toulokian. Plenum, 1973. - 649 p.

40. Desal, P.D. Electrical resistivity of aluminium and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C.Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 1984. - V. 13. - № 4. - P. 1131-1172.

41. Глазукова, С.Г. Свойства элементов: Справочник / Под редакцией С.Г. Глазукова. - М.: Металлургия, 1980. - 446 с.

42. Desal, D.J. Termodynamic properties of iron and silicon / D.J. Desal // J. Appl. Phys. Chem. Ref. Data. - 1986. - V. 15. - № 3. - P. 967-983.

43. Новикова, С.И. Теплое расширение твердых тел / С.И. Новикова. - М.: Наука, 1974. - 291 с.

44. Kraftmakher, Ya.A. Thermoelectric power of iron near the Curie point / Ya.A. Kraftmakher, T.Yu. Pinegina // J. Phys. Stat. Sol. – 1970. – V. 42. – P. 151-153.

45. Ма, Ш. Современная теория критических явлений / Ш. Ма. – М.: Мир, 1980. - 298 с.

46. Gurvich, L.V. Thermodynamic properties of Inorganic Substances / L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock // Washington-Philadelphia. Hemisphere Publ. Corp. - 1990. - V. 2. - P. 569.

47. Глазов, В.М. Теплофизические свойства (теплоёмкость и термическое расширение) монокристаллического кремния / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин // Теплофизика высоких температур. - 2001. – Т. 39. - № 3. - С. 443-449.

48. Глазов, В.М. Аномальное изменение теплоёмкости при нагревании монокристаллов кремния в связи с протеканием структурных превращений / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, М.С. Михайлова, Г.Г. Тимошина // Доклады РАН. - 1997. - Т. 334. - № 1. - С. 59.

49. Глазов, В.М. Изменение характеристик прочности межатомной связи и характера температурной зависимости теплоёмкости при легировании кремния ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Доклады РАН. - 1998. - Т. 360. - № 2. - С. 209.

50. Глазов, В.М. Характеристики межатомной связи и температурная зависимость теплоёмкости кремния, легированного ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Журнал физической химии. - 1998. - Т. 72. - № 11. - С. 1931.

51. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под редакцией В.Л. Глушкова. – М.: Наука, 1982. - 559 с.

52. Landolt Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology iMetals, phonon states, electron states and Fermi surfaces. - Berlin Springer, 1983. - 683 p.

53. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. - 192 с.

54. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1984. - 200 с.

55. Теплопроводность твердых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. - 321 с.

56. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. - 1006 с.

57. Благородные металлы: Справочник / Под ред. Б.М. Савицкого. – М.: Металлургия, 1984. - 592 с.

58. Moore, J. K. Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 300 K, thermal and electrical conductivity of lead from 80 to 400 K / J.K. Moore, R.S. Gravels // J. Appl. Phys. - 1973. - V. 44. - № 3. - P. 1174-1180.

59. Пашаев, Б.П. Теплофизические свойства поливалентных металлов и их сплавов в твердом и жидком состояниях / Б.П. Пашаев, Д.К. Палчаев, Е.Г. Пащук, В.Г. Ревелис // Инженерно-физический журнал. – 1980. – Т. 38. – С. 674-620.

60. Иванов, Г.А. Электрические свойства висмута при температурах от 300 до 540 К / Г.А. Иванов, Ю.Т. Левицкий // Физика металлов и металловедение. - 1967. - Т. 24. - С. 253-259.

61. Hurle, D.T. The electrical resistivity of monocrystalline and liquid bismuth / D.T. Hurle, S. Weintroub // J. Proc. Phys. Soc. - 1960. - V. 76. - P. 163-166.

62. Фальковский, Л.А. Физические свойства висмута / Л.А. Фальковский // Успехи физических наук. - 1968. - Т. 94. - С. 1-41.

63. Issi, J.-P. Low temperature transport properties of the Y group semime-tals / J.-P. Issi // Austral. J. Phys. - 1979. - V. 32. - P. 585-628.

64. Баскакова, А.А. Измерение температуропроводности полусферических образцов (висмут) / А.А. Баскакова, В.Е. Зиновьев, Л.Д. Загребин // Инженерно-физический журнал. – 1974. – Т. 26. - С. 1058-1061.

65. Раджабалиев, С.С. Алюминиевый сплав АЖ+2.18 с оловом, свинцом и висмутом: Монография / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода. – Душанбе: ИО ТТУ им. М.С. Осими, 2018. – 135 с.

66. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al+2,18% Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату». - Сургут, Российская Федерация, 2016. - С.116-118.

67. Раджабалиев, С.С. Температурная зависимость теплоемкости сплава Al+2,18% Fe, легированного оловом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан». – Душанбе, 2017. - С. 22-28.

68. Раджабалиев, С.С. Влияние олова на теплоемкость алюминиевого сплава АЖ2,18% / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев // II Республиканская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества». – Душанбе, 2017. - С. 190-193.

69. Ганиев, И.Н. Свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с щелочноземельными металлами: Монография / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, А.Х. Хакимов. - Душанбе: Дониш, 2021. - 155 с.

70. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник технологического университета. - Казань. - 2018. - Т. 21. - № 8. - С. 11-15.

71. Якубов, У.Ш. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава

AlFe5Si10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. - 2018. - № 3. - С. 61-67.

72. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / Новое в технологии металлургических процессов / В.И. Максименко, М.И. Максименко. - Красноярск, СО АН СССР. - 1973. - С. 15-20.

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

74. 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.

75. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М: Наука, 1979. - 116 с.

76. Олимов, Н.С. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 - Физическая химия / Олимов Насруддин Солихович. - Душанбе, 1994. - 26 с.

77. Ганиев, И.Н. Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Известия РАН. Металлы. - 2000. - № 2. - С. 129-133.

78. Раджабалиев, С.С. Кинетика окисления сплава Al+2,18%Fe, модифицированного свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Т. Бердиев // Вестник Таджикского технического университета. - 2014. - № 4 (28). - С. 69-72.

79. 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.Т. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. - № 7. – Т. 55. - С. 582-587.

80. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление алюминиевого сплава AlFe5Si10, модифицированного кальцием, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, А.Х. Хакимов, Дж.Х. Джайлоев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2020. - № 3. - С. 181-188.

81. Якубов, У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов [и др.] // XXI Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество». - Новокузнецк, СибГИУ. - 2019. - С. 260-265.

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

83. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. - Душанбе: Дониш, 2007. – 258 с.

84. Красноярский, В.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов алюминия с кремнием / В.В. Красноярский, Н.Р. Сайдалиев, Л.С. Гузей // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. - 1993. - Вып. 8. - С. 1-7.

85. Раджабалиев, С.С. Влияние свинца на анодное поведение сплава Al+2,18%Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Вопросы материаловедения. Научно-технический журнал. – 2016. - № 2 (86). - С. 147-151.

86. Раджабалиев, С.С. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом и висмутом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Т. Норова // Известия СПбГТИ (Технического университета). – 2016. - № 35 (61). - С. 22-25.

87. Раджабалиев, С.С. Анодное поведение сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Т.

Норова // Вестник Таджикского технического университета. – 2013. - № 2 (22). - С. 60-63.

88. Якубов, У.Ш. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава AlFe5Si10, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Р.Н. Амини // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». - 2018. - Т. 18. - № 3. - С. 5-15.

89. Якубов, У.Ш. Электрохимическая коррозия сплава AlFe5Si10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). - 2018. - № 43 (69). - С. 23-27.

90. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава AlFe5Si10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2018. -Т. 16. -№ 3. -С. 109-119.

91. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава AlFe5Si10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2017. - № 4 (22). - С. 57-62.

92. Вахобов, А.В. Стронций - эффективный модификатор силуминов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев // Литейное производство. - 2000. - № 5. - С. 28.

93. Барий - новый модификатор силуминов / Т.Б. Каргаполова, Х.А. Махмадуллоев, И.Н. Ганиев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. - 2001. - № 10. - С. 6-9.

94. Дриц, М.Е. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка применение / М.Е. Дриц. - М.: Металлургия, 1979. - 679 с.

95. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys / N. Stanford, D. Atwell, A. Beer [et al.] // Scripta Mater. - 2008. - Vol. 59. - № 7. - P. 772–775.

96. 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.

97. Старк, Б.В. Явления нагрева в муфельных печах / Б.В. Старк // Журнал русского металлургического оборудования. - 1926. - №. 2. - С. 184-198.

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

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

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

101. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 2019. - № 1. - С. 50-58.

102. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». - 2019. - Т. 19. - № 3. - С. 33-43.

103. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев [и др.] // Металлы. - 2019. - № 1. - С. 21-29.

104. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2,18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Магнитогорского государственного тонического университета им. Г.И. Носова. - 2018. - Т. 16. - № 1. - С. 37-44.

105. Ганиев, И. Н. Влияние добавки олова на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe5Si10 / Ганиев И. Н., Холмуродов Ф., Сафаров А. Г., Нуров Н.Р., Якубов У.Ш., Ботуров К. // Журнал «Теплофизика высоких температур»-*2023*.

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

107. Ганиев, И. Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, модифицированного кальцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов [и др.] // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. - 2018. - № 2 (42) . - С. 17-21.

108. Ганиев, И. Н. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00. Установка для измерения теплоемкости и теплопроводности веществ / Заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, Н.И. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Иброхимов, К. Кабутов, А.Г. Сафаров, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш Зокиров / Заявка №1701106; Заявл. 20.04.2017; Опубл. 19.02.2018.

109. Ганиев, И. Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава АКlМ2, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов // Известия вузов. Материалы электронной техники. - 2018. - Т.21. - №1. - С.35-42.

110. Раджабалиев, С.С. Физико-химические свойства сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом: автореф. дис. … канд. техн. наук / С.С. Раджабалиев. – Душанбе, 2017. – 24 с.

111. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: учебник для вузах. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МИСиС, 1998. – 399 с.

112. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов: учебник.- М.: Металлургия, 1979. – 495 с.

113. Ганиев, И.Н. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами: дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 - Неорганическая химия / И.Н. Ганиев. – Душанбе, Ин-т химии им. В.И. Никитина АН ТаджССР, 1991. - 540 с.

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

115. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Киселёв // Известия АН СССР. Металлы. - 1974. - № 5. - С. 51-54.

116. Хакимов, А.Х. Влияние церия на кинетику окисления твердого сплава А1+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. - № 3 (148). - С. 87-91.

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

118. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов [и др.]. – М.: Металлургия, 1974. – 472 с.

119. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.

120. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.

121. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1979. – 863 с.

122. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

123. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс. - М.: Металлургия, 1985. - С. 360-363.

124. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Республиканская конференция «Современные проблемы науки и образования». – М., 2006. - № 2. - С. 75-76.

125. Наврузов, Х.П. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Cd, в твердом состоянии кислородом газовой фазы / Х.П. Наврузов, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллозода [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2020. - Т. 23. - № 2. - С. 59-63.

126. Бокиев, Л.А. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с церием / Л.А. Бокиев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2020. - Т. 23. - № 8. - С. 35-38.

127. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов алюминия с никелем, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, А.Р. Рашидов [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. - № 1. - С. 104-108.

128. Нуров, Н.Р. Влияние олова на кинетику окисления сплава AlFe5Si10 в твёрдом состоянии / Н.Р.Нуров // Вестник педагогического университета, издательство Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (Душанбе, Таджикистан) ест. наук. № 14 (16), 2022. г.-С.196-203.

129. Иброхимов, П.Р. Кинетика окисления сплава Zn0.5Al, легированного молибденом, в твердом состоянии / П.Р. Иброхимов, И.Н.

Ганиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2020. - № 2 (179). - С. 49-55.

130. Идиев, И.Ш. Высокотемпературное окисление цинкового сплава ЦАМг4,5-2, легированного скандием, в твердом состоянии / И.Ш. Идиев, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, С.Дж. Алихонова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2019. - № 4 (48). - С. 60-64.

131. Исмонов, Р.Д. Кинетика окисления алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be) с индием в твердом состоянии / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2020. - № 1 (49). - С. 99-104.

132. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия: Монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Германия: Издательский дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. - 256 с.

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

134. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом в твердом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (Технологического университета). - 2018. - №44(70). - С.35-39.

135. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

136. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон: пер. со шведск. / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1991. – 158 с.

137. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.

138. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

139. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 640 с.

140. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Mg-La в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Э.С. Додхоев, У.Ш. Якубов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. - 2021. - Т. 77. - № 1. - С. 19-23.

141. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплавов системы Mg-Ce в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Э.С. Додхоев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2021. - Т. 23. - № 1. - С. 13-19.

142. Ганиев, И.Н. Потенциал свободной коррозии сплавов системы Mg-Ce в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Э.С. Додхоев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Химия. Экология. Урбанистика. - 2021. - Т. 2021-1. - С. 363-367.

143. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с теллуром, в среде электролита / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева [и др.] // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2020. - № 2. - С. 238-245.

144. Худойбердизода, С.У. Потенциодинамическое исследование свинцового сплава ССу3, легированного медью, в среде электролита на NaCl / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева [и др.] // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2019. - № 1. - С. 206-213.

145. Ганиев, И.Н. Влияние висмута на коррозионно электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Н.Р.Нуров, У.Ш.Якубов, К.Ботуров // Вестник Пермского национального исследовательского государственного политехнического университета. Машиностроение, материаловедение .- 2022Т. 24, № 1, -С. 62-69.

146. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ4-1, легированного галлием, в среде электролита NaCl /

И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова. // Вестник Казанского технологического университета. - 2020. - Т. 23. - № 11. - С. 44-48.

147. Ганиев, И.Н. Влияние добавок меди на коррозионно-электрохимическое поведение высокочистого цинка в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, С.С. Содикова, Р.Х. Саидзода, С.Дж. Алихонова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». - 2020. - Т. 20. - № 4. - С. 14-22.

148. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием, в среде электролита NaCl / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, У.Ш. Якубов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2019. - № 1 (27). - С. 42-46.

149. Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi ("алдрей") в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.П. Абулаков, Дж.Х. Джайлоев [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. - 2020. - № 2. - С. 109-113.

150. Горо, Н. Коррозия алюминия и его сплавов / Н. Горо // Босекугидаюзу, 1978. – С.194-202.

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

152. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. - М.: Металлургия, 1976. – 301 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Нуров Н.Р.

Является автором изобретения Протекторный сплав на основе алюминия

На изобретение выдан малый патент №TJ 1237

Патентообладатель Государственное научное учреждение "Физико-технический институт им. С.У. Умарова" Национальной академии наук Таджикистана

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Сафаров А.Г., Холмуродов Ф., Якубов У.Ш., Ботуров К., Одинаев Ф.Р.

Приоритет изобретения 12.03.2021

Дата подачи заявления 12.03.2021

Заявление № 2101519

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 28 января 2022

Малый Патент действителен с 12 марта 2021 г. по 12 марта 2031 г.

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

МАРКАЗИИ МИЛЛИИ ПАТЕНТУ ИТТИЛООТИ ТОҶИКИСТОН * МАРКАЗИ ДАВЛАТИИ
РАЁСАТИ ФЕҲРИСТҲОИ ДАВЛАТӢ ВА НАШРИЁТ

Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1237**
(51)**МПК: C22C21/00**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101519
(22) 12.03.2021
(46) Бюл. 180, 2022
(71)(73) Государственное научное учреждение "Физико-технический институт им. С.У. Умарова" Национальной академии наук Таджикистана (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Шокиров Ф.Ш. (TJ); Сафаров А.Г. (TJ); Холмуродов Ф. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ); Ботуров К. (TJ); Нуров Н.Р. (TJ); Одинаев Ф.Р. (TJ)

(54) **ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

(56) 1. Босеку Гидзюцу, "Doshoku gujutsu". 1974. №4. с. 191-195.
2. А.С. СССР №785371 от 07.12.1980г.
3. Малый патент №TJ 782 от 22.02.2016г.

(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.

2

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 и кремния, содержит один металл из группы свинец, висмут, олово при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Железо — от 0,15 до 5,0
Кремний — от 5,0 до 10,0
Один из металлов группы
свинец, висмут, олово — от 0,01 до 1,0
Алюминий — остальное

Предложенный сплав на основе алюминия можно использовать в качестве эффективного анода-протектора для защиты стальных изделий, подземных трубопроводов в водных средах, содержащих хлорид-иона.