НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

ОЛИМОВ НАСРУДДИН СОЛИХОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СВОЙСТВА ИХ СПЛАВОВ

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

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

Душанбе – 2025

оглавление

ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТ а поминий кремний а поминий германий	'EM M
АЛЮМИНИИ – КГЕМНИИ, АЛОМИНИИ-ТЕГМАНИИ АЛЮМИНИЙ – ОЛОВО	11 60
2.1. Методы получения и исследования сплавов	60
2.1.1. Получения сплавов	60
2.1.2. Химический анализ сплавов	61
2.2. Методика исследования кинетика окисления расплавов	63
2.3. Физико-химические методы исследования оксиднных плёнок	67

2.3.1. Рентгенофазовый анализ сплавов и продукт их окисления.	68
2.3.2. Дифференциально-термический анализ сплавов	71
2.4. Окисление расплавов системы алюминий-кремний	71
2.5. Окисление расплавов системы алюминий-германий	86
2.6. Окисление расплавов системы алюминий-олово	100
2.7. Обсуждение результатов	113

3.1. Аналитический контроль содержания щелочноземельных	металлов
в сплавах	118
3.2. Окисление расплавов системы кальций-кремний	121
3.3. Окисление расплавов системы стронций-кремний	129
3.4. Окисление расплавов системы барий-кремний	137
3.5. Окисление расплавов системы кальций-германий	145
3.6. Окисление расплавов системы стронций-германий	153
3.7. Окисление расплавов системы барий-германий	160
3.8. Обсуждение результатов	

4.1. Стронций – эффективный модификатор алюминиево-кремниевых сплавов......171 4.2. Исследование влияния добавок стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 И АЛ9......174 4.3. Влияния добавок стронция на кинетику окисления алюминиево – 4.4. Влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевой лигатуры и разработка состава оптимальных

4.5. Исследование	кинетики	окисления	тройных	сплавов	системы
алюминий-барий-кр	емни				192
4.6. Разработка стаб	бильных п	орошковых	к сплавов	на основе	бария для
нужд новой технике					206
4.6.1 Методика иссл	едования с	табильнос	ги и влагое	мкости по	рошковых
сплавов				•••••	206
4.6.2 Исследование	влияния л	егирующих	х элементо	в на стаби	льность и
влагоемкость распл	иава "Аль	ба" и разј	работка со	остава опт	тимальных
сплавов				•••••	213
4.7. Обсуждение резу	льтатов	• • • • • • • • • • • • • • • • •		•••••	

5.1. Установка и метод	ика измерения т	геплоёмкости тве	ердых то	ел225
5.2. Температурная	зависимость	теплоёмкости	И	изменений
термодинамических фу	нкций алюмини	иевого сплава АІ	۲9	
5.3. Температурная	зависимость	теплоёмкости	И	изменений
термодинамических	функций ал	юминиевого	сплава	АК9 с
кальцием			•••••	234
5.4. Температурная	зависимость	теплоемкости	И	изменений
термодинамических	функций алн	оминиевого с	плава	АК9 со
стронцием				241
5.5. Температурная	зависимость	теплоемкости	ии	изменений
термодинамических фу	икций алюмини	иевого сплава АІ	к 9 с бар	ием249
5.6. Кинетика Окисл	ения литейног	о алюминиевог	о спла	ва АК9 с
кальцием в твёрдом со	стоянии			257
5.7. Окисления алюмин	ниевого сплава /	АК9 со стронцие	м	
5.8. Окисления алюм	миниевого спл	ава АК9 с ба	арием	в твёрдом
состоянии	•••••			
5.9. Электрохимическ	ое поведение	сплава АК9, мо	одифиц	ированного
кальцием, стронцием и	барием в среде	электролита Na	C1	273

5.9.1. Материалы	И	методики	исследования	анодного	поведения
алюминиевого спл	ава	АК9 с калы	цием, стронцием	и барием	273
5.9.2 Анодное пове	еден	ие алюмини	евого сплава АН	(9 с кальцие	м276
5.9.3. Влияние стро	онци	ия на анодно	е поведение алк	оминиевого	сплава АК9
в нейтральной сред	це эј	тектролита 1	NaCl		
5.9.4 Потенциодин	ами	ическое иссл	едование алюми	иниевого сп	лава АК9 с
барием, в среде эле	ктр	олита NaCl			
5.10. Обсуждение р	езу.	пьтатов			
выводы	••••				303
ЛИТЕРАТУРА	••••				
ПРИЛОЖЕНИЕ					

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Высокой химической активностью отличаются расплавленные металлы. Так, расплавы алюминия, кремния, германия и щелочноземельных металлов мгновенно вступают в реакцию с кислородом при ничтожно малых значениях его парциального давления. Эти элементы благодаря высокому химическому сродству к кислороду и сере и малой растворимости в железе применяются при обработке стали и чугуна. Однако применение щелочноземельных металлов в чистом виде связано с существенными трудностями. Это, прежде всего, невысокая плотность и температура кипения щелочноземельные металлы (ЩЗМ), возникновение пир эффекта при обработке расплавленной стали, низкая усваиваемость и неравномерное распределение ЩЗМ. Поэтому чистые ЩЗМ в металлургии черных металлов имеют весьма ограниченное применение.

Применение ЩЗМ в виде лигатур на основе кремния имеет существенные преимущества: сокращается время распределения элементов в объеме обрабатываемого металла, повышается использование и раскисли тельная способность элементов, упрощается аппаратурное оформление.

Металлический барий также нашел применение для получения устойчивых бариевых облаков, которые, в свою очередь, применяются для определения магнитных силовых линий в плотных слоях атмосферы. Барий, имея значительно более высокий потенциал ионизации, чем цезий, тем не менее, значительно быстрее ионизируется излучением солнца. Ввиду того, что металлический барий отличается высоким химическим средством к кислороду, его применение для указанных целей технически затруднено. В связи с этим для активного эксперимента в космических условиях весьма удобным объектом являются коррозионностойкие стабильные порошковые сплавы на основе бария.

Al-Si Система служит основой большинства современных алюминиевых литейных сплавов, ЧТО обусловлено исключительно благоприятным сочетанием их литейных, механических и ряда специальных эксплуатационных свойств. Существенное улучшение свойств силуминов может быт достигнута при условии правильного выбора технологии плавки, методов термообработки и подбора оптимального состава сплавов.

Ежедневная практика производства отливок из алюминиевых сплавов свидетельствует о наличии генетической связи между строением и свойствами их в жидком и твёрдом состояниях. В то же время твёрдо установлено, что свойства сплавов независимо от их агрегатного состояния определяются особенностями структуры. Технологические процессы получения отливок из алюминиевых сплавов, как правило, связаны с жидким состоянием. В связи с этим вопросы формирования структуры и свойств жидких и твёрдых алюминиевых сплавов должны рассматриваться в тесной взаимосвязи.

Так называемые силумины обладают широкий область применения. В тоже время расширению сферы применения силуминов ограничено низким значениям пластичности и прочности и влиянием интерметаллических соединений. Изменения структуры и те самым повышение механических свойств силуминов может быть достигнута улучшением параметров технологии плави и литья, условием кристаллизации и тд. Наиболее перспективным фактором для повышения эксплуатационных свойств является добавки модификаторов, способствующие силуминов значительному изменению структуры. На данный момент в качестве модификатора используется натрий. Однако при использовании натрия могут, возникнут такие явления как газопоглощения, потери жидко текучести, и самое главное уменьшается время выдержки расплава связанное с активностью металлического натрия при высоких температурах. В этом плане рекомендуется аналог натрия – стронций, который сохраняет

свою эффективность длительное время. В тоже время следует, отметит, что применение стронция ограничивают некоторые факторы, в частности высокая химическая активность, поглощение газов при высоких целесообразность. В этой температурах И экономическая связи рекомендуется использования стронция в виде лигатур на основе алюминия, магния и кремния. В целом имеющийся в источниках сведений по данной тематике отличаются по количеству вводимого модификатора, технологии модифицирования a также отсутствием теоретической базы 0 взаимодействии алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Национальной стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года утверждено постановлением Маджлиси намояндагон Маджлиси Оли Республики Таджикистан от 1 декабря 2016 года, №636 и Программой ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы от 27 мая 2020 года, №293.

Общая характеристика работы

Целью работы заключается в установлении кинетических и энергетических характеристик процесса окисление расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием, щелочноземельными металлами, особенности их электрохимического поведения и теплофизических свойств и разработка сплавов на их основе.

Задачи исследования:

-установления кинетических и энергетических характеристик процесса окисление расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами;

изучить продуктов окисления расплавов элементов подгруппы кремния
 с ЩЗМ и алюминием и определения механизмов их окисления;

-изучить температурную зависимость теплофизических свойств и изменений анодных характеристик алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ;

-установить температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций, особенностей окисления и анодных свойств алюминиевого сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, и разработка новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками на его основе.

-определение оптимальных добавок стронция как модификатора промышленных силуминов и бериллия в качестве легирующего элемента к алюминиево-стронциевым лигатурам;

-выбор состава сплавов на основе бария, отличающихся минимальной скоростью окисления, и внедрении их в промышленности.

Научная новизна работы. Ha основе систематического изучении кинетики окисления двойных сплавов алюминия с кремнием, германием и оловом показано, что окисление протекает в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Определены И энергетические характеристики процесса кинетические окисления расплавов в полном концентрационном интервале. Установлено уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления при переходе от сплавов с кремнием к олову и тем самым рост истинной скорости окисления сплавов. Идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge и Al-Sn и определены их роль в процессе окисления.

Экспериментально установлено, что процессы окисления расплавов ЩЗМ с кремнием и германием протекают в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Найдены концентрационные зависимости характеристик процесса окисления расплавов систем ЩЗМ – Si Изучены продукты окисления расплавов систем ЩЗМ- Si (Ge), определена их роль в процессе окисления.

- получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для сплава АК9 с ЩЗМ;

- определены энергетические и кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям;

 расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и влияние концентрации хлорид-иона на скорость коррозии сплавов и анодный механизм процесса.

Практическая значимость работы заключается в:

- выборе оптимальных состава сплавов с наименьшей скоростью окисления для нужд новой техники;

- определении оптимальной добавки стронция как модификатора структуры промышленных литейных алюминиевых сплавов марок АЛ-2, АЛ-9, АЛ-4;

-оптимизации состава лигатуры алюминий-стронций дополнительно легированного бериллием, обладающего минимальной окисляемостью;

-разработке и внедрении состава и технологии получения сплавов на основе бария, легированных алюминием и кремнием в условиях Исфаринского предприятии «Тамохуш» Республики Таджикистан;

-разработке технологии получения порошкового сплава «Альба» определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению;

 установлении температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с
 ЩЗМ которые пополняют страницы соответствующих справочников;

-разработке технологии получения порошкового сплава определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению и передаче ее предприятию п/я Ф-7734;

- разработке состав новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г, № ТЈ694 от 2015г, № ТЈ1079 от 2020г, № ТЈ1081 от 2020г, № ТЈ1262 от 2022г. № ТЈ1320 от 2022г.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;

метод исследования теплоемкости металлов и сплавов в режиме
 «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры
 образца от времени охлаждения;

- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1);

- рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.5);

- металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»;

- ИК-спектроскопическое исследование (UR-20) фазового состава образующихся плёнок.

На защиту выносятся:

-закономерности окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge, Al-Sn, ЩЗМ-Si(Ge);

-результаты расшифровки продуктов окисления расплавов алюминия с кремнием, германием, оловом и ЩЗМ- Si(Ge);

-кинетические и энергетические характеристики процесса окисления промышленных силуминов, модифицированных стронцием и алюминиевостронциевой лигатуры, легированного бериллием;

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ;

- полученные энергетические и кинетические характеристики процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и механизм окисления сплавов;

-основные характеристики процесса анодной коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и его концентрационные зависимости в среде электролита NaCl;

-состав стабильного сплава бария с алюминием;

-разработанный технологический процесс получения расплавов оптимального состава и результаты опытно-промышленного испытания

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.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Обзор литературы)

1.1. Физико-химические закономерности отдельных этапов окисления

В связи с нахождением компонентов реакции в разных фазах их взаимодействия в гетерогенных процессах происходит на границе их раздела. В целом процесс окисления жидких металлов и сплавов до появления пленки осуществляется несколькими стадиями - адсорбция газа, перенос молекул с поверхности металла в объем, перенос из объема газовой фазы к поверхности расплава и др.

После того как образуется пленка механизм окисления сопровождается другими этапами- переход ионов кислорода, металла и электронами границы раздела металл – оксид, адсорбционными процессами, а суммарная скорость определяет самые медленные этапы. Реакции могут протект как в кинетическом, так и в диффузионном режиме.

Так как адсорбции кислорода на поверхность расплавленного металла предшествует массоперенос газа и она не является лимитирующим, и его можно не учитывать в большинстве реальных процессов. Адсорбция может быть обусловлена действием молекулярных сил или силами химического сродства.

Общая теория адсорбции указывает, что поверхность адсорбента энергетически однородна и термодинамическое равновесие устанавливается только между адсорбционным слоем поверхности и газовой фазой. Скорость химической адсорбции выражается уравнением

$$V = \frac{N_{s} \cdot K_{3} \cdot K (P_{O_{2}}^{B})^{1/2}}{1 + K (P_{O_{2}}^{B})^{1/2}},$$
(1.1)

где N_S – число адсорбированных мест на см² ;

$$K = K'_{o} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H_{agc}}{RT}\right\}.$$
(1.2)

При высоких температурах и низких давлениях кислорода К $\left(P_{O_2}^B\right)^{1/2} \gg 1$, тогда

$$V = N_{s} \cdot K_{3} \cdot K \left(P_{O_{2}}^{B} \right)^{1/2} = N_{s} \cdot K_{3}^{0} \cdot K^{0} \left(P_{O_{2}}^{B} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H_{3} + \Delta H_{agc}}{RT} \right]$$
(1.3)

В условиях низких температур и высоких парциальных давлениях

$$\mathbf{K} \cdot (\mathbf{P}_{0_2}^{\mathbf{B}})^{1/2} \ll 1. \tag{1.4}$$

В этих условиях скорость процесса не зависит от давления кислорода и растворение контролируется скоростью адсорбции:

$$V = K_3 \cdot N_s. \tag{1.5}$$

Уравнение Гиббса является универсальным элементом для объяснения оценки адсорбции

$$\Gamma_{\rm i} = -\frac{{\rm a}_{\rm i}}{{\rm RT}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d{\rm a}_{\rm i}}\right) {\rm _{P,T}}. \tag{1.6}$$

Согласно (1.6) если компонент способен понижать σ , то в случае его избытка на поверхности поверхностное натяжение снижается ещё больше. Если компонент способен повысит σ , в случае избытка переходит в объём. Эти два фактора приводит к возникновению адсорбции, которая характеризует изменения состава поверхности и объёма.

Вопросы адсорбции кислорода анализированы в работе [7], согласно которой поверхность представляется двойным слоем - катионов металла и анионов кислорода.

В случае расплава многокомпонентных систем картина выглядит более сложной, поскольку состав объёма и поверхностного слоя могут значительно отличатся.

Транспортировка ионов через оксидные пленки. Процесс окисление металлов и сплавов в жидком состоянии сопровождается увеличением толщины ростом оксидной пленки, образующейся на их поверхности. Данный процесс обусловлен движением ионов кислорода и металла в противоположных направлениях.

Повышение толщины оксидных пленок для жидких металлов и сплавов зависит от адсорбции кислорода, так как она различно для металлов в зависимости от агрегатного состояния. Также, роль играет энергетические параметры.

Модель переноса ионов с образованием дефектов по Френкелю рассмотрена в работах [2,3]. Она заключается в том, что электрическое поле, действует на решетку оксидной пленки, тем самым уменьшает энергию активации образования дефектов. Предполагаются, что вакансии остаются неподвижными и служит мостиком перескоков ионов.

Переход границ раздела металл-оксид ионами. Прохождение ионов металлов и кислорода через границу раздела в процессе окисления может играть решающую роль. Чем больше сродство металла к кислороду и чем меньше энергия связи, тем больше адгезия.

Смачиваемость и адгезия металла в системе металл-оксид возрастают с увеличением сродства жидкого металла к кислороду и уменьшением связи между металлом и атомами кислорода в оксиде. Следовательно, взаимодействие металла с поверхностью оксида можно охарактеризовать как взаимодействие металла с кислородом оксида.

Анализ двойного электростатического слоя на поверхности металлов был проведен Бординым [4], Самойловичем [5] и Куликовым [6], которые Пленки составили расчетные уравнения. характеризуются полупроводниковыми свойствами и в этой связи необходимо учесть заряда. Наличие поверхностного заряда в пленке приводит к появлению потенциального барьера в приповерхностной области объемного заряда. Высота барьера И знак этого потенциального характеризуются электростатическим потенциалом, который поверхностным связан С величиной и знаком поверхностного заряда на полупроводнике. Рассмотрим далее перенос ионов как их внедрение в пленку через интерфейс со стороны

металла, так и их накопление в междоузлиях на интерфейсе металл-оксид со стороны оксида.

Положение представляет собой поверхность атомов металла, а x_1 и x_2 — положения узлов между узлами; Q_0 и Q — высоты переходного и диффузионного барьеров соответственно; ΔH_s^* — стандартная теплота растворения иона металла в оксиде; $\Delta Q = Q_0 - Q - \Delta H_s^*$ — величина, характеризующая разницу между максимумом переходного барьера интерфейса и диффузионного барьера. Поток через межфазный барьер J=MV_0·exp[-(Q_o-q_b-E_o)/KT]-(a+b)V·n_0 exp[- (Q+Q+qb-E_o)/KT], (1.7) где M — концентрация ионов на поверхности металла в точке X_0 . Поток через первый диффузионный барьер

$$J \approx 4a \,\mathcal{V}n_{o}\left[\exp\left(-\frac{Q}{KT}\right)\right] \sin h(\frac{qaE_{0}}{KT}).$$
(1.8)

Однако следует, отметит существующие упрощения. Для значительно тонкие пленки и ΔQ » 0:

$$J \approx M \cdot \mathcal{V}_{o} \exp[-(Q_{0} - qb + E_{o})/KT)].$$
(1.9)

Для низких полей и $\Delta Q \ll 1$:

$$J \approx 2M \mathcal{V}_{o}(qaE_{0}/KT)exp[-(Q + H_{S}^{0})/KT)],$$
 (1.10)

и наконец для $\Delta Q > 0$ и 2 (qaE₀/KT)exp(ΔQ /KT) \gg 1:

$$J = \mathbf{M} \cdot \mathcal{V}_o \cdot exp\left(-\frac{Q}{\mathrm{KT}}\right). \tag{1.11}$$

Данное уравнение служит контролем скорости тепловой активации проходящих ионов через поверхность раздела металл-оксид.

1.2. Окисления алюминия, элементов подгруппы кремния и

щелочноземельных металлов

Окисление алюминия. Параболический закон был установлен при окислении алюминия в интервале 350-475⁰С [7]. Энергия активации данного процесса составляет 22,8 ккал/моль. Используя манометрический метод, авторы [8] показали, что при температурах 520-650 ⁰С и давлениях 6-200 тор скорость окисления алюминия увеличивается с понижением давления кислорода в газовой фазе. При этом зависимости К_р от давления выражается:

$$K_{\rm P} = 19,5 {\rm P}^{-1/\pi}.10^{-6} \tag{1.29}$$

а энергия активации составляет 55 ± 8 ккал/моль кинетические кривые окисления алюминия и интервале температур 800-1560°C [9] приведены на Начальные участки кривых окисления до 30-40 мин рисунке 1.1. $(g/s)^2 - \tau$, укладываются В координатах отражающие на прямые параболический характер кинетики окисления жидкого алюминия. После этого времени имеют место отклонения в сторону уменьшения привеса оксидной плёнки. Константы скорости окисления при кажущейся энергии активации E=18,5 ккал/моль и величине пред экспоненциального множителя $A=3,3\cdot10^{-6}\Gamma^{-2}/cm^{4}\cdot c$ в уравнении Аррениуса приведены ниже:

	$400^{\circ}\mathrm{C}$	600^{0} C	840 ⁰ C	$1000^{\circ} \mathrm{C}$
К, г ² /см ⁴ .с	$7,2\cdot 10^{-16}$	$6,8\cdot 10^{-16}$	7.10 ⁻¹⁰	3,2.10-9
	1400 ⁰ C	1500 ⁰ C	1550 ⁰ C	
	3,9.10-9	8,1.10-8	8,0.10-8	

Кажется, естественным, что энергия активации окисление жидкого алюминия почти в два раза меньше, чем твёрдого. Видно рост скорости окисления от температуры. Это свидетельствует об отсутствии заметного скачка в температурной зависимости скорости окисления при переходе из твёрдого состояния в жидкое. Можно полагать поэтому, что лимитирующие этапы окисления связаны в основном с процессами, протекающими в оксидной плёнке.

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

$$\frac{dx}{d\tau} = K\tau \frac{1}{x} ; \qquad (1.12)$$

Авторами работ [7, 10-13] детально изучены строения и свойства оксидной пленки алюминия вплоть до температуры 1673К. В ранних работах сообщается об образовании Al₂O₃. Образования оксида с кубической сингонией при температурах больше 680⁰С подтверждено изучением пленок методом электронно-диффузии [10]. Позднее автор [11,14] установил, что на формирования структуры пленки влияют скорость нагрева и температура.

На расплавленном алюминии образуется плёнка оксида γ -Al₂O₃ однако, при высокой скорости нагревания металла до 700⁰ С она состоит из смеси аморфного глинозема и кристаллов γ -Al₂O₃. Эти кристаллы образуются также при медленном нагревании алюминия в диапазоне 400-500⁰ С. И наконец, при высокой скорости нагрева до 500⁰С образуется аморфная плёнка алюминия [7, 14].

Изучение структуры плёнок, снятых с расплавленного чистого алюминия (AB000), на электронографией в пучке проходящих электронов [12, 13] подтвердило, что до 680-700⁰C они имеют аморфное строение, а выше этой температуры переходят в γ -Al₂O₃ с периодом решётки a=7, 9 Å. При температурах выше 1000⁰C γ - фаза переходит в новую модификацию α ·Al₂O₃ с ромбоэдрической решёткой имеющей период a=5,12Å и a=55⁰17Å

Образующиеся на алюминии покрытия относятся к тонким плёнкам. Так при комнатной температуре их толщина составляет порядка 10-30 Å [15]. С повышением температуры окисления до 300° С их толщина возрастает до 200 Å, [16], а в интервале температур 500-600°С достигает 2000 Å[17]. В работе [18] показано, что после часовой выдержки жидкого алюминия при 700°С образуется слой толщиной 9000 Å, а при 800° С - 20000 Å. В первом случае при 170 часовой выдержке образуется смесь γ и α -Al₂O₃, в то время как при 800° С присутствует только α - Al₂O₃. В обоих случаях начальная плёнка представляет собой защитный слой из γ -Al₂O₃, который после инкубационного периода переходит в α - Al₂O₃.

Рентгеноструктурное изучение оксидных плёнок, полученных на жидком алюминии при температурах до 1570°C показало, что структура образовавшегося оксида соответствует модификации α- Al₂O₃ (корунд), что подтверждается по межплоскостному расстоянию данными И интенсивностям дифрактограммы оксида [19]. Толщина плёнок, образующихся на металле за различное время окисления, представлены на пленкообразования рисунке 1.2. Интенсивное повышение скорости наблюдается в диапазонах температур 700-1000°C и 1400-1570[°]С. И наоборот, при 1000-1400⁰С прирост толщины плёнки незначителен. При измерении электропроводности α - Al₂O₃ рассматривается как электронный хотя расхождения в значениях τ при измерении её в проводник, полукристаллических образцах достигают 4-5 порядков.

Методом электродвижущей силы показано, что α - Al₂O₃ является электронным проводником только при температурах выше 13000С, а ниже этой температуры имеет смешанную проводимость. Причем, согласно [20], при 1600-1700⁰C tion=0,7, a tion/tcat=70. С другой стороны, при исследовании свойств полупроводников, в частности термо-ЭДС, показано, что при Po2=1 атм α - Al2O3 является амфотерным полупроводником и относится к p-типу, а при Po₂=10⁻¹⁰ атм - к n-типу.



Рисунок 1.1. Кривые окисления алюминия: 1-800, 2-1000, 3-1400, 4-1500, 5-1550⁰С [9].

Таким образом, на основании выше приведённых сведений можно предположить, что при температурах до 1000⁰С рост оксидной плёнки происходит в ровной мере за счёт встречной диффузии обоих компонентов оксида. С повышением температуры вероятность роста плёнки за счёт переноса иона повышается, так как возрастает величина его коэффициента диффузии. Однако, следует учитывать, что на диффузию этих компонентов влияют также внутренние электрические поля, структурные дефекты, примеси и целый ряд других параметров.



Рисунок 1.2. Рост оксидной пленки алюминия в интервале температур 700-1570⁰ С, за разное время окисления 1- 5, 2-10, 3-15 мин. [21].

Окисление элементов подгруппы кремния

Окисление кремния. Изучение особенностей взаимодействия кремния с кислородом необходимо для повышения жаростойкости сплавов, в которые входит этот элемент в качестве легирующей добавки. Процессы окисления жидкого кремния имеют место при производстве силуминов, ферросилиция и комплексных лигатур.

Результаты окисления кремния в осушенном кислороде и в воздухе в интервале температур 1550-1610⁰С приведены на рисунке 1.3 [21] и в таблице 1.1. Для снижения парциального давления кислородом в газовой фазе в качестве окислителя использовалась газовая смесь аргона с кислородом, $Po_2=10^{-2}-10^{-3}$ мм. рт. ст. Все кривые, приведённые на рисунке 1.3 получены

термовесовым методом. В координатах (g/s)²-т они имеют характерные изломы. Здесь, как и для алюминия, скорость окисления возрастает с температурой. При одной и той же температуре скорость окисления кремния в чистом кислороде меньше чем в атмосфере воздуха, хотя образования пленки в первом случае происходит быстрее.



Рисунок 1.3. Окисление кремния в осушенном кислороде (1-3) при 1550, 1575 и 1610⁰ С, и в воздухе (4-5) при 1580, 1610⁰С [21].

При содержании кислородом в газовой фазе менее 1,33 н/м² окисление протекает по пара линейной зависимости. На кривых отсутствуют отмеченные ранее изломы, а скорости окисления для данного случая значительно меньше. Константа скорости окисления последовательно

Таблица1.1

		$K=(g/S)^2/\tau, \Gamma^2 c_M/c$								
Среда	$1510^{\circ}C$	$1550^{\circ}C$	1575 [°] C	$1580^{\circ}C$	1610^{0} C	ккал/моль				
Осушенный		9,5.10-9	$1,26.10^{-7}$		9,9.10 ⁻⁸	183,2				
кислород										
Осушенный				$1,7.10^{-7}$	$3,5.10^{-7}$	164,9				
воздух										
Воздух+1мас.%	7,4.10-7	2,1.10-7			$1,8.10^{-7}$	98,3				
H_2O										
Воздух+		9,2.10-7	$2,9.10^{-7}$		$2,1.10^{-7}$	78,1				
+4мас.%H ₂ O										
Осушенный		1,0.10-5	$0,9.10^{-5}$		$2,3.10^{-5}$	86,1				
аргон (Ро ₂ =10 ⁻²										
-10 ⁻³ мм. рт .ст										

Константа окисления и энергия активации жидкого кремния [38]

увеличивается при замене газовой фазы от осушенного кислорода на воздух и при добавке к последнему воды, а кажущаяся энергия активации имеет обратную тенденцию к понижению в этом же направлении. Также, отмечается при указанных температурах, структура пленок зависит от состава газовой фазы. В работе [22] установлена аморфная структура пленок электронно-графическим методом. При окислении очищенным воздухом количество кристаллической фазы заметно снижается, а для случая воздуха, содержащего влагу, при низких Ро₂ образующаяся плёнка аморфна.

Как уже отмечалось ранее, максимальная скорость окисления имело место тогда, когда газовая фаза представляла собой воздух, содержащий пары воды, а образующаяся плёнка состояла из смеси кристаллов с аморфным кремнеземом.

Изучалось окисление германия при различных давлениях кислорода [23]. При температурах ниже 5500С германий окисляется по параболическому закону, при температурах выше 5500С окисление носит линейный характер, а его скорость изменяется обратно пропорционально Ро2. Скорость окисления в этом случае однозначно определяется скоростью диффузии газообразного оксида германия с поверхности. Кинетические кривые окисления германия кислородом воздуха показаны на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4. Кинетические кривые окисления германия при 500 (1); 600 (2); 700(3) и 800(4)⁰С [20].

Линейная скорость окисления не зависит от кристаллографической ориентации поверхности металла, хотя оказалось, что монокристаллы окисляются медленнее поликристаллического металла. Причиной разной скорости окисления может быть более высокая чистота монокристаллов, так как чем чище германий, тем медленнее он окисляется.

Окисление олова. При температуре 30[°]C олово окисляется по логарифмическому закону, а в интервале температур 180-450°C — по параболическому закону [24], хотя результаты, полученные Люнером по окислению фольги в кислороде при низком давлении, лучше описывались логарифмическим уравнением (при температурах около 2000С и толщине оксидной пленки до 700 Å). При температурах выше 475 0С процесс окисления со временем теряет регулярный характер и становится скорее линейным, чем параболическим. В это время в окалине начинают появляться трещины. Как оказалось, скорость окисления олова в атмосфере воздуха с влажностью 80% при 200-2200С была вдвое меньше, чем при окислении в сухом воздухе. Электрографические и рентгеновские [24] исследования окисления твердого и жидкого олова дали следующие результаты. При температурах ниже 1700С оксидные пленки на олове аморфны, а в диапазоне температур примерно 200-2700С преобладает тетрагональный оксид олова. Между 280 и 3900С наблюдались как оксид, так и диоксид олова. Поскольку оксид олова в компактной форме нестабилен при всех температурах, даже при 3000С его появление в оксидных пленках должно быть следствием заторможенной кинетики. При температурах выше 3900С [24], и нормальном давлении единственным экспериментально наблюдаемым соединением является диоксид олова.

Окисление кальция. Для кальция как наиболее активного металла характерна линейный закон окисления в интервале температур от 300 до 500°С в воздухе [24].

Кубиччиоттием определено что, до температуры 385°С в течение 1,5 часа окисления протекает по параболическому закону, а выше до 475°С –по линейному. На рисунке 1.5. приведены заимствованные из справочника [25] кинетические кривые окисления металлического кальция в твердом состояние при различных температурах. Эти данные не совпадают с выше описанными.



Рисунок 1. 5. Кинетические кривые окисление кальция при 20 (1), 50 (2), 100 (3) 200 (4) и 300 (5) °C [24].

Силициды кальция начинают заметно окисляться при гораздо более высокой температуре (около 700°С), причем образующиеся поверхностные слои состоят главным образом из кальция, ортосиликата и свободного кремния [25].

Окисление стронция. Имеющиеся в литературе сведения об окисления стронция носит ограниченный характер. Приведенные на рисунке 1.6. кривые окисления стронция в твердом состоянии показывают о параболическом характере последних.



Рисунок 1.6. Кривые окисления стронция в зависимости от температуры: 20 (1), 50 (2),100 (3) 150 (4) 200 (5) и 250 (6) °C [25].

Окисление бария. Сообщается, что барий быстро окисляется просто на воздухе даже при комнатной температуре. Вес возрастает почти линейно.

1. 3. Окисление сплавов систем алюминий - щелочноземельный металл

Система алюминий-кальций. Графический вид кривых окисления алюминиево-кальциевых сплавов показано на рисунке 1.7 [26]. Они характеризуются значительными скоростями в начальной стадии окисления, при высоких содержаниях кальция.

Изохронны окисления, соответствующие 10 мин (кривая 1) и 20 мин (кривая 2), приведены на рисунке 1.8. Энергии активации, вычисленные для начального периода окисления этих сплавов, составляют соответственно 8,3; 17,2 и 19,6 ккал/моль.

Влияние малых добавок кальция на кинетику окисления алюминия исследовано в работе [27]. Окисления сплавов растет пропорционально увеличению концентрации кальция. В связи с этим авторы работы [28] указывают на активности второго компонента, т.е. на кальция. Такие компоненты, как Mg, Sr, Ba, относятся к подобным металлам и по данным [28], даже при малых концентрациях в сплаве образуют пленки с гетерогенной структурой.



Рисунок 1.7. Кинетические кривыеРисунок 1.8.окисления расплавов системы AI –Ca: 1-5,3Изохроннымас.% Ca, 900°C; 2-27, 0 мас. % Ca, 1150°C;окисления3-42,0 мас.% Ca, 1300°C; 4-63,0 мас.% Ca,расплавов системы900°C; 5-73 мас.% Ca, 900°C [26].А1 -Ca [26].

Система алюминий-стронций. На рисунке 1.9 приведены кривые окисления сплавов системы Al-Sr. Особенности окисления сплавов заключается в том, что процесс растягивается. Минимальная скорость окисления принадлежит сплавам с максимальным содержанием алюминия.



Рисунок 1.9. Кривые окисления сплавов системы Al –Sr, содержащих мас.% Al: 1-0.0, 900° C; 2-11.8, 800°C; 3-30.0, 1000°C; 4- 54.0 1160° C; 5-75.0, 1000° C; 6- 90.0, 900° C.

Система алюминий-барий. Исследование окисления сплавов системы Ва-Аl в широком концентрационном интервале обобщены в работе [29]. Изучение для сплавов с 97-80 мас.% бария проведено при 700-900⁰С. а для остальных в интервале 1200 -1250°С. Приведенные на рисунке 1.10 кривые описываются уравнением $Y = K\tau^n$, (п меняется от 2 до 4). У всех сплавов почти отсутствует начальная стадия образования оксидного слоя. Этого можно объяснит защитной способностью пленки в начальном этапе.

Изохронные окисления сплавов представлена на рисунке 1.11. В обоих концах системы, т.е в сплавах с высоким содержанием бария и алюминия процесс протекает с относительно низкими скоростями. Однако для сплава содержащего 56 мас.% Ва характерно максимальная скорость окисления, что и подтверждается значительным приращением удельного веса в начале процесса. Исследования структуры образующихся пленок методом ИКС подтверждают положение, что лимитирующим этапом во всем процессе окисления является диффузия кислорода и металлов через окисную пленку.

Так, в сплавах с высоким содержанием бария, на поверхности образуется слой из чистого BaO с минимальным количеством вакансии и, соответственно, с большими диффузионными затруднениями в доставке кислорода к поверхности реакции. В сплавах с большим содержанием алюминия окисная фаза состоит из упорядоченной шпинели BaAl₂O₄, в которой концентрация вакансии также сведена к минимуму.

И лишь в области химического соединения BaAl₂ продукты окисления содержат наряду со шпинелью большое количество аморфной фазы, обеспечивающей доступ кислорода к поверхности металла с минимальными энергетическими затратами.



Рисунок 1.10. Кинетические кривые окисления сплавов Ва- AI:1-4-1200°С сплавы, содержащие 10, 20, 30 и 56 мас.% Ва, 5-80 мас.%Ва,20°С;6-92 мас.% Ва,710°С;7-97мас.% Ва,770°С [29].



Рисунок 1.11. Изохронны окисления для сплавов системы Ba-AI при различных временах выдержки: 1-20, 2-40, 3-60, 4-80, 5-100 мин.[29].

Некоторые физические свойства щелочноземельных элементов помещены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Элемент	ат. ра, Å	Me ² + Å	ис	Энерги онизац кал/мо	ия (ии, оль	Т _{пл,} ⁰ С	Н _{исп} , <u>ккал</u> моль	Тип решетки	Н _{гбр} МеО, ккал∕ г-экв.	Электро- отрицательн
			E ₁	E ₂	E ₃					бетв
Be	1,11	0,32	214	420	3533	1263	54	гекс.	88,1	1,42
Mg	1,60	0,78	175	345	1833	650	32	гекс.	83,0	1,11
Са	1,96	1,03	140	274	1173	850	42	ГЦК	78,2	0,99
Sr	2,15	1,25	132	258	986	770	39	ГЦК	72,0	0,96
Ba	2,17	1,44	120	230	811	710	42	ОЦК	62,5	0,89

Физические свойства щелочноземельных элементов

Согласно их положению в периодической таблице ионный и атомный радиус растет, следовательно, теплота образования и испарения, а также потенциал ионизации снижаются. Из этого следует уменьшение скорости окисления от Mg к Ba. Однако, четкой последовательности между окисления и физико-химических свойств указанных сплавов не наблюдается. Этот факт можно объяснить тем, что на процесс окисления влияют много факторов. Но общей для окисления щелочноземельных металлов является рост скорости окисления от концентрации щелочноземельного металла.

Что касается окислению жидких сплавов системы Al-Si, то следует отметит их ограниченное количество. Так, в работе [20] сообщается о параболическом окислении сплавов данной системы при температурах 1350-1550°С. Отмечается также повышение скорости окисления с ростом температурой.

1.4. Окисление сплавов с участием щелочноземельных металлов

Окисление борсодержащих сплавов с кальцием. В данном разделе приводятся результаты изучения кинетики некоторых новых сплавов,

выпускаемых в промышленных масштабах и применяемых на металлургических заводах.

В промышленности борсодержащие лигатуры дополнительно легируются кальцием. Известны два сплава с кальцием: силикобор и СКБ, состав которых приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Сплав	Si	Al	В	Mg	Ca
Силикобор	37,49	1,96	2,02	0,4	0,19
СКБ	42,71	4,38	1,99	-	18,23

Состав сплавов силикобор и СКБ

Исследовано окисление сплава СКБ в интервале температур 1430-1570°С (рис. 1.12). В начале процесса наблюдается линейная скорость окисления и только через 20-30 мин наблюдается отклонение в сторону уменьшения скорости окисления. Это происходит из-за заметного уменьшения содержания кальция в сплаве.

Характер окисления сплава силикобора, изученный в интервале 1410-1570°С, отличается от предыдущих. Здесь скорость окисления подчиняется параболической зависимости (рис. 1.13). Опытные точки уложились на прямые линии в координатах $(g/s)^2 - \tau$. С ростом температуры увеличивается скорость окисления, а процесс лимитируется диффузионными затруднениями в окисной пленке. Из анализа кинетических кривых следует, что сплавы, содержащие бор, имеют относительно высокие скорости окисления. Сравнительно малые энергии активации свидетельствуют о том, что окисные пленки, образующиеся на жидких сплавах, не обладают достаточно защитными свойствами. У сплава СКБ энергия активации значительно выше, а параболическая зависимость скорости окисления свидетельствует о том, что лимитирующим этапом является диффузия ионов в окисной пленке.



Рисунок 1.12. Кинетические кривые Рисунок 1.13. Кинетические кривые окисления силикобария кривые

Окисление комплексных лигатур серии ЖКМК, содержащих барий. Сплавы ЖКМК-5 и ЖКМК-7 выплавляются в настоящее время в промышленных масштабах и применяются для раскисляй и модифицирования чугуна и стали. Химический состав, константы скорости и энергии активации барий содержащих сплавов приведены в таблице 1.4. В них, кроме бария, кремния и железа, присутствуют 7-12 мас % Mg и 15-16 мас% Са. Кинетические кривые окисления сплава ЖКМК-5,полученные при 1410°С. свидетельствует о том, что скорость процесса подчиняется параболическому закону и имеет три стадии, наличие которых, по-видимому, определяется, степенью насыщения поверхностного слоя поверхностно-активными элементами.

Таблица 1.4

Сплав	Si	Al	Mg	Ca	Ba	Fe	Т, ⁰ С	К, г ² /см ⁴ .с	Е, ккал/моль
ЖКМК-5	50,1	-	7,0	16,0	-	ост.	1410	3,12 • 10 ⁻⁶	36,0
ЖКМК-7	46,0	0,5	12,0	15,0	4,6	20,0	1410	$1,6 \cdot 10^{-5}$	
							1630	$9,7 \cdot 10^{-5}$	84,0

Химический состав и свойства сплавов ЖКМК

окисления сплава ЖКМК-7 (рис.1.14) указывают Кривые на линейную зависимость скорости окисления, которая растет с повышением температуры. Скорость окисления сплава ЖКМК-7, содержащего барий, значительно меньше за счет присутствия последнего. Окислы бария вместе с окислами других элементов сплава образуют легкоплавкую эвтектику и защищают металл сплошной пленкой. На сплаве ЖКМК-5 пленка образуется из твердых окислов магния, кальция и кремния, которые не образуют добавки плотного покрытия. Таким образом, В сплав элементов, способствующих при окислении формированию защитных окисных пленок, в данном случае бария, могут в значительной мере снизить скорость окисления сплава. В этой связи целесообразно присаживать сильно окисляющиеся сплавы в предварительно раскис ленные стали.



Рисунок 1.14. Кинетические кривые окисления сплава ЖКМК -7[30].

Окисление лигатур железо-кремний-барий. Трехкомпонентная система железо-кремний-барий изучалась на сплавах приготовленных на основе 45 мас% ферросилиция с добавками от 0,5 до 8,0 мас% Ва [30]. Кинетические кривые окисления сплавов, полученные В интервале температур 1350-1550°С, приведены на рисунке 1.15. Для всех сплавов они имеют одинаковый параболический вид. Резкое увеличение привеса чешуи в течение первых 3-5 мин сменяется практически полным прекращением процесса, по-видимому, из-за образования плотной защитной пленки. Исключение составляют лишь кривые окисления сплава, содержащего 8,0 мас.% Ва. В этом случае наблюдается сравнительно плавный рост скорости во времени.

Отмечается тенденция к повышению скорости окисления сплавов с увеличением в нем содержания бария. Как и следовало ожидать, в сплавах с высоким содержанием бария более отчетливо проявляется влияние времени выдержки на кинетику окисления. При более низких температурах влияние бария на скорость окисления проявляется значительно слабее, а максимум на кривых окисления, соответствующий составу 2,0 мас % Ва исчезает.

Как отмечалось ранее, энергия активации окисления ферросилиция ФС-45 составляет 50,1 ккал/моль. Последующее добавление бария до 8,0 мас% приводит к плавному снижению Еок до 10 ккал/моль.



Рисунок 1.15. Изо метры окисления сплавов Fe – Sr- Ba: 1-8,0; 2-4,0; 3-2,0; 4-0,5 мас% Ba [30].

Предварительными измерениями было показано, что ИК-спектры продуктов окисления сплавов одного состава, окисленных при различных температурах, сходны между собой. Это дает основание предполагать, что состав компонентов пленки определяется составом окисляемых сплавов. Образцы, содержащие до 4,0 мас% Ва, окисляются с образованием соединений BaO·2SiO₂, которому соответствуют полосы 980, 1003, 1075, 1140 см⁻¹[31], и BaO ·2FeO·2SiO₂ (465, 490, 655, 935 и 1005 см⁻¹). Это соединение было предварительно синтезировано и при изучении установлено

наличие данных полос в его спектре. В продуктах окисления сплава с 8 мас% Ва обнаружено соединение $2BaO \cdot 3SiO_2$ с характеристическим полосам 480, 630, 780 и 1000 см⁻¹. На основании этих данных прослеживается параллелизм между увеличением содержания бария в окисляемом сплаве и образующейся окисной пленке.

1.5. Структурообразование сплавов систем Al-Si (Ge,Sn)

Система алюминий- кремний относится к эвтектическому типу - в равновесии находятся твёрдый раствор кремния в алюминии и твёрдый раствор алюминия в кремнии (рис. 1.16а). Быстрое охлаждение увеличивает растворимость кремния до 16% и смещает эвтектику до 17% Si. Растворимость алюминия в кремний составляет от 0,01% при 1327°C до 1,2 при 997°C. Принятая температура эвтектики 576,8°C, однако, состав эвтектики колеблется от 11,7 до 14,5% Si [32,33].

Кремний, как фаза, может присутствовать в различных структурах. Эвтектика может быть: 1) нерегулярной, 2) не модифицированной, 3) не до модифицированной, 4) модифицированной, 5) пере модифицированной. Форма первичных кристаллов кремния может быть различной: глобулярной или скелетообразной, перистой или звёздообразной, сферической.

Давления порядка 3гН/м² смещает эвтектическую точку до концентрации выше 25% Si, повышает эвтектическую температуру до 1027°C и увеличивает предельную растворимость кремния до 7%. Структура сплавов вблизи эвтектического состава зависит в большой степени от скорости охлаждения, чем от содержании кремния: быстрое охлаждение способствует образованию первичного кремния, медленное увеличивает количество эвтектики [32].

Система Al–Ge. Алюминий с германием образуют простую эвтектическую систему с эвтектической точкой, отвечающей концентрации приблизительно 54% Ge при 424°C (рис. 1.16 б). растворимость германия в твёрдом алюминии составляет 7,2% при эвтектической температуре,

снижаясь примерно до 4% Ge при 377°C и до 0,5% при 177°C. Растворимость алюминия в германием примерно 0,5%, возможно, максимальная растворимость имеет место при температурах выше эвтектической [32, 33].

Охлаждение со сверхбольшими скоростями (10^9 К/с или больше) повышает растворимость вплоть до 50% Ge и может привести к получению аморфного материала, при меньших скорости охлаждения (10^4 - 10^7 K/с) образуется несколько метастабильных соединений, относительно кристаллической структуры которых имеются большие разногласия [33] Германий проводит к расширению решётки алюминия, увеличение линейное до а=4,052Å при концентрации 5% Ge. Германий не оказывает влияния на поверхностное натяжение алюминия. Удельное электросопротивление увеличивается линейно до значения примерно 3,9x10⁻⁸Ом.м при 5% Ge [32, 33].

Введение германия приводит к почти линейному повышению прочности и твёрдости и снижает пластичность:сплав с 2,5 Ge имеет НУЗ60 МН/м², $\tau_{\rm B}$ = 120МН/м², $\delta_{0,2}$ =30МН/м², $\delta_{=40\%}$ [33]. При увеличении концентрации германия усталостная прочность и сопротивление ползучести незначительно повышаются. Подвижности германия в жидком алюминии составляет 5+10·10⁻⁵ см²/с а энергия активации равна примерно 0,5 эВ. Германий ускоряет процесс рекристаллизации и повышает рост зерна чистого алюминия [32,33].

Система Al-Sn. Диаграмма состояния системы Al-Sn представлена на рисунке 1.17. Эвтектическая точка богата оловом 99,6% с температурой плавления 228^oC. В твердом алюминии олова в зависимости от температуры растворяется по-разному. При температуре 627^oC растворимость составляет 0,10%, но при температуры эвтектики она снижается до 0,05-0,07% [33, 34]. В твердый раствор алюминия можно внедри ~1%Sn с использованием закалки.

Период решётки растёт до 4.0498 Å при 0.098% Sn и до 4.050 Å для закаленного сплава с 1,1% Sn в твёрдом растворе. С добавками олово плотность растет. При добавление ~20%Sn удельная теплоёмкость растет до значение 37 кДж/моль, с дальнейшим уменьшением до значение 33]. теплоёмкости металлического олово [32, Температура имеет значительное влияние на механические показатели данных сплавов [32,33]. Упрочнение двойных сплавов при старении ограниченное, но последовательность распада аналогична обычной схеме распада в сплавах других систем.



Рисунок 1.16. Диаграмма состояния Al-Si (а) и Al-Ge (б) [32,33].

Решётка промежуточной фазы тетрагональная с периодами a=5,92Å, c=3,23Å, ориентационное соотношение между этой фазой и матрицей примерно следующее: (100)_{Sr}// (111)_{Al}: /010/_{Sr} // /112/_{Al} [32,33].


Рисунок 1.17. Диаграмма состояния системы Al-Sn [32,33].

1.6. Структура и свойства сплавов систем щелочноземельный металлкремний (германий)

Система Ba-Si. Диаграмма состояния Ba-Si построена по данным термического, рентгеновского и микроструктурного анализов (рис.1.18). Дисилицид бария BaSi₂ плавится конгруэнтно при 1180°C. Моносилицид BaSi образуется по перитектической реакции при 840°C. Эвтектика L \rightleftharpoons Ba + BaSi плавится при 630°C и содержит 87% ат. Ba, эвтектика L \rightleftharpoons BaSi₂+ Ba, соответственно, 1020°C и 23% ат. Ba. В ряде работ упоминается о существовании соединений BaSi₃ и BaSi₄.

Дисилицид BaSi₂ имеет ромбическую решетку с периодами a = 8,92 Å, в; = 6,80 Å, с = 11,58 Å. Растворимость Ва в Si при 1020°C составила 0,14% ат. Растворимость Si в Ba отсутствует [34].

Система Ba-Ge. Диаграмма состояние Ba-Ge построена по данным металлографического, дифференциально-термического и рентгеновского анализов (рис.1.19). В системе обнаружены соединения BaGe, Ba₂Ge и BaGe₂. Соединение BaGe плавится конгруэнтно при 1145°C, Ba₂Ge и BaGe₂ образуются по перитектической реакции при 940 ⁰C и 1050 ⁰C.



Рисунок 1.18. Диаграмма состояния Ba-Si [34]

Система Ва-Ge. Диаграмма состояние Ва-Ge построена по данным металлографического, дифференциально-термического и рентгеновского анализов (рис.1.19). В системе обнаружены соединения ВаGe, Ва₂Ge и ВаGe₂. Соединение ВаGe плавится конгруэнтно при 1145°C, Ва₂Ge и ВаGe₂ образуются по перитектической реакции при 940 ⁰C и 1050 ⁰C. Имеются сведения о соединении ВаGe ₄, образующемся по перетектической реакции при 815°C, но этот вопрос спорный и потому на рисунке 1.17 оно не приводится. Интерметаллид ВаGe₂ имеет орторомбическую решетку типа A1Ba₂ с периодами a = 8,97 Å, в = 7,08 Å и с = 11,53 Å.

Эвтектика L а H Ba₂Ge содержит 96% ат. Ва и плавится при 545°С, эвтектика L BaGe₂ + Ge, соответственно, 19,5% ат. Ва и 815°С. Вследствие большой разницы атомных радиусов и неизоморфности кристаллических решеток растворимость в твердом состоянии отсутствует [35].



Рисунок 1.19. Диаграмма состояния Ва - Ge. [35].

Система Ca-Si. Сплавы кальция с кремнием получены различными способами, например, в индукционной печи в графитовом тигле с изолирующей обмазкой путем присадки кальция к расплавленному кремнию при непрерывном перемешивании. Диаграмма состояния системы Ca-Si построена по данным термического и микроструктурного анализов (рис.1.20).





Ca₂Si синтезирован в корундовых тиглях в среде аргона выдержкой в течение 4 час при1220-1270К;CaSi₂ получен при действии CaH₂ на кремний при 1070 К [36]. CaSi₂, синтезированный под давлением 4,0 ГПа и 1270 К, переходит в сверхпроводящее состояние при 1,37 К; Ca₂Si является

полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной 1,9 эВ. Модификация этого силицида, полученная в условиях высокого давления, становится сверхпроводящей при 1,58К

Система Sr-Si. Диаграмма состояния системы Sr-Si построена по данным металлографического и термического анализов и приведена на рисунке.1.21. Использовались стронций чистотой 99,9% и кремний чистотой 99,4%. содержащий Fe- 0,24%, Ca- 0,21%, AI- 0,18%, Mn - 0,02% и P - 0,005%.Растворимость Sr в Si при 1000 ^oC составляет ~ 0,02%. Эвтектика L \gtrsim Sr+SrSi содержит 88% ат. Sr при 1044°C и эвтектика L \rightleftharpoons SrSi₂+ Si содержит ~ 24% ат.Sr. Соединения SrSi и SrSi₂ плавятся конгруэнтно при 1140°C. и 1150°C. Существование соединения Sr₂Si оспаривается. В ранних работах сообщается о существовании соединения Sr₂Si с темературой плавления 1010 ^oC. Весьма вероятно, что это соединение является метастабильной фазой [34,37].



Рисунок 1.21. Диаграмма состояния Sr -Si [34,37].

Система Sr-Ge. Диаграмма состояния Sr-Ge построено по данным термического, металлографического и рентгеновского анализов (рис.1.22). Использовались германий чистотой 99,999% и стронций чистотой 99,5%. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительная. Эвтектика L \rightleftharpoons Ge+SrGe₂ содержит 13,3% ат. Sr или 25% ат. Sr при 755 ⁰C. Соединение SrGe₂ плавится конгруэнтно при 1040°C. По другим сведениям, это соединение образуется по перитектической реакции при 1015 \pm 7°C.



Рисунок. 1.22. Диаграмма состояния Sr- Ge [34,37].

Моногерманид SrGe плавиться конгрузнтно при 1165°С. Предполага-SrGe превращение ется, что претерпевает перитектического типа. Sr₂Ge образуется перитектической Соединение по реакции при 972±7°С.Эвтектика L≓Sr₂Ge+ Sr содержит 96,4% ат.Sr и плавится при α -Sr $\rightleftharpoons \beta$ -Sr $\rightleftharpoons \gamma$ -Sr 714±6°С.Температуры полиморфных превращений составляют 215°С и 605°С [38].

Система Ca-Ge. Сплавы кальция с германием синтезированы в танталовых тиглях в атмосфере аргона. Диаграмма состояния сплавов системы Ca-Ge построена методами химического и рентгеновского анализов (рис.1.21) [39]. Соединение Ca₂Ge кристаллизуется в орторомбическую анти PbCl₂ структуру, пространственная группа D_{2h}^{16} - Pnma, a=0,7734, в= 0,4834, c=0,906 нм [40].



Рисунок 1. 23. Диаграмма состояния Са -Ge [39].

По величине удельного электрического сопротивления при 293К, равного 10 мк0м·см, CaGe₂ отнсится к металлам [40].

1.7.Оценка взаимодействия оксидов элементов подгруппы кремния с оксидами алюминия и щелочноземельных металлов

1.7.1.Особенности взаимодействия оксида алюминия с оксидами элементов подгруппы кремния

Система Al_2O_3 -SiO₂. Диаграмма данной системы по Шепарду и Райту характеризуется одной химическим соединением [32,33], которая плавится при 2133К и образует две эвтектики. Однако некоторая неоднородность в структуре синтетических кристаллов силлиманита, обычно содержащих включения изотропного стекла, а также различия в показателях преломления между синтетическим и природным силлиманитом, отмеченные Райтом еще в его первой работе, побудили Боуэна и Грейга провести новое исследование той же системы. В варианте Боуэна и Грейга диаграмма имела совершенно иной вид (рис. 1.24). Полученному химическому соединению была дана новая формула 3Al2O3•2SiO, или Al6Si2O13, а плавление было описано как инконгруэнтное.



Рисунок 1.24. Диаграмма состояния системы Al₂O₃-SiO₂ (по Боуэну и Грейгу) [32,33].

Дальнейшие исследования Будникова, Тресвятского и Кушаковского [41] подтвердили конгруэнтный характер плавления муллита, впервые

установленный Тороповым и Глаховым [42]. Дальнейший прогресс в развитии диаграммы состояния системы был, достигнут авторами [43] при определении положения на диаграмме состояния области твёрдых растворов, образуемых муллитом с глиноземом (рис. 1.25).



Рисунок 1.25. Диаграмма состояния системы Al₂O₃-SiO₂ (по Торопову и Галахову, вариант 1956г.) [42].

Ко времени выхода в свет работы Торопова и Галахова [42] по системе муллита в печати появился ряд новых публикаций, в которых муллиту приписывалось однотипное и конгруэнтное плавление [25, 28]. В работе [25] провели весьма подробную работу по новому пересмотру фазовой диаграммы системы Al₂O₃–SiO₂, в результате которой все основные положения работы Торопова и Галахова были полностью подтверждены.

Система Al₂O₃-GeO₂. При 9000С появляется соединение с формулой, близкой к Al₂O₃•2GeO2, а твердые растворы не обнаружены (рис. 1.26). При 1100^{0} С на основе этого соединения образуются твердые растворы (фаза A), причем область гомогенности простирается от 15 до 35 мол.% Al₂O₃. При 1350⁰С эта фаза распадается, образуя смесь GeO₂ и фазы B, которая также имеет широкую область гомогенности: от 40 до 65 мол.% Al₂O₃(рис. 1.26),.

Al₂O₃, мол. %



Рисунок 1.26.Фазы, установленные в системе Al₂O₃.GeO₂ при исследовании реакций в твёрдом состоянии. А-фаза типа метакаолинита, Вфаза типа муллита, С-фаза типа кианита [25].

Фаза А структурно подобна мета каолину $Al_2O_3.2GeO_2$. Для фазы А получены параметры решетки a = 5,06, b = 9,18 Å. Для мета каолина, согласно авторами [35]; a = 5,14, b = 8,93, c = 7,37 Å0, a = 9108. Орторомбическая фаза по структуре близка к муллиту. Этот германиевый муллит имеет значительно более широкую область гомогенности, чем обычный муллит, и включает состав, соответствующий формуле $Al_2O_3.GeO_2$.

Параметры решетки германиевого муллита очевидны из следующих данных. Для твердого раствора, содержащего 50 мол.% Al2O3: a = 7,648, b = 7,793, c = 2,930 Å, для состава 60 мол.% Al₂O₃: a = 7,664, b = 7,780, c = 2,926 Å, для состава 66,6 мол.% Al₂O₃: a = 7,672, b = 7,779, c = 2,924 Å. Муллит имеет параметры решетки: a = 7,583, b = 7,681, c = 2,885 Å.

Обжигом смеси состава Al₂O₃+GeO₂ при температуре 1100⁰С была получена третья фаза (С) (рис. 1.26), которую можно рассматривать как аналог хианита.

Система Al₂O₃-SnO₂. В работе [25] изучили систему и установили, что она простая эвтектическая (рис. 1.27).



Рисунок 1.27. Диаграмма состояния системы Ai₂O₃-SnO₂[25].

Эвтектика кристаллизуется при приблизительно 98 мас.% SnO_2 и 1620±50С. Вышеупомянутые аномалии обусловлены потерей SnO_2 из-за улетучивания. Температура плавления SnO_2 определена как 1630 ± 40 , что близко к определению (1625^{0} C). Образование небольших количеств $SnAl_2O_4$ при закалке смесей от субсолирусных температур указывает на плавление некоторого количества SnO в этих условиях.

1.7.2. Физико-химическая оценка взаимодействия оксидов щелочноземельных металлов с оксидами кремния и германия.

Система CaO-SiO₂ напоминает составы ряда природных минералов: ранкинита (Ca₃Si₂O₇), кильхоанита (низкотемпературной модификации ранкинита), бредигита (α'-Ca₃Si₂O₄)и других.

Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂ по относительно новым данным приведена на рисунке 1.28 и заимствована нами из справочника [25].

Система SrO-SiO₂. В этой системе получены два соединения: ортосиликата 2SrO·SiO₂ и метасиликат SrO·SiO₂ (рис.1.29.). Приблизительная температура плавления 2SrO·SiO₂ находится выше 1700° C. Третье соединение 3SrO·SiO₂ было получено путем проведения реакций в твердом состоянии. Интересно, что 2SrO·SiO₂ образует непрерывный ряд твердых растворов как с 2BaO·SiO₂ так и с 2CaO·SiO [44].









Третье соединение $3SrO \cdot SiO_2$ было получено путем проведения реакций в твердом состоянии. Интересно, что $2SrO \cdot SiO_2$ образует непрерывный ряд твердых растворов как с $2BaO \cdot SiO_2$ так и с $2CaO \cdot SiO$ [44].

Система BaO-SiO₂. В системе установлены соединения 2BaO·SiO₂, BaO·SiO₂, 2BaO·3SiO₂ и BaO·2SiO₂. Обнаружено непрерывный ряд твердых растворов на участке 2BaO·SiO₂ -BaO·2SiO₂ В дальнейшем этот участок подвергался исследованию многими авторами. Томас при изучении системы BaO-Al₂O₃·SiO₂ предложил иной вариант изображения рассматриваемого участка. Соединение 2BaO·3SiO₂ не является индивидуальным химическим соединением, а представляет крайний член серии непрерывных твердых растворов с максимумом на кривой ликвидуса.

Имеет значение строения Ba₂Si₃O₈, не имеющего аналогов среди других групп силикатов щелочных и щелочноземельных элементов.

Была идея о наличии в трех бариевых силикатах: Ba_2SiO_3 санборните $Ba_2Si_4O_{10}$ и $Ba_2Si_3O_8$ общих для всех этих соединений структурных элементов. Рентгеноструктурное исследование дибариевого трисиликата, полностью подтвердили предложенную структуру $Ba_2Si_3O_8$.

Система СаО-GeO₂. Двух кальциевый гарманат синтезировался Рояком и Прохватило вой [45]. Последние два автора синтезировали также трехкальциевый германат. Двух кальциевый германат синтезировался из карбоната кальция и GeO₂ при 1450°C. Оба полученные германата кальция при смешивании их порошков с водой схватывались и затвердевали, причем схватывание трехкальциевого германата наступило быстро. Оба минерала растворяются в 15%- ном растворе борной кислоты, как и их аналоги 2CaO·SiO₂ и 3CaO·SiO₂. Диаграмму состояния системы построили авторы [46]. В соответствии с рисунке, 1.30 в системе установлено шесть соединений; Ca₃GeO₅, Ca₂GeO₄, Ca₃Ge₂O₇ CaGeO₃, $CaGe_2O_5$ и $CaGe_4O_7$. (германиевый ранкинит) Соединение $Ca_3Ge_2O_7$ получено впервые. Кристаллооптические свойства 2CaO·GeO2 и 3CaO·GeO2 представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Соединение	Габитус	Ng	Np	Двупре лом- ление	2V 0	Примечание
2CaO∙GeO ₂	Ромбические или округлые зерна	1,734	1,700	0,034	((+) 80	Белый или светлый со слабым зеленоватым или розоватым оттенком
3CaO∙GeO ₂	-	1,759	1,754	0,005		Светлый с желтоватым оттенком

Кристаллооптические свойства 2CaO·GeO₂ и 3CaO·GeO₂[45,46].

В системе обнаружено поле расслаивания двух жидкостей в области, простирающейся от 86 до 96 мол % GeO₂. Купол расслаивания ограничен

горизонтальной линией, лежащей при температуре 1280° С. Критическая точка находится при температуре 1370° С. Трех кальциевый германат Ca₃GeO₅,(германиевый алит) устойчив в интервале температур $1320-1880^{\circ}$ С. При 1300° С Ca₃GeO₅ разлагается в твердом состоянии на Ca₂GeO₄, и CaO, которые и являются равновесными фазами в интервале концентрации от 0 до 33 мол % GeO₂. Кузнецов, с соавторами [47] изучали, взаимодействие двуокиси германия с CaO до температуры 1000° С. В продуктах реакции обнаружены соединения CaO·GeO₂, CaO·2GeO₂, 2CaO·GeO₂, а также новая фаза, возможно, представляющая третью модификацию ортогерманата $2CaO·GeO_2$.

Система SrO-GeO₂. Кристаллические фазы системы интересны как структурные аналоги соответствующих силикатных фаз. Установлено существование трех соединений ортогерманата Sr₂GeO₄ с оливиновой структурой, метагерманата SrGeO₃ типа волластонита, имеющего,

вероятно, две политипические модификации и тетрагерманата SrGeO₄.

Метагерманат стронция имеет гексагональную ячейку, a=7,265, c = 10,53 кХ. Полностью систему изучали Гребенщиков с другими [48]. Помимо ранее известных соединений впервые получен трехстронциевый германат Sr_3GeO_5 , плавящийся конгруэнтно при 1940°C и разлагающийся в твердом состоянии ниже 1300°C на Sr_2GeO_4 и SrO (рис.1.31).



Рисунок 1.30. Диаграмма состояния **Рисунок 1.31.** Диаграмма системы Ca0 -Ge0₂ [46]. состояния системы Sr0 - Ge0₂ [48].

Система BaO-GeO₂ изучена авторами [49] в субсолидусной области. Установлено четыре соединения: 3BaO·GeO₂, 2BaO·GeO₂, BaO·GeO₂ и BaO·4GeO₂. Впервые синтезированный этими авторами трехбариевый германат Ba₃·GeO₅ устойчив в твердом состоянии в температурном интервале 20-1500°C. Это соединение имеет сложный, еще не изученный полиморфизм (табл.1.6).

Таблица 1.6

	Π	Плотность г/см ³		
Соединение	светс			
	Ng	Np	Ng-Np	
3BaO·GeO ₂	1,91	1,90	0,01	5,79
$2BaO \cdot GeO_2$	1,87	1,83	0,04	5,71
BaO·GeO ₂	1,726	1,678	0,048	4,73
3BaO·4GeO ₂	1,805	1,780	0,025	5,09
GeO ₂ (кварцевая форма)	1,724	1,705	0,019	4,28
GeO ₂ (рутиловая форма)	1,985	1,945	0,04	6,28

Кристаллические фазы системы BaO-GeO₂ [51]

В дальнейшем они получали еще два германата: Ba₃Ge₂O₇, и BaGe₁₉O₃₉- и представили диаграмму состояния системы (рис.1.32).



Рисунок 1.32. Диаграмма состояния системы Ba0 - Ge0₂ [49].

1.8.Коррозионно – электрохимическое поведение силуминов

Сплавы системы A1-Si. Такие металлы как марганец, магний, бериллий и медь даже в небольших количествах значительно изменяют свойства алюминиево-кремниевых сплавов. Их структура становится сложным в зависимости от режима кристаллизации [50].

Коррозия силуминов исследовано авторами [50,51] с дальнейшим определением механических свойств. коррозию оценивали по изменению механических свойств. Наибольшей коррозионной стойкостью обладает сплав АЛ4. Алюминиево-кремниевые сплавы с добавками меди и магния в зависимости от поражения коррозией и снижение прочности располагаются следующим образом: 1) сплавы типа АЛ9, B124; 2) сплавы типа АЛ4М; 3) сплавы типа АЛ5. После отделения коррозионного слоя у сплавов АЛ9, B124 и АЛ4М наблюдается очаги коррозии. Для сплавов системы Al-Si-Cu-Mg максимальное снижение механических свойств приходится на сплава АЛ9 независимо от отделение литейной корки или с ней [50].

Коррозионные показатели силуминов в различных условиях при сравнении с таковыми для алюминиево-магниевых сплавов указали на возможности их применения в судостроения для создания важных деталей [52]. Необходимо отметит, что строения эвтектической фазы влияет на стойкость сплава против коррозии. У модифицированного сплава АЛ9 потери от коррозии значительно меньше не модифицированного. Это связано с грубой эвтектики последнего [52,53].

Среди силуминов сплав ВАЛ5 характеризуется наибольшей коррозионной стойкостью, чего можно объяснить влиянием бериллия как легирующего элемента.

Данные стендовых испытаний также подтвердили, что термическая обработка этой группы сплавов не оказывает заметного влияния на их коррозионную стойкость.

Сплавы системы Al-Si-Cu-Mg по уменьшению прочности в результате коррозии в раствор 3% NaC1+0,1%H₂O₂ можно расположить в следующем порядке: АЛ5, АЛ4М, B124 (B124 содержит 3% Cu; B124 содержит 4% Cu), АЛ9.

На поверхности образцов из сплавов АЛ5, В124, АЛ4М после снятия продуктов коррозии оставались лишь небольшие следы, на поверхности образцов из сплава АЛ5-глубокая язвенная коррозия. Разрушались все образцы по участкам коррозии. Потеря прочности после трехмесячных испытаний составила для сплава АЛ5 около 44%, для АЛ4М 9-15%, для В124 5-7% и для АЛ9 5-6% [54].

1.9. Теплоёмкость алюминия, кремния и щелочноземельных металлов

Алюминий. При атмосферном давлении, равном T_{nn} =933,61 K, у алюминия имеется г.ц.к. структура решетки, которая при температуре 298 К имеет период *a* - 0,40496 нм [55,56]. Сведения о теплоемкости алюминия [55,57] приведены в таблице 1.7. Пересекая в области θ_D^0 классическое значение 3*R*, теплоемкость при приближении температуры к точке плавления увеличивается, затем следует небольшой скачок и $Cp^{\mathscr{H}}/3R$ - 1,23. Для алюминия коэффициент электронной теплоемкости равен: y_e =1,35 мДж/(моль·K²). Представленные в таблице 1.7 результаты характеризуют алюминий чистотой 99,999%, при температуре ниже 400 К имеют погрешность в 1%, в интервале температур от 400 К до температуры плавления - 2% и в жидком состоянии металла погрешность составляет 3%.

Теплопроводность алюминия обеспечивается его электронной составляющей как в жидком, так и в твердом состояниях. Показано, что при 800 К решеточный вклад составляет не более 2%, что несколько меньше приведенной погрешности, которая составила около 5 % [57].

Теплофизические свойства алюминия [55-60]

	d,	C _p ,	$\alpha \cdot 10^6$,	λ,	ρ·10 ⁸ ,	.
Т, К	г/см ³	Дж/(кг•К)	м ² /с	Вт(м·К)	Ом·м	L/L_0
50	-	483,6	358	1350	0,0478/0,047	-
100	2.725	800.2	228	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	903.7	109	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550	1153.8	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933,61 _s	2.368	1228.2	68.0	217.7/208	10.74/10.565	1.06
933,61	2.350	1255.8	35.2	98.1-	-24.77-25.88	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	-
1 11						•

1. Числитель – данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель- данные, рекомендованные [59].

знименитель- бинные, рекоменоввинные [39].

2. Числитель – данные, рекомендованные в работе [61], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель- то же, скорректированные.

Кальций. Сведения о теплоемкости кальция приведены в таблице 1.12. В β – области отмечается аномальный рост теплоемкости при приближении к точке плавления, сопровождающийся большим скачком вниз при переходе в жидкое состояние, так что $\frac{C_p^{\#}}{3R} = 1,28$. Как

следует из таблице 1.8. прецизионные исследования указывают на некоторое уменьшение теплоёмкости кальция в жидком состоянии с повышением температуры.

Таблица 1.8

Т, К	d,г/см ³	ср, Дж/(кг.К)		$\alpha \cdot 10^8 \cdot \mathrm{m}^2/\mathrm{c}$	λ,Вт/(мК)	р•10⁵Ом•м
		[57]	[64]			
50						0,232
100		500,0				0,868
200	1,552	612,8		230		2,14
300	1,540	647,4	647,4	199	198	3,45
400	1,528	670,4	670,4	178	182	4,73
500	1,517	710,8	710,8	166	176	6,02
600	1,505	758,0	758,0	152	173	7,35
700	1,549	808,5	808,5	140	173	8,70
716 _α	1,547	816,8	816,8	142	179	8,92
716 _β	1,52	786,0	786,0	138	165	
800	-	843,8	859,5	125	160	10,0
900	-	915,9	928,1	94.2	131	11,4
1000		990,7	983,5	81,0	121	12,8
1100	-	1066,9	1072,8			14,3
1115s	-	1078,4	1137,7			14,5
1115ℓ	-	773,5	814,9			33,0
1200	-	773,5	808,4			33,0
1400	-	773,5	793,2			
1600		773,5	778,7			

Теплофизические свойства кальция [55-64]

Обобщенные в работе [63] данные характеризуются погрешностью в ~ 5 % до 300 К и ~ 20 % при более высоких температурах и относятся к

металлу с r = 70 чистотой 99,96 %.

Стронций. При нормальном давлении ниже 488 К стронций имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом α -0,60849 нм при 298 К [62]. В ряде справочников [59,64,65] указывается, что между 488 и 815-820 К он переходит в г. п. у. модификацию, но в работе [62] указывается, что г. ц. к. структура стабильна до 830 К, где она переходит в о. ц. к. с периодом $\alpha = 0,485$ нм при 887 К

Таблица 1.9

Т, К	d,г/см ³	С _Р , Дж/(кг.К)		$\alpha \cdot 10^8 \cdot M^2/c$	λ,Вт/(мК)		р•10 ⁸ Ом•м
		[57]	[64]	•	[57]	[61]	
50							2,18
100		268,0					4,58
200		293,5					9,04
300	2,63	305,7	305,8	45,2	36,3	48,6	13,5
400	2,61	313,6	313,4	39,0	31,9		17,8
500	2,59	327,1	327,0	32,6	27,6		22,2
600	2,58	342,9	342,9	31,0	27,4		26,7
700	2,57	359,8	359,6	30,0	27,7		31,2
800	2,55	377,2	377,1	29,6	28,5		36,6
828 α	2,54	382,2	382,2	29,4	28,6		36,1
828 β		413,0	436,3				48,8
900		424,9	467,5	23,7			
1000		441,3	510,8	23,3			62,2
1041s		448,1	528,6				64,8
1041ℓ		410,9	470,1				84,8
1200		410,9	453,1				
1400		410,9	435,3				
1600		410,9	421,4				

Теплофизические свойства стронция [55, 56, 61,62, 64-66]

Приведенные в таблице 1.9 по- видимому, носят лишь предварительный характер.

Барий. Имеет: о. ц. к. структуру решетки: периодом $\alpha = 0,5013$ нм при 298 К [62]. Температура плавления бария в работе [67] принято значение T_{nn} = 1002 К.

Таблица 1.10

		С _Р ,Дж/(кг·К)			λ,Вт/(м ·К)		þ• 10 ⁸ Ом•м
Т,К	$d = \Gamma / c M^3$	[57]	[64]	$\alpha \cdot 10^{6}, \mathrm{m}^{2} /\mathrm{y}$	[57]	Оценки	
50							3,88
100		176,9			29,0	27,6	8,85
200	3,61	206,1	205,3	27,4	20,2	21,3	34,3
300	2,63	305,7	305,8	45,2	36,3	48,6	13,5
400	3,57	258,7	238,3			19,0	51,4
500	3,55 *	284,5	261,5			16,9	72,4
600	3,53 *	299,7	280,5			14,9	98,2
700	3,50 *	310,0	298,4			13,2	130 *
800	3,49 *	317,6	314,9			11,6	168 * ¹
900	3,47 *	323,6	330,9			10,1	216 *
1002 _s	3,44 *	328,7	346,3			8,8	276 *
1002 _L		297,0	301,9			7,9	306 *
1200		290,7	293,4				
1400		284,4	285,6				
1600		278,2	278,4				

Теплофизические свойства бария [55,56, 60,63, 64, 67]

Теплофизические параметры бария представлены в таблице 1.10. Обнаруженные противоречия при средних температурах об словлено действием примесей. Авторы [67] считают, что при средних температурах для более чистых образцов таких аномалий не наблюдается, поэтому мы в нашем исследовании использовали значения, имеющиеся в данной работе, так как и их погрешность оценивается в 3-4 %.

1.10. Заключение по литературному обзору и постановка задачи исследования

Обзор научной литературы показывает, что механизм и кинетика окисления сплавов алюминия с ЩЗМ и элементов подгруппы кремния с недостаточно исследованы. Это несмотря на то, что сплавы с участием ЩЗМ находят применение в сталелитейном и чугунолитейном производстве в качестве модификатора структуры. Однако из-за отсутствия систематических исследований физико-химических свойств жидких и твердых сплавов с участием ЩЗМ и кремния многие лигатуры и сплавы с их участием выбраны без учета кинетических И энергетических произвольно, констант, характеризующих устойчивость сплавов в атмосфере плавильных агрегатов металлургического производства. Эти недостатки сдерживают широкое развитие производства лигатур и их применение в черной и цветной Вместе дальнейшее увеличение металлургии. с тем выпуска высококачественных сталей и чугуна требует расширения производства лигатур на более высокой уровне технологии. Оптимизация состава промежуточных сплавов требует проведения широких исследований в области высокотемпературной физической химии. Это прежде всего исследование кинетики окислений жидких и твердых сплавов с участием высокоактивных элементов-ЩЗМ, кремния, германия, алюминия, являющихся основами многих лигатур и модификаторов. В дополнение к кинетическим исследованиям следует проводить изучение продуктов реакций окисления, т.к. аномальный характер окисления многих сплавов объясняется структурой оксидных слоев. Образование неровного фронта диффузионной зоны, клиновидное врастание окалины при высокой температуре во многих случаях определяют характер окисления металлов.

Повышение свойства литейных алюминиевых сплавов и деталей из них требует усовершенствования стандартных сплавов и применения оптимальной технологии производства сплавов и отливок. Свойства стандартных литейных алюминиевых сплавов могут быть значительно повышены за счёт изменения химического состава в пределах ГОСТ, а также за счёт правильной организации всего металлургического цикла, начиная с хранения шихтовых материалов и кончая выбором режима термической обработки литых деталей. Регулируя содержание основных и пластичность сплавов, а также улучшить их технологические свойства.

Большое значение имеет повышение чистоты материала по металлическим и неметаллическим включениям. Уменьшению их содержания способствует созданию качественных сплавов и литых деталей из них.

Особого внимания заслуживают вопросы технологии плавки и обработки сплавов, подготовки шихтовых материалов, защиты сплавов при плавке, очистки расплавов от газообразных и твёрдых неметаллических включений путём использования различных методов рафинирования. Оптимальные результаты получают при комплексном рафинирования, вакуумировании, и обработке флюсами, фильтрации и т.д.

Проведённый обзор литературы свидетельствует, что указанные вопросы для алюминиевых сплавов, особенно силуминов решены не полностью и в связи с этим требуется постановка новых исследований, изучением свойств расплавов связанных с при температурах металлургического производства. Важнейшим свойством алюминиевых сплавов в жидком состоянии является их окисление, т.к. с ним связано образование целого класса веществ, так называемых неметаллических включений, определяющих свойств, материала в твёрдом состоянии, Знания физико-химических закономерностей процесса окисления жидких алюминиевых сплавов позволяет научно обоснованно выбрать режимы

плавки и литья сплавов и тем самым свести до минимума производственный брак.

Постановка настоящих исследований по изучению особенности окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами их свойства и их сплавов а также промышленных сплавов с кремнием марок АЛ-2, АЛ-4, АЛ-9, модифицированных стронцием связано с выработкой оптимального режима плавки сплавов и мер по защите их от окисления кислородом газовой фазы

Вопросы модифицирования стронцием литейных силуминов, их механические, технологические и эксплуатационные характеристики изучены хорошо. Однако при выполнении обзора нами не обнаружены данные о тепловых, теплофизических функциях Al-Si-сплавов со стронцием.

Имеются отрывочные сведения об окислении расплава алюминия с элементами первой группы и щелочноземельных металлов. Нет информации об окислении силуминов, содержащих щелочноземельные металлы.

Указанное относится также к изучению влияния ЩЗМ на коррозионноэлектрохимические характеристики Al-Si-сплавов. Имеющие сведения в основном относятся к определению общей коррозионной стойкости отдельных марок промышленных силуминов в тропической камере с распылением раствора 3% NaC1+0,1% H₂O₂. теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого сплава AK9, модифицированного ЩЗМ, в зависимости от температуры и содержания добавок. Необходимо также исследовать влияние добавок ЩЗМ на кинетику окисления сплава AK9 в твердом состоянии.

Только на основе комплексного исследования влияния ЩЗМ на свойства силумина марки АК9 можно заключить о возможности их использования в качестве модификатора сплава АК9. Приведённый обзор литературы свидетельствует, что указанные вопросы для алюминиевых сплавов, особенно силуминов решены не полностью и в связи с этим

требуется постановка новых исследований, связанных с изучением свойств расплавов при температурах металлургического производства. Важнейшим свойством алюминиевых сплавов в жидком состоянии является их окисление, т.к. с ним связано образование целого класса веществ, так называемых неметаллических включений, определяющих свойств, материала в твёрдом состоянии, Знания физико-химических закономерностей процесса окисления жидких алюминиевых сплавов позволяет научно обоснованно выбрать режимы плавки и литья сплавов и тем самым свести до минимума производственный брак.

Наша задача в рамках данного исследования заключается в определении особенностей окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами и свойства их сплавов который является актуальной как с теоретической, так и с практической точек зрений.

ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ, АЛЮМИНИЙ-ГЕРМАНИЙ И АЛЮМИНИЙ-ОЛОВО

2.1. Методы получения и исследования сплавов 2.1.1.Получения сплавов

Получение алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельных и щёлочноземельные металлы связано с трудностями синтеза из-за высокой химической активности вводимых в алюминий компонентов, а температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Кроме того, щёлочноземельные металлы имеют высокое давление насыщенного пара и высокую реакционную способность по отношению к газам и материалам контейнера. Эти обстоятельства вызывают необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащённой алюминием лигатуры.

Применение лигатуры даёт возможность уменьшить угар дефицитных легирующих металлов, а также получение сплавов исследуемых систем при более низких температурах в случае применения тугоплавких компонентов. Лигатура должна обладать минимальной температурой плавления, содержать максимальное количество легирующей добавки, иметь однородный химический состав и обладать достаточной хрупкостью для удобства препарирования. Лучше всего удовлетворяют этим условиям составы близкие или до эвтектическим.

Сплавы весом 20 г готовились в вакуумной печи сопротивления СНВЛ-1.31/16-М-2 в корундовых тиглях под атмосферой гелия. Взвешивание производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью 0,1.10⁻⁶ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Дальнейшим исследованиям подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1-2%.

Исходными материалами для получения сплавов и изучении их физико-химических свойств служили реактивы следующей квалификации:

Al- A995 (ΓΟCT 11069-74),

Sr- СтМІ (ТУ 48-4-173-72),

Ва -БМІ (ТУ, 48-4-465-85),

Ca - KMI,

Si- зонноочищенный марки Кр 000,

Ge- зонноочищенный марки Ге 000,

Ті - губчатой вакуумной дистилляции,

Ве-БеМ1,

Sn-ОлМ1

Двойные сплавы приготавливались в вакуумной печи СНВ-0,5 в атмосфере инертного газа. Непосредственно перед экспериментом кальций, стронций, барий хранили под слоем масла ввиду высокой химической активности при комнатной температуре. Перед исследованием навески очищались от масла в бензине, затем в спирте. Взвешивание производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью 0,1·10⁻⁴ кг.

2.1.2. Химический анализ сплавов

Определение содержания германия проводилось путём потенциометрического титрования с пирокатехином. Метод основан на образовании пирокатехин-германиевый кислоты и титрованием её раствором едкого натра с индикацией эквивалентной точки с помощью pH-метра 340 при pH=5,5. Титрование германия проводилось в присутствии стронция и алюминия 0,1 раствора натрия. Работа проводилась на стандартных растворах германия, алюминия и стронция.

Для приготовления стандартного раствора германия 2 мг/мл брали 200 мг германия монокристаллического зонноочищеного, растворяли в 5 мл фтористоводородной кислоты с 5мл серной кислоты удельной масса 1,84 в платиновой чашке и дважды доводили до слабых паров SO₃.

Сернокислый раствор переводили в стаканы по 250 мл, доводили до pH 5,2-5,4 на pH-метре 340, затем переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой.

Для приготовления стандартного раствора стронция 2 кг/мл чистый стронций (99,9% Sr по массе) в количестве 200 мг растворяли в 5мл азотной кислоты, разбавленной 1:1.

Азотнокислый раствор стронция переносили в мерную колбу на 100мг и доводили дистиллированной водой до метки. Для приготовления стандартного раствора алюминия 2мг/мл чистый алюминий А999 в количестве 200 мг растворяли в 5мл 5% HCl, раствор переносили в мерную колбу и доводили дистиллированной водой до метки.

Для определения содержания германия в сплаве, навеску сплава в количестве 50мг, растворяли в 5мл азотной кислоты, разбавленной 1:1. Охлаждённый раствор переносили в мерную колбу на 100 мл, отбирали адекватную часть 50мл, доводили до рН 5,5 на рН метре -340, затем давали 0,3г. пирокатехина и титровали 0,1 раствором щёлочи (NaOH) до рН 5,5.

Содержание германия находили по формуле:

$$Ge$$
 % по массе $\frac{Tv \cdot 100}{h}$;

где Tv -титр раствора 0,1 щёлочи по германию в мг/мл.

v - количество 0,1 щёлочи, пошедшее на титрование германия в пробеге в мг, h - навеска в мг.

Для определения содержания стронция (5% по массе и более применяли метод комплексон метрического титрования, основанный на образовании комплексного соединения с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (триллион Б), которую прибавляли с избытком. Избыток раствора триллиона Б оттитровали раствором хлорида магния при pH 11-12, применял в качестве индикатора хром тёмно-синий.

Алюминий предварительно отделялся бензойнокислым аммонием, и германий-четырёххлористым углеродом.

В адекватную часть 50 мл добавляли 5 мл 25% раствора аммиака 10 мл буферной смеси (54 г хлорида алюминия, 350 мл 25% раствора аммиака, 600 мл воды), 20-30 мл триллиона Б (молярная концентрация эквивалента 0,05 моль/л до перехода синей окраски в красную).

Массовую долю стронция находили по градуированному графику. Для построения градировочного графика готовили серию стандартных растворов, соответствующих содержанию стронция (5,10,20,30 и 40%), проводили весь ход анализа и определяли количество трилона Б. На оси абсцисс откладывали массовую долю стронция, на оси ординат количество трилона Б (мл). Ошибка определений составила 0,5% (по массе).

При определении содержания стронция в промышленных литейных алюминиевых сплавах применялся спектрохимический метод, основанный на испарении окисной пробы из канала угольного электрода в дуге постоянного тока с регистрацией спектра на пробе СТЭ-1, а также метод атомной абсорбции, состоявший в измерении поглощения света атомами стронция на приборе «PerkinElmer».

2.2. Методика исследования кинетики окисления расплавов

Окисление расплавов. Для изучения кинетики окисления расплавов металлов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [68], (рис. 2.1).

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

Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Для избежание вибрации и сотрясения чехол с пружиной укрепляется на независимости от

печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15) который помещался на нижнем конце стеклянного баллона (рис. 2.1.).

Изменение масса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра М-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20мм высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного масса.



Рисунок 2.1. Схема установки для изучения окисления металлов: 1-Печь Таммона, 2-чехол из окиси алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемые крышки, 8потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12пружина из молибденовой проволоки, 13-подставка, 14- крышка, 15холодильник, 16-реометр, 17-низкотемпературная ловушка, 18- склянки Тищенко, 19, 20-сосуды, Дрекселя, 21-23-газовые баллоны.

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Подъём температуры производили со скоростью 2-3⁰C в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение масса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета. Исследование проводили в атмосфере воздуха.

Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18). Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку (17). Расход газа регулировали по показаниями реометра (16). Температуру измеряли платина-платинародиевой термопарой (5), горячий спай, который находился на уровне поверхности расплава. Термопару помещали в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0°С с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В». Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью ±2°C. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63.

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

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

$$\mathbf{K} = \frac{\left(\frac{g}{s}\right)^2}{t} \tag{2.1}$$

в которой: g- масс металла, S -поверхность, t-время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \left(\frac{\Delta S}{S}\right) + \frac{\Delta t}{t}$$
(2.2)

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001 T_B}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001}{10_0} + \Delta J$$
(2.3)

Величина 0,0001тв-числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до взвешивании образца до – и после опыта на аналитических весах. До-точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин. Используемые в работе весы имели следующие параметры:

где: твес всей системы, к-постоянная добавка (0,020·10⁻³кг), Δ h-увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра KM-8 с ценой деления 0, 010·10⁻³ м. Отсчет производили по перемещению указателя, укреплённого на нижнем конце пружины. Чувствительность (Δ G) отградуированных весов по приведению схемы для нагрузок до 15·10⁻³ кг составила 0,0001·10⁻³ кг. Δ J – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента, для каждого металла она имеет свою величину и

оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла. Величина ΔJ для Sr – 2,6%. Таким образом: величина погрешности Δg/g, рассчитанная по уравнению (2.3), составила 2,7%.

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8,имеющего пределы измерении 0,0-0,5 м. При точности измерений ± 0,000030 м и с учётом шероховатости погрешность составляет 1,9%. Следующий член Δt/t мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{360^\circ} \cdot 100 = 0,27\%$$

может при расчётах не учитываться.

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

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 10^0}{90^0} = 0,22$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2.2) составляет:

$$\frac{\Delta g}{g} = (2,71) + (1,5) + 0,027 = 9,62$$

2.3. Физико-химические методы исследования оксидных пленок

При исследовании образующихся пленок нами использовался метод инфракрасных спектров и рентгенофазовый анализ.

ИК-спектроскопический метод основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерной для каждого веществами-спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 400-4000 см⁻¹. Окисную пленку тщательно растирали в вибраторе. Навеску 0,002·10⁻³ кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ», таблетку диаметром 2·10⁻²м прессовали на специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением 1500·10⁴ кг/м². Готовую таблетку вместе с обечайкой поместили в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной пленки.

2.3.1. Рентгенофазовый анализ сплавов и продуктов их окисления

Для получения информации о составе фаз в сплаве использовался метод рентгеновского исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 аналитического центра Национальной академии наук Таджикистана. Дифрактограммы снимали с использованием медного Кα- излучения.

Каждая фаза имеет сваю специфическую кристаллическую решётку с определёнными параметрами и ей соответствует на дифрактограмме своя система пиков, поэтому при исследовании вещества, предоставляющего собой смесь нескольких фаз, получается дифрактограмма, на которой присутствуют пики всех фаз, входящих в состав образца.

Определение линий дифрактограммы и расчёт позволяет получить точные данные о качественном фазовом составе исследуемого сплава. На дифрактограмме интенсивность линий различных фаз зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежавших ей линий возрастает.

Фазовый состав продуктов окисления сплавов в зависимости от информации, полученной на дифрактограммах осуществляли следующим образом: расчётом теоретических дифрактограмм определяли

межплоскостное расстояние (d) и интенсивность *J* для фаз, о которых имеются только данные о типе и размерах ячейки, полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы. Если при сравнении экспериментально полученных d и J с теоретическими будет наблюдаться совпадение в переделах ошибки опыта, то это указывает на присутствие в смеси этой фазы, в противном случае - фаза отсутствует. Теоретические дифрактограммы не расчитывали для фаз, о которых имеются не только данные о типе размере ячейки, но даже d и \mathcal{J} . В этом случае d и \mathcal{J} , полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы, сравнивали co справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения. Анализируя полученные данные, учитывали относительную интенсивность линий. От отношения количества фаз в образце зависит интенсивность линий фазы на дифрактограмме. В связи с этим возможно ослабление или даже полное исчезновение слабых линий фазы, если её количество в смеси мало. Заключение о присутствии в исследуемой смеси искомой фазы может быть, в этом случае, лишь при условии обязательного присутствия на дифрактограмме нескольких (не менее трёх) наиболее интенсивных линий.

Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике с использованием формулы Вульфа-Брэгга. Пример- расчёт параметров кристаллической решётки промежуточной фазы T соединения SnAl₄в образцах приведён в таблице 2.1. Точность определений составила ±0,005Å.

Таблица 2.1

N⁰	J	2 0	θ	Sin θ	Sin θ	Sin ² θ	d _{HKL}	Hk <i>l</i>	a, Å
1	Ср	41 ⁰ 54	21 ⁰ 27	0,366	0,329	0,134	3,131	110	a=4,42(6)
2	O.c.	47 ⁰ 21	23 ⁰ 40	0,401	0,362	0,161	2,852	103	c=11,18(3)
3	Ср.сл	48 ⁰ 21	24 ⁰ 10	0,409	0,369	0,168	2,796	004	a=4,46(8)
4	Ср	49 ⁰ 42	24 ⁰ 51	0,420	0,379	0,177	2,724	112	c=11,18(2)
5	Ср.сл	62 ⁰ 33	31 ⁰ 16	0,519	0,468	0,269	2,206	200	a=4,41(0)
6	Ср.сл	69 ⁰ 48	34 ⁰ 54	0,572	0,515	0,327	2,001	105,2	c=11,55(6)
7	Ср.сл	82 ⁰	41^{0}	0,556	0,591	0,430	1,745	213,2	a=4,41(4)
8	Сл	91 [°] 21	$45^{\circ}40$	0,715	0,644	0,512	1,600	166	c=11,17(8)
9	Ср.сл	94 ⁰ 21	47 ⁰ 10	0,773	0,661	0,538	1,561	220	a=4,41(4)
10	Сл	101 ⁰	50°30	0,772	0,695	0,595	1,484	107,2	c=11,26(8)

Расчёт параметров кристаллической решётки соединения SrAl₄.

a_{cp}=4,4264 Å; C_{cp}=11,2734 Å.

Приготовление образцов к рентгенофазовому анализу. Изготовление порошка сплавов для рентгенофазового анализа проводили либо с помощью напильника, либо измельчением в агатовой ступке. Перед подготовкой каждого образца напильник очищали металлической щёткой, после чего очищали ацетоном и спиртом по два раза. Во избежание попадания микрочастиц материала напильника порошок очищали магнитом. Порошок насыпали на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки.

Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем после испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарата и снимали дифрактограмму от 12 до 80 градусов по показанию счётчика аппарата.

При подготовке порошка в агатовой ступку промывали ступке после каждого образца для удаления загрязнения промывали ступку ацетоном и спиртом по два раза.

2.3.2. Дифференциально-термический анализ сплавов

Дифференциально-термический анализ сплавов проводили на установке ВДТА- 8М, конструкции Института металлофизики АН УССР в атмосфере очищенного гелия. Режим линейного нагрева и охлаждения, регистрация термических эффектов на данной установке осуществляется автоматически. Измерение температуры платина-платинародиевой термопарой, отградуированной по точкам плавления и фазовым переходам железа и меди чистотой 99,99%, проводилось с точностью ± 5⁰С при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Было решено проводить термический анализ сплавов системы Al-Si содержащие 50, 80, 90 мас.% Si, системы Al-Ge содержащие 20,50,90 мас.% Ge, системы Al-Sn содержащие 35, 50, 80 мас.% Sn, а также силуминов АЛ2, АЛ4,АЛ9, содержащие 0,005, 0,05, 0,1 мас.% Sr.

Для анализа отпрессованные образцы массой 0,2-0,5г помещались в корундовые тигли в вакуумированную вод охлаждаемую камеру. Регистрацию термических эффектов на кривых нагрева и охлаждения производили двух координатным потенциометром ПДС-021.

2.4. Окисление расплавов системы алюминий-кремний

Алюминиево-кремниевые сплавы (силумины) благодаря своим уникальным свойствам широко применяются в промышленности для литья отливок ответственного назначения. Эти сплавы отличаются высокой жидко заполняемостью, коррозионной стойкостью. Для текучестью форма управления процессами плавки и литья этих сплавов необходимы знания о кинетических особенностях процесса взаимодействия жидких сплавов с кислородом воздуха. Подобные сведения в литературе имеются только для

трех сплавов системы алюминий-кремний, что является недостаточным для получения полной картины процесса взаимодействия жидких силуминов с кислородом газовой фазы [1, 16].

Для восполнения указанного пробела нами исследовались расплавы системы алюминий-кремний в полном концентрационном интервале на 13 сплавах. Составы исследованных сплавов приведены в таблице. 2.2. При синтезе сплавов руководствовались диаграммой состояния системы алюминий-кремний, которая относится к эвтектическим.

Сообщается об образовании кластеров в жидком состоянии сплавами системы алюминий-кремний [32,69]. Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий - кремний сплавы для исследования были получены в до эвтектической ,эвтектической и за эвтектической областях, чтобы установить энергии активации процесса окисления (таблица 2.2). Особенности окисления жидкого алюминия и кремния подробно описаны в [10]. Показано, что окисление этих элементов подчиняется параболическим законам.

Результаты исследования кинетики окисления сплавов системы Al-Si проведенные нами [70-73] приведены на рисунках. 2.2 -2.8 и в таблицах 2.2-2.4. Окисление чистого алюминия проводилось при температурах 973К, 1023К и 1073К. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) во времени. Окисление расплавленного алюминия интенсивно протекает в первые 20 минут. Образующийся защитный оксидный слой (в основном Al₂O₃) тормозит процесс окисления(характер кривых изменяются, приобретает параболический ВИД (рис.2.2а). Дальнейшее окисление (до 60 мин) не приводит к заметному увеличению удельной массы образца. [70].

Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 973-1073 К составляает от 2,78·10⁻⁴до 6,6·10⁻⁴кг·м² с⁻¹, что соответствует литературным данным [20]. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 74,48 кДж/моль [70].
Легирование алюминия 2 мас.% Si приводит к росту скорости окисления до $7,5 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹ при 1073К и соответственному уменьшению энергии активации до 65,32 кДж/моль. Окисление данного расплава протекает по параболическому закону (рис.2.26). С повешением температуры от 973К до 1023К и 1073К скорость окисления увеличивается. Если при 973К процесс формирования защитного слоя над расплавам завершается за 30 мин, то при 1073 К этот процесс значительно ускоряется и протекает в течение 15-20минут (рис.2.26) [70-73].

Окисление расплавов, содержащих 4 мас.%, (рис. 2.3.а) и 8 мас.% кремния, рисунке 2.5а иследовали при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболичеком законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующегося дифузионными процессами. Скорость окисления данных спавов в зависимости от температуры изменяется от 3,56.10⁻⁴ до 9,16.10⁻⁴кг·м²·c⁻¹ для сплавов с 4 мас.% Si и от 3,7 .10⁻⁴кг·м²·c⁻¹ до 14,1.10⁻⁴кг·м²·c⁻¹ для сплавов с 8 мас.% Si.Кажущаяся энергия активации окисления для иследованных сплавов составляет 64,90 и 61,13 кДж/моль соответственно[70-73].

Окисление образцов расплавов околовоэвтектического (10% Si) и эвтектического (12,6% Si) составов протекает более интенсивно. Для этих расплавов характерна достаточно высокая первоначальная скорость окисления, соответствующая привесу образца 40-105 мг/см² (рис. 2.3 б и 2.2 в). Образование защитной пленки заканчивается через 15-20 минутам. Интенсивная скорость окисления для расплава эвтектического состава при 873, 923 и 973 К составляет соответственно 8,3·10⁻⁴, 12,22·10⁻⁴ и 14,166·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления равно 51,08 кДж/моль (табл.2.2) [70-73].

Таблица 2.2

Составы исследованных расплавов Al - Si и результаты изучения процесс их

Al	Si	Температура Истинная скорость		Кажущаяся
Ma	0/0	окисления К	окисленния	энергия активации,
May	. 70		$K \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·c ⁻¹	кДж/моль
		973	2,78	
100	0	1023	4,66	74,48
		1073	6,6	
		973	3,36	
98	2	1023	5,0	65,32
		1073	7,5	
		973	3,56	64,90
96	4	1073	5,83	
		1023	9,16	
92	8	923	3,70	61,13
		973	6,6	
		1023	14,1	
		923	5,00	
90	10	973	7,22	56,94
		1023	14,16	-
		873	8,3	
87,4	12,6	923	12,22	51,08
		973	14,166	
		923	6,0	
84	16	973	10,55	
		1023	12,55	68,67
		1073	16,6	

окисления кислородом воздуха [70-73]

Продолжение таблицы 2.2				
		1073	2,08	
75	25	1123	8,3	87,30
		1173	12,17	
		1223	8,30	
60	40	1273	11,66	103,00
		1323	16,66	
		1373	8,33	
50	50	1423	12,5	136,91
		1473	22,22	
		1423	9,43	
40	60	1473	13,33	139,01
		1523	20,00	
		1573	12,5	
20	80	1623	16,66	159,11
		1673	25,00	
		1703	6,6	
0	100	1853	18,8	175,0

Таким образом, если проанализировать особенности окисления силуминов доэвтектических и эвтектических состава при одинаковой (973К), температуре, то можно отметить, что с увеличением содержания кремния в алюминии вплоть до эвтектического состава наблюдается рост истинной скорости окисления от $2,78 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·c⁻¹ для чистого алюминия до $14,166 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·c⁻¹ для сплава эвтектического состава [70-74].

Увеличение скорости окисления сопроваждается уменьшением кажущейся энергии окисления от 74,48 кДж/моль для нелегированного металла до 51,08 кДж/моль для силумина эвтектического состава. Всё это свидетельствует о значительном ухудшении структуры защитной оксидной



Рисунок 2.2. Кинетические кривые окисления сплавов системы Al-Si, содержащие кремния, мас.%: 00,0 (а); 2,0 (б); 12,6(в); 60,0 (г) [70-74].

плёнки при легировании алюминия кремнием. [70-74]. Кроме того, при окислении немаловажную роль играет строение самой эвтектики, образующей в жидком состоянии кластеры, природа которых в до эвтектических расплавах несколько отличается от за эвтектических.

Сопоставляя результаты термодинамических исследований и данные физико-химического анализа жидких сплавов Al-Si, можно сделать вывод о сложном строении расплавов силуминов, зависящем от температуры и состава расплава. В работе [3] показано, что при небольших перегревах физико-химические свойства жидких расплавов Al-Si, близки к свойствам растворов с положительными отклонениям от идеальности, в то время как при высоких температурах образуются промежуточные метастабильные фазы. Согласно термодинамическим данным, для расплавленных силуминов характерны отрицательные отклонения от идеальности, что вызвано не тепловым, а энтропийным членом гиббсовской свободной энергии. Используя указанные предположения, а также имеющиеся в литературе данные, попытаемся рассмотреть модель строения расплавов Al-Si которая не противоречила бы наблюдаемым экспериментальным данным.



Рисунок 2.3. Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-кремний, содержащие кремния, мас. % . 4,0 (а); 10,0 (б); 25,0 (в); 16,0 (г). [70-74].

Филипповым Е.С. и Крестовниковым А.Н. [75-78] определено, что ближний порядок в жидких металлических сплавах изменяется с повышением температуры немонотонно, как это предполагалось ранее, а дискретно в области 30-80°С выше линии ликвидуса и его можно

рассматривать как превращение II-го рода. При этом последняя структурные превращения перед кипений, сопровождающееся резким изменениями физических свойств, было названо переходом к статической упаковке атомов, для которой время оседлой жизни атомов равно времени перемещения атомов.

Анализ структурной диаграммы жидкой фазы системы Al-Si, свидетельствует, что при плавлении элементов с рыхлой структурой в твёрдом состоянии образуются микро области с упаковкой двух типов: упаковкой, характерной для кристаллов, и с плотной упаковкой, характерной для металлической межатомной связи [79]. Подобная картина должно быть и в жидких сплавах металл-элемент с рыхлой упаковкой в твердой фазе (Si, Ge и др.). Поэтому, а также с учётом рассмотренных выше данных физикохимического анализа жидких силуминов, центральной области (при низких температурах) структурной диаграммы жидких сплавов Al-Si, соответствует, видимо, состояние $\mathcal{K}_{(AL)}$ +(Si_к) где (Si_m) – кремний, находящийся в металлическом состоянии (Si_k)- кремний, в ковалентном состоянии.

Можно полагать, что структура расплава в области Ж_(AL)+(Si_m)+(Si_k) переставляет собой раствор кремний В алюминии со статическим распределением атомов, в котором имеются группировки (кластеры) атомов (Si_m) и (Si_k). При повышении температуры и переходи через области порядок 与 беспорядок кремний полностью переходит в металлическое состояние: (Si_m) →(Si_k), чему соответствует область Ж_(Al)+(Si_m) (аналогичная область имеется на структурной диаграмме Al-Ge). Учитывая, что непосредственно после плавления и при некотором перегреве в жидком кремнии сохраняются до некоторой степени голлополярные связи [80], точка, соответствующая чистому кремнию, при Тпл должна попадать в область структурного перехода порядок 5 беспорядок. Обозначение область Ж_(Al)+(Si_m)и других, расположенных при более высоких температурах, совпадает с принятыми Е.С. Филипповым для структурной диаграммы жидких сплавов Al-Ge) [77].

С атомистических позиций образование кластеров кремния В расплавах Al-Si можно объяснит тем, что при добавлении кремния к алюминию между их атомами возникают спецификечиские силы донорновзаимодействия [81]. Независимо от роли портнёров, акцепторного участвующих в этом взаимодействии, электронное облако, возникающее вблизи некоторого атома кремния и повышенная электронная плотность в данной области препятствует размещению "по соседству" других атомов кремния, вследствие чего при определённой концентрации атомы кремния выталкиваются из раствора образуют кластеры. Если принять, что в до эвтектических сплавах Al-Si происходит де локализация валентных электронов кремния, а в за эвтектических сплавах де локализация уменьшается и возрастает статический вес атомов кремния, обладающих устойчивый SP³ –конфигурацией валентных электронов, то становится понятным появление в за эвтектических расплавах Al-Si кластеров кремния со структурой, близкой к структуре кристалла, в то время как в до эвтектических расплавах структур кластеров близка к структуре жидкого кремния.

Такое строения расплавов определенным образом влияет на процесс их высокотемпературного окисления кислородом газовой фазы. Так если в до эвтектических расплавах с увеличением содержания кремния соответствующего росту доли эвтектической составляющей, растет скорость окисления сплавов то в за эвтектических расплавах с увеличением концентрации кремния скорость окисления снижается (см.табл 2.2) [70-74].

Начальный этап окисления заэвтектических силуминов, содержащих 16 и 25 мас.% Si, значительно растиянут, особенно при более низких температарах. Процесс формирования оксидных пленок начинается через 20-25 мин, заканчивается через 40-50 мин. и сопровождается сложными процессами, протекающими на поверхности расплава при образовании оксидных пленок. При более высоких температурах оксидные пленки

формируются бистрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. О параболическом законе окисления указанных расплавов свидетельствует также прямолинейная зависимость $(g \setminus S)^2 - \tau$, (рис. 2.6). Кажущаяся энергия активации окисления в течение первых 15-20 мин. взаимодействия с кислородом газовой фазы составляет 68,67 для сплава с 16 мас.% Si и 87,30кДж/моль для сплава с 25 мас.% Si[70-74].

Исследованию подвергались также расплавы, содержащие 60. 50,40, и 80 мас.% Si, а также чистий кремний. Окисление данных сплавов вели в интервале температур 1223-1673 K, т.е. превышающих линию ликвидуса на 50, 100, 150^{0} C для каждого конкретного сплава (рис. 2.4). Характерной особенностью окисления данных групп сплавов является относительно високий уровень окисления в первоначальный период. Увелечение массы достигает 160 мг/см² при 1673 K для сплава с 80 мас. % Si. Истинная скорость окисления при этом составляет 25,0.10⁻⁴кг·м²·с⁻¹. Окисления данных групп сплавов подчиняется параболическому закону. Кажущаяся энергия активации окисления изменяется от 103 кДж/моль для сплава с 40 мас.% кремния до 159,11 кДж/моль для сплава с 80 мас.% кремния [70-74].

Чистый кремний окислияли при температурах 1703 К и 1853 К. Кинетические кривые окисления жидкого кремния характеризуются относительно высокими скоростями окисления в течение первых 2-5 минут. Окисление заканчивается к 20 минутам (рис. 2.5б). Истинная скорость окисления при 1703К равняется 6,6·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹, а при 1853К 18,8·10⁻⁴ кг·м⁻ ²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления чистого кремния составила 175,0 кДж/моль, что сагласуется с литературными данными [20].

В обобщенном виде изохроны окисления в течение 10 и 30 мин сплавов системы Al–Si приведены на (рис. 2.7). Добавки кремния до 12,6 мас. % увеличивают скорость окисления, и при этом уменьшается величина кажущейся энергии активации окисления расплавов до эвтектического состава [70-74]. Как отмечалось выше, в за эвтектических расплавах

благодаря появлению кластеров кремния, обладающих структурой, близкой к структуре кристаллического кремния с устойчивой SP³-конфигурацией электронов, с увеличением концентрации кремния увеличивается кажущаяся энергия активации окисления, что свидетельствует о значительном затруднении диффузионных процессов в оксидной плёнке жидкого металла.



Рисунок 2.4. Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас. % 50,0 (а); 40,0 (б); 80,0 (г) [97,98].

Равновесная диаграмма состояния Al_2O_3 -SiO₂ (рис. 1.25) показывает что при взаимодействии Al_2O_3 с SiO₂ образуется лишь одно соединение – Al_6SiO_{13} ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), так называемый муллит [82]. Последний плавится с открытым максимумом при 1910⁰С и находится в эвтектическом равновесии с SiO₂ и Al_2O_3 . Эвтектическое превращение муллита с SiO₂ протекает при 1585⁰C, а с Al_2O_3 -при 1850⁰C, т.е. в интервале температур, при которых исследуемые сплавы подвергались окислению, оксидная пленка на их поверхности находится еще в твёрдом состоянии.



Рисунок 2.5. Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас.%: 8,0 (а); 100,0 (б). [70,71].

Однако, в ранее проведённых исследованиях [82] сообщается об образовании синтетического аналога природного минерала силлиманита состава Al_2O_3 ·SiO₂ или Al_2SiO_5 плавящегося конгруэнтно при 1860⁰C. Проведенные авторам исследования продуктов окислений сплавов системы Al-Si методом РФА свидетельствует, что при температурах окисления 923-1853 К в основном образуются α -Al₂O₃ и силлиманит состава Al₂SiO₅ (табл.2.4). Отличие от равновесной диаграммы состояния можно объяснит тем, что при высоких скоростях охлаждения по-видимому, образуется Al₂SiO₅, а не 3Al₂O₃·SiO₂.

Для образования последней фазы при взаимодействии Al_2O_3 с SiO_2 вероятно, требуется, дополнительного длительного отжиг. В неравновесных условиях в основном имеет место формирование фазы Al_2SiO_5 .

Количественное соотношение формирующихся при окислении сплавов фаз - (α -Al₂O₃ и Al₂SiO₅) зависит от исходного состава расплава подверженного окислению. Как следует из (табл. 2.4) по мере увеличения доли кремния в составе сплавов возрастает количество фазы Al₂SiO₅ в составе продуктов окисления.

Исследование продуктов окисления расплавов Al-Si.



Рисунок 2.6.Зависимость привеса от времени для сплавов системы алюминий – кремний [70-74].

Чистоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминниевых сплавов с кремнием [70-74].

Состав сплава до		Частоты		
окислен	ия, мас. %			
Al	Si	Cm ⁻¹	Относённые к	
100,0	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	α -Al ₂ O ₃	
		460, 610, 650, 1100,700,800	α -Al ₂ O ₃	
60	40	1025, 1160	Al ₂ SiO ₅	
		460, 610, 650, 1100	α -Al ₂ O ₃	
50	50	700, 700, 1160	Al ₂ SiO ₅	
		460, 610, 1100	α -Al ₂ O ₃	
40	60	700, 800, 1160	Al ₂ SiO ₅	
		460, 600, 1100	α -Al ₂ O ₃	
20	80	435, 470, 700, 800, 1160	Al ₂ SiO ₅	
		465, 1030	SiO ₂	
		470, 590, 730, 960, 1035,	SiO ₂	
0,0	100	1060		

Таблица 2.4

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Si [70-74].

Химический сост	гав сплавов до	Фазовый состав продуктов
окисления	, мас.%	окисления по данным РФА
Al	Si	
60	40	α -Al ₂ O ₃ + Al ₂ SiO ₅
50	50	α -Al ₂ O ₃ + Al ₂ SiO ₅
40	60	α -Al ₂ O ₃ + Al ₂ SiO ₅
20	80	α -Al ₂ O ₃ +Al ₂ SiO ₅ (основная фазы)



Рисунок 2.7. Изохронны окисления сплавов системы алюминий – кремний



Рисунок 2.8. Штрих дифроктограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас. % 0,0 (а); 40,0 (б); 50,0 (в); 60,0 (г); 80,0 (д); 100,0 (е) [70-74].

Результаты полученные методом ИКС (таб. 2.3) подтверждают данные РФА (рис 2.8) и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах в основном состоит из α -Al₂O₃ и силлиманита. Только в продуктах окисления сплава содержащегося 80 мас.% Si, наряду с α -Al₂O₃ и Al₂SiO₅ обнаружены полосы поглощения, относящиеся к SiO₂ (465, 1030см⁻¹). Характеристические линии на ИК -спектрах, относящиеся к продуктам окисления расплавов алюминия с кремнием, приведены в таблице 2.4. [70-74].

2.5. Окисление расплавов системы алюминий-германий

Алюминиево–германиевые расплавы составляют основу многих твердых припоев со средней температурой плавления, а также некоторых алюминиевых сплавов. Несмотря на эту, в литературе не встречаются данные, относящиеся к процессам высокотемпературного окисления таких сплавов, что в определенной степени затрудняют научно обосновывать выбора состава сплавов системы алюминий-германий в жидком состоянии в полном концентрационном интервале составов методам термогравметрии. В литературе мало описаны взаимодействия Al-Ge и некоторых их сплавов в жидком состоянии.

Химический состав исследованных расплавов приведен в таблица 2.5. Окисление расплавов системы алюминий-германий в полном концентрационном интервале составов исследовалось методом термогравиметрии.

На рисунках 2.9-2.12 приведены кинетические кривые прибыли массы образцов расплавов (Δg/S) и зависимости от температуры и времени взаимодействия (τ) с кислородом газовой фазы.

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1273 К (рис. 2.9 б) (табл.2.5). значительно отличается от окисления кремния длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины Δg/s от времени (τ).

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких

N⁰	Химич	неский	Температура	Температура	Истинная	Кажущаяся	
	состав с	плавов,	плавления	окисления	скорость	энергия	
	мас	c.%	сплавов, К	расплавов, К	окисления,	активации,	
	Al	Ge	•		$K \cdot 10^4$,	кДж/моль.	
					$\mathbf{K} \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{M}^{-2} \cdot \mathbf{c}^{-1}$		
				973	2,78		
1	100,0	0,0	927	1023	4,66	74,48	
				1073	6,60		
				973	3,20		
2	98	2	910	1023	5,5	64,9	
				1073	7,20		
				973	3,30	62,59	
3	96	4	900	1023	6,0		
				1073	8,10		
				973	4,10		
4	90	10	870	1023	6,60	57,9	
				1073	8,30		
				873	4,50		
5	85	15	770	923	7,10	51,9	
				973	11,0		
				873	4,72		
6	80	20	720	923	8,30	44,80	
				973	14,0		
				723	5,50		
7	71,6	28,4	650	773	8,50	39,35	
				823	14,80		

сплавов системы алюминий – германий [83,84].

	Продолжение таблицы 2.5					
				723	7,70	
8	65	35	670	873	10,0	34,54
				923	15,0	
				973	2,20	
9	50	50	820	1023	5,0	157,85
				1073	7,0	
				1073	8,0	
10	40	60	830	1123	20,0	200,13
				1173	25,0	
				1123	5,0	
11	25	75	850	1173	8,30	109,28
				1223	11,60	
				1173	5,0	
12	20	80	860	1223	17,0	102,16
				1273	23,0	
				1223	7,0	
13	10	90	980	1253	9,0	76,62
				1273	12,0	
				1223	7,0	
14	0	100,0	1211	1273	10,0	43,2

Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование зашитой оксидной поверхности заканчивается к 80 минутам, максимальная величина Δg/s при окислении германия равняется 150 мг/см², минимальная-140.мг/см² Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину 43,2 кДж/моль. Методами ИКС и

рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная плёнка над германием состоит лишь из GeO₂ (табл. 2.5. и 2.6) [83,84].

Окисление сплава содержащего 2 мас.% Ge исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073 К (рис. 2.10 б). В течение первых 10-15 мин процесс окисления протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид. Максимальное значение величины равняется 6-5 кг/м². Кажущаяся энергия активации окисления достигает 64,9 кДж/моль. Значения истинной скорости окисления изменяются от 3,2·10⁻⁴ до 7,2·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ [83,84].

На (рис. 2.11 а) приведены кинетические кривые окисления жидкого сплав системы алюминий-германий содержащего 4 мас. % германия. При температурах 973, 1023 и 1073К процесс окисления протекает по параболическому закону в течение 10-15 мин. с начала окисления наблюдается образование защитной плёнки над жидким сплавом, которое защищает сплав от дальнейшего окисления. Таким образом, процесс протекает с диффузионными затруднениями. Кажущаяся энергия активации окисления достигает 62,59 кДж/моль. Значения истинной скорости окисления изменяются от 3,3 · 10⁻⁴ до 8,10 · 10⁻⁴ кг · м⁻² · сек⁻¹[83,84].

Окисления сплава содержащего 10,0 мас.% Ge, исследовали при температурах 973, 1023 и 1073К (рис. 2.11 б). Характер кривых показывает, окисления расплава протекает по параболическому что закону, С диффузионными затруднениями, о чём свидетельствует прямолинейный характер зависимости $(g/s)^2 \tau$ (рис. 2.13). При 1073 К прибыл ($\Delta g/s$) окисления равняется 50 мг/см², а минимальный привес 28 мг/см² соответствует температуре 973К. Истинная скорость окисления изменяются от 4,10·10⁻⁴ до $8,30 \cdot 10^{-2}$.cek⁻¹. Кажущаяся 57,9 энергия активации равняется кДж/моль[83,84].

Характер кривых окисления расплава содержащего 15,0 мас .% Ge показывает, что процесс окисления при 873, 923 и 973 К протекает по

параболическому закону (рис.2.9а). Формирование оксидной плёнки заканчивается к 30-35 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяются от 4,50·10⁻⁴до11,0·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активация процесса окисления составляет 51,9 кДж/моль[83,84].



Рисунок 2.9. Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий-германий, содержащий германий, мас.%.15,0 (а); 100,0 (б) [83,84].

Кинетика окисления расплава содержащего 20 мас.% германия исследована при температурах 873, 923 и 973К (рис.2.11в). Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 25-30-й минуте. При температуре 973 привес составляет 60мг/см², его минимальное значение 30мг/см² соответствует температуре 873К. Кажущаяся энергия активации равняется

44,80 кДж/моль. [83,84,90,91]

Жидкий сплав до эвтектического состава, содержащего 28,4 мас.% Ge исследовали при температурах 723,773 и 823 К (рис.2.10в). В течение первых 15минут, прибил массы образца достигло 45 мг/см², затем процесс окисления затормаживается и приобретает параболический вид. Максимальное значения величины Δg /s равняется 75 мг/см² Кажущаяся энергия активации окисления достигает значение 39,3 кДж/моль. Истинной скорость окисления изменяются от 5,8·10⁻⁴ до 14,0·10⁻⁴кг·м²·сек⁻¹ [83,84,90,91].

Процесс окисления сплава содержащего 35 мас.% Ge подчиняется параболическому закону и характеризуется высокими скоростями по сравнению с предыдущими составом. О параболическом характере окисления расплава данного состава свидетельствует прямолинейность зависимости $(g/s)^2$ - τ (рис.2.13) энергия активации процесса окисления достигает 34,5кДж/моль. Значения истинной скорости окисления изменяется от 7,70·10⁻⁴ до 15,0·10⁻⁴кг·м²·сек⁻¹ [83,84,90,91].

Кинетические кривые окисления жидкого расплава системы Al-Ge, содержащего 50 мас.% Ge и являющейся практически эвтектическим составом изучены нами при температурах 973, 1023 и 1073 К. (рис. 12а) Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 35-й минуте. При температуре 1023К максимальной скорости окисления соответствует значение величины $\Delta g/s$, равное 48 мг/см², а максимальная скорость 32 мг/см² соответствует температуре 973 К. Кажущейся энергии активации определенная по тангенсу угла наклона зависимости LgK-1/T (рис.2.14) равняется 157,85 кДж/моль (табл 2.5.) [83,84,90,91].

Окислений сплавов содержащегося 60 мас.% германием исследованы при температурах 1073, 1123 и 1173 К. Окислений расплава подчиняются

параболической законам (рис.2.10г) формирование оксидной плёнки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом газовой фазы. Истинную скорости изменяется от 8·10⁻⁴ до 2,5·10⁻⁴ кг·м²·сек¹. Кажущаяся энергия активация составляет 200,11 кДж/моль. Методами ИКС (табл.2.6) и РФА (табл.2.7 и рис. 2.15) нами показано, что при окислении данного сплава образуются смеси оксидов состоящих из α-Al₂O₃+ Al₂GeO₅ [73,74,90,91]



Рисунок 2.10. Кинетические кривые окисление сплавов системы Al-Ge, содержащих германий, мас. %: 00,0 (а); 2,0 (б); 28,4 (в); 60 (г) [83,84].



Рисунок 2.11. Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий– германий, содержащих германий, мас.%: 4,0(а); 10,0 (б); 20,0 (в); 35,0 (г) [83,84,116,117].

Окисления расплава, содержащего 75,0 мас % Ge, исследовали при температурах 1123,1173 и 1223 К. Процесс окисления подчиняются параболическому закону (рис.1.126). Формирование оксидной пленок заканчивается к 30- минутам взаимодействия с кислородом газовой фазы. Истинная скорость окисления изменяется от 5.10⁻⁴ до 11,6. 10⁻⁴ кг.м.с ⁻² (таб.2.8). Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 109,3 кДж/моль. Методам ИКС (таб.2.6) и РФА (рис2.15) установлено, что при окисления данного расплава образуются смесь оксидов, состоящих и α-Al₂O₃+Al₂GeO₅ [83,84,90,91].



Рисунок 2.12. Кинетические кривые окисление сплавов системы Al-Ge, содержащих германий, мас.%: 50,0 (а); 75,0 (б); 80,0 (в); 90,0 (г) [83,84].

Жидкий расплав, содержащий 80 мас.% Ge подвергалось окислению при температурах 1173, 1223 и 1273К (рис.2.12в). Окисление расплава в первые 10 минутах протекает по линейному закону, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 50-60 минутам. Максимальная величина ($\Delta g/s$) при температуре 1273К равняется 80 мг/см² Энергия активации окисления составляет величину 102,2 кДж/моль. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от 5·10⁻⁴ до 23·10⁻⁴кг·м⁻²·сек⁻².

Методами ИКС и РФА (табл. 2.6, 2.7 и рис. 2.15) показано, что образуящаяся при окислении оксидная плёнка на сплавах состоит из α-Al₂O₃+Al₂GeO₅ [83,84,90-91].

Окисления расплава системы Al-Ge, содержащего 90 мас.% Ge,

приведенное при температурах 1223, 1253 и 1273 К. рисунке 2.12г показывает, что впервые 10 мин протекает по линейному закону, по мере образования защитной оксидной плёнки, характер процесса окисления переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 60 минутам. Максимальная величина (g/S) при температуре 1323К равняется 90 мг/см² Значения истинной скорости окисления увеличивается от 7,0·10⁻⁴ до 12·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Энергия активации составляет величину 76,62 кДж/моль[83,84].

Методами РФА и ИКС (табл. 2.6, 2.7 и рис. 2.15) показано, что оксидная плёнка образуящаяся над расплавом содежащего 90 мас.% Ge состоит из α-Al₂O₃+Al₂GeO₅[83,84,90,91]. По принятой в работе [77] классификации структурные превращения в расплавов подразделяются в общем случае на простые и сложные. К сложным относятся сочетания превращений структурно - эвтектического и перитектического типов, к простым- только структурно- эвтектические или перитектические.

В системе Al-Ge, в отличие от системы Al-Sn, образованной двумя область развитых (крупных) эвтектических группировок металлами, значительно больше (температура перегрева выше) и поделена на две части: эвтектических группировок, образованных германием и на область преимущественно ковалентными связами Ge_к (до температуры плавления Ge), и на область с эвтектическими, группировками, образованными металлическими германием Ge_м. Для последней области эвтектическая концентрация (максимум купола) сдвинута в сторону германия на 10-20%. Если полагать, что Al и Ge_к образуют группировки по типу соединение (Al_2Ge) , то легко объяснить смешение эвтектической концентрации с 30- 40% до 50 % и высокая температура распада эвтектических группировок с Ge_м. (∆t $_{\rm ЭВТ}$ =1000 ⁰C), образованных, возможно, уже не по типу соединения .(Al₂Ge), а по типу расслоения.

Протяженность области развитых эвтектических группировок тем

чем сильнее взаимодействие между компонентами, образующими больше, эвтектическую смесь. Смещение эвтектической концентрации, И концентрации, отвечающей стехиометрическому соотношению Al₂Ge, связанно с измененяемыми взаимодействиями между алюминием И германием при разрушении ковалентных связей последнего в точке плавления. Максимальная температура области эвтектических группировок образованных германием с ковалентными связами, равна его температуре плавления [77,85].

Разделение области развитых эвтектических группировок на две и смещение по концентрации максимума температуры превращения жидкой фазы по типу порядок – беспорядок обусловлены изменением характера связей при плавлении германия. Малая растворимость в твердой фазе системы Al-Ge не позволяет сделать определенных выводов о влиянии предела растворимости на ближний порядок.

Общим моментом для эвтектических систем, в том числе и для Al-Ge, является куполообразное построение структурных областей и их постоянное количество. Выполняется правило «соответствия числа структурных составляющих и суммы компонентов твердой фазы» [77,85].



Рисунок 2.13. Зависимость привеса от времени для сплавов системы алюминий – германий [83,84,90,91].



Рисунок 2.14. Зависимость *lgK* от 1/Т для сплавов системы алюминий – германий, содержащих германий, мас.%: 2 (1); 50 (2); 90 (3) [83,84].

Таблица 2.6

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Ge [83,84]

Химический сост	гав сплавов	Фазовый состав продуктов окислений
до окисления	н, мас.%	по данным РФА
Al	Ge	
100	0,0	α -Al ₂ O ₃
40	60	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
25	75	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
20	80	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
10	90	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
0,0	100	GeO ₂

Частоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминиевых расплавов с

	Химически	й состав сплавов до окислени	я, мас.%
Al	Ge	Частоты, см ⁻¹	Отнесённые к
100	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	α -Al ₂ O ₃
		455,598, 1090	α -Al ₂ O ₃
40	60	700, 800, 865, 1050, 1100,	Al_2GeO_5
		1170	
		460, 630, 1090.	α -Al ₂ O ₃
25	75	700, 800, 1050, 1100, 1170	Al ₂ GeO ₅
		455,460, 491,630.	α -Al ₂ O ₃
20	80	700, 800, 1050, 1100, 1170	Al ₂ GeO ₅
		460, 1090	α -Al ₂ O ₃
10	90	525, 800, 1050, 1100,1070.	Al ₂ GeO ₅
		525,555,580,965, 1050, 1100.	
0,0	100	1170,1325,1425,1460	GeO ₂

германием	[83,84,90,91]
-----------	---------------

Анализ особенностей окисления алюминиевое – германиевых сплавов и приведенные литературные по структуре жидких сплавов свидетельствуют о том, что в отличие от алюминиево – кремниевых сплавов, сплавы Al с германием характеризуются несколько иным особенностям. Это в первую очередь относится к высокой устойчивости к окислению эвтектических и около эвтектических сплавов алюминии с германием, тогда как эвтектические сплавы алюминия с кремнием отличались наименьшей окисляемостью.

Высокую устойчивость алюминиево – германиевых расплавов содержащих 45-75 мас.% германия (рис.2.16) можно объяснить образованием устойчивых группировок атомов состава Al₂Ge, существование которых

достаточно точно установлено разными независимыми методами авторами [103,110,111].



Рисунок 2.15. Штрих – дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминии – германий, содержащих германий, мас. %: 0,0 (а); 60,0 (б); 75,0 (в); 80,0 (г); 90,0 (д); 100,0 (е) [83,84,90-91].

Образование подобных группировок разноимённых атомов в сочетании с формирующимися при окислении сплавов оксидов более сложного состава типа Al₂Ge₅ в структуре продуктов окисления в значительной степени являются причиной высокой устойчивости данных сплавов к высокотемпературному окислению кислородом газовой фазы. Из изохронны окисления расплавов системы алюминий – германий следует, что

добавки алюминия к германию снижают его скорость окисления и наоборот (рис.2.16).



Рисунок 2.16. Изохронны окисления расплавов системы алюминий – германий [83,84,90,91].

2.6. Окисление расплавов системы алюминий-олово

Олово относится К второстепенным легирующим добавкам алюминиевых расплавов. Вначале его вводили для повышения жидко текучести литейных расплавов; в настоящее время добавляют в расплавы для изготовления подшипников. Для управления процессами плавки и литья этих расплавов необходимы знания о кинетических особенностях процесса взаимодействия расплавов с кислородом воздуха. В литературе имеются сведения об окислении расплава олова, содержащего 0,01% алюминия при $425^{\circ}C$ [24,86]. Более подробно исследованы особенности окисления металлического олова и алюминия. Эти сведения обобщены в монографии [40].

Для исследования кинетика высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с оловом авторы получили сплавы в полном концентрационном интервале системы Al –Sn. Составы исследованных расплавов приведены в (табл. 2.8) [87-89].

Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий – олово, расплавы для исследования были получены в до эвтектической и эвтектической областях, чтобы установить кинетические характеристики процесса окисления (табл. 2.8).

Ниже приводятся результатов исследования кинетика высокотемпературного окисления жидких алюминиевых сплавов с оловом кислородом воздуха при температурах, превышающих линии ликвидуса на 50-150°C.

Окисления жидкого алюминия проводили при температурах 973,1023 и 1073 К. Окисления расплава интенсивно протекает в первые 20 мин. и носит прямолинейных характер. В дальнейшем в связи с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из Al_2O_3 , процесс окисления затормаживается и кривые окисления подчиняются уравнению параболы (рис.2.17 а). Последующее окисления до 60 мин не приводит к заметному росту удельной массы образца. Величина скорости окисления жидкого алюминия при указанных температурах составляют от 2,78.10⁻⁴, 4,66. 10⁻⁴ и 6.64.10⁻⁴ кг/м² с соответственно, что согласуется с литературными данными [20]. Кажущейся энергия активации процесса окисления составляют 74,40 кДж/моль (табл.2.8).

Окисление сплава алюминия, содержащего 2 мас.% Sn, проводилось при температурах 973, 1023 и 1073К. С повышением температуры увеличение массы образца растет в зависимости от времени (рис.2.17б). Значение истиной скорости окисления расплава изменяется от 4,28 до 10 кг/(м²·с). Величина кажущейся энергия активации окисления для данного расплава 60,46 кДж/моль (табл.2.8). Окисление сплава подчиняется

параболическому закону. С повышением температуры процесс формирования защитного оксидного слоя значительно ускоряется. При температуре 1073 К максимальное увеличение массы $\Delta g/s$ составляет ~50 мг/см², минимальный увеличение массы привес 37 мг/см² соответствует температуре 973К (рис 2.17 б). [87-90].

Результаты окисления при разных температурах жидкого сплава, мас.% олова содержащего 10 приведены на (рис.2.17в). Характер кинетических кривых свидетельствует 0 параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами.



Рисунок 2.17. Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий– олово, содержащих олово, мас.%: 0,00 (а); 2,00 (б); 10,0 (в); 15,0 (г). [87-89].

Скорость окисления в зависимости от температуры (таб.2.8) изменяется в пределах от (6,10-10,66) · 10⁻⁴ кг/(м² · с). Формирование оксидной

пленки заканчивается через 30 мин взаимодействия образца с кислородом воздуха. Максимальное увеличение массы данного расплава составляет 70 мг/см². Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 55, 28 кДж/моль [87-89].

На (рис. 2.17г) приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 15 мас.% Sn, при температурах 973, 1023 и 1073 К. Формирование защитной оксидной пленки начинается через 15-20 минут от начала окисления и заканчивается через 25-30 минутам Увеличения массы данного сплава составляет 70 мг/см².

Истинная скорость окисления изменяется в переделах от (6,25- до 10,83)·10⁻⁴ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации окисления сплава составляет 48,27 кДж/ моль табл2.8 [87-89].

Исследование подвергается также расплав, содержащий 35 мас.% олова. Окисление проводилось при температурах 923, 973 и 1023 К. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимости $(\Delta g/s)^2$ - τ (рис. 2.23).Скорость окисления данного сплава в зависимости от температуры изменяется от 7,30·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 923К до 11,66·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 923К до 11,66·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 1023К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 45,17 кДж/моль [87-89].

Окисление сплава, содержащего 50 мас.% олово исследовалось при температурах 923, 973 и 1023К (рис.2.18а). Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной плёнки заканчивается через 30 мин взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от 7,50·10⁻⁴ до 12,10·10⁻⁴кг·м²·сек⁻¹ в зависимость от температуры. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 43,30 кДж/моль (табл.2.8) Методами ИКС и РФА установлено, что продукты окисления расплава,

содержащего 50 мас.% олова состоят из α-Al₂ O₃ и SnAl₂ O₄ (табл.2.9,2.10, рис.2.21) [87-89].

Таблица 2.8

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-олово[87-89].

Химич	еский	Температура	Температура	Истинная	Кажущаяся
сост	ав	плавления	окисления	скорость	энергия
спла	вов,	сплавов, К	расплавов, К	окисления.	активации,
мас	.%			$K \cdot 10^4 \cdot \kappa \Gamma \cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$	кДж/моль
Al	Sn				
			973	2,78	
100	0.0	933	1023	4,66	74,48
			1073	6,60	-
			973	4,28	
98	2	923	1023	7,20	60,46
			1073	10,00	-
			973	6,10	
90	10	913	1023	8,38	55,28
			1073	10,66	-
			973	6,25	
85	15	898	1023	10,00	48,27
			1073	10,83	-
			923	7,30	
65	35	853	973	10,18	45,17
			1023	11,66	-
			923	7,50	
50	50	833	973	10,30	43,30
			1023	12,10	-
			923	8,00	
40	60	788	973	10,56	40,57
			1023	13,33	-
			873	8,30	
20	80	823	923	11,11	37,59
			973	15,00	

На рисунке.2.19 приведены обработанные кривые окисления расплава, содержащего 60 мас.% олово. Исследование проводились при температурах 923,973 и 1023 К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. В начале окисления (10-15 минут) процесс протекает по линейному закону и далее переходит на параболический, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость $(\Delta g/S)^2$ - τ . Значений истинной скорости окисления изменяются от 8,00·10⁻⁴ до 13,33·10⁻⁴кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 40,57 кДж/моль [87-89].



Рисунок 2.18. Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий – олово, содержащих олово, мас.%: 50,0 (а); 100,0 (б). [87-89].



Рисунок 2.19. Кинетические кривые окисление сплавов системы Al-Sn, содержащих олово, мас.%: 35,00 (а); 60,0 (б); 80,0 (в); 99,4 (г) [87-89].

Основными методами физико-химического анализа показано, что продукты окисления данного расплава состоят из α -Al₂O₃ и SnAl₂O₄ (табл.2.9, 2.10 и рис.2.21) [87-89].

Исследования окисления жидкого сплава содержащего 80 мас.% олово проводили при температурах 873, 923,и 973К на рисунке 2.19в. Первых 10-15 минут процесс окисление протекает по линейному закону. Зависимость величины $\Delta g/S$ от τ носит линейный характер. Далее по мере образования оксидной пленки характер процесса окисления переходит в параболический и формирования защитной оксидной пленки завершается через 35 минут. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окисления равная 87 мг/см², соответствует температуре 973К, минимальная 44 мг/см² при температуры 873К.

Рассчитанные значения истиной скорости окисления изменяются от 8,30·10⁻⁴ до 15,00·10⁻⁴ кг/(м⁻²·с). Кажущаяся энергия активации окисления для данного расплава составляет 37,59 кДж/моль.



Рисунок 2.20. Зависимость *lgK* от 1/Т для расплавов системы алюминий – олово, содержащих олово, мас. %: (1) 10, (2) 35, (3) 99,4 [87-89].

Идентификация продуктов окисления сплава методами РФА и ИКС свидетельствует, что пленка состоит из α -Al₂O₃ и SnAl₂O₄ (табл.2.9-2.10 и рис.2.21). [87-91].

Эвтектического расплава, содержащего 99,4 мас.% олова окисляется более интенсивно. (рис.2.19г). Характерной особенностью этого процесса высокая первоначальная являютсия достаточно скорость окисления. Образование защитной оксидной пленки заканчивается через 40 – 45 мин от начала окисления. Истинная скорость окисления при температурах 873, 923 и 973 К составляет соответственно 8,92·10⁻⁴; 11,60 10⁻⁴ и 15,5·10⁻⁴ кг/(м⁻²·с). активации составляет 35,50 кДж/моль.(таб.2.8.). Кажущаяся энергия Исследование продуктов окисления расплава методам ИКС и РФА показало присутствие двух фаз в составе пленки: SnO₂ и SnAl₂O₄ (Таб.2.9-2.10.рис.2.21) [87-89].

Частоты ИК спектров продуктов окисления алюминиевых сплавов с

Химический состав							
сплаво	в до	Частоты					
окисления	, мас.%						
Al	Sn	СМ	-1		отнес	сённые і	K
100	0	455	491	598	630	1090	Al_2O_3
65	35	465	600	610	650	1100	Al_2O_3
		785	1050	1175			SnM ₂ O ₄
40	60	470	625	1100			M ₂ O ₃
		800	930	1020	1180	1056	SnAl ₂ O ₄
90	80	470	600	625			Al_2O_3
		800	1050	1110			SnAl ₂ O ₄
0,6	99,4	440	525	545			Sn O ₂
		930					SnAl ₂ O ₄

оловом[87-91].

Таблица 2.10

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Sn [87-89].

Химический состав сплавов		Фазовый состав продуктов окисления по
до окисления, мас. %		данным РФА
Al	Sn	
100	0,0	Al ₂ O ₃
50	50	α - Al ₂ O ₃ + SnAl ₂ O ₄
40	60	α - Al ₂ O ₃ + SnAl ₂ O ₄
20	80	α - Al ₂ O ₃ (основная фаза) + SnAl ₂ O ₄
0,6	99,4	Sn O ₂ + SnAl ₂ O ₄
00	100	Sn O ₂
Окисление чистого олова проводилось при температурах 873, 923 и 973 К. Кинетические кривые окисления жидкого олова характеризуется относительно высокими скоростями окисления. Начальный этап взаимодействия при температурах 823, 873 К растянут и подчиняется параболическому закону, а при температуре 923 К процесс ближе к линейному закону развитие процесса ближе к линейному закону (рис.2.18б). Процесс формирования защитного оксидного слоя завершается через 50-55 минут. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении расплавленного олово равняется 420 мг/см² при температуре 973К. Истинная скорость окисления равняется от 9,00·10⁻⁴ кг м⁻²·сек⁻¹ при 873К до 26,0·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 973К. Кажущаяся энергия активации окисления расплавленного олово составляет 34,79 кДж/моль. Продуктами окисления чистого олова является двуокиси олова (табл.2.9-2.10 и рис.2.21) [87-89].

Таким образом, анализ особенностей окисления жидких сплавов Al-Sn при постоянной температуре 973 К показал, что с увеличением содержания олова в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления от 4,28·10⁻⁴ для сплава, содержащего 2 мас.% Sn, до 26,00·10⁻⁴кг.м²·сек⁻¹ для чистого олова. Увеличение скорости окисления сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации от 74,40 для нелегированного алюминия до 35,50 кДж/моль для эвтектического сплава с 0,6 мас % Al.



Рисунок 2.21. Штрих–дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы алюминий –олово, содержащих олово, мас. %: 0,0 (а);



Рисунок 2.22. Изохронны окисления расплавов системы алюминий –

олово [87-89].

Все это свидетельствует о значительном ухудшении защитного оксидного слоя алюминия при легировании его оловом, что в большой мере можно объяснит образованием наряду с α -Al₂O₃ оксидов SnAl₂O₄ и SnO₂, отличающихся плохими защитными свойствами и дефектностью структуры.

Выполненная идентификация продуктов окисления расплавов Al-Sn методами ИКС и РФА свидетельствует, что в интервале температур 923 – 1023К, т.е. ниже солидуса в системе Al_2O_3 - SnO_2 формируются многофазный продукт состоящий из α -Al₂O₃ и SnAl₂O₄ (табл.2.9-2.10). Следует отметить что на дифрактограммах продуктов окисления расплавов линии относящиеся к, α -Al₂O₃ значительно преобладает, по сравнению с линии SnAl₂O₄. И это имеет место в расплавах, в которых содержание олова значительно превышает содержанию алюминия, Иначе говоря, процессах окислении расплавов и формировании защитной оксидной пленки участие, атомы алюминия более активное, чем атомов олова. Часть оксида алюминия реагируя с образующимся при окислении оксидом олова и в результате появляется оксид более сложного состава - SnAl₂O₄. Двуокись олова - SnO₂ обнаружен только в составе продуктов окислении расплава, нами содержащего 99,4 мас.% олова, и чистого олова (табл.2.10).

В изменении свойств атомов и соединений в ряду Si-Ge-Sn-Pb проявляется вторичная периодичность. Как и в других подгруппах рэлементов, в подгруппе германия с увеличением порядкового номера элемента в образовании химических связей все большую роль начинают играть d- и f-орбита ли. Поэтому в ряду Si-Ge-Sn-Pb устойчивое координационное число повышается. В этом ряду уменьшается роль внешней электронной пары в образовании химических связей и со стороны атома участвуют уже не четыре, а только два электрона. Так, если для германия (подобно кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца - +2; в соединениях олова различие в степенях окисления проявляется менее резко, хотя производные олова (IV) более устойчивы.

Уменьшение характерных степеней окисления в ряду Si-Ge-Sn-Pb можно объяснить периодическим возрастанием внутренней энергии, необходимой для перевода атомов из s^2p^6 - в валентное sp^3 -состояние.



Рисунок 2.23. Зависимость привеса массы от времени для образцов из расплавов системы алюминий – олово [87].

Увеличение металлических признаков у простых веществ в ряду Ge-Sn-Pb отчетливо наблюдается и в характере изменения их химических свойств.

Указанное подтверждается также и проведенным нами исследованием окисляемости жидких кремния, германия и олова кислородом воздуха. Как видно из таблицы 2.11, наблюдается определенная зависимость кажущейся энергии активации в ряду Si-Ge-Sn, т.е. при переходе от кремния к олову закономерно уменьшается величина кажущейся энергии активации окисления, что свидетельствует об увеличении металлических свойств данных элементов по мере роста заряда ядра.

Однако отсутствует прямая связь между кинетическими параметрами окисления в рассматриваемых системах алюминия с элементами подгруппы кремния, диаграммами состояния этих систем и последовательностью изменения физико-химических свойств элементов IV группы.

Этого следовало ожидать, так как суммарная скорость окисления является результирующей ряда этапов, различающихся по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые характерные закономерности в

окислении расплавов данных систем. Так, у расплавов систем Al-Si [70], Al-Ge и Al-Sn имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации второго компонента в до эвтектической области системы. В за эвтектической области у расплавов Al-Ge в связи с формированием кластеров, близких к стехиометрическому составу Al₂Ge, отмечается некоторое отклонение характера окисления от расплавов систем Al-Si и Al-Sn. Все исследованные расплавы при окислении образуют приблизительно одинаковые по стехиометрии оксидные пленки: Al_2SiO_5 , Al_2GeO_5 и Al_2SnO_4 .

2.7.Обсуждение результатов

Методами массогравиметрии, ИСК и РФА исследована кинетика окисления расплавов систем A ℓ - Si, A ℓ -Ge и A ℓ - Sn кислородом газовой фазы. Показано, что окисление протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия окисления в зависимости от состава составляет для сплавов систем: A ℓ -Si 51,08-175,90 кДж/моль; A ℓ -Ge 34,54-200,13 кДж/моль, A ℓ -Sn 34,70-74,48 кДж/моль. Установлено, что при переходе от кремния к германию и олова кажущаяся энергия активации окисления сплавов уменьшается, а средняя скорость окисления увеличивается. Такая корреляция согласуется с периодичностью изменения свойств элементов в пределах группы.

Методами ИКС и РФА идентифицированы продукты окисления расплавов систем A ℓ -Si, A ℓ -Ge и A ℓ -Sn. Показано, что при окислении расплавов формирующийся защитный слой состоит из оксидов, как простого, так и сложного составов α -Al₂O₃, A ℓ SiO₅, Al₂GeO₅ и Al₂SnO₄. Показано существование определенной зависимости между фазовым составом сплавов в твердом состоянии, продуктами окислений и кинетическими параметрами окисления в жидком состоянии. В исследованных системах наибольшей окисляемостью отличаются эвтектические и около эвтектические составы.

Разработаны технические условия и технологическая инструкция на приготовление модифицированных стронцием литейных алюминиевых сплавов и внедрении их на Таджикском алюминиевом заводе (нине «ТАлКо»)

В изменении свойств атомов и соединений в ряду Si –Ge –Sn-Pb проявляется вторичная периодичность. Как и в других подгруппах рэлементов, в подгруппе германия с ростом порядкового номера элемента d и f – орбита ли. Поэтому в ряду Si –Ge –Sn-Pb устойчивое координационное число повышается. В этом же ряду уменьшается роль внешней электронной поры в образовании химических связей и со стороны атома участвуют уже не четыре, а только два электрона. Так, если для германия (подобно кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца +2, в соединениях олова различие в степенях окисления проявляется менее резко, хотя производные олова (IV) более устойчивы.

Уменьшение характерных степеней окисления в ряду Si –Ge –Sn-Pb можно объяснить внутренне периодическим возрастанием энергии, необходимой для перевода атомов из 5²p²-в валентное SP³ – состояние:

Si Ge Sn Pb.

Энергия перехода S²P² – SP³ кДж/моль/г.ат. 391 497 472 589.

В то же время в соответствии с увеличением размеров валентных орбит алей в том же ряду энергия однотипных связей Э-Х уменьшается. В ряду Ge –Sn-Pb отчетливо усиливаются металлические свойства простых веществ. Измененные структуры простых веществ в ряду Ge –Sn-Pb соответствует изменение их физических свойств.

Так, германий ($\Delta E=0,78$ эв) и α – олово ($\Delta E=0, 08$ эв) полупроводники, а β – олово и свинец – металлы. Изменение типа химической связи от преимущественно ковалентной, к металлической сопровождается понижением твердости простых веществ. Так, германий довольно тверд и хрупок, свинец же легче прокатывается в тонкие листы.

Усиление металлических признаков у простых веществ в ряду Ge-Sn-Pb отчетливо наблюдается и в характере изменения их по химических свойств. В обычных условиях Ge и Sn устойчивы по отношению к воздуху и воде. Свинец на воздухе окисляется- покрывается синевато – серой окисной пленкой.

Анализ характера окисления элементов IVA подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева показывает, что наблюдается стройная зависимость кажущейся энергии активации от заряда ядра элемента, т.е. при переходе от кремния к олову закономерно уменьшается величина кажущейся энергии активации.

Однако отсутствует прямая связь между кинетическими кривыми окисления в рассматриваемых системах алюминия с элементами подгруппы кремния, диаграммы состояний этих систем в последовательностью изменения физико – химических свойств элементов IV группы. Этого следовало и ожидать, так как суммарная скорость окисления слагается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления данных

Таблица 2.11.

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления жидких кремния, германия и олова[90]

Элемент	Т _{ок} , К	$K \cdot 10^4$, кг/(м ² · c)	Q _{каж} , кДж/моль
Si	1703	6,6	175,0
	1858	18,8	
Ge	1223	7,0	43,2
	1273	10,0	
Sn	873	9,0	34,79
	923	20,0	
	973	26,0	

систем. Так, для сплавов всех исследованных систем имеет место общая тенденции к увеличение скорости окисления с повышением концентрации второго компонента в до эвтектической области. В за эвтектической области, у сплавов системы алюминий – германий, в связи с формированием кластеров близких к стехиометрическому составу Al_2Ge , отмечается некоторое отклонение характера окисления, от сплавов систем алюминий – кремний и алюминий - олово. Величина истинной скорости окисления для сплавов исследованных систем имеет порядок 10^{-4} . Всё исследованные сплавы при окислении образуют приблизительно одинаковый по стехиометрии оксидные пленки: Al_2Si0_5 , Al_2Ge0_5 и Al_2Sn0_4 .

В системе Al-Ge, в отличие от системы Al-Sn, образованной двумя область развитых (крупных) эвтектических группировок металлами, значительно больше (температура перегрева выше) и поделена на две части: на область эвтектических группировок, образованных германием с преимущественно ковалентными связами Ge_к (до температуры плавления Ge), и на область с эвтектическими группировками, образованными металлическим германием Ge_м. Для последней области эвтектическая концентрация (максимум купола) сдвинута в сторону германия на 10-20%. Если полагать, что Al и Ge_к образуют группировки по типу соединения (Al₂Ge), то легко объяснить смешение эвтектической концентрации с 30-40% до 50% и высокую температуру распада эвтектических группировок с Ge_м $(\Delta t_{_{\rm DBT}}=1000^{0}{\rm C})$, образованных, возможно, уже не по типу соединения (Al₂Ge), а по типу расслоения.

Протяженность области развитых эвтектических группировок тем больше, чем сильнее взаимодействие между компонентами, образующими эвтектическую смесь. Смещение эвтектической концентрации и концентрации, отвечающей стехиометрическому соотношению Al₂Ge, связано с измененяемыми взаимодействиями между алюминии и германием при разрушении ковалентных связей последнего в точке плавления.

Максимальная температура области эвтектических группировок, образованных германием с ковалентными связами, равна его температуре плавления.

Разделение области развитых эвтектических группировок на две и смещение по концентрации максимума температуры превращения жидкой фазы по типу порядок ↔ беспорядок обусловлены изменением характера связей при плавлении германия. Малая растворимость в твердой фазе системы Al-Ge не позволяет сделать определенных выводов о влиянии передела растворимости на ближний порядок.

Анализ особенностей окисления алюминиевого-германиевых сплавов и приведенные выше литературные данные по структуре расплавов свидетельствуют о том, что, в отличие от алюминиево-кремниевых сплавов, сплавы Al с германием характеризуются несколько иными особенностями. Это в первую очередь относится к высокой устойчивости к окислению эвтектических и около эвтектических сплавов алюминия с германием, тогда как эвтектические расплавы Al с кремнием отличаются наименьшей окисляемостью.

Высокую устойчивость расплавов алюминиево-германиевых, содержащих 45-75 мас. % Ge, можно объяснить образованием устойчивых группировок атомов состава Al₂Ge, существование которых достаточно точно установлено разными независимыми методами авторами. Образование подобных группировок разноименных атомов, В сочетании с формирующимися при окислении расплавов оксидов более сложного состава типа Al₂GeO₅, в структуре продуктов окисления в значительной степени является причиной высокой устойчивости данных расплавов к высокотемпературному окислению кислородом газовой фазы. Из изохронные окисления расплавов системы Al-Ge следует, что добавки алюминия к германию снижают его скорость окисления и наоборот.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛ- КРЕМНИЙ (ГЕРМАНИЙ)

3.1. Аналитический контроль содержания щелочноземельных металлов в сплавах

Количественное определение стронция проводят путем осаждения его в виде оксалата, карбоната или сульфата и определяют весовым способом, причем оксалат и карбонат превращают в SrO при прокаливании.

При анализе на барий применяют весовой метод, осаждая барий в виде BaSO₄ серной или сульфаминовой кислотой. Комплексон метрически барий определяют титрованием комплексоном Б, используя в качестве индикатора эриохром черный Т.

Химические свойства германия такого, что при любом способе анализа на щелочноземельные металлы германий необходимо предварительно отделять, так как он образует соединения со всеми перечисленными реактивами и мешает их определению. При анализе сплавов щелочноземельных металлов с германием наиболее удобен весовой метод.

Сплав, полученный, например, методом добавок, растворяется в соляной кислоте (1:1). Скорость растворения сплава тем больше, чем выше содержание щелочноземельного металла. Однако полного растворения не происходит без предварительной обработки сплава перекисью водорода с добавлением КОН до pH = 7-8.

Известно, что германаты щелочноземельных металлов мало растворимы в воде. В соответствии с этим последовательное растворение сплава H₂O₂ и HCI можно описать следующими реакциями:

$$BaGe_{2} + 4H_{2}\underline{O_{2} + 2KO}H = Ba GeO_{3} + 4H_{2}O + H_{2}B\uparrow + K_{2}GeO_{3},$$

$$W$$

$$BaGeO_{3} + 6HCI = BaCI_{2} + GeCI_{4} + 3H_{2}O.$$

При действии перекиси водорода и щелочи происходит выделение пузырьков водорода и выпадает белый осадок, который затем растворяется в HCI.

Сплавы, содержащие более 33 мас. % щелочноземельного металла, предварительной обработки перекисью водорода не требуют и растворяются в НСІ полностью. Как показал масс-спектральный анализ, выделяющийся при этом газ, представляет собой смесь германиты. После полного растворения навески рН солянокислого раствора доводится до 1 (по лакмусу). Это операция вызвана тем, что лишь при рН≤1 германий присутствует в виде GeCI₄. При более высоком значении рН происходит гидролиз этого соединения.

GeCI₄ отгоняется из раствора при температуре 83-100⁰С. Полнота удаления проверяется с помощью 5%-ного раствора фенолфталеина в спирте. Испаряющийся GeCI₄ собирается в конденсаторе. Оставшийся после удаления GeCI₄ раствор упаривается досуха, осадок представляющий собой хлорид щелочноземельного металла растворяется в воде.

Дальнейший ход анализа специфичен для каждого металла. Формой осаждения кальция является оксалат. К раствору CaCl₂, полученному после отгонки GeCl₂, добавлялся оксалат аммония

$$CaCI_2 + H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2NH_4CI$$

Весовая форма при анализе на кальций - СаО.

При прокаливании осадка Са С₂О₄·H₂O.

 $Ca C_2O_4 \cdot H_2O = CaO + H_2O + 2CO_2\uparrow.$

Барий определялся в виде $BaSO_4$, осаждение проводится H_2SO_4 (1:1):

$$B\underline{aCI_2 + H_2}SO_4 = BaSO_4 + 2HCI.$$

подобно кальцию, стронций осаждался в виде SrC₂O₄·H₂O и после прокаливания осадка взвешивался в виде SrO.

При химическом анализе расплавов, использованных в процессе окисления, выяснилось, что отклонение содержания щелочноземельного металла от заданного невелико, следовательно, окисление и испарение из расплава при работе по описанной методике не играют существенной роли. Результаты анализа некоторых расплавов приведены в таблице 3.1.

Приведенные результаты были получены при растворении всего расплава целиком, однако анализ отдельно верхней и нижней частей расплавов доказал, что щелочноземельный металл может распределяться по высоте слитка неравномерно верхняя часть обогащена металлом, нижняя часть обеднена им. Особенно заметно это явление в системах барий-германий и стронций-германий (табл.3.2).

Кроме контроля состава расплавов, получаемых методом добавок, химический анализ позволил определить содержание щелочноземельных металлов в соединениях с германием. Анализировались поликристаллы соединений, выращенные из расплава по методу Чохральского. Результаты анализа приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.1

Определяемый металл	Исходное содержание, мас.%	Содержание после синтеза сплавов, мас.%
Кальций	21,6	21,9
Кальций	36,3	36,3
Барий	10,0	10,4
Барий	23,0	24,2
Барий	32,0	29,0
Барий	43,8	43,9
Барий	50,0	49,3
Барий	55,0	54,9
Стронций	10,0	9,92
Стронций	52,0	49,7
Стронций	60,0	60,2

Результаты химического анализа сплавов щелочноземельных металлов

	1		(
Определяемый	Содержание м	еталла, ат.%	Заданное
металл	Верхная часть	Нижная часть	содержание
	слитка	слитка	металла, мас.%
Барий	68,5	54,4	65,5
Барий	50,5	44,6	48,6
Стронций	54,8	37,7	45,0
Стронций	70,3	62,2	68,0

Распределение стронция и бария по высоте некоторых слитков

Таблица 3.3.

Результаты анализа соединений щелочноземельных металлов с германием

Соединение	Стехиометри	ический состав,	Резул	тьтаты
	L	ЦЗМ	химическ	ого анализа
	ат.%	мас. %	ат.%	мас.%
CaGe ₂	33,3	21,6	34,2	21,9
CaGe	50,0	35,6	51,2	36,4
SrGe ₂	33,3	37,6	32,7	37,0
SrGe	50,0	55,0	49,8	54,8
BaGe ₄	20,0	32,1	20,7	32,5
BaGe ₂	33,3	48,6	33,6	49,1

3.2. Окисление расплавов системы кальций-кремний

В данном разделе работы приводятся результаты окисления расплавов Ca-Si в широком диапазоне составов, включая чистые элементы, в температурном интервале 1073-1688 К. Исследуемые расплавы (31,0; 33,3; 50,0; 66,7; 97,5; 100,0 мас.% кальция) были получены в вакуумной печи сопротивления типа CHBЛ- 1,31/16-M2 в атмосфере очищенного аргона из кальция металлического марки KaM1 и кремния зонноочищенного марки Кр 000.

На рисунке 3.1 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образна ($\Delta g/s$) в зависимости от времени, температуры и химического состава при взаимодействии с газовой фазой ($P_{O_2}=0,21$ атм).

Окисление чистого кальция проводили в интервале температур 1173-1273 К. В течение 5-10 минут окисление проходит по линейному закону, затем по мере формирования оксидной пленки характер кривых приближается к параболическому закону и к 30-40 минутам процесс взаимодействия расплава с газовой фазой заканчивается. Истинная скорость окисления изменяется от 5,2·10⁻⁴ до 7,5·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Энергия активности окисления кальция составляет 44,8 кДж/моль [92,93].

Большой интерес представляет изучение процесса окисления кремния, который широко используется в производстве черных и цветных металлов, электронике, радиотехнике и т.д. Чистий кремний окислияли при температурах 1703 и 1853 К. Кинетические кривые окисления кремния приведены на рисунке 3.1.а. Обе кривые характеризуются относительно высокими скоростями в течение 2-5 минут. Окисление заканчивается к 20 минуте. Истинная скорость окисления при 1703 К 6,6·10⁻⁴; при 1853 К 18,8·10⁻ ⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления чистого кремния составила 175,0 кДж/ моль, что сагласуется с литературными данными [20,92,93]. Окисление расплава, содержащего 2,5 мас.% кремния (рис.3.1а), соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления 1033 К, изучали при температурах 1073 и 1173 К. В течение 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем по параболическому. Наибольший привес данного расплава при 1173 К составил 105 мг/см², наименьший привес при 1073 К равняется 85 мг/см². Истинная скорость окисления изменяется от 5,2·10⁻⁴ до 7,5·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации равняется 71,2 кДж/моль92,93.

Окисление расплава, содержащего 33,3мас.% кремния, соответствующего химическому соединению Ca₂Si с температурой

плавления 1238 К, изучали при температурах 1273, 1323 и 1373 К (рис.3.16). Процесс окисления данного расплава протекает с большим диффузионными затруднениями. Привес расплава нарастает медленно, наибольшее его значение, равное 25 мг/см², достигает при температуре 1373 К, а наименьшее – 18 мг/см² при 1273К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону, а кажущаяся энергия активации равняется 75,8 кДж/моль[92,93].



Рисунок 3.1. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca-Si, содержащих кремний, мас %: 0,0 Ca(a), 2,5 Si% (б), 33,3 Si%(в) [92,93].

На рисунке 3.2а приведены кинетические кривые окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si и относящегося к химическому соединению CaSi. Расплав окисляли при температурах 1523, 1573 и 1623К. Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Привес расплава при температуре 1623 К почти в два раза больше, чем при температуре 1523 К. Истинная скорость окисления изменяется от 6,0·10⁻⁴ до 10,0·10⁻⁴кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации равняется 93,8 кДж/моль.



g/s·10², кг/м²

Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca-Si, содержащих, кремний, мас.%: 50 Si (г), 66,7 Si (д), 69 Si (е) [92,93].

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению CaSi₂ с температурой плавления 1323 К. провели при температурах 1373, 1423 и 1473 К. Кинетические кривые, приведены на рисунке 3.26. Процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Привес расплава относительно невысока, т.к. окисление протекает медленно и начальная его стадия растянута. Наибольший привес расплава при температуре 1473 К составляет 10 мг/см², наименьший - 4,5 мг/см² при температуре 1373 К. Истинная скорость окисления изменяется от 0,5·10⁻⁴ до 1,6·10⁻⁴ кг·м⁻²сек⁻¹. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону и характеризуется высокой энергией активации - 195,0 кДж/моль [92,93].

На рисунке 3.2в приведены кинетические кривые окисления расплава эвтектического состава с содержанием 69 мас. % кремния. Исследования провели при температурах 1303, 1353 и 1403 К. Характер кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Истинная скорость окисления изменяется от 3,0·10⁻⁴ до 8,0·10⁻⁴ кг·м⁻²сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации достигает величины 148,2 кДж/моль [92,93].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы кальций-кремний обобщены в таблице 3.4. По полученным результатам построении изохронны окисления в полном интервале концентраций, соответствующие 10, 20 и 40 минутам окисления расплавов системы Са и Si приведены на рисунке 3.3. [92,93].

Условно график можно разделить на три части: первая область с наибольшей скоростью окисления (2-30 мас.%Si). вторая область с наименьшей скоростью окисления (35-70 мас.%Si) и третья область с умеренными скоростями окисления (70-100 мас.%Si).

Для расшифровки продуктов окисления применялись методы ИКС и рентгенофазовый анализ. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов с различным содержанием кальция приведены на рисунке 3.4 Фазовый состав оксидных фаз, образующихся при окислении жидких расплавов, приведен в таблице 3.6. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких расплавов, приведены в

таблице 3.5. Рентгенофазовый анализ показывает, что на расплавах, богатых кальцием (~ до 10 мас.%Si.), оксидная пленка состоит в основном из CaO.



Рисунок 3.3. Изохронный окисления расплавов системы Ca-Si [92,93].

В дальнейшем с увеличением содержания кремния в расплавах оксид кремния также играет существенную роль в формировании защитной пленки. Однако в продуктах окисления расплавов его в чистом виде нами не обнаружено.

Образовавший при окислении SiO_2 моментально вступает в химическое взаимодействие с CaO и и при этом в зависимости от соотношения компонентов в расплаве образуются Ca_2SiO_4 , $CaSi_2O_5$ или же $CaSi_4O_9$. Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 69 мас.% Si (табл.3.6), что подтверждается ИКС исследованиями (табл.3.5).Доля кремния в продуктах окисления расплавов в какой-то степени коррелируется с его содержанием в расплавах [92,93].

Продуктов окисления расплавов с различным содержанием кальция приведены на рисунке 3.4. Фазовый состав оксидных фаз, образующихся при

окислении жидких расплавов, приведен в таблице 3.6. Частоты в ИКспектрах продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких расплавов, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.4

Параметры процесса окисления расплавов системы кальций-кремний[92],

мас.% плавления окисления с	корость энергия
	мороств эпертия
сплавов, К расплавов, К ог	сисления активации
К·10	⁴ ,кг·м ² ·сек ⁻¹ кДж/моль
100,0 0,0 1115 1117	5,2 44,8
1273	7,5
97,5 2,5 1033 1073	25,0 71,2
1123	27,0
1173	50,0
66,7 33,3 1238 1273	1,6 75,8
1323	2,0
1373	2,7
50,0 50,0 1245 1523	6,0 93,8
1573	7,5
1623	10,0
33,3 66,7 1323 1373	0,5 195,0
1423	1,0
1473	1,6
31,0 69,0 1253 1303	3,0 148,2
1353	5,0
1403	8,0
0,0 100,0 1687 1703	6,6 175,0
1853	18,8



Рисунок 3.4. Штрих- дифракгограммы продуктов окисления расплавов системы кальций-кремний, содержащие кремний, мас. %: 0,0(a); 2,5 (б); 33,3 (в); 50,0 (г);66,7(д); 69 (е); 100 (ж); [92].

Частоты ИК-спектров продуктов окисления расплавов системы Ca-Si [92].

Содержание Si в			Час	стота, с	M ⁻¹		
сплаве, мас.%							
0,0	815	860	880	1150	1425	1460	1625
2,5	815	860	880	1150	1480		
50,0	515	870	1000				
69,0	470	850	900	915	1000		
100,0	470	590	730	960	1035	1060	

Химический	состав сплавов до	Фазовый состав продуктов
окисле	ния, мас. %	окисления
Ca	Si	
100,0	0,0	CaO
97,5	2,5	CaO
66,7	33,3	Ca ₂ SiO ₄
50,0	50,0	$Ca_2SiO_4+CaSi_2O_5$
33,3	66,7	CaSi ₂ O ₅
31,0	69,0	CaSi ₂ O ₉
0,0	100,0	SiO ₂

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca-Si[92.93],

Рентгенофазовый анализ показывает, что на расплавах, богатых кальцием (~до 10 мас.%Si.), оксидная пленка состоит в основном из CaO. В дальнейшем с увеличением содержания кремния в расплавах оксид кремния также играет существенную роль в формировании защитной пленки. Однако в продуктах окисления расплавов его в чистом виде нами не обнаружено. Образовавший при окислении SiO₂ моментально вступает в химическое взаимодействие с CaO и и при этом в зависимости от соотношения компонентов в расплаве образуются Ca_2SiO_4 , $CaSi_2O_5$ или же $CaSi_4O_9$. Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, 69 мас.% Si (табл.3.6), содержащего что подтверждается ИКС исследованиями (табл.3.5) [92]. Доля кремния в продуктах окисления расплавов в какойто степени коррелируется с его содержанием в расплавах.

3.3. Окисление расплавов системы стронций-кремний

Диаграмма состояния системы Sr-Si характеризуется образованием трех эвтектик с содержанием - 24, 43 и 88 мас.% Sr и соответственно

температурами плавления 1273, 13I7 и 973 К. Соединения $SrSi_2$ и SrSi плавятся конгруэнтно при 1423 и 1413 К [94].

Для исследования были получены сплавы, содержащие 12,0; 33,3; 50,0; 56,0; 76,0; 100 мас.% Sr. На рисунке 3.5 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца ($\Delta g/s$) в зависимости от времени, температуры и химического состава при взаимодействии с газовой фазой ($P_{0,2}=0,21$ атм).

Окисление чистого стронция проводили в интервале температур 1073-1123 К (800-850°С) (рис 3.5а). В течение 10 минут окисление проходит по линейному закону, затем по мере формирования оксидной пленки характер кривых приближается к параболическому закону и к 40-50 минутам процесс взаимодействия расплава с газовой фазой заканчивается. Истинная скорость окисления изменяется от 2,7·10⁻⁴ до 4.5·10⁻⁴ кг·м⁻² ·сек⁻¹ Энергия активации окисления стронция составляет 100,9 кДж/мол [95].

g/s·10², кг/м²

g/s·10², кг/м²



Рисунок 3.5. Кинетические кривые окисления расплавов системы стронцийкремний ,мас %: 100% Sr (a); 12% Si (б) [95].

Характерной особенностью кривых окисления расплава эвтектического состава, содержащего 12 мас. % Si (рис 3.56) является достаточно высокая первоначальная скорость окисления, соответствующая привесу образца 40-50 мг/см². Образование защитной пленки заканчивается к 30 минутам. Истинная скорость окисления при 1023, 1073 и 1123 К равна соответственно: 17,5·10⁻⁴; 25,5·10⁻⁴ и 33,3·10⁻⁴ кг·м⁻² ·сек⁻¹. Энергия активации составляет 61,1кДж/моль[95].

Окисление расплава, содержащего 33,3 мас. % Si, соответствующего химическому соединению Sr₂Si с температурой плавления 1300K. исследовали при температурах 1323, 1348 и 1373 К. В течение 5-10 минут кинетические кривые характеризуются значительными скоростями окисления и линейной зависимостью от времени, далее они плавно переходят в параболу. Сформировавшаяся оксидная пленка, по видимому, не обладает достаточно защитными свойствами и большое количество кислородных вакансии создает слабые диффузионные затруднения. Наибольшая скорость окисления составила 145 мг/см² при 1348 К, наименьшая –125 мг/см² при 1323К. Истинная скорость окисления данного расплава достигает значения 30.10⁻⁴ кг.м⁻².сек⁻¹. Энергия активации процесса окисления составила 237,0 кДж/моль (табл. 3.7) [95].

На рисунке 3.6а приведены кинетические кривые окисления эвтектического расплава Sr-Si с содержанием 76 мас.% кремния, полученные при температурах 1323, 1348 и 1373 К. Формирование оксидных пленок начинается с 20-25 минут, заканчивается к 40-45 минутам от начала окисления. При этом отмечаются процессы, протекающие при образовании оксидных пленок на поверхности расплава. При более высокой температуре 1373К оксидная пленка образуется быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Энергия активации окисления составляет 355 кДж/моль[95].

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению SrSi₂ с температурой плавления 1423К исследовано при температурах 1473 и 1498 К (рис 3.6 б). Как и

следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Скорость окисления нарастает медленно. Наибольшее значение прибыли массы расплава составляет 18 мг/см² при температуре 1498 К, наименьшее - 15 мг/см² при температуре 1473 К. Истинная скорость окисления изменяется в пределах от 2,0·10⁻⁴ до 2,3·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону и характеризуется высокой энергией активации 374,7 кДж/моль [95].

Окисление расплава, содержащего 56 мас.% кремния (рис.3.6в) соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления 1317К, исследовали при температурах 1348,и 1398К. Направление кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Истинная скорость окисления изменяется от 5,0·10⁻⁴ до 8,0·10⁻⁴ кг·м⁻² сек⁻¹ Энергия активации достигает величины 168,3 кДж/моль [95].

На рисунке 3.6е приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 50 мас. % Si, полученные при 1448, 1473 и 1498 К. Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Константы скорости окисления при данных температурах равняются 1,9·10⁻⁴; 2,6·10⁻⁴ и 4,0·10⁻⁴ кг·м⁻² ·cek⁻¹. Энергия активации достигает величины 273,4 кДж/моль [95].

Сравнительная картина взаимодействия расплава Sr-Si с кислородом газовой фазы, представлена изохронными окисления (10,20 и 40 минут) на рисунке 3.7. Имеется определенная корреляция между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости, т.е. максимуму на диаграмме состояния соответствует минимум на диаграмме окисляемости.



Рисунок 3.6. Кинетические кривые окисления расплавов системы Sr-Si, содержащих кремний, мас %: 76(а); 66,7 (б); 56(в); 50(г) [95]

Интерметаллические соединения SrSi и SrSi₂ обладают минимальной скоростью окисления. На наш взгляд это объясняется сохранением ближнего порядка для указанных интерметаллидов при температурах 50-100⁰C выше линии ликвидуса. Добавление кремния в жидком стронции увеличивает скорость его окисления.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Sr-Si методами ИКС и рентгенофазовым анализом свидетельствуют, что оксидный слой в зависимости от содержания компонентов расплава может состоять из SrO, Sr_2SiO_4 , $SrSiO_3$ и $SrSi_2O_5$ (табл. 3.8, рис. 3.8) [95]. При этом решающая роль в соотношении атомов кремния и стронция в сложных оксидах отводится химическому составу расплавов. С увеличением доли атомов кремния в расплаве увеличивается доля его атомов в составе сложного оксидного слоя, формирующегося при окислении жидкого расплава.

Кинетические и энергетические параметры окисления расплавов

Химичес состан Расплавов,	кий 3 мас.%	Температу ра плавления	Температу ра окисления	Истинная скорость окисления	Кажущаяся энергия активации,	
Sr	Si	сплавов, К	расплавов, К	К·10 ⁴ ;кг·м ⁻ ² ·сек ⁻¹	кДж/моль	
			1048	2,7		
100.0	0.0	1033	1073	3,4	100,9	
100,0	0,0		1098	4,5		
			1023	17,5		
88,0	12,0	973	1073	25,5	61,6	
			1123	33,3		
667	33.3	1300	1323	18,0	237.0	
00,7	55,5	1300	1348	30,0	237,0	
			1448	1,9		
50,0	50,0	1413	1473	2,6	273,4	
			1498	4,0		
44.0	56.0	1217	1348	5,0	168.2	
44,0	50,0	1317	1398	8,0	108,5	
22.2	66 7	1/172	1448	2,0	2717	
55,5	00,7	1423	1498	2,3	574,7	
			1323	3,3		
24,0	76,0	1273	1348	12,5	355,0	
			1373	16,6		
0.0	100.0	1699	1703	6,6	175.0	
0,0	100,0	1000	1753	18,8	173,0	

системы Sr-Si [95]



Рисунок 3.7.Изохронны окисления расплавов системы Sr-Si [95].

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Sr-Si [95]

Химический состав		Фазовый состав продуктов
расплавов до окисления,		окисления
мас	2.%	
Sr	Si	
100,0	0,0	SrO
88,0	12,0	SrO
66,7	33,3	Sr_2SiO_4
50,0	50,0	$SrSiO_3 + Sr_2SiO_4$
44,0	56,0	$SrSiO_3 + SrSi_2O_5$
33,3	66,7	SrSi ₂ O ₅
0,0	100,0	SiO ₂



Рисунок 3.8. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Sr-Si. [95].

Так, если оксидный слой расплава, содержащего до 12 мас.% кремния, состоит лишь из SrO (табл.3.8) то продукт окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si включает SrSiO₃ и Sr₂SiO₄. При окислении расплава с 66,7 мас.% кремния оксидный слой полностью состоит из SrSi₂O₅. т.е доля атомов кремния в формирующемся оксиде в 2 раза превышает долю атомов стронция. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3.8) подтверждаются ИКС-методом (табл.3.9) [95].

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Sr-Si [95].

Содержание								
кремния в	$\mathbf{H}_{\mathbf{a}}$							
расплаве,				-1401016	i, UM			
мас.%								
0,0	700	710	845	860	1070	1440-		
						1520		
12,0	700	710	860	1070	1450			
33,3	510	530	580-620	705	840	860	920	
	970	1470						
50,0	510	530						
56,0	510	530						
66,7	510	920	970					
76,0	450	510	530	585	610	700	710	845
	860	910	960	1020	1070	1440-		
						1510		
100,0	470	590	730	960	1035	1060		

3.4. Окисление расплавов системы барий-кремний

Расплавы бария с кремнием, алюминием, железом и другими элементами в металлургии используются в качестве лигатур, модификаторов и раскислителей. При этом, благодаря барию, в сталях наблюдается значительнее изменение формы и количества неметаллических включений, а в чугунах при кристаллизации уменьшается отбеливаемость, являющаяся одним из нежелательных явлений. Известные в настоящее время лигатуры содержат различные количества активного элемента бария, доля которого в составе расплавов в значительной мере выбрана произвольно. Это в известной степени объясняется отсутствием в научной литературе данных, относящихся к физико-химическим особенностям окисления бариевых расплавов в зависимости от их химического состава [96]

Система барий-кремний характеризуется наличием двух интерметаллических соединений BaSi и BaSi₂, последнее из которых плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны бария кристаллизуется при 87 мас. % бария и 900 К, а со стороны кремния при 22,7 мас .% Ва и 1293 К[40].

Окисление расплавов системы барий- кремний проведено авторами [97] на 4-5 сплавах и не дает представления о концентрационной зависимости константы скорости окисления. В связи с этим нами исследована кинетика барий-кремний системы окисления расплавов BO всем диапазоне концентрации компонентов, с целью выбора состава лигатур, отличающихся наименьшей окисляемостью, при возможно высоком содержании бария в расплаве. Для этой цели были получены ряд расплавов, химический состав которых приведен в таблице 3.10. На рисунке 3.9 а приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца в зависимости от времени для расплавов системы Ba·Si [98].

Окисление чистого бария проводили в интервале температур 1023-1273 К. Характер кривых показывает, что окисление проходит по закону, приближающемуся к параболическому. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения скорости окисления изменяются от 4,8·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 1023 К до 16,6·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 1273. Энергия активации процесса окисления бария составляет 50,2 кДж/моль.[98].

Характерной особенностью кинетических кривых окисления эвтектического расплава, содержащего 13 мас.% кремния (рис.3.9а), является достаточно высокая первоначальная скорость окисления. Через 15-20 мин началось образование защитной пленки и закончилось к 45 минутам. Скорость окисления данного расплава при 1073, 1123 и 1273 К равна

соответственно 10,0·I0⁻⁴; 11,60·10⁻⁴ и 12,5·10⁻⁴ кг/м⁻². сек.⁻¹ Энергия активации составляет 19,2 кДж/моль [98].

Окисление расплава, содержащего 50 мас. % кремния (рис.3.96), при температурах 1273, 1323 и 1373 К в течение 40-50 минут развивалось практически по линейному закону, затем в течение 10-15 минут по параболический. Таким образом, первоначально окисление происходило с образованием рыхлой пленки, далее образование оксида протекало с диффузионными затруднениями. Наибольший прибил массы данного расплава при 1373 К составила 155 мг/см², наименьший привес при 1273 К равняется 80 мг/см²: Истинная скорость окислении изменяется от 2,1·10⁻⁴ кг·м⁻⁴сек⁻¹ при 1273 К до 4,5·10⁻⁴ кг·м⁻²сек⁻¹ при 1373 К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 87,0 кДж/моль [98].

Окисление расплава, содержащего 66,7мас.% кремния, соответствующего химическому соединению BaSi₂ с температурой плавления 1453 К изучали при температурах 1523, 1573, 1623 К. Как и следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими массы нарастает диффузионными затруднениями. Прибил медленно, наибольшее его значение, равное 47 мг/см², достигается при температуре 1623 К, а наименьшее -38 мг/см² при 1523 К. Окисление данного расплава параболическому закону с энергией 159.2 подчиняется активации кДж/моль[98].

Окисления сплава, содержащего 77,3 мас.% кремния, соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления 1293К проводили при температурах 1373, 1423 и 1523К. Характер кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой лимитирующийся диффузионными. Истинная скорость окисления изменяется от 6,3 · 10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹до 10,0 · 10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹, энергия активации достигает величины 124,0 кДж/ моль[98].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы барий-кремний [98]

Ba	Si			Истинная	Kawyunageg
		Температура	Температура	скорость	эцергия
Maa	04	плавления	окисления	окисления,	
мас	. 70	сплавов, К	расплавов, К	$K \cdot 10^4$, кг · м ² · сек	активации,
				1	кдж/моль
100,0	0,0	1000	1023	4,8	50,2
			1073	5,8	
			1273	16,6	
87.0	13,0	900	1073	12,5	19,2
			1123	11,0	
			1273	16,6	
50,0	50,0	1193	1273	2,1	87,0
			13,23	2,5	
			13,73	4,5	
33,3	66,7	1453	1523	2,5	159,2
			1573	3,5	
			1623	6,0	
22,7	77,3	1293	1373	6,3	124,0
			1423	8,6	
			1523	10.0	
12,0	88,0	1393	1523	2,6	-
5,0	95,0	1473	1623	22,0	-
0,0	100,0	1687	1703	6,6	175,0
			1853	18,8	



Рисунок 3.9. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Si. содержащих кремний, мас: % 13(а), 50(б) [98].



Рисунок 3.10. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Si. содержащих кремний, мас: % 0,00 (а), 66,7 (б), 77,26% (в), 100 (г) [98].

Кинетическая кривая окисления расплава, содержащего 88 мас. % кремния, характеризуется значительным прибылом массы в начальный момент времени (15-20 мин) и достигает максимальной величины 225 мг/см² к 50 минутам. Наблюдалась значительная толщина оксидной пленки, образовавшейся на поверхности расплава. Истинная скорость окисления составляет $2,6\cdot10^{-4}$ кг·м⁻² сек⁻¹. По полученным результатам построены изохронны окисления (рис.3.11), соответствующие 10, 20 и 40 минутам окисления расплавов Ва-Si в полном интервале концентраций. Анализ изохорен окисления показал, что наименьшими скоростями окисления обладают сплавы с содержанием кремния от 50 до 77,3 мас .%. Наибольшие скорости окисления наблюдаются у расплавов, содержащих 13 и 95 мас.% кремния.

Идентификация продуктов окисления расплавов системы Ba-Si методами ИКС (табл.3.12) и рентгенофазовым анализом (табл.3.11 и рис.3.12) показывают, что оксидный слой на расплавах, богатых барием (до 13 мас.% Si), в основном состоит из BaO, а также небольших включений оксида сложного состава –BaSiO₃. Продукты окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si, также состоят из BaO+ BaSiO₃. В оксидных пленках расплавов с содержанием бария более 50 мас .% на дифрактограммах линий, относящихся к BaO, а также поглощения, относящиеся к связям Ba=O, не обнаруживается (табл. 3.12). Продукты окисления преимущественно состоят из BaSi₂O₅. [98].

Как в системах с участием кальция и стронция, в сплавах системы Ва-Si также по мере увеличения содержания бария в сплавах наблюдается удвоение доли атомов кремния в составе сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов. На наш взгляд, при окислении вначале образуются простые оксиды BaO и SiO₂, а затем по мере их взаимодействия формируются оксиды более сложных составов, т.е. BaSiO₃ и BaSi₂O₅. Первый оксид в составе которого соотношение атомов бария и кремния

равняется единице, преимущественно образуется при окислении сплавов, содержащих до 50 мас. % кремния, а второй оксид, в котором соотношение Si:Ba=2:1, образуется преимущественно при окислении сплавов, содержащих более 50 мас. % кремния.



Рисунок 3.11. Изохронны окисления расплава в системы барий-кремний[98]

Таблица 3.11

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Ba-Si [99]

Химический	состав сплавов до	Фазовый состав продуктов
окисле	ения, мас .%	окисления
Ba	Si	
100,0	0,0	BaO
87,0	13,0	$BaO + BaSiO_3$
50,0	50,0	$BaO + BaSiO_3$
33,3	66,7	BaSi ₂ O ₅
22,7	77,3	BaSi ₂ O ₅ +SiO ₂
0,0	100,0	SiO ₂

Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления расплавов системы Ba-Si [98]

Содержание кремния	Частота, см ⁻¹
0,0	695, 860, 1060, 1145, 1750
13,0	695, 860, 1040, 1060, 1445, 1750
50,0	465, 695, 800, 860, 965, 1085, 1020, 1450,1750
66,7	950, 1450
77,3	495, 515, 695, 825, 910, 1450
100,0	470, 590, 730, 960, 1035, 1060



Рисунок 3.12. Штрих–дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Ва- Si, содержащие кремний, мас %: 0,0 (а); 13,0 (б); 50,0 (в); 66,7 (г); 77,3 (д); 100,0 (е) [99]
В оксидном слое, формировавшемся при окислении расплавов, содержащих более 77 мас. % кремния, кроме фазы BaSi₂O₅ обнаруживается также SiO₂ (табл.3.11 и 3.12) [98].

Таким образом, формировавшиеся сложные оксиды на поверхности расплавов, относящихся к составам интерметаллических соединений, хорошо защищают их от дальнейшего окисления и значительно затормаживают процесс.

Об этом свидетельствуют глубокие минимумы на изохронных окислений расплавов систем ЩЗМ-Si. Видимо, пленки из сложных оксидов отличаются оплошностью и совершенством т.е. отсутствием дефектов, характерных для пористых пленок [98].

3.5. Окисление расплавов системы кальций - германий

Кинетика окисления сплавов системы кальций-германий, нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур со стабильным составом, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержания кальция в сплаве.

Диаграмма состояния системы Ca-Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением CaGe, двумя неустойчивыми Ca₂Ge, CaGe₂ и двумя эвтектиками с содержанием 97,4 и 24,0 мас.% Ca и соответственно температурой плавления I073 и 1038 К [40,98,101]. Кинетика окисления сплавов системы кальций - германий, содержащих 2.6; 33.3; 50.0; 66.7 мас % Ge исследовалось в атмосфере воздуха. Кинетические

и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рисунке 3.13 и в таблице 3.13 [99].

Жидкий сплав эвтектического состава с 2,6 мас .% Ge исследовали при температурах 1123 и 1148К (рис.3.13а). В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает

параболический вид. Максимальное значение величины Δg/s равняется 100 мг/см². Кажущаяся энергия активации достигает 119 кДж/моль [99].

Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что продукты окисления данного сплава состоят из двух фаз CaO и CaGeO₃ (табл.3.14 и 3.15).

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1248 К (рис.3.13.е) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины $\Delta g/s$ от t. Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 80 минутам. Максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении германия равняется 150 мг/см², минимальная — 140мг/см². Энергия активации составляет величину 43,2 кДж/моль. Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из GeO₂ (табл. 3.13 и 3.14).

На рисунке 3.13 б приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава системы Са – Ge, содержащего 33 мас % Ge (Ca₂Ge) при температурах 1618,1646 и 1668К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от $2,0\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ до $7,3\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температурах 1618 К и1668 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 526,7 кДж/моль [99]. Продукты окисления данного сплава, как и у предыдущего сплава, состоят из двух фаз: СаО и СаGeO₃. Это подтверждается двумя независимыми методами - ИКС и РФА (табл.3.14, 3.15). Сплавы, при окислении которых на поверхности формируется оксид сложного состава СаGeO₃, имеют высокие значения кажущейся энергии активации, что

свидетельствует об их высоких защитных свойствах. Пленка из данного оксида характеризуется минимальным количеством дефектов [99].



Рисунок 3.13. Кинетические кривые расплавов системы Ca – Ge, содержащих германий мас. %: 2.6(a);33,3 (б); 50 (в); 66,7(г); 76(д); 100 (е) [99,100].

Таблица 3.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов

Ca	Ge	Темпера-		Истинная	Kawwinaaca
		тура	Температура	скорость	оцергия
мас.%		плавления	окисления	окисления	энсргия
		сплавов,	расплавов, К	К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻	активации,
		К		² ·ce ⁻¹	кдж/моль
100.0	0.0	1115	1173	5,2	11.8
100,0	0,0	1115	1273	7,5	,0
07 /	26	1073	1123	16,0	110.3
97,4	2,0	1075	1148	21,0	119,5
			1618	2,0	
66,7	33,3	1593	1643	6,1	526,7
			1668	7,3	
			1598	5,0	
50,0	50,0	1573	1623	8,0	391,0
			1648	12,0	
			1393	4,0	
33,3	66,7	1368	1418	4,7	185,0
			1443	7,0	
			1063	1,9	
24,0	76,0	1038	1088	3,0	136,5
			1113	4,0	
0.0	100.0	1211	1223	7,0	13.2
0,0	100,0	1211	1273	10,0	43,2

системы кальций-германий [99,100]

Таблица 3.14

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge [99,100].

Содержани								
е германия	$\mathbf{U}_{\mathbf{a}\mathbf{c}\mathbf{T}\mathbf{o}\mathbf{T}\mathbf{a}}$ $\mathbf{c}\mathbf{w}^{-1}$							
в сплаве,		пастота, см						
мас. %								
0,0	815	860	880	1150	1425	1460	1625	
2,6	720	780	860	880	1085	1120	1425	1460
33,3	780	810	840	1425	1480			
50,0	500	580	780	840				
66,7	500	780	840					
100,0	525	555	585	880	965	1045	1100	1325
	1425	1460						

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению CaGe (50 мас.% Ge) исследовали при температурах 1598, 1623 и 1648 К (рис.3.13в). Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями. При температуре 1648 К привес (Δg/s) массы соответствует величине, равной 54 мг/см², а минимальный привес 48 мг/см² соответствует температуре 1618 К. Кажущаяся энергия активации равняется 391 кДж/моль [99].

Изохронны окисления сплавов системы Ca-Ge приведены на рисунке 3.13. Сплавы, содержащие 10-70 мас. % Ge отличаются высоким значением кажущейся энергии активации [99].

Оксидная пленка над данным расплавом состоит лишь из CaGeO₃, за исключением небольших примесей из CaGe₄O₉ (рис.3.15). Данный расплав также характеризуется высокими значениями кажущейся энергии активации.

Соотношение компонентов в расплаве определяет их соотношение в оксиде, формирующемся при окислении[99].

Таблица 3.15

Химический состав сплавов		
до окисления, мас.%		Фазовый состав продуктов окисления
Ca	Ge	
100,0	0,0	CaO
97,4	2,6	CaO+CaGeO ₃
66,7	33,0	CaO+CaGeO ₃
50,0	50,0	CaGeO ₃
33,3	66,7	$CaGe_4O_9$
24,0	76,0	$CaGe_4O_9 + GeO_2$
0,0	100,0	GeO ₂

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge [99,100]

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас. % Ge, соответствующего химическому соединению CaGe₂ с температурой плавления 1103 K, изучали при температурах 1339, 1413 и 1443 K (рис.3.13г). Вид кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 40 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяется от $4,0\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ до $7,0\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 185,0 кДж/моль. Методами ИКС (табл.3.14) и РФА (табл.3.15 и рис.3.15) нами показано, что при окислении данного расплава образуется сложный оксид состава CaGe₄O₉[99].

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 76,0 мас.% Ge, исследована при температурах 1063, 1088 и 1113 К (рис.3.13д). Процесс характеризуется низкими скоростями окисления и протекает по механизму тонких пленок. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 50-й минуте. При температуре 1113 К привес составляет 44 мг/см², а его минимальное значение 28 мг/см² соответствует температуре 1063 К. Кажущаяся энергия активации равняется 136,5 кДж/моль [99].





Данный сплав характеризуется более высоким значением энергии активации, чем чистый германий. Это во многом определяется составом оксидной пленки, образующейся над чистым жидким германием и его сплавом с кальцием. При окислении расплава эвтектического состава формируются два оксида GeO₂ и CaGe₄O₉ (табл.3.15 и рис. 3.15). Образование второго оксида значительно уменьшает физические дефекты пленки и тем самым увеличивает его защитные свойства [99].

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1248 К (рис.2.9.б) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины $\Delta g/s$ от t. Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 80

минутам. Максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении германия равняется 150 мг/см², минимальная — 140мг/см². Энергия активации составляет величину 43,2 кДж/моль. Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из GeO₂ (табл. 3.14 и 3.15) [99].



Рисунок 3.15. Штрих-рентгенограммы продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge, содержащих германий, мас.%: 0,0(а); 2,6 (б); 33,3 (в); 50,0 (г); 66,7 (д); 76,0 (е); 100,0 (ж) [99.100].

3.6. Окисление расплавов системы стронций-германий

Диаграмма состояния системы Sr-Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением SrGe, двумя неустойчивыми Sr₂Ge, SrGe₂ и двумя эвтектиками с содержанием 19,3 и 96,4мас.% Sr и соответственно температурами плавления 1028 и 987К. В литературе отсутствуют сведения о кинетике окисления расплавов системы Sr-Ge [40,35]

Нами методом высокотемпературной термогравиметрии изучена кинетические особенности окисления расплавов системы Sr–Ge, содержащих 3,6; 33,3; 50,0; 66,7; 80,7 и 91,6 мас .% Ge, а также расплавы из чистых компонентов, составляющих систему в высокотемпературном интервале 1018-1508К. Парциальное давление кислорода в газовой фазе равнялось 0,21атм [102].



Рисунок 3.16. Кинетические кривые окисления расплавов системы Sr-Ge, содержащих германий, мас.%.3,6 (а); 33,3 (б); 50 (в); 66,7 (г).

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных расплавов приведены на рисунке 3.16 и в таблице 3.16. Жидкий сплав эвтектического состава 3,6 мас, % Ge исследовали при температурах 1018 и 1043 К (рис. 3.16а). В течение первых 13 минут увеличение массы образца достигло 22,5 мг/см², затем процесс окисления протекает по параболическому закону и характеризуется быстрым образованием защитной оксидной пленки. Максимальное значение величины Δg/s равняется 25 мг/см². Энергия активации достигает значения 151,5 кДж/моль.



Рисунок 3.17. Кинетические кривые окисления сплавов системы. Sr - Ge содержащих германий мас. %: 80,7 (д); 91,6 (е).

На рисунке 3.16б приведены кинетические кривые окисления расплава системы Ge-Sr, содержащего 33,3 мас.% Ge (GeSr₂), полученные при температурах 1358, 1383 и 1408К. Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 70-й минуте. При температуре

1408 К максимальная скорость окисления соответствует значению величины $\Delta g/s$, равное 60 мг/см², а минимальная скорость 45 мг/см², соответствует температуре 1358К. Вычисленная энергия активации равняется 218,5 кДж/моль.

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению GeSr (50 мас.%, Ge) исследовали при температуре 1453 и 1508 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые (рис.3.16г) подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленке. Энергия активации изучаемой реакции окисления достигает значительной величины 452,1 кДж/моль. Кинетические кривые окисления расплава состава Ge₂Sr (66,7 мас.% Ge), приведенные на рисунке 3.16 г, полученные при температурах 1378, 1403 и 1428К, отчетливо показывают параболический механизм взаимодействия с газом. В продолжение во времени, первоначальный этап образования оксидной пленки с защитными свойствами. Энергия активации этого процесса относительно высока и составляет 280,0 кДж/моль.

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 80,7 мас.% Ge (рис.3.17а), исследована при температурах I058 и 1083 К. Отличительной особенностью зависимости Δg/s от времени является сравнительно небольшой начальный период формирования оксидной пленки, после образования которой значение величины удельного привеса при температуре 1083 К в два раза больше, чем при 1058 К. Энергия активации процесса окисления достигает 208,5 кДж/моль.

Расплав, содержащий 91,6 мас.% Ge, окисляли при температурах 1178 и 1203 К (рис,3.17б). Кинетические кривые, приближающиеся к параболической зависимости, характеризуют процесс как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, которое лимитируется диффузионными явлениями, т.е. переноса элементом через оксидную пленку.

Таблица 3.16

Кинетические параметры процесса окисления расплавов системы стронцийгерманий

Sr	Ge	Температура	Температура	Истинная	Кажущаяся	
		плавления	окисления	скорость	энергия	
мас.%		сплавов К	расплавов К	окисления	активации Q,	
			puellilabob, it	кг∙м ⁻² , сек ⁻¹	кДж/моль	
			1073	2,7		
100,0	0,0	1042	1098	3,4	100,9	
			1123	4,5		
06.4	2.6	0.97	1018	2,1	151 5	
90,4	3,0	987	1043	3,3	131,3	
			1358	3,5		
66,7	33,3	1333	1383	4,1	218,5	
			1408	7,2		
50.0	50.0	1429	1453	0,53	452.1	
30,0	30,0	1438	1508	2,1	432,1	
			1378	2,8		
33,3	66,7	1353	1403	4,2	280,0	
			1428	6,6		
10.2	80.7	1028	1058	1,7	208 5	
19,3 80,7	80,7	/ 1028	1083	3,0	208,5	
9.4	01.6	1152	1178	1,3	210.6	
0,4	91,0	1155	1203	2,0	210,0	
0.0	100.0	1011	1223	7,0	12.2	
0,0	100,0	1211	1273	10,0	43,2	

В обобщенном виде изохронны окисления расплавов системы Sr -Ge при 10, 20 и 40 мин. приведены на рисунке 3.18. Добавки германия несколько

уменьшают скорость окисления жидкого стронция, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления расплава с 3,6 мас.% Ge. Добавки стронция также уменьшают скорость окисления жидкого германия (табл.3.16). Из всех исследованных расплавов системы Ge-Sr наиболее устойчивым в к окислению жидком состоянии сплав. оказался соответствующий составу интерметаллида эквиатомного состава GeSr, плавящийся с открытым максимумом. Наряду с природой формирующихся оксидных пленок при окислении интерметаллида GeSr большое значение, фактор ближнего порядка, видимо, имеет т.е. при температурах, превышающих точку плавления на 25-75 К, имеют место группировки атомов, в которых сохраняются сильные межатомные взаимодействия. Это в свою очередь способствует высокой устойчивости расплава к кислороду газовой фазы.

Таким образом, исследования данной системы Ge-Sr в жидком состоянии с кислородом газовой фазы показали, что процессы протекают в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Окисление чистого германия развивается по линейному закону. Наибольшую энергию активации процесса окисления имеет сплав, соответствующий химическому соединению GeSr, а наименьшей- обладают чистые металлы и эвтектические сплавы.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Sr-Ge методом ИКС и рентгенофазового анализа свидетельствуют, что оксидная пленка на расплавах, содержащих до 5 мас.% Ge, состоит лишь из SrO (табл.3.17 и 3.18). При окислении расплавов с более высоким содержанием германия (до 50 мас.%) наряду со SrO образуются так же сложные оксиды состава Sr_3GeO_5 (рис.3.19). При содержании германия в сплавах более 50 мас.% в процессе окисления формируются оксиды следующих составов: SrGeO₃, SrGe₄O₉ и GeO₂. При этом оксид SrGeO₃, образуется лишь при окислении интерметаллида GeSr.



Рисунок 3.18. Изохронны окисления расплавов системы Sr- Ge.



Рисунок 3.19. Штрих - дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы. Sr-Ge, содержащие германий, мас.%: 0,0 (а); 3,6 (б); 33,3 (в); 50,0 (г); 66,7 (д); 80,7 (е); 91,6 (ж); 100,0 (з).

Таблица 3.17

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Sr-Ge

Содержание	
германия в	Частота, см ⁻¹
сплаве, мас.%	
0,0	700, 710, 845, 860, 1070, 1440-1520
3,6	535, 590, 610, 700, 710, 860, 1035, 1450-1510
33,3	500, 680, 710, 730, 755, 795, 860, 1470,
50,0	580, 700, 760, 830, 860, 1030, 1115, 1470
66,7	505, 710, 755, 840, 860
80,7	585, 765, 800, 830, 860, 1460
91,6	525, 560, 585, 860, 880, 1035, 1460
100,0	525, 555, 585, 880, 965, 1945, 1100, 1325, 1425, 1460

Таблица3.18

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Sr-Ge

Химический		
состав сплавов до		Фазовый состав продуктов окисления расплавов
окисле	ения, мас %	
Sr	Ge	
100,0	0,0	SrO
96,4	3,6	SrO
66,7	33,3	Sr ₃ GeO ₅ +SrO
50,0	50,0	SrO+ SrGeO ₃
33,3	66,7	Sr Ge ₂ O ₅
19,3	80,7	$GeO_2 + Sr Ge_4O_9$
8,4	91,6	$GeO_2 + SrGe_4O_9$
0,0	100,0	GeO ₂

Примечательно, что соотношение германия к стронцию в продуктах окисления данного сплава соответствует их соотношению в расплаве, т.е. Ge:Sr = 1:1. В дальнейшем с увеличением доли германия в сплавах в какой-то степени сохраняется соотношение компонентов в продуктах окисления. Например, продукты окисления расплава, в котором соотношение Sr:Ge = 1:4 состоит из SrGe₄O₉ и GeO₂. Среди описанных сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов системы Sr-Ge, высокими защитными свойствами отличается оксид состава SrGeO₃, формирующийся при окислении расплавов SrGeO₃, формирующийся интерметаллида эквиатомного состава SrGe, кажущаяся энергия активации которого наиболее высокая среди исследованных сплавов и составляет 452 кДж/моль. Оксидная пленка над чистом германии состоит из GeO₂ и характеризуется невысокими защитными свойствами.

3.7. Окисление расплавов системы барий-германий

Кинетика окисления расплавов системы барий-германий нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур стабильных сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержании бария в сплаве [40,103].

Система барий-германий характеризуется наличием следующих интерметаллических соединений Ba₂Ge, Ba₅Ge₃, BaGe -Ba₃Ge₄, BaGe₂, Ba₃Ge₄ [8] и BaGe₄, [104]. Соединение BaGe, плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны бария кристаллизуется при 96 мас .% бария и 818 К, а со стороны кремния - при 80,5 мас.% германия и 1088 К [207]. Химический состав исследованных сплавов приведен в таблице 3.19. [105] Кинетику окисления жидкого сплава эвтектического состава, содержащего 4 мас.% Ge, исследовали при температурах 873 и 923К. В течение 10 минут увеличение массы образца достигло 40 мг/см², затем процесс окисления протекает по параболическому закону и характеризуется быстрым образованием защитной оксидной пленки. Максимальное значения увеличении $\Delta g/s$

Таблица 3.19

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов

D		Температура	Температура	Истинная	Кажущаяся
Ва	Ge	плавления	окисления	скорость	энергия
		сплава,	расплава,	окисления	активаци,
		К	К	K·10 ⁴ ,	кДж/моль
мас.%				кг∙м -2∙сек-1	
			1023	4,8	50,2
100,0	0,0	1002	1073	5,8	
			1273	16,6	
06.0	4.0	010	873	4,0	79,9
90,0	4,0	010	923	7,0	
			1223	10,0	120,6
75,0	25,0	1173	1273	17,0	
			1323	13,0	
667	22.2.	1072	1373	22,0	127,7
00,7	55,5.	1273	1423	25,0	
			1473	3,3	262,0
50,0	50,0	1418	1523	5,4	
			1573	8,8	
			1373	8,0	104,3
19,5	80,5	1348	1423	12,0	
			1473	19,0	
95	01.5	1172	1273	10 ,0	72,0
0,5	91,5	11/3	1323	16,0	
0.0	100.0	1711	1223	7,0	43,2
0,0	100,0	1211	1273	10,0	

системы барий-германий [134]

равняется 68 мг/см² (рис. 3.20а), кажущаяся энергия активации достигает значения 79,97 кДж/моль. Оксидная пленка сплава в основном состоит из ВаО (табл.3.20 и 3.21).

Сплав, содержащий 25 мас.% Ge окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями и процесс заканчивается на 60-й минуте. Максимальное значение величины $\Delta g/s$ равняется 220 мг/см² (рис. 3.20б). Кажущаяся энергия активации достигает значения 120,6 кДж/моль. Продукты окисления данного расплава состоят из двух фаз: ВаО и ВаGeO₄ (рис.3.20) [105].

На рисунке 3.20в приведены кинетические кривые окисления расплава системы Ва-Ge, содержащего 33,3 мас.% Ge (Ba₂Ge), при температурах 1323, 1373 и 1423 К. В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический характер.

В штрих-дифрактограммах продуктов окисления рассматриваемого сплава преобладают интенсивности , относящиеся к оксиду германия GeO₂ (рис.3.20). Это подтверждается также ИКС-исследования (табл.3.20). Это свидетельствует, что первоначально окисление проходило с образованием рыхлой пленки, далее процесс протекал с диффузионными затруднениями. Максимальный привес данного расплава при 1423 К составил 265 мг/см². Истинная скорость окисления изменяется от 16·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 1323 К до 25·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 1423 К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 70,4 кДж/моль[105].

Методами ИК-спектроскопия и РФА установлено, что оксидная пленка сплава, содержащего 33,3 мас.% Ge, состоит лишь из Ba₂GeO₄ (табл.3.20 и 3.21) [105].







Рисунок 3.21 (б) Кинетические кривые окисления расплавов системы Ва-Ge. содержащих германий, мас:% 50(г); 66,7(д); 80,5 (е); 91,5 (ж) [105].

На рисунке 3.21г приведены кинетические кривые окисления расплава, соответствующего химическому соединению BaGe (50 мас.% Ge). Исследования проведены при температурах 1473, 1523 и 1573К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленке. Для сплава данного состава при температуре 1573К максимальная величина привеса $\Delta g/s$ равна 34 мг/см⁻², минимальный привес 27 мг/см², соответствует температуре 1473К. Вычисленная энергия активации равняется 262 кДж/моль. Сложный оксид состава BaGeO₃ образуется лишь при окислении расплава, в котором соотношение Ва: Ge =1:1. Это соотношение сохраняется также, между компонентами в продуктах окисления (табл.3.20 и 3.21). Данный оксид отличается высокими защитными свойствами, о чем свидетельствует высокое значение кажущейся энергии активации, равное 262 кДж/моль[105].

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% Ge, соответствующего химической соединению BaGe₂ с температурой плавления 1323 изучали при температурах 1373, 1423 и 1473 К (рис. 3.21д). Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от $11 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·cek⁻¹ до $13,33 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·cek⁻¹ [105].

Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 115 кДж/моль. Продукты окисления данного расплава состоят из BaGe₄O₉ и GeO₂ (рис.3.23).

Появление GeO₂ в составе оксидной пленки несколько ухудшает его защитные свойства, о чем свидетельствует резкое падение величины кажущейся энергии активации от 262 кДж/моль для сплава с 50 мас.% Ge до 115,2 кДж/моль для данного сплава, содержащего 66,7 мас.% Ge.

Таблица 3.20

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ва-Ge [105]

Содержание	Частота, см ⁻¹
германия в	
расплаве, мас.%	
0,0	695, 860, 1060, 1145, 1750
4,0	695, 860, 1060, 1420-1490
25,0	535, 695, 725, 750, 860, 1060, 1435
33,3	695, 725, 750, 860, 1060, 1435
50,0	530, 585, 630, 695, 720, 750, 860, 1120, 1445
66,7	530, 625, 695, 730, 750, 880, 1120
91,5	695, 730, 750, 880, 965, 1425
100,0	525, 550, 585, 880, 965, 1045,1100,1325,1425,1460

Таблица 3.21

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ba-Ge [105]

Химический состав		
сплавов до окисления,		Фазовый состав продуктов окисления
мас	c.%	расплавов
Ba	Ge	
100,0	0,0	BaO
96,0	4,0	BaO
75,0	25,0	BaO+Ba ₂ GeO ₄
66,7	33,3	Ba ₂ GeO ₄
50,0	50,0	BaGeO ₃
33,3	66,7	$BaGe_4O_9 + GeO_2$
19,5	80,5	$BaGe_4O_9 + GeO_2$
8,5	91,5	$BaGe_4O_9+GeO_2$
0,0	100,0	GeO ₂

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 80,5 мас. % Ge, исследована при температурах 1373, 1423 и 1473 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые окисления (рис.3.21е) подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления изменяется от 8,0·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ до 19,0·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ Кажущаяся энергия активации равна 104,2 кДж/моль. При окислении данного сплава также образуется смесь оксидов, BaGe₄O₉ и GeO₂, которые обладают невысокими защитными свойствами (рис.3.23) [105].



Рисунок 3.22. Изохронны окисления расплавов системы Ва-Ge [134]

Сплав, содержащий 91,5 мас.% Ge, окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Кинетические кривые (рис.3.21ж), приближающиеся к параболической зависимости, характеризуют процесс, как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, который лимитируется диффузионными явлениями, т.е. массопереносом через оксидную пленку, а энергия активации равняется 127,7 кДж/моль.

В штрих-дифрактограммах продуктов окисления рассматриваемого расплава преобладают интенсивности, относящиеся к оксиду германия CeO₂ (рис.3.23). Это подтверждается также ИКС исследованиями (табл.3.20) [105].



Рисунок 3.23. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Ва-Ge,содержащие германий, мас.%: 0,0 (а); 4,0 (б); 25,0 (в); 33,3 (г); 50,0 (д); 66,7 (е); 80,5 (ж); 91,5 (з); 100,0 (и) [105].

В обобщенном виде изохронны окисления расплавов системы Ba-Ge при 10, 20 и 40 мин. приведены на рисунке 3.19. Добавка германия несколько уменьшают скорость окисления жидкого бария, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления сплава с 4 мас. % Ge. Добавки бария также уменьшают скорость окисления жидкого германия за счет образования более сложных оксидов состава BaGe₄O₉ и BaGeO₃, отличающихся высокими защитными свойствами.

3.8.Обсуждение результатов

Исследование кинетики окисления расплавов систем ЩЗМ- Si, ЩЗМ-Ge в широком диапазоне составов и при температурах, превышающих линии ликвидуса на 50, 100 и 150°C, давало нам возможность сделать некоторые обобщения и выводы. Известно, что имеется определенная связь между температурой плавления (разложения) соединения, теплотой образования и его термической устойчивостью.

Химическая устойчивость соединения в атмосфере газовой фазы при высоких температурах характеризуется энергией активации процесса его окисления. В системах ЩЗМ-Si и ЩЗМ-Ge имеет место кристаллизация ряда интерметаллидов, состав и температура плавления (разложения). Общим для этих групп сплавов является наличие интерметаллидов составов ЩЗМSi, ЩЗМGе и ЩЗМSi₂, ЩЗМGe₂. Что касается соединений состава ЩЗМ₂ Ge то они кристаллизуются только в системах с участием германия. Другой отличительной чертой является то, что интерметаллические соединения ЩЗМ с германием в основном плавятся с разложением (за исключением эквиатомного состава Щ3MGe). соединений Определенные различия имеются также внутри подгруппы ЩЗМ. Так, по многим свойствам интерметаллиды с участием стронция и бария отличаются от таковых с участием кальция, что объясняется, на наш взгляд, близостью физикохимических характеристик стронция и бария, чем стронция и кальция. Эти отличия и общности в характере взаимодействия компонентов в системах ЩЗМ-Si и ЩЗМ-Ge в определенной степени проявились также при экспериментальном определении кажущейся энергии активации процесса окисления жидких двойных сплавов, в широком интервале концентрации компонентов.

Так, для интерметаллидов состава ЩЗМSi и ЩЗМGe наиболее высокие значения кажущейся энергии активации процесса окисления характерны для соединений с участием стронция - SrSi (SrGe), как наиболее химически устойчивого (табл.3.22).Установленная особенность сохраняется также и для групп ЩЗМSi₂ и ЩЗМGe₂. Внутри этих групп высокие значения кажущейся энергии активации присущи также интерметаллидам кремния и германия со стронцием. Если для интерметаллидов зквиатомного состава ШЗМSi и

ШЗМСе замена кремния на германий в молекуле интерметаллида способствует увеличению значения кажущей энергии активации окисления, то аналогичная замена для интерметаллидов составов ЩЗМSi₂ и ЩЗМGe₂ приводит к уменьшению величины кажущейся энергии активации.

Для интерметаллидов состава ЩЗМ₂Ge при переходе от кальция к стронцию наблюдается закономерное уменьшение величины кажущейся энергии активации. При этом имеется определенная корреляция между температурой плавления соединений и энергией активации окисления.

Высокие значения кажущейся энергию активации окисления, характерные для соединений стронция, объясняются, на наш взгляд, сохранением ближнего порядка при температурах 50-150°C выше линии ликвидуса для группировок атомов определенного стехиометрического состава в системах стронция с кремнием и германием.

Наряду с этим, немаловажная роль при определении механизма окисления отводится оксидным пленкам, формирующимся в процессе окисления на поверхности расплавов. Так, анализ продуктов окисления расплавов систем ЩЗМ-кремний и ЩЗМ-германий свидетельствует о существенной роли фазового состава оксидных пленок на кинетику процесса.

Изучена фазовый состав продуктов окисления некоторых интерметаллидов систем ЩЗМ-Si и ЩЗМ- Ge. Наблюдается определенная связь между соотношением компонентов в сплаве и в оксидных пленках. При формировании сложных оксидов на поверхности интерметаллидов с увеличением доли кремния (германия) в составе интерметаллического соединения растет его содержание в составе оксида. Оксиды сложных составов обладают более высоким защитными свойствами, чем простые оксиды, о чем свидетельствуют значения кажущейся энергии активации окисления интерметаллидов.

Характеристики интерметаллических соединений систем

Интерме-	Vanakten	Температура	Кажущаяся	Фазовый
таллид	Ларактер	температура	энергия	состав
	плавления,	плавления	активации,	продуктов
	К-конгруэнтно,	или разло-	кДж/моль	окисления
	И-инконгруентно	жения,К		
CaSi	К	1245	93,8	Ca ₂ SiO ₄
				CaSi ₂ O ₅
SrSi	К	1413	273,4	SrSiO ₃
				Sr ₂ SiO ₄
BaSi	И	1193	87,0	BaSiO ₃ +BaO
CaGe	И	1573	391,0	CaGeO ₃
SrGe	К	1438	452,0	SrGeO ₃ +SrO
Ba Ge	К	1418	262,0	Ba GeO ₃
CaSi ₂	И	1323	195,0	CaSi ₂ O ₅
SrSi ₂	К	1473	374,7	SrSi ₂ O ₅
BaSi ₂	К	1453	159,2	BaSi ₂ O ₃
CaGe ₂	И	1103	185,0	CaGeO ₄ +
				GeO ₂
SrGe ₂	И	1353	280,0	SrGe ₂ O ₅
BaGe ₂	И	1323	115,2	BaGe ₄ O ₉ +
				GeO ₂
	К	1323	128,5	-
Ca ₂ Ge	К	1593	526,7	CaGeO ₃ +CaO
Sr ₂ Ge	И	1245	218,5	Sr ₃ GeO ₅ +
				SrO
Ba ₂ Ge	И	1213	127,7	Ba ₂ GeO ₄

ЩЗМ-Si, ЩЗМ-Ge и продуктов их окисления

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВО – ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВОВ.

4.1. Стронций – эффективный модификатор алюминиево-кремниевых сплавов

Для улучшении структуры, а следовательно, повышения показателей прочности и пластичности литейных алюминиевых сплавов применяют известные методы модифицирования фтористыми и хлористыми слоями щелочных металлов. Наиболее признанным модификаторам в настоящие время считают натрий металлический и его соединения, дающие стабильный эффект измельчения эвтектического кремния и силуминах. В литейных цехах широко используют так называемые универсальные флюсы, которые обеспечивают одновременно и рафинирование (очистку от газов и примесей), и само модифицированные структуры. На машиностроительных предприятиях расплав силумина АЛ4 обрабатывают жидким флюсом состава 40% KCI, 35% NaCI, 15% Na₃AIF₄ и 10% NaF в количестве 1,0-1, 5% от масса плавки.

Однако, модифицированию натрием и его солями присущи известные недостатки: а) опасность получения не полностью модифицированной или пере модифицированной структуры; б) снижение жидко текучести расплава; в) повышения склонности к газопоглощению; г) ограниченное время выдержки расплава после ввода модификатора, что связано с большим испарением и окислением натрия [106,107]. Обычно уже через 30-40 минут выдержки модифицирующий эффект исчезает. Последнее обстоятельство особенно неблагоприятно для серийного и массового производства литья из раздаточных печей, в которых обработанный натрий-содержащими флюсам расплавов обеспечивает полностью модифицированную структуру лишь в начальный период разливки. По мере расходования металла положительное

действие натрия постепенно ослабевает и для последних порций расплава теряется вовсе [8].

В связи с этим выполнено ряд работ по вынесению возможности замени натрия и его солей другими модификаторами. На многих изученных элементов, добавленных в расплав силуминов, наиболее обнадеживающим оказался стронций [109]. Он подобно натрию обеспечивает хорошее измельчение алюминиевое – кремниевой эвтектики но главное эффект модифицирования сохраняется при длительном выстраивании расплава (до 6ч) и многократном (3-4 раза) переплаве модифицированного сплава [109-116].Тем не менее широкое применение стронция или модификатора алюминиево – кремниевых сплавов задерживаться по ряду причини. Введение стронция В металлическом виде затруднено из-за его самовозгорания, токсичности паров, необходимости повышения температуры расплава, что увеличивает его небольшая добыча из природных ресурсов также ограничивают применение этого металла [117-122].

В настоящее время разработаны ряд методов получения стронций – содержащих составов в виде лигатур, солей, оксидов и т.д.

В Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана так же разработаны методы получения стронций содержащих лигатур, а на предприятия «Тамохуш» город Исфара Республики Таджикистан освоен выпуск алюминиево – стронциевой лигатуры марок АСт 10, АСт 35, АСт45К15 в промышленном масштабе. Лигатуры рекомендуются для предприятий автотракторной, машина – станка приборостроительной и других отраслей промышленности, производящих серийное и массовое литье из алюминиевых сплавов.

Промышленное опробование технологического процесса литья алюминиевых сплавов АЛ4 и АК5М7, модифицированных стронцием, проведено на Минском моторном заводе и Осиповическом заводе и авто агрегатов. В цехе алюминиевого литья ММЗ отработку технологии

осуществляли в индукционных плавленых агрегатах МАТ-6, а также в раздаточных печах по разным вариантам и режимом ввода стронция. Расплав обрабатывали металлическим стронцием из расчета 0,04% от веса плавки, завёрнутым в металлическую фольгу, 10 и 30% - ними алюминиево – стронциевыми лигатурами, которые вводили колокольчиком при температуре плавки 720 – 730°С, время выдержки от 15 до 60 минут. Следует отметить, что промышленная 30%-ная лигатура, являясь сравнительно тугоплавкой (температура плавления около 950 °C) плохо растворяется в расплаве, всплывает на поверхность зеркала и попадает в шлак. Эффект модифицирования получается нестабильным. Как показали опыты, наиболее легко осуществима обработка расплава 10% - ной алюминиево-стронциевой лигатурой, которая полностью усваивается металлом и обеспечивает устойчивый эффект модифицирования [117-122]. Результаты испытания модифицированных стронцием сплавов на стандартных, отлитых в кокиль образцах приведены в таблице 4.1 (ГОСТ 1497 – 61).

Таблица 4.1

Средние значения свойства образцов модифицированного сплава АЛ4 (режим ТО, Т6) [143]

Свойства	Немодифициро -	Модифицирование		
	вание образцы	Универсальным	Металлическим	10% - ой
		флюсом	стронцием	Al-Sr
				лигатурой
$\sigma_{\rm b}$, kgc/m ²	28,5	28,2	31,0	27,5
HB,	98,0	98,0	100,0	96,0
кгс/м ²				
δ,%	2,1	2,8	3,4	4,8

Согласно ГОСТ–2685 – 75 минимальные значения механических свойств для сплава АЛ4 должны быть: $\sigma_{\rm B} \ge 23$ кгс/мм²; $\sigma \ge 3\%$; HB ≥ 70 гс/мм².

Как видно на приведенных в таблице 4.1 данных, показатели прочности и твёрдости сплава во всех случаях превосходят значения, ГОСТом. Однако, пластичность требуемые (среднее относительное удлинение) сплава, модифицированного и рафинированного по заводской технологии, не всегда достигает минимального уровня – 3%. В результате модифицирования стронцием относительное удлинение повышается, его значения BO случаях выше 3%. Использование всех технологии модифицирования алюминиевого литья 10% - ой алюминиево – стронциевой лигатурой целесообразно и экономически оправдано.

4.2. Исследование влияния добавок стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9

Кремний в сплавах АЛ2, АЛ4, АЛ9 и др. образует эвтектику, содержанию 11,7% Si. Сплава системы Al–Si близки и эвтектическими потому характеризуются высокими литейными свойствами. Однако, двойные сплавы алюминия с кремнием не обеспечивают с достаточно высокой прочности изделий, так как кремний не образует с алюминием упрочняющих соединений. Поэтому в сплавы на основе системы Al–Si вводят растворимые элементы, например магний, который образует с кремнием соединение Mg₂Si. В процессе термической обработки магний и кремний входят в твердый раствор и свойства таких сплавов могут быть значительно повышены. Сплавы на основе алюминий – кремний позволяют получить отливки работающие под давлением. В зависимости от прочности и чистоты сплава, условий кристаллизации, толщины стенок и других параметров отливки могут выдерживать гидростатическое давление до 30-45 МПа и больше [106].

Сплав АЛ2 имеет отличные литейные свойства. Как и все сплавы системы, сплав АЛ2 склонен к газовой пористости. Механические свойства

стойкость средние. Коррозионная BO влажной атмосфере удовлетворительная. Сплав плохо поддается анодированию, поэтому его следует защищать грунтом АЛГ1 с последующей горячей сушкой. Хорошо газовой Обрабатываемость сваривается сваркой. резанием плохая. Применяется для литья деталей сложной конфигурации, несущих невысокие нагрузки [123].

Кинетику окисления сплава АЛ2 исследовали при температурах 973К, 1023К и 1073К. характер кинетических кривых (рис.4.1 а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяются от 3,0·10⁻⁴ кг·м²·с⁻¹ при температуре 973К до 5,20·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹ при температуре 1023К. Максимальная величина Δg/s при окислении равняется 32 мг/см², минимальная – 20 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления составляет 56,52 кДж/моль (табл.4.2) [124].

Модифицированного сплава АЛ2 0,01мас.% стронцием способствует некоторому увеличению истиной скорости окисления от $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ kr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ до $5,50 \cdot 10^{-4} \text{ kr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до 53,04 кДж/ моль. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону (рис.4.1б). С увеличением температуры скорость окисления увеличивается. Формирование защитной оксидной пленки завершается к 25-й минуте. Максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении равняется 37 мг/сm^2 [124].

На рисунке 4.1 в приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ2 модифицированного 0,03 мас.% стронцием при температурах 973К, 1023К и 1073К. Окисление данного сплава отличается от предыдущего более высокими скоростями окисления в течение первых 10-ти минутах, и по мере образования защитной пленки над жидким сплавом процесс окисления прекращается. Таким образом, процесс протекает с диффузионными

затруднениями. Значения истинной скорости окисления изменяется от 3,70·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹ до 7,50·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹. энергия активации окисления достигает 50,57 кДж/моль[124].

Кинетика окисления сплава АЛ2, модифицированного 0,05 мас.% стронцием исследовалась при температурах 973, 1023, 1073К (рис.4.1г). Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 25-й минуте. При температуре 1073К максимальный привес составляет 48 мг/см², а его минимальное значение -28 мг/см²,соответствует температуре 973К. Значение истиной скорости окисления изменяется от 3,80·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹ до 8,0·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации равняется 49,40 кДж/моль[124].



Рисунок 4.1.Кинетические кривие окисления алюминиего сплава АЛ2, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии[124].

Таблица 4.2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЛ2,

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
стронция в	окисления сплавов,	окисления	энергия
сплаве	К	$K \cdot 10^4$, кг · м ⁻² · c ⁻¹	активации,
мас.%			кДж/ моль
0,0	973	3,00	56,52
	1023	3,80	
	1073	5,20	
0,01	973	3,00	53,04
	1023	4,10	
	1073	5,50	
0,03	973	3,70	50,57
	1023	5,00	
	1073	7,50	
0,05	973	3,80	49,40
	1023	5,20	
	1073	8,00	
0,1	973	5,40	43,75
	1023	8,30	
	1073	8,80	

модифицированного стронцием, в жидком состоянии [124]

Окисление сплава АЛ2 модифицированного 0,1 мас.% стронцием при температурах 973, 1023 и 1073К отличается от предыдущего сплава более интенсивной первоначальной скоростью окисления в течение 10-15 минутах. По мере образования защитной оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30-й минуте. Максимальная величина Δg/s при

окислении сплава равняется 52 мг/см², при температуре 1073К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину 43,75 кДж/моль (табл.4.2) [124].

Сплав АЛ4 характеризуется хорошими литейными, а также сравнительно высокими механическими свойствами. Коррозионная стойкость во влажной атмосфере удовлетворительна. Детали из сплава АЛ4 следует защищать грунтом АЛГ1 с последующим горячей сушкой. Этот сплав плохо поддается анодирование. Недостатком сплава АЛ4 является повышенная склонность к газовой пористости [123].

Окисление сплава АЛ4 исследовали при температурах 973К,1023К и 1073К. Характер кинетических кривых (рис.4.2а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Отличительный характер процесса окисления сплава АЛ4 от АЛ2 в том, что сплав АЛ4 более активно окисляется по сравнению со сплавов АЛ2. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $3,80\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при температуре 973К до $7,20\cdot10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при температуре 1073 К. Максимальная величина $\Delta g/s$ при окисления составляет 59,74 кДж/моль [124].

Кинетические кривые окисления сплава АЛ4 модифицированного 0,01 мас.% стронцием исследовались при температурах 973К, 1023К и 1073К (рис.4.26). Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления изменяется от 4,70·10⁻⁴ кг·м⁻²·c⁻¹ до 8,30·10⁻⁴ кг·м⁻²·c⁻¹ (табл 4.3). Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 –им минутам взаимодействия с кислородом воздуха. При увеличении продолжительности окисления до 60 минутах увеличение привеса $\Delta g/s$ не наблюдается. Максимальный привес данного сплава составляет 40 мг/см². Энергии активации окисления исследуемого сплава равняется 57,06 кДж/моль (табл.4.3) [124].

Характер кривых окисления показывает (рис.4.2в), что процесс окисления сплава с 0,03 мас.% стронцием протекает по параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяется от 5,00·10⁻⁴ кг·м⁻² с⁻¹ до 8,60·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 42,91 кДж/моль (табл.4.3) [124].

На рисунке 4.2г приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ4, модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Исследование проводили при температурах 973, 1023 и 1073К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца Δg/s в зависимости от времени. При температуре 1073К максимальная величина привеса Δg/s равна 52 мг/см², минимальный привес 32 мг/см²,соответствует температуре 973К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 38,89 кДж/моль (табл.4.3) [124].

Исследованию повергался также и расплав АЛ4, модифицированного 0,1 мас.% стронцием. Окисление проводилось при температурах 973, 1023 и 1073К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. В начале окисления (10 – 15 минут) процесс протекает по линейному закону. Далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 35 минутам. Рассчитанные значения истиной скорости окисления изменяются от 6,60·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹ до 11,60·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 37,09 кДж/моль (табл.4.3) [124].

Сплав АЛ9 имеет хорошие литейные свойства. Механические свойства средние. Сплав склонен к естественному старению, поэтому через один – два месяца механические свойства закаленного сплава приближаются к свойствам закаленного и искусственно состаренного сплава. Коррозионная стойкость удовлетворительная. Для защиты применяется грунт АЛГ1 с

последующей горячей сушкой. Обрабатываемость резанием удовлетворительная, хорошо сваривается газовой сваркой. Используется для литья деталей средней загруженности, но сложной формы [123].



Рисунок 4.2. Кинетические кривие окисления алюминиевого сплава АЛ4, модифицированого стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05(г), в жидком состоянии[124].
Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЛ4, модифицированного стронцием, в жидком

Содержание	Температура,	Истинная	Кажущаяся
стронция в	окисления	скорость	энергия
сплаве, мас.%	сплавов, К	окисления К·10 ⁴ ,	активации,
		$\mathbf{K}\mathbf{\Gamma}\cdot\mathbf{M}^{-2}\cdot\mathbf{c}^{-1}$	кДж/моль
0,0	973	3,80	59,74
	1023	4,40	
	1073	7,20	
0,01	973	4,70	57,06
	1023	5,10	
	1073	8,30	
0,03	973	5,00	42,91
	1023	5,50	
	1073	8,60	
0,05	973	5,80	38,89
	1023	6,50	
	1073	11,00	
0,1	973	6,60	37,09
	1023	7,21	
	1073	11,60	
1		1	1

состоянии [124]

Окисление сплава АЛ9 исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073К. Привес массы расплава протекает по параболическому закону окисления, о чем свидетельствуют кинетические кривые окисления, приведенные на рисунке 4.3а. С повышением температуры наблюдается рост

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЛ9, модифицированного стронцием, в жидком состоянии [124]

Содержание	Температура,	Истинная скорость	Кажущаяся
стронция, мас.%	окисления	окисления	энергия
	сплавов, К	К·10 ⁻⁴ ·кг·м ⁻² .с ⁻¹	активации
			кДж/моль
0,0	973	3,50	
	1023	5,30	61,40
	1073	6,00	
0,01	973	3,70	
	1023	6,00	52,33
	1073	7,10	
0,03	973	4,00	
	1023	6,30	49,11
	1073	8,00	
0,05	973	4,50	
	1023	6,50	42,53
	1073	8,30	
0,1	973	5,70	
	1023	6,80	39,90
	1073	10,80	

уделенной массы образца $\Delta g/s$ в зависимости от времени. Скорость окисления расплава АЛ9 при температурах 973 и 1023К составляет от 3,50·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹ до 6,00·10⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 61,40 кДж/ моль (табл.4.4) [124].

Расплав АЛ9, модифицированного 0,01 мас.% стронцием исследовали при температурах 973, 1023 и 1073К. Стронций способствует некоторому увеличению истиной скорости окисления (до 7,10⁻⁴ ·кгм⁻². с⁻¹ при 1073К), и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до 52,33 кДж/моль. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону (рис.4.36). С увеличением температуры от 973 до 1073 К скорость окисления увеличивается. Если при 973К процесс окисления формирования защитного оксидного слоя на сплаве завершается при 35-й минуте то при температуре 1073К этот процесс значительно ускоряется и завершается в течение 15-20 минут (рис.4.36) [124].



Рисунок 4.3. Кинетические кривие окисления алюминиевого сплава АЛ9, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии[124].

Окисление сплава АЛ9, модифицированного 0,03 мас.% стронцием исследовались при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами (рис.4.3в).Скорость окисления данного сплава изменяется от 4,00·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹ до 8,00·10⁻⁴·кг·м² с⁻¹ (табл.4.4). Кажущаяся энергия активация окисления для сплава данного состава 49,11 кДж/моль[124].

На рисунке 4.3г приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ9, модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Начальный этап окисления, особенно при низких температурах очень высок. Процесс формирования оксидных пленок начинается с 15- 20 и минут и заканчивается к 30- 35 – и минутам. При более высоких температурах формирование оксидных пленок над расплавом идет быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес ∆g/s при окислении равняется 45мг/см², минимальный 30 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления данного расплава составляет 42,53 кДж/моль (табл.4.4) [124].

Окисление сплава АЛ9, модифицированного 0,1 мас.% стронцием исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионным процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от 5,70·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹ до 10,80·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹ Кажущаяся энергия активации составляет 39,90 кДж/моль. Окисление расплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 протекает по реакции:

$$Al + Si + O_2 = a - Al_2O_3 + Al_2 Si O_5$$

Методами РФА показано, что продукты окисления указанных сплавов являются $a - Al_2O_3$ и $a - Al_2$ Si O₅.

Проведённые исследования свидетельствуют, что добавки стронции, как модификатора литейных алюминиевых сплавов в некоторой степенны увеличивают окисляемости жидких сплавов. Это объяснятся ухудшением

структуры защитного оксидного слоя, формирующегося над поверхностью расплава при окислении в результате модифицирования стронцием. В свою очередь, ухудшение структуры защитного оксидного слоя и увеличение его дефектности способствует доступу водорода в глубь расплава и увеличению пористости отливок при литье, что зачастую наблюдается у модифицированных стронцием расплавов [124].

4.3. Влияния добавок стронция на кинетику окисления алюминиево – германиевой эвтектики (промышленные припои)

Сплавы алюминия с германием, близкие к эвтектическому составу, предлагается в качестве твердых припоев. Германий несколько раз вводили в промышленные алюминиевые сплавы [106,103] Утверждают, что новый сплав, содержащий небольшое количество германия наряду с медью, марганцем и кремнием, повышают сопротивление ползучести, но роль германия неясна.

Окисление алюминиево-германиевого эвтектического сплава (Аl +51,6% Ge) исследовали при температурах 873 К, 923 К и 973 К. Характер кинетических кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается к 25-30 минутах взаимодействия с кислородом газовой фазы (рис.4.4a). Значения истиной скорости окисления изменяется от 4,1·10⁻⁴кг·м⁻ ²·сек⁻¹ до 8,3·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 873 К и973 К, соответственно. Энергия активации процесса окисления достигает 213,28 кДж/моль (табл.4.5) [126]. Окисление алюминиево-германиевого эвтектические сплава (AI +51,6%Ge) модифицированного 0,01 мас.% стронцием исследовали при температурах 873К, 923К и 973К (рис 4.4 б). Процесс окисления подчиняется параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30-й минутам взаимодействия с кислородом воздуха. При температуре 973К максимальная величина привеса $\Delta g/s$ равна 34 мг/см², минимальная – 23 мг/см^{2.} Величина энергии активации равняется 166,89 кДж/моль[126].

Кинетику окисления алюминиево-германиевого эвтектического сплава (AI +51,6%Ge) модифицированного 0,03 мас.% стронцием, исследовали при температурах 873К, 923К и 973К. В течение первых 5-10 минутах окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид (рис.4.4в). Максимальное значение величины $\Delta g/s$ равняется 47мг/см². Рассчитанные значения истиной скорости окисления изменяются от 6,60·10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹до 9,20·10⁻⁴кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 84,49 кДж/ моль (табл.4.5) [126].

На рисунке 4.4.г приведены кинетические кривые окисления алюминиево-германиевого эвтектического сплава (AI +51,6%Ge) модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Кинетические кривые окисления подчиняется параболическому закону. Максимальное значение величины $\Delta g/s$ равняется 55 мг/см². Истинная скорость окисления изменяется от 8,80·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹ до 13·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹. при 873 и 973К соответственно. Кажущаяся энергия активации равна 64,43 кДж/ моль[126].

Кинетика окисления алюминиевого – германиевого эвтектического сплава (AI +51,6%Ge) модифицированного 0,1 мас.% стронцием исследована при температурах 873K, 923 и 973K. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. Кинетические кривые окисления подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления изменяется от 8,8·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹ до 15,83·10⁻⁴кг·м⁻²·c⁻¹ при 873 и973 K, соответственно. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 45,26 кДж/моль[126].

В целом, модифицирование стронцием алюминиево – германиевого эвтектического сплава (AI +51,6%Ge) стронцием способствует росту скорости его окисления, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов от 213,28 кДж/моль для не модифицированного сплава до 45,26кДж/моль для сплава содержащего 0,1 мас.% стронция[126].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления эвтектического сплава системы Al – Ge, модифицированного стронцием, в жидкого состоянии [126]

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
стронция, в	окисления	окисления,	энергия
сплаве, мас.%	сплавов, К	К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻² ·сек ⁻¹	активации,
			кДж/моль
0,0	873	4,10	213,28
	923	5,20	
	973	8,30	
0,01	873	4,50	166,89
	923	5,80	
	973	8,80	
0,03	873	6,60	84,49
	923	8,80	
	973	9,20	
0,05	873	8,70	64,43
	923	11,00	
	973	13,00	
0,1	873	8,80	45,26
	923	14,40	
	973	15,83	
	1		

Методам термогравметрии исследована кинетика окисления, алюминиево-германиевого эвтектического сплава (AI +51,6%Ge) и показано, что с ростом содержания стронция наблюдается уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов, что свидетельствуют о росте их окисляемости

Все это требует особых мер защиты стронций содержащих сплавов от окисления. Одним из эффективных способов защиты жидких сплавов от окисления является модифицирование сплава добавками металлов, улучшающих структуру защитной оксидной пленки.

Бериллий относится к числу таких элементов и известно его применение для защиты от окислении магнийсодержащих сплавов. По аналогам с этим нами для защиты от окисления алюминиево – стронциевой лигатуры, содержащий 3,5 мас.% стронция применялся метод модифицирования добавками бериллия. Результаты исследования приведены в следующем разделе.



Рисунок 4.4. Кинетические кривие окисления алюминиевого сплава АЛ4, модифицированного стронцием, мас.%: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии[126].

4.4. Влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевой лигатуры и разработка состава оптимальных сплавов

Использование стронций содержащих сплавов вызывает большое сложности в связи с их высоким средством к кислороду атмосферы при температурах металлургического производства [125]. В связи с этим нами исследовано возможность защиты от окисления стронции путем микролегирования алюминиево– стронциевой лигатуры добавками бериллия. Последний нашел применения для защиты от окислений магния в их сплавах[161].

Окисление алюминиево – стронциевых сплавов исследовано на примере сплава, содержащего 3,5 мас.% (рис.3.5а) стронция при температурах 973К, 1023К и 1073К (рис 3.5а). Характер кинетических кривых окисления расплава без добавок бериллия показывает, что окисление протекает по параболическому закону и определяется взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы. Процесс лимитируется диффузионными явлениями, т.е. встречным переносам атомов кислорода и стронция через оксидную пленку. Энергия активации процесса окисления достигает 67,82 кДж/моль. (таб.4.6) [127,128-130].

Окисление жидкого алюминиево- стронциевого сплав легированного 0,005 мас.% бериллием исследован при температурах 973, 1023 и 1073К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые (рис.3.5б) подчиняется параболическому закону, лимитирующим этапом которого является диффузионные процессы в оксидной пленки. Кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплава достигает величины 85,41 кДж/ моль (табл.4.6). Истинная скорость окисления в зависимость от температуры изменяется в пределах (2,80-5,00·10⁻⁴; кг·м⁻² с⁻¹. изучаемой реакции окисления достигает [127,128-130].

На рисунке 4.5в приведены кинетические кривые окисления сплава содержащего 0,01 мас.% бериллием полученные при температурах 973К,

1023К и 1073К. Характер кривых свидетельствует, что кинетика процесса подчиняется параболическому закону. Константы скорости окисления при данных температурах равняется 2,10·10⁻⁴; 4,50·10⁻⁴ и 4,30·10⁻⁴ кг·м⁻² с⁻¹. Энергия активации достигает величины 102,4 кДж/моль [127,128-130].



Рисунок 4.5. Кинетические кривие окисления алюминиевого сплава, содержащего 3,5% стронция, модифицированного беррилием, мас. %: 0,0 (а); 0,005 (б); 0,01 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии [127,128-130].

Окисление алюминиево – стронциевые сплава, содержащего 0,05 мас.% бериллия протекает с большими диффузионными затруднениями. Привес сплава нарастает медленно, наибольшее его значение равно с 23 мг/см², и достигает при температуре 1073К, а наименьшее – 14 мг/см² при

973К. (рис.4.5г). Окисления данного сплава подчиняется параболическому закону с кажущейся энергией активации 111,4 кДж/моль [127,128-130].

Таблица 4.6

Влияние добавок бериллия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления Al–Sr сплава, содержащего 3,5 мас.% стронция, в жидком состоянии [127,128-130].

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся энергия
бериллия в	окисления	окисления,	активации, кДж/моль
сплаве,	сплавов, К	$K \cdot 10^4 \cdot \kappa \Gamma \cdot m^{-2} \cdot ce \kappa^{-1}$	
мас.%			
0,0	973	3,00	67,82
	1023	4,00	
	1073	8,50	
0,005	973	2,80	85,41
	1023	5,00	
	1073	4,60	
0,01	973	2,10	102,4
	1023	4,50	
	1073	4,30	
0,05	973	2,00	111,4
	1023	3,80	
	1073	4,20	
0,1	973	5,80	79,97
	1023	6,20	
	1073	6,80	

Окисления сплава, легированного 0,1 мас.% бериллием также протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления

изменяется от 5,80·10⁻⁴кг·м⁻²·сек⁻¹ до 6,80 ·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущейся энергией активации окисления составляет 79,97 кДж/моль [127,128-130].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что добавки бериллия в количествах 0,005-0,05 мас.% могут быть использоваться для защиты от окисления алюминиево–стронциевой лигатуры, т.к. при легировании отмечается рост величины кажущейся энергии активации окисления, что в свою очередь сопровождается снижении скорости окисления сплавов и затруднении диффузионного процесса (табл.4.6) [127,128-130].

4.5.Исследование кинетики окисления тройных сплавов системы алюминий-барий-кремний

В системе барий-алюминий-кремний обнаружено новое тройное соединение состава $BaAl_2Si_2$, в котором содержание бария составляет 20 ат.%, т.е. столько же, сколько в интерметаллиде $BaAI_4$ [131]. Тройное соединение $BaAl_2Si_2$ образуется при легировании кремнием $BaAl_4$, при этом два атома кремния замещают в решетке двумя атомами алюминия. Эти два интерметаллида находятся в эвтектическом равновесии друг с другом. Эвтектика образуется при соотношении $BaAl_4$: $BaAl_2Si_2 = 1:1$ и плавится при $885^{\circ}C$.

Установлено, что соединение $BaAl_2Si_2$ образуется на квазибинарном разрезе $BaSi_2$ -Al и делит данную систему на две простые эвтектические системы. $BaAl_2Si_2$ также образует диаграмму состояния эвтектического типа с кремнием и двойным соединением $BaAl_4$ [132]. Изотермический разрез системы Ba-Al - Si при 573 К приведен на рисунке 4.6.

Окисление порошковых сплавов системы Ba-Al-Si. Исследование влияния кремния на окисление сплавов Ba-Al проводили на сплавах квазибинарных разрезов BaAl₄-BaAl₂Si₂, BaAl₂-BaSi₂ и BaSi₂-Al. Кинетические параметры окисления порошковых сплавов приведены в таблице 4.7. От соединения BaAl₄ к BaAl₂Si₂ с увеличением содержания кремния

уменьшается скорость окисления сплавов. Сплавы, находящиеся ближе к соединению BaAl₂Si₂, являются устойчивыми к окислению и процесс окисления происходит с большими энергетическими затратами.

На разрезе BaSi₂-Al также с повышением концентрации кремния в сплавах от 20 до. 66,6 ат. % устойчивость к окислению повышается, BaSi₂ жаростойкостью характеризуется высокой И поэтому близлежащие двухфазные сплавы разреза BaSi₂+BaAl₂Si₂, содержащие 66,6 ат% и 49,93 ат.% кремния, значения имеют высокие энергии активации. $(T_{III} = 1040 \pm 10^{\circ}C)$ Интерметаллическое соединение BaAl₂Si₂ среди исследованных сплавов характеризуется минимальным значением скорости окисления.

Заметное окисление интерметаллида BaAl₂Si₂, также сплавов, находящихся между этим соединением и BaSi₂, происходит только при высоких температурах (начиная с 800°С). Двухфазный сплав (BaAl₂Si₂+ Al), ат.% 20 содержащий кремния, ПО скорости окисления занимает промежуточное положение между BaAl₂Si₂ и A1 (табл.4.7). До 800°С этот сплав также имеет незначительные значения скорости окисления, но после 98 ат.% плавления эвтектики. содержащей алюминия, происходит интенсивное окисление.



Рисунок 4.6. Изотермический разрез сплавов системы Ba-Al-Si при 750 К [56,131-136].

На разрезе BaSi₂-BaAl₂ также с увеличением кремния уменьшается скорость окисления сплавов. На этом разрезе интерметаллид переменного состава BaAlSi отличается низкими значениями скорости окисления и максимумом значения энергии активации. Сплавы данного разреза от остальных исследованных сплавов отличаются меньшей устойчивостью к окислению, потому что данный разрез лежит близко к бариевому углу. Сплавы разреза BaAl₂-BaAl₂Si₂ до 800°С являются устойчивыми к окислению, а после плавления эвтектики скорость окисления растет. С увеличением доли кремния скорость окисления уменьшается, сплав эвтектического состава окисляется с минимальными энергетическими

затратами (151,0 кДж/моль).

Окисление расплавов системы Ba-Al-Si. Окисление расплавов системы Ba-Al-Si исследовано на сплавах разрезов $BaAl_4$ -BaAl_Si₂; Al-BaAl₂Si₂; BaSi₂- BaAl₂Si₂; BaSi₂- BaAl₂ и BaAl₂-BaAl₂Si₂. Исследования показывают, что окисление всех расплавов подчиняется параболическому закону. По кинетическим кривым определены значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации (табл.4.7-4.13). Скорость реакции окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Энергия активации в зависимости от состава принимает значение 43,5-191,4 кДж/моль. Как следует из рисунках 4.7 и 4.8, окисление расплавов в начале реакции (в течение 3-20 мин) протекает интенсивно, а в дальнейшем процесс замедляется из-за появления оксидной пленки. С повышением температуры скорость окисления увеличивается. Изменение концентрации бария в сплавах неоднозначно влияет на скорость окисления, т.е. последний определяется фазовым составом сплавов, переходящих в жидкое состояние. Данное исследование показало, что среды, исследованных тройных сплавов, сплавы разреза BaSi₂-Al характеризуются высокими значениями. Так, по разрезу BaAl₄-BaAl₂Si₂ при постоянном содержании бария 20 ат.% уменьшение содержания кремния от 40 до 12 ат.% способствует снижению

Фазовый состав и кинетические параметры окисления твердых порошковых сплавов системы Ba-Al-Si по разрезам BaAl₄-BaAl₂Si₂ и BaAl₂-BaSi₂

	Фазовый состав Сплавов	Химичеси состав сп. ат.% Ва	кий лавов, а1	Si	K ₁ ·10 ⁻¹² , кг ² /с	K ₂ ·10 ⁻¹² , кг ² /с	K ₃ ·10 ⁻¹² , кг²/с	K4·10 ⁻ ¹² , кг ² /с	Q, <u>кДж</u> моль
	BaAl ₂ Si ₂	55.5	21.8	22.7	0.00028	0.01	0.09	0.027	166.2
	$BaAl_2Si_2+BaAl_4$	55,6	26,2	18,2	-	0,0054	0,070	0,24	166,2
\mathbf{i}_2	BaAl ₂ Si ₂ +BaAl ₄	55,6	30,65	13,68	-	0,005	0,060	0,30	166,2
aAl ₂ S	BaAl ₂ Si ₂ +BaAl ₄	55,7	33,9	10,4	-	0,010	0,076	0,31	138,8
$^{++}$ B	BaAl ₂ Si ₂ +BaAl ₄	55,8	37,3	6,9	-	0,028	0,112	0,37	124,65
BaAl₄				5	0,00051	0,0952	0,294	0,96	133,4
	BaAl ₂ Si ₂ +BaAl ₄			3	0,0002	0,0315	0,107	0,649	166,3
				1	0,177	0,197	0,442	1,65	110,5
	BaAl ₄	56,98	43,09	-	-	0,039	0,073	0,18	199,4

							Пр	одолжен	ие табл 4.7.
	BaSi ₂	71	-	29	0,0008	0,009	0,058	0,198	255,92
aSi ₂	BaAl ₂ - BaAlSi	71,2	7,0	21,8	0,0087	0,03	0,38	0,85	166,2
1 ₂ -B	BaAlSi	71,4	14	14,6	0,0019	0,01	0,12	0,51	109,4
BaA	BaSi ₂ + BaAlSi	71,6	21,1	7,3	0,0044	0,03	0,35	0,94	195,52
	BaAl ₂	71,8	28,2	-	0,0028	0,04	0,09	0,41	174,94
	BaSi ₂	71	-	29	0,0008	0,009	0,058	0,198	255,92
	BaSi ₂ + BaAl ₂ Si ₂	69,4	2,16	28,44	-	-	0,0059	0,58	356,14
ii2-Al	BaSi ₂ + BaAl ₂ Si ₂	67,9	4,44	27,76	-	-	0,026	0,398	243,3
BaS	BaSi ₂ + BaAl ₂ Si ₂	61,4	13,4	25,2	-	-	0,026	0,516	195,52
	BaAl ₂ Si ₂	55,5	21,6	22,7	0,0028	0,01	0,09	0,27	166,2
	BaAl ₂ Si ₂ +Al	35,9	49,4	14,7	0,0087	0,08	0,3700	0,98	199,4
${}_2$ Si ${}_2$	BaAl ₂ Si ₂	55,5	21,8	22,7	0,00028	0,01	0,09	0,27	166,2
3aAl	BaAl ₂ + BaAl ₂ Si ₂	60,4	23,7	15,9	0,0028	0,01	0,12	0,42	165,2
5+ B		55,7	32,9	11,4	$2,84 \cdot 10^3$	0,03	0,11	0,37	151,0
BaA	BaAl ₂	71,8	28,2	-	0,0028	0,04	0,09	0,41	174,94

энергии активации процесса окисления от 148,6 до 43,5 кДж/моль и дальнейшего его роста до 208 кДж/моль (табл. 4.9), или же уменьшение концентрации бария от 33,3 ат.% до 24,4 ат .% по разрезу BaSi₂-BaAl₂Si₂ при увеличении концентрации алюминия до 27 ат.% способствует снижению энергии активации 177,5 кДж/моль до 64,4 кДж/моль (табл. 4.11). Наибольшей энергией активации обладают сплавы, соответствующие BaSi₂, $BaAl_2Si_2$, $BaAl_4$ и составам интерметаллических соединений близлежащих к ним составам.

Таблица 4.8

Кинетические параметры окисления порошковых сплавов систем Ba-Al-Ti и

Фазо-	Химич	іеский	состав					
вый	сплавс	ов, ат.%						0
coc-				$K_1 \cdot 10^{-12}$,	$K_2 \cdot 10^{-12}$,	$K_3 \cdot 10^{-12}$,	$K_4 \cdot 10^{-12}$,	χ , κΠ <u></u> γ/моπι
тав	Ba	Δ1	Μα	кг ² /с	кг ² /с	кг ² /с	кг ² /с	кдж/ молв
спла-	Da		Ivig					
BOB								
	55,5	43,5	1	0,025	0,071	0,139	0,58	124,63
BaA1.	54,4	42,6	3	0,018	0,075	0,136	0,50	110,8
+Ti	53,3	41,7	5	0,012	0,056	0,097	0,37	116,34
1 11	50,5	39,5	10	0,025	0,0116	0,0213	0,077	110,8
	43,3	33,9	22,73	0,030	0,15	0,483	1,33	118,71
	55,5	43,5	1	0,0102	0,060	0,101	0,273	92,33
BaAl ₄	54,4	42,5	3	0,230	0,471	0,79	0,55	61,73
+ Mg	53,3	41,7	5	0,16	0,275	0,456	0,758	-
	50,5	39,5	10	0,32	0,75	1,161	-	59,35
BaAl ₄	56,91	43,09	0	-	0,039	0,073	0.18	199,4

Ba-Al-Mg

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Ai-Si по разрезу BaAl₄-BaAl₂Si₂[136 -139]

Ва	Al	Si			Истинная	Кажущаяся
			Температура	Температура	скорость	энергия
				a ann a party part		активации,
	от ⁰ /а		плавления	окисления	окисления	
	a1.70		сплава, К	сплава, К	K·10⁴,	кЛж/моль
					$K\Gamma \cdot M^2 \cdot CeK^{-1}$	K/ L/K/ MOJID
				1373	2,5	
20,0	40,0	40,0	1313	1423	3,0	148,6
				1473	6,0	
-				1323	2,6	
20,0	48,0	32,0	1293	1373	6,1	114,7
				1423	7,1	
				1173	3,1	
20,0	56,0	24,0	1148	1223	4,3	43,5
				1273	6,2	
20.0	(2.0	10.0	1222	1373	5,3	72.6
20,0	62,0	18,0	1323	1423	6,6	/3,6
20.0	(0.0	12.0	1272	1423	4,1	208.0
20,0	08,0	12,0	13/3	1473	7,6	208,0
				1473	1,9	
20,0	80,0	-	1373	1523	1,2	153,6
				1573	2,2	
1	1	I	1	1	1	1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу Al-BaAl₂Si₂.[137-139]

Ba	Al	Si			Истинная	Кажущаяся
	ат.%		Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ² ·сек ⁻¹	энергия активации, кДж/моль
-	100,0	-	933	1073 1173	4,44 1,16	70,45
10,0	70,0	20,0	1223	1273 1323 1373	2,6 5,0 7,3	118,4
8,0	76,0	16,0	1173	1273 1323 1373	1,6 2,4 3,3	95,5
4,0	88,0	8,0	1123	1173 1223 1273	3,0 3,6 6,6	94,2
0,4	98,8	0,8	923	1073 1173 1223	0,6 1,3 3,6	133,0
20,0	40,0	40,0	1313	1373 1423 1473	2,5 3,0 6,0	148,6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaSi₂-BaAl₂ Si₂ [137,138]

					Истинов	Kowanogog
Ba	Al	Si			ИСТИННАЯ	Кажущаяся
			Температура	Температура	скорость	энергия
	•		плавления	окисления	окисления	активации,
	ат.%		сплава, К	сплава, К	$K \cdot 10^4$,	кДж/моль
					кг·м ² ·сек ⁻¹	
33,3	-	66,7	1453	1523	2,5	159,2
				1573	3,5	
				1623	6,0	
31,6	5,0	63,4	1473	1523	2,8	177,5
				1573	4,5	
				1623	6,0	
30,0	10,0	60,0	1470	1523	3,3	117,6
				1573	3,3	
				1623	5,5	
24,4	27,0	48,6	1273	1373	4,0	64,4
				1423	4,6	
				1473	6,0	
20,0	40,0	40,0	1313	1373	2,5	148,6
				1423	3,0	
				1473	6,0	
1	1					

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaSi₂-BaAl₂

					Истинная	Кажущаяся
Ba	Al	C;	Температура	Температура	скорость	энергия
		51	плавления	окисления	окисления	активации,
			сплава, К	сплава, К	$K \cdot 10^4$,	кДж/моль
	ат.%				кг·м ² ·сек ⁻¹	
33,3	16,8	49,9	1273	1473	1,3	162,4
				1523	2,9	
				1573	3,3	
33,3	33,4	33,3	1283	1473	2,0	115,0
				1523	2,5	
				1573	3,7	
33,3	49,9	16,8	1220	1473	1,8	154,9
				1523	2,5	
				1573	10,0	
33,3	-	66,7	1473	1523	2,5	159,2
				1573	3,5	
				1623	6,0	
33,3	66,7	-	1100	1173	5,2	71,59
				1223	6,4	
				1273	8,4	

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaAl₂-BaAl₂ Si₂

Ba	A1	Si			Истинная	Кажущаяся
Du			Температура	Температура	скорость	энергия
			плавления	окисления	окисления	активации,
	ат.%		сплава, К	сплава, К	$K \cdot 10^4$,	кДж/моль
					кг·м ² ·сек ⁻¹	
33,3	66,7	-	1313	1173	5,2	71,59
				1223	6,4	
				1273	8,4	
33,3	55,6	11,1	1313	1473	1,07	183,8
			1523	1523	3,0	
20,0	60,0	20,0	1273	1473	5,0	191,0
				1523	8,3	
23,3	46,7	30,0	1283	1423	2,0	94,2
				1473	1,8	
				1523	3,3	
20,0	40,0	40,0	1373	1373	2,5	148,6
				1423	3,0	
				1473	6,0	



Рисунок 4.7. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Al –Si по разрезу BaAl₄ -BaAl₂ Si₂ [137-139]



Рисунок 4.8. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Al –Si по разрезу Al -BaAl₂ Si₂ [136,135]

На рисунке 4.9 приведены изохронны окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaAl₄-BaAl₂Si₂ рисунке 4.9 следует, что сплавы разреза BaAl₄-BaAl₂Si₂, содержащие 15-28 ат% BaAl₂Si₂, отличаются минимальной величиной энергии активации, т.е. эти расплавы подвержены окислению значительно больше, чем остальные расплавы. Высокой энергией активации обладают сплавы на основе интерметаллида BaAl₄, модифицированного до 35 ат% BaAl₂Si₂ (рис.4.9) [139].



Рисунок 4.9. Изохронны окисления расплавов системы Ba-Al_Si по квазибинарному разрезу BaAl₄- BaAl₂ Si₂ [137,138]

Тройные сплавы, расположенные на разрезе Al-BaAl₂Si₂, по величине энергии активации отличаются незначительно. Модифицированные алюминия интерметаллидом $BaAl_2Si_2$ несколько увеличивает энергию активации окисления (рис.4.10) [139]. Проведенные процесса его исследования для получения стабильных сплавов необходимо свидетельствуют, что модифицировать алюминиево-бариевые расплавы третьим и четвертым компонентом.



Рисунок 4.10. Изохронны окисления сплавов системы Ba-Al-Si по квазибинарному разрезу Al- BaAl₂ Si₂[139]

4.6.Разработка стабильных порошковых сплавов на основе бария для нужд новой техники

4.6.1. Методика исследования стабильности и влагоемкости порошковых сплавов

При контакте бариевых сплавов с воздухом постепенно происходит их разрушение (окисление). Это зависит, главным образом, от химической активности компонентов сплава к компонентам воздушной среды (H₂O, N₂, O₂, CO₂ и др.). Поэтому возникает необходимость контроля качества получаемых сплавов путем определения их стабильности. Следует отметить, что из компонентов воздушной среды на сплавы более разрушительно действует вода и кислород.

Стабильность бариевых сплавов с добавками кремния, магния определялась на приборе, схема которого показана на рисунке 4.11. Определение стабильности проводилось следующим образом. Навеска барий содержащего сплава, измельченного до крупности частичек 100 меш, после тщательного перемешивания заворачивалась в папиросную бумагу, помещалась в стеклянную ложечку со шлифом 3 и вводилась в объем 2. При

этом кран 6 оставался открытым для сообщения объема с атмосферой и приведения уровней жидкостей в манометре 4 в нулевое положение. После этого поворотом крана 6 объем изолировали от атмосферы и осторожным поворотом ложечки 3 навеска переводилась в реакционный стакан 1. При этом одновременно включался секундомер. По миллиметровой шкале 5 через равные промежутки времени фиксировалось изменение уровня воды в круговом колесе манометра. Опыт для каждого состава повторялся по три раза и по средним показаниям отклонения уровня воды от нулевого положения вычислялся объем выделившегося водорода по формуле:

$$V_0 = K_1 \mathbf{h}' = K_1 \left[\frac{(\mathbf{h}'')^2}{2P_0} + (\frac{1}{2} + \frac{K_2}{P_0}) \mathbf{h}'' \right],$$

где V₀- приращение объема при постоянном атмосферном давлении за счет выделившегося газа, мм³;

h' - соответствующее понижение уровня жидкости в колесе манометра, объединенном с объемом V₀, мм;

d²/4 - площадь внутреннего сечения трубки, мм²;

К- коэффициент, учитывающий зависимость начального объема и площади сечения трубки манометра мм;

Р_о 1:10⁴- атмосферное давление, мм вод.ст.;

h" - фактическое понижение уровня воды в колесе манометра, мм.

На рисунке 4.12 показана последовательность заполнения прибора водой при градуировке. После нанесения нулевых отметок на манометре и реакционном стакане прибор взвешивался, согласно позициям I, II, III.

Средний внутренний диаметр трубки и начальный объем манометра вычислялись по равенству:

$$d = \sqrt{\frac{2(V_2 - V)}{h}};$$
$$V_0 = V_3 - V_1 - \frac{d^2}{4};$$

где V_1 , V_2 , V_3 -объемы воды в приборе, соответствующие положениям I, II, III (рис. 4.12).

h и h₁- превышения уровней воды на позициях II и III соответственно.



Рисунок 4.11. Схема прибора для определения стабильности барий содержащих сплавов:

1- реакционный стакан; 2- свободный объем; 3- пробка со шлифом и ложечкой; 4-жидкостный манометр; 5-миллиметровая шкала; 6- кран; 7- резиновый шланг; Размеры прибора v₀ и d определялись при градуировке.

Причем:

$$(V_2 - V_1) = (m_2 + m_0) - (m_1 + m_0) = (m_2 - m_1);$$

 $(V_3 - V_1) = (m_3 - m_1);$

где m₁, m₂, m₃-массы прибора, соответствующие позициям I,II,III, m₀-собственный вес прибора.

Влагоемкость- совокупность процессов, происходящих при контакте компонентов с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги из воздуха в массу данного компонента.[36,140,141].

Нашей задачей было исследование влагопоглотительной способности бариевых сплавов с добавками кремния, алюминия, магния и титана. Влагопоглотительную способность сплавов определяли при относительной влажности 65% и комнатной температуре.



Рисунок 4.12. Схема заполнения прибора водой при градуировке.

Относительную влажность 65% достигали приготовлением раствора глицерина в воде при 20°С (табл.4.14).

Таблица 4.14

Относительную влажность глицерина

	Содержание	Плотн.	На 1000 мл раствора				
arphi,%	глицерина в	раствора,	Глицерина,	Н ₂ О, мл			
	воде, %	г/см ³	МЛ				
65	68,7	1,1772	642	358			

1.Подготовка оборудования к испытанию (влагопоглощения).

a). Приготовить водный раствор глицерина, обеспечивающий получение атмосферы с относительной влажностью 65%.

б). В донную часть чистых сухих эксикаторов залить до 700 мл соответствующего раствора.

в). Установить на плечики эксикатора подставку и закрыть эксикатор крышкой.

г). Начинать испытание допускается не ранее, чем через 12 часов после заполнения эксикатора раствором.

д). Подготовить чистые сухие бюксы с крышками, пронумеровать и измерить их массы на аналитических весах с погрешностью ±0,0002 г. Массу пустых бюксов записать в журнал. e). Засыпать в сухие чистые эксикаторы по 300 г осушителя, установить подставку и закрыть крышкой.

ж). Боксы измеренной массы хранить до начала испытаний в эксикаторе с осушителем.

2. Подготовка компонента к испытанию.

a).Порошкообразные компоненты просеять через контрольную сетку для разрушения комков. Контрольная сетка тех задания 100 микрон.

б).Испытуемый компонент уложить в бюксы ровным слоем без уплотнения. Масса компонента в одном бюксе - $3\pm0,05$ г.

в).Измерить массу бюкса с навеской испытуемого компонента на аналитических весах и величину массы записать в журнал.

г).Компоненты перед увлажнением должны быть высушены до постоянной массы. Полнота высушивания определяется по выходу кривой на диаграмме "влагосодержание –время" на участок, параллельный оси времени. Способ высушивания произвольный и определяется свойствами испытуемого компонента. Как исключение, допускается не производить высушивание компонентов перед испытаниями в следующих случаях:

-при изменении химического состава компонента в процессе сушки;

-при высокой собственной летучести компонента, если в процессе сушки потеря массы за счет сублимации составляет более 3%;

-в случаях, специально обусловленных программой исследования;

-подготовленные образцы до испытаний хранить с закрытыми крышками в эксикаторах с осушителем.

3. Проведение испытаний.

а). Установить эксикаторы с растворами на стеллажах.

б). Достать из эксикатора с осушителем и установить на лотке образцы.

в). Эксикатор с заданной влажностью установить на рабочем столе, открыть крышку и поочередно перенести с лотка на подставку требуемое количество образцов. Бюксы установить симметрично центру эксикатора. Открыть крышки бюксов и разместить их на подставке рядом с бюксами. Закрыть

крышку эксикатора. Записать в журнал дату и время начала испытаний, установить эксикатор на стеллаж.

г). Выдержать образцы в эксикаторе с заданной влажностью в течение 24±2 часов.

д). Открыть эксикатор, закрыть бюксы крышками, перенести их на лоток, закрыть эксикатор крышкой.

e). Измерить массу образцов на аналитических весах и результат записать в журнал. Отметить в журнале дату измерения.

ж). Образцы вновь установить в эксикаторы, как указано выше в п. "в".

3). Испытания продолжать в течение заданного времени, но не менее 72 часов, измерение массы образцов повторять через 24 ± 2 часа,, а. в последующие 7 суток допускается увеличение интервала между последовательными измерениями до 48 ± 2 часов. При длительных испытаниях (более 10 суток) допускается после первых 7 суток выдержки увеличение интервала между измерениями до 120 ± 24 час.

и). Время окончания испытаний окончательно определяется по результатам обработки экспериментальных данных. Нецелесообразно продолжать испытания, если выявлено существенное (более 5%) улетучивания исходного компонента за счет сублимации.

к). В течение всего срока испытаний в помещении, где установлены эксикаторы, необходимо производить запись температуры термографом.

л). После окончания выдержки образцы высушить до постоянной массы, за исключением случаев, предусмотренных в п.2.4. Сушку производить тем же способом, что и перед увлажнением.

4. Обработка результатов.

Экспериментальные данные заносить в журнал по установленной форме. Обработку экспериментальных данных производить следующим образом:

Вычислить изменение массы образца за данное время испытаний.
Вычисления производить по формулам: для участка предварительной сушки,
г:

где A_{с.п} - изменение массы образца в процессе предварительной сушки, г; M_{с.п.} - масса образца в данный момент сушки, г.; M_{исх} - масса образца перед началом сушки, г.

Для участка увлажнения

$$A_y = M_y - M_1$$
,

где A_y - изменение массы образца при увлажнении, г; М₁- масса образца до начала увлажнения, г; М_y-масса образца в данный момент увлажнения, г.

Для участка окончательной сушки

$$A_{c.o.} = M_{c.o.} - M_1,$$

где A_{с.о}- изменение массы образца в процессе окончательной сушки, г.

2).Вычислить массу испытуемого компонента исходного (М_и) и высушенного (М_о) по формулам:

 $M_{\mu} = M_{\mu ex.}$ - Б; $M_o = M_1$ - Б; M = M-Б, где Б - масса бюкса, г.

3). Вычислить относительные значения изменения массы образца по формулам:

$$B_{c.n.} = \frac{A_{c.n.} \cdot 100\%}{M_{\mu}},$$
$$B_{y} = \frac{A_{y} \cdot 100\%}{M_{o}},$$
$$B_{c.o} = \frac{A_{c.o.} \cdot 100\%}{M_{o}},$$

где В_{с.п.}-относительное изменение массы при предварительной сушке;

В_v- относительное изменение массы при увлажнении;

В_{с.о}-относительное изменение массы при окончательной сушке.

Вычисления производить для случаев с уровнем влагопоглощения до 5% с округлением искомых значений до 0,01% и для случаев с большими величинами влагопоглощения - до 0,1%.

4).Вычислить среднее значение относительного изменения как полусумму значений для параллельных образцов

$$B = \frac{B_1 + B_2}{2}, \%.$$

5). Нанести полученные средние значения В на график. Среднее значение можно брать, если частные значения отличаются от среднего не более, чем на ±10%. В случае больших расхождений кривые строить для каждого образца отдельно [141].

4.6.2.Исследование влияния легирующих элементов на стабильность и влагоемкость расплава "альба" и разработка состава оптимальных сплавов

Металлический барий применяется при исследовании плотных слоев атмосферы для создания устойчивых бариевых облаков и наблюдений за ними [133]. Однако, использование бария в чистом виде связано с целым рядом трудностей. Это прежде всего высокое воздействие бария к влаге и кислороду атмосферы. В связи с этим для указанных целей технологически удобно применение стабильных бариевых сплавов. В настоящее время промышленностью изготавливается сплав "альба", состоящий из 50-55 ат.% бария и 45-50 ат.% алюминия, который применяется в качестве геттера (газопоглотителя) в электровакуумных устройствах. Однако, главным недостатком указанного сплава является его высокая химическая активность, что связано с высоким содержанием бария в нем.

Для повышения стабильности и влагопоглотительной способности порошки сплава "альба" дополнительно легируются кремнием, магнием и титаном.

Сплавы для исследования получали в вакуумных лабораторных печах типа СНВ в атмосфере высокочистого аргона. Химический состав сплава "альба", легированного кремнием и фазовый состав сплавов приведены в таблице 4.15. При легировании сплава "альба" магнием и титаном содержание легирующих компонентов составляло 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 22,73 ат.% При этом

учитывалось то, что согласно диаграммам состояния алюминий-барийлегирующий элемент растворимость последних в расплаве "альба" не превышала 3-10 ат.%. Поэтому представлял интерес проследить влияние фазового состава на свойства расплавов, т.е. охватить исследованием как однофазные, так и двухфазные расплавы. Полученные расплавы измельчались механическим путем до крупности 100 мм, затем просеивались через сито с размером ячейки 100 мм. Подготовленные таким образом порошки подвергались испытанию на стабильность и влагоемкость.

Исследование стабильности расплавов проводили на установке, принцип работы которой описан выше. Стабильность расплавов оценивалась по количеству выделившегося водорода при взаимодействии сплава с водой в течение времени. Измерения проводились в течение 10 минут, так как по истечению этого времени значительно замедляется взаимодействие сплава с водой. Результат исследований проведены на рисунке 4.10 и в таблице 4.15.

Для сплавов, легированных кремнием, интенсивное взаимодействие с водой происходит в течение первых 5 минут. При этом в 5-8 раз уменьшается газ выделение сплава, что свидетельствует об улучшении его стабильности при легировании кремнием (табл.4.15). С увеличением содержания кремния в расплаве "альба" значительно уменьшается его газ выделение. При этом наиболее интенсивное уменьшение газ выделения происходит в расплавах, содержащих до 3-5 ат.% кремния. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается некоторый рост газ выделений.

Поскольку легирование сплава "альба" состава интерметаллида BaAI₄ кремнием проводилось так, чтобы концентрация бария в нем оставалась неизменной, т.е. 20 ат.%, то атом кремния в основной замещался атомом образования алюминия вплоть до интерметаллида нового состава BaA1₂Si₂.[64] При этом все полученные сплавы на диаграмме состояния системы Ba-Al-Si располагаются на двухфазном разрезе BaAl₄-BaAl₂Si₂ (табл.4.15). Ввиду того, что при 500[°]С интерметаллид BaAl₄ растворяет 1-1,5 ат.% кремния, микроструктура высокой сплавов, отличающихся

стабильностью, состоят почти из твердого раствора на основе BaAl₄ и незначительных выделений эвтектики (BaAl₄+BaAl₂Si₂). Таким образом, тройные гомогенные расплавы превосходят по своей устойчивости к воздействиям воды многофазным сплавам.

Результаты исследований приведены на рисунке 4.13 и в таблице 4.15.[142]

Таблица 4.15.

Влияние кремния (фазового состава) на стабильность (мм³) интерметаллида

Содержа		мин.									
ние кремния в ВаА1 ₄ , ат.%	Фазовый состав сплавов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	BaA1 ₄	8,02	11,55	13,76	19,5	21,8	22,13	23,7	24,37	25,0	25,0
1,0	α -BaA1 ₄	2,28	1,92	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	4,49	4,49	4,49
3,0	α -BaA1 ₄ + β BT.(α - BaA1 ₄ + BaAl ₂ Si ₂)	0,64	1,18	1,92	2,57	3,21	3,21	3,21	3,85	3,85	3,85
5,0	BaA1 ₄ + \mathfrak{B} Br. (α -BaA1 ₄ + BaAl ₂ Si ₂)	0,53	0,64	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	3,21	3,21	3,21
10,0	BaA1 ₄ + \mathfrak{P} BT. (α -BaA1 ₄ + BaAl ₂ Si ₂)	1,92	2,57	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
23,73	BaAl ₂ Si ₂	1,28	1,92	1,92	2,57	2,57	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85

 $BaA1_4$

На рисунке 4.13 приведена зависимость газ выделений при взаимодействии с водой порошков расплава "альба" от концентрации магния и титана в нем. Видно, что оптимальная концентрации магния и титана в

сплаве "альба" составляет 1-3 ат.%, что находится в пределах растворимости этих элементов в интерметаллиде BaAl₄.

Порошковые расплавы также подвергались испытаниям на влагоемкость.





Последняя характеризует совокупность процессов, происходящих при контакте расплава с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги в массу порошка. Влагоемкость определяли при комнатной температуре и относительной влажности 65% по вышеописанной методике.

В таблице 4.16 и на рисунке 4.14 представлены результаты экспериментальных исследований влагоемкости расплава "альба" с добавками кремния, магния и титана. Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 ат.% кремния или магния. Повышение содержания легирующих
компонентов до 22,73 ат.% приводит к некоторому увеличению влагоемкости расплавов, но даже эти сплавы более устойчивы к действию влаги, чем исходный расплав "альба". В случае модифицирования сплава титаном наибольшей устойчивостью к действию влаги обладают сплавы, содержащие до 5% титана, а дальнейшее повышение содержания титана способствует понижению устойчивости к действию влаги.

Таблица 4.16

Легирующи й элемент	Содержание легирующег о элемента в BaAl ₄ , ат.%	Относительное изменение массы при предварительно й сушке – В _{с.п.,} %	Относительно е изменение массы при увлажнении +B _y ., %	Относительно е изменение массы при окончательно й сушке – В _{с.о.} ,%
	0,00	0,10	0,38	0,59
	1,0	0,05	0,27	0,19
Кремций	3,0	0,12	0,29	0,20
Кремний	5,0	0,04	0,16	0,09
	10,0	0,03	0,21	0,15
	22,73	0,02	0,25	0,16
	1,0	0,16	0,24	0,08
	3,0	0,03	0,19	0,09
Магний	5,0	0,02	0,26	0,18
	10,0	0,02	0,30	0,22
	22,73	0,013	0,38	0,29
	1,0	0,013	0,22	0,15
Титан	3,0	0,03	0,34	0,23
1 11 1 AH	5,0	0,02	0,26	0,12
	10,0	0,03	0,35	0,28

Влияние легирующих элементов на сушку порошков расплава "альба"[142]

Исследованием расплавов к действию влаги показано, что при сушке практически не происходит полного удаления поглощенной влаги, т.е. процесс влагопоглощения необратим. Это говорит о том, что влагопоглощение сопровождается химической реакцией. В таблице 4.17 приведены данные о количестве свободной или адсорбированной и химически связанной влаги.

В_{с.п.}-Относительное изменение массы при предварительной сушке;

В_{у.}- Относительное изменение массы при увлажнении;

В_{с.о.}- Относительное изменение массы при окончательной сушке.

Обобщая экспериментальные данные, можно отметить, что добавки кремния, магния и титана повышают стабильность и устойчивость к действию влаги порошков интерметаллида BaAl₄.



Рисунок 4.14. Зависимость влагоемкости порошков расплава "альба" от содержания кремния (а), магния (б) и титана (в):

На основании проведенных исследований были выбраны составы оптимальных алюминиево-бариевых сплавов, содержащих титан и кремний и

выпущена их опытная партия на Исфаринском предприятии «Тамохуш», Республики Таджикистан, по технологии разработанной авторами.

Таблица 4.17

Влагоемкость сплава BaAl₄, легированного кремнием,

магнием и титаном

	Содержание	Общее	Количество	Количество
Легирующий	легирующего	количество	обратимо	необратимо
элемент	элемента в	поглощенной	поглощенной	поглощенной
	BaAl ₄ , at.%	влаги, г	влаги В _{об} ., %	влаги В _{и.} ,%
	0,00	0,0084	44,45	55,95
	1,0	0,0074	43,24	56,76
Vennuu	3,0	-	46,73	53,27
кремнии	5,0	0,0043	48,84	51,16
	10,0	0,0062	43,55	56,45
	22,73	0,0067	40,30	59,70
	1,0	0,0057	84,31	15,79
	3,0	0,0047	59,57	40,43
Магний	5,0	0,0071	32,39	67,61
	10,0	0,0096	26,04	73,96
	22,73	0,0119	23,53	76,47
	1,0	0,0070	28,57	71,43
Титон	3,0	0,0084	36,90	63,10
титан	5,0	0,0075	26,65	73,35
	10,0	0,0103	20,39	79,61

4.7. Обсуждение результатов

Определены кинетические и энергетические характеристика процесса окисления промышленных силуминов марок АЛ2, АЛ9 и АЛ4, модифицированных стронцием. Показано, что при микролегировании

стронцием силуминов увеличивается истинная скорость окисления и уменьшается кажущаяся энергия активации.

Исследованием влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевых лигатур показано, что бериллий в количествах 0,005 – 0,05 мас.% эффективно уменьшает скорость окисления сплавов. Для снижения скорости окисления модифицированных стронцием силуминов предложено дополнительное их микролегирование бериллием.

Исследование влияния кремния на окисление сплавов Ba-Al проводили на сплавах квазибинарных разрезов BaAl₄-BaAl₂Si₂, BaAl₂-BaSi₂ и BaSi₂-Al. От соединения BaAl₄ к BaAl₂Si₂ с увеличением содержания кремния уменьшается скорость окисления сплавов. Сплавы, находящиеся ближе к соединению BaAl₂Si₂, являются устойчивыми к окислению и процесс окисления происходит с большими энергетическими затратами.

На разрезе BaSi₂-Al также с повышением концентрации кремния в сплавах от 20 до. 66,6 ат. % устойчивость к окислению повышается, BaSi₂ характеризуется высокой жаростойкостью И поэтому близлежащие двухфазные сплавы разреза BaSi₂+BaAl₂Si₂, содержащие 66,6 ат% и 49,93 ат.% кремния, имеют высокие значения энергии активации. Интерметаллическое соединение BaAl₂Si₂ $(T_{\pi\pi}=1040\pm10^{\circ}C)$ среды исследованных сплавов характеризуется минимальным значением скорости окисления.

Заметное интерметаллида BaAl₂Si₂, окисление также сплавов, находящихся между этим соединением и BaSi₂, происходит только при высоких температурах (начиная с 800°С). Двухфазный сплав (BaAl₂Si₂+ Al), содержащий 20 ат.% кремния, ПО скорости окисления занимает промежуточное положение между BaAl₂Si₂ и A1. До 800°С этот сплав также имеет незначительные значения скорости окисления, но после плавления эвтектики, содержащей 98 ат.% алюминия, происходит интенсивное окисление.

На разрезе BaSi₂-BaAl₂ также с увеличением кремния уменьшается скорость окисления сплавов. На этом разрезе интерметаллид переменного состава BaAlSi отличается низкими значениями скорости окисления и максимумом значения энергии активации. Сплавы данного разреза от остальных исследованных сплавов отличаются меньшей устойчивостью к окислению, потому что данный разрез лежит близко к бариевому углу.

Сплавы разреза BaAl₂-BaAl₂Si₂ до 800°С являются устойчивыми к окислению, а после плавления эвтектики скорость окисления растет.

С увеличением доли кремния скорость окисления уменьшается, сплав эвтектического состава окисляется с минимальными энергетическими затратами (151,0 кДж/моль).

Данное исследование показало, что среды, исследованных тройных сплавов, сплавы разреза BaSi₂-Al характеризуются высокими значениями энергии активации, минимальными значениями скорости окисления. Сплавы данного разреза являются двухфазными и состоят из BaSi₂ и BaAl₂Si₂. Добавки кремния во всех сплавах уменьшает скорости окисления. Это связано, с одной стороны, с меньшей химической активностью кремния по отношению к кислороду, с другой стороны, оксид кремния с оксидом бария и алюминия образует сложные химические соединения, которые, по-видимому, в свою очередь затормаживают процесс окисления. Для выявления влияния на окисление третьего легирующего компонента исследованию подвергались порошковые сплавы BaA1₄, легированные титаном до 5 мас% и магнием 10 мас %. Из полученных данных видно, что обе легирующие добавки повышают скорость окисления сплавов, снижают энергетический барьер. Видимо, это связано со структурой образующейся оксидной пленки.

Окисление расплавов системы Ba-Al-Si исследовано на сплавах разрезов BaAl₄-BaAl₂Si₂; Al-BaAl₂Si₂; BaSi₂- BaAl₂Si₂; BaSi₂- BaAl₂ и BaAl₂-BaAl₂Si₂. Исследования показывают, что окисление всех расплавов подчиняется параболическому закону. По кинетическим кривым определены значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации.

Скорость реакции окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹. Энергия активации в зависимости от состава принимает значение 43,5-191,4 кДж/моль. Окисление расплавов в начале реакции (в течение 3-20 мин) протекает интенсивно, а в дальнейшем процесс замедляется из-за появления оксидной пленки. С повышением температуры скорость окисления увеличивается. Изменение концентрации бария в сплавах неоднозначно влияет на скорость окисления, т.е. последний определяется фазовым составом сплавов, переходящих в жидкое состояние.

Так, по разрезу BaAl₄-BaAl₂Si₂ при постоянном содержании бария 20 ат.% уменьшение содержания кремния от 40 до 12 ат.% способствует снижению энергии активации процесса окисления от 148,6 до 43,5 кДж/моль и дальнейшего его роста до 208 кДж/моль, или же уменьшение концентрации бария от 33,3 ат.% до 24,4 ат.% по разрезу BaSi₂-BaAl₂Si₂ при увеличении концентрации алюминия до 27 ат.% способствует снижению энергии активации 177,5 кДж/моль до 64,4 кДж/моль. Наибольшей энергией активации обладают сплавы, соответствующие составам интерметаллических соединений BaSi₂, BaAl₂Si₂, BaAl₄ и близлежащих к ним составам.

Металлический барий применяется при исследовании плотных слоев атмосферы для создания устойчивых бариевых облаков и наблюдений за ними. Однако, использование бария в чистом виде связано с целым рядом трудностей. Это прежде всего высокое воздействие бария к влаге и кислороду атмосферы. В связи с этим для указанных целей технологически удобно применение стабильных бариевых сплавов. В настоящее время промышленностью изготавливается сплав "альба", состоящий из 50-55 ат.% бария и 45-50 ат.% алюминия, который применяется в качестве геттера (газопоглотителя) в электровакуумных устройствах. Однако, главным недостатком указанного сплава является его высокая химическая активность, что связано с высоким содержанием бария в нем.

Для повышения стабильности и влаг поглотительной способности порошки сплава "альба" дополнительно легируются кремнием, магнием и

титаном. При легировании сплава "альба" магнием и титаном содержание легирующих компонентов составляло 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 22,73 ат.% При этом учитывалось то, что согласно диаграммам состояния алюминий-барийлегирующий элемент растворимость последних в расплаве "альба" не превышала 3-10 ат.%. Поэтому представлял интерес проследить влияние фазового состава на свойства сплавов, т.е. охватить исследованием как однофазные, так и двухфазные расплавы.

Для сплавов, легированных кремнием, интенсивное взаимодействие с водой происходит в течение первых 5 минут. При этом в 5-8 раз уменьшается газ выделение сплава, что свидетельствует об улучшении его стабильности при легировании кремнием. С увеличением содержания кремния в сплаве "альба" значительно уменьшается его газ выделение. При этом наиболее интенсивное уменьшение газ выделения происходит в расплавах, содержащих до 3-5 ат.% кремния. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается некоторый рост газ выделений.

Поскольку легирование сплава "альба" состава интерметаллида BaAI₄ кремнием проводилось так, чтобы концентрация бария в нем оставалась неизменной, т.е. 20 ат.%, то атом кремния в основной замещался атомом алюминия вплоть до образования нового интерметаллида состава BaA1₂Si₂. При этом все полученные сплавы на диаграмме состояния системы Ba-Al-Si располагаются на двухфазном разрезе BaAl₄-BaAl₂Si₂. Ввиду того, что при 500^0 интерметаллид BaAl₄ растворяет 1-1,5 ат.% кремния, микроструктура сплавов, отличающихся высокой стабильностью, состоят почти из твердого раствора на основе BaAl₄ и незначительных выделений эвтектики (BaAl₄+BaAl₂Si₂). Таким образом, тройные гомогенные расплавы превосходят по своей устойчивости к воздействиям воды многофазным сплавам.

Из полученные результатов видно, что оптимальная концентрации магния и титана в сплаве "альба" составляет 1-3 ат.%, что находится в пределах растворимости этих элементов в интерметаллиде BaAl₄.

Порошковые расплавы также подвергались испытаниям на влагоемкость. Последняя характеризует совокупность процессов, происходящих при контакте расплава с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги в массу порошка. Влагоемкость определяли при комнатной температуре и относительной влажности 65% по вышеописанной методике.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 ат.% кремния или магния. Повышение содержания легирующих компонентов до 22,73 ат.% приводит к некоторому увеличению влагоемкости расплавов, но даже эти сплавы более устойчивы к действию влаги, чем исходный сплав "альба". В сплава случае модифицирования титаном наибольшей устойчивостью к действию влаги обладают сплавы, содержащие до 5% титана, а дальнейшее повышение содержания титана способствует понижению устойчивости к действию влаги. Исследованием расплавов к действию влаги показано, что при сушке практически не происходит полного удаления поглощенной влаги, т.е. процесс влагопоглощения необратим. Это говорит о том, что влагопоглощение сопровождается химической реакцией.

Обобщая экспериментальные данные, можно отметить, что добавки кремния, магния и титана повышают стабильность и устойчивость к действию влаги порошков интерметаллида BaAl₄.

На основании проведенных исследований были выбраны составы оптимальных алюминиево-бариевых сплавов, содержащих титан и кремний и выпущена их опытная партия на Исфаринском предприятии «Тамохуш», Республики Таджикистан, по технологии, разработанной авторами.

ГЛАВА 5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ ИЗМИНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ

5.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

Сферы использования алюминиевых сплавов неуклонно расширяется. В последнее время их используют в качестве теплоносителей. Однако имею шейся сведения о теплофизических свойствах алюминиевых сплавов недостаточны, чтобы выявит общие закономерности их изменения в зависимости от различных факторов. В силу многофакторности режима «нагрева» [141] авторы [142] предлагают проведение экспериментов в режиме «охлаждения», так как данный способ технически является более удобным.

Схема установки использованной в рамках данной работы приведена на рисунке 5.1. Важной части установки является С-калориметр с тепломером и адиабатической оболочкой [62]. Основными узлами установки являются смещающая как по вертикали так и по горизонтали электропечь (3) установленная на стойке (6).

Установка, применяемая для измерения теплоёмкости твёрдых тел, состоит из следующих узлов: на стойке (6) установлена электропечь (3), вертикальном которая может перемещаться В или горизонтальном направлениях. Исследуемые (4) и эталонные образцы (5) также смещаются по двум направлениям. Образец и эталон представляют цилиндры одинакового размера (3,0 см х 1,6 см). Цилиндры с одного конца имеют высверленные каналы, где вставляются термопары. Провода термопары соединены с цифровыми термометрами «Digital Multi meter DI9208L» (7,8,9). Электропечь (3) запускается лабораторным трансформатором (1) с терморегулятором (2). За фиксируя значения начальной температуры образец и эталон помещаем в печь и нагреваем до заданной температуры.



Рисунок 5.1.- Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»:1 - автотрансформатор; 2 - терморегулятор; 3 - электропечь; 4 - исследуемый образец; 5 – эталон; 6 - стопка электропечи; 7 - цифровой термометр измеряемого образца; 8 - цифровой термометр общего назначения; 9 - цифровой термометр эталона; 10 - регистрационный прибор.

После выемки образца и эталона из печи наблюдаем за снижение температуры. Изменения температуры через определенный интервал времени (5сек.) автоматически фиксируется на компьютере.

Основным методом для определения термодинамических характеристик веществ является измерение их теплоёмкости в различных интервалах изменения температур. Погрешность измерения не превышает 5%.

При расчётах удельной теплоёмкости образцов использовали закон охлаждения Ньютона-Рихмана, сущность которого заключается в том, что любое тело обладающий температуру выше температуры среды охлаждая, отдает своё тепло. При этом на процесс охлаждения влияет теплоемкость самого тела и его коэффициент теплоотдачи.

Проведя сравнительный анализ кривых охлаждения эталонного образца, теплоёмкость который известно и исследуемого образца можно вычислит теплоемкость последнего.

Количество тепла δQ , теряемое нагретым телом, с массой *m*, при охлаждении на dT °C, можно рассчитать по формуле:

$$\partial Q = C_p^0 m dT , \qquad (5.1)$$

где С⁰_p– удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

При условии, что потери тепла протекает на поверхности тела в определенный промежуток времени ($d\tau$) тогда необходимо учитывать и плошадь поверхности тела (S), и разности значений температур исследуемого обрзца (T) и окружающей среды (T₀):

$$\delta Q_s = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau .$$
(5.2)

Данное уравнение является приблизительным так как при изменения температуры на 1К значение коэффициента теплоотдачи (α) может и не быт постоянной.

Рассматривая тепловой поток как векторную величину, следует иметь в виду, что по отношению к поверхности, через которого определенное количества теплоты при конкретных температурах проходит за единицу времени она перпендикулярно.

Значение теплового потока можно определять различными факторами: температурой и материалом теплоносителя, температурой напора, видом конвекции и режимом протекания, направлением обтекания, геометрией тела и состоянием его поверхности. Таким образом, можно констатировать, что теплоотдача определяется экспериментально.

В случае одинакового тепловыделения с поверхности процесс описывается уравнением:

$$\delta Q = \delta Q_{S} \operatorname{H} C_{p}^{0} m dT = -\alpha (T - T_{0}) \cdot S d\tau \quad .$$

$$(5.3)$$

Преобразования 5.3 дает следующее:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha (T - T_0)S$$
(5.4)

При условии, что C_p^0 , α , T и T_0 в небольших интервалах температуры не зависит от точек координат поверхности образца температура которой равно

температуре среды уравнение 5.4 для двух образцов записывается так:

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$$

$$(5.5)$$

В случае применения данного уравнения при условии служение одного образца эталоном, одинаковых размеров ($S_1=S_2$) и состояние поверхности образцов, равные значения коэффициентов теплоотдачи ($\alpha_1 = \alpha_2$), то уравнение приобретает следующий вид:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$$
(5.6)

По уравнению (5.6), при известных исходных данных- масса образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения измеряемого образца $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, а также удельную теплоёмкость $C_{p_1}^0$, можно рассчитать теплоёмкость вещества $C_{p_2}^0$:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2},$$
(5.7)

здесь: m₁ и m₂, массы эталона и образца соответственно;

S₁ и S₂-площадь поверхности образцов;

 α_1 и α_2- коэффициенты теплоотдачи .

Из уравнения (5.7) можно предположить, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Зависимость теплоёмкости алюминия и меди от температуры по указанному методу установлены авторами работ [142, 143], а в работах [144, 145] подтверждено успешное экспериментальное применение. Также высокая степень достоверности результатов показано авторами работ [146,147]. Авторами методом калориметрии определены значение средней удельной теплоёмкости для алюминия марки A5N в интервале температур 303 - 371K, которое составляет 826,14 Дж/кг·К, а по уравнению (5.7) - 892,4 Дж/кг·К.

В таблице 5.1 приведены сравнение значений удельной теплоёмкости алюминия марки A5N полученные разными авторами.

Сравнение значений удельной теплоемкости (Дж/кг·К) алюминия маркиА5N по данным [147,148]

	Данные для алюминия марки A5N						
Т, К	по [86]	по [87]					
300	854.62	985					
400	949.48	1020					
500	1044.58	1085					
600	1132.48	1140					
700	1205.74	-					
800	1256.92	-					

В рамках данной работы использовали алюминий марки А7 и кремний кристаллический (ГОСТ 11069-2001). Синтез сплавов осуществлялось в печи СШОЛ при нагревании до температур 750- 850°С.

Также была использована алюминиевая лигатура с кремнием (10,0 мас.% кремния), барием BaM1, стронцием марки CтM1 и с кальцием марки KaM1. С учетом активности ЩЗМ лигатуры получены с использованием вакуумной системы. Геометрически отлитые образцы представляли стержень длиной 30 мм и диаметром 16 мм. Анализ на соответствия химического состава заданных и полученных сплавов проводилась выборочно.

5.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9

Изучение термодинамических характеристик и зависимости теплоёмкости от температуры сплава АК9 проводили методом описанным в разделе 5.1 с учетом данных работ [57,148-161].

Полученные температурные зависимости образцов от времени их охлаждения, приведенные на рисунке 5.2 описываются так:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right].$$
 (5.8)



Рисунок 5.2 - Зависимость температуры образцов (Т) эталона и сплава АК9 от времени охлаждения

Дифференцируя уравнения (5.8) по *т*, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов .

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]$$
(5.9)

Данное уравнение использовалось для расчёта скорости охлаждения сплавов по методике, описанное в работах [169,163]. Обработка данных позволили получить уравнение зависимости удельной теплоемкости от температуры для сплава АК9 при температурах 293-800 К и эталона графический вид которого приведены на рисунке 5.3.

Изучена зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплавов АК9 и эталона (рис.5.4) в интервале температур 300-800 К при учете скорости охлаждения, уравнения которого имеет вид:

$$C_{p}^{0.4K9} = -1.0660 + 0.0107 T - 1.7047 \cdot 10^{-5} T^{2} + 9.7815 \cdot 10^{-9} T^{3} \quad (\mathbb{R}^{2} = 0.9948).$$
(5.10)



Рисунок 5.3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК9 и эталона

Рисунок 5.4 – Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК9 и эталона.

Используя значений скорости охлаждения и теплоёмкости сплава АК9 и эталона рассчитали коэффициент теплоотдачи по уравнению:

$$\alpha = \frac{Cm\frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \qquad (5.11)$$

здесь: *т* - масса образца;

S - площадь поверхности образца;

Т₀ – температура окружающей среды;

Т – температура образца.

Графическая зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК9 от температуры приведены на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 - Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры сплава АК9 и эталона: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (5.10) [147, 148].

Для расчётов зависимости изменения термодинамических характеристик (энтропия, энтальпия и энергия Гиббса) от температуры применяли интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_{0}) = a(T - T_{0}) + \frac{b}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{c}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) + \frac{d}{4}(T^{4} - T_{0}^{4}),$$
(5.12)

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_{0}) = a \ln \frac{T}{T_{0}} + b(T - T_{0}) + \frac{c}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{d}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}),$$
(5.13)

$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0)$$
(5.14)

Зависимости изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса от температуры для сплава АК9, рассчитанные по уравнениям (5.12)-(5.14), приведены на рисунках 5.6-5.8.



Рисунок 5.6 - Температурная зависимость изменения энтальпии алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].



Рисунок 5.7 - Температурная зависимость изменения энтропии для алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].



Рисунок 5.8 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].

Как видно из рисунков 5.4-5.8 с ростом температуры коэффициент теплоотдачи, удельная теплоёмкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергии Гиббса плавно уменьшается [121].

Полученные значение теплофизических и термодинамических свойств по вышеприведённым уравнениям имеют точность R²_{корр.} = 0.999 [121].

5.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с кальцием

По методике, приведённой в разделе 5.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием, от времени, которые представлены на рисунках 5.9-5.15 и в таблицах 5.2-5.6.

Также изучена зависимость скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава АК9 с кальцием (рис. 5.10).

Для образцов алюминиевого сплава АК9 скорость их охлаждения была рассчитана, согласно уравнению (5.9). Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 из уравнения (5.11), которые приведены в таблице 5.2.

Для сплава АК9 с кальцием были вычислены значения удельной теплоёмкости с использованием значений скоростей охлаждения данного сплава, согласно уравнению (5.9).

С применением программы SigmaPlot и уравнения (5.9) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (5.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9 и сплавов, с кальцием, значения коэффициентов в уравнении (5.15) представлены в таблице 5.3. [161,164].

$$C^{0}{}_{P} = a + bT + cT^{2} + dT^{3}.$$
(5.15)

Вычисленные значения С⁰_рдля образцов из сплава АК9, с кальцием, через 100 К представлены в таблице 5.4 и на рисунке 5.11.



Рисунок 5.9 - Кривые зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием, от времени охлаждения[164].



Рисунок 5.10. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием [161,164].

Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении(5.9) для алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и эталона

Содержание кальция в сплаве АК9, мас%	T ₁ -T ₀ , K	$ au_{1,c}$	T ₂ -T ₀ , K	$ au_{2,}$ c	$(T_1-T_0)/\tau_1, K/c$	$(T_2-T_0)/ au_2, K/c$	Т ₀ , К
Эталон (Си марки МОО)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
(1) +0.1	305.90	147.95	356.59	524.93	2.07	0.68	293.95
(1)+0.3	305.00	153.63	345.70	543.60	1.99	0.64	294.52
(1)+0.5	306.53	152.87	347.43	540.89	2.01	0.64	295.99
(1)+1.0	295.38	150.91	332.50	510.49	1.96	0.65	294.62

Таблица 5.3

Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* в уравнении (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 с кальцием.

Содержание	а	h	C	d	Коэффициент
кальция в сплаве	а, П / IC	$\Pi_{\rm er} / = \Gamma^2$	$\Pi_{\rm ex}/_{\rm ex} = \Gamma^3$	$\Pi_{\rm eff} = \mathbf{I} \mathbf{C}^4$	корреляции
АК9, мас%	Дж∕кг∙к	Дж/кг•к	Дж/кг•К	Дж/кг•к	R, %
Эталон	0 3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
(Си марки М00)	0.3243	2.75 10	-2.87 10	1.42 10	1,00
Сплав АК9 (1)	-1.066	$1.07 \cdot 10^{-2}$	-1.70.10-5	9.78·10 ⁻⁹	0.9948
(1) +0.01	-0.9692	$1.01 \cdot 10^{-2}$	-1.57.10-5	8.82·10 ⁻⁹	0.9947
(1) +0.1	-1.8375	$1.49 \cdot 10^{-2}$	-2.39.10-5	1.36.10-8	0.9935
(1) +0.5	-1.9241	$1.56 \cdot 10^{-2}$	-2.54.10-5	$1.48 \cdot 10^{-8}$	0.9939
(1) +1.0	0.28090	$5.07 \cdot 10^{-3}$	$-7.52 \cdot 10^{-6}$	$4.80 \cdot 10^{-9}$	0.9929



Рисунок 5.11 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава АК9, с кальцием[161,164].

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием

Содержание			Т	, К		
кальция в сплаве АК9, мас%	300	400	500	600	700	800
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060
(1) +0.01	0.8895	1.1296	1.2683	1.3583	1.4527	1.6044
(1) +0.1	0.8523	1.1759	1.3495	1.4549	1.5739	1.7885
(1) +0.5	0.8705	1.2003	1.3767	1.4883	1.6237	1.8714
(1) +1.0	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9847

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи (α, Bт/K·м²) образцов от температуры.

Полученные результаты графически представлены на рисунке 5.12 и в таблице 5.5. [161,164].



Рисунок 5.12 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием[161,164].

Таблица 5.5

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и эталона

Содержание	Т, К							
кальция в сплаве АК9, мас%	300	400	500	600	700	800		
Эталон (Си марки МОО)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205		
Сплав АК9 (1)	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170		
(1)+0.01	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170		
(1)+0.1	0.0003	0.0027	0.0059	0.0095	0.0134	0.0171		
(1)+0.5	0.0003	0.0029	0.0062	0.0105	0.0151	0.0205		
(1)+1.0	0.0003	0.0032	0.0067	0.0105	0.0150	0.0191		

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (5.12)-(5.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для алюминиевого сплава АК9, с кальцием сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 5.6 и на рисунках 5.13-5.15. [161,164]



Рисунок 5.13 - Температурная зависимость изменения энтальпии эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием[196,197].



Рисунок 5.14 - Температурная зависимость изменения энтропии эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием[161,164].

Зависимость изменения термодинамических характеристик от температуры алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и медного эталона марки МОО

	Эталон		Сплав	Сплав	Сплав	Сплав
	(Cu	Сплав				
Т. К	марки	АК9	AK9+0.03	AK9+0.1	AK9+0.3	AK9+1.0
	MOO)		% Ca	% Ca	% Ca	% Ca
		$[H^0(T)]$	<i>− Н⁰</i> (Т ₀ *)], к	Дж/кг для	сплавов	
300	0.7120	1.611316	1.640432	1.569375	1.526704	2.3195
400	39.8686	102.059	103.6749	104.5695	101.028	136.2135
500	80.1679	220.571	224.2142	231.7492	221.4144	283.9662
600	121.4193	349.4634	355.7565	372.1961	350.8629	443.5014
700	163.5173	486.921	496.0932	523.1827	486.4062	615.6225
800	206.4419	636.9977	648.3085	690.1668	633.933	804.0125
	[<i>S</i>	$S^0(T) - S^0(T)$	'*₀)]. кДж/кг	• К для спл	авов	
300	0.0024	0.005388	0.005484	0.005247	0.00536	0.0077
400	0.1154	0.292712	0.297328	0.299328	0.305711	0.391853
500	0.2058	0.556617	0.565685	0.582404	0.594561	0.721043
600	0.2816	0.791382	0.805212	0.83818	0.855796	1.011587
700	0.3473	1.003086	1.021292	1.070695	1.094594	1.276638
800	0.4055	1.203241	1.224248	1.293355	1.325947	1.527916
		$[G^0(T) - G^0]$	(T ₀)]. кДж/и	кг для спла	вов	
300	-0.0042	-0.00498	-0.00491	-0.00485	-0.08134	-0.0071
400	-6.27802	-15.0258	-15.2562	-15.1617	-21.2565	-20.5275
500	-22.7266	-57.7372	-58.6281	-59.4528	-75.8658	-76.5553
600	-47.5615	-125.366	-127.371	-130.712	-162.614	-163.451
700	-79.5877	-215.239	-218.811	-226.304	-279.81	-278.024
800	-117.957	-325.595	-331.09	-344.517	-426.824	-418.32



Рисунок 5.15 - Изменения энергии Гиббса, эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием, от температуры.

Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки кальция к сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость [161,164].

5.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 со стронцием

По методике, приведённой в разделе 5.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, со стронцием, от времени, которые приводятся на рисунке 5.16.

Для алюминиевого сплава АК9 со стронцием и эталона скорости охлаждения образцов рассчитаны по уравнению (5.9) (рисунок 5.17).

Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 из уравнения (5.11), которые приведены в таблице 5.7.

Для определения зависимости удельной теплоёмкости от температуры и добавок стронция в сплаве АК9 использовано уравнение (5.9). Графическое

изображение удельной теплоемкости сплавов показано на рисунке 5.18 и в таблице 5.8.



Рисунок 5.16 - Временная зависимость температуры охлаждения эталона и образцов из алюминиевого сплава АК9, со стронцием[161-166].

Таблица 5.7

Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении (5.9) для алюминиевого сплава АК9 со стронцием

Содержание стронция в сплаве АК9, мас%	ΔT ₁ ,K	τ ₁ , c	ΔT ₂ , K	τ ₂ , c	$\Delta T_1/\tau_1,$ K/c	$\Delta T_2/\tau_2,$ K/c	ΔT ₀ ,K
Эталон Си							
марки МОО	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
Сплав							
AK9+0.01	233.07	142.64	338.96	523.07	1.63	0.65	310.51
Сплав АК9+0.1	231.00	143.92	335.94	527.79	1.60	0.64	307.74
Сплав АК9+0.5	231.20	143.79	336.24	527.31	1.61	0.64	308.01
Сплав АК9+1.0	231.42	133.37	315.28	492.54	1.74	0.64	295.09



Рисунок 5.17 - Зависимости скоростей охлаждения алюминиевого сплава АК9, со стронцием, и эталона от температуры[161-166].

Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К) алюминиевого сплава АК9 со стронцием в зависимости от температуры

Содержание			T	, К		
стронция в сплаве АК9, мас%	300	400	500	600	700	800
Эталон Си марки МОО	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060
Сплав АК9+0.01	0.8784	1.1887	1.4396	1.6533	1.8522	2.0589
Сплав АК9+0.1	0.8938	1.2097	1.4649	1.6824	1.8849	2.0952
Сплав АК9+0.5	0.9477	1.2733	1.5234	1.7291	1.9217	2.1325
Сплав АК9+1.0	1.3051	1.5850	1.8048	1.9761	2.1103	2.2192

С применением программы Sigma Plot, обрабатывая кривые рисунка 5.18, получены нижеследующие коэффициенты уравнения (5.15), описывающею температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава

АК9 и сплавов, со стронцием, которые подчиняются уравнению (5.16) и представлены в таблице 5.9. [161-166].



Рисунок 5.18 - Зависимости удельных теплоёмкостей алюминиевого сплава АК9, со стронцием, и эталона от температуры [161-166].

Таблица 5.9

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 со стронцием

Содержание стронция в сплаве АК9, мас%	а, Дж/кг•К	b, Дж/кг∙К ²	с, Дж/кг∙К ³	d, Дж/кг∙К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Си марки МОО)	0.3245	2.75.10-4	-2.87·10 ⁻⁷	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АК9	-1.066	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$-1.70 \cdot 10^{-5}$	9.78·10 ⁻⁹	0.9948
Сплав АК9+0.01	-0.634	$6.94 \cdot 10^{-3}$	$-7.46 \cdot 10^{-5}$	$3.73 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.1	-0.6455	$7.07 \cdot 10^{-3}$	-7.59.10-6	$3.80 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.5	-0.7948	$8.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.00 \cdot 10^{-5}$	5.21.10-9	0.9986
Сплав АК9+1.0	-0.01140	$5.81 \cdot 10^{-3}$	$-5.32 \cdot 10^{-6}$	$1.93 \cdot 10^{-9}$	0.9994

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи (α, BT/K·м²) образцов от температуры (по уравнению 5.13). Полученные результаты графически представлены на рисунке 5.19 и в таблице 5.10. [161-166].



Рисунок 5.19 - Зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АК9, со стронцием от температуры[196-199].

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (5.12)-(5.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для алюминиевого сплава АК9 со стронцием, сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 5.11 и на рисунках 5.20-5.22. [161-166].

Зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для алюминиевого сплава АК9, со стронцием

Содержание		Т, К						
стронция в								
алюминиего	300	400	500	600	700	800		
сплаве АК9,	500	-100	500	000	700	000		
мас.%								
Эталон (Си	0.0003	0.0019	0 0049	0.0095	0.0152	0.0205		
марки М00)	0.0000	0.0017	0.0017	0.0072	0.0152	0.0200		
AK9	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170		
+ 0.01 Sr	0.0003	0.0026	0.0061	0.0107	0.0157	0.0207		
+ 0.1 Sr	0.0003	0.0028	0.0066	0.0117	0.0171	0.0225		
+ 0.5 Sr	0.0003	0.0029	0.0068	0.0119	0.0175	0.0230		
+ 1.0 Sr	0.0003	0.0037	0.0084	0.0138	0.0192	0.0238		



Рисунок 5.20 - Зависимости изменения энтальпии для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры[161-166].



Рисунок 5.21 - Зависимости изменения энтропии для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры[161-166].



Рисунок 5.22 - Зависимости изменения энергии Гиббса для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры.

Зависимости изменения термодинамических характеристик алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры

	Эталон	C A1(0	Сплав	Сплав	Сплав	Сплав			
Т, К	(Си марки Сплав АК9 М00)		$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		AK9+0.5 % Sr	AK9+1.0 % Sr			
-	[H ⁰	/0 01							
300	0.7120	1.6113	1.6191	1.6476	1.7469	2.4088			
400	39.8686	102.059 105.5652 107.4246 113.5596		147.4476					
500	80.1679	220.571 237.3842 241.5661 253.8944		317.3612					
600	121.4193	349.4634	392.2424	399.1525	416.7571	506.7056			
700	163.5173	486.921	567.5467	577.5460	599.2766	711.1928			
800	206.4419	636.9977	762.9444	776.3905	801.7057	927.6908			
[S ⁰ (T) — S ⁰ (T ₀ [*])], кДж/кг · К для сплавов									
300	0.0024	0.0053	0.0054	0.0055	0.0058	0.0081			
400	0.1154	0.2927	0.3023	0.3076	0.3253	0.4234			
500	0.2058	0.5566	0.5954	.5954 0.6059 0.6374		0.8016			
600	0.2816	0.7913	0.8772	0.8926	0.9337	1.1464			
700	0.3473	1.0030	1.1470	1.1672	1.2147	1.4613			
800	0.4055	1.2032	1.4076	1.4324	1.4847	1.7502			
[$G^0(T) - G^0(\mathrm{T}^*_0)$], кДж/кг для сплавов									
300	-0.0042	-0.0050	-0.0050	-0.0051	-0.0054	-0.0075			
400	-6.27802	-15.0258	-15.3581	-15.6286	-16.5449	-21.9022			
500	-22.7266	-57.7372	-60.3228	-61.3853	-64.7920	-83.4460			
600	-47.5615			-	-				
		-125.3660	-134.0553	136.4168	143.4857	-181.1084			
700	-79.5877			-	-				
		-215.2393	-235.3550	239.5011	251.0224	-311.7244			
800	-117.957			-	-				
		-325.5952	-363.1464	369.5441	386.0600	-472.5031			

Таким образом, проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки стронция к алюминиевого сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость[165-167].

5.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с барием

Полученные в результате экспериментов кривые охлаждения для образцов алюминиевого сплава АК9, с барием, от времени представлены на рисунке 5.23.

В таблице 5.12 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 для исследованных сплавов в уравнении (5.9).

Графический вид скорости охлаждения образцов из сплавов представлен на рисунке 5.24.



Рисунок 5.23 – Температурная зависимость образцов из алюминиевого сплава АК9 с барием от времени охлаждения[164,165,167].



Рисунок 5.24 - Зависимость температуры и скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].

Удельную теплоёмкость сплава АК9 с барием определяли при температурах от 300 до 800 К по теплоёмкости эталона и скорости охлаждения образцов. Зависимости удельных теплоёмкостей от температуры алюминиевого сплавов АК9 с барием представлены на рисунке 5.25 и в таблице 5.13.



Рисунок 5.25 - Зависимость температуры и удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9, модифицированного барием [164,165,167].

Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении (5.9) для алюминиевого сплава АК9 с барием

Содержание Ва в алюминиевого сплаве АК9, мас%	$\Delta T_1, K$	τ ₁ , c	ΔT ₂ , K	τ ₂ , c	ΔT ₁ /τ ₁ , K/c	$\Delta T_2/\tau_2,$ K/c	ΔT ₀ , K
Эталон (Си							
марки МОО)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
Сплав							
АК9+0.01	204.53	151.82	358.05	546.48	1.35	0.66	294.52
Сплав АК9+0.1	196.65	151.82	344.26	546.48	1.30	0.63	293.70
Сплав АК9+0.5	200.34	155.73	331.58	559.03	1.29	0.59	292.17
Сплав АК9+1.0	200.34	155.73	331.58	559.03	1.29	0.59	293.51

Таблица 5.13

Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АК9 с барием в зависимости от температуры

Содержание бария в	Т, К						
алюминиевого сплаве АК9, мас%	300	400	500	600	700	800	
Эталон (Си марки МОО)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060	
Сплав АК9+0.01	0.8482	1.1903	1.4950	1.7803	2.0642	2.3647	
Сплав АК9+0.1	0.8694	1.2308	1.5519	1.8532	2.1556	2.4796	
Сплав АК9+0.5	0.9158	1.3351	1.6856	2.0069	2.3389	2.7214	
Сплав АК9+1.0	0.9562	1.3996	1.7714	2.1130	2.4661	2.8723	

С применением программы SigmaPlot и уравнения (5.7) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (5.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9 и сплавов,с барием, значения коэффициентов в уравнении (5.15) представлены в таблице 5.14. [197,198,200].

Таблица 5.14

Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* по уравнению (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 с барием

Содержание бария					Коэффиц иент
в алюминиевого	а,	<i>b</i> ,	С,	d,	корреляц
сплаве АК9, мас%					ии
					R^2 , %
Эталон (Си марки	0 3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
MOO)	0.3213	2.75 10	2.07 10	1.12 10	1.00
Сплав АК9	-1.066	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$-1.70 \cdot 10^{-5}$	$9.78 \cdot 10^{-9}$	0.9948
Сплав АК9+0.01	-0.5825	$6.14 \cdot 10^{-3}$	$-5.47 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.1	-0.6644	$6.65 \cdot 10^{-3}$	$-6.16 \cdot 10^{-6}$	$3.45 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.5	-1.1532	$9.72 \cdot 10^{-3}$	-1.14.10-5	6.63·10 ⁻⁹	0.9984
Сплав АК9+1.0	-1.2199	$1.02 \cdot 10^{-2}$	-1.19·10 ⁻⁵	6.93·10 ⁻⁹	0.9984

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи (α, BT/K·м²) образцов алюминиевого сплава AK9, с барием. от температуры.

Результаты расчёта для образцов алюминиевого сплава АК9 с барием приводятся в таблице 5.15 и на рисунке 5.26 [164,165,167].
Зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для алюминиевого сплава АК9 с барием

Содержание		Т, К						
бария в сплаве АК9, мас%	300	400	500	600	700	800		
Эталон (Си марки МОО)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205		
Сплав АК9	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170		
Сплав АК9+0.01	0.0003	0.0026	0.0060	0.0105	0.0161	0.0221		
Сплав АК9+0.1	0.0003	0.0028	0.0065	0.0117	0.0180	0.0237		
Сплав АК9+0.5	0.0003	0.0029	0.0067	0.0118	0.0182	0.0250		
Сплав АК9+1,0	0.0003	0.0029	0.0067	0.0118	0.0182	0.0240		



Рисунок 5.26 - Коэффициент теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (5.12)-(5.14). Результаты расчетов представлены на рисунках 5.27-5.29 и в таблице 5.16.



Рисунок 5.27- Температурная зависимость изменения энтальпии алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].



Рисунок 5.28 - Температурная зависимость изменения для энтропии алюминиевого сплава АК9 с барием[197,198,200].



Рисунок 5.29 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АК9 с барием [164,165,167].

Зависимость энтропии алюминиевого сплава АК9 с барием от температуры, согласно уравнению (5.13), приведена на рисунке 5.28 и через 100 К в таблице 5.16 [164,165,167].

Отмечается, что значения энтропии увеличиваются при увеличении температуры процесса и увеличении в алюминиевого сплаве АК9 концентрации бария.

Изучена зависимость энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АК9, с барием, результаты исследования приводятся на рисунке 5.29 с интервалом 100 К и в таблице 5.16[164,165,167].

Таким образом, при повышении температуры величины энергии Гиббса снижаются

Температурная зависимость изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, с барием

Т, К	Эталон (Си марки M00)	Сплав АК9	Сплав АК9+0.01% Ва	Сплав АК9+0.1 % Ва	Сплав АК9+0.5% Ва	Сплав АК9+1.0% Ва		
	[H ⁰ (T) — H ⁰ (T ₀ [*])], кДж/кг для сплавов							
300	0.7120	0.7120 1.6113 1.5629 1.6016 1.6862						
400	39.8686	102.059	103.8746	107.0321	114.9725	120.3226		
500	80.1679	220.571	238.3762	246.4150	266.4142	279.2952		
600	121.4193	349.4634	402.2279	416.7454	451.1125	473.5893		
700	163.5173	486.921	594.3896	617.0883	668.1462	702.2739		
800	206.4419	636.9977	815.6212	848.5787	920.5725	968.5760		
[S ⁰ (T) — S ⁰ (T ₀ [*])], кДж/кг · К для сплавов								
300	0.0024	0.0053	0.0052	0.0054	0.0056	0.0059		
400	0.1154	0.2927	0.2972	0.3062	0.3287	0.3439		
500	0.2058	0.5566	0.5961	0.6159	0.6651	0.6971		
600	0.2816	0.7913	0.8940	0.9256	1.0010	1.0504		
700	0.3473	1.0030	1.1897	1.2338	1.3349	1.4022		
800	0.4055	1.2032	1.4846	1.5424	1.6714	1.7572		
	l	$[G^0(T) - G^0$	(Т ₀)], кДж/кг	для сплаво	ЭВ			
300	-0.0042	-0.0050	-0.0048	-0.0050	-0.0052	-0.0054		
400	-6.27802	-15.0258	-15.0058	-15.4357	-16.4888	-17.2427		
500	-22.7266	-57.7372	-59.6587	-61.5164	-66.1528	-69.2600		
600	-47.5615	-125.3660	-134.1826	-138.601	-149.4820	-156.6545		
700	-79.5877	-215.2393	-238.3828	-246.579	-266.2798	-279.2857		
800	-117.957	-325.5952	-372.0929	-385.375	-416.5442	-437.2024		

5.6. Кинетика окисления литейного алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твёрдом состоянии

При изучении кинетики окисления алюминиевого сплава АК9 нами модифицирующая добавка — кальций варьировалась в следующих количествах: 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 мас%. Результаты изучения кинетических и энергетических параметров при окислении полученных указанных сплавов приводятся в таблицах 5.17 и 5.18, а также графически на рисунках 5.30-5.36. [167].

При окислении сплава алюминия марки АК9 определено, что на начальных стадиях окисления происходит очень быстро (то есть удельная масса исследуемых образцов увеличивается), что подтверждается расположением кинетических кривых на рисунке 5.30. Как видно из рисунка 5.30а, в зависимости от температуры, для исследуемого сплава АК9 скорость его окисления составляет от 2.45·10⁻⁴ до 3.00·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Энергию активации для исследуемого сплава вычисляли по тангенсу угла наклона зависимости {gK-1/T, которая составила 124.5 кДж/моль (таблица 5.17) [167].

Окисление твёрдого сплава АК9, с содержанием кальция 0.01 мас% проводили при температурах 723, 773 и 823 К. Результаты исследования приводятся на рисунке 5.306. Как видно по кинетическим кривым окисления, скорость окисления увеличивается незначительно в зависимости от температуры процесса и времени окисления. Однако через 20 минут после начала процесса удельная масса увеличивается и при температуре 823 К становится постоянной, составляя 15,88·10⁻⁴ кг/м². Как видно из таблицы 5.17, для сплава АК9, модифицированного кальцием в количестве 0,01 мас%, его кажущаяся энергия активации равна 116.2 кДж/моль[167].

Модифицирование алюминиевого сплава АК9 кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% незначительно увеличивает истинную скорость окисления (рисунок 5.30a, б) и снижает значения кажущейся энергии активации, по сравнению с сплавом, модифицированным 0.01 мас% кальция. Например, для алюминиевого сплаваАК9, модифицированного кальцием с содержанием 0.01

257

мас%, при 723 и 823 К истинная скорость окисления составляет от $2.52 \cdot 10^{-4}$ до $3.14 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, а энергия активации равна 116.2 кДж/моль. Для сплава, модифицированного кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% при тех же температурах скорости окисления составляют от $2.69 \cdot 10^{-4}$ до $3.30 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и от $2.88 \cdot 10^{-4}$ до $3.48 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно, а энергии активации - 109.0 и 102.8 кДж/моль, соответственно (таблица 5.17) [167].

Таблица 5.17

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твердом состоянии[167]

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
кальция в	окисления,	окисления К·10 ⁻⁴ ,	энергия
алюминиевого	К	кг·м ⁻² ·с ⁻¹	активации,
сплаве			кДж/моль
	723	2.45	
0.0	773	2.71	124.5
	823	3.00	
	723	2.52	
0.01	773	2.84	116.2
	823	3.14	
	723	2.69	
0.1	773	3.01	109.0
	823	3.30	
	723	2.88	
0.5	773	3.18	102.8
	823	3.48	
	723	3.05	
1.0	773	3.34	96.6
	823	3.69	



Рисунок 5.30 - Кинетические кривые окисления исходного алюминиевого сплава АК9 (а) и сплава, содержащего 0,01 мас.% кальция (б).[167]



Рисунок 5.31 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в). [167].

Из кинетических кривых алюминиевых сплава АК9, модифицированного 1,0 мас% кальция (рисунок 5.31в) видно, что увеличение удельной массы образцов интенсивно отмечается в начале процесса окисления, в течение 5-10 минут, так как образованная оксидная плёнка на начальной стадии процесса окисления обладает слабыми защитными свойствами.



Рисунок 5.32 - Изохронны окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием при 723 К.[167]



Рисунок 5.33 - Изохронны окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием при 823 К.[167]



Рисунок 5.34 - Зависимость lgK от 1/Т для алюминиевого сплава АК9 (1), модифицированного кальцием, мас.%: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).[167]

Толщина оксидной плёнки плавно растёт, и после 20 минут процесс окисления сплава полностью заканчивается. Таким образом, окисление образцов сплава затормаживается с увеличением толщины оксидной плёнки, которая защищает сплав от окисления, однако при увеличении температуры скорость окисления начинает снова увеличиваться. При введении в сплав 1,0 мас% кальция, при увеличении температуры до 723 К скорость окисления равна $3.05 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, однако при 823 К скорость окисления возрастает, составляя $3.69 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Энергия активации при введении в состав сплава кальция (1,0%) равна 96.6 кДж/моль[167].

Окисляемость сплава при добавках 0,1% кальция изменяется незначительно, однако при дальнейшем увеличении концентрации в сплаве содержания кальция окисляемость сплава увеличивается (рисунки 5.32 и 5.33). Также увеличение окисления сплавов в зависимости от роста содержания кальция в сплаве подтверждается зависимостью ℓ gK-1/T для указанного сплава (рисунок 5.34) [167].

261



Рисунок 5.35 - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 (а) с 0.01 мас.% (б) кальцием [167].



Рисунок 5.36 - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, мас%: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в) [167].

Проведена обработка квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости (g/s)²-т (рисунки 5.35 и 5.36) для алюминиевого сплава АК9 с содержанием кальция от 0.01 до 1.0 мас%. Отмечается, что окисление сплавов носит гиперболический характер.

Таблица 5.18

Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твёрдом состоянии [167]

Содержание кальция в сплаве АК9, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R %		
0.0	723 773 823	$y = 1E-0.5x^{4} + 0.000x^{3} - 0.052x^{2} + 1.263x$ $y = 0.000x^{3} - 0.051x^{2} + 1.353x$ $y = 0.001x^{3} - 0.061x^{2} + 1.540x$	0,988 0,996 0,989		
0.01	723 773 823	$y = 0,000x^{3} - 0,036x^{2} + 1,071x$ $y = 0,000x^{3} - 0,035x^{2} + 1,170x$ $y = 0,000x^{3} - 0,037x^{2} + 1,268x$	0,994 0,996 0,998		
0.1	723 773 823	3 $y = 0,000x^3 - 0,026x^2 + 0,946x$ 3 $y = 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,104x$ 3 $y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,252x$			
0.5	723 773 823	23 $y = 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,299x$ 73 $y = 0,000x^3 - 0,055x^2 + 1,537x$ 23 $y = 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,598x$			
1.0	723 773 823	$y = 0,001x^{3} - 0,060x^{2} + 1,499x$ $y = 0,001x^{3} - 0,063x^{2} + 1,664x$ $y = 0,001x^{3} - 0,068x^{2} + 1,834x$	0,990 0,992 0,997		

5.7. Окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием

При исследовании процесса окисления алюминиевого сплава, количество стронция составляло от 0,1 до 1,0 мас.%. Полученные результаты исследования приведены в таблицах 5.19 и 5.20, а также на рисунках 5.37- 5.43.

Таблица 5.19

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием в твердом состоянии

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
стронция в	окисления,	окисления К·10 ⁻⁴ ,	энергия
алюминиевом	К	кг·м ⁻² ·с ⁻¹	активации,
сплаве, мас.%			кДж/моль
	723	2.45	
0.0	773	2.71	124.5
	823	3.00	
	723	2.70	
0.01	773	2.96	110.3
	823	3.22	
	723	2.83	
0.1	773	3.10	100.7
	823	3.35	
	723	2.96	
0.5	773	3.24	89.4
	823	3.55	
	723	3.14	
1.0	773	3.44	78.1
	823	3.78	



Рисунок 5.37 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.%: 0.01(а); 0.1(б).



Рисунок 5.38 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.%: 0.5(a); 1.0(б)

Как видно из рисунков 5.37а и 5.376, формирования оксидной пленки для сплава АК9 с минимальным содержанием стронция (0,01 -0,1 мас.%) протекает малыми скоростями т.е. наблюдается слабое влияние как температуры так и времени. Скорость окисления составляет 2.70·10⁻⁴ и

2.83·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ с энергией активацией 110.3 и 100.7 кДж/моль соответственно (табл. 5.19).

Кривые окисления сплава АК9 с 0.5 и 1.0 мас.% стронцием (рис. 5.38а и 5.38б) характеризуются тем, что в начальном этапе имеют линейный вид с последующим замедлением, что свидетельствуют об образовании плотной оксидной пленки в конце процесса.

Увеличение концентрации стронция приводит к значительному росту скорости окисления, что сопровождается снижением кажущаяся энергии активации (табл.5.19). Зависимость LgK от обратной температуры для этой группы сплавов (рис. 5.39) доказывают указанную закономерность.



Рисунок 5.39 - Зависимость lgK от 1/Т для сплава АК9 (1), модифицированного Sr, мас.%: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0 (5).

Указанная зависимость также удостоверяется построенным изохронном окисления сплава АК9 при различных содержаниях стронция (рис. 5.40).

Построенные квадратичные кривые окисления в виде зависимости (g/s)²-т (рис. 5.42 и 5.43) для сплава АК9 с различным содержанием стронция указывают на гиперболический характер окисления сплавов.



Рисунок 5.40- Изохронны окисления сплава АК9 со стронцием при 723К (а) и 823К (б).



Рисунок 5.42 - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.%: 0.01 (а); 0.1 (б).



Рисунок 5.43 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.%: 0.5 (а); 1.0 (б).

Полиномы кривых окисления сплава АК9 со стронцием в твёрдом состоянии.

Содержание Sr в алюминиево м сплаве АК9, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
	723	$y = 0,001x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$	0,988
0.0	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$	0,989
	723	$y = 1E-0.5x^4 - 8E-05x^3 - 0.024x^2 + 0.940x$	0,999
0.01	773	$y = 2E-0.5x^4 - 0.000x^3 - 0.021x^2 + 1.059x$	0,997
	823	$y = 2E-0.5x^4 - 0.000x^3 - 0.017x^2 + 1.188x$	0,996
	723	$y = 3E-0.5x^4 - 0.001x^3 - 0.005x^2 + 0.974x$	0,995
0.1	773	$y = 4E-0.5x^4 - 0.001x^3 - 0.006x^2 + 1.158x$	0,996
	823	$y = 1E-0.5x^4 - 0.000x^3 - 0.032x^2 + 1.434x$	0,999
	723	$y = 1E-0.5x^4 - 0.000x^3 - 0.021x^2 + 0.952x$	0,995
0.5	773	$y = 3E-0.5x^4 - 0.001x^3 - 0.003x^2 + 1.010x$	0,999
	823	$y = 4E-0.5x^4 - 0.001x^3 + 0.000x^2 + 1.175x$	0,998
	723	$y = 1E-0.5x^4 - 0.008x^3 - 0.0478x^2 + 1.1757x$	0,994
1.0	773	$y = 3E-0.5x^4 - 0.003x^3 - 0.316x^2 + 1.209x$	0,995
	823	$y = 4E-0.5x^4 - 0.005x^3 + 0.0403x^2 + 1.3219x$	0,997

5.8. Окисления алюминиевого сплава АК9 с барием

в твёрдом состоянии

Добавки бария в алюминиевом сплаве АК9 для изучение их газовой коррозии составляло от 0.01 до 1.0 мас.%. Результаты исследования представлены в таблицах 5.21 и 5.22 и на рисунках 5.44-5.50.

Таблица 5.21

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 с барием в твердом состоянии

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
бария в	окисления,	окисления К·10 ⁻⁴ ,	энергия
алюминиевого	К	кг·м ⁻² ·с ⁻¹	активации,
сплаве мас.%			кДж/моль
АК9, ат.%			
	723	2.45	
0.0	773	2.71	124.5
	823	3.00	
	723	2.84	
0.01	773	3.03	101.6
	823	3.36	
	723	3.04	
0.1	773	3.24	92.0
	823	3.55	
	723	3.26	
0.5	773	3.48	80.3
	823	3.77	
	723	3.40	
1.0	773	3.59	70.9
	823	3.90	

Увеличение массы образцов наблюдается как с повышением температуры, так и продолжительностью процесса (рис. .5.44 а и 5.44 б). Для сплавов с содержанием бария более 0.5 мас.% время образования защитного слоя оксида более продолжительное, чем для сплавов с меньшими

269

концентрациями бария. Это, по-видимому, связано с составом и структурой оксидного слоя и его защитной способностью (таблица 5.20).



Рисунок 5.44 -Кривые окисления сплава АК9 с барием, мас.%: 0.01(а); 0.1(б).



Рисунок 5.45 - Кривые окисления сплава АК9 с барием, мас.%: 0.5(a); 1.0(б).

Как видно из таблицы 5.21 и рисунка 5.45 наблюдается увеличение скорости окисления и снижения энергии активации при увеличении концентрации бария в алюминиевым сплаве АК9.

В обобщённом виде изохронные окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного различными содержаниями бария в течение 10 и 20

минут приводятся на рисунке 5.46. Снижение значений энергии активации сплавов свидетельствует об увеличении скорости окисления исходного алюминиевого сплава АК9.



Рисунок 5.46 - Изохронны окисления сплава АК9 с барием при температурах 723 К(а) и 823 К(б).

Приведенная на рисунке 5.47 зависимости *lgK* от 1/Т для сплава АК9 модифицированного барием характеризуются прямыми линиями.



Рисунок 5.47 - Зависимость lgK от 1/Т для алюминиевого сплава АК9(1), модифицированного барием, мас.%: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

Построена зависимость $(g/s)^2$ - τ , (рис. 5.48, 5.49) для данных сплавов и вычислена их полиномы (табл. 5.22), согласно которого значения $n=2\div4$, свидетельствуют о гиперболическом характере окисления.

Таблица 5.22

Полиномы кривых окисления сплава АК9 с барием, в твёрдом состоянии

Содержание	Темпера-		Коэффи-
бария в	тура	Полиномы кривых окисления сплавов	циент
сплаве	окисле-		регрессии
АК9, мас.%	ния, К		R, %
	723	$y = 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$	0,988
0.0	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$	0,989
	723	$y = 3E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,008x$	0,993
0.01	773	$y = 3E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,023x^2 + 1,076x$	0,993
	823	$y = 3E - 05x^4 - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 1,005x$	0,999
	723	$y = 3E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,232x$	0,998
0.1	773	$y = 4E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,289x$	0,991
	823	$y = 4E - 05x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 1,089x$	0,999
	723	$y = 4E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,157x$	0,990
0.5	773	$y = 6E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,333x$	0,991
	823	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,484x$	0,998
	723	$y = 4E - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,151x$	0,992
1.0	773	$y = 6E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,312x$	0,993
	823	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,043x^2 + 1,516x$	0,995



Рисунок 5.48 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 с барием, мас.%: 0.01 (a); 0.1 (б).



Рисунок 5.49 - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 с барием, мас. %: 0.5 (а); 1.0 (б).

5.9. Электрохимическое поведение сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием в среде электролита NaCl

5.9.1. Материалы и методики исследования анодного поведения алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием

Не менее важным свойством алюминиевых сплавов является их коррозионная стойкость в среде жидких электролитах. В этой связи для выяснения этого параметра получили лигатуры с 10 мат. % кальция и 12 мас.% кремния. Использования лигатур позволяет, уменьшит потери металлов, а синтез осуществит при низких температурах.

Образцы для исследования представляли стержни размером 140х8мм. Кроме торцевой части которое служил как рабочей, остальное изолировали смесью из парафина(50%) и канифоля (50%). Рабочая часть обрабатывалось наждачной бумагой различной крупности зерен, полировался и обезжиривалось спиртом, а затем опускался в раствор электролита. В качестве жидкого раствора электролита использовали 3% NaCl. Температура раствора поддерживалось на уровне 20°C.

Исследования электрохимических свойств тройных сплавов проводили при различной концентрации раствора- 0.03, 0.3 и 3%. Согласно стандартам использовали установку потенциостат ПИ-50-1.1.

Основным электродом сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным платиновый.

Экспериментально полученная поляризационная кривая для сплава с кремнием и барием приведена на рисунке 5.50. Первично образцы поляризовали в положительном направлении, где значение потенциала при погружение принималась за исходное. При резком возрастании плотности тока и протекание процесса питтингообразовании (рис.5.50, кривая I) опыт считалась законченным.

Следующим этапом была поляризация образцов в обратном направлении до нулевого потенциала, в результате чего поверхность сплава подщелачивалась (рис.5.50, кривая II). Далее с поверхности электрода снимали оксидную плёнку и поляризовали образцы в катодной области (рис.5.50, кривая III). В завершении опыта образцы вновь поляризовали в положительном направлении (рис. 5.50, кривая IV). Далее по полученным

274

анодным кривым проводили определение основных электрохимических параметров.

При исследовании поведения полной поляризационной кривой были использованы такие электрохимические параметры, как:

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

Е_{рп} – потенциал ре пассивации;

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

Е¹_{по} – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

Е_{кор}- потенциал коррозии;

Е_{нп}- потенциал начала пассивации;

Е_{пп} – потенциал полной пассивации;

і_{кор} – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

ΔE_{пас} – ширина пассивной области, рассчитанная по формуле:

 $\Delta E_{\pi ac} = (E_{\pi\pi} - E^{1}_{\pi o});$

 $\Delta E_{\text{по-}}$ характеристика питингостойкости, рассчитанная по формуле:

 $\Delta E_{\Pi o} = (E_{\Pi o} - E_{cb.k.}).$

К -скорость коррозии, основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле:

 $K = i_{\kappa o p} \cdot \kappa$,

где: $\kappa = 0.335$ г/А · ч для алюминия; $i_{\kappa op}$ - ток коррозии.



Рисунок 5.50 - Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АК9, с барием, в среде электролита 3% NaCl.

5.9.2. Анодное поведение алюминиевого сплава АК9 с кальцием

Как известно, коррозия оказывает негативное влияние на металлические изделия. Коррозия металлов объясняется термодинамической неустойчивостью металлов. Поэтому для промышленного производства металлов является важным изучение свойств сплавов при введении в них добавок (модификация различных металлов для улучшения ИХ коррозионностойкой). Нами изучено коррозионное поведение сплава АК9, с кальцием. Последний подвергался модифицированию кальцием в количестве от 0.01 до 1.0 мас.% [168].

Для алюминиевого сплава АК9 с различным содержанием кальция была изучена зависимость потенциала свободной коррозии от времени процесса (рис. 5.51 и табл.5.23-5.25)

276

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-E_{св. кор}.,В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция, в среде 0.03%- ного NaCl [169,171]

Время	Содержание кальция, мас.%						
выдержки,	0	0.01	0.1	0.5	1.0		
минут							
0	0,620	0,540	0,536	0,532	0,526		
0,15	0,616	0,535	0,530	0,527	0,520		
0,2	0,613	0,532	0,527	0,524	0,517		
0,3	0,610	0,528	0,523	0,520	0,512		
0,4	0,606	0,524	0,518	0,515	0,507		
0,5	0,602	0,520	0,513	0,511	0,503		
0,6	0,598	0,515	0,509	0,506	0,498		
2	0,592	0,508	0,501	0,498	0,490		
3	0,585	0,501	0,493	0,491	0,482		
4	0,579	0,496	0,486	0,482	0,476		
5	0,573	0,488	0,479	0,474	0,468		
10	0,566	0,474	0,467	0,464	0,460		
20	0,555	0,460	0,454	0,450	0,447		
30	0,543	0,448	0,442	0,440	0,435		
40	0,528	0,440	0,436	0,434	0,422		
50	0,520	0,438	0,435	0,430	0,421		
60	0,520	0,438	0,434	0,430	0,420		

Выявлено, что при погружении в раствор электролита хлорида натрия изучаемого сплава, в первые минуты наблюдается скачок значений потенциала в область положительных значений. При модификации изучаемых сплавов различными содержаниями кальция отмечается, что потенциал коррозии стабилизируется в течение времени от 30 до 40 минут. Из таблицы 5.24 видно, что для исходного алюминиевого сплава АК9 потенциал свободной коррозии после часовой выдержки в среде 0,3% NaCl равен – 0,580 В), при введении в сплав модификатора кальция в количестве 1,0% данное значение составляет - 0.435 В.

Таблица 5.24

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-E_{св. кор}.,В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 0,3% - ного NaCl [169,171].

Время	Содержание кальция, мас.%					
выдержки,	0	0.01	0.1	0.5	1.0	
минут						
0	0,660	0,575	0,571	0,565	0,562	
0,15	0,656	0,568	0,566	0,558	0,556	
0,2	0,654	0,564	0,561	0,554	0,552	
0,3	0,651	0,557	0,554	0,547	0,545	
0,4	0,647	0,550	0,548	0,541	0,538	
0,5	0,644	0,544	0,542	0,535	0,533	
0,6	0,640	0,537	0,535	0,529	0,527	
2	0,634	0,530	0,528	0,520	0,518	
3	0,629	0,521	0,519	0,512	0,510	
4	0,623	0,512	0,510	0,504	0,500	
5	0,618	0,502	0,500	0,492	0,489	
10	0,610	0,492	0,487	0,478	0,475	
20	0,598	0,478	0,475	0,466	0,460	
30	0,588	0,466	0,460	0,452	0,449	
40	0,584	0,456	0,449	0,440	0,438	
50	0,580	0,446	0,440	0,438	0,435	
60	0,580	0,444	0,440	0,437	0,435	

Таким образом, выявлена зависимость смещения потенциала свободной коррозии в область положительных значений при модификации сплава различными содержаниями кальция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [170].

Таблица 5.25

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-E_{св. кор},В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 3% - ного NaCl [169,171].

Время выдержки,		Содерж	кание калі	ьция, мас.	%
минут	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,852	0,848	0,845	0,840
0,15	0,880	0,850	0,845	0,840	0,836
0,2	0,870	0,849	0,843	0,838	0,834
0,3	0,865	0,847	0,840	0,834	0,831
0,4	0,854	0,845	0,837	0,830	0,827
0,5	0,850	0,843	0,834	0,826	0,823
0,6	0,845	0,841	0,830	0,821	0,818
2	0,840	0,837	0,824	0,813	0,809
3	0,835	0,833	0,820	0,805	0,801
4	0,830	0,828	0,815	0,797	0,794
5	0,825	0,822	0,809	0,790	0,788
10	0,820	0,810	0,797	0,779	0,767
20	0,810	0,790	0,780	0,768	0,756
30	0,800	0,777	0,768	0,756	0,745
40	0,790	0,768	0,756	0,744	0,736
50	0,780	0,760	0,748	0,735	0,733
60	0,780	0,760	0,746	0,735	0,730



Рисунок 5.51 -Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е_{св.кор.,}В) алюминиевого сплава АК9, (1) содержащего кальций, мас.%: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1,0 (5), в среде 0,03%(а), 0,3%(б) и 3%(в) - него электролита NaCl [226]. В таблице 5.26. представлены результаты потенциодинамического исследования алюминиевого сплавов АК9,с кальцием, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АК9, с кальцием в среде электролита NaCl [169].

Среда	Содержани	Электрохимические				Скорость коррозии	
NaCl,	е кальция,	по	тенциал	ы х.с.э.,			
мас.%	мас.%	-Есв.кор.	-Е _{кор.}	-Еп.о	-Е _{рп}	$I_{\text{kop}}, A/\text{M}^2$	K·10 ⁻³ ,
							<i>г</i> /м ² ·ч
	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36
	0.01	0,438	0,985	0,350	0,460	0,010	3,35
	0.10	0,430	0,960	0,340	0,440	0,0084	2,81
	0.50	0,424	0,940	0,340	0,420	0,0075	2,51
	1.00	0,414	0,920	0,320	0,420	0,0060	2,01
	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37
	0.01	0,444	1,060	0,460	0,580	0,015	5,02
0,3	0.10	0,440	1,000	0,450	0,560	0,011	3,68
	0.50	0,437	0,982	0,420	0,550	0,009	3,02
	1.00	0,430	0,970	0,410	0,540	0,0074	2,48
	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05
	0.01	0,760	1,108	0,570	0,600	0,019	6,36
3,0	0.10	0,746	1,056	0,550	0,580	0,016	5,36
	0.50	0,735	1,002	0,520	0,560	0,010	3,35
	1.00	0,726	0,998	0,510	0,550	0,009	3,02

Из таблицы 5.26 видно, что при легированием алюминиевого сплава АК9 кальцием потенциал свободной коррозии постепенно смещается в область более положительных значений во всех изученных средах электролита хлорида натрия. Выявленная закономерность характерна и для потенциалов коррозии (-E_{кор.}), питтингообразования (-E_{п.o.}) и репассиации (-E_{pen.}). При добавлении в исходный сплав кальция с содержанием до 1,0 мас% скорость коррозии значительно снижается. Скорость коррозии сплавов увеличивается при увеличении в среде электролита содержания хлорид-ионов. область Электрохимические потенциалы при ЭТОМ смещаются В отрицательных значений. При модифицировании исходных сплавов добавками кальция от 0,01 до 1,0% отмечается, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза по сравнению с исходным алюминиевого сплавом АК9 (таблица 5.26) [203].

Изучено изменение скорости анодной коррозии в зависимости от концентрации электролита (0.03, 0.3 и 3% NaCl), результаты исследования представлены на рисунках 5.52-5.54.



Рисунок 5.52 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас.%: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0 (5), в среде электролита 0,03%-ного NaCl[169].





Рисунок 5.54 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас.%: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 3%-ного NaCl [171].

Таким образом, из рисунков 5.52-5.54 видно, что добавки к алюминиевого сплаву АК9 кальция снижают скорости анодной коррозии, что видно по сдвигу анодных ветвей потенциодинамических кривых в область более положительных значений.

5.9.3. Влияние стронция на анодное поведение алюминиевого сплава АК9 в нейтральной среде электролита NaCl

С целью улучшения свойств сплава АК9 нами исследовано влияние стронция, как легирующего компонента, на коррозионно-электрохимические

характеристики данного сплава. В литературе и сети Интернет нами не обнаружены подобные сведения.

Содержание стронция в сплаве АК9 составляло 0.01, 0.1, 0.5,1.0 мас.%. Приведенные в таблицах 5.27 -5.30 основные электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного стронцием, показывают характер и направление изменения основных показателей коррозии.

В таблицах 5.27 -5.30 и на рисунках 5.55-5.57 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава АК9 со стронцием, изученные в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0,3 и 3%). Потенциал свободной коррозии в среде 3% NaCl фиксировался в течение одного часа. Отмечается, что стабилизация Есв.кор. у исходного алюминиевого сплава АК9 наступала через 40-50 минут, то у сплавов с добавлением стронция стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 20 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее. Показано, что алюминиевого сплав АК9, модифицированный стронцием с содержанием 1,0 мас.%, в среде 0,03% NaCl наиболее характеризуется положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава составляет -0,408 B.

Таким образом, выявлена зависимость увеличения коррозионностойкой при модификации сплава различными содержаниями стронция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [71].

284

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава алюминиевого АК9, модфицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время	Содержание стронция, мас.%				
выдержки,	0	0.01	0.1	0.5	1.0
минут					
0	0,620	0,534	0,530	0,525	0,522
0,15	0,616	0,528	0,524	0,520	0,517
0,2	0,613	0,525	0,520	0,517	0,514
0,3	0,610	0,521	0,514	0,512	0,509
0,4	0,606	0,516	0,510	0,507	0,504
0,5	0,602	0,511	0,504	0,501	0,499
0,6	0,598	0,507	0,498	0,495	0,484
2	0,592	0,499	0,492	0,488	0,477
3	0,585	0,491	0,485	0,480	0,470
4	0,579	0,484	0,477	0,472	0,463
5	0,573	0,477	0,470	0,465	0,456
10	0,566	0,465	0,458	0,450	0,444
20	0,555	0,452	0,446	0,434	0,430
30	0,543	0,440	0,437	0,422	0,421
40	0,528	0,428	0,428	0,414	0,410
50	0,520	0,426	0,424	0,413	0,408
60	0,520	0,425	0,420	0,412	0,408

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,3% - ного NaCl.

Время	Содержание стронция, мас.%					
выдержки,	0	0.01	0.1	0.5	1.0	
минут						
0	0,660	0,569	0,565	0,560	0,556	
0,15	0,656	0,564	0,558	0,553	0,548	
0,2	0,654	0,559	0,554	0,549	0,544	
0,3	0,651	0,552	0,548	0,543	0,539	
0,4	0,647	0,546	0,542	0,537	0,533	
0,5	0,644	0,540	0,535	0,530	0,527	
0,6	0,640	0,533	0,529	0,524	0,520	
2	0,634	0,526	0,520	0,514	0,510	
3	0,629	0,517	0,512	0,505	0,501	
4	0,623	0,508	0,504	0,496	0,490	
5	0,618	0,498	0,496	0,488	0,481	
10	0,610	0,485	0,482	0,475	0,468	
20	0,598	0,473	0,468	0,460	0,452	
30	0,588	0,458	0,455	0,447	0,438	
40	0,584	0,447	0,444	0,436	0,429	
50	0,580	0,440	0,434	0,432	0,427	
60	0,580	0,438	0,434	0,430	0,427	

Изменение потенциала	(х.с.э) свободной	коррозии сплава	алюминиевого АК	9,
модифицированного стр	онцием, от време	ени в среде элект	оолита 3%-ного Na	21

Время выдержки,	Содержание стронция, мас.%				
минут	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,849	0,845	0,840	0,835
0,15	0,880	0,845	0,840	0,836	0,831
0,2	0,870	0,843	0,837	0,833	0,828
0,3	0,865	0,840	0,833	0,829	0,824
0,4	0,854	0,836	0,829	0,825	0,820
0,5	0,850	0,831	0,824	0,820	0,814
0,6	0,845	0,827	0,820	0,816	0,807
2	0,840	0,820	0,814	0,809	0,796
3	0,835	0,812	0,809	0,799	0,789
4	0,830	0,804	0,798	0,790	0,780
5	0,825	0,796	0,790	0,781	0,772
10	0,820	0,782	0,778	0,767	0,760
20	0,810	0,771	0,764	0,754	0,748
30	0,800	0,762	0,752	0,740	0,738
40	0,790	0,758	0,746	0,736	0,730
50	0,780	0,756	0,740	0,732	0,728
60	0,780	0,755	0,740	0,732	0,726

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АК9 в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0.3 и 3,0 мас.%) приводятся в таблице 5.30.



Рисунок 5.55 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E_{св.кор}.,В) алюминиевого сплава АК9, (1) содержащего стронций, мас.%: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде 0,03% (а), 0,3%(б), 3% и (в) - ного электролита NaCl.

Как видно из таблицы 5.30, модификация алюминиевого сплава АК9 стронцием с содержаниями от 0,01 до 1,0 мас.% смещает значения коррозии и потенциалов коррозии указанного сплава в область боле положительных значений.
Таблица 5.30

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl

C	C	ΕĊ	пектрохи	Crosses and a service			
Среда	Содержание	Пот	генциалн	ы, (х.с.э.)	Скорость коррозии		
NaCl,	стронция,					K·10 ⁻³	
мас.%	мас.%	-Е _{св.кор}	-Е _{кор}	-Е _{п.о}	-Е _{рп}	$i_{\text{kop.}}, A/M^2$	K 10 ,
							Т/М •Ч
0,03	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36
	0.01	0,425	1,010	0,360	0,440	0,078	2,61
	0.10	0,420	0,980	0,340	0,420	0,0062	2,08
	0.50	0,412	0,940	0,330	0,400	0,0055	1,84
	1.00	0,408	0,920	0,320	0,380	0,004	1,34
	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37
03	0.01	0,440	1,070	0,460	0,560	0,010	3,35
0,5	0.10	0,434	1,010	0,450	0,540	0,0072	2,41
	0.50	0,430	0,970	0,440	0,530	0,0060	2,01
	1.00	0,427	0,964	0,400	0,520	0,0055	1,84
3,0	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05
	0.01	0,755	1,092	0,560	0,580	0,012	4,02
	0.10	0,740	1,040	0,540	0,550	0,0085	2,84
	0.50	0,730	0,980	0,520	0,540	0,0070	2,35
	1.00	0,720	0,974	0,500	0,520	0,0062	2,07

Также отмечается, сдвиг значений потенциалов ре пассивации и питтингообразования в область более положительных значений. При этом для сплавов с содержанием стронция от 0.01 до 1.0% скорость коррозии значительно меньше скорости коррозии исходного сплава (в 4-5 раз).

Для алюминиевого сплава АК9 с различными содержаниями стронция потенциодинамическим методом изучены поляризационные анодные кривые

(рис. 5.57-5.58). Выявлено, что при добавлении различных содержаний стронция в исходный сплав анодные кривые изменяют своё направление в более положительные области значений потенциалов и области меньших значений токов, а также снижают скорости анодной коррозии указанных модифицированных сплавов.



Рисунок 5.56 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас.%: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0,03%-ного NaCl.



Рисунок 5.57 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас.%: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде 0,3% (а) и 3,0-ного (б) NaCl.

Таким образом, в данном подразделе для алюминиевого сплава АК9 со стронцием найдены основные электрохимические и коррозионные характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

5.9.4. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АК9 с барием в среде электролита NaCl

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования добавок модификатора влияния бария, как алюминиево-кремниевой AK9 алюминиевого сплаве коррозионноэвтектики, В на его электрохимические характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

С целью улучшения свойств алюминиевого сплава АК9 нами исследовано влияние бария, как модифицирующего компонента, на коррозионно-электрохимические характеристики данного сплава.

Содержание бария в алюминиевого сплаве АК9 варьировалось в пределах 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас.% с целью изучения характера и направления изменения основных показателей коррозии И электрохимических характеристик указанного сплава (рис. 5.59 и табл. 5.31). Отмечается, что при погружении в раствор электролита NaCl исследуемого сплава потенциал коррозии смещается в область с более положительными значениями, что свидетельствует о формировании на поверхностях образцов защитных оксидных плёнок. Отмечается, что стабилизация Есв.кор. у исходного алюминиевого сплава АК9 наступала через 1 час, то у сплавов с добавлением бария стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 30 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее.

Показано, что алюминиевого сплав АК9, с барием с содержанием 1,0 мас%, в среде 0,3% NaCl характеризуется наиболее положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава

составляет - 0,423 В. Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl).

На рисунке 5.58 приведены результаты исследования коррозионноэлектрохимических характеристик алюминиевого сплава АК9 с барием, изученные в среде электролита NaCl с концентрацией 3%.



Рисунок 5.58 - Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е_{св-кор}.,В) алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего барий, мас.%: 0,01 (2); 0,1(3); 0,5 (4); 1,0 (5), в среде электролита 3% - ного NaCl.

Как видно из таблицы 5.32, электрохимические и коррозионные характеристики исследуемого алюминиевого сплава АК9 с модификацией различными содержаниями бария в среде электролита NaCl подтверждают, смещение потенциала свободной коррозии, а также потенциалов ре пассивации и питтингообразования в область более положительных значений при увеличении в сплаве содержания модифицирующего компонента – бария.

Таблица 5.31

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Есв. кор., В) алюминиевого сплава АК9 от содержания бария в среде электролита NaCl 0.3%- (числитель) и 3%-(знаменатель)

Время	Содержание бария, мас%						
выдержки,	0	0.01	0.1	0.5	1.0		
МИН.	0	0.01	0.1	0.5	1.0		
1	2	3	4	5	6		
0	0.660	0.563	0.560	0.556	0.550		
	0,760	0,844	0,839	0,836	0,832		
0.15	0.656	0.556	0.553	0.549	0.544		
0.15	0,754	0,839	0,835	0,831	0,827		
0.2	0.654	0.552	0.549	0.545	0.540		
0,2	0,750	0,836	0,832	0,828	0,824		
0.3	0.651	0.546	0.543	0.540	0.535		
0.3	0,745	0,832	0,828	0,824	0,819		
0.4	0.647	0.540	0.538	0.534	0,819 0.530 0,814		
0,4	0,739	0,828	0,824	0,819	0,814		
0.5	0.644	0.534	0.532	0.528	0.524		
0.5	0,734	0,823	0,820	0,815	0,809		
0.6	0.640	0.527	0.525	0.522	0.518		
0,0	0,729	0,819	0,815	0,810	0,803		
2.0	0.634	0.518	0.515	0.511	0.509		
2,0	0,721	0,812	0,809	0,801	0,796		
3.0	0.629 0.510 0.507 0.502	0.502	0.498				
5,0	0,712	0,807	0,800	0,815 0,810 0,803 0.515 0.511 0.509 0,809 0,801 0,796 0.507 0.502 0.498 0,800 0,794 0,787 0.498 0.492 0.490			
4.0	0.623	0.502	0.498	0.492	0.490		
-,0	0,705	0,796	0,793	0,787	0,780		
5,0	0.618	0.494	0.488	0.481	0.478		

			прос	должение т	аблица 5.31
	0,694	0,788	0,785	0,780	0,773
10.0	0610	0.480	0.474	0.469	0.465
10,0	0,779	0,776	0,772	0,771	0,760
20.0	0.598	0.466	0.461	0.456	0.450
20,0	0,666	0,761	0,760	0,758	0,747
30.0	0.588	0.453	0.448	0.440	0.436
50,0	0,647	0,750	0,751	0,747	0,734
40.0	0.584	0.442	0.437	0.429	0.428
10,0	0,635	0,748	0,742	0,739	0,726
50.0	0.580	0.434	0.430	0.428	0.423
20,0	0,630	0,748	0,736	0,730	0,720
60.0	0.580	0.433	0.430	0.426	0.423
	0,630	0,748	0,736	0,727	0,720

Как видно из расположения анодных ветвей поляризационных кривых, полученных для алюминиевого сплава АК9, с барием, в среде электролита 3% NaCl (рисунок 5.59), добавки в исходный алюминиевого сплав АК9 различных содержаний бария смещает расположение анодных кривых в область более положительных потенциалов и в области более низких значений токов.

При исследовании в других средах анодных кривых сплавов отмечается, мере разбавления электролита NaCl (происходит что по ослабление влияния хлорид-ионов среды) образцы сплавов менее реакционноспособными, и приобретают устойчивость против коррозии (рисунок 5.60). О скорости снижения коррозии также свидетельствует сдвиг Еп.о. в область более положительных значений потенциалов, который происходит под воздействием разбавления электролита.

Таблица 5.32

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9, с барием, в среде электролита NaCl

Спото	Содоржание	Эл	ектрохи	мически	e			
Среда	Содержание	потенциалы В (х.с.э.),				Скорость коррозии		
NaCI,	оария,	-	-				K·10⁻³,	
мас%	мас%	-Е _{св.кор.}	-Е _{кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{рп.}	1 _{kop.} , A/M ²	<i>г</i> /м ² ·ч	
	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36	
	0.01	0,410	1,00	0,275	0,420	0,064	2,14	
	0.10	0,400	0,960	0,250	0,410	0,0052	1,74	
0,03	0.50	0,380	0,950	0,240	0,400	0,0050	1,68	
	1.00	0,385	0,900	0,220	0,360	0,0035	1,17	
	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37	
03	0.01	0,432	1,006	0,450	0,540	0,090	3,01	
	0.10	0,428	0,980	0,380	0,520	0,0065	2,18	
	0.50	0,424	0,960	0,340	0,510	0,0054	1,81	
	1.00	0,420	0,942	0,320	0,500	0,0046	1,54	
3,0	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05	
	0.01	0,748	1,045	0,535	0,560	0,011	3,68	
	0.10	0,730	0,984	0,530	0,540	0,0070	2,34	
	0.50	0,724	0,965	0,520	0,540	0,064	2,14	
	1.00	0,716	0,950	0,510	0,520	0,0055	1,84	



Рисунок 5.59 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего барий, мас.%: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0.03%(а), 0.3%(б), 3%(в)-ного NaCl.

Таким образом, установлено, что добавки бария в 5-6 раз снижают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АК9, что объясняется модифицирующим его влиянием на структуру алюминиевого-кремниевой эвтектики.

5.10. Обсуждение результатов

свойства Исследованы теплофизические И термодинамические характеристики алюминиевого сплава АК9, модифицированного от 0,01 до 1,0 мас% стронцием, барием. Рост температуры кальцием, приводит к повышению удельной теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплавов. При этом величины энергии Гиббса уменьшаются. От кальция к стронцию при температурах до 600 К теплоёмкость сплавов растет, чего не наблюдается при Влияния переходе К барию. концентрации ЩЗМ характеризуются повышением энтальпии и энтропии сплавов при увеличении концентрации модификатора сплаве. Данные изменения термодинамических В В АК9 характеристиках сплава по-видимому объясняется степенью гетерогенности структуры сплавов в результате влияния ЩЗМ.

Следовательно, в данной главе проведено изучение температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

Вопросы окисления металлов и сплавов представляет производственный и экономический интерес. Окисления приводит к снижению механических свойств, потери ценного металла. Процесс окисления может протекает при диффузионном или кинетическом контроле, что зависеть от механизма протекание процесса.

Согласно нахождению в Периодической таблице от кальция к стронцию и барию атомные и ионные радиусы увеличиваются, однако, энергия оксидообразования, потенциал ионизации и теплота испарения снижаются, что предполагает уменьшение скорости окисления в данном ряду.

Исходя из этого изучалась параметры окисления сплава АК9 с различным содержанием ЩЗМ.

Результаты показывают, что окисления сплавов с барием характеризуется более высокими скоростями окисления чем с кальцием, чему свидетельствуют низкие значение энергии активации.

Изучение продуктов окисления дает ответы на многих вопросов по окислению металлов и сплавов. Анализ равновесной диаграммы состояния Al₂O₃-SiO₂ показывает существование муллита (Al₆SiO₁₃(3Al₂O₃·2SiO₂)).

Муллит находится в равновесии с оксидом алюминия и оксидом кремния. Фазовый переход в соединениях Al_2O_3 и SiO_2 наблюдаются при температурах 1850, 1585°C соответственно. Эти данные указывают на образовании твердой пленки. Некоторые авторы указывают на образовании аналога силлиманита (Al_2SiO_5 или Al_2O_3 ·SiO₂). Нами методом РФА установлено образования Al_2SiO_5 и α - Al_2O_3 при температурах 557 - 577°C.

Данное не соответствие с диаграммой состояния можно объяснить, по видимому высокой скоростью охлаждения при котором возможно образования Al₂SiO₅, а не 3Al₂O₃·SiO₂.

В неравновесных условиях образуется Al_2SiO_5 , а α - Al_2O_3 образуется при высоких температурах. Количественный и процентный состав фаз - Al_2SiO_5 и α - Al_2O_3 , которые образуются в процессе окисления сплава, зависят от состава исходного сплава и физико-химических параметров проведения процесса окисления. В продуктах окисления сплавов, содержащих кремний, наблюдается образование фаз Al_2SiO_5 , Al_2O_3 и SiO₂ в составе продуктов окисления.

Исследование продуктов окисления алюминиевого сплава АК9 было проведено двумя независимыми методами – РФА и методом ИКспектрометрии, которыми одновременно был подтверждён состав оксидной плёнки, образующейся в процессе окисления сплавов. Подтверждён следующий состав оксидной плёнки – оксид кремния, оксид алюминия и силлиманит. Указанные соединения подтверждаются проявлением характерных линий на ИК-спектрах и относятся к продуктам окисления алюминиевого сплава АК9, алюминия и кремния.

Изучение продуктов окисления сплавов ИК-спектроскопическим, РФА методами показало, что они в основном состоят из оксида алюминия (410, 435, 455-470, 520-600 см⁻¹). В сплавах с высоким содержанием ЩЗМ (0.5 мас%)

обнаружены полосы поглощения, относящиеся к оксидам щёлочноземельных металлов, как CaO (858 см⁻¹); SrO (400, 425, 700-705, 860-1070⁻¹); BaO (402, 693, 860, 1060 см⁻¹). На ИК-спектрах сплавов также имеются характерные полосы поглощения, которые относятся к оксидам железа FeO, Fe₂O₃. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 840, 875, 1080, 1440 см⁻¹, и при 677, 850, 826 и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава типа 3SrO·Al₂O₃; SrO·Al₂O₃·3CaO·Al₂O₃; CaO·Al₂O₃ и т.д.

В литературе по модифицированию сплавов Al-Si стронцием рассматриваются в основном технологические аспекты: выбор оптимального состава модификатора, способы его ввода в расплав, длительность действия, дегазация и т.д. Главная цель этих исследований – подтвердить повышение механических свойств литья из силуминов. Вопросы же самого механизма модифицирования Sr обходятся стороной. Это объясняется отсутствием цельной и надежной общей теории модифицирования. Тем не менее, имеются предположения, что механизмы кристаллизации силуминов, модифицированных щёлочноземельными металлами, весьма схожи.

Казалось бы, натрий и стронций по своей природе и характеру взаимодействия с алюминием и кремнием – совершенно различные элементы. Натрий плавится при 98°C, кипит при 883°C, интенсивно окисляется и испаряется процессе обработки Al-Si-расплава. Он В не имеет аллотропических переходов, совершенно не растворим в твёрдом и очень слабо растворим в жидком алюминии (от ~0,10 мас% при 700 до 0,13 мас% при 800°С), одновалентен, с конфигурацией внешних электронов 3¹. Температура плавления стронция 770°С, кипения – 1383°С. Он имеет три модификации (при комнатной температуре α-, при 248°C - β-, при 614°C - γстронций); конфигурация внешних электронов 5_8^2 . Полностью растворяется в (~0,4 мас% при 500°С) в твёрдом. жидком алюминии и незначительно Несмотря на различия в свойствах, натрий и стронций оказывают на расплавы силуминов аналогичное действие – в процессе эвтектической кристаллизации диспергируют кремниевую составляющую. Большинство авторов отмечают,

эффект модифицирования стронцием выражен слабее, чем натрием, что особенно заметно при пониженных скоростях охлаждения. Наоборот, при высоких скоростях охлаждения добавки стронция вызывают большую измельчённость структуры, чем присадки натрия.

Из анализа имеющихся экспериментальных данных можно определенно утверждать одно: добавки стронция, как и натрия, существенно изменяют свойства Al-Si-расплава в пред кристаллизационный период. В некоторых работах отмечается повышенная жидко текучесть силумина, модифицированного Sr, в других говорится о пониженной жидкотекучее.

Механизм модифицирующего действия стронция можно объяснить наличием кластеров кремния различных видов или его гетеро фазных комплексов, что подтверждается микро неоднородностью жидкости в интервале температур, который предшествует кристаллизации.

Известно, что процесс кристаллизации можно охарактеризовать двумя основными параметрами: количеством центров, в которых зарождается кристаллизация и скоростью роста указанных центров. При воздействии на два этих параметра мы можем изменять скорость охлаждения, а также применять легирование или модифицирование различными элементами, защищать от перегрева, варьировать скорость охлаждения и др., то есть структурообразование Введение контролировать И управлять ИМ. модификаторов в процесс кристаллизации α_{Al} +Si-эвтектики, по-видимому, влияет на возникновение центров эвтектики и, как следствие, на образование агрегатов, состоящих из двух фаз. На рост эвтектической колонии оказывает влияние коэффициент диффузионного распределения примесей на начальных стадиях кристаллизации.

Как уже отмечалось выше, образование кристаллов кремния, а следовательно, и их центров эвтектики осуществляется на базе ГФК (гетеро фазных комплексов) Si, которые имеют ковалентный тип связи Si_к. При наличии модификаторов образование частиц кремния происходит сложнее, а эвтектические превращения происходят с видимым переохлаждением. Также

устойчивые гетеро фазные комплексы кремния, образующиеся на фронте кристаллизации, способствуют усилению эффективной концентрации кремния (отмечается их перенасыщение в жидкости), что усиливает кремниевую фазу и огрубляет структуру.

Наличие в расплаве модификатора (например, щёлочноземельного металла), по-видимому, в результате донорно-акцепторных свойств дестабилизирует и ослабляет воздействие гетеро фазных комплексов Si_к путём перевода их в металлическое состояние. Добавки стронция оказывают именно такое действие. Стронций и натрий способствуют снижению эффективной концентрации кремния при эвтектической кристаллизации, а также оказывают благоприятное воздействие на согласованный рост фаз и образование тонко дифференцированных эвтектических структур.

Основу большинства литейных алюминиевых сплавов составляют сплавы Al+Si, в которых легирующими добавками являются Zn, Ti, Mg, Mn, Cu и другие химические элементы. Среди алюминиевых литейных сплавов сплав AK9 пользуется большой популярностью ввиду своих физикохимических свойств. Для алюминиево–кремниевых литейных сплавов с целью улучшения их эксплуатационных свойств используют легирование, а также модифицирование, то есть специальное введение в расплавы микродобавок различных элементов, среди которых щёлочноземельные металлы (ЩЗМ), обладая способностью длительного сохранения модифицирующего эффекта, заняли ведущее место.

Однако влияние добавок щёлочноземельных металлов в качестве модификаторов в сплавы и влияние модифицирования на электрохимические и их коррозионные свойства изучено недостаточно. Как видно из результатов исследования, модификация алюминиево–кремниевой эвтектики ЩЗМ значительно увеличивает коррозионностойкость сплава алюминиевого АК9, что происходит за счет модифицирования микроструктуры сплавов и сдвига в область положительных значений потенциала свободной коррозии сплавов.

Обобщая результатов исследований электрохимических И коррозионных характеристик алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, в частности, с кальцием, стронцием и барием, можно констатировать, что при повышении содержания в сплаве модифицирующего компонента отмечается сдвиг в область положительных значений потенциалов свободной коррозии исследуемых сплавов. При повышении в электролите содержания хлоридионов потенциалы свободной коррозии исходного сплава смещаются в отрицательную область - от -0,524 В в среде 0.03% NaCl до -0,780 В, в среде 3.0% NaCl.

Такая закономерность наблюдается также для алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, так как потенциал свободной коррозии не зависит от содержания модифицирующего компонента, но наблюдается при переходах от слабых электролит к более сильным электролитам.

Для алюминиевого сплавов АК9, модифицированных ЩЗМ, отмечается, что их потенциалы ре пассивации и питтингообразования смещаются в области более отрицательных значений при увеличении в электролите концентрации хлорид-ионов. Как видно из проведенных исследования при повышении в сплаве содержания модифицирующего элемента значения потенциалов ре пассивации и питтингообразования увеличиваются всех средах электролитах и не зависят от концентрации хлорид-ионов в электролите. Указанные зависимости отмечены алюминиевого сплавов АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, что подтверждается расчетами скорости коррозии сплавов в зависимости от содержания щёлочноземельных металлов.

Таким образом, в результате проведённых исследований можно констатировать, что модификация алюминиево - кремниевой эвтектики в алюминиевого сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает его коррозионную устойчивость. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЩЗМ в 5-6 раз, что объясняется модифицирующим действием ЩЗМ на эвтектику (α-Al+Si).

выводы

1. Методами масс гравиметрии, ИСК и РФА исследована кинетика окисления расплавов систем Aℓ - Si (Ge ,Sn) - кислородом газовой фазы. Показано, что окисление протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия окисления в зависимости от состава составляет для расплавов систем: Aℓ - Si 51,08 – 175,90 кДж/ моль; Aℓ - Ge 34, 54 – 200,13 кДж/моль, Aℓ - Sn 34,70-74,48 кДж/моль.

Установлено, что при переходе от расплавов алюминия с кремнием к германию и олова кажущая энергия активации окисления уменьшается, а средняя скорость окисления увеличивается. Такая корреляция согласуется с периодичностью изменения свойств элементов в пределах группы кремния.

2. Методами ИКС и РФА идентифицированы продукты окисления расплавов систем A ℓ - Si (Ge ,Sn). Показано, что при окислении расплавов формирующийся защитный слой состоит из оксидов, как простого, так и сложного составов. α - Al₂ 0₃, AlSi0₅, Al₂Ge0₅ и Al₂Sn0₄.

3. Установлена существование определенной зависимости между фазовым составом сплавов в твердом состоянии, продуктами их окислений и кинетическими параметрами окислений. В исследованных системах наибольшей окисляемостью отличаются эвтектические и около эвтектические составы.

4. Методами массо- и терм гравиметрии исследована кинетика окисления расплавов систем ЩЗМ-кремний (германий) кислородом газовой фазы. Показано, что процесс окисление расплавов протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻² ·cek⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава составляет для расплавов систем ЩЗМ- Si 19,2-374,7 кДж/моль, для расплавов ЩЗМ-Ge 39,8-526,7кДж/моль.

5. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа идентифицированы продукты окисления расплавов систем ЩЗМ- Si и

показано, что формирующийся защитный слой состоит из оксидов сложного состава ЩЗМ Si_2O_5 , Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 , $SrSiO_3$, $BaSiO_3$, а также простых оксидов ЩЗМО и SiO_2 . Продукты окисления сплавов систем ЩЗМ- Ge состоят из следующих оксидов: ЩЗМ GeO₃, $CaGe_4O_9$, $Sr_2Ge_2O_5$, $BaGe_4O_9$, ЩЗМО и GeO₂.

6. Показано, что для интерметаллических соединений составов ЩЗМ Si₂, ЩЗМGe₂ и ЩЗМ₂Ge имеет место определенная зависимость между температурой плавления (разложения) и величиной кажущейся энергии активации окисления. Наиболее высокие значения энергии активации приходятся на долю наиболее тугоплавких интерметаллидов кремния и германия со стронцием.

7. Установлен, что фазовый состав продуктов окисления существенно влияют на его механизм. Так, оксиды сложных составов ЩЗМ, ЩЗМGeO₃,ЩЗМ Si₂O₅, ЩЗМGe₂O₅ более эффективно защищают сплав от окисления, чем простые оксиды ЩЗМО, SiO₂, GeO₂,. Об этом свидетельствуют высокие значения кажущейся энергии активации окисления сплавов, продукты которых включают сложные оксиды.

8. Определены параметры процесса окисления силуминов марок АЛ2, АЛ9 и АЛ4 модифицированных стронцием заключающиеся в росте скорости окисления и соответственно снижение значений энергии активации.

9. Влияния добавок бериллия (0,005 – 0,05 мас.%) на окисляемость алюминиево – стронциевых лигатур характеризуется значительным снижением скорости окисления. В случае модифицирования силуминов стронцием необходимо микролегирования бериллием для уменьшения окисляемости.

10. Изучением влиянии легирующих добавок кремния, магния и титана на газовую коррозию, стабильность и влаг поглотительную способность порошков алюминиево - бариевого сплава "альба" состава BaAl₄. определено, что наибольшей стабильностью обладают сплавы, содержащие 1-3 мас.% легирующего элемента, что соответствует их предельной растворимости в интерметаллиде BaAl₄. Последний отличается также высоким значением

кажущейся энергии активации окисления. На предприятия «Тамохуш» город Исфара Республики Таджикистан освоена технология получения и выпущены опытные партии порошковых сплавов системы барий-алюминий, легированных кремнием и титаном, раздельно и совместно. Сплавы отгружены предприятию п/я А-1928 (Россиской Федерации) и предназначены в качестве компонента спец изделий.

11. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки ЩЗМ к алюминиевого сплаву АК9 увеличивают его теплоемкость. Теплоемкость сплавов до температуры 600К при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием – уменьшается. В интервале температуры 600-500К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости.

12. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с щелочноземельными металлами показано, что энтальпия и энтропия сплавов при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием увеличиваются и к сплавам с барием уменьшаются. Величина энергии Гиббса при этом имеет обратную зависимость. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. С увеличением концентрации легирующего компонента в алюминиевого сплаве АК9 энтальпия и энтропия сплавов с сплавов уменьшаются, энергия Гиббса растёт.

13. Термогравиметрические исследование кинетики окисления твердого алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, показывает что процесс подчиняется гиперболической зависимости. Показано, что добавки кальция, стронция, бария уменьшают устойчивость исходного алюминиевого сплава

АК9 к окислению. Скорость окисления сплавов при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

14. Исследованные продукты окисления алюминиевого сплава АК9 методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из α-Al₂O₃, силлиманита SiO₂.

15. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение АК9, модифицированного алюминиевого сплава щелочноземельными металлами, в среде электролита 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl. Исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с ЩЗМ стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Так, после одного часа выдержки в среде электролита NaCl 0.3%-ного потенциал свободной коррозии нелегированного алюминиевого сплава АК9 составляет (-0,580 В), а у алюминиевого сплава АК9, содержащего 1.0% кальция (-0.435 В. Исследования показывают, что добавки ЩЗМ в пределах 0,01-1,0% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах. Добавки ЩЗМ до 1,0 мас.% снижают скорость коррозии исходного сплава в 2-3 раза.

16. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов. Установлено, что с увеличением концентрации иона хлора в электролите в 1,5-2,0 раза возрастает скорость коррозии сплавов. При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область. Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01-1.0 % кальция в 2-3.0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АК9. Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование алюминиево - кремниевой эвтектики в алюминиевого сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает его коррозионную устойчивость. Питтингоустойчивость сплавов

при этом значительно повышается, чему свидетельствует смещение потенциалов питтингообразования в положительную сторону.

На основании выполненных физико-химических исследований научно обоснован диапазон модифицирования алюминиевого сплава АК9 щелочноземельными металлами.

Выполненные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г; № ТЈ694 от 2015г; № ТЈ1079 от 2020г; № ТЈ1081 от 2020г; № ТЈ1262 от 2022г; № ТЈ1320 от 2022г;

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Хауффе, К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. М.: Иностранная литература, 1963. Ч.1 и 2. 530 с.
- 2. Иоффе, А. Физика полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 491с.
- 3. Серегин, П.П. Тураев, Э.Ю., Эгамбердиев, Б.Э./ Введение в физику полупроводников// -Ташкент.: Укувчи, 1989. 81с.
- 4. Bardeen, K. Theory of the work function. 11 The Surface double nayer John Bardeen Harvard Univer. // J.Phys.Rev.1936. V.49. P.653-666.
- Самойлович, А. Электронная теория поверхностного натяжения металлов // Ж. экспер. и теорет. физики.1946. №2. С.135-142.
- 6. Куликов, И.С. Десульфурация чугуна.М.: ГИТИ, 1962. 306 с.
- 7. Биркс, Н. Майер, ДЖ. Введение в высокотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. Под ред Ульянина Е. А. М.: Металлургия, 1987. 184.
- 8. Елютин, В.П. Митин, В.С Самотейкин, В.В. /Влияние давления кислорода на окисление алюминия // Изв. АН СССР. Металлы. 1971.С. 227-230.
- 9. Лепинский, Б.М. Киселёв, В. /Кинетика окисления жидкого алюминия// Рук. деп. в ВИНИТИ, №5. 1976.С. 342-254.
- 10. Максименко, В. И. Максименко, Н. С. /Исследование кинетиокисления алюминия и его сплавов в жидком состоянии // Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск. 1973. С. 16-20.
- De Braucere. /Oxigationof aluminum in air // Jnst. Metals. 1965. v. 71. P 131-136.
- 12. Андреев, А. Д. Гогин, В.Б. Макаров, Г. С. Высокопроизводительная плавка алюминиевых сплавов М.: Металлургия, 1980. 136 с.
- Мальцев, М. В., Чистяков, Ю. Д. Цыпин, М.И. //Электронографические исследования оксидных плёнок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1956. Т. 20. №7. С.824-828.
- 14. Ширинов, М.Ч. Канд. дис. Свойства алюминиевого сплава АК9 с щелочноземельными металлами. Душанбе 2019.С.-167.

- 15. Филиппов, С. и др. /Физико-химические исследование металлургических процессов// М.: Металлургия. 1969.-С.166.
- Строганов, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1985. –216 с.
- 17. Исследование кинетики окисления жидкого алюминия. // Труди МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. М., 1961. Вып. 49. С.73-98.
- TrielW, Pie /Oxydation ucn Aluminium Legier ungschema ZEN// Aluminium 1962.Bd/ 39 №12. S.780.
- Киселёв, В. Лепинских, Б. Захаров, Р. Серебрякова, А. / Труды Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов// Свердловск, 1974. -С.33-35.
- 20. Лепинских, В.М. Киташев, А.А. Белоусов, А.А. Окисление жидких металлов и сплавов М.: Наука, 1979. 116
- Лепинских, Б.М. Киселёв, В. /Кинетика окисления жидкого кремния//Рук. Деп. В ВИНИТИ, № 772 –С.74.
- Павлов, П. Шитова, Э. /Электронографическое исследование структуры плёнок SiO₂, полученных различными методами// Кристаллография. 1967. №12 вып. 1. С.119-124.
- 23. Вайтович, Р.Ф. Головко, Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Науково думка, 1980. -125 с.
- 24. Кубашевский, О. Гопкис, Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия 1965. -428 с.
- 25. Торопов, Н.А. Барзаковский, В.П. Лапин, В.В. Курцева, Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. Т.1. -882 с.
- 26. Белоусов, А.А. Лепинских, В.М. /Окисления жидких сплавов системы алюминий- кальций// Рук. Деп. В ВИНИТИ № 555-76 с.
- 27.Хетча, Д. Ж. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989- 442 с.

- Чистяков, Ю.Д. Мальцев, М.В. /Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов // Кристаллография. 1957. №5. С. 628-633.
- 29. Белоусов, А.А. Лепинских, Б. М. /Изучение кинетики окисления жидких сплавов барий-алюминий// Рук. деп. в ВИНИТИ № С.556-576.
- 30. Белоусов А.А., Лепинских Б. М. /Кинетика окисления комплексного сплава Fe-Si-Ba//. Рук.деп. в ВИНИТИ № 3392-С.77.
- 31. Дриц, М.Е. Зусман, Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия, 1986- 248 с.
- Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойство алюминиевых сплавов М.: Металлургия. 1979- 639 с.
- Хансен, М. Андерко, К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962. с.
- 34. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов. М. : Металлургия, 1973.- 759 с.
- 35. Алиджанов, Ф.Н. Вахобов, А.В. Джураев, Т.Д. /Диаграммы состояния Ва-Ni и Sr-Ti // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. №2. С. 223-224.
- 36. Вол, А.Е. Коган, И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.4. М.: Наука, 1979. - 578 с.
- Obinata, J. Takeishi, Y. Kurishasa, K. Watanabe, M. /Uber die Legirungen des Mangans und Sulicium mit Alkali -und Erdalkali Metalle // J. Metalls. 1985. 19, №1. P. 21-25.
- Прокофьева, В.К. /Исследование влияния ЩЗМ на процесс кристаллизации германия// Дис. канд. хим. наук. М. 1969.
- Судовцева, В.С. Баталин, Г.Н. /Термодинамические свойства двойных расплавов систем Ca-Si (Sn) .// Неорганические материалы. 1988. Т. 24, №9. С.1578-1579.
- 40. Вахобов, А.В. Ганиев, И.Н. Диаграммы состояний двойных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш, 1992. - 296с.

- 41. Будников, П.П. Тресвятский, С.Г. Кушауовский, В.И. /К вопросу об уточнении диаграммы состояния системы Al₂O₃-SiO₂ // ДАН СССР, 1953.
 93. №2. С. 281-283.
- 42. Торопов, Н.А. Галахов, Ф.Я. /Новые данные о системе ДАН СССР. 1951.
 7., №2. С. 299-302.
- Будников, П.П. Кушаковский, В.И. /Система Al₂O₃-SiO₂ // ЖПХ, вып. 10, 1962. с 2146-2156.
- 44. Есин, Ю.О. Колесников, С.Н. Баев, В.М. Валишев, М.Г. Гельд, П.В. Зайко,
 В.П. Рысс, М.А. /Энтальпии образования жидких сплавов стронция с кремнием // ЖФХ. 1979. Т. 52, №6. С.1624-1625.
- 45. Рояк, С.М. Прохватилова, И.А. /Германиды кальция и их свойства. // ДАН СССР. 1961. Т. 141, №4. С.880-883.
- 46. Ширвинская, А.К. Гребенщиков, Р.Г. Торопов, Н.А. /Система окись кальция-двуокись германия // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. Т.2, №2. С.332-335.
- 47. Кузнецов, В.Г. Тананаев, И.В. Шпирт, М.Я. /О взаимодействии двуокиси германия с окислами алюминия, железа, кремния, кальция и магния при нагревании // Неорг. материалы. 1964. №8. С.1934-1938.
- 48. Гребенщиков, Р.Г. Ширвинская, А.К. Парфененков, В.Н. Шитова, В.И. Торонов, Н.А. /Система окись стронция -двуокись германия// ДАН СССР. 1967. Т.174, №4. С .839-841.
- 49. Гребенщиков, Р.Г. Торонов, Н.А. Шитова, В.И. /Кристаллические фазы системы окись бария- двуокись германия. // ДАН СССР. 1963. Т. 153, №4. С.842-844.
- 50. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 298с.
- 51. Абеляшева, Ю.М., Батраков, В.П., Постников, Н.С. [и др.] / Литейное производство//. -1973. -№8. -С.15-18.
- 52. Окунев, Ю.К. Чубукова, В.В. / Технология судостроения// 1971. -№8. С.55-59.

- 53. Чубукова, В.В. Климова, В.А. Окунев, Ю.К. /Технология судостроения// 1970. -№8. -С.25-31.
- 54. Батраков, В.П. Будюгин, Г.Р., Иличев, В.И. [и др.] / Литейное производство// 1973. -№5. -С.19-20.
- 55. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
- 56. Свойства элементов: Справочник. Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Металлургия, 1985. 671с.
- 57. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание. -М.: Металлургия, 1989. –384 с.
- 58. Иброхимов, Н.Ф. Ганиев, И.Н. Одинаев, Х.О. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами. - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. –153 с.
- 59. Thermal properties of metter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S–NY, W IFI // Plenum, 1973 P.649.
- 60. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. -М.: Металлургия, 1984. –200 с.
- 61. Теплопроводность твердых тел: Справочник. Под ред. А.С. Охотника. –М: Энергоатомизадат, 1984. 321 с.
- Низомов, З. Гулов, Б. Саидов, Р.Х. Авезов, З. /Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждении / // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
- 63. Chi, T.C. /Electrical resistivity of alkaline earths elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1979. -V.8. -P. 439-497.
- 64. Шпильрайн, Э.Э. Каган, Д.Н. Фомин, В.А. [и др.] /Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов // Инженерно-физический журнал. -1980. –Т.39. -№ 6. –С.972 979.

65. Свойства элементов: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. –М.: Металлургия, 1976. - 599 с.

66. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел. – М.: Наука, 1974. 291с.

67. Шпильрайн, Э.Э. Каган, Д.Н. Ульянов, С.П. /Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом// Теплофизика высоких температур. -1980. –Т.18. –С.1184-1190

68. Лепинских Б.М., Киселёв В.И. /Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Изв. Ан СССР. Металлы. 1974. №5. С. 51-54.

69. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия. 1968.- 288 с.

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

71. Олимов, Н.С. Ганиев, И.Н. Шамсуддинов А, Б.Б. Эшов, /Коррозия жидких сплавов системы алюминий кремний. // ИЗВ. АН. Республика Таджикистан. Серия физ. –мат. и геолог-хим. н. 1994 № (8) С. 41-47.

72. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Мухуддинов Х. /Кинетика окисления жидких сплавов системы алюминий-кремний кислородом газовой фазы// Рук. ДНП. В НПИ. Центр указатель. Деп. Рукопись вып 2. 1993. №71 (860) ТА 9316.

73. Олимов Н.С., Мухидинов, Х.М. Ганиев, И.Н. Окисление жидких сплавов системы алюминий-кремний //Вестник педагогического университета//. 1998.№1. С.22-23.

74. Олимов Н.С. Автореферат диссерт. на соискание учёной степени канд. хим. наук, Душанбе — 1994, 24с.

75. Филлипов Е.С., Крестовников А.Н. /Изменение ближнего порядка и жидкой фазе эвтектической системы // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. 1971. №5. С.123 -127.

76. Филлипов Е.С. /Эффективный радиус атома металла в модели сфер взаимодействия // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. 1971. №7. С.114-118.

77. Особенности простых структурно- эвтектических превращений в жидкой фазе систем металл- полупроводник и металл- металл // Изв. ВУЗов. Чёрная металлургия. 1973. №1. С.129-134

78. Филлиппов Е.С., Крестников А.Н. /Исследование структурных переходов в жидкой фазе системы с эвтектическим и перетектическим превращениями // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. №3. С.78-81.

79. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники.М.: Наука, 1967. -244 с.

80. Савченко П.С., /Природа эвтектики// ЖНХ. 1959. т.4. вып.2. С. 417-423.

81. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Т.1. Л.: Наука, 1969. - 807 с.

82. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. /Окисление сплавов системы Al-Ge вжидком состояния // Расплавы, №4. 2015г. С.1-8.

83. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б. /Окисления жидких щелочноземельных металлов, кремния, германия и олова кислородом газовой фазы// Докдады АН. Республики Таджикистан. 1994. №6. том XXX 1X.С.52-56.

84. Скришевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей.М.: Изд. Высшая школа. 1971. -250 с.

85. Фабриконт С.А., Минко И.И. /Изучение кинетики окисления сплавов системы Al-Sn при высоких температурах // Поверхностное явление в расплавах и возникающих из них твёрдых фаз. Кишинёв. 1968. С. 125-130.

86. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б., /Окисление жидких сплавов Al-Sn // Металлы. №4. 2001. С.33-38.

87. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., /Кинетика окисления сплавов системы алюминий-олово кислородом газовой фазы. Рук. деп. в НПИ. Центр. Указатель деп. рукописей. Вып. 2. 1994. №41 (992) Тадж. 94.

 Олимов Н.С., Ганиев И.Н., /Коррозия жидких сплавов системы Al-Sn// Вестник педагогического университета (Сер. естест. наук). №10.1997- С. 43-46.

89. Олимов Н.С., И.Н.Ганиев. /Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния при соотношении 1:1 //Мат. Межд. научно-практической конф. «Преспективы развития науки и образования в XXI веке». ТТУ им. М.С. Осими. г.Душанбе- 2008. -С.207-209.

90. Олимов Н.С. Ганиев, И.Н. /Некоторые закономерности процесса окисления жидких металлов подгруппы кремния и их сплавов с алюминием //Мат. Респ. научно-практической конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средных специальных и средних учебных заведениях». ТГПУ им. С.Айни. г. Душанбе. -2009. -С.16-19.

91. Б.Б. Олимов., H.C. Ганиев И.Н./Особенности Джабборов, высокотемпературного окисление жидких сплавов системы кальций-Респ. кремний //Мат. научно-практической конф. «Приминение современных технических средств в обучении предмета технологии». ТГПУ им. С.Айни. г. Душанбе. -2015. -С.237-240.

92. Джабборов Б.Б. Автореферат диссерт. на соискание учёной степени канд. хим. наук, Душанбе — 1993, 24с.

93. Кожевников Г.Н., Зайко В.П., Рысс М.А. Электротермия лигатур щелочноземельных металлов с кремнием М.: Наука, 1978. - 224 с.

94. Джобборов Б.Б., Ганиев И.Н. /Кинетика окисления жидких спалов системы странций-кремний кислородам газовой фазы. //Доклады АН. Республики Таджикистан .1992. Т-35. №5-6, С. 270-274.

95. Баркая Г., Ганисиани А., Арсенишвили А. и др. /Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов// Тбилиси: Мецниерба, 1974. С.105-108

96. Белоусов А.А., Лепинских Б.М., Серебрякова А.В., Жучков В.И. /Кинетика окисления жидких сплавов барий-кремний// Рук. Деп. в ВИНИТИ, №10. С.557-76.

97. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Окисление спалавов системы барий- кремний в жидком состоянии. //Вестник педагогического унивеситета 2012. № 6(49). С. 40-43. ISB № 2219-5408.

98. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б. /Окисление жидких щелочноземельных металлов, кремния, германия и олова кислородом газовой фазы //Доклады АН Республики Таджикистан. -1994. Т.37. № 7-8. С.60-64.

99. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Джабборов Б.Б., Ширинов М.Ч. /Кинетика окисления расплавов системы Са – Ge кислородом воздуха // Расплавы. 2023.-№2. -С. 1-11.

100. Большаков К.А., Соколов Е.Б., Федров П.И., Чиркин А.Г. /Изучение диаграммы плавкости системы кальций-германий методом термического анализа // Изв. АН СССР. Металли. 1965. №10. С.1822-1825.

101. Sharhey R.L., /On the germanium-strontium phase diagram// J. Less-Common Metals. 1970.V.20, №2. P.113-119.

102. Белаусова Н.В, Денисов В.М., Истомин С.А.и.др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом воздуха. Екатеринбург: УрО РАН.2004

103. Бочвар, А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа.: ОНТИ, 1935. -175 с. с ил.

104. Олимов Н.С., Ганиев И.Н. /Кинетика окисления расплавов на основе барий-германий кислородом воздуха. // Расплавы 2021. № 5. С. 450-459.

105. Строганов Г.Б., Ройтенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. - С. 272.

106. Ершов Г. С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твёрдых металлов. М.: Металлургия, 1978. - С. 260.

107. Блейкмор ДЖ. Физика твёрдого состояния. Пер. с англ.М. Металлургия.: 1972. 488 с.

108. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Г.Д., Каляева В.Г. /Модифицирование Al-Si –сплавов стронцием// Литейн. пр-во. №1. 1975. С. 33-34.

109. Alker. K. /Veredelung von Al-Si Ligierungen durch Notrium oder Strontium Eine Gegenubers tellung // Geiberai-Proxis 1972. № 24.P 434-438.

110. Кимсточ Г.М., Муховецкий Ю.П., Борисов В.Д., Лабанов С.В. /О модифицировании Al-Si сплавов // Литейное производство. 1961. №10, С. 7-12.

111.Гудченко А.П., Залинова И.М. /Модифицирование Al-Si сплавов стронцием. // Литейное производство. 1972. №12. С.30.

112. Залинова И.М., Гудченко А.П., Панкова Л.Е. /Кинетика окисления стронция в Al-Si расплаве. // Литейное производство. 1974. №10. С. 20-21.

113. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д./ Исследование фазового состава сплавов тройной системы алюминий-кремний-стронций// //Докл. АН Тадж. СССР. 1976. Т.18. №10. С. 27-30.

114. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Алифонов Ф.Н., /Исследование сплавов системы стронций-алюминий-кремний, богатых алюминием. // Докл АН Тадж. СССР. 1976. Т.19. №11, С. 51-54.

115. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д./ Диаграмма состояния Al-Si-Sr // Изв. АН СССР. Металлы, 1979, №4, С. 215-219.

116. Куценок Н.Л., Андрушевич А.А., Ганиев И.Н., Янчук В.Н. /Технологические особенности модифицирования силуминов алюминийстронциевыми лигатурами // Технология автомобилестроения. 1983. №8. С. 7-10.

117. Залинова И.М., Гудченко А.П., Алеев Р.Н., Панов Л.Б. /Влияние стронция и натрия на поверхностное натяжение силуминов // Литейное производство. 1975. №2. С. 23-24.

118. Кимстач Г.М., Муховецкий Ю.П., Борисов В.Д. и др. /О модифицировании Al-Si сплавов // Литейное. производство 1981. №10. С. 7-8.

119. Залинова И.М., Гудченко А.П./ Влияние стронция на взаимодействие силуминов с газами // Литейное производство. 1984. №6. С.13-14.

120. Волков А.М., Храмченков А.И., Павлюк И.С./ Улучшение свойств сплава АЛ4; модифицированием стронцием и рафинированием дегазером //

Технология автомобилестроения. Научно-технич. сб. (НИИ автопром), 1976. №2. С. 7-12.

121. Андрушевич А.А., Лубенский М.З., Пименова Г.П. /Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием // Литейное производство. 1983. №10. С. 9-11.

122. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1984. –127 с.

123. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Влияния добавки стронция на кинетику окисления промишленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 // Расплавы. -2023.-№3.-С. 1-13.

124. Ганиев И.П., Пархутин П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю., Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника. 1985.-142 с.

125. Олимов Н.С. Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч., Джабборов Б.Б. /Влияние добавок стронция на кинетику окисления алюминиево- германиевой эвтектики в жидком состоянии // Вестник Казанского государственного технического университета им.А.Н. Туполева. -2021.-№2.-С.8-13.

126. Азимов И., Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б., Назаров Х. М./Кинетика и энергетика окисления жидких алюминиево - стронциевых сплавов, легированных бериллием //Доклады АН. Республики Таджикистан. 1996. том XXX1X. №1-2. С.57-60.

127. Сафаров А.М., Назаров Х.М., Олимов Н.С., Ганиев И.Н., /Влияния РЗМ на механические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов. //Вестник Таджикского национального университета. 2001.№1. С. 84-87.

128. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Азимов И.С/ Коррозия жидких сплавов системы алюминий-стронций-бериллый //Мат. Респ. Научно –практической конф., посвящённой 75- летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова. г.Душанбе. - 1994. -С.27.

129. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б. Б /Коррозия жидких алюминиево - стронциевых сплавов в присутствии добавок беррилия // 1-Конгресс ВАКОР «Защита-92». г. Москва. -1992. - 6-11 сентября .С.57-58.

130. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Ганиев И.Н. /Построение диаграмм состояний Sr-Al-Si и Ba-Al-Si методом симплексного планирования// Заводская лаборатория. 1977. №1. С.73-75.

131. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. /Диаграмма состояния Ba-Al-Si // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. №4. С.247-250.

132. Постников Н.С., Черкасов В.В. /Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов// М.: Металлургия, 1973- 224 с.

133. Альтман М.В., ЛебедевА.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Металлургия, 1969. 680 с.

134. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. /Исследование фазового равновесия и анализ характера межмолекулярного взаимодействия в некоторых квазибинарных разрезах тройной системы барий-алюмиинй-кремний // ЖФХ. 1976. №2. С.3115-3118.

135. Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б., Белоусов А.А., Джураева Л.Т. /Особенности окисления жидких и порошковых сплавов систем Ba-Si и Ba – Al- Si // Физико-химические основы производства металлических сплавов: Тезисы докл. Респуб.конф. Алма-Ата,12-14 июня 1990г.С 146-147 136. Джабборов Б.Б., Ганиев И.Н., Джураева Л.Т., Мухиддинов Х.М. /Высокотемпературное окисление сплавов системы Al-Ba-Si // Труды V-Уральской конф. по высокотепратурной физической химии: Свердловск 1989-С.85-86.

137. Олимов Н.С., Джабборов Б.Б., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Киниетика окисление жидких спаловов системы BaAl₂. BaAl₂Si₂ //Мат. Республиканской научно-практической конфренции. «Современные проблемы химии, химической технологии и металургии»- Душанбе 2011. С.174-175.

138. Джабборов Б.Б. Олимов Н.С., Ганиев И.Н. Ширинов, М.Ч. / Кинетика окисления жидких сплавов систем Al- Ba Al₂Si₂ // Мат.Респ. научно-практической конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания». ТГПУ им. С.Айни. г.Душанбе. -2012-С.15-18.

139. Вахобов А.В., Вигдорович В.И., Плотников Ю.В. /Методика контроля устойчивости гетерных материалов // Заводская лаборатория. 1972. №6. С.713-715.

140. Ганиев И.Н., Курбонова Н.А., Джураева Л.Т., Джабборов Б.Б. /Стабильность и влагоемкость порошков сплава «альба», легированного кремнием, магнием и титаном. //Порошковая металлургия, 1992, №5. С.4-6. 141. Джабборов Б.Б., Олимов Н.С., Ганиев И.Н. /Стабильност сплава «Альба» легированного кремнием, вдоль разреза BaAl₄ . BaAl₂Si₂. //Mat.Республиканской научно-практической конфренции. «Современные проблемы химии, химической технологии и металургии»- Душанбе. 2011. С.170-173.

142. Маджидов Х., Аминов Б., Сафаров М.и [др.] /Теплоёмкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры // Доклады АН ТаджССР. -1990. - Т.33. -№6. -С.380-383.

143. З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и [др.] /Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. - Т.54. -№1. -С.53-59. 144. Дасоян М.А. Химические источники тока. -М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. -231 с.

145. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. / Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава A1 + 2,18% Fe // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату». - Сургут, Российская Федерация, 2016.С.145-147.

146. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Иброхимов Н.Ф. / Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминия,

железа и сплава A1 + 2,18% Fe // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан»: Сборник материалов. –Душанбе, 2016. -С.88-91.

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

148. Шпильрайн Э.Э. Каган, Д.Н. Фомин В.А. [и др.] /Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов // Инженерно-физический журнал. -1980. –Т.39. -№ 6. –С.972 – 979.

149. Шпильрайн, Э.Э. Каган Э.Э., С.П. Ульянов / Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом // Теплофизика высоких температур. -1980. –Т.18. –С.1184-1190. V.25. –P.107.

150. Смитлз, К.Дж. Металлы: Справочник; 5-е изд., перераб. и доп.; Сокр. пер. с англ. Под ред. С.Г. Глазунова. - М.: Металлургия, 1980. -447 с.

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

152. Курдюмов А.В., Иникин С.В., Чулков В.С., Шадрин Г.Г. Металлические примеси в алюминиевых сплавах. Проблемы цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1988. -143 с.

153. Инкин С.В., Белов В.Д., Лагунов В.А., Курдюмов А.В./ Исследование процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов -М.: Металлургия, 1984. -С.31-36.

154. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов -М.: Металлургия, 1980. -196 с.

155. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов. -М.: Наука, 1974. -С.116-122.

156. Кузмичев, Л.В., Майзлин, Л.Я., Радин, А.Я., Гуреев, Б.Д. // Технология легких сплавов. – 1975. - №8. -С.18-22.

157. Курдюмов, А.В., Инкин, С.В., Герасимов, С.П. [и др.] // Цветные металлы. -1984. -№6. - С.68-70.

158. Засыпкин, В.А. - В кн.: Алюминиевые сплавы. Вып.6. -М.: Металлургия, 1969. -С.51-58.

159. Стромская, Н.П., Смирнова, Т.И., Сыромятникова, М.А. - В кн.: Алюминиевые литейные сплавы. -Вып.1. -М.: Оборонгиз, 1963. –С.234-238.

160. Ганиев И.Н. Ширинов, М.Ч. Олимов, Н.С. Иброхимов, Н.Ф/ Модифицирующее влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9. // Вестник Саратовского государственного технического университета. -2022. -№4 (95).-С.67-78.

161. Иброхимов М.Ф., Ганиев, И.Н. Низомов, З. Ганиева, Н.И. Иброхимов, С.Ж. Влияния церия на теплофизические свойства сплава АМг2 //Физика металлов и металловедения. 2016. Т.117. №1. С.53-57.

162. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов М.Ф. Влияния скандия на физико- химические свойства сплава АМг4 //Известия Самарского научного центра РАН. 2014.т.16. №4. С.256-260.

163. Ширинов, М.Ч., Ганиев, И.Н., Олимов, Н.С., Н.Ф. Ибрахимов Исследование температурной зависимость теплоёмкости и изменений функций термодинамических алюминиевого АК9, сплава модифицированного кальцием, стронцием барием //Материалы И Республиканской научно-практической конференции «Роль преподавания общетехнических дициплин в развитии индустриализации республики». ТГПУ им. С. Айни, г. Душанбе. - 2022. -С. 153-162.

164. Ширинов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Ибрахимов, Н.Ф. Джабборов, Б.Б. /Влияние стронция на теплоемкость алюминиевого сплава АК9 // Мат. Респ. научно-практической конф. «Подготовка технических специалистов в условиях индустриализации страны»,

посвященной «Дватцатилетию изучения и развития естественнонаучных, точных и математических наук в отрасли науки и просвещения». ДГПУ. им. С.Айни. г.Душанбе- 2020. -С. 9-11.

165. Ширинов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Ибрахимов, Н.Ф. /Влияния бария на температуную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9 // Мат. межд. научно – практической конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, г.Душанбе. - 2018. -C51-54.

166. Ширинов, М.Ч., Ганиев, И.Н., Олимов, Н.С., Ибрахимов, Н.Ф. /Кинетика окисления сплава АК9, модифицированного кальцием, в твёрдом состоянии //Мат. межд. научной конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарнных наук и их роль в укреплении научных связей между странами». Душанбе. -2019. С-139-142.

167. Ганиев, И.Н. Пархутин, П.А. Вахобов, А.В. Куприянова, И.Ю.
Модифицирование силуминов стронцием. -Минск: Наука и техника, 1985. 143 с.

168. Ширинов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Каримов, Н.К. / Анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием // Доклады АН Республики Таджикистан. 2016. –Т.59. -№11-12. -С.505-507.

169. Ширинов, М.Ч., Ганиев И.Н., Олимов Н.С. /Анодное поведение сплава АК9, модифицированного барием, в среде 3% NaCl // Международная конференция «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы». – Пенза, 2017. - С.49-52.

170. Ширинов, М.Ч. Ганиев И.Н., Олимов Н.С./ Влияние хлорид-нонов на анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием // Республиканская научно-практическая конференция «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». –Душанбе, Институт химии им. В.И.Никитина, 2016. - С.164-166.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЧУМХУРИИ ТОЧИКИСТОН ССССО ИДОРАИ ПАТЕНТЙ						
НАХУСТПАТЕНТ						
№ ТЈ 1081 БА ИХТИРОИ						
Хўлаи рух-алюминий						
Дорандаи нахустпатент Донишгохи давлатии омузгории Точикистон ба номи С. Айнй						
Сарзамин Чумхурии Тоцикистон Муаллиф(он) Назаров О.Н., Хакимов И.Б., Чобиров У.Р., Фирузи Хамрокул, Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Амонова А.В., Чайлоев Ч.Х., Ширинов М.Ч., Рахимов Ф.А.						
Аввалияти ихтироъ 20.01.2020 Таърихи рузи пешниходи ариза 20.01.2020 Аризаи № 2001388						
Дар Фехристи давлатии ихтироъхой Чумхурии Точикистон 16 апрели с. 2020 ба кайд гирифта шуд						
Нахустпатент эьтибор дорад аз 20-январи с. 2020 то 20-январи с. 2030						
ДИРЕКТОР М. Исмоилзода						


(19) TJ(11) 1081 (51) MIIK C22C 18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения к малому патенту

(21) 2001388

(22) 20.01.2020

(46)Бюл. 159, 2020

(71) Таджикский государственный педагогический

университет имени С. Айни (TJ).

(72) Назаров ОН. (ТЈ); Хакимов И.Б. (ТЈ); Джобиров У.Р. (ТЈ); Фирузи Хамрокуд (ТЈ); Обидов

З.Р (ГЈ); Ганнев Н.Н.'(ГЈ); Олимов Н.С. (ГЈ); Амонова А.В. (ГЈ); Джайлоев ДжХ. (ГЈ); Ширинов М.Ч. (ГЈ); Рахимов Ф.А. (ГЈ).

(73) Таджикский государственный педагогический

университет имени С. Айни (ТЈ).

(54)Цинк - алюминиевый сплав

(56) І. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986, № 1400115

 Hucum cañico mixo, Nischin steel techn. Rept., 1984, №50, 31-34. Мондальфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с ангд.- под общ. ред. И.Н. Фридляндера.- М.: Металлургия, 1979. 604 с.

(57) Изобретение относится к области металлургии,

в частности <u>к цинк</u> - алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

Цель изобретения - улучшение анодной устойчивости сплава-покрытия к коррозионным воздействиям, что достигается дополнительным введением в цинк - алюминиевый сплав кальцием или никелем. Сплав на основе цинка содержит, мас.%: алюминий 0.5-55; кальций или никель 0.005-

0.5; щинк - остальное. Скорость коррозии сплавного покрытия -0.11-0.26 г/м2-ч.

нахустпатент

ИДОРАИ

ПАТЕНТИ

№ TJ 1262

чумхурии

точикистон

БА ИХТИРОИ

Тарзи баландбардории устуворй ба коррозияи сурб ва хулахон он бо сурма

Дөрандан нахустпатент	Доништохи давлатии омузгории Точикистон ба номи С. /	\йнй	
Сарзамин	Чумхурни Точикистон		
Муаллиф(оп) Ширинов М.Ч.	Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Наврузов Х.П., , Аминбекова М.С., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б.		
Аввалияти и	хтиров 16.03.2021		
Таърнхи рузи	пешниходи ариза 16.03.2021		
Аризан 🔊 🔊	2101520		
Дар Фехристи	давлатии ихтироъхои		
Чумхурии Точи	икистон 13 майи с. 2022 ба кайд гирифта шул		
Нахустпатент эьтибор дорад	т аз 16 марти с. 2021 то 16 марти с. 20	31	
	ДИРЕКТОР Исмоилзода	м.	



(19) <u>TJ</u> (11) 1262 (51)<u>MIIK:</u> C22C11/00; C22C11/08

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2101520

(22) 16,03,2021

(46) Бюл. 180, 2022

(71)(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (ТЈ)

1

(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Опимов Н.С. (ТЈ); Наврузов Х.П. (ТЈ); Шеринов М.Ч. (ТЈ); Аминбекова М.С. (ТЈ); Муллоева Н.М. (ТЈ); Эшов Б.Б. (ТЈ)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ Стойкости свинца и его сплавов с Сурьмой

(56) [1]. Авторское свидетельство СССР №309966, «Бкл. изобр.», 1971, №23;

[2]. Патент ФРГ №2151733 от 15.02.1973г., «Изобр. за рубежом», 1973, №3, гр.18;

[3]. Патент Франции №2152293 от 25.05.1973г., «Изобр. за рубежом», 1973, №10, гр.18.

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе свинца, используемым для изготовления пластии аккумуляторов, оболочек силовых и телефонных кабелей и т.д.

Сушность изобретение заключается в том, что в нагретую до температуры 500-600°С расплав свинца вводят метаплическую сурьму, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и затем для повышения коррозионной стойхости свинца и его сплавов с сурьмой вводят цинк или кадмий в количестве 0.01-0.5 мас.%, снова удаляют шлак и производят разливку взделий.

Таким образом, реализация предложенного способа за счёт повышения коррозновной стойкости позволяет увеличить срок службы, долговечность и надёжность изделий из сплавов на основе свинца.

ЧУМХУРИИ ТОЧИКИСТОН		ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТЙ		
HAX	ХУСТПАЛ № ТЈ 519	TEHT		
	БА ИХТИРОИ Лигатура			
Дорандаи нахустнатент Бадалов	И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р 1 А.Б.	., Ширинов М.Ч.,		
Сарзамин Цумхурии Точикистон Муаллиф(он) Бадалов А.Б. Гаңиев И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч.,				
Аввалияти ихтироъ Таърихи рузи пешних Аризан № 12007	17.02.2012 коди ариза 17.02.2012 702			
Дар Фехристи давлатии ихтироъхон Чумхурин Точикистон <u>14 июни</u> с. <u>2012</u> ба қайд гирифта шуд				
Нахустпатент эьтибор дорад аз <u>17 феврали</u> с. 2012 то <u>17 феврали</u> с. 2022				
	ДИРЕКТОР	Курбонов Ч.Ч.		

$(19) \underline{TJ}(11) \underline{519}$



Республика Талжикистан

(51) MIIK(2011.01) C 22 C 21/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

T

(21) 1200702
(22) 17.02.2012
(46) Бюл.74, 2012
(71) Ганиев И.Н. (ТЈ); Олимов Н.С. (ТЈ); Обидов
3.Р. (ТЈ); Ширкнов М.Ч. (ТЈ); Бадалов А.Б. (ТЈ).
(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Олимов Н.С. (ТЈ); Обидов
3.Р. (ТЈ); Ширкнов М.Ч. (ТЈ); Бадалов А.Б. (ТЈ).
(73) Ганиев И.Н. (ТЈ); Олимов Н.С. (ТЈ); Обидов
3.Р. (ТЈ); Ширинов М.Ч. (ТЈ); Бадалов А.Б. (ТЈ).
(73) Ганиев И.Н. (ТЈ); Олимов Н.С. (ТЈ); Обидов
3.Р. (ТЈ); Ширинов М.Ч. (ТЈ); Бадалов А.Б. (ТЈ).
(54 «ЛИГАТУРА»

2

(57) Изобретение относится х области шетной металлургия по точнее к лигатурам на основе алюминия, предяазначенным при высоких температурах металлургического производства.

Цель изобретения - уменьшения окисляемости лигатура при высоких температурах, что достигастся дополнительным введением в лигатуру бериллия. Лигатура на основе алюминия содержит, мас.%: стронций 3.5-30; бериллий 0.005-0.1; алюмппий - остальное.







ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

изОписание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2201715

(22) 19.07.2022

(46) Бюл. 189, 2022

(71)(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (Т.)

1

(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Олимов Н.С. (ТЈ); Ширинов М.Ч. (ТЈ); Джураева М.Ш. (ТЈ); Якубов У.Ш. (ТЛ); Джабборов Б.Б. (ТЈ); Хакимов А.Х. (ТЈ); Олимшоеа С.Р. (ТЈ)

(54) АЛЮМИНИЕВЫЙ ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ

(56) 1. БосскуГидзюцу, "Doshukugujutsu". 1974.№4.с. 191-195.

2. A.C. CCCP №785371 or 07.12.80.

3. Малый патент №ТЈ 782 от 22.02.2016г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к составу алюминиевых сплавов с железом, кремнием, галлием, инцием и таллием, ко2

торые могут использоваться в качестве анодов (протекторов) при защите от коррозии подземных стальных сооружений.

Целью изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями КПИ (более 90%) в контакте с защишаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

Цель достигается путем применения проектора на основе алюминиевого сплава, содержащего железа до 5%, кремний до 10% благодаря легированию данного сплава одним металлом из группы галлий, кндий, таллий до 1.0%, в результате чего коэффициент полезного использование (КПИ) протектора достигает значений 90-95%,





(19)<u>TJ(11)</u>IO79 (51) MIIK C22C18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНГНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

(21) 2001387

(22) 20.01.20

(46)Бюл.159,2020

(71) Таджикский государственный педагогический университет имени САйни (ТЈ)

(72) Джобиров У.Р. (Г.1): Фирузи Хамрокуд (ТЈ); Ганнев И.Н. (ТЈ); Рахимов Ф.А. (ТЈ); <u>Одимов</u> П.С. (ТЈ); <u>Ширинов</u> М.Ч. (ТЈ); <u>Обидов</u> З.Р. (ТЈ).

(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (ТЈ)

(54)Цинк - алюминиевый сплав

(56) І. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк - алюминиевый сплав. 2009, №Т J 276.

2. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк - алюминиевый сплав. 2011, №ТЈ 422.

3 Мондальфо Л.Ф. Структура и свойства

алюминиевых сплавов / Пер. с ангд. под общ. ред. И.Н. <u>Фридляндера</u>.- М.: Металлургия, 1979.-604 с.

(57) Изобретение относится к области металлургии,

в частности к цинк - алюмпиневым сплавам, предназначенным в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкции и сооружений.

Цель изобретения - повышение анодной устойчивости сплава-покрытия к коррозионным воздействиям, что достигается дополнительным введением в цинк - алюминиевый сплав скандием или церием. Сплав на основе цинка содержит, мас.%: алюминий 0.5-55; скандий или церий 0.005-

0.5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплавного покрытия 0.19-0.26 г/м'-ч



BIOXOXOXOXOX

KOXOXOXOXOX

ЧУМХУРИИ ТОЧИКИСТОН 0.0000000

ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТЙ

SCONDXOXOXOX

НАХУСТПАТЕНТ

№ TJ 694

БА ИХТИРОИ

Хулан устувори барий бо алюминий

Дорандан нахустватент Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Цабборов Б.Б., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч.				
Сарзамин Цумхурии Точикистон				
Муаллиф(он) Fаниев И.Н., Олимов Н.С., Цабборов Б.Б., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч.				
Аввалияти ихтироъ 17,02.2012				
Таърихи рузи пешниходи ариза 17.02.2012				
Аризаи № 1200742				
Дар Фехристи давлатии ихтироъхои				
Чумхурии Точикистон <u>4 июни</u> с. <u>2015</u> ба кайд гирифта шуд				
Нахустпатент эътибор дорад аз <u>17 феврали</u> с. <u>2012</u> то <u>17 феврали</u> с. <u>2022</u>				
директор Чумъахонзода Ч.Ч.				





ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1200742
(22) 17.02.2012
(46) Бюд. 107, 2015
(71) Ганиев И.Н.(ТЈ); Одимов Н.С.(ТЈ); Джаборов Б.Б.(ТЈ); Обидов З.Р.(ТЈ); Ширинов М.Ч.(ТЈ).
(72) Ганиев И.Н.(ТЈ); Одимов Н.С.(ТЈ); Джаборов Б.Б.(ТЈ); Обидов З.Р.(ТЈ); Ширинов М.Ч.(ТЈ).
(73) Ганиев И.Н.(ТЈ); Одимов Н.С.(ТЈ); Джаборов Б.Б.(ТЈ); Обидов З.Р.(ТЈ); Ширинов М.Ч.(ТЈ).

(54) Стабильный сплав бария с алюминием.

(56) 1. Вахобов А.В., Вигдорович В.И., Плотников Ю.В. Методика контроля устойчивости 2

гетерных материалов // Заводская лаборатория.-1972, №6, С. 713-715.

2. Назаров Х.М., Вахобов А.В., Ганиев И.Н., Джураев Т.Д. Барий и его сплавы. Монография. Душанбе: Дониц. 2001.- 211с.

(57) Изобретение относится к стабильным сплавам бария с алюминием, предназначенным в качестве специзделий новой техникив отраслях металлургии и вакуумной техники.

Цель изобретения - улучшение стабильности и тем самым снижение влагоёмкости бариево-алюминиевый сплав, что достигается дополнительным введением в сплав кремния, магния и титан. Сплав бария с алюминием содержит, мас. %: барий 50-56; элемент из группы кремний, магний, титан -' 1-10; алюминий "остальное.