

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

На правах рукописи

ШАРИПОВА Хилола Якубовна

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА $AlMg_2$,
ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

2.6.17 – Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
академик НАНТ, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКИМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (обзор литературы)	9
1.1. Области применения алюминиево-магниевых сплавов.....	9
1.2. Теплофизические характеристики алюминия, галлия, индия и таллия.....	10
1.3. Изменения термодинамических характеристик и теплоёмкости сплавов АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6 от содержания в них редких и редкоземельных ме- таллов.....	17
1.4. Изменение механических характеристик и микроструктуры алюминиево- магниевого сплава АМг2 при введении титана, ванадия и ниобия.....	23
1.5. Особенности окислительных процессов в алюминиево-магниевых сплавах с добавками различных металлов.....	26
1.6. Анодные характеристики алюминиево-магниевых сплавов с содержанием редких и редкоземельных металлов.....	30
1.7. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	41
ГЛАВА 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙ- СТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ В НИХ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ.....	43
2.1. Установка и методика для измерения теплоёмкости в твёрдых телах.....	43
2.2. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик алюминиево- магниевого сплава АМг2 от температуры.....	50
2.3. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево- магниевого сплава АМг2 с добавками галлия.....	54
2.4. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево- магниевого сплава АМг2 с добавками индия.....	62

2.5. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия.....	70
2.6. Заключение по главе 2.....	79
ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЁРДЫХ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ С ДОБАВКАМИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ	83
3.1. Методика изучения кинетических процессов при окислении сплавов.....	83
3.2. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия.....	88
3.3. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия.....	98
3.4. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия.....	109
3.5. Заключение по главе 3.....	120
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С СОДЕРЖАНИЯМИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ	122
4.1. Методика изучения электрохимических и коррозионных характеристик сплавов.....	122
4.2. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия.....	125
4.3. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия.....	134
4.4. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия.....	141
4.5. Заключение по главе 4.....	149
ВЫВОДЫ.....	152
ЛИТЕРАТУРА.....	152
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сплавы, имеющие в своём составе как алюминий, так и магний, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, это значительная группа сплавов типа АМг1, АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6, которые относятся к сплавам системы Al-Mg. С ростом содержания магния в сплавах типа «магналий» твёрдость и усталостная прочность повышается, а пластичность понижается.

Этим сплавам, в отличие от других, характерны более лучшие характеристики – пластичность, свариваемость, высокая коррозионноустойчивость. В частности, сплавы АМг2 при обратном водяном охлаждении под воздействием ионов обладают высокой устойчивостью к питтинговым коррозиям. Соответственно, сплавы АМг готовят из алюминия высшего (Al=99.7%) и ещё более высокого качества с целью увеличения их коррозионноустойчивости.

Промышленные сплавы АМг характеризуются структурно-зависимой коррозией под напряжением, а также им присуща межкристаллитная коррозия (МКК) при содержании в сплавах Mg более 5.0%. Сплавы проявляют МКК, начиная с содержания Mg свыше 1.4%. При содержании до 3.5% Mg сплавы АМг1, АМг2 и АМг3 не проявляют чувствительности к МКК, что объясняется дискретным распределением чистой β -фазы по границам зёрен в связи с малым распределением твёрдого раствора. Также сплавы “Al-Mg” устойчивы к коррозии при их закаливании, так как закалённое состояние не изменяет характера распределения выделений по границам зёрен, что ускоряет разложение твёрдых растворов. При повышении в сплавах АМг3, АМг4, АМг5 и АМг6 содержания Mg выше 3.5% они подвергаются коррозионному растрескиванию под напряжением (КР) и межкристаллитной коррозии (МКК), что сильно зависит от определённого структурного состояния указанных сплавов и условий окружающей среды.

В сплавах “Al-Mg” коррозионное растрескивание сильно зависит от электрохимических характеристик по сравнению со сплавами других систем.

Исходя из этого, предотвращение образования плёнки β -фазы по границам целесообразно для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию.

Для устранения указанных недостатков сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами. Одними из основных легирующих компонентов используются редкоземельные элементы, поскольку они оказывают значительное положительное влияние на коррозионную устойчивость алюминия и сплавов “Al-Mg” [5].

В литературных источниках отсутствуют данные, характеризующие физические, химические и теплофизические характеристики алюминиево-магниевого сплава с добавками галлия (Ga), индия (In) и таллия (Tl). Традиционно к теплофизическим характеристикам относят такие характеристики, как теплоёмкость, теплопроводность, тепловое расширение. При воздействии различных внешних физических и химических свойств материалов проявляются закономерности изменения характеристик этих материалов. Однако в настоящее время по алюминиево-магниевым сплавам данная информация разрознена и недостаточна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является создание алюминиево-магниевых сплавов оптимальных составов с галлием, индием и таллием, которые рекомендуются, как антикоррозионные металлические сплавы, изделия и конструкции.

В соответствии с целью в диссертационном исследовании были поставлены и решены следующие **задачи**:

- изучены теплофизические и термодинамические характеристики сплава AlMg2 с добавками галлия, индия и таллия;
- исследованы кинетические характеристики сплава AlMg2 с добавками галлия, индия, таллия и механизмы их окисления;
- проведено определение фазовых составляющих, образующихся при окислении исследуемых сплавов, и определено их значение в протекании коррозионных процессов;
- установлены закономерности, согласно которым в исследуемых сплавах

изменяются анодные характеристики и влияние на них агрессивных сред;

- проведена разработка алюминиево-магниевого сплава оптимальных составов с галлием, индием и таллием.

Научная новизна работы:

- созданы математические модели температурной зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия;

- определены кинетические и энергетические характеристики при окислении сплава АМг2 с добавками галлия, индия, таллия и показано, что окислительные процессы протекают согласно гиперболической зависимости;

- установлены электрохимические и анодные характеристики для коррозионных процессов, протекающих в сплаве АМг2 с добавками галлия, индия и таллия.

Практическая значимость работы:

- полученные данные, характеризующие температурную зависимость теплоёмкости, термодинамические и анодные характеристики, коэффициент теплоотдачи для сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия позволят дополнить соответствующие справочники новыми и или более точными данными;

- на основании выполненных исследований разработан способ повышения коррозионной стойкости сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия, также разработаны новые композиции сплава АМг2, защищённые малыми патентами Республики Таджикистан.

Методология и методы исследования. В диссертационном исследовании был использован комплекс различных методов:

- теплоёмкость сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия исследовалась с учётом режима “охлаждения”; изменения t образцов сплавов от их времени охлаждения фиксировались методом автоматической регистрации;

- кинетические характеристики окислительных процессов сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия изучены методом термогравиметрии;

- анодные характеристики исследуемых сплавов изучены в потенциостатическом режиме с использованием электрохимического метода исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения влияния температурных режимов на величины термодинамических характеристик, коэффициентов теплоотдачи сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия;

- экспериментально полученные кинетические и энергетические характеристики при высокотемпературном окислении сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия;

- механизмы, характеризующие окислительные процессы в изученных сплавах;
-экспериментально получены анодные характеристики коррозионных процессов сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия а также влияние их концентрации в зависимости от концентрации растворов NaCl;

- разработанные методы, повышающие коррозионную устойчивость сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия; разработаны оптимальные составы указанных сплавов.

Личный вклад автора выражается в сборе и анализе литературных источников по темам, близким к настоящей работе, определении целей, формулировании задач исследования, определении методик и проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, написании статей, формулировке положений и выводов, оформлении диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертационной работы были представлены и обсуждались на: Республ. науч.-практич. конф. “Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания”, посвящ. 20-летию 16-ой сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства (Душанбе, ТГПУ им. С. Айни, 2012 г.); Республ. конф “Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов” (Душанбе, ТНУ, 2013 г.); Науч. конф. “Современные

проблемы естественных и социально-гуманитарных наук”, посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ (Душанбе, ТНУ, 2014 г.); XII Нумановских чтениях, посвящ. 55-летию со дня рождения д-ра хим. наук, профессора, член-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан М.А. Куканиева (Душанбе, 2015 г.); XIV Нумановских чтениях, посвящ. Году молодёжи “Вклад молодых учёных в развитие химической науки Института химии им. В. И. Никитина АН РТ” (Душанбе, 2017 г.); Республ. науч.-практич. конф. “Перспективы развития естественных наук”, посвящ. реализации “Программы развития естественных и технических наук на 2010-2020 годы” и «Государственной программы экологии в Республике Таджикистан на 2009-2019 годы” (Душанбе, Российско-Таджикский (Славянский) университет, 2018 г.); XIII Науч.-практич. конф. молодых учёных и студентов ТГМУ им. Абуали ибни Сино (Душанбе, 2018 г.); Республ. науч.-практич. конф. “Наука и техника для устойчивого развития ТТУ” (Душанбе, ТТУ, 2018 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликована 31 научная работа, из них 6 в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, получены 3 малых патента Республики Таджикистан, 20 – в материалах международных и республиканских конференций, 2 – учебно-методические работы.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на 178 страницах компьютерного набора, включает 65 рисунков, 60 таблиц и 164 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКИМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (обзор литературы)

1.1. Области применения алюминиево-магниевых сплавов

Добавки магния (около 6.0%), как основного легирующего компонента, к алюминию, значительно повышают прочностные характеристики твёрдых алюмо-магниевых растворов, с одновременным усилением деформационных упрочнений. Исходя из этого, сплавы серии 5xxx обладают более лучшими прочностными свойствами – более высокими по сравнению со сплавами серии 3xxx, кроме того, сплавам 5xxx характерна хорошая формируемость.

Высокая прочность путём упрочнения твёрдых растворов магнием объясняется высокими усилительными способностями Mg. Также Mg имеет высокую растворимость, в результате чего в наиболее легированных сплавах его содержание можно увеличить до 5.0 и более процентов.

Для сплавов с высоким содержанием Mg характерно по границам зёрен формирование интерметаллоидных фаз, в частности, фазы Mg_5Al_8 , кристаллизация которой происходит внутри микроструктуры в зонах локализованных деформаций. Данный факт объясняется малой равновесной растворимостью Mg в Al, которая составляет не более 2.0%. Образование избыточной фазы при этом аналогично тому, что происходит в дисперсионно-твердеющих сплавах, однако сплавы при этом несколько снижают свои прочностные свойства. При этом интерметаллидная фаза образуется при $t=298.15$ (комнатная температура) медленно, но при увеличении температуры её образование ускоряется. Ускорение образования интерметаллидной фазы также возможно при условиях, когда сплавы подвергаются интенсивным холодным пластическим деформациям. Благодаря этому явлению сплавы становятся восприимчивыми к межзёренным коррозиям, таким как коррозии под напряжением, возможно также снижение механических характеристик этих сплавов в ходе эксплуатации с повышенной температурой.

Указанные сплавы обладают некоторыми положительными свойствами – коррозионноустойчивостью, достаточно высокой прочностью, свариваемостью,

хорошей формируемостью.

Благодаря этим свойствам рассматриваемые алюмо-магниевого сплавы “АМг” используются для изготовления различных конструкций, из них делают детали оборудования, которое функционирует в условиях агрессивных внешних сред, в будущем планируется их применение в ядерной и авиаракетной отраслях, где они будут подвергаться суровым атмосферным влияниям. В частности, их использование возможно в строительстве – создание облицовочных панелей для зданий и сооружений, в создании оборудования для прибрежных зон и открытого моря, в оборудовании для нефтяных платформ, в судостроении и др. В настоящее время из алюмо-магниевого сплавов изготавливают катера и лодки сварными методами; в автомобильной промышленности из этих сплавов, которые обладают повышенными прочностными характеристиками, изготавливают шасси и детали корпусов автомобилей.

При некоторой склонности к межкристаллитной коррозии (при содержании Mg более 3.0%) алюмо-магниевого сплавы обладают хорошей коррозионной устойчивостью. Они характеризуются устойчивостью к коррозионным процессам в морских водах и морской атмосфере, явно превосходящей другие сплавы этой серии.

1.2. Теплофизические характеристики алюминия, галлия, индия и таллия

Алюминий (Al) – согласно данным, приведённым в [1-10], характеризуется гранецентрированной кубической кристаллической решёткой (г.ц.к.-структурой), имеющей при $t=298\text{ K}$ период (a), равный 0.40496 нм, г.ц.к.-структура сохраняется до температуры плавления Al (933.61 K) и нормальном атмосферном давлении (101325 Па или 760 мм рт. ст.).

Авторами [5-10] также изучена теплоёмкость Al, величины которой обобщены в таблице 1.1 и в виде графика на рисунке 1.1. Показано, что алюминий имеет несколько более высокую теплоёмкость по сравнению с предыдущей подгруппой ТХЭ (Таблица химических элементов), что объясняется пересечением классического значения 3 в области t Дебая (Θ^0_D). Для алюминия также характер-

но увеличение теплоёмкости с увеличением t , близкой к его $T_{пл}$, затем на графике рисунка 1.1 видно проявление незначительного скачка температуры, при которой $C_p^ж/3R=1.23$. Авторами [4, 5] для алюминия определена величина коэффициента электронной теплоёмкости (γ_e), составившая 1.35 мДж/(моль·К²).

В таблице 1.1 обобщены значения теплофизических характеристик для особо чистого Al (чистота 99.999%), вычислены погрешности измерений, составившие при $T<400$ К – 1.0%, в температурном диапазоне от 400 К до $T_{пл}$ – 2.0% и 3.0% - для жидкого алюминия [3].

Таблица 1.1 - Теплофизические характеристики алюминия, на основании 9-13

T, K	$d,$ г/см ³	$C_p,$ Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6,$ м ² /с	$\lambda, Вт,$ (м·К) ²	$\rho \cdot 10^8,$ Ом·м ³	L/L_0
50	-	-	358	1350	0,0478/0,047	-
100	2.725	483.6	228	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	800.2	109	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	903.7	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.675	951.3	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	991.8	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1036.7	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1090.2	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.595	1153.8	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97

Также Al характеризуется высокими абсолютными значениями коэффициента температуропроводности, имеющими в жидком алюминии положительные значения, отрицательные значения коэффициента в твёрдом Al при $t>150$ К.

На рисунке 1.2 в виде графика обобщены результаты, характеризующие изменение коэффициента температуропроводности Al от t процесса, авторами [9] для данного процесса вычислена величина относительного остаточного сопротивления (r), составившая 1600 в температурном диапазоне 700-900 К при погрешности 4.0%, при $t>900^\circ\text{C}$ погрешность увеличивается в два раза, составив 8.0%.

Рисунок 1.3 характеризует изменение коэффициента теплопроводности λ от t при относительном остаточном сопротивлении (r), равном 1600. Как видно, электронная составляющая влияет на величины теплопроводности λ в жидкой и твёрдой фазах, увеличивая их [16-18].

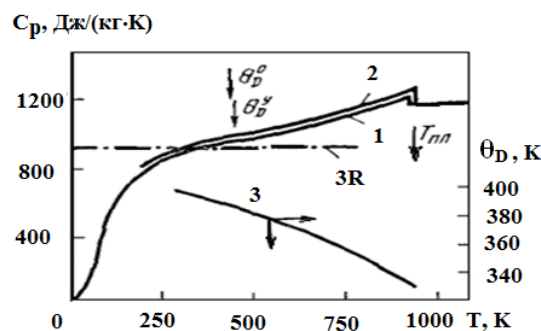


Рисунок 1.1- Изменение удельной теплоёмкости (C_p) алюминия от t : линия 1 – согласно данным [3], линия 2 – согласно данным [7]; 3 – согласно данным [8] с учётом t Дебая (θ_D).

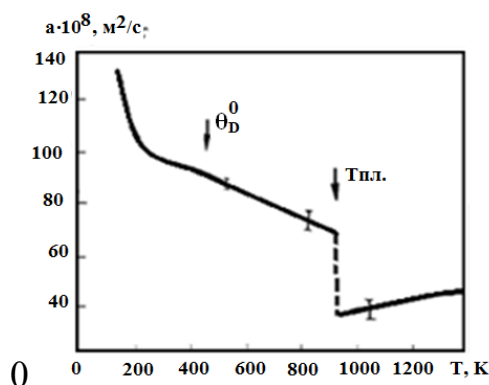


Рисунок 1.2 – Изменение коэффициента температуропроводности алюминия от температуры, согласно данным [14, 15].

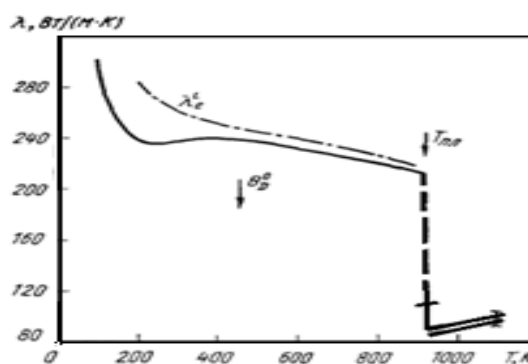


Рисунок 1.3 – Изменение величин коэффициента теплопроводности (λ) для алюминия от температуры, согласно данным [18]

В 19-21 показано, что доля решёточных вкладов алюминия при $t=800$ К составляет около 2.0% и менее, то есть меньше величины погрешности, составившей примерно 5.0%.

Теплоёмкостные характеристики магния. Согласно данным, приведённым в 17, 18, Mg характеризуется гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой (г.п.у.-структурой), имеющей при $t=298$ К периоды: $(a)=0.32094$ и $(c)=0.52103$ нм, г.п.у.-структура сохраняется до температуры плавления Mg (923 К) и нормальном атмосферном давлении (101325 Па или 760 мм рт. ст.).

Удельная теплоёмкость магния исследована во многих работах [22-36], в которых также приводятся изменения значений удельной теплоёмкости (C_p) от t (рисунок 1.4).

Галлий (Ga) – при атмосферном давлении галлий имеет орторомбическую структуру с периодами при 297 К: $a=0.45197$ нм; $b=0.45260$ нм; $c=0.76633$ нм. Галлий – легкоплавкий металл ($T_{пл.}=302.94$ К), причём температура Дебая определена из калориметрических измерений при низких температурах ($\theta_D=317$ К) выше точки плавления так, что область конденсированного состояния для него является «низкотемпературной». Существует множество нестабильных модификаций галлия [37, 38].

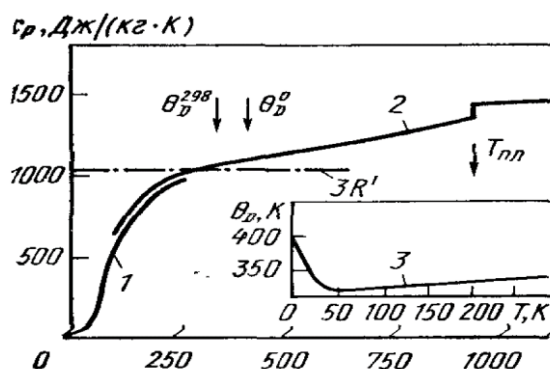


Рисунок 1.4 - Изменение удельной теплоёмкости (C_p) магния от t : линии 1 и 2 – согласно данным [3], линия 3 – согласно данным [7], линия 4 – согласно данным [21] с учётом t Дебая (θ_D)

Авторами [39, 40] также изучена теплоёмкость Ga, величины которой обобщены в таблице 1.2 и в виде графика на рисунке 1.5. Показано, что Ga имеет более низкую $T_{пл.}$ и теплоёмкость по сравнению с t Дебая, что характерно для

твёрдой фазы Ga, кроме того, как видно из рисунка 1.5, для Ga при t Дебая не происходит насыщение удельной теплоёмкости, однако жидкая фаза характеризуется величиной $C_p^*/3R=1.10$, при которой происходит снижение удельной теплоёмкости при увеличении t .

Таблица 1.2 - Теплофизические характеристики галлия, согласно данным [3]

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·K)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с			λ , Вт/(м·K)			$\rho \cdot 10^8$, Ом·м		
			α_a	α_b	α_c	λ_a	λ_b	λ_c	ρ_a	ρ_b	ρ_c
50			72	161	30.5	63.4	142	26.9			
100	5.96	365.9	29.1	59.4	11.5	47.4	95.1	18.1	5.5	1.6	18.2
200	5.935	341.6	20.9	44.9	7.95	42.4	89.6	16.3	11.0	5.25	36.4
300	5.9032	411.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
302.92 _s	5.9037	411.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
392.92 _l	6.0947	409.9	-	11.6	-	28.9	-	-	19.53	-	-
400	6.027	393.9	-	15.6	-	39.7	-	-	29.76	-	-
500	5.933	386.2	-	20.2	-	46.3	-	-	31.61	-	-
600	5.840	381.9	-	24.7	-	54.7	-	-	33.45	-	-
700	5.747	379.5	-	-	-	-	-	-	35.06	-	-
800	-	377.9	-	-	-	-	-	-	38.24	-	-

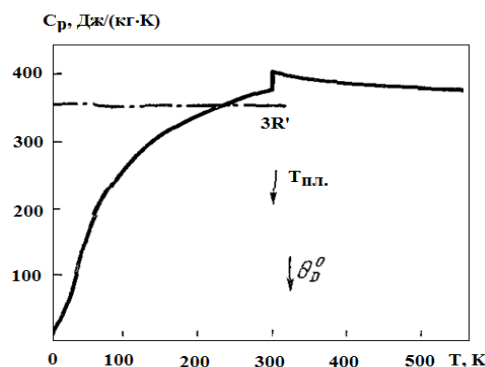


Рисунок 1.5 - Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для Ga от t , согласно данным [3]

Индий (In). Согласно данным, приведённым в [2, 3], In характеризуется объёмно-центрированной кубической кристаллической решёткой (о.ц.к.-структурой), периоды которой при $t=293$ К составляют: $a=0.32512$ нм, $c=0.49467$ нм. Эта решётка представляет собой вытянутую вдоль оси г.ц.к.-структуру.

Сведения о теплоёмкости индия обобщены в таблице 1.3 и в виде графика

(рис.1.6). Как большинство других простых металлов, зависимость $C_p(T)$ пересекает классическое значение Дюлонга-Пти $3R'$ в районе θ_D^0 и далее несколько возрастает с температурой вследствие ангармонических эффектов и электронного вклада. Коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e)=1.672 мДж/(моль·К²). Отношение $C_p^*/3R=1.2$ вблизи точки плавления и уменьшается при росте t [41, 42].

Таблица 1.3 - Теплофизические характеристики индия, согласно данным [3]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	—	162.0	86.2	—/104	—
100	7.45	203.0	64.6	97.7/97.6	2.78
200	7.38	224.5	54.0	89.5/89.7	6.01
300	7.31	234.5	47.9	81.4/81.6	9.24
400	7.23	250.3	40.8	73.8/74.5	15.0
429.78 _s	7.21	255.7	38.3	70.6/72.9	16
429.78 _l	7.00	255.8	21.1	37.8/—	32.3
500	6.95	250.2	22.2	38.6/—	33.2
600	6.88	245.2	24.1	40.7/—	36.2
800	6.74	240.1	28.2	45.6/—	40.8
1000	6.67	237.1	—	—	45.4

Таллий (Tl). Для Tl характерны две полиморфные модификации: при низких температурах стабильна кристаллическая г.п.у.-структура с периодами при 291 К: $a=0.34566$ нм и $c=0.55248$ нм, а от 507 К до точки плавления ($T_{пл}=577$ К) - о.ц.к.-структура с периодом $a=0.3882$ нм, при нормальном атмосферном давлении (101325 Па или 760 мм рт. ст.).

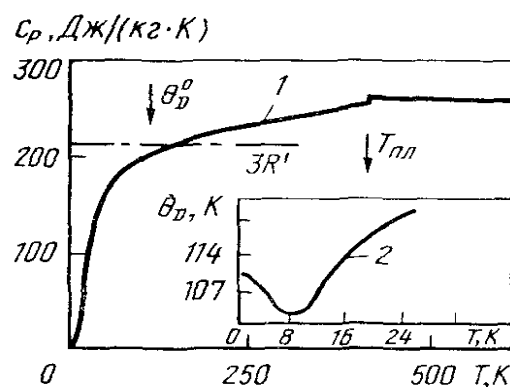


Рисунок 1.6 - Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для индия от t : 1 – данные, полученные экспериментально, 2 - с учётом t Дебая (θ_D)

Зависимость удельной теплоёмкости таллия от температуры, приведённая на рисунке 1.7, является обычной для нормальных металлов, хотя пересечение кривой $C_p(T)$ с классическими значениями с $3R$ происходит несколько выше θ_D^0 . При этом отношение $C_p^{\text{ж}}/3R=1.2$, характеризующее точку плавления T_l и выше, при увеличении t снижается, величина коэффициента электронной теплоёмкости (γ_e) T_l равна 1.47 мДж/(моль·К²).

В таблице 1.4 обобщены данные, определяющие теплофизические характеристики T_l , согласно данным [3].

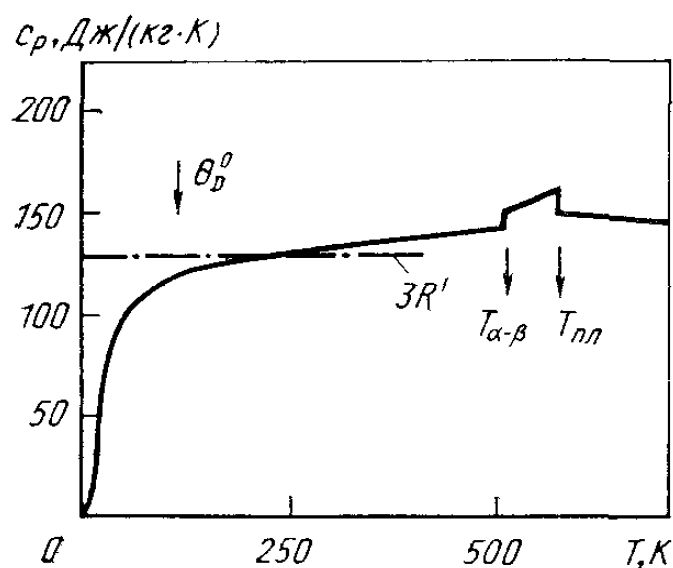


Рисунок 1.7 - Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для таллия от t , согласно [3]

Таблица 1.4 - Теплофизические характеристики таллия, согласно [3, 42]

T, K	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·K)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·K)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	-	-	-	-62.6	—
100	12.06	119.78	50.1	72.4/55.6	4.2
200	11.96	126.04	38.7	58.3/49.4	11.1
300	11.85	128.89	30.1	45.9/46.1	19.2
400	11.74	134.40	27.6	43.6/43.8	27.1
500	11.64	138.90	-	-	37.0
508 _{α}	11.54	139.20	-	-	37.5
508 _{β}	11.54	149.50	-	-	33.0
576.2 _s	11.53	160.70	-	-	38.5
576.2 _l	11.28	149.20	-	-	75.5
600	11.25	148.00	-	-	76.0
800	10.88	142.40	-	-	82.0
1000	10.50	140.60	-	-	88.0

1.3. Изменения термодинамических характеристик и теплоёмкости сплавов АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6 от содержания в них редких и редкоземельных металлов

Таблицы 1.5-1.6 обобщают результаты, полученные при изучении термодинамических и теплофизических характеристик алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержаниями 0.5% титана (Ti), ванадия (V) и ниобия (Nb). Соответственно, с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Таким образом, показано слабое влияние содержаний Ti, V и Nb (по 0.5%) на значения термодинамических и теплофизических характеристик алюмо-магниевого сплава АМг2, что наглядно показано в таблицах 1.5 и 1.6.

Также показано, что в ряду Ti→V→Nb происходят незначительные изменения значений теплоёмкости в сторону увеличения от Ni к Nb [44-48].

Таблица 1.5 – Изменения значений удельных теплоёмкостей чистого сплава АМг2 и сплав АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb (0.5%) в зависимости от t

Т, К	Теплоёмкость (кДж/кг·К)			
	АМг2	АМг2 + 0.5 Ti	АМг2 + 0.5 V	АМг2 + 0.5 Nb
300	0.9515	0.9310	0.9251	0.9314
400	0.993	0.9718	0.9669	0.9728
500	1.0352	1.0132	1.0104	1.0141
600	1.0818	1.0585	1.059	1.059
700	1.1363	1.1113	1.1157	1.1109
800	1.2023	1.1751	1.1837	1.1735

Также показано, что в ряду Ti→V→Nb происходят незначительные изменения значений термодинамических характеристик в сторону увеличения от Ni к Nb (табл. 1.6).

Теплоёмкость алюмо-магниевого сплава АМг3 с содержаниями скандия, иттрия и лантана [49, 50]. Как показали авторы [23, 24], добавки Sc, Y и La к сплаву АМг3 снижают величины теплоёмкости исходных сплавов. Кроме того, при повышении t в рассматриваемых сплавах происходит рост значений удельной теплоёмкости, вне зависимости от содержания легирующих компонентов, что показано в таблице 1.7.

Теплоёмкость и термодинамические характеристики алюмо-магниевого сплава АМг4 с содержанием Sc, Y, La, Pr и Nd. Как показали авторы [8-21], добавки Sc, Y, La, Pr и Nd к сплаву АМг4 оказывают влияние на изменение теплофизических и термодинамических характеристик сплава АМг4, данный цикл исследований был проведён со сплавами в режиме “охлаждения” [51-60].

Все легирующие компоненты оказывают одинаковое влияние на теплофизические и термодинамические свойства сплава АМг4, то есть с ростом температуры теплоёмкость сплавов растёт, а с повышением концентрации легирующего компонента уменьшается. Наблюдается увеличение энтальпии, энтропии сплавов и уменьшение значения энергии Гиббса. Изменение термодинамических свойств

указывает на проходящие изменения в структуре сплавов. Эти изменения связаны с концентрацией легирующего компонента в исходном сплаве АМг4 (таблицы 1.8, 1.9 и 1.10). На кривых охлаждения сплавов фазовых переходов в твёрдом состоянии не обнаружено.

Таблица 1.6 – Изменения значений термодинамических характеристик сплава АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb (0.5%) в зависимости от t

Т. К	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ (энтальпия)			
	АМг2	АМг2 +0.5 Ti	АМг2 + 0.5V	АМг2 + 0.5 Nb
300	70.1483	68.6244	67.9401	68.6326
400	167.3808	163.7777	161.9974	163.8578
500	268.7698	263.0099	260.0106	263.1872
600	374.5701	366.5444	362.2624	366.7976
700	485.3940	474.9561	469.3484	475.2192
800	602.2117	589.1716	582.1775	589.3356
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ (энтропия)				
300	0.2097	0.2052	0.2031	0.2052
400	0.4404	0.4309	0.4263	0.4311
500	0.6347	0.6211	0.6141	0.6214
600	0.8047	0.7875	0.7784	0.7879
700	0.9581	0.9376	0.9267	0.9380
800	1.1001	1.0764	1.0638	1.0768
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ (энергия Гиббса)				
300	-148.409	-145.186	-143.74	-145.201
400	-375.755	-367.665	-363.688	-367.831
500	-632.529	-618.97	-611.968	-619.354
600	-916.264	-896.635	-886.256	-897.206
700	-1226.17	-1199.83	-1185.79	-1200.46
800	-1562.79	-1529.06	-1511.05	-1529.51

Таблица 1.7 – Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для сплава АМг3 с содержанием Sc, Y и La (0.5%) от t, согласно данным [3, 7]

T, K	Теплоёмкость, кДж/(кг·К)			
	АМг3	АМг3+Sc (0.5%)	АМг3+Y (0.5%)	АМг3+La (0.5%)
300	0.9007	0.8990	0.8991	0.8976
400	0.9429	0.9411	0.9412	0.9397
500	0.9834	0.9814	0.9816	0.9800
600	1.0255	1.0234	1.0207	1.0220
700	1.0727	1.0705	1.0708	1.06904
800	1.1286	1.1262	1.1261	1.1246

Таблица 1.8 - Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для алюмо-магниевого сплава АМг4 с содержаниями Sc, Y, La, Pr и Nd (0.5%) от t

T, K	Теплоёмкость, кДж/(кг·К)					
	АМг4 (1)	(1)+Sc (0.5%)	(1)+Y (0.5%)	(1)+La (0.5%)	(1)+Pr (0.5%)	(1)+Nd (0.5%)
300	0.7531	0.7512	0.7508	0.7503	0.7505	0.7503
400	0.8630	0.8606	0.8602	0.8597	0.8601	0.8599
500	0.9614	0.9586	0.9581	0.9575	0.9583	0.9580
600	1.0420	1.0389	1.0383	1.0378	1.0389	1.0385
700	1.0988	1.0955	1.0948	1.0944	1.0959	1.0954
800	1.1256	1.12228	1.1215	1.1211	1.1230	1.1226

Изменение термодинамических характеристик и теплоёмкости сплава АМг6 с добавками церия, празеодима и неодима от температуры. Как показали авторы [61, 62], добавки Ce, Pr и Nd к сплаву АМг6 оказывают влияние на изменение указанных характеристик сплава АМг6 (таблица 1.11). Наблюдается увеличение энтальпии, энтропии сплавов и уменьшение значения энергии Гиббса в ряду Ce→Pr→Nd от церия к неодиму (табл. 1.12).

Таблица 1.9 - Изменение значений термодинамических характеристик сплава АМг4 с содержаниями Sc, Y, La, Pr и Nd (0.5%) от t

Т, К	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ (энтальпия)					
	АМг4 (1)	(1)+0.5 Sc	(1)+ 0.5Y	(1)+0.5 La	(1)+0.5 Pr	(1)+0.5 Nd
300	1.3896	1.3892	1.3877	1.3883	1.3896	1.3833
400	82.1614	82.1410	82.0732	82.0901	82.1901	81.7862
500	173.3782	173.3379	173.2523	173.2369	173.4996	172.5706
600	273.5841	273.5237	273.4959	273.3728	273.8781	272.2796
700	380.7109	380.6305	380.7690	380.4296	381.2736	378.8500
800	492.0787	491.9784	492.4306	491.7274	493.0221	489.6129
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ (энтропия)						
300	0.0046	0.0046	0.0046	0.0046	0.0046	0.0046
400	0.2363	0.2363	0.2362	0.2356	0.2353	0.2352
500	0.4394	0.4394	0.4393	0.4382	0.4377	0.4374
600	0.6219	0.6219	0.6217	0.6202	0.6194	0.6189
700	0.7869	0.7869	0.7867	0.7848	0.7839	0.7831
800	0.9356	0.9356	0.9354	0.9331	0.9321	0.9310

Таблица 1.10 - Изменение значений энергии Гиббса для сплава АМг4 с содержаниями Sc, Y, La, Pr и Nd (0.5%) от t

Т, К	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	АМг4 (1)	(1)+0.5 Sc	(1)+0.5Y	(1)+0.5 La	(1)+0.5 Pr	(1)+0.5 Nd
300	-0.0043	-0.0047	-0.0058	-0.0020	0.0012	-0.0043
400	-12.3408	-12.3612	-12.4055	-12.1671	-11.9362	-12.2848
500	-46.3178	-46.3582	-46.3920	-45.8845	-45.3285	-46.1053
600	-99.5351	-99.5955	-99.5393	-98.7666	-97.7869	-99.0729
700	-170.1114	-170.1918	-169.9338	-168.9507	-167.4407	-169.3116
800	-256.3690	-256.4693	-255.8592	-254.7840	-252.6216	-255.1482

Таблица 1.11 – Изменение величин удельной теплоёмкости (C_p^0) для алюмо-магниевого сплава АМг6 с содержаниями Ce, Pr и Nd (0.5%) от t

Т, К	Теплоёмкость, кДж/(кг·К)				
	Эталон (Cu М00)	АМг6 (1)	1+0.5% Ce	1+0.5% Pr	1+0.5% Nd
300	0.3850	0.9082	0.9075	0.9046	0.9047
400	0.3977	0.9503	0.9496	0.9466	0.9467
500	0.4080	0.9908	0.9900	0.9869	0.9872
600	0.4169	1.0331	1.0323	1.0290	1.0295
700	0.4251	1.0805	1.0797	1.0763	1.0771
800	0.4336	1.1365	1.1356	1.1321	1.1334

Таблица 1.12 - Изменение значений термодинамических характеристик сплава АМг4 с церием, празеодимом и неодимом

Содержание РЗМ в сплаве, мас%	$[H^0(T)-H^0(T_0)]$, кДж/кг (энтальпия)					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190	206.4466
(1)+0.5 Ce	1.6728	94.2601	190.9340	291.7013	396.9079	507.2391
(1)+0.5 Pr	1.6728	94.2599	190.9330	291.6985	396.9021	507.2291
(1)+0.5 Nd	1.6730	94.2730	190.9700	291.7789	397.0547	507.4928
$[S^0(T)-S^0(T_0)]$, кДж/кг·К (энтропия)						
Сплав АМг6 (1)	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
(1)+0.5 Ce	0.0056	0.2717	0.4872	0.6708	0.8329	0.9801
(1)+0.5 Pr	0.0056	0.2717	0.4872	0.6708	0.8329	0.9801
(1)+0.5 Nd	0.0056	0.2717	0.4873	0.6710	0.8332	0.9806
$[G^0(T)-G^0(T_0)]$, кДж/кг (энергия Гиббса)						
Сплав АМг6 (1)	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.3107
(1)+0.5 Ce	-0.0052	-14.4045	-52.6740	-110.7908	-186.1246	-276.8790
(1)+0.5 Pr	-0.0052	-14.4045	-52.6739	-110.7903	-186.1233	-276.8764
(1)+0.5 Nd	-0.0052	-14.4063	-52.6819	-110.8110	-186.1661	-276.9542

1.4. Изменение механических характеристик и микроструктуры алюминиево-магниевого сплава АМг2 при введении титана, ванадия и ниобия

Исследование микроструктуры алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержаниями в нём титана (Ti), ванадия (V) и ниобия (Nb) было проведено в [60-66] с использованием медицинского профессионального электронного лабораторного микроскопа “БИОМЕД-1”. Авторы показали, что в сплаве АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb микроструктуры представлены твёрдыми алюминиевыми растворами с эвтектическими включениями (α +Al+Mg₃Al₃), размеры и количества которых находятся в зависимости от содержания в исходном сплаве Ti, V и Nb. Сплаву АМг2 с малыми содержаниями Ti, V и Nb характерна крупнозернистая микроструктура. С увеличением в сплавах содержания указанных компонентов изменяется микроструктура сплавов, она представлена более мелкими зёрнами и, соответственно, более однородной, что видно на рисунках 1.8-1.10.

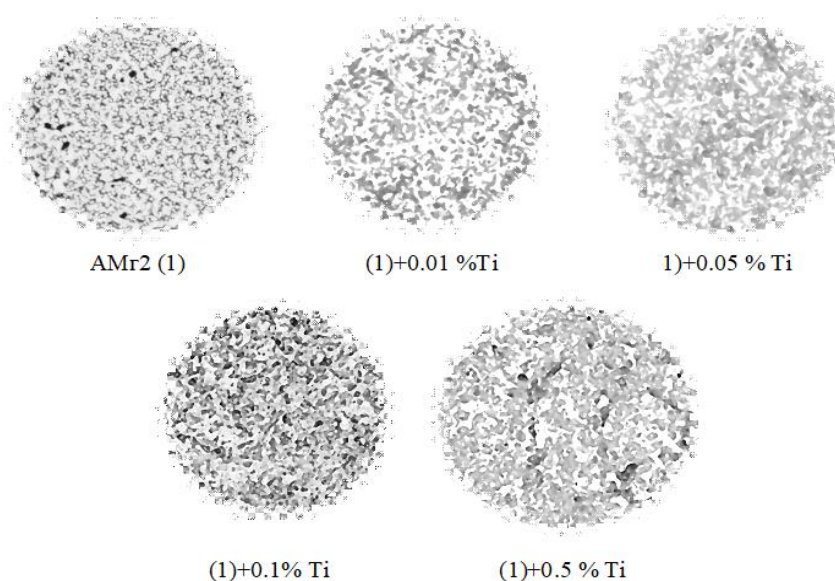


Рисунок 1.8 – Изменение микроструктуры алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями титана (при 500-кратном увеличении) [60-66].

Для измерения твёрдости полученных сплавов авторами использовался твердомер марки “ТШ-2”, с использованием стандартной методики по шкале Бринелля. Показано, что для определения в металлах их пределов прочности получены лишь приближённые зависимости [65].

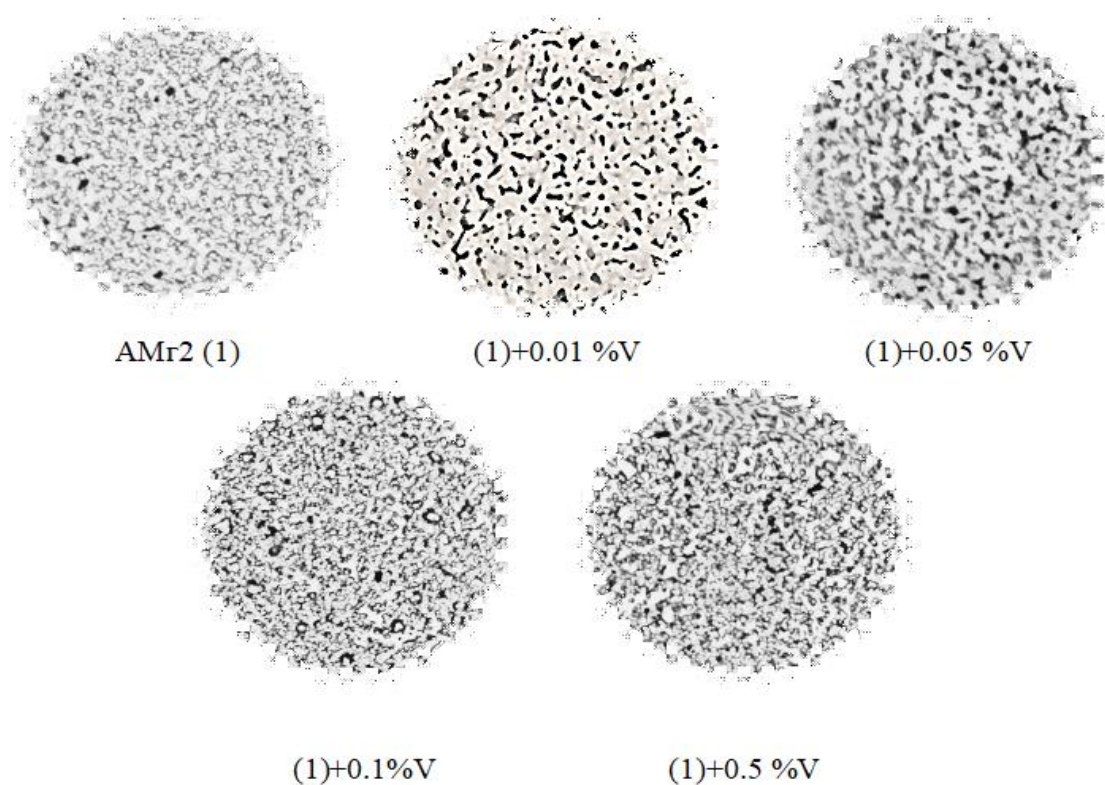


Рисунок 1.9 - Изменение микроструктуры алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержаниями V (при 500-кратном увеличении) [60-66].

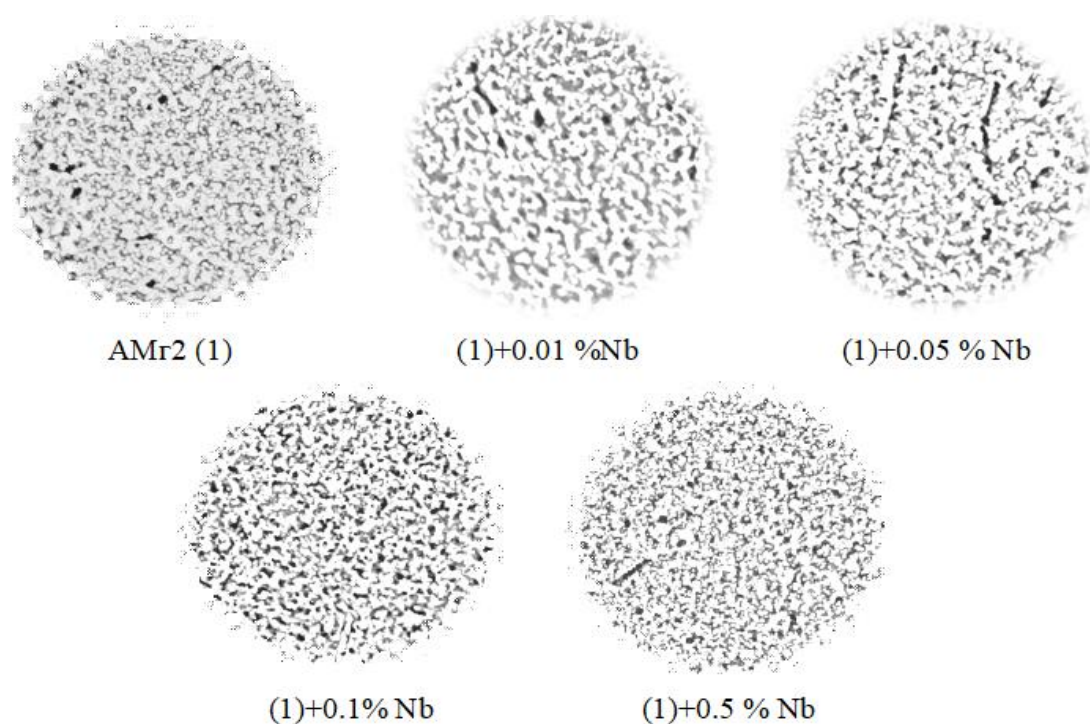


Рисунок 1.10 - Изменение микроструктуры алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержанием Nb (при 500-кратном увеличении) [60-66].

Таблица 1.13 – Значения твёрдости и прочности алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb, согласно данным [60-66]

Содержание Ti, V и Nb в сплаве, мас%	Твёрдость (НВ), МПа	Расчётная прочность (σ_B), МПа
АМг2 (1)	127.13	31.78
(1)+0.01% Ti	132.04	33.01
(1)+0.05% Ti	132.59	33.14
(1)+0.1% Ti	134.98	33.74
(1)+0.5% Ti	149.21	37.30
АМг2 (1)	127.13	31.78
(1)+0.01% V	129.30	32.32
(1)+0.05% V	130.79	32.69
(1)+0.1% V	152.45	38.11
(1)+0.5% V	156.18	39.04
АМг2 (1)	127.13	31.78
(1)+0.01% Nb	128.80	32.20
(1)+0.05% Nb	133.35	33.33
(1)+0.1% Nb	134.77	33.69
(1)+0.5% Nb	148.98	37.24

Авторы установили, что состав образцов представляет собой твёрдый алюминиевый раствор однотипной структуры. В структуре также присутствуют интерметаллические фазы (Mg_2Al_3), которые сформировались при кристаллизации сплавов (рисунки 1.8-1.10). Оказывается, размеры и количество частиц интерметаллической фазы оказывают значительное влияние на полученный сплав и его механические характеристики. Увеличение содержания добавок легирующих элементов в сплаве делает структуру сплава более мелкой, однородной с малыми размерами зёрен. Соответственно, прочность и твёрдость алюмо-магневых сплавов “АМг2” при введении в них различных содержаний Ti, V и Nb увеличивается с увеличением в исходном сплаве добавок Ti, V и Nb.

1.5. Особенности окислительных процессов в алюминиево-магниевых сплавах с добавками различных металлов

Учитывая тот факт, что на поверхности чистого алюминия происходит формирование слоя оксидов, обладающего значительными защитными способностями, вопросы, касающиеся влияния добавок на окислительные процессы и их скорость, мало изучены. Однако известным фактом является то, что некоторые химические элементы и металлы оказывают положительное влияние на алюминий и его сплавы.

Как показали электронно-графические методы исследования [67-70], окисление жидких бинарных алюминиевых сплавов с Zn, Cu, Fe, Mg приводит к образованию γ -модификации оксида алюминия, иногда с несколько увеличенными параметрами кристаллической решётки.

Из практических соображений внимание было обращено на свойства алюмо-магниевых сплавов в атмосфере воздуха и атмосфере, насыщенной парами воды. Электронно-графическое изучение алюминиевых сплавов с содержанием Mg от 2.4 до 8.0% при нагревании в атмосфере сухого воздуха было предпринято де Брукером [67], который расширил и подтвердил экспериментальные результаты, полученные ранее Престоном, Биркумшоу и Добинским [68], которые определили, что составы образующихся в алюминиевых сплавах с содержанием Mg плёнок находятся в непосредственной зависимости от t процессов. В атмосфере воздуха при окислении жидких алюмо-магниевых сплавов в основном происходит образование фазы оксида Mg, что происходит при $t > 350^{\circ}\text{C}$ и выше $T_{\text{пл}}$. Цвет плёнок коричневый или жёлтый. В практике отмечается также формирование чёрных толстых плёнок, которые представляют собой оксид магния - MgO . Фаза оксида алюминия кристаллической γ -модификации образуется при нагревании сплавов до $t=120-350^{\circ}\text{C}$. Отмечается также формирование двойных плёнок – когда на поверхности оксида алюминия образуется плёнка оксида магния – это происходит при последовательном нагревании сплавов до $t=400^{\circ}\text{C}$, затем выдержкой при $t=250^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов и дальнейшем нагревании до $t=400^{\circ}\text{C}$. Формирование верхнего слоя из оксида Mg происходит в результате диффузии ионов Mg сквозь

плёнку из оксида Al, когда происходит процесс окисления по границе оксид-воздух (точнее, окисление проходит на границе фаз MgO и Al₂O₃) [69].

В [69] также весовым методом для алюминиевого сплава с содержанием Mg (2.9% Mg) определена скорость окислительного процесса при давлении кислорода 76 мм рт. ст. и $t=200-550^{\circ}\text{C}$. Для указанного сплава скорость окислительного процесса имеет чётко параллельный характер с переходом от параболического к линейному окислению, когда толщина плёнки составляла около 1000 Å. Для скорости данного окислительного процесса определены две константы, которые можно представить выражениями:

$$k_p = 2 \cdot 10^{-5} \exp(-33000/RT), \text{ г/см}^4 \cdot \text{сек};$$

$$k_l = 0.2 \exp(-29000/RT), \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}.$$

Теоретически данные наблюдения объясняются предложенным Вагнером и Уоттом Уэтмором Уэббом механизмом. Однако на практике механизм окислительного процесса в алюмо-магниевом сплаве может быть более сложным: потемнение и обесцвечивание плёнок обуславливается включением в состав окалины металлического Al, а избирательное окисление происходит на зубчатой границе сплав-металл. Фактически окисление сплава происходит с той же скоростью, что и окисление Mg, что наблюдалось, в частности, при взаимодействии алюмо-магниевых сплавов с водяными парами [70].

Кинетика окислительных процессов сплава AMg2 с добавками РЗМ. В работах [71-79] изучены окислительные процессы, протекающие в двойных алюмо-магниевых сплавах. В литературных источниках мало сведений об окисляемости алюмо-магниевых сплавов при введении в них третьего компонента.

Степень участия в формировании оксидной плёнки второго компонента зависит от активности металла. Этими металлами являются алюминий и магний; при их незначительных содержаниях в сплаве происходит формирование плёнок неоднородной структуры. После определённого предела их концентрации, Al и Mg играют основную роль в формировании оксидных плёнок.

Образование оксидов простого состава, их взаимодействие между собой определяется различными факторами, среди которых – температура, активность

компонентов в сплаве, стандартная теплота образования, стандартная свободная энергия образования оксидов и др. Соответственно, величины стандартной свободной энергии образования и величины стандартной теплоты образования оксида Al больше в 3 раза, а PЗМ – больше в 3.5 раза по сравнению с аналогичными параметрами для оксида Mg. Исходя из этого, авторами [3, 7, 80, 82] предполагается, что в продуктах окисления оксид Al является доминирующей фазой.

Авторы также показали, что происходит увеличение энергии окислительного процесса при переходе от алюмо-магниевого сплава “АМg2” с добавками Sc к сплавам с добавками Y. И далее в ряду сплавов с Ce→Pr→Nd также происходит увеличение величины данного показателя. Более устойчивыми к окислению среди изученных легирующих элементов, согласно полученным величинам энергии их активации, являются сплавы “АМg2” с содержаниями Y, Pr Nd (с содержаниями от 0.1 до 0.5 мас%), поскольку их энергия активации в 2 раза выше по сравнению с аналогичным показателем для исходного алюмо-магниевого сплава “АМg2”.

Самой низкой устойчивостью к окислению обладают сплавы с содержанием церия. Оксидные плёнки с Ce имеют низкие защитные свойства.

Кинетика окислительных процессов сплава АМg2 с добавками Ti, V и Nb. В работах [83-85] изучены окислительные процессы, а также вычислены величины энергии активации этих процессов в зависимости от содержания в сплаве АМg2 добавок Ti, V и Nb.

Атомы Ti, V и Nb характеризуются строением валентных электронов, как для всех переходных химических элементов. Соответственно, в этих атомах на периферийном слое расположены 2 электрона, а другие электроны располагаются на 2 наружных слоях. Предпоследний слой имеет 11 электронов, причём атомы могут отдать ещё 3 электрона при определённых условиях. В соединениях валентности Ti, V и Nb всегда положительные и равны от 2 до 5. Наиболее устойчивыми Ti, V и Nb бывают при стандартных условиях, когда их валентность равна 5. В таблице 1.13 приводятся значения энергии активации окислительных процессов для сплава АМg2 с добавками титана, ванадия и ниобия.

Таблица 1.13 – Изменения величин энергии активации (кДж/моль) окислительных процессов для сплава АМг2 с добавками титана, ванадия и ниобия

Система	Содержание Ti, V и Nb в сплаве				
	0.0	0.01%	0.05%	0.1%	0.5%
АМг2+Ti	97.9	107.0	111.9	116.2	120.9
АМг2+V		103.5	108.0	112.8	117.1
АМг2+Nb		100.1	104.7	109.3	113.9

Из таблицы 1.3 можно заключить, что в ряду $Ti \rightarrow V \rightarrow Nb$ значения энергии активации окислительных процессов снижаются (соответственно, от 107.0 до 100.1 кДж/моль), а самыми устойчивыми к окислению являются сплавы “АМг2” с добавками 0.5% Ti, имеющие величину энергии активации 120.9 кДж/моль.

Окислительные процессы в промышленном сплаве АМг3 с добавками РЗМ. Окислительные процессы, протекающие в сплаве АМг3 с добавками РЗМ, имеют определённые закономерности, которые выявлены и описаны в [86] и обобщены в таблице 1.14. В частности, при увеличении t окислительных процессов также увеличиваются величины скорости окисления и энергии активации в сплаве АМг3 с La к сплавам с Nd, в соответствии с изменениями свойств редкоземельных металлов от их порядковых номеров. Отмечается [87], что общая скорость окислительных процессов складывается из скоростей окисления исходного сплава и его характеристик, а также из характеристик легирующих добавок (например, влияние оказывают потенциалы ионизации, сходство с кислородом, образующиеся оксиды и теплота их образования и т.д.).

Таблица 1.14 - Изменения величин энергии активации (кДж/моль) окислительных процессов для сплава АМг3 с добавками редкоземельных металлов

Система	Содержание РЗМ в сплаве				
	0.0	0.05%	0.1%	0.3%	0.5%
АМг3+Sc	85.2	96.3	109.7	118.9	127.4
АМг3+La		88.2	97.1	112.6	126.1
АМг3+Pr		91.4	104.6	108.7	129.9
АМг3+Nd		95.32	103.9	116.6	136.7

Окислительные процессы в сплаве АМг4 с добавками РЗМ окислительные процессы, протекающие в сплаве АМг4 с добавками Y, La, Pr и Nd, также имеют определённые закономерности, которые выявлены и описаны в [60, 61]. Кроме того, авторами определены величины энергетических и кинетических характеристик твёрдофазных окислительных процессов, протекающих в указанных сплавах, и их изменение от содержания Y, La, Pr и Nd и t окисления. Выявлено, что введение в исходный сплав АМг4 различных содержаний Y, La, Pr и Nd оказывает незначительное влияние на окисляемость сплавов, несколько снижая её, что объясняется формированием фаз тройных оксидов, в состав которых входят Al, Mg и (Y, La, Pr и Nd). Изменение t окислительных процессов вызывает увеличение удельной массы образцов. Реакционные способности указанных сплавов несколько снижаются по сравнению с исходным сплавом, что объясняется образованием в этих сплавах интерметаллических фаз. Авторы [3, 7, 9, 11] показали, что исследуемые сплавы реагируют с кислородом воздуха с образованием оксидной плёнки сложного состава, в состав которой входят оксиды Al, Mg и (Y, La, Pr и Nd) и их алюминатные смеси. Кроме того, на взаимодействие сплавов с окислительными средами оказывают влияние различные факторы – наличие легирующих элементов, их характеристики, их концентрация, а также свойства оксидных плёнок на поверхности сплавов, их толщина, плотность и состав [61].

1.6. Анодные характеристики алюминий-магние- вых сплавов с содержаниями редкими и редкоземельными металлами

Электрохимические свойства алюмо-магние-вых сплавов выражены сильнее по сравнению с другими сплавами, особенно при их коррозионном растрескивании. Исходя из этого, для повышения стойкости указанных сплавов к коррозионному растрескиванию, которое протекает по границам зёрен, необходимо предотвратить формирование плёнок β -фазы [88, 89].

Алюминий-магние-вые сплавы в морской воде имеют различную глубину питтинговой коррозии. Так, в ряду $AMg2 \rightarrow AMg3 \rightarrow AMg4 \rightarrow AMg5 \rightarrow AMg6$ минимальную глубину коррозии имеет сплав “AMg2”, а максимальную – сплав AMg6. Существует корреляция между чувствительностью сплавов к структурной коррозии и обычной питтинговой коррозией. При увеличении в сплаве содержания легирующих элементов и, соответственно, насыщенности твёрдых сплавов повышается подверженность этих сплавов структурной коррозии. Для сплавов AMg5 и AMg6 возрастает значение технологических факторов, обеспечивающих равномерное распределение в них формирующейся β -фазы [88, 89].

Авторами [80-83, 90] изучена коррозионноустойчивость сплавов Al-Mg в зависимости от содержания магния в сплавах, которое варьировало в следующих пределах: 0.5-1.5-3.0-4.5-5.0 мас%, исследования проводились двумя методами - гравиметрическим и потенциостатическим. При использовании потенциостатического метода изучение проводилось с варьированием скоростей потока в пределах 1.5-1.0-0.5 л/ч, электродом сравнения был выбран каломельный насыщенный электрод.

Авторы показали вероятность коррозионных потерь в сплавах, которые при $t=30-70^\circ\text{C}$ линейно возрастают со временем. При $t=100^\circ\text{C}$ скорость коррозии увеличивалась в изученных сплавах только первые 6 суток, а далее отмечалось снижение потери массы в образцах. Выявлено, что при t , равной 30, 70 и 100°C , алюмо-магние-вых сплавы с содержаниями Mg 0.5-1.5-3.0 мас% Mg оказались более коррозионноустойчивыми, и их скорости коррозии составили, соответственно, 0.024, 0.004 и 0.0001 мм в течение одного года.

Питтинговая коррозия в сплавах Al-Mg была изучена в [80-83, 90], изучение проведено под действием ионов охлаждающей воды. Использовалась вода с аэрацией, в составе которой находились соединения натрия и сульфаты: NaCl - 116 мг/л, Na₂S - 49 мг/л, Na₂SO₄·10H₂O – 2740 мг/л. Образцы сплава “AMg2” исследовались на склонность к питтингообразованию, с вычислением значения критического потенциала питтингообразования ($\phi_{кр.пит.}$). Кривые линии сняты для сплава AMg2 в аэрированном растворе без катодной активации. Поверхность образцов сплава AMg2 в аэрированных растворах была пассивной и неустойчивой при потенциалах возникновения анодной поляризации. При этом также отмечалось периодическое изменение тока коррозии, исходя из чего авторы [80-83, 90] сделали заключение о нестабильности электрода в аэрированном растворе.

В [60-63, 69] также изучались сплавы AMg2, для которых в растворах NaCl с концентрациями 120 и 1200 мг/л были определены значения критических потенциалов питтингообразования ($E_{п.о.}$) и показано, что в растворах NaCl с концентрацией 120 мг/л пассивные области равны примерно 0.10 В, то есть незначительны. При увеличении концентрации раствора NaCl в 10 раз, то есть до 1200 мг/л, пассивные области незначительно увеличиваются, составляя величину примерно 0.10 В. В [69] изучено влияние различных растворов, кроме NaCl, на изменение электрохимических характеристик сплава AMg2.

Авторы [69, 80, 81] провели исследование сплава AMg2 на питтингоустойчивость под действием различных ионов, при котором была выявлена достаточно высокая питтингоустойчивость сплава при циркуляции охлаждающей воды. Следует отметить, что характерное для воды соотношение концентраций гидрокарбонатов и хлоридов (3:1) является благоприятным, что определяется снижением активизирующего действия хлорид-ионов в результате адсорбции гидрокарбонатов. Также замедляющее влияние на питтингообразование оказывают сульфиды, содержащиеся в воде (Na₂S до 49 мг/л). Данный эффект достигается сильной анодной поляризацией сплава AMg2 и более положительными величинами $E_{п.о.}$ сплава в охлаждающей воде с содержанием сульфидов по сравнению с аналогичными величинами в воде с содержанием только хлоридов (при отсутствии бикарбона-

тов и сульфидов). В [60] изучены электрохимические характеристики алюмо-магниевого сплава в разбавленных растворах NaCl. Изучение коррозионной устойчивости этих сплавов было проведено в обычной водопроводной воде (с содержанием ионов хлора не более 17,0 мг/л) при $t=25^{\circ}\text{C}$ (то есть комнатной t), сплавы погружались в воду на срок 1 месяц. Затем в образцах исследовались продукты коррозии, которые счищали с поверхности образцов сплавов, определяли количество питтингов, величины максимальной и минимальной питтинговой коррозии, потерю массы образцов за счёт формирования оксидных плёнок [82].

Рост тока, зафиксированный на кривых анодного смещения, соответствует потенциалу питтингообразования, величина которого для Al составила 0,50 В, а для его сплавов 0,65 В (по сравнению с насыщенным каломельным электродом). Максимальная глубина питтинга в перемешиваемом растворе, вне зависимости от плотности тока, была значительно выше по сравнению с аналогичной величиной, но без перемешивания [82].

Следует отметить, что разработанная Г.В. Акимовым теория питтинговой коррозии получила развитие в трудах многих учёных, которые определили различные факторы, влияющие на коррозию и их вклад в коррозионные процессы сплавов. Современные гипотезы о протекании питтинговой коррозии и механизмах её протекания подтверждаются исследованиями, в которых указывается значение микрогальванических элементов в области питтингового инициирования. В частности, в [84] Л.Г. Петровой и соотр. приводятся результаты цикла исследований, в которых обобщаются данные по изучению закономерностей пассивации Al.

В [90] исследовался критический потенциал формирования питтинговой коррозии, при котором питтинговая коррозия протекала избирательно, кроме того, указывалось, что питтинговая коррозия возникает при различных условиях и авторами выявлен ряд условий её возникновения, среди которых основными являются присутствие ионов хлора с большими радиусами, ионов галогенов с малыми радиусами, а также безгалогенных ионов.

При протекании питтинговой коррозии анионами также могут являться нитрат-анионы, в частности, NO_3^- -анионы, которые могут выступать в качестве активаторов, так и пассиваторов коррозионного процесса. Некоторыми авторами [88, 89] заявлено, что питтинг может развиваться тоннельным типом, в основном проявляться в первую очередь на кристаллографических плоскостях сплавов. Определены и уточнены взаимозависимости, возникающие между структурными и электрохимическими факторами при инициации, возникновении и развитии очагов питтинга в коррозионных процессах, в исследовании участвовали различные сплавы, включая и алюмо-магниевый сплав АМг2. В качестве иницирующих растворов в исследовании использовались различные среды с различными концентрациями, в частности, растворы NaCl и NH_4NO_3 с содержаниями хлор- и нитрат-ионов в пределах 0.001-3.0% [86].

Потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) сплава “АМг2” в растворах с содержанием хлор-ионов более высокий по сравнению с аналогичным показателем для А1. По мнению авторов [3] изменения потенциала питтингообразования при введении добавок в А1 объясняют усилением пассивационного эффекта вследствие возникновения пассивной плёнки и изменениями её ионной проводимости. Введение в А1 добавок повышает потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$), снижает потенциал коррозии ($E_{\text{кор.}}$) и усиливает в плёнках ионную проводимость.

В [89] изучено влияние различных сред – дистиллированная вода, кипячёная вода, растворы с хлор-ионами и др., на изменение значений потенциалов питтингообразования для чистого А1 и сплава АМг2 и показано, что $E_{\text{п.о.}}$ в дистиллированной и кипячёной воде улучшается на 0.30 В по сравнению с растворами с хлор-ионами, а проточная дистиллированная вода оказывает несколько слабое влияние на величину $E_{\text{п.о.}}$, в которой данный параметр изменяется только на 0.15 В. Таким образом, дистиллированная вода оказывает более слабое влияние на поляризацию сплава “АМг2”, при этом кристаллографические формирования питтингов выражаются слабее по сравнению с растворами NaCl . За счёт увеличения содержания хлор-ионов в линейной зоне воздействия на значение $E_{\text{п.о.}}$ формиро-

вание питтингов изменяется, кристаллографическое формирование изменяется на некристаллографическое [90].

Анодные характеристики сплава $AlMg_2$ с содержаниями РЗМ в средах $NaCl$ [91-111]. Авторы [106] отмечают, что в алюмо-магние-вых сплавах коррозионные процессы протекают по питтинговым механизмам, в связи с чем авторы поставили задачу изучить влияние содержания легирующих элементов и концентрации электролитических растворов на анодные характеристики сплавов и вычислить потенциалы питтингообразования для сплавов с различным содержанием легирующих элементов и концентрациями электролитических растворов. Показано, что формирование питтингов происходит на поверхности сплавов из-за нарушений пассивного состояния поверхностей металлов и сплавов, а также под воздействием активаторов - анионов. На участках поверхности, которые подверглись питтингу, происходит более ускоренное разрушение оксидных плёнок, которое в свою очередь вызывает активирование этих участков поверхности. Кроме того, активирование может происходить за счёт адсорбционного вытеснения кислорода активаторами-анионами на тех участках поверхности, на которых прочность связей металл-кислород слабее, чем связей металл-анион.

В [106, 108, 109] изучено влияние легирующих элементов – редкоземельных металлов на анодные характеристики алюмо-магние-вых сплавов и выявлено, что увеличение в этих сплавах содержания РЗМ (до 0.2%) усиливает питтингоустойчивость сплавов, а значения потенциала питтингообразования и потенциала свободной коррозии также увеличиваются. Среди изученных добавок РЗМ выявлены Pr и Nd, как более перспективные добавки, усиливающие питтингоустойчивость алюмо-магние-вых сплавов. Данные, полученные авторами [106, 108, 109] по изучению анодных характеристик (потенциала свободной коррозии и потенциала питтингообразования) рассматриваемых сплавов, обобщены в таблицах 1.15 и 1.16.

Таблица 1.15 – Изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$ В) сплава АМг2 с содержаниями РЗМ от концентрации хлор-ионов в среде NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ в сплаве, мас%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	Концентрация NaCl							
	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%
Скандий	0.915	0.875	0.810	0.715	0.803	0.722	0.829	0.745
Иттрий	0.915	0.875	0.875	0.830	0.890	0.844	0.920	0.885
Церий	0.915	0.875	0.780	0.710	0.795	0.734	0.816	0.755
Празеодим	0.915	0.875	0.758	0.695	0.765	0.711	0.800	0.740
Неодим	0.915	0.875	0.730	0.680	0.744	0.695	0.795	0.728

Как видно из таблицы 1.15, при содержании Sc и Y, а также РЗМ подгруппы Се (до 0.2%) коррозионноустойчивость этих сплавов улучшается, так как эти элементы имеют хорошую растворимость в сплаве “АМг2”, кроме того, они формируют на поверхности сплава оксидные защитные плёнки без дефектов и устойчивы к хлор-ионам.

Изменение значений скорости коррозии сплава АМг2 с различным содержанием (от 0.1-0.2-0.5 мас%) Sc и Y, а также РЗМ подгруппы Се при различных концентрациях хлор-ионов (3.0 и 0.03% NaCl) приводится в таблице 1.16, а также на рисунке 1.11.

Таблица 1.16 - Изменение потенциалов питтингообразования ($-E_{п.о.}$ В) сплава АМг2 с содержаниями РЗМ от концентрации хлор-ионов в среде NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ, мас%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	Концентрация NaCl							
	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%	3.0%	0.03%
Скандий	0.705	0.675	0.655	0.617	0.645	0.605	0.670	0.660
Иттрий	0.705	0.675	0.684	0.640	0.695	0.654	0.710	0.685
Церий	0.705	0.675	0.640	0.600	0.659	0.610	0.685	0.634
Празеодим	0.705	0.675	0.625	0.590	0.634	0.605	0.660	0.620
Неодим	0.705	0.675	0.600	0.575	0.612	0.580	0.638	0.605

Таблица 1.17 – Изменение скорости коррозии ($K \cdot 10^3$, г/м²·ч) сплава АМг2 с РЗМ от концентрации хлор-ионов

Легирующий элемент	3.0% раствор NaCl				0.03% раствор NaCl			
	Содержание РЗМ в сплаве, мас%							
	-	0.1	0.2	0.5	-	0.1	0.2	0.5
Скандий	6.03	5.36	5.03	5.70	5.40	4.36	4.69	5.69
Иттрий	6.03	5.70	6.03	6.70	5.40	4.69	5.69	6.37
Церий	6.03	5.03	4.69	5.36	5.40	4.02	4.36	5.03
Празеодим	6.03	4.36	4.02	4.69	5.40	3.35	3.69	4.36
Неодим	6.03	3.69	3.35	4.02	5.40	2.68	3.02	3.35

Как видно из таблицы 1.16, при содержании Sc и Y, а также РЗМ подгруппы Ce (до 0.2%) значения потенциалов питтингообразования этих сплавов снижаются равномерно, а при увеличении добавок РЗМ до 0.5% происходит более значительное изменение данного параметра (таблица 1.17). Среди изученных добавок РЗМ выявлены Pr и Nd, как более перспективные добавки, максимально снижающие питтингообразование алюмо-магниевого сплава.

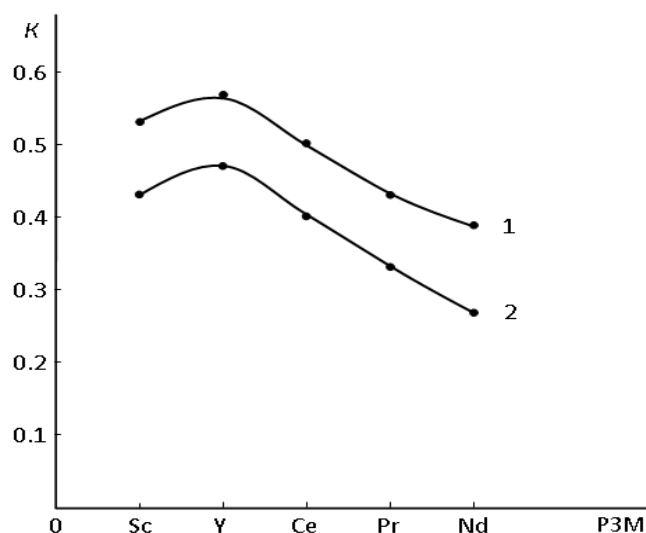


Рисунок 1.11 – Изменение скорости коррозии ($K \cdot 10^3, \text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава АМг2 с 0.1% Sc, Y и РЗМ цериевой подгруппы от порядковых номеров элементов в растворах NaCl с концентрацией хлор-ионов: 1 – 3.0%, 2 – 0.03% [111]

Обсуждая результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава АМг2 с содержаниями РЗМ, в средах NaCl, выявлены закономерности:

- при увеличении содержания Sc от 0.0% до 0.5% потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$) увеличивается, соответственно, при концентрации хлор-ионов 3.0% от (-0.915) В до (-0.829) В, и при концентрации хлор-ионов 0.003% - от (-0.875) В до (-0.745) В, увеличиваясь в ряду от Sc до Nd (таблица 1.15);
- сплавы с РЗМ подгруппы церия (от 0.1 до 0.2%) имеют более высокие значения потенциалов (питтингообразования, коррозии и репассивации) по сравнению со сплавами с аналогичными содержаниями Sc и Y, но при увеличении содержания в сплавах РЗМ до 0.5% начинают снова снижаться (таблицы 1.15 и 1.16);
- значения скорости коррозии в сплавах с содержанием 0.003% хлор-ионов минимальные при добавках в исходный сплав 0.1% Nd (составляя $2.68 \text{ г} / \text{м}^2 \cdot \text{ч}$), то есть в 2 раза ниже, чем аналогичные параметры для исходного сплава АМг2, при дальнейшем увеличении содержания Nd до 0.2 и 0.5% скорость коррозии несколько увеличивается, составляя, соответственно, 3.02 и $3.35 \text{ г} / \text{м}^2 \cdot \text{ч}$ в растворе с содержанием хлор-ионов 0.03% (табл. 1.17).

Сравнивая электрохимические коррозионные характеристики сплава АМг2 с содержаниями Sc, Y, Ce, Pr и Nd, сделано заключение, что оптимальное содержанием элементов РЗМ в сплаве составляет 0.1-0.2%, а из всех изученных сплавов минимальными скоростями коррозии характеризуются сплавы с неодимом.

Анодные характеристики сплава АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb. В [112-120] изучено влияние легирующих элементов Ti, V и Nb на анодные характеристики алюмо-магниевого сплава и выявлено, что увеличение в этих сплавах содержания Ti, V и Nb (в пределах 0.01-0.5%) усиливает питтингоустойчивость сплавов, а значения потенциала питтингообразования, потенциала свободной коррозии и репассивации также увеличиваются, соответственно, повышая коррозионную устойчивость исходного сплава АМг2.

Изменение значений скорости коррозии сплава АМг2 с различными содержаниями (от 0.1 до 0.5 мас%) Ti, V и Nb при различных концентрациях хлор-ионов (0.03-0.3-3.0% NaCl) приводится в таблице 1.18. Как видно из таблицы 1.18, увеличение в этих сплавах содержания Ti, V и Nb (в пределах 0.01-0.5%) снижает скорость коррозии.

Таблица 1.18 - Изменение скорости коррозии ($K \cdot 10^3$, г/м²·ч) сплава АМг2 с содержаниями Ti, V и Nb от концентрации хлор-ионов

Легирующий элемент	Содержание Ti, V и Nb в сплаве, мас%								
	0.0			0.1			0.5		
	Среда NaCl								
	0.03%	0.3%	3.0%	0.03%	0.3%	3.0%	0.03%	0.3%	3.0%
Титан	4.35	5.36	6.36	2.34	3.35	4.35	1.67	2.68	3.68
Ванадий	4.35	5.36	6.36	2.01	3.01	4.02	1.34	2.34	3.35
Ниобий	4.35	5.36	6.36	1.34	2.01	3.35	1.05	1.34	2.68

Среди изученных добавок РЗМ наиболее перспективным является Nb, максимально снижающий величины скорости коррозии алюмо-магниевого сплава. Величины скорости коррозии для сплава с Nb (при содержании 0.1 и 0.5% Nb) в 0.03% растворе NaCl составляют 1.34 и 1.05 г/м²·ч, по сравнению со сплавом с добавками Ti в аналогичных условиях: 2.34 и 1.67 г/м²·ч.

Электрохимическая коррозия промышленного сплава АМгЗ с добавками редкоземельных металлов. Авторами работ [107, 108, 121] показано, что в указанном сплаве АМгЗ с добавками РЗМ при увеличении содержания РЗМ скорость коррозии снижается. Также сделано заключение, что добавки РЗМ в содержаниях примерно 0.3% значительно усиливают коррозионноустойчивость исходного алюминиево-магниевого сплава с учётом погрешностей.

Обсуждая результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава АМгЗ с содержаниями РЗМ, в электролитических средах NaCl, авторами [107, 108, 121] выявлены следующие закономерности изменения коррозионной устойчивости в зависимости от концентрации хлор-ионов электролитического раствора и содержания РЗМ:

- в сплаве АМгЗ с содержаниями РЗМ при увеличении концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl в 10 и 100 раз соответственно происходит значительное увеличение значений скорости коррозии, что является подтверждением важности воздействия окружающей среды на коррозионно-электрохимические характеристики сплавов (рисунок 1.12);

- скорость коррозии в сплаве АМгЗ с содержаниями РЗМ снижается при содержании РЗМ в пределах 0.05-0.3- 0.5%, причём самая низкая скорость коррозии отмечена в сплаве с содержанием 0.3% РЗМ, что объясняется структурными изменениями сплава под влиянием РЗМ и его растворимостью в Al (рис. 1.13);

- изменение коррозионных характеристик находится в зависимости от изменения физико-химических характеристик сплавов и свойств, строения и порядковых номеров редкоземельных элементов;

- положительный эффект редкоземельных элементов объясняется тем, что эти элементы в твёрдых растворах, возможно, препятствуют диффузионным процессам переноса к поверхности сплавов ионов Al и Mg и, соответственно, скорости коррозии снижаются;

- на величины скорости коррозии большое влияние оказывает концентрация хлор-ионов в электролитических растворах.

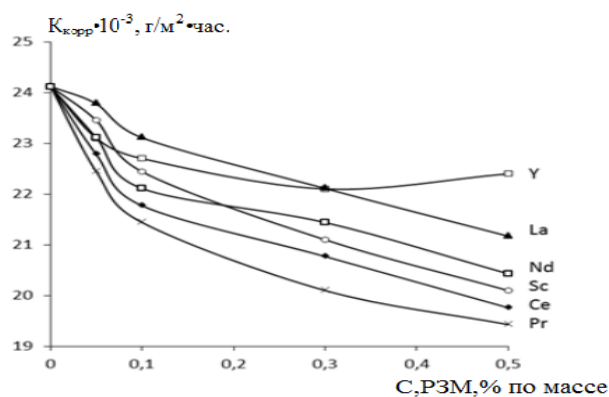


Рисунок 1.12 - Изменение скорости коррозии ($K \cdot 10^3$, г/м²·ч) сплава АМгЗ от содержания РЗМ в растворе 3.0% NaCl [107, 108].

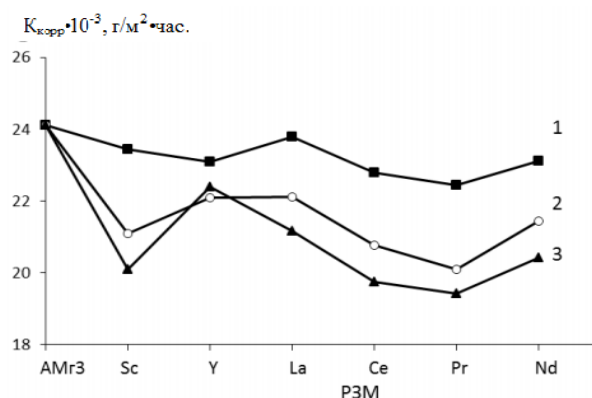


Рисунок 1.13 - Изменение скорости коррозии сплава АМгЗ, содержащего РЗМ, от порядковых номеров РЗМ: 1 – 0.05%, 2 – 0.0%, 3 – 0.5% [107, 108].

1.7. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Согласно многочисленным исследованиям алюминиево-магниевых сплавов и накопленному опыту по их эксплуатации, сделано заключение, что эти сплавы с добавками $Mg \leq 3.5\%$ (это сплавы АМг1, АМг2, частично АМг3) являются стойкими против расслаивающей коррозии и коррозионного растрескивания [88, 89].

По данным электронно-микроскопических исследований, стойкость этих сплавов определяется наличием в них β -фазы, распределением этой фазы по границам зёрен, а также низким пересыщением твёрдых растворов. Так, коррозионные процессы в кислой или нейтральной среде ограничиваются только электрохимическим растворением частиц, которые выходят на поверхность сплавов и вступают в непосредственное взаимодействие с раствором [122, 123].

Эти сплавы в закалённом состоянии устойчивы к коррозионным процессам,

так как при закаливании не происходит изменения в распределении и перераспределении фаз на границах зёрен, кроме того, распад твёрдых растворов происходит значительно быстрее. В связи с проявлением в сплавах структурной анизотропии и её положительного влияния на структуру, значительно повышается устойчивость к питтинговым коррозиям на поверхностях сплавов [123, 124].

Из приведённого обзора по литературным источникам можно заключить, что вопросы, связанные с теплофизическими характеристиками алюмо-магниевого сплава с различными содержаниями РЗМ, с особенностями их высокотемпературного окисления, с их коррозионноустойчивостью, недостаточно решены, однако имеют важное как теоретическое, так и практическое значение. Решение этих вопросов является важным для различных отраслей промышленности с целью увеличения срока эксплуатации оборудования.

Представленные в литературе сведения о теплофизических и коррозионных характеристиках окислительных процессов в бинарных сплавах (Al+РЗМ) при высоких температурах также являются отрывочными и недостаточными. Информации о коррозионных свойствах алюмо-магниевого сплава (Al+2% Mg) с малыми содержаниями редкоземельных элементов, изменении их механических характеристик, их микроструктуры мало, тогда как электрохимические характеристики для тройных сплавов (Al+Mg+РЗМ) не исследовались.

Таким образом, проблемы плавления, коррозионноустойчивости и окислительных процессов в алюминий-магний-редкоземельных сплавах с содержаниями РЗМ являются в настоящее время актуальными, поскольку выявлено влияние различных металлов на прочностные и эксплуатационные их характеристики. Введение в алюминий-магний-редкоземельные сплавы различных содержаний РЗМ позволяет создавать качественно новые сплавы, в которых нуждается промышленность и народно-хозяйственный комплекс.

Имеется значительный объём научных работ, которые посвящены алюминий-магний-редкоземельным сплавам и окислительным процессам, протекающим в них. Однако недостаточно число научных работ, в которых изучены окислительные процессы в алюминий-магний-редкоземельных сплавах с Mg и редкоземельными элементами. Выявлено, что в ис-

следуемых сплавах окислительные процессы протекают согласно параболическим закономерностям и зависят от введения различных РЗМ, определено важное значение редких и редкоземельных в окислительных процессах, изучены продукты окисления, их характеристики и фазовые составы.

Информация, представленная в литературе, в основном получена для широко используемых технических сплавов на основе алюминия, особенно для бинарных сплавов Al-Mg с различными содержаниями Mg в электролитических средах. Алюминиево-магниевого сплавы с содержанием редкоземельных элементов исследованы недостаточно, в основном это касается индивидуальных физических и механических характеристик этих сплавов, почти отсутствуют данные об их коррозионных характеристиках и коррозионной устойчивости.

Соответственно, необходимо проведение широкого спектра исследований, направленных на изучение алюминиево-магневых сплавов, в частности, сплав AMg2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия, исследовать их физико-химические, теплофизические и коррозионные свойства и изменение этих свойств в зависимости от температур, агрессивности среды и других параметров, которые соответствуют условиям промышленного применения этих сплавов.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей диссертационной работе поставлена и решена задача исследования сплава AMg2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия, определены величины электрохимических характеристик, характеризующих протекание коррозионных процессов, теплофизические характеристики, изучены процессы окисления сплавов в условиях высоких температур, что в будущем позволит создать новые конструкционные материалы для нужд промышленного комплекса.

ГЛАВА 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ В НИХ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

2.1. Установка и методика для измерения теплоёмкости в твёрдых телах

В последние десятилетия внимание исследователей всё более направляется на изучение алюминиевых сплавов, поскольку сплавы на основе алюминия широко применяются в различных сферах, в основном в промышленном комплексе. Однако после проведения мониторинга, который проводился по общедоступным научным источникам в сети Интернет, сделано заключение о малых объёмах или отсутствии сведений, касающихся изменения теплоёмкостных характеристик сплавов Al с РЗМ в зависимости от t и содержания редкоземельных элементов. Кроме того, мониторинг выявил отсутствие или незначительное количество сведений, касающихся изучения чистых металлов, которые получают в режиме “нагрева”. Поддержание увеличения t в режиме “нагрева” для металлов и сплавов является сложным, которое определяется целым комплексом внешних факторов (теплопроводностью внешней среды, напряжением в электросети, точностью измерительных приборов и др.), то есть сам процесс определения теплоёмкости является многофакторным процессом. Исходя из этого, простым и более приемлемым методом является изучение теплоёмкости сплавов с использованием режима “охлаждения” [125-127].

Нами данные исследования по определению величин теплоёмкостных характеристик были проведены на установке ИТС-400, предназначенной для измерения теплофизических свойств и теплоёмкости.

Схема установки ИТС-400, усовершенствованная в [125, 127, 128], приводится на рисунке 2.1. Сущность работы установки определяется использованием динамического С-калориметра с встроенным тепломером, которые находятся под адиабатической [127].

Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел представлена на рисунке 2.1, включающая узлы: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление пе-

ремещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4) и (5). Концы термопар подведены к цифровому мультиметру Digital Multimeter D I9208 L (7), (8) и (9). Электрическая печь (3) включается в цикл с помощью автотрансформатора лабораторного (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых мультиметров Digital Multimeter D I9208 L (7), (8) и (9) фиксируется значение начальной температуры.

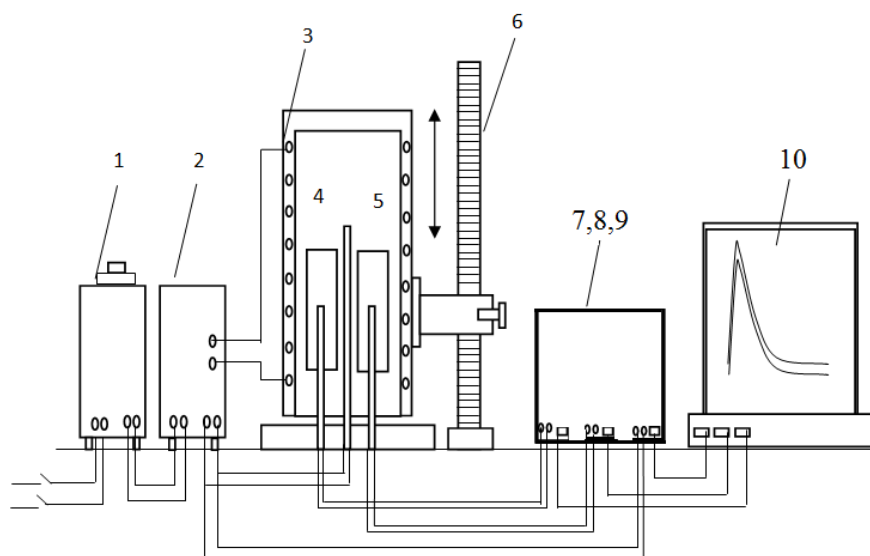


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме “охлаждения”: 1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – измеряемый образец; 5 – эталон; 6 – стойка электропечи; 7, 8, 9 - многоканальные цифровые мультиметры; 10 – компьютер (регистрирующий прибор).

Вдвигаем образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых мультиметров Digital Multimeter D I9208 L на компьютере (10). Образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового мультиметра Digital Multimeter D I9208 L (7), (8) и (9) на компьютер (10) через каждые (5-10-20 секунд) до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C [127].

Основной метод, применяемый для определения термодинамических харак-

теристик веществ и химических соединений, – это измерение теплоёмкости, которое производится в широком температурном диапазоне. В вычислениях изменения термодинамических характеристик (энтальпии – ΔH , энтропии – ΔS) в температурном диапазоне от 0°C до точки плавления принято использовать уравнения теплоёмкости, проинтегрированные следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) &= a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \\ S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3). \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

величины энергии Гиббса при этом вычисляются из следующего проинтегрированного выражения:

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)]. \quad (2.2)$$

Сущность измерений теплоёмкости заключается в следующем: поток тепла через среднюю часть теплосчётчика направляется на нагрев образца, который помещён в ампулу. Происходит оценка потока тепла, проходящего сквозь теплосчётчик, согласно коэффициенту теплопроводности теплосчётчика и разности температур на теплосчётчике, значения которых определяются независимыми градуировочными опытами с медным образцом (эталоном). В экспериментах температурный диапазон варьируется в пределах 0-400°C, погрешность данной методики составляет <6.0%.

Для металлов и сплавов удельные теплоёмкости вычисляют с применением закона охлаждения Ньютона, согласно которому каждый объект с температурой выше окружающей среды, всегда начинает охлаждаться со скоростью, зависящей от теплоёмкости самого объекта и коэффициента его теплоотдачи [128, 129].

Сравнивая кривые линии охлаждения двух стержней из металла определённой формы (принимая функцией времени – температуру), зная теплоёмкость и скорость охлаждения первого эталонного стержня, вычисляют для второго стержня теплоёмкость по скорости его охлаждения.

Количество теплоты dQ , которое теряет тело массой m при его охлаждении на dT градусов, вычисляют согласно выражению:

$$\delta Q = cm dT, \quad (2.3)$$

в котором: m – масса тела, г;

c – значение удельной теплоёмкости вещества, составляющего данное тело.

Предполагая, что энергия теряется через поверхность тела, считается, что количество теплоты dQ_s , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет являться пропорциональным разнице температур между телом (T) и окружающей средой (T_0), поверхностью (S) и временем, по выражению:

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.4)$$

Коэффициент теплоотдачи α (Вт/м²·К), вычисляемый через каждый 1 К, не является const, он изменяется в соответствии с разностью температур, вследствие чего закон охлаждения Ньютона для теплофизических характеристик веществ и сплавов является приблизительным, а не точным. Если рассматривать поток тепла в качестве вектора, то необходимо учитывать его перпендикулярную направленность к поверхности, а также знать площадь этой поверхности, через которую через каждые 1 К проходит определённое количество тепла (α), передаваемого в 1 единицу времени с поверхности размером 1 кв. м. На поток тепла оказывают влияние различные факторы, среди которых основными являются – геометрическое строение тела, направление обтекания, состояние поверхности, вид и режим конвекции, температура, тип охлаждающей жидкости и её t . Соответственно, количество тепла (α) в каждом процессе теплообмена – это стандартная табличная величина для каждого индивидуального вещества или химического соединения, кроме того, количество тепла (α) можно вычислить экспериментально расчётными методами. Когда теплота выделяется из тела таким образом, что температура изменяется одинаково во всех его точках, правомерны выражения:

$$dQ = dQ_s \text{ и } C m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.5)$$

Изменяем выражение (2.5) до следующего выражения:

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S. \quad (2.6)$$

Если предположить, что величины C , α , T и T_0 в температурном диапазоне 1 К не находятся в зависимости от поверхности образца и координат его каждой точки, каждая из которых нагревается до одинаковой t окружающей среды, в этом случае выражение (2.6) для двух образцов примет следующий вид:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.7)$$

Если выражение (2.7) использовать для двух образцов – эталонного (α_1) и идентичного ему (α_2), имеющих равные площади поверхности, размеры, то в этом случае коэффициенты теплоотдачи этих двух образцов (α) можно охарактеризовать выражением:

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right) = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right). \quad (2.8)$$

Далее, с использованием полученного выражения (2.8) и полученных величин удельной теплоёмкости (C_1), значений скоростей охлаждения $(dT/d\tau)_1$ эталонного образца, зная массы этих образцов (m_1) и (m_2), вычисляют значения теплоёмкости 2 образца и его скорость охлаждения $(dT/d\tau)_1$ по выражению:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{S_2}{S_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}. \quad (2.9)$$

в котором: m_1 – масса эталона, г;

m_2 – масса исследуемого образца, г;

S_1 и S_2 – соответственно, площади их поверхностей, m^2 ;

α_1 и α_2 – коэффициент теплоотдачи эталона и исследуемого образца.

Принимая во внимание выражение (2.5), допускается, что верно равенство $\alpha_1 = \alpha_2$, то есть коэффициенты теплоотдачи эталона и исследуемого образца являются равными.

Авторы [4, 130, 131] определили в образцах из Al изменения времени их охлаждения от t , что является первым шагом в нашем исследовании, направлен-

ном на изучение алюмо-магниевого сплава [126]. Результаты, полученные в ходе эксперимента, совпадают с имеющимися в литературе данными [126].

В таблице 2.1 обобщаются более точные величины термодинамических характеристик для алюминия, вычисленные в температурном диапазоне 300-800°C, которые получены авторами в [131]. В таблице 2.1 также приводится сравнительный анализ величин теплоёмкости алюминия, которые были получены различными авторами. В частности, калориметрическим методом для алюминия марки А5N авторами [132, 141] были рассчитаны величины удельной теплоёмкости в температурном диапазоне 300-800°C, которые различаются между собой. Так, среднее значение удельной теплоёмкости, согласно [132], равно 1057.5 Дж/кг·К, а аналогичный параметр, вычисленный в [141], равен 1073.97 Дж/кг·К.

Таблица 2.1 – Сравнение величин теплоёмкости (Дж/кг·К) для алюминия марки А5N, полученных разными авторами

Т, К	Алюминий марки А5N	
	по [132]	по [141]
300	985	854.62
400	1020	949.48
500	1085	1044.58
600	1140	1132.48
700	-	1205.74
800	-	1256.92
	Ср.=1057,5	Ср.=1073,97

В [132, 141] показана зависимость изменения удельной теплоёмкости алюминия от его чистоты, в частности, это прямая зависимость, когда удельная теплоёмкость увеличивается при увеличении чистоты алюминия. В частности, в [3] отмечено изменение величин теплоёмкости алюминия от температуры, где данный показатель изменяется в широких пределах в зависимости от t . Так, в температурном диапазоне (-173)-927°C теплоёмкость алюминия изменяется от 483.6 до 1176.7 Дж/(кг·К), составляя при комнатной температуре 903.7 Дж/(кг·К), для особо чистого алюминия различные авторы указывают величину теплоёмкости, рав-

ную 1256.92 Дж/(кг·К). Также выявлена зависимость, характеризующая уменьшение термодинамических величин (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) при увеличении чистоты алюминия. В таблице 2.2 приводится сравнительный анализ величин термодинамических характеристик, полученных для алюминия марки А5N и литературных данных [3], которые, как видно из таблицы 2.2, значительно отличаются друг от друга.

Таблица 2.2 - Сравнительный анализ термодинамических характеристик алюминия марки А5N и данных, приведённых в [3]

Т, К	H ^(T) -H ⁽⁰⁾ , Дж/моль·К		S _(T) , Дж/моль·К		G(T), Дж/моль·К	
	Al [3]	Al - А5N	Al [3]	Al - А5N	Al [3]	Al - А5N
300	4.610	6.098	28.501	103.81	13.134	-23.20
400	7.117	8.397	35.703	110.77	17.911	-31.21
500	9.738	11.089	41.547	116.74	22.072	-38.07
600	12.473	14.030	46.531	122.07	25.743	-43.28
700	15.340	17.190	50.948	126.91	29.033	-46.32
800	18.365	20.520	54.984	131.31	32.028	-46.71

Объектами исследования в диссертационной работе являлся алюминиево-магниевый сплав АМг2 с содержаниями 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% Ga, In, Tl, которые синтезировались в печи сопротивления СШОЛ. Содержание галлия, индия и таллия в сплавах контролировали микроанализатором в составе сканирующего электронного микроскопа серии AIS-2100 Южно-Корейского производства. Сплавы изготавливались в цилиндрических формах, имели высоту 30 мм, Ø16 мм.

2.2. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик алюминиево-магниевого сплава АМг2 от температуры

Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик алюминиево-магниевого сплава АМг2 от температуры изучали в соответствии с методикой [125-127], которая подробно описана в разделе 2.1.

Полученные в ходе эксперимента зависимости температуры образца от времени охлаждения для сплава АМг2 представлены на рисунке 2.2 и описываются выражением:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} [(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2}]. \quad (2.10)$$

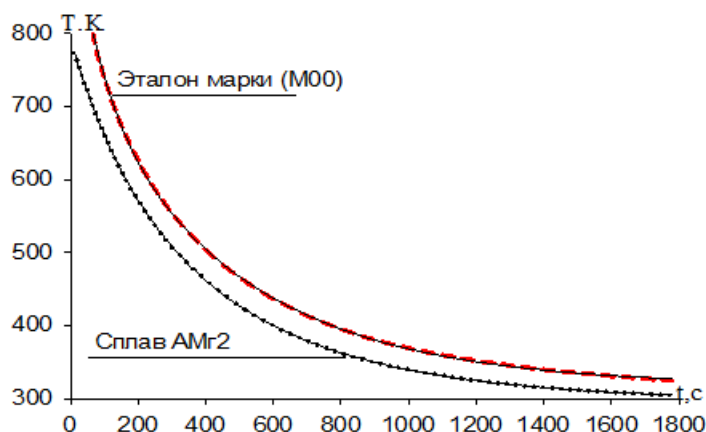


Рисунок 2.2 – Изменение t образцов сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) от времени охлаждения: линия из точек – опыт; линия сплошная – рассчитанная согласно выражению (2.10).

Для определения скорости охлаждения сплава АМг2 и эталона (Cu-M00), дифференцировали выражение (2.10) по времени охлаждения (τ) и получили выражение:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.11)$$

Затем на основании выражения (2.11) для образцов сплава АМг2 вычисляли значения скорости охлаждения, результаты в виде графика оформлены на рис. 2.3.

Изменения величин удельной теплоёмкости для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 от температуры, согласно [128-132], приводятся на рисунке 2.4. При проведении серии опытов по определению изменения скорости охлаждения для образцов сплава АМг2 в сравнении с эталоном (Cu-M00) в зависимости от температуры (300-800 К), с учётом скорости охлаждения образцов сплава получено следующее выражение:

$$C_p^{AMg2} = 0.4148 + 0.0009585 T + 9.5925 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.304 \cdot 10^{-9} T^3. \quad (2.12)$$

соответственно для эталона (Cu-M00) данное выражение имеет вид:

$$C_p^{Cu(M00)} = 0.3245 + 0.0002751 T - 2.87 \cdot 10^{-7} T^2 + 1.42 \cdot 10^{-10} T^3. \quad (2.13)$$

Согласно выражению (2.12), характеризующему теплоёмкость сплава АМг2 (рисунок 2.4) и выражению (2.11), с помощью которого было вычислено значение скорости охлаждения, далее, на основе образцов сплава АМг2 вычисляли коэф-

фициент теплоотдачи $\alpha(T)$ по выражению: $\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T-T_0) \cdot S}, \quad (2.14)$

в котором: T – температура образца, T , К; T_0 – температура окружающей среды, T , К; S – площадь поверхности образца, m^2 ; m – вес образца, г.

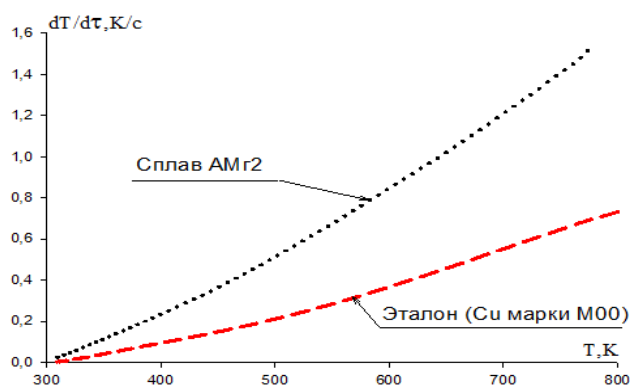


Рисунок 2.3 – Изменения скорости охлаждения для образцов сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) от t (линия из точек – опыт; линия сплошная – рассчитанная согласно выражению (2.11)).

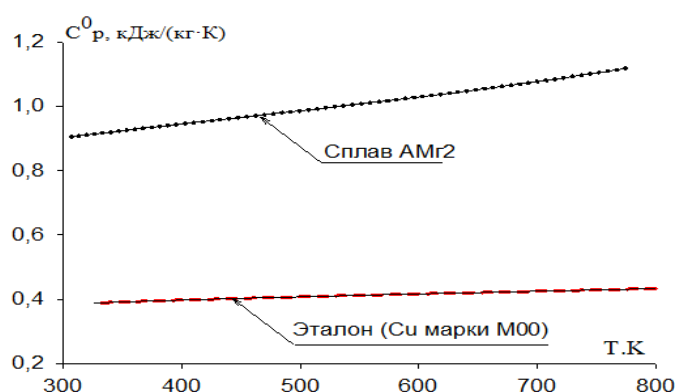


Рисунок 2.4 - Изменения удельной теплоёмкости для образцов сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) от t (линия из точек – опыт; линия сплошная – рассчитанная согласно выражению (2.12)).

Изменения коэффициента теплоотдачи для образцов сплава АМг2 от t , при-

ведённые на рисунке 2.5, определяли согласно выражению:

$$|\alpha(T)|^{AMg2} = -0,0040 + 0.0000098 T + 1,6387 \cdot 10^{-8} T^2 - 1,2776 \cdot 10^{-11} T^3. \quad (2.15)$$

Затем для образцов сплава АМг2 вычислили значения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) и их изменение в зависимости от температуры. Для вычисления использовали интегралы от удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) и получили выражения следующего вида:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (2.16)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (2.17)$$

$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0). \quad (2.18)$$

Рисунок 2.6 характеризует изменение термодинамических характеристик сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) в зависимости от изменения температуры. На основании рисунка 2.6 можно заключить, что увеличение температуры способствует увеличению значений энтальпии, энтропии, теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, при этом значения энергии Гиббса снижаются. Соответственно, полученные зависимости температуры и термодинамических характеристик для образцов сплава АМг2 являются достоверными, так как их точность ($R_{\text{корр.}}$) составила 0.999.

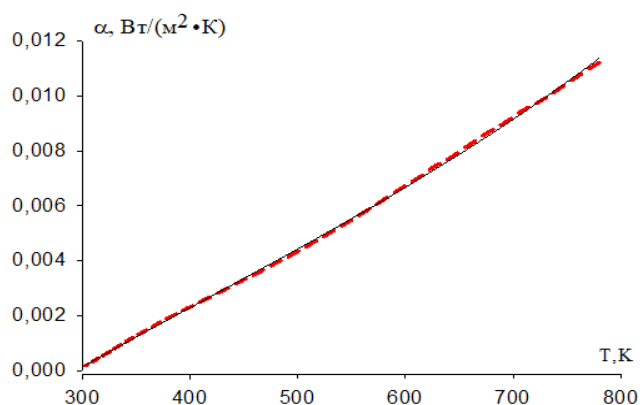


Рисунок 2.5 - Изменения величины коэффициента теплоотдачи для образцов сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) от t (линия из точек – опыт; линия сплошная рассчитанная согласно выражению (2.15)) [132].

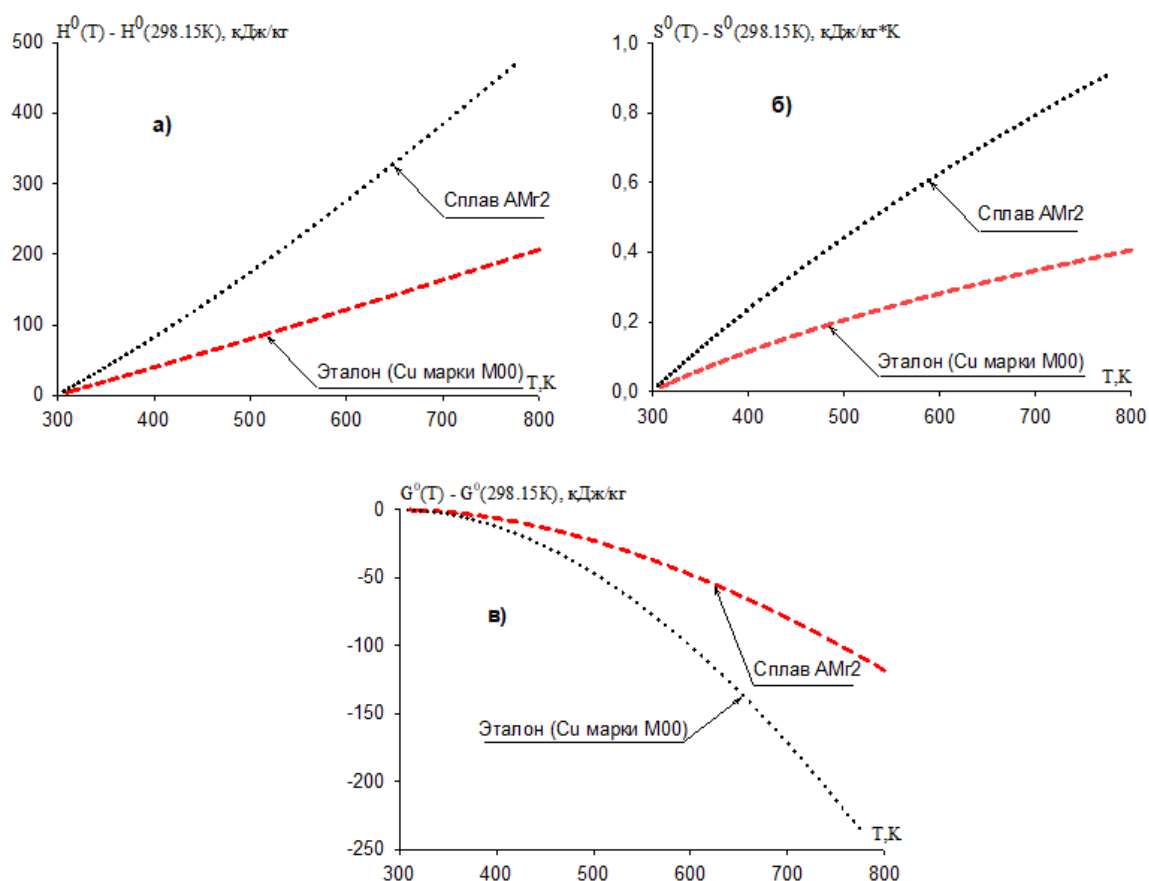


Рисунок 2.6 - Изменения значений термодинамических характеристик сплава АМг2 и эталона (Cu-M00) от t : а) энтальпии; б) энтропии; в) энергии Гиббса.

2.3. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками галлия

Были выполнены исследования по изучению добавок галлия к сплаву АМг2 с определением теплофизических и термодинамических характеристик полученных образцов. Содержание галлия варьировали в следующих концентрациях: 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0%, также варьировали диапазон температур 300-800 К.

Изучено изменение времени охлаждения образцов сплава АМг2 с содержаниями Ga (0.01-1.0%) от t , результаты обобщены на рисунке 2.7 [133-136].

Затем вычисляли скорость охлаждения образцов, вычисления проводили, дифференцируя (2.10) по времени охлаждения, и получили выражение вида:

$$T = T_o + \frac{1}{2} [(T_1 - T_o) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_o) e^{-\tau/\tau_2}]$$

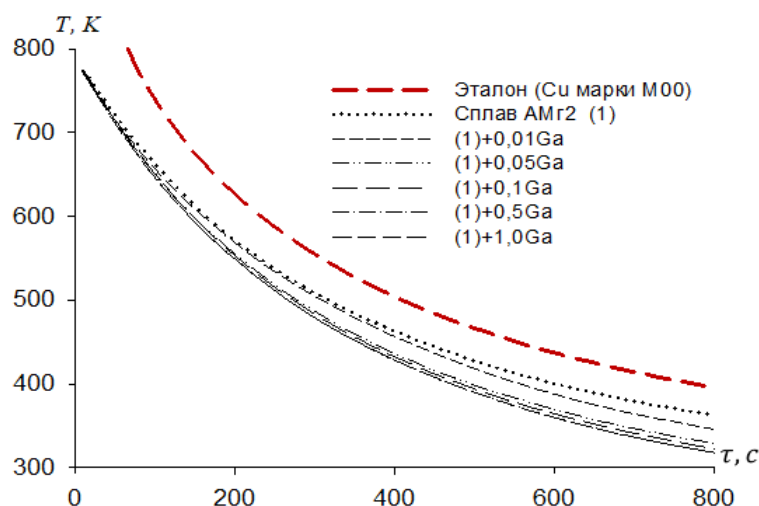


Рисунок 2.7 - Изменения значений времени охлаждения (t) образцов сплава АМг2 с добавками галлия и эталона (Cu-M00) от температуры

После дифференцирования выражения (2.10) были вычислены значения скоростей охлаждения образцов, которые оформлены на рисунке 2.8. Для вычисления скоростей охлаждения были также вычислены значения всех параметров (коэффициентов) выражения (2.11) - ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 . Данные вычисления провели в программе Microsoft Excel, построение графиков осуществляли в программе SigmaPlot. Для определения достоверности полученных значений вычислили коэффициент регрессии, который составил 0.998, то есть полученные данные являются достоверными [3, 7, 9, 133, 136].

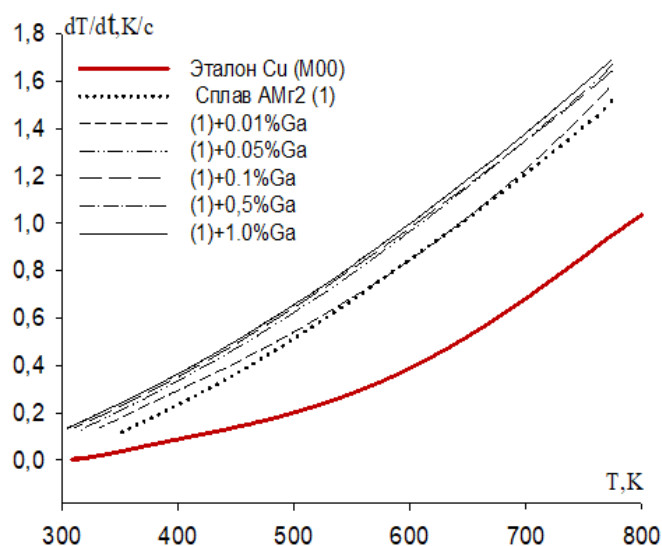


Рисунок 2.8 - Изменения значений скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с добавками галлия и эталона (Cu-M00) от температуры

Таблица 2.3 – Величины коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , представленные в выражении (2.11) для образцов сплава АМг2 с добавками галлия

Содержание Ga в образцах, мас%	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Сплав АМг2 (1)	138.33	169.49	356.17	467.38	0.8162	0.7621	297.67
(1)+0.01	61.873	100.59	454.53	438.62	0.6151	1.0363	272.16
(1)+0.05	126.37	150.26	409.08	452.47	0.8410	0.9041	258.36
(1)+0.1	173.35	179.29	375.08	505.71	0.9669	0.7417	243.48
(1)+0.5	139.16	156.18	409.98	472.21	0.8910	0.8682	241.62
(1)+1.0	139.16	156.18	409.98	472.21	0.8910	0.8682	241.62
Эталон (Cu-M00)	277.41	109.73	390.83	543.51	2.5282	0.7191	308.35

После обработки полученных значений времени и скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с добавками галлия, а также соответствующих литературных значений [3, 7, 9, 133] в программе Sigma Plot, с использованием выражений (2.7) и (2.12), нами получены выражения, характеризующие изменение удельной теплоёмкости (C_p) от t отдельно для сплава АМг2 и галлия:

$$C_p^{0 \text{ AMg2}} = 0.4148 + 0.0009585T + 9.5925 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.304 \cdot 10^{-9} T^3,$$

$$C_p^{0 \text{ Ga}} = 0.3218 + 0.0002T + 6.08 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.61 \cdot 10^{-9} T^3.$$

Коэффициенты регрессии для обоих выражений составляют <1.000 , соответственно, полученные результаты являются достоверными. Зависимости значений удельной теплоёмкости и t , полученные экспериментально, обобщены на рисунке 2.9 и в таблице 2.4, данные были получены через каждые 100 К. Как видно из таблицы, минимальное значение удельной теплоёмкости имеет образец с содержанием Ga 1.0% при $t=300$ К, составляя 0.7499 Дж/кг·К, а максимальное значение - показал образец с содержанием Ga 0.1% при $t=800$ К, составив 1.1294 Дж/кг·К, то есть увеличение t способствует увеличению значений теплоёмкости образцов, но при этом увеличение содержания Ga снижает данный параметр.

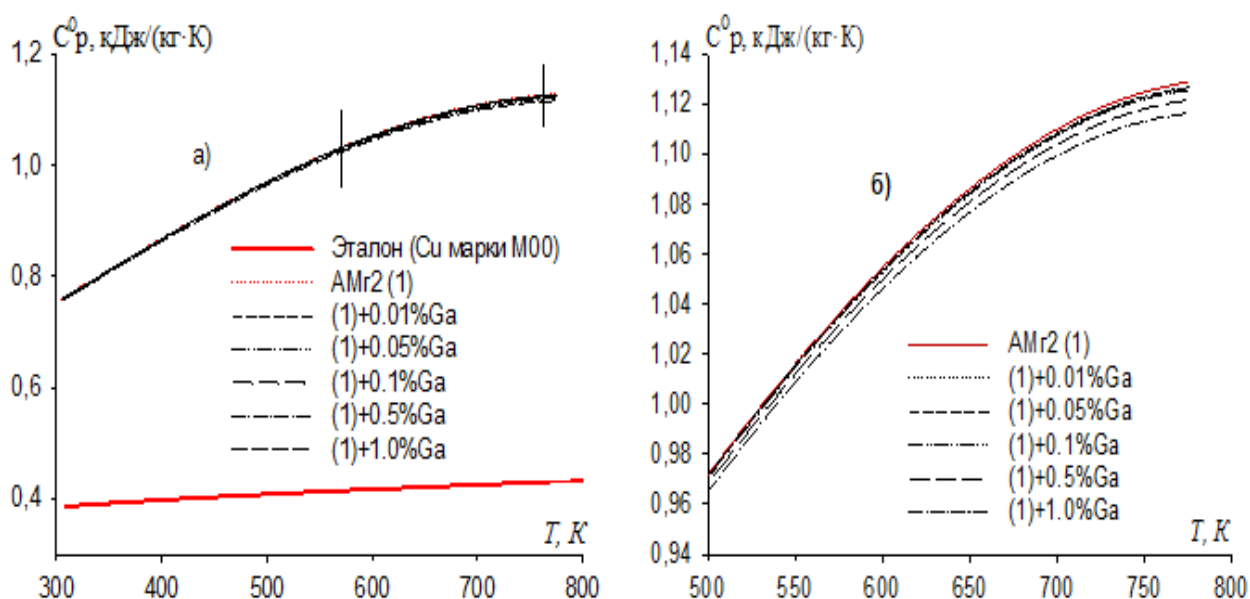


Рисунок 2.9 - Изменение значений удельной теплоёмкости от t для образцов сплава АМг2 с добавками галлия: а) по сравнению с эталоном (Cu-M00), б) в температурном диапазоне от 500 до 800 К.

Таблица 2.4 – Изменение значений удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$) от t для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками галлия

Содержание Ga в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АМг2 (1)	0.7537	0.8686	0.9716	1.0546	1.1101	1.1302
(1)+0.01	0.7534	0.8682	0.9711	1.0540	1.1094	1.1294
(1)+0.05	0.7535	0.8683	0.9707	1.0531	1.1075	1.1263
(1)+0.1	0.7533	0.8681	0.9710	1.0539	1.1093	1.1293
(1)+0.5	0.7519	0.8663	0.9686	1.0511	1.1060	1.1254
(1)+1.0	0.7499	0.8634	0.9647	1.0457	1.0987	1.1158
Рост C_p^0 , %	-0.51	-0.60	-0.72	-0.85	-1.04	-1.29

Далее, имея значения скоростей охлаждения и теплоёмкостей, для образцов сплава АМг2 с добавками галлия, вычислили значения коэффициента теплоотдачи (α , $\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{м}^2$) для этих образцов, а также зависимость (α) от температуры. Полу-

ченные значения данной зависимости отражены на рисунке 2.10 и, соответственно, в таблице 2.5.

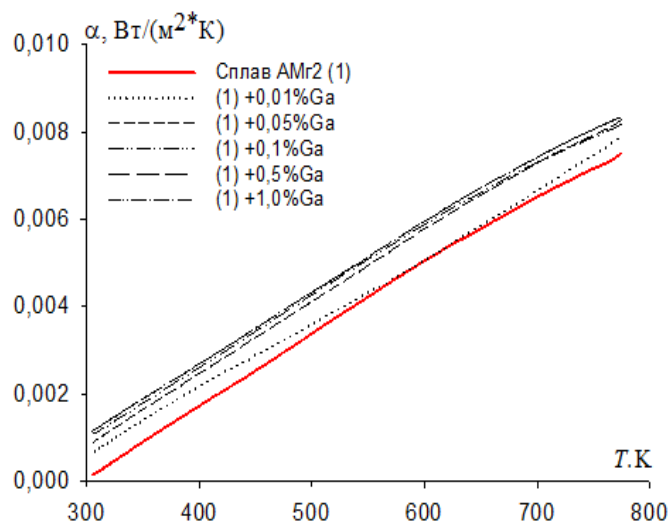


Рисунок 2.10 – Изменение значений коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками галлия

Таблица 2.5 – Изменение значений коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками галлия

Содержание Ga в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	0.000066	0.0021	0.0039	0.0065	0.0099	0.013
Сплав АМг2 (1)	0.00014	0.0017	0.0033	0.0051	0.0064	0.0075
(1)+0.01	0.00066	0.0022	0.0035	0.0061	0.0077	0.0088
(1)+0.05	0.00089	0.0024	0.0040	0.0073	0.0078	0.0080
(1)+0.1	0.0011	0.0026	0.0043	0.0058	0.0073	0.0081
(1)+0.5	0.0011	0.0027	0.0044	0.0060	0.0074	0.0084
(1)+1.0	0.0011	0.0027	0.0044	0.0060	0.0075	0.0085

Как видно из таблицы 2.5, добавки галлия оказывают существенное влияние на данный параметр по сравнению с исходным образцом сплава АМг2. Так, если значение коэффициента теплоотдачи для исходного сплава при $t=300$ К равно 0.00014 Вт/К·м², при $t=800$ К - 0.0075 Вт/К·м², то при добавке 1.0% галлия к ис-

ходному сплаву эти величины значительно увеличиваются, составляя, соответственно, 0.0011 и 0.0085 Вт/К·м².

Для вычисления коэффициентов, которые характеризуют зависимость удельной теплоёмкости и температуры для образцов сплава АМг2 с добавками галлия, в программе SigmaPlot на основании выражения (2.9) были вычислены коэффициенты a , b , c и d , согласно следующему выражению:

$$C^0_P = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (2.19)$$

и обобщены в таблице 2.6. Как видно из таблицы 2.6, коэффициент корреляции находится в пределах единицы, то есть можно утверждать, что полученные величины коэффициентов являются достоверными.

Таблица 2.6 – Величины коэффициентов a , b , c и d , вычисленные на основании выражения (2.19), для образцов сплава АМг2 с добавками галлия

Содержание Ga в образцах, мас%	a , кДж/(кг·К)	$b \cdot 10^{-4}$, кДж/(кг·К)	$c \cdot 10^{-7}$, кДж/(кг·К ²)	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/(кг·К ³)	R _{корр.}
Эталон (Cu-M00)	0.3245	2.75	-2.87	0.142	1.00
Сплав АМг2 (1)	0.4148	9.59	9.59	-1.30	1.00
(1)+0.01	0.4148	9.58	9.59	-1.30	1.00
(1)+0.05	0.4137	9.66	9.46	-1.30	1.00
(1)+0.1	0.4147	9.57	9.58	-1.30	1.00
(1)+0.5	0.4144	9.54	9.57	-1.16	1.00
(1)+1.0	0.4139	9.51	9.56	-1.02	1.00

Термодинамические характеристики для образцов сплава АМг2 с добавками галлия вычислены в сравнении с эталонным образцом – Cu-M00, значения фиксировались через каждые 100 К (таблица 2.7 и рисунок 2.11).

Температурную зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса определяли через интегралы от удельной теплоёмкости, согласно выражениям (2.16), (2.17) и (2.18.). Необходимо отметить, что добавки галлия при их увеличении также увеличивают такие термодинамические характеристики образцов, как энтальпия и энтропия, а энергию Гиббса – снижают.

Для наглядности, в качестве примера, показано, что для энтальпии характерны следующие изменения: при $t=800$ К в ряду добавок галлия 0.01-0.1-0.5-1.0% величины энтальпии увеличиваются, соответственно, 496.79 -496.34-496.74-495.35-492.48 кДж/кг, то есть незначительно, основные изменения этого параметра фиксируются при увеличении температуры, так, в диапазоне t от 300 до 800 К изменение энтальпии значительное и составляет, от 1.39 до 496.79 кДж/кг. Можно сделать заключение, что добавки галлия к сплаву АМг2 незначительно изменяют термодинамические характеристики исследуемого сплава.

Таблица 2.7 – Изменение термодинамических характеристик от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками галлия

Т, К	Эталон (Cu-M00)	Сплав АМг2	+0.01% Ga	+0.05% Ga	+0.1% Ga	+0.5% Ga	+1.0% Ga
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг							
300	0.71	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38
400	39.86	82.57	82.54	82.55	82.53	82.35	82.07
500	80.16	174.71	174.63	174.63	174.61	174.22	173.55
600	121.41	276.22	276.09	276.02	276.06	275.39	274.18
700	163.51	384.72	384.52	384.31	384.48	383.49	381.56
800	206.44	497.06	496.79	496.34	496.74	495.35	492.48
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг · К							
300	0.0024	0.0046	0.0047	0.0047	0.0047	0.0046	0.0047
400	0.1154	0.2374	0.2373	0.2373	0.2372	0.2367	0.2386
500	0.2058	0.4425	0.4424	0.4424	0.4423	0.4412	0.4466
600	0.2816	0.6274	0.6271	0.6270	0.6270	0.6254	0.6362
700	0.3473	0.7945	0.7942	0.7938	0.7940	0.7918	0.8105
800	0.4055	0.9445	0.9441	0.9434	0.9439	0.9411	0.9704
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг							
300	-0.0042	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0039	-0.0147
400	-6.2780	-12.3895	-12.384	-12.3862	-12.382	-12.329	-13.3660
500	-22.7266	-46.5799	-46.559	-46.5635	-46.553	-46.384	-49.7356
600	-47.5615	-100.2359	-100.19	-100.189	-100.17	-99.829	-107.531
700	-79.5877	-171.4799	-171.39	-171.376	-171.38	-170.78	-185.78
800	-117.957	-258.5812	-258.45	-258.384	-258.42	-257.52	-283.85

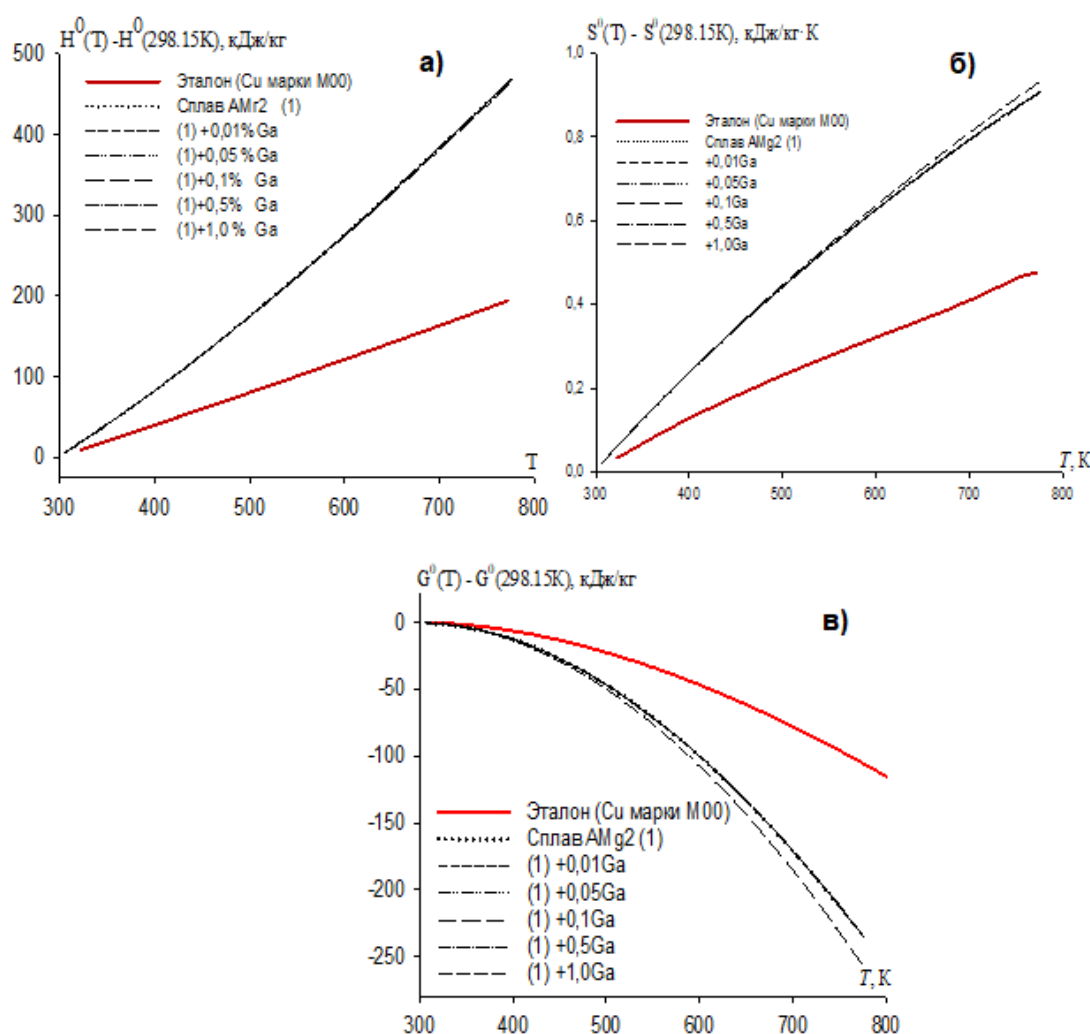


Рисунок 2.11 - Изменение термодинамических характеристик от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками галлия: а) энтальпии, б) энтропии, в) энергии Гиббса

2.4. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия [3,7, 9, 134, 137-139]

Были выполнены исследования по изучению добавок индия к сплаву АМг2 с определением теплофизических и термодинамических характеристик полученных образцов. Содержание индия варьировало в следующих концентрациях: 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0%, также варьировал диапазон температур при 300-800 К.

Изучено изменение времени охлаждения образцов сплава АМг2 с содержаниями индия (0.01-1.0%) от t , результаты обобщены на рисунке 2.12.

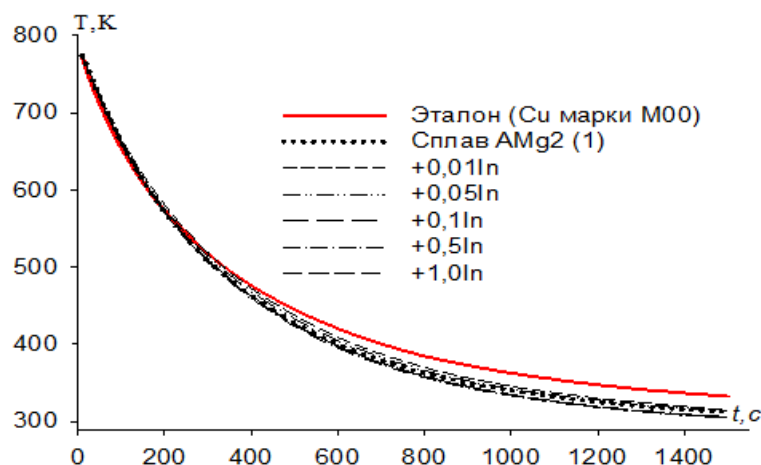


Рисунок 2.12 - Изменение значений времени охлаждения (t) образцов сплава АМг2 с добавками индия и эталона (Cu-M00) от температуры

Затем вычисляли скорость охлаждения образцов, вычисления проводили, дифференцируя выражение (2.10) по времени охлаждения. После дифференцирования выражения (2.10) были вычислены значения скоростей охлаждения образцов, которые оформлены на рисунке 2.13. Для вычисления скоростей охлаждения были также вычислены значения всех параметров (коэффициентов) выражения (2.11) - ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 (таблица 2.8). Данные вычисления провели в программе Microsoft Excel, построение графиков осуществляли в программе SigmaPlot. Для определения достоверности полученных значений вычислили коэффициент регрессии, который составил 0.998, то есть полученные данные являются достоверными. Из рисунка 2.13 можно сделать заключение, что добавки индия к исходному сплаву АМг2 увеличивают значения скорости охлаждения этих образцов сплавов, и скорость охлаждения для образцов с содержаниями 1.0% In значительно выше, чем для образцов с содержанием 0.01% In, то есть добавки индия оказывают положительное влияние на скорость охлаждения исходного сплава АМг2, что можно объяснить структурными изменениями исходного под воздействием индия.

После обработки полученных значений времени и скорости охлаждения образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия, а также соответствующих литературных значений [3, 7, 9] в программе Sigma Plot, с использо-

ванием выражений (2.7) и (2.12), нами получено выражение, характеризующее изменение удельной теплоёмкости (C_p) от t для металлического индия:

$$C_p^{In} = 138.6337 + 0.6523T - 1.22 \cdot 10^{-3} T^2 + 6.97 \cdot 10^{-7} T^3.$$

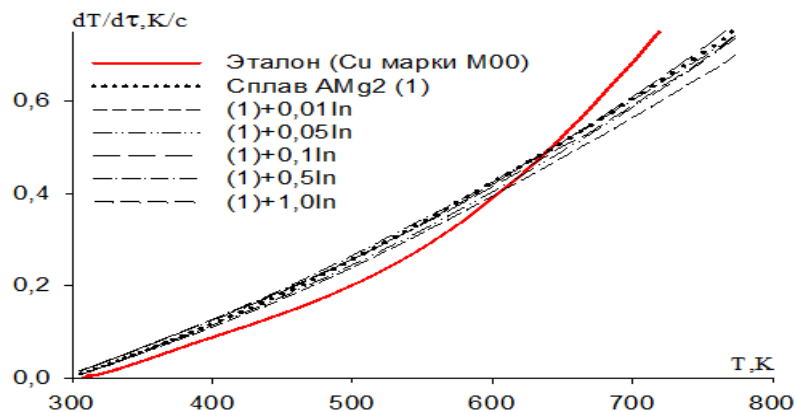


Рисунок 2.13 - Изменения значений скорости охлаждения) образцов сплава АМг2 с добавками индия и эталона (Cu-М00) от температуры

Таблица 2.8 - Величины коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , представленные в выражении (2.11) для образцов сплава АМг2 с добавками индия

Содержание In в образцах, мас%	ΔT_{01} , К	τ_1 , с	ΔT_{02} , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Эталон (Cu-М00)	277.41	109.73	390.83	543.51	2.5282	0.7191	308.35
Сплав АМг2 (1)	138.33	169.49	356.17	467.38	0.8162	0.7621	297.67
(1)+0.01	131.73	180.83	359.57	494.34	0.7285	0.7274	297.77
(1)+0.05	94.25	143.21	396.00	450.71	0.6581	0.8786	299.27
(1)+0.1	92.80	134.00	405.86	442.58	0.6925	0.9170	292.31
(1)+0.5	120.84	169.70	377.29	454.94	0.7121	0.8293	291.08
(1)+1.0	86.03	143.32	411.04	440.70	0.6002	0.9327	291.73

Зависимости значений удельной теплоёмкости и t , полученные экспериментально, обобщены на рисунке 2.14 и в таблице 2.9, данные были получены через

каждые 100 К. Как видно из таблицы 2.9, минимальное значение удельной теплоёмкости имеет образец с содержанием индия 1.0% при $t=300$ К, составляя 0.7484 Дж/кг·К, а максимальное значение - показал образец с содержанием индия 0.1% при $t=800$ К, составив 1.1278 Дж/кг·К, то есть увеличение температуры способствует увеличению значений удельной теплоёмкости образцов, но при этом увеличение содержания индия снижает данный параметр.

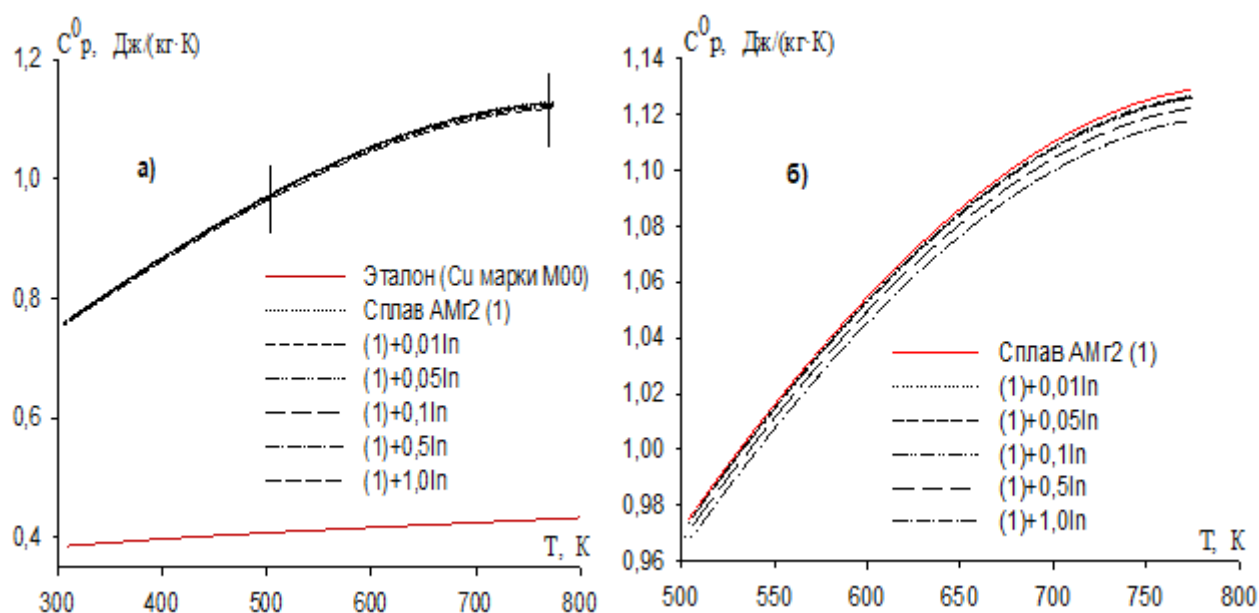


Рисунок 2.14 - Изменение значений удельной теплоёмкости от t для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия: а) по сравнению с эталоном (Cu-M00), б) в температурном диапазоне от 500 до 800 К

Как видно из таблицы 2.9 и рисунка 2.14, при увеличении содержания в исходном сплаве индия их значения удельной теплоёмкости увеличиваются от 0.7534 кДж/кг при 300 К до 1.1190 кДж/кг при 800 К, аналогичное увеличение удельной теплоёмкости происходит также при увеличении температуры процесса.

Далее, имея значения скоростей охлаждения и теплоёмкостей, для образцов сплава АМг2 с добавками индия вычислили значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) для этих образцов, а также зависимость (α) от температуры. Полученные значения данной зависимости отражены на рисунке 2.15 и, соответственно, в таблице 2.10.

Таблица 2.9 - Изменение значений удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) от t для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия

Содержание In в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АМг2 (1)	0.7537	0.8686	0.9716	1.0546	1.1101	1.1302
(1)+0.01	0.7534	0.8682	0.9708	1.0535	1.1084	1.1278
(1)+0.05	0.7532	0.8679	0.9705	1.0532	1.1081	1.1274
(1)+0.1	0.7530	0.8676	0.9702	1.0528	1.1077	1.1270
(1)+0.5	0.7509	0.8651	0.9673	1.0495	1.1042	1.1234
(1)+1.0	0.7484	0.8621	0.9636	1.0455	1.0998	1.1190
Рост C_p^0 , %	-0.67	-0.71	-0.74	-0.77	-0.78	-0.79

Таблица 2.10 - Изменение значений коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия

Содержание In в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
Сплав АМг2 (1)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
(1)+0.01	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
(1)+0.05	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
(1)+0.1	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$
(1)+0.5	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$
(1)+1.0	$1.29 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-2}$

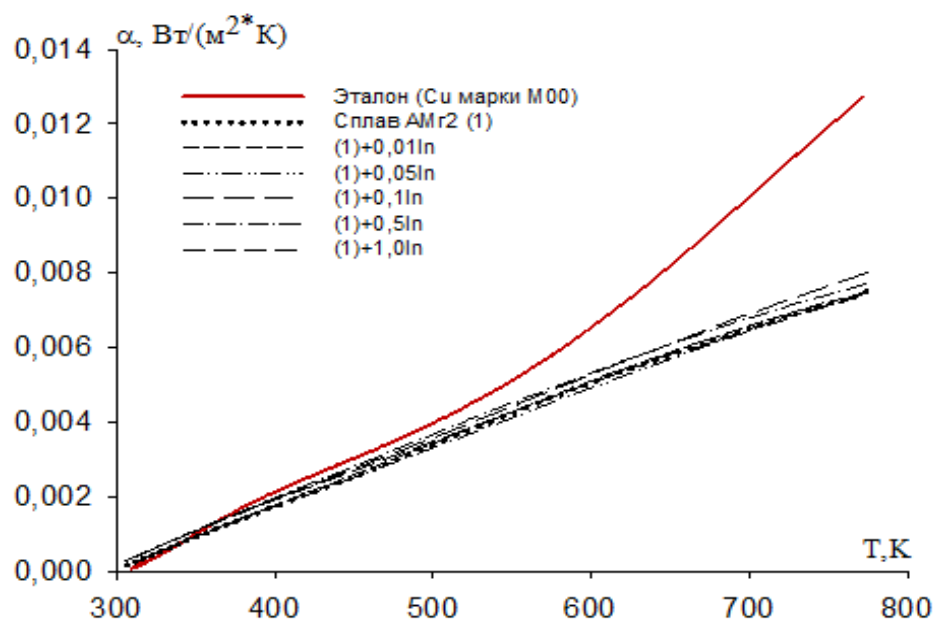


Рисунок 2.15 - Изменение значений коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками индия

Для вычисления коэффициентов, которые характеризуют зависимость удельной теплоёмкости и температуры для образцов сплава АМг2 с добавками индия, в программе SigmaPlot на основании выражения (2.9) были вычислены коэффициенты a , b , c и d , которые обобщены в таблице 2.11. Как видно из таблицы 2.11, коэффициент корреляции находится в пределах единицы, то есть можно утверждать, что полученные величины коэффициентов являются достоверными.

Термодинамические характеристики для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия вычислены в сравнении с эталонным образцом – Cu-M00, значения фиксировались через каждые 100 К (таблица 2.12 и рисунок 2.16).

Температурную зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса определяли через интегралы от удельной теплоёмкости, согласно выражениям (2.16), (2.17) и (2.18.). Необходимо отметить, что добавки индия при их увеличении также увеличивают такие термодинамические характеристики образцов, как энтальпия и энтропия, а энергию Гиббса – снижают.

Таблица 2.11 – Величины коэффициентов a , b , c и d (кДж/(кг·К)), вычисленные на основании выражения (2.9), для образцов сплава АМг2 с добавками индия

Содержание In в образцах, мас%	a	b	c	d	Коэффициент корреляции $R^2=\%$
Эталон (Cu-M00)	0.3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АМг2	0.4148	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
+0.01	0.4148	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
+0.05	0.4148	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.57 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
+0.1	0.4149	$9.60 \cdot 10^{-4}$	$9.55 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
+0.5	0.4154	$9.64 \cdot 10^{-4}$	$9.39 \cdot 10^{-7}$	$-1.28 \cdot 10^{-9}$	1.00
+1.0	0.4159	$9.70 \cdot 10^{-4}$	$9.18 \cdot 10^{-7}$	$-1.26 \cdot 10^{-9}$	1.00

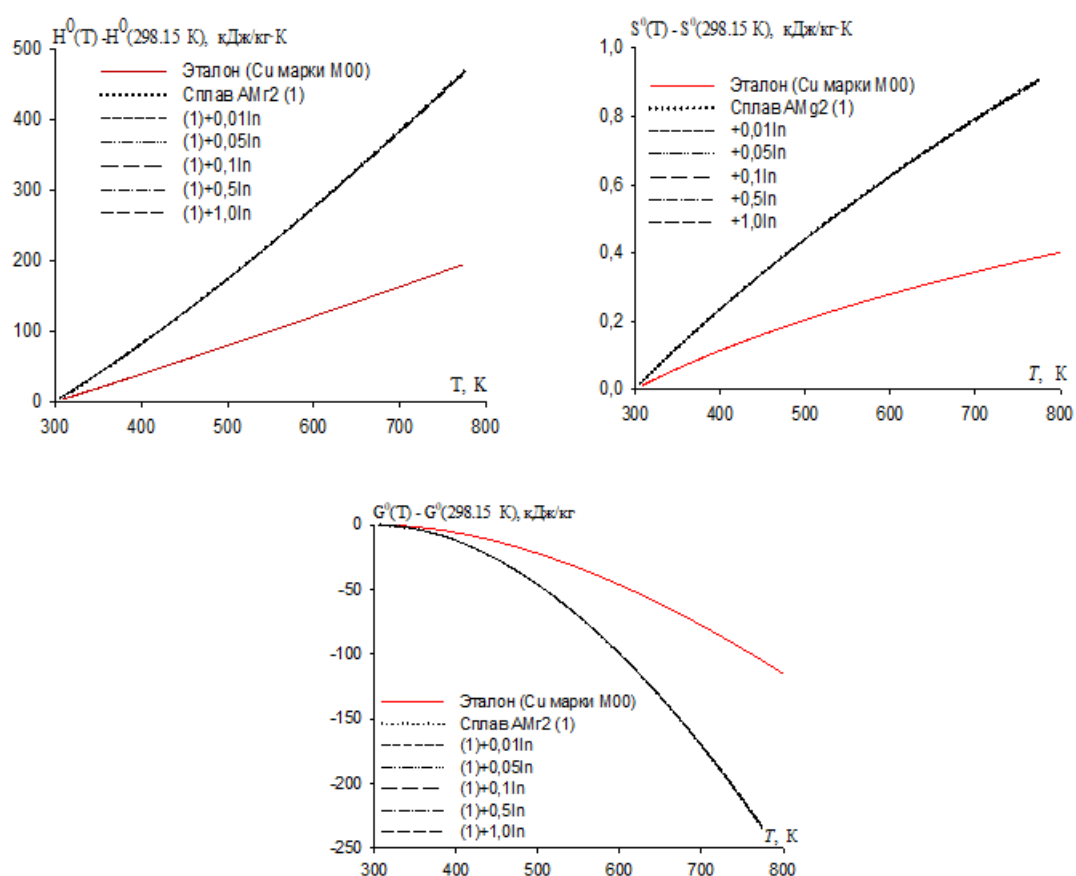


Рисунок 2.16 - Изменение термодинамических характеристик от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия: а) энтальпии, б) энтропии, в) энергии Гиббса.

Таблица 2.12 – Изменение термодинамических характеристик от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками индия

T, К	Эталон (Cu-M00)	Сплав АМг2	+0.01% In	+0.05% In	+0.1% In	+0.5% In	+1.0% In
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$							
300	0.71	1.39	1.39	1.3914	1.3909	1.3873	1.3825
400	39.86	82.57	82.51	82.52	82.48	82.27	81.97
500	80.16	174.71	174.57	174.58	174.51	174.05	173.40
600	121.41	276.22	275.96	275.99	275.87	275.14	274.08
700	163.51	384.72	384.31	384.38	384.19	383.18	381.67
800	206.44	497.06	496.46	496.58	496.31	495.03	493.05
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$							
300	0.0024	0.0046	0.0047	0.0047	0.0047	0.0046	0.0046
400	0.1154	0.2374	0.2372	0.2373	0.2372	0.2365	0.2357
500	0.2058	0.4425	0.4422	0.4423	0.4421	0.4409	0.4393
600	0.2816	0.6274	0.6269	0.6269	0.6267	0.6250	0.6226
700	0.3473	0.7945	0.7938	0.7939	0.7935	0.7914	0.7884
800	0.4055	0.9445	0.9435	0.9437	0.9432	0.9408	0.9371
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$							
300	-0.0042	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043
400	-6.278	-12.3895	-12.3809	-12.38	-12.37	-12.34	-12.30
500	-22.72	-46.5799	-46.5447	-46.54	-46.52	-46.40	-46.23
600	-47.56	-100.2359	-100.1540	-100.16	-100.11	-99.85	-99.48
700	-79.58	-171.4799	-171.3294	-171.34	-171.27	-170.81	-170.17
800	-117.95	-258.58	-258.33	-258.36	-258.25	-257.57	-256.60

Так, добавки индия к исходному сплаву изменяют следующим образом термодинамические характеристики: значения энтальпии увеличиваются от 1.39 кДж/кг (для образца сплава АМг2 с 0.01% In) до 493.05 кДж/кг (для образца сплава АМг2 с 1.0% In), значения энтропии увеличиваются от 0.0047 до 0.9371 КДж/кг, соответственно, и величины энергии Гиббса – от (-0.0043) до (-256.60) кДж/кг, соответственно. Таким образом, можно заключить, что увеличение со-

держания индия к исходному сплаву оказывает незначительно влияние на термодинамические характеристики, а значительные изменения этих параметров происходят при увеличении t от 300 до 800 К.

2.5. Теплофизические и термодинамические характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия [9, 140, 141]

Были выполнены исследования по изучению добавок таллия к сплаву АМг2 с определением теплофизических и термодинамических характеристик полученных образцов. Содержание таллия варьировали в следующих концентрациях: 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0%, также варьировал диапазон температур при 300-800 К.

Изучено изменение времени охлаждения образцов сплава АМг2 с содержаниями таллия (0.01-1.0%) от t , результаты обобщены на рисунке 2.17.

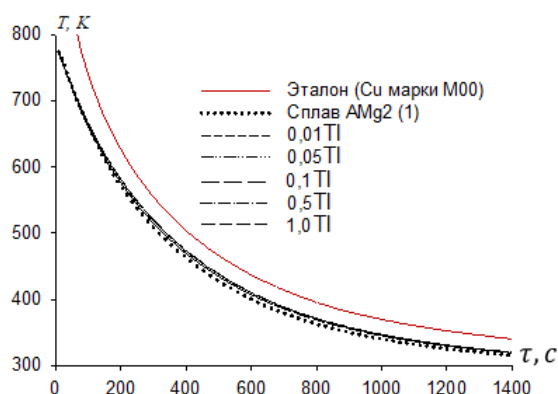


Рисунок 2.17 - Изменения значений времени охлаждения (t) образцов сплава АМг2 с добавками таллия и эталона (Cu-M00) от температуры

Затем вычисляли скорость охлаждения образцов, вычисления проводили, дифференцируя выражение (2.10) по времени охлаждения и получили значения скоростей охлаждения образцов, которые оформлены на рисунке 2.18.

Для вычисления скоростей охлаждения были также вычислены значения всех параметров (коэффициентов) выражения (2.11) - ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 (таблица 2.13). Данные вычисления провели в программе Microsoft Excel, построение графиков осуществляли в программе SigmaPlot. Для определения достоверности полученных значений вычислили коэффициент регрессии, который составил 0.998, то есть полученные данные являются достоверными [3, 7, 9].

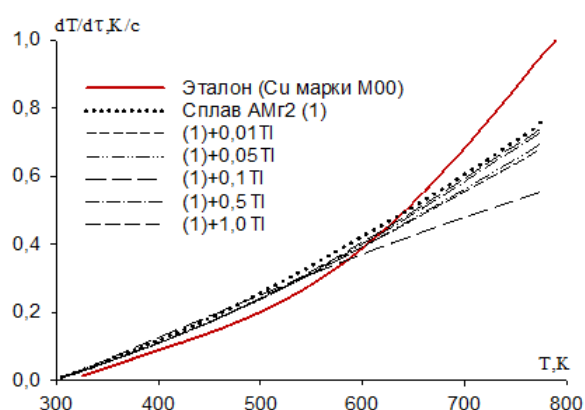


Рисунок 2.18 - Изменение значений скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с добавками таллия и эталона (Cu-M00) от температуры

Таблица 2.13 – Величины коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , представленные в выражении (2.11) для образцов сплава АМг2 с добавками таллия

Содержание Тl в образцах, мас%	ΔT_{01} , К	τ_1 , с	ΔT_{02} , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Эталон (Cu-M00)	277.41	109.73	390.83	543.51	2.5282	0.7191	308.35
Сплав АМг2 (1)	138.33	169.49	356.17	467.38	0.8162	0.7621	297.67
(1)+0.01	176.93	214.59	312.30	543.39	0.8245	0.5747	295.38
(1)+0.05	138.51	186.87	349.91	503.04	0.7412	0.6956	297.97
(1)+0.1	143.51	193.32	345.92	510.39	0.7424	0.6778	297.29
(1)+0.5	116.51	158.05	371.21	479.23	0.7372	0.7746	298.58
(1)+1.0	131.30	165.20	361.31	488.54	0.7947	0.7396	297.16

После обработки полученных значений времени охлаждения и скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с добавками таллия, а также соответствующих литературных значений [3, 7, 9] в программе Sigma Plot, с использованием выражений (2.7) и (2.12), нами получено выражение, характеризующее изменение удельной теплоёмкости (C_p) от t отдельно для металлического таллия:

$$C_p^{Ce} = 0.114479 + 0.0000358T + 1.03 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.2 \cdot 10^{-10} T^3.$$

Коэффициент регрессии для этого выражения составляет 0.997, соответственно, полученные результаты являются достоверными.

Зависимости значений удельной теплоёмкости и t , полученные экспериментально, обобщены на рисунке 2.19 и в таблице 2.14, данные были получены через каждые 100 К. Как видно из таблицы, минимальные значения удельной теплоёмкости имеет образец с содержанием таллия 1.0% при $t=300$ К, составляя 0.7473 Дж/кг·К, а максимальное значение - показал образец с содержанием таллия 0.1% при $t=800$ К, составив 1.1278 Дж/кг·К, то есть увеличение t способствует увеличению значений удельной теплоёмкости образцов, но при этом увеличение содержания таллия снижает данный параметр.

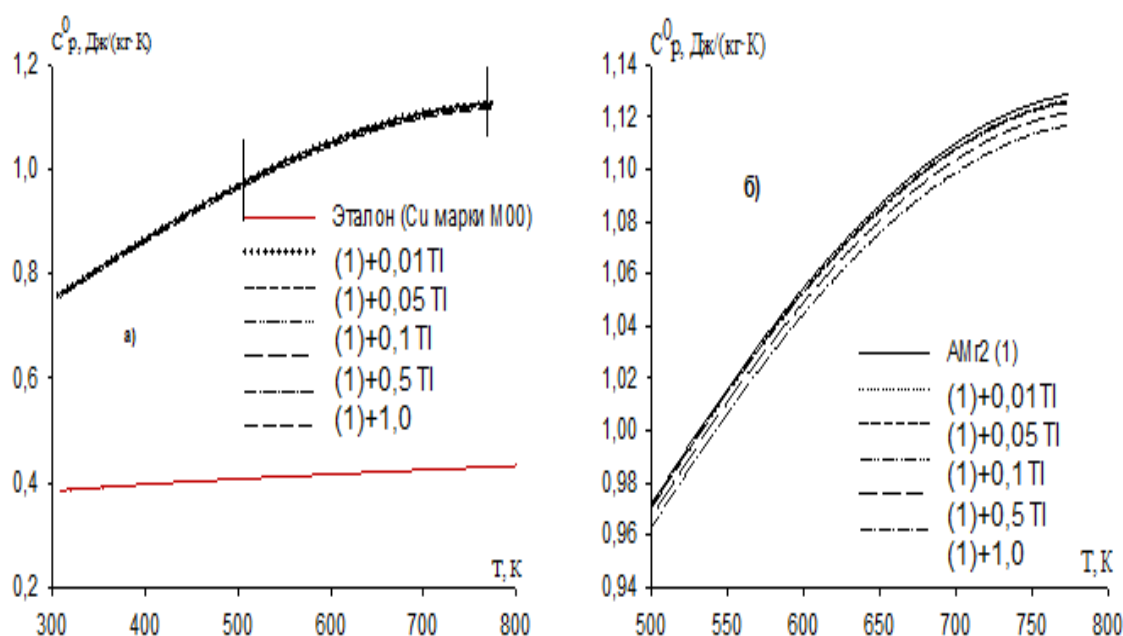


Рисунок 2.19 - Изменение значений удельной теплоёмкости от t для образцов сплава АМг2 с добавками таллия: а) по сравнению с эталоном (Cu-M00), б) в температурном диапазоне от 500 до 800 К

Как видно из таблицы 2.14 и рисунка 2.19, при увеличении содержания в исходном сплаве таллия их значения удельной теплоёмкости при $t=300$ К практически не изменяются при варьировании содержания таллия, а начиная с 400 К увеличиваются от 0.8682 кДж/кг при 400 К до 1.1181 кДж/кг при 800 К, анало-

гичное увеличение удельной теплоёмкости происходит также при увеличении температуры процесса.

Далее, имея значения скоростей охлаждения и теплоёмкостей, для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия вычислили значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) для этих образцов, а также зависимость (α) от температуры. Полученные значения данной зависимости отражены на рисунке 2.20 и, соответственно, в таблице 2.15.

Как видно из таблицы 2.15, добавки таллия не оказывают существенного влияния на данный параметр по сравнению с исходным образцом алюминиево-магниевого сплава АМг2. Так, если значение коэффициента теплоотдачи для исходного сплава при $t=300$ К равно 0.00014 Вт/К·м², при $t=800$ К - 0.0075 Вт/К·м², то при добавке 1.0% таллия к исходному сплаву эти величины увеличиваются незначительно, составляя, соответственно, 0.00074 и 0.00082 Вт/К·м².

Таблица 2.14 – Изменение значений удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) от t для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия

Содержание Тl в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АМг2 (1)	0.7537	0.8686	0.9716	1.0546	1.1101	1.1302
(1)+0.01%Тl	0.7532	0.8682	0.9708	1.0535	1.1084	1.1278
(1)+0.05% Тl	0.7532	0.8679	0.9705	1.0531	1.1081	1.1274
(1)+0.1% Тl	0.7529	0.8675	0.9701	1.0527	1.1076	1.1269
(1)+0.5% Тl	0.7504	0.8646	0.9667	1.0491	1.1037	1.1230
(1)+1.0% Тl	0.7473	0.8609	0.9626	1.0445	1.0990	1.1181
Рост C_p^0 , %	-0.79	-0.84	-0.85	-0.86	-0.86	-0.87

Таблица 2.15 - Изменение значений коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия

Содержание Тl в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Эталон (Cu-M00)	0.000066	0.0021	0.0039	0.0065	0.0099	0.013
Сплав АМг2 (1)	0.00014	0.0017	0.0033	0.0051	0.0064	0.0075
(1)+0.01% Тl	0.00080	0.0016	0.0032	0.0047	0.0060	0.0070
(1)+0.05% Тl	0.00077	0.0016	0.0032	0.0046	0.0059	0.0069
(1)+0.1% Тl	0.00059	0.0016	0.0032	0.0048	0.0062	0.0074
(1)+0.5% Тl	0.00057	0.0017	0.0034	0.0050	0.0066	0.0081
(1)+1.0% Тl	0.00074	0.0017	0.0034	0.0051	0.0067	0.0082

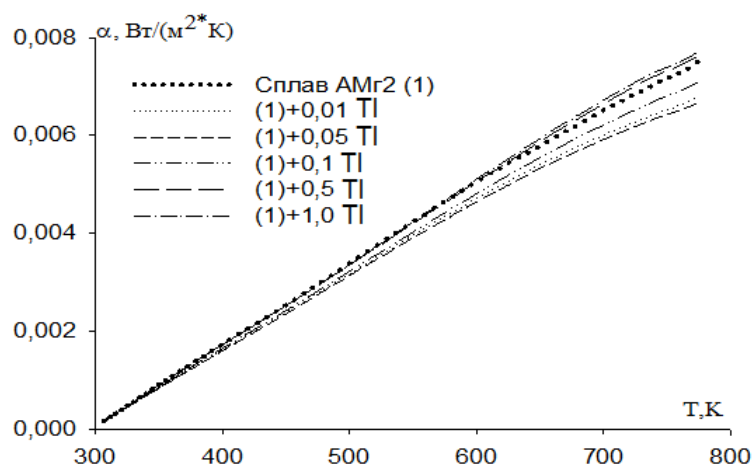


Рисунок 2.20 - Изменение значений коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками таллия

Для вычисления коэффициентов, которые характеризуют зависимость удельной теплоёмкости и температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия, в программе SigmaPlot на основании выражения (2.19) были вычислены коэффициенты a , b , c и d , которые обобщены в таблице 2.16. Как видно из таблицы 2.16, коэффициент корреляции находится в пределах единицы, то есть можно утверждать, что полученные величины коэффициентов являются достоверными.

Таблица 2.16 – Величины коэффициентов a , b , c и d (кДж/(кг·К)), вычисленные на основании выражения (2.), для образцов сплава АМг2 с добавками таллия

Содержание Тl в образцах, мас%	a	b	c	d	Коэффициент Корреляции, $R^2=\%$
Эталон (Cu-M00)	0.324	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АМг2 (1)	0.414	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
(1)+0.01	0.415	$9.58 \cdot 10^{-4}$	$9.592 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
(1)+0.05	0.415	$9.58 \cdot 10^{-4}$	$9.588 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
(1)+0.1	0.415	$9.57 \cdot 10^{-4}$	$9.584 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
(1)+0.5	0.413	$9.53 \cdot 10^{-4}$	$9.550 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-9}$	1.00
(1)+1.0	0.412	$9.49 \cdot 10^{-4}$	$9.507 \cdot 10^{-7}$	$-1.29 \cdot 10^{-9}$	1.00

Термодинамические характеристики для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия вычислены в сравнении с эталонным образцом – Cu-M00, значения фиксировались через каждые 100 К (рисунок 2.21 и таблица 2.17). Температурную зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса определяли через интегралы от удельной теплоёмкости, согласно выражениям (2.16), (2.17) и (2.18.). Необходимо отметить, что добавки таллия при их увеличении также увеличивают такие термодинамические характеристики образцов, как энтальпия и энтропия, а энергию Гиббса – снижают.

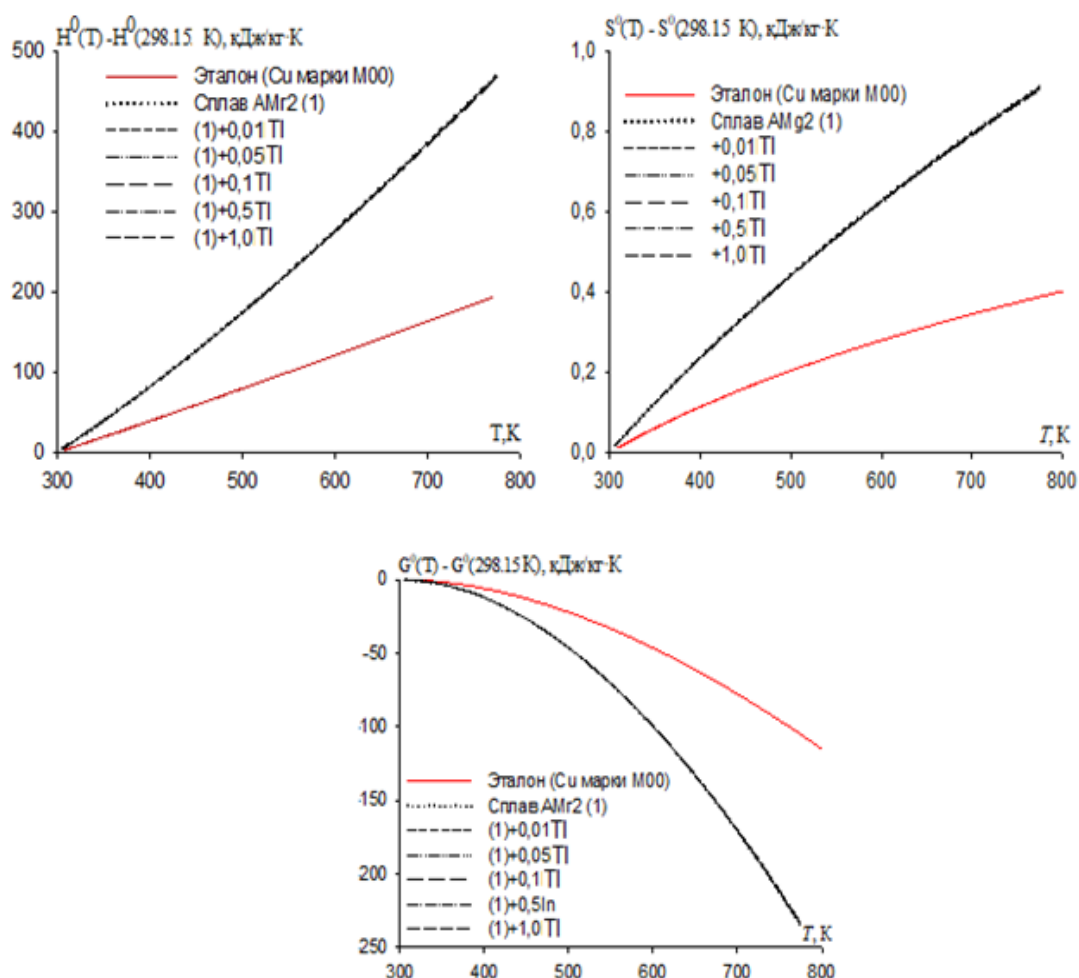


Рисунок 2.21 - Изменение термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры для образцов сплава АМг2 с добавками таллия

Так, добавки таллия к исходному сплаву изменяют следующим образом термодинамические характеристики: значения энтальпии увеличиваются от 1.39 кДж/кг (для образца сплава АМг2 с 0.01% Тl) до 496.79 кДж/кг (для образца сплава АМг2 с 1.0% Тl), значения энтропии увеличиваются от 0.0047 до 0.9441 КДж/кг, соответственно, и величины энергии Гиббса – от (-0.0043) до (-228.58) кДж/кг, соответственно.

Таблица 2.17 - Изменение термодинамических характеристик от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками таллия

T, К	Эталон (Cu-M00)	Сплав АМг2	+0.01% Т1	+0.05% Т1	+0.1% Т1	+0.5% Т1	+1.0% Т1
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$							
300	0.71	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38
400	39.86	82.57	82.54	82.53	82.51	82.19	81.86
500	80.16	174.71	174.63	174.68	174.57	173.88	173.18
600	121.41	276.22	276.09	276.06	276.00	274.84	273.76
700	163.51	384.72	384.52	384.48	384.40	382.6995	381.25
800	206.44	497.06	496.79	496.74	496.64	494.2903	492.51
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$							
300	0.0024	0.0046	0.0047	0.0047	0.0047	0.0047	0.0046
400	0.1154	0.2374	0.2373	0.2373	0.2372	0.2373	0.2354
500	0.2058	0.4425	0.4424	0.4423	0.4422	0.4424	0.4387
600	0.2816	0.6274	0.6271	0.6271	0.6269	0.6271	0.6219
700	0.3473	0.7945	0.7942	0.7941	0.7939	0.7942	0.7875
800	0.4055	0.9445	0.9441	0.9440	0.9438	0.9441	0.9360
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$							
300	-0.0042	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0100	-0.0043
400	-6.278	-12.38	-12.38	-12.38	-12.37	-12.72	-12.28
500	-22.72	-46.57	-46.55	-46.55	-46.54	-47.31	-46.17
600	-47.56	-100.24	-100.19	-100.17	-100.15	-101.43	-99.35
700	-79.58	-171.48	-171.39	-171.37	-171.34	-173.22	-169.96
800	-117.95	-258.58	-258.45	-258.42	-258.36	-260.95	-256.28

Таким образом, можно заключить, что увеличение содержания таллия к исходному сплаву оказывает незначительно влияние на термодинамические характеристики, а значительные изменения этих параметров происходят при увеличении t от 300 до 800 К.

На основании данных, приведённых в таблицах 2.18-2.19, можно заключить, что с ростом температуры в диапазоне 300-800 К значения теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Соответственно, при добавках в исходному сплаву АМг2 элементов подгруппы галлия значения теплоёмкости, энтальпии и энтропии образцов снижаются, причём минимальные значения теплоёмкости показал образец с 1.0% Тl (0.7473 Дж/кг·К), а максимальное значение - образец с 1.0 Ga (0.7499 Дж/кг·К).

Таблица 2.18 - Изменение значений теплоёмкости (Дж/кг·К) от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия

Содержание РЗМ в об- разцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.7537	0.8686	0.9716	1.0546	1.1101	1.1302
1.0 Ga	0.7499	0.8634	0.9647	1.0457	1.0987	1.1158
1.0 In	0.7484	0.8621	0.9636	1.0455	1.0998	1.1190
1.0 Tl	0.7473	0.8609	0.9626	1.0445	1.0990	1.1181

Таблица 2.19 характеризует изменение термодинамических характеристик в зависимости от t образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками элементов подгруппы галлия (1.0%). Анализ этих данных показывает, что изменения энтальпии и энтропии в сторону увеличения значений происходят в основном при увеличении температуры, а сами добавки галлия, индия и таллия (1.0%) практически не оказывают влияния на эти параметры. Аналогично происходит и с энергией Гиббса, но в этом случае при увеличении t в диапазоне 300-800 К этот показатель снижается.

Таблица 2.19 - Изменение значений термодинамических характеристик (кДж/кг) от температуры для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками элементов подгруппы галлия

Т, К	Энтальпия			
	АМг2	АМг2+1.0 Ga	АМг2+1.0 In	АМг2+1.0 Tl
300	1.39	1.38	1.38	1.38
400	82.57	82.07	81.97	81.86
500	174.71	173.55	173.40	173.18
600	276.22	274.18	274.08	273.76
700	384.72	381.56	381.67	381.25
800	497.06	492.48	493.05	492.51
Энтропия				
300	0.0046	0.0047	0.0046	0,0046
400	0.2374	0.2386	0.2357	0,2354
500	0.4425	0.4466	0.4393	0,4387
600	0.6274	0.6362	0.6226	0,6219
700	0.7945	0.8105	0.7884	0,7875
800	0.9445	0.9704	0.9371	0,9360
Энергия Гиббса				
300	-0.0043	-0.0147	-0.0043	-0,0043
400	-12.3895	-13.3660	-12.30	-12,2826
500	-46.5799	-49.7356	-46.23	-46,1744
600	-100.2359	-107.531	-99.48	-99,3565
700	-171.4799	-185.78	-170.17	-169,9646
800	-258.5812	-283.85	-256.60	-256,2802

2.6. Заключение по главе 2

Таким образом, в данной главе изучены теплофизические, механические и термодинамические характеристики образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия, которые на примере образцов с 1.0% элементов подгруппы галлия обобщаются в таблицах 2.18-2.20.

Микроструктуру сплава АМг2 с галлием индием, и таллием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Образцы предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в реактив 0,5%-ный водный раствор HF, время травления составляла от 10 до 20 с. После травления, микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали чистой фильтровальной бумагой.

Микроструктура сплава АМг2, легированного галлием, индием и таллием, представляет собой твёрдый раствор алюминия с включениями эвтектики ($\alpha + \text{Al} + \text{Mg}_3\text{Al}_2$), количество и размер зависит от содержания галлия, индия и таллия в сплаве. Сплавы с относительно малыми добавками галлия, индия и таллия характеризуются довольно крупнозернистой структурой. Дальнейшее повышение содержания легирующего компонента измельчает микроструктуру алюминиевого сплава АМг2 и она становится однородной и мелкозернистой (рисунки 2.27- 2.29).

Твёрдость сплавов измерили по Бринеллю согласно стандартной методике на приборе ТШ-2. Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диаметром 16мм [83]. Существует приближённая зависимость предела прочности металла и твёрдости по Бринеллю:

$$\sigma_B = k \cdot \text{HB}, \text{ МПа.}$$

Значение k для алюминиевых сплавов равно 0,25. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчётов представлены в таблице 2.20.

Количество и размер частиц второй фазы влияют на механические свойства полученного сплава. Повышение концентрации легирующего компонента измельчает структуру, и она становится однородной. Твёрдость и прочность алюминиевого сплава АМг2 с ростом концентрации легирующего компонента увеличивается (табл. 2.20).

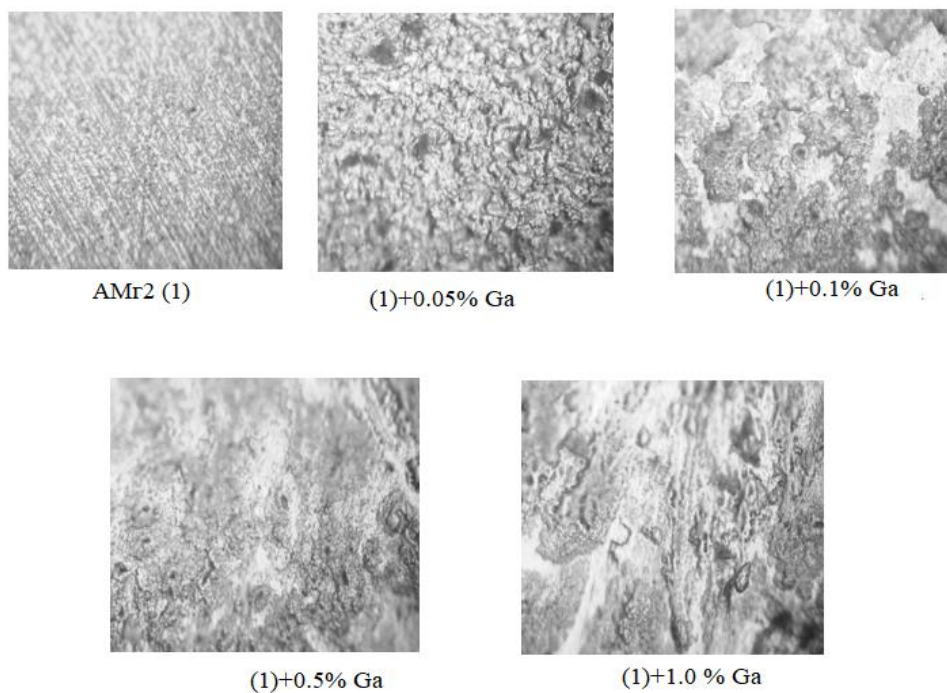


Рисунок 2.22 - Микроструктура (x700) алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1), легированного галлием.

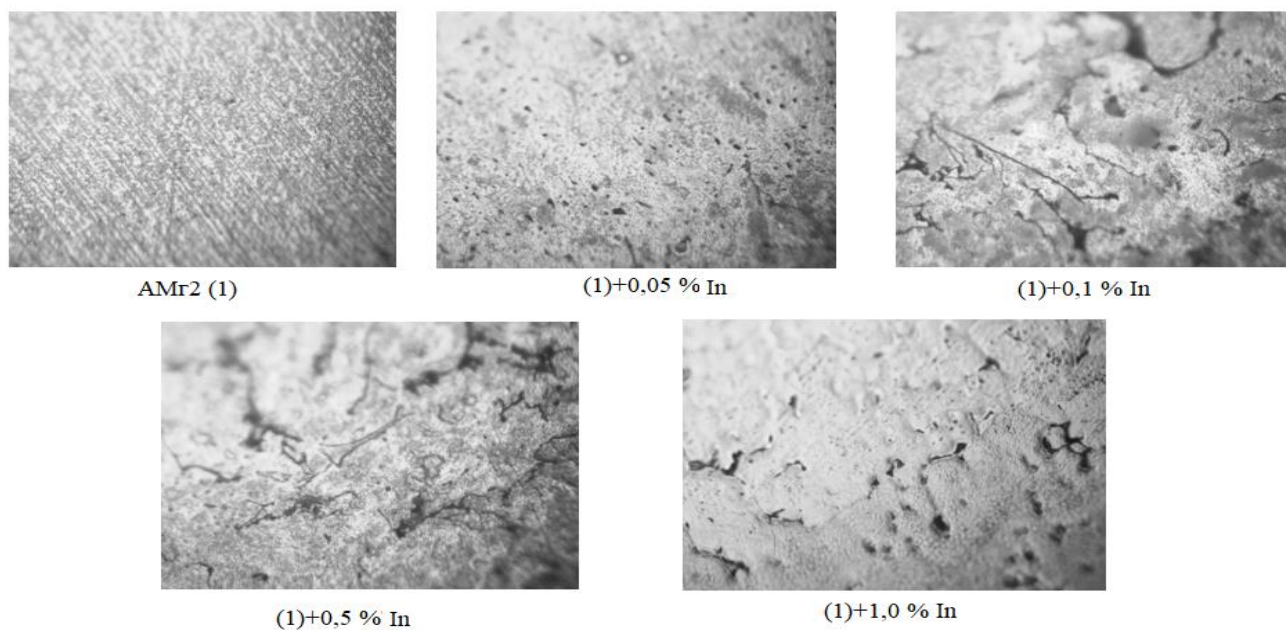


Рисунок 2.23 - Микроструктура (x700) алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1), легированного индием.



AMg2 (1)



(1)+0,05% Tl



(1)+0,1% Tl



(1)+0,5% Tl



(1)+1,0% Tl

Рисунок 2.24 - Микроструктура (x700) сплава АМг2 (1), легированного таллием

Таблица 2.20 - Твёрдость и прочность сплава АМг2 с галлием, индием и таллием

Содержанием Ga, In, Tl в сплаве, мас.%	Твёрдость НВ МПа	Расчетная прочность σ_b , МПа
AMg2 (1)	363.50	90.88
(1)+0.05%Ga	454.21	113.55
(1)+0.1% Ga	297.08	74.27
(1)+0.5% Ga	376.66	94.16
(1)+1.0% Ga	390.53	97.63
(1)+0.05% In	373.97	93.49
(1)+0.1% In	244.08	61.02
(1)+0.5% In	309.87	77.47
(1)+1.0% In	321.33	80.33
(1)+0.05%Tl	419.33	104.83
(1)+0.1% Tl	274.04	68.51
(1)+0.5% Tl	347.63	86.91
(1)+1.0% Tl	360.45	90.11

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЁРДЫХ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ С ДОБАВКАМИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

3.1. Методика изучения кинетических процессов при окислении сплавов

Окислительные процессы сплавов характеризуются в основном таким параметром, как скорость окисления, её определяют термогравиметрическим методом, широко применяемым при исследовании кинетических процессов в окислении твёрдых и жидких металлов и сплавов [67-69, 110]. Этот метод широко распространён ввиду его относительной простоты используемой аппаратуры и возможности использования высоких температур (>1773 К). Данный метод малоинерционный и малочувствителен к изменениям температуры в реакционной зоне, он является изотермическим методом, так как окислительные процессы, возможно проводить при постоянных температурах, но варьировать при этом давление газа в реакционной зоне. Учитывая первостепенную важность температуры в окислительных процессах, именно термогравиметрическим методом получают наиболее подробную и надёжную информацию о процессах окисления.

Нами была сконструирована установка (рисунок 3.1), на которой изучались кинетические процессы при окислении сплавов. Принцип работы этой установки подробно описывался в литературных источниках [80-82]. Строение и основные узлы данной установки также описаны в [80-82], поэтому нет необходимости полностью приводить в данном диссертационном исследовании полное описание установки. Приведём лишь краткое описание установки: она включает печь Таммана, в которой происходит окисление образцов сплавов, которые помещаются в тигли и окисляются в атмосфере воздуха. При постоянном контроле температуры и времени окисления фиксируется изменение веса сплавов вместе с тиглями, в которые они помещены. После проведения опыта система охлаждалась, тигли взвешивались, оксидные плёнки снимались с поверхностей образцов сплавов, их строение и состав определялись рентгенофазовым методом и методом ИК-спектроскопии.

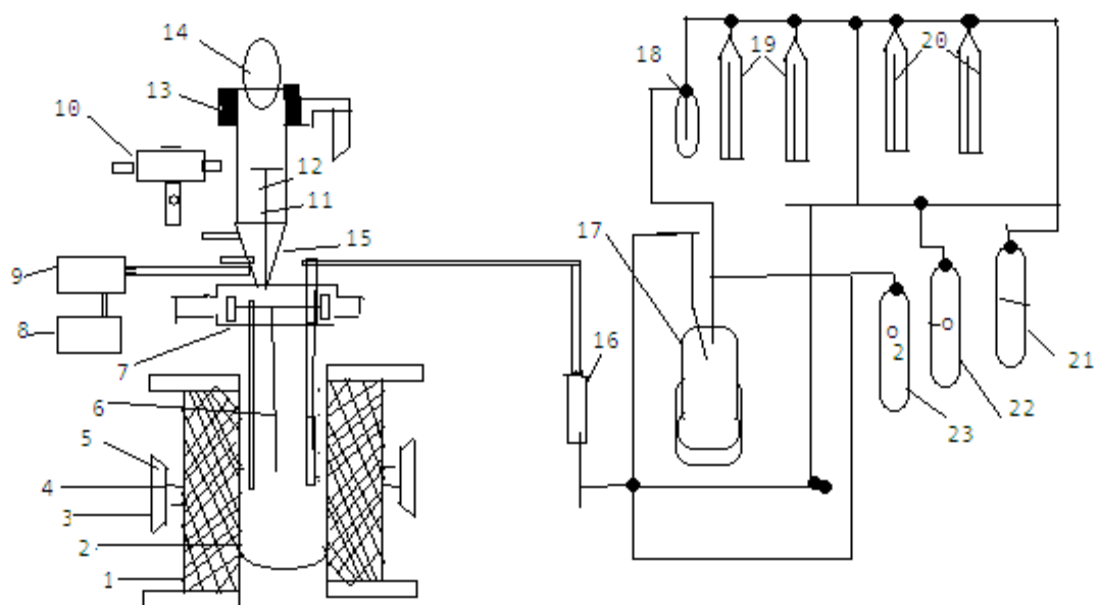


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов
 1- печь Таммана; 2 - чехол из алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 – платиновая нить; 7 – водоохлаждаемые крышки; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 -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

Для каждого из опытов была вычислена погрешность, исходя из формулы const скорости окисления (K), согласно выражению:

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

в котором: t – время окисления, мин;

s - площадь реагирования, m^2 ;

g – масса образца, кг.

При суммарной оценке параметра K необходимо суммировать относительные ошибки каждого параметра из выражения (3.1):

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}. \quad (3.2)$$

Затем необходимо рассмотреть каждое из слагаемых выражения (3.2) отдельно.

Величину $\Delta g/g$, характеризующую точность взвешивания образца, вычисляли согласно выражению:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001_{\text{ТВ}}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001_{\text{мс}}}{100} + \Delta J. \quad (3.3)$$

В выражении (3.3) числителем 2-го и 3-го слагаемых является значение 0.0001_{ТВ} – это ошибка взвешивания образца на аналитических весах перед началом и после окончания эксперимента; ΔG – чувствительность (точность) пружинных весов, которая определяется калибровкой всей системы пружинных весов (куда входит также тигель с навеской, платиновая нить и подвеска). Параллельно определяли модуль упругости пружины и его стабильность. Весы, которыми пользовались в нашем исследовании, были представлены следующими параметрами: d – дискретность измерения = $3.8 \cdot 10^{-2}$ м; W - количество витков спирали = 20; точность весов - $0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

Калибровали используемые весы по следующей схеме:

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

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

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

в которой: k – добавка, const, равна $0.020 \cdot 10^{-3}$ кг;

m – общая масса системы;

Δh – растяжение пружины, определяется катетометром “КМ-8” при цене деления, равном $0.010 \cdot 10^{-3}$ м.

Отсчёт производился перемещением иглы, закреплённой на нижнем конце пружины. Значение (ΔG) или чувствительность откалиброванных по схемам (3.4)-(3.6) весов для нагрузки в $15 \cdot 10^{-3}$ кг равно $0.001 \cdot 10^{-3}$ кг. ΔJ – это ошибка, которая

учитывает испарение металла в эксперименте. Каждый из металлов характеризуется индивидуальной величиной (ΔJ), её определяют следующим образом: металл взвешивали, нагревали до определённой t , затем выдерживали его в инертной атмосфере (без кислорода и влаги), взвешивали ещё раз, и по разности массы до нагрева и после нагрева вычисляли величину (ΔJ). Так, для Mg значение (ΔJ) равно 2.6%. Соответственно, погрешность $\Delta g/g$, вычисленная согласно выражению (3.3), равна 2.71%.

Площадь реагирования вычисляли по показаниям катетометра “КМ-8” с пределами измерения до 0.5 м. При точности измерений $\pm 3.0 \cdot 10^{-5}$ м, учитывая также шероховатость поверхности, значение погрешности было равно 1.5%.

Следующий параметр из выражения (3.2) - $\Delta t/t$ по величине был очень малым, его вычисляли согласно выражению:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\gamma}{3600} \cdot 100 = 0.027\%, \quad (3.7)$$

и в дальнейших расчётах он не учитывался.

Температуру измеряли платиново-родиевой термопарой, её горячий сплав располагался на поверхности расплава. Температура была измерена с точностью ± 2.0 К. Относительную ошибку измерения t вычисляли по выражению:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0.22\%. \quad (3.8)$$

Соответственно, после вычисления всех компонентов выражения (3.2) вычислялась суммарная относительная ошибка эксперимента:

$$\frac{\Delta K}{K} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%. \quad (3.9)$$

Изучение оксидных плёнок и их структуры

В результате окисления сплавов происходит формирование на их поверхности оксидных фаз, состав и структуру которых исследовали РФА и ИК-спектроскопии. В последние десятилетия метод ИК-спектроскопии широко применяется в физико-химии, с его помощью получают высокоточные результаты при изучении составов и структуры оксидных фаз. ИК-спектры в нашем исследо-

вании были сняты на цифровом рефрактометре “UR20” в частотном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} [142-147].

Подготовку оксидной плёнки осуществляли следующим образом: отделяли от поверхности образца сплава, растирали в вибраторе, взвешивали навеску 2.0 г, смешивали с бромистым калием (особо чистым), затем навеску прессовали в пресс-форме под вакуумом в виде таблетки диаметром 2 см при давлении $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м^2 . Затем таблетка вместе с оболочкой помещалась в спектрофотометр. С помощью спектрофотометра получали спектры оксидных плёнок, которые сравнивали со стандартными спектрами стандартных образцов, на основании которых методом сравнения определяли фазовые составы оксидных плёнок.

Также был применён рентгенофазовый анализ (РФА) для изучения оксидных плёнок. Для исследований плёнки подготавливались аналогичным образом, как и для исследований с помощью ИК-спектроскопии. Для РФА использовали рентгеновский дифрактометр “ДРОН-2.5” и излучение - медное K_{α} -излучение. Полученные образцы оксидных плёнок измельчали в агатовой ступке до коллоидной смеси, наносили слоем на кювету и снимали для каждого образца дифрактограммы. Полученные дифрактограммы расшифровывали сравнением с дифрактограммами, имеющимися в справочной литературе, на основании этого затем теоретически были определены фазовые составы продуктов, полученных при окислении образцов.

Исходными объектами в нашем диссертационном исследовании были выбраны:

- металлический Al марки “А995” (ГОСТ 11069-2001), с чистотой 99.995%;
- металлический Mg - марки “Мг98” (ГОСТ 804-72);
- галлий (Ga) технический марки “Тл-1” (ГОСТ 12797-77);
- индий (In) “Ин-0000” (ГОСТ 10297-75), высокой степени чистоты 99.9999%;
- таллий (Tl) металлический марки “Тл-0000” в слитках или гранулах (ГОСТ 18337-80).

3.2. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия [148-150]

В данном подразделе проведён цикл исследований по изучению кинетических характеристик при окислении образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия – 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% при варьировании температур в широком диапазоне – 773-823-873 К. Образцы для исследования были получены из алюминия марки А7 и металлического галлия. Исходный алюминиево-магниевый сплав получали введением в чистый алюминий 2.0% Mg в печи сопротивления “СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ” при вакуумировании с получением сплава АМг2. Результаты этой серии опытов по определению кинетических и энергетических характеристик обобщены в таблице 3.1.

Значения скорости окисления образцов вычисляли по построенным касательным линиям от начальной точки координат к кривым окисления. Значения скорости окисления вычисляли согласно формуле $K=g/s \cdot \Delta t$. Значения энергии активации для каждого образца были вычислены по тангенсу угла наклона, характеризующего прямую зависимость согласно выражению $\lg K-1/T$ (рисунки 3.2 и 3.3).

Из таблицы 3.1 можно сделать заключение, что увеличение в образцах содержания галлия увеличивает значения скорости окисления этих образцов. Так, минимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 0.01% галлия при $t=773$ К, составившая $1.06 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, а максимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 1.0% галлия при $t=873$ К, составившая $2.08 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, то есть в два раза больше. Таким образом, выявлена прямая зависимость между содержанием в образцах галлия и скоростью окисления этих образцов, такая же зависимость определена и при изменении (увеличении) температуры окислительного процесса. Например, для образца с содержанием 0.01% галлия в ряду увеличения температуры 773→823→873 К скорость окисления также увеличивается, составляя: $1.06 \cdot 10^4 \rightarrow 1.34 \cdot 10^4 \rightarrow 1.61 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹.

Таблица 3.1 – Изменение кинетических и энергетических характеристик в процессе окисления образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия

Содержание Ga в образцах, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^4$), $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773K	1.02	100.0
	823K	1.22	
	873K	1.53	
0.01	773K	1.06	92.0
	823K	1.34	
	873K	1.61	
0.05	773K	1.21	85.0
	823K	1.42	
	873K	1.71	
0.1	773K	1.36	72.0
	823K	1.55	
	873K	1.78	
0.5	773K	1.58	57.0
	823K	1.77	
	873K	1.94	
1.0	773K	1.76	40.0
	823K	1.90	
	873K	2.08	

При определении значений энергии активации рассматриваемых сплавов показана обратная зависимость, то есть чем выше содержание галлия в образцах сплава АМг2, тем ниже значение их энергии активации. Например, для чистого образца сплава АМг2 данный параметр составляет 100.0 кДж/моль, а в ряду содержания галлия 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% энергия активации составляет, соответственно: 92.0→85.0→72.0→57.0 →40.0 кДж/моль, то есть снижается в два раза.

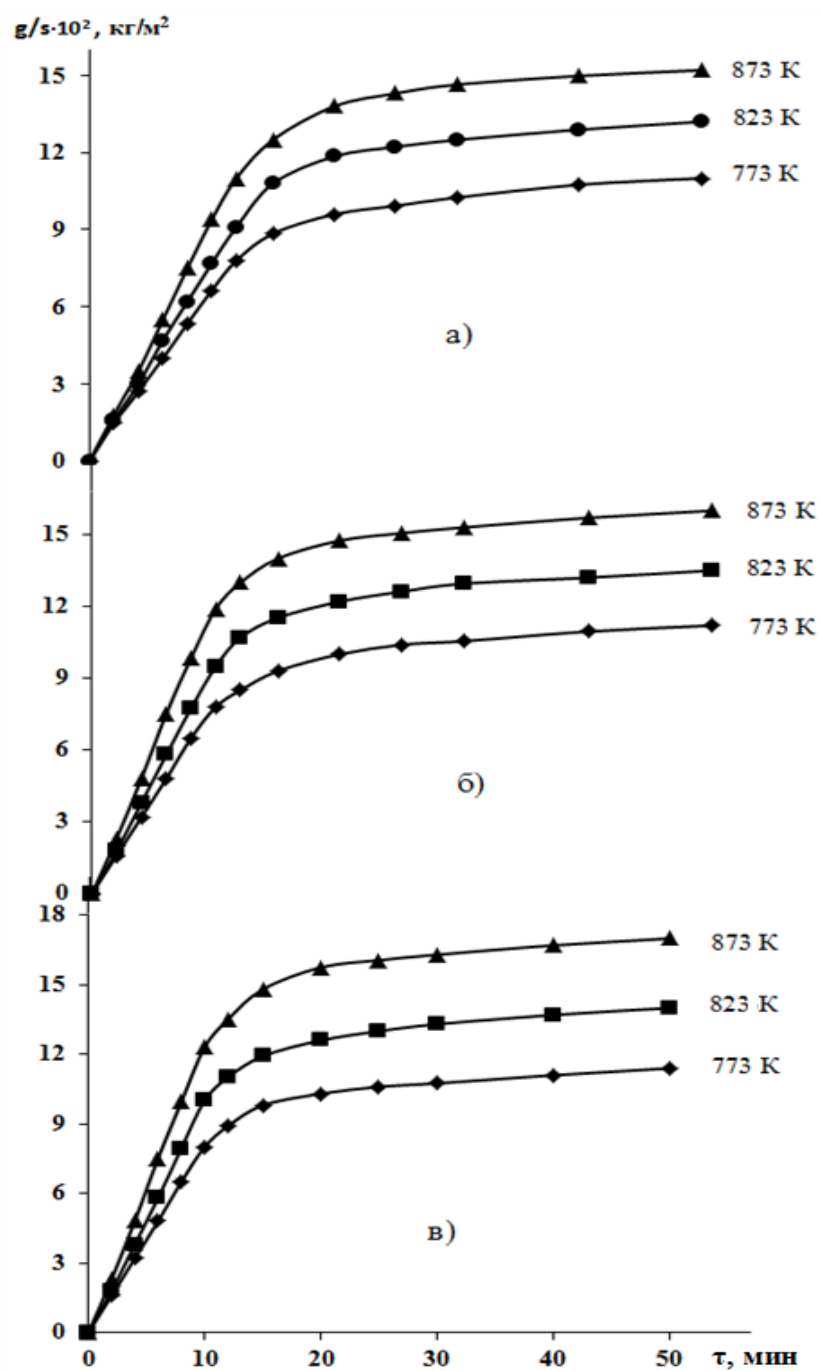


Рисунок 3.2 – Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (а), с содержаниями галлия: (б) – 0.01%, (в) - 0.05%.

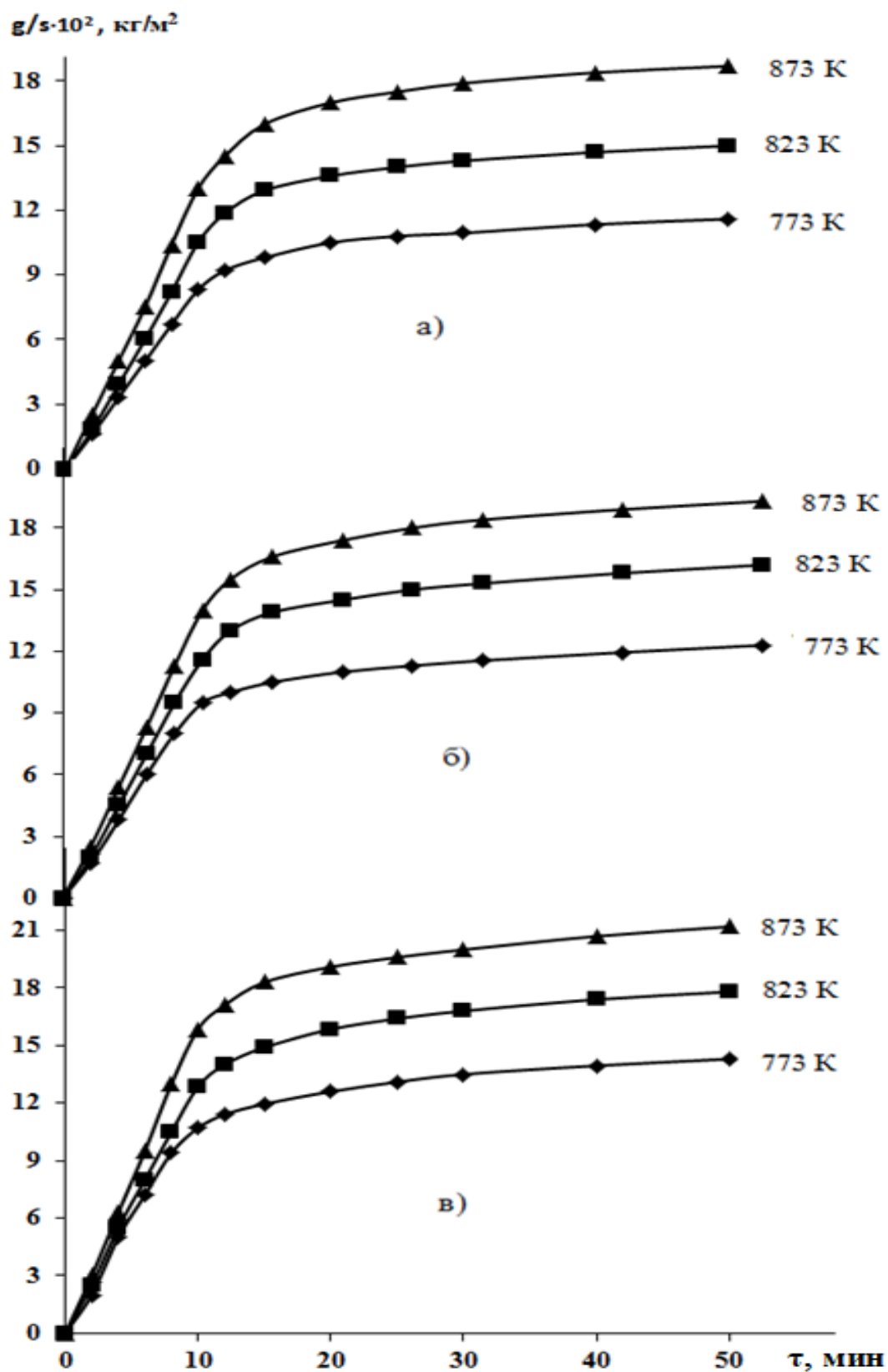


Рисунок 3.3 – Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия: (а) – 0.1%; (б) – 0.5%, (в) – 1.0%.

На основании рисунков 3.2 и 3.3 можно заключить, что максимальные скорости окисления образцов отмечаются в первые 10-15 минут от начала окисления, когда линии, характеризующие изменение окисления, резко направлены вверх, что можно объяснить резким увеличением скорости окисления и интенсивным формированием защитных плёнок на поверхности образцов, однако через 10-15 минут формирование плёнок стабилизируется и линии, характеризующие процесс окисления, становятся пологими, а общий вид кривых линий указывает на практически полную остановку окислительного процесса.

Таким образом, можно заключить, что в начале окислительного процесса образующиеся оксидные плёнки имеют слабо выраженные защитные свойства, которые затем усиливаются во времени и с увеличением температуры окислительного процесса.

На следующем этапе исследования была поставлена задача изучить изменение квадратичных кинетических кривых окислительных процессов, протекающих в образцах алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия. Эти графики были построены на основании уравнения $(g/s)^2-t$, результаты вычислений которого после математической обработки для каждого образца обобщены в таблице 3.2 и приводятся на рисунках 3.4 и 3.5. На основании рисунков 3.4 и 3.5 можно сделать заключение, что эти линии, характеризующие квадратичные зависимости времени окисления и температуры, имеют гиперболический вид и являются непрямолинейными.

Соответственно, для каждой квадратичной кривой линии, характеризующей изменение скорости окисления, были вычислены коэффициенты регрессии ($R_{\text{регр.}}$), значения которых приводятся также в таблице 3.2, величины этих коэффициентов находятся в пределах от 0.996 до 0.999, то есть можно утверждать, что полученные данные являются достоверными.

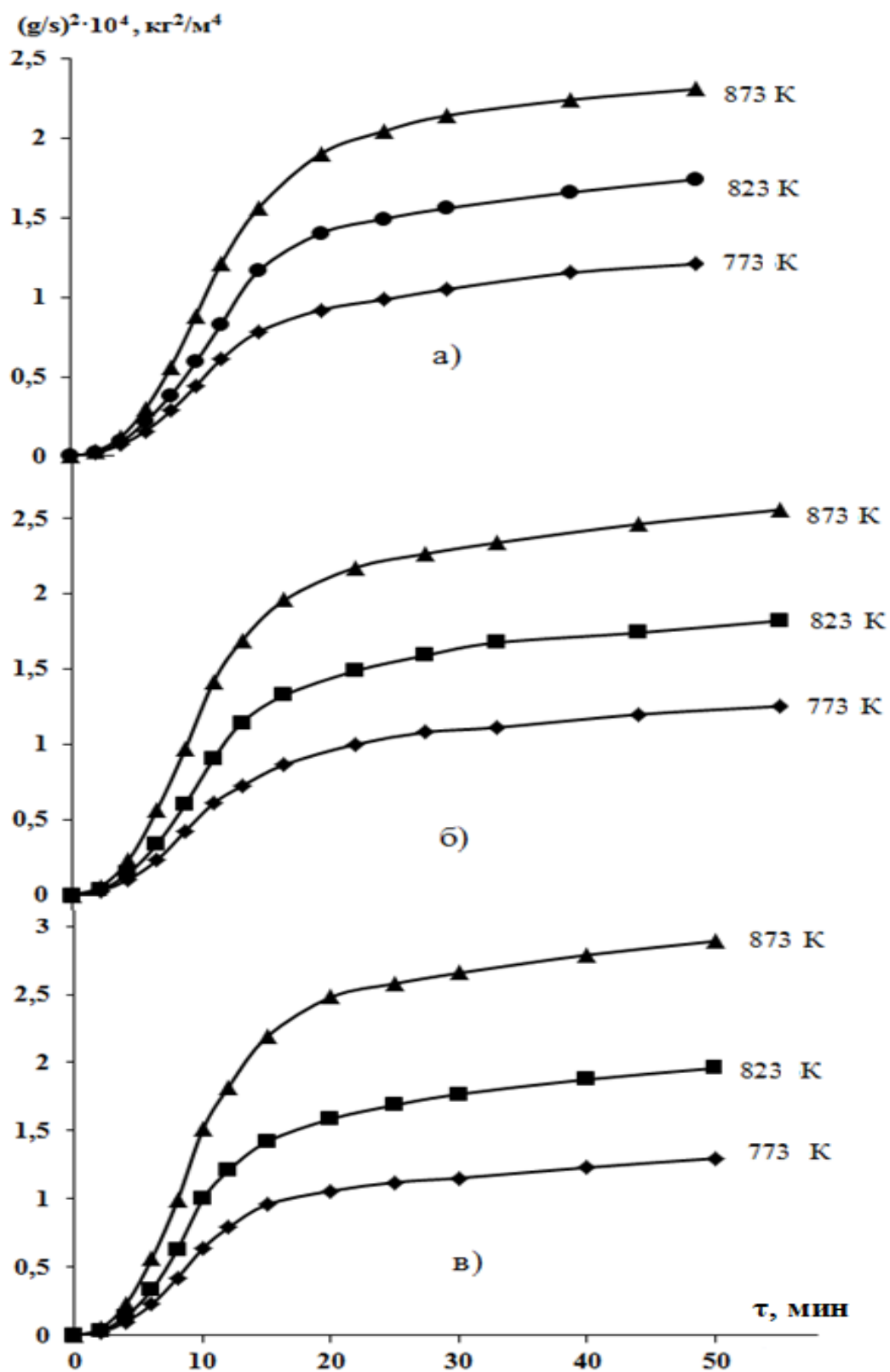


Рисунок 3.4 – Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 (а) с различными содержаниями галлия: (б) – 0.01%, (в) – 0.05%.

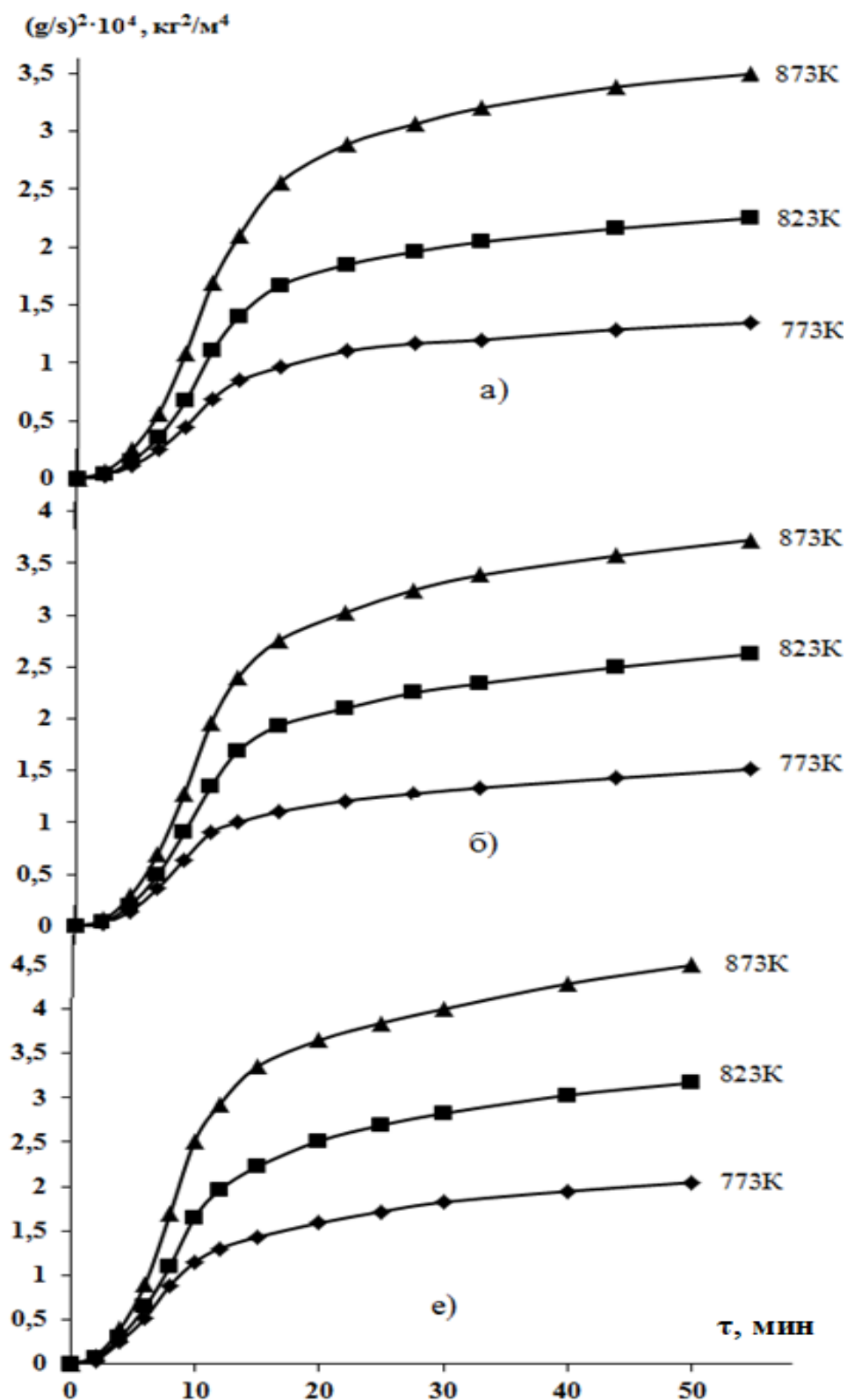


Рисунок 3.5 – Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия: (а) – 0.1%, (б) – 0.5%, (в) – 1.0%.

Таблица 3.2 – Данные, полученные при математической обработке квадратичных кинетических кривых линий для окисления образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия

Ga, %	T, K	Полиномы квадратичных кинетических кривых для окислительных процессов в образцах	R _{перг.}
0.0	773K	$y^* = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-3}x^3 - 7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.902x^{**}$	0.997
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 3 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.039x$	0.997
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.018x^2 + 1.424x$	0.996
0.01	773K	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 8 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.066x^2 + 0.665x$	0.999
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.011x^2 + 1.013x$	0.996
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.129x^2 + 0.933x$	0.999
0.05	773K	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.014x^2 + 0.829x$	0.997
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.144x^2 + 0.588x$	0.999
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.141x^2 + 0.881x$	0.999
0.1	773K	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 0.011x^3 + 0.095x^2 + 0.599x$	0.999
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.042x^2 + 0.937x$	0.996
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.018x^3 + 0.166x^2 + 0.829x$	0.999
0.5	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.015x^3 + 0.122x^2 + 0.707x$	0.998
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.02x^3 + 0.178x^2 + 0.684x$	0.999
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + 10^{-3}x^4 - 0.023x^3 + 0.207x^2 + 0.840x$	0.999
1.0	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.013x^3 + 0.081x^2 + 1.080x$	0.998
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.014x^2 + 1.526x$	0.996
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 4 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.756x$	0.994
Примечание: y^* - привес массы сплавов (g/s); x^* - продолжительность времени окисления (мин).			

Следующим этапом исследования кинетических характеристик окислительного процесса образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия явилось изучение зависимости $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$), позволяющей охарактеризовать скорость окисления каждого образца, а также энергии

активации (рисунок 3.6). Из рисунка 3.6 можно заключить, что самая низкая скорость окисления отмечена для чистого образца алюминиево-магниевого сплава (линия 1, которая располагается ниже всех остальных линий, характеризующих наличие галлия в образцах). Максимальная скорость окисления показана для образца с содержанием 1.0% галлия.

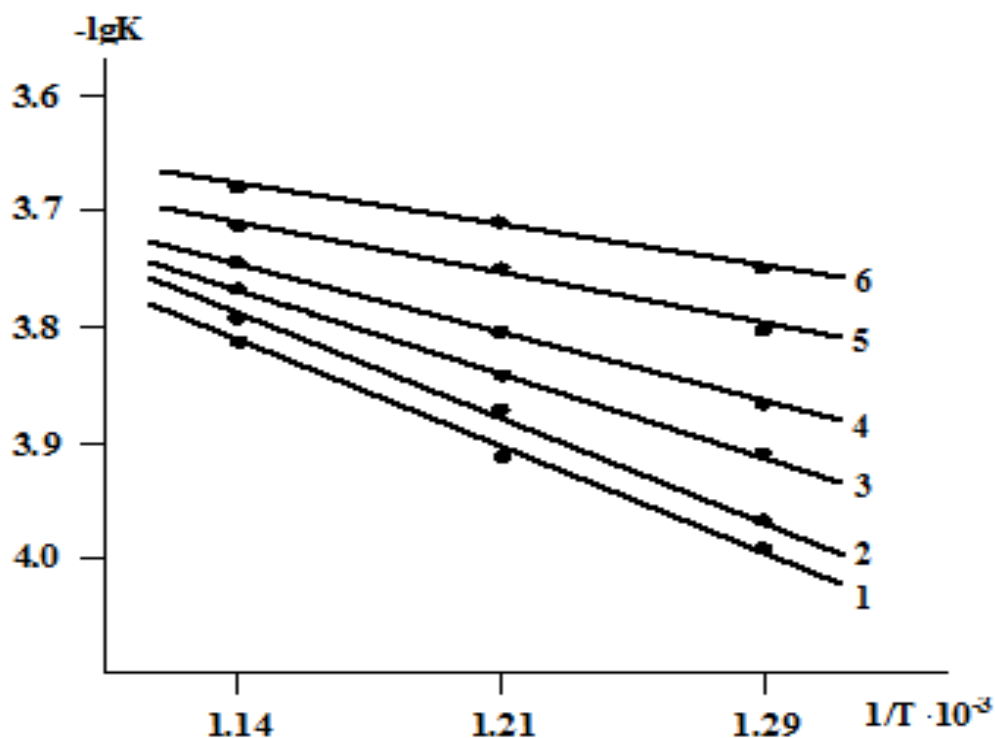


Рисунок 3.6 – Изменения зависимости $\lg K$ от $1/T$ для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) с содержаниями галлия (%): (2) - 0.01; (3) - 0.05%; (4) - 0.1%; (5) - 0.5%; (6) - 1.0%

На рисунке 3.7 отображены изохроны, характеризующие окислительные процессы в образцах твёрдых алюмо-магневых сплавов АМг2 с содержаниями галлия в зависимости от трёх факторов: температуры окисления, содержания галлия и времени окисления. Как уже было показано, формирование оксидных плёнок происходит в первые 10-15 минут после начала окислительного процесса, что видно из резкого прироста массы, затем сформировавшаяся на поверхности образцов защитная оксидная плёнка замедляет окислительные процессы.

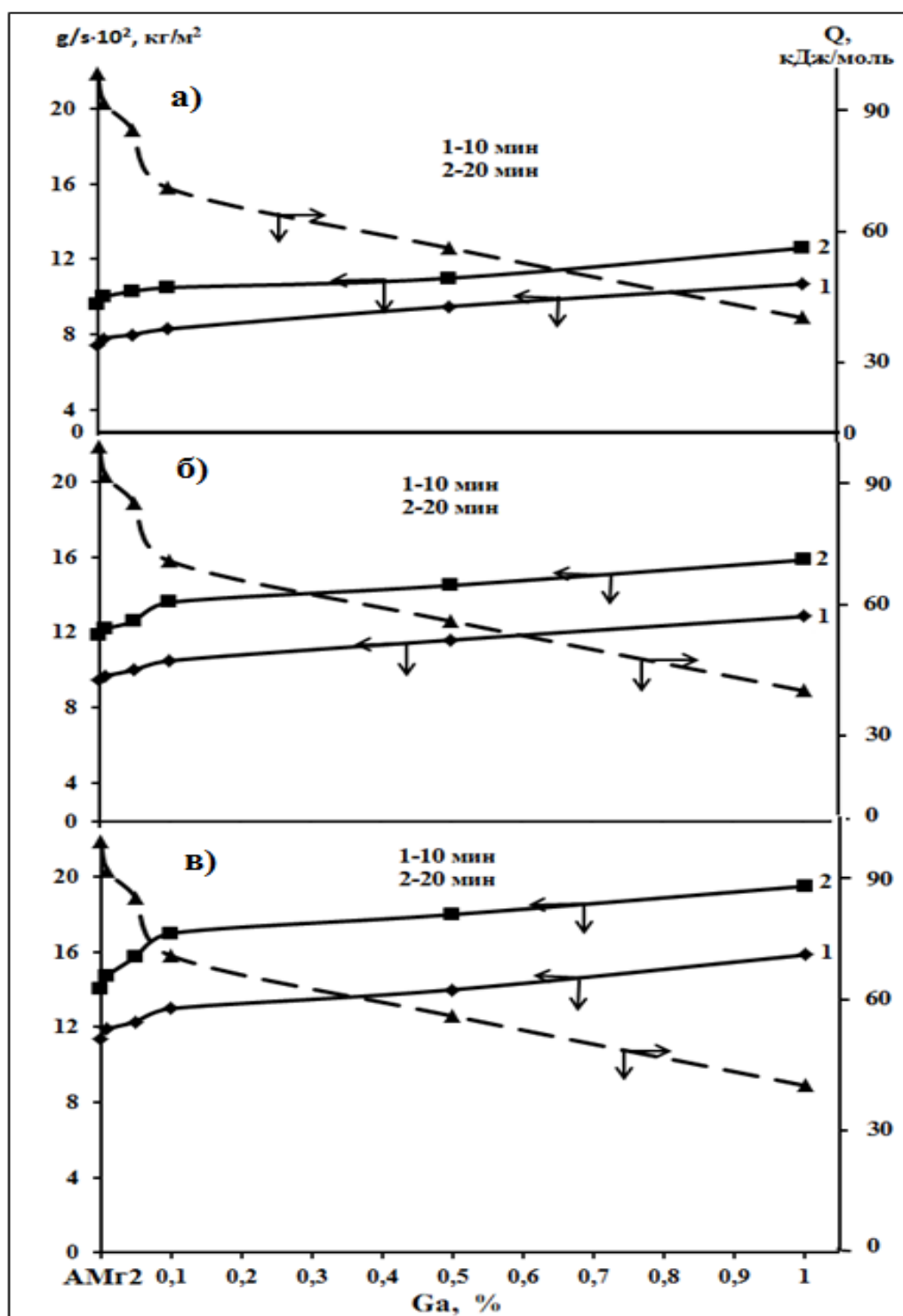


Рисунок 3.7 - Изохроны окислительных процессов для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия при t: а) 773 К, б) 823 К, в) 873 К

Прирост массы образцов и, соответственно, увеличение в образцах содержания галлия способствует, в свою очередь, увеличению скорости окисления и снижению величин энергии активации.

Таким образом, изучено влияние добавок галлия к образцам твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 в пределах 0.01-1.0% галлия и при температурах от 773 до 873 К. Показано, что максимальная скорость окисления соответствует образцу сплава АМг2 с 1.0% галлия при $t=873$ К, составляя $2.08 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, а минимальная скорость окисления – образцу с 0.01% Ga при $t=773$ К - $1.06 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно, при увеличении скорости окисления в образцах происходит снижение значений энергии активации. Отмечено, что если для образца чистого сплава АМг2 данный параметр равен 100.0 кДж/моль, то по мере увеличения в исходном сплаве содержания галлия от 0.01 до 1.0% этот параметр снижается от 92.0 до 40.0 кДж/моль.

3.3. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия [151]

В литературных источниках имеется малое количество сведений, касающихся поведения алюминиевых сплавов с различными содержаниями редкоземельных металлов и при различных температурах окислительных процессов. В частности, авторы [116-121] исследовали окислительные процессы, протекающие в жидких алюминиевых сплавах с различными содержаниями редкоземельных металлов - La, Ce, Y, Pr, Nd в широком диапазоне температур до 1673 К. Как указывают авторы, устойчивость сплавов к окислительным процессам зависит от формирования на их поверхностях защитных оксидных плёнок.

Поэтому нами в данном подразделе проведён цикл исследований по изучению кинетических характеристик при окислении образцов твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями индия – 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% при варьировании температур в широком диапазоне – 773-823-873 К. Результаты этой серии опытов по определению кинетических и энергетических характеристик обобщены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение кинетических и энергетических характеристик в процессе окисления образцов сплава АМг2 с различными содержаниями индия

Содержание In в образцах, мас%	T, К	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^4$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773К	1.02	100
	823К	1.22	
	873К	1.53	
0.01	773К	1.10	89.11
	823К	1.40	
	873К	1.70	
0.05	773К	1.22	80.50
	823К	1.43	
	873К	1.73	
0.1	773К	1.40	68.43
	823К	1.60	
	873К	1.80	
0.5	773К	1.60	53.97
	823К	1.80	
	873К	2.00	
1.0	773К	1.80	34.83
	823К	2.00	
	873К	2.10	

Из таблицы 3.3 можно сделать заключение, что увеличение в образцах содержания индия увеличивает значения скорости окисления этих образцов. Так, минимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 0.01% индия при $t=773 \text{ К}$, составившая $1.10 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 1.0% In при $t=873 \text{ К}$, составившая $2.10 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, то есть в два раза больше. Таким об-

разом, выявлена прямая зависимость между содержанием в образцах индия и скоростью окисления этих образцов, такая же зависимость определена и при изменении (увеличении) температуры окислительного процесса. Например, для образца с содержанием 0.01% In в ряду увеличения температуры $773 \rightarrow 823 \rightarrow 873$ К скорость окисления также увеличивается, составляя: $1.10 \cdot 10^4 \rightarrow 1.40 \cdot 10^4 \rightarrow 1.70 \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При определении значений энергии активации рассматриваемых сплавов показано, что здесь наблюдается обратная зависимость, то есть чем выше содержание индия в образцах алюминиево-магниевого сплава АМг2, тем ниже значение их энергии активации. Например, для чистого образца сплава АМг2 данный параметр составляет 100.0 кДж/моль, а в ряду содержания индия 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% энергия активации составляет, соответственно: $89.11 \rightarrow 80.50 \rightarrow 68.43 \rightarrow 53.97 \rightarrow 34.83$ кДж/моль, то есть снижается более чем в два раза.

Значения скорости окисления образцов сплава АМг2 с содержаниями индия вычисляли по построенным касательным линиям от начальной точки координат к кривым окисления. Значения скорости окисления вычисляли согласно формуле ($K = g/s \cdot \Delta t$). Значения энергии активации для каждого образца были вычислены по тангенсу угла наклона, характеризующего прямую зависимость согласно выражению ($\lg K - 1/T$) (рис. 3.8 и 3.9).

На основании рисунков 3.8 и 3.9 можно заключить, что максимальная скорость окисления образцов отмечается в первые 10-15 минут от начала окисления, когда линии, характеризующие изменение окисления, резко направлены вверх, что можно объяснить резким увеличением скорости окисления и интенсивным формированием защитных плёнок на поверхности образцов, однако через 10-15 минут формирование плёнок стабилизируется и линии, характеризующие процесс окисления, становятся пологими, а общий вид кривых линий указывает на практически полную остановку окислительного процесса.

Таким образом, можно заключить, что в начале окислительного процесса образующиеся оксидные плёнки имеют слабо выраженные защитные свойства,

которые затем усиливаются во времени и с увеличением температуры окислительного процесса.

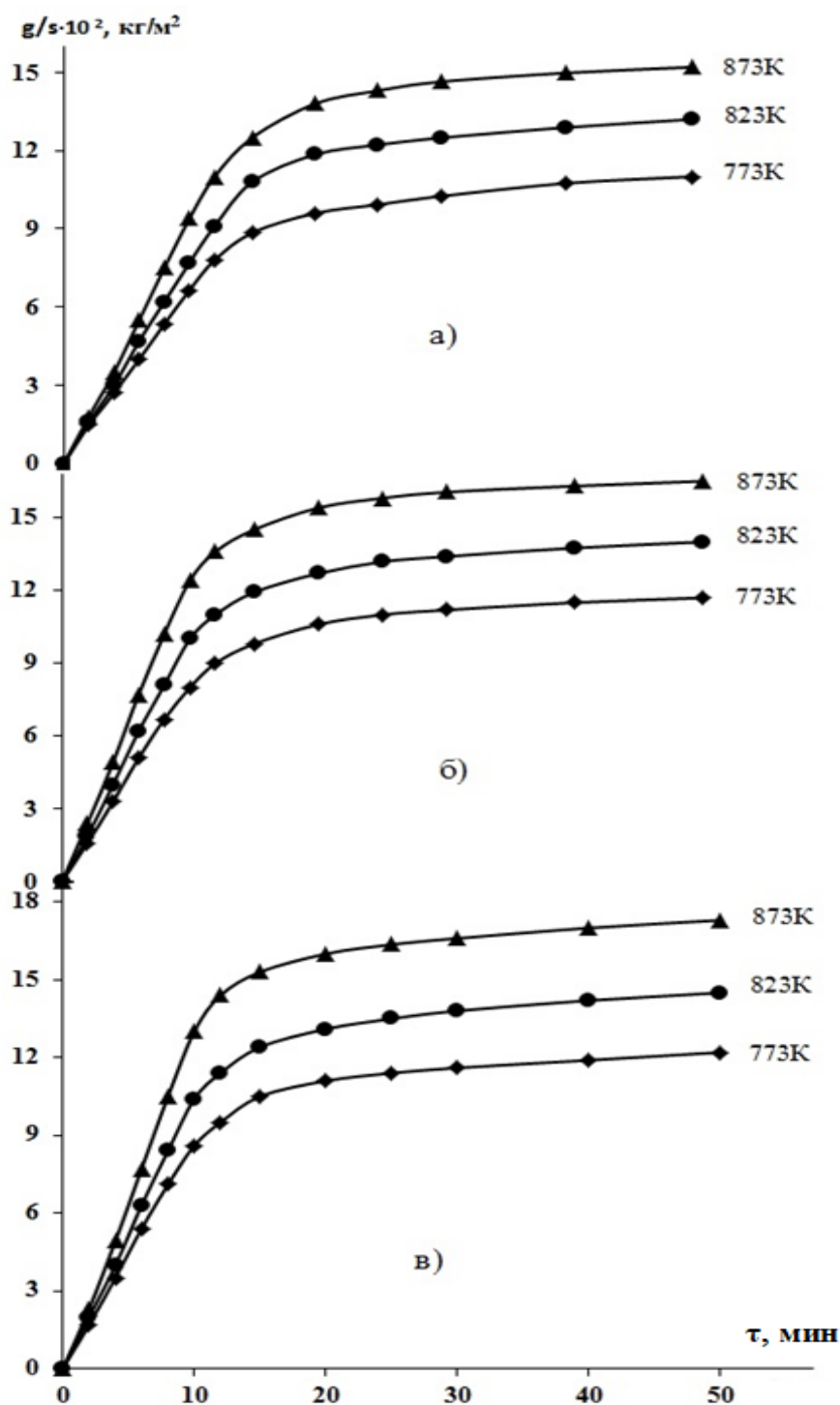


Рисунок. 3.8 - Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 (а) с содержаниями индия: (б) – 0.01%, (в) - 0.05%

На следующем этапе исследования была поставлена задача: изучить изменение квадратичных кинетических кривых окислительных процессов, протекаю-

щих в образцах твёрдых алюмо-магниевого сплавов “АМг2” с различными содержаниями In. Эти графики были построены на основании уравнения $(g/s)^2-t$, результаты вычислений которого после математической обработки для каждого образца обобщены в таблице 3.4 и приводятся на рисунках 3.10 и 3.11.

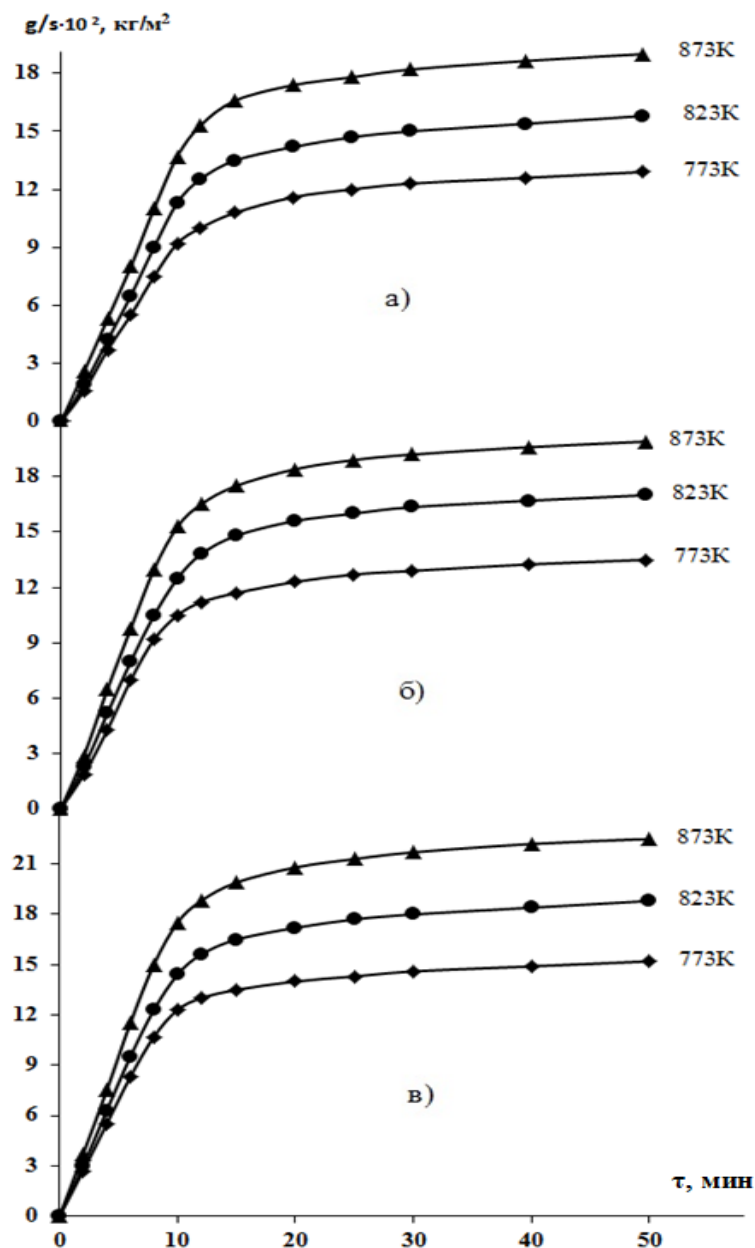


Рисунок 3.9 - Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 с различными содержаниями индия: (а) – 0.1%; (б) – 0.5%, (в) – 1.0%

На основании рисунков 3.10 и 3.11 можно сделать заключение, что эти линии, характеризующие квадратичную зависимость времени окисления и температуры, имеют гиперболический вид, и являются непрямолинейными.

Соответственно, для каждой квадратичной кривой линии, характеризующей изменение скорости окисления, были вычислены коэффициенты регрессии ($R_{\text{регр.}}$), значения которых приводятся также в таблице 3.4, величины этих коэффициентов находятся в пределах от 0.994 до 0.999, то есть можно утверждать, что полученные данные являются достоверными.

Следующим этапом исследования кинетических характеристик окислительного процесса образцов твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержанием индия явилось изучение зависимости $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$), позволяющей охарактеризовать скорость окисления каждого образца, а также энергию активации (рисунок 3.12). Из рисунка 3.12 можно заключить, что самая низкая скорость окисления отмечена для чистого образца алюмо-магниевого сплава (линия 1, которая располагается ниже всех остальных линий, характеризующих наличие In в образцах). Максимальная скорость окисления показана для образца с содержанием 1.0% In.

На рисунке 3.13 отображены изохроны, характеризующие окислительные процессы в образцах твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия в зависимости от трёх факторов: температуры окисления, содержания индия и времени окисления. Как уже было показано, формирование оксидных плёнок происходит в первые 10-15 минут после начала окислительного процесса, что видно из резкого прироста массы, затем сформировавшаяся на поверхности образцов защитная оксидная плёнка замедляет окислительные процессы, но при этом прирост оксидных плёнок происходит и через 20 минут от начала процесса.

Прирост массы образцов и, соответственно, увеличение в образцах содержания индия способствует в свою очередь увеличению скорости окисления и снижению величин энергии активации.

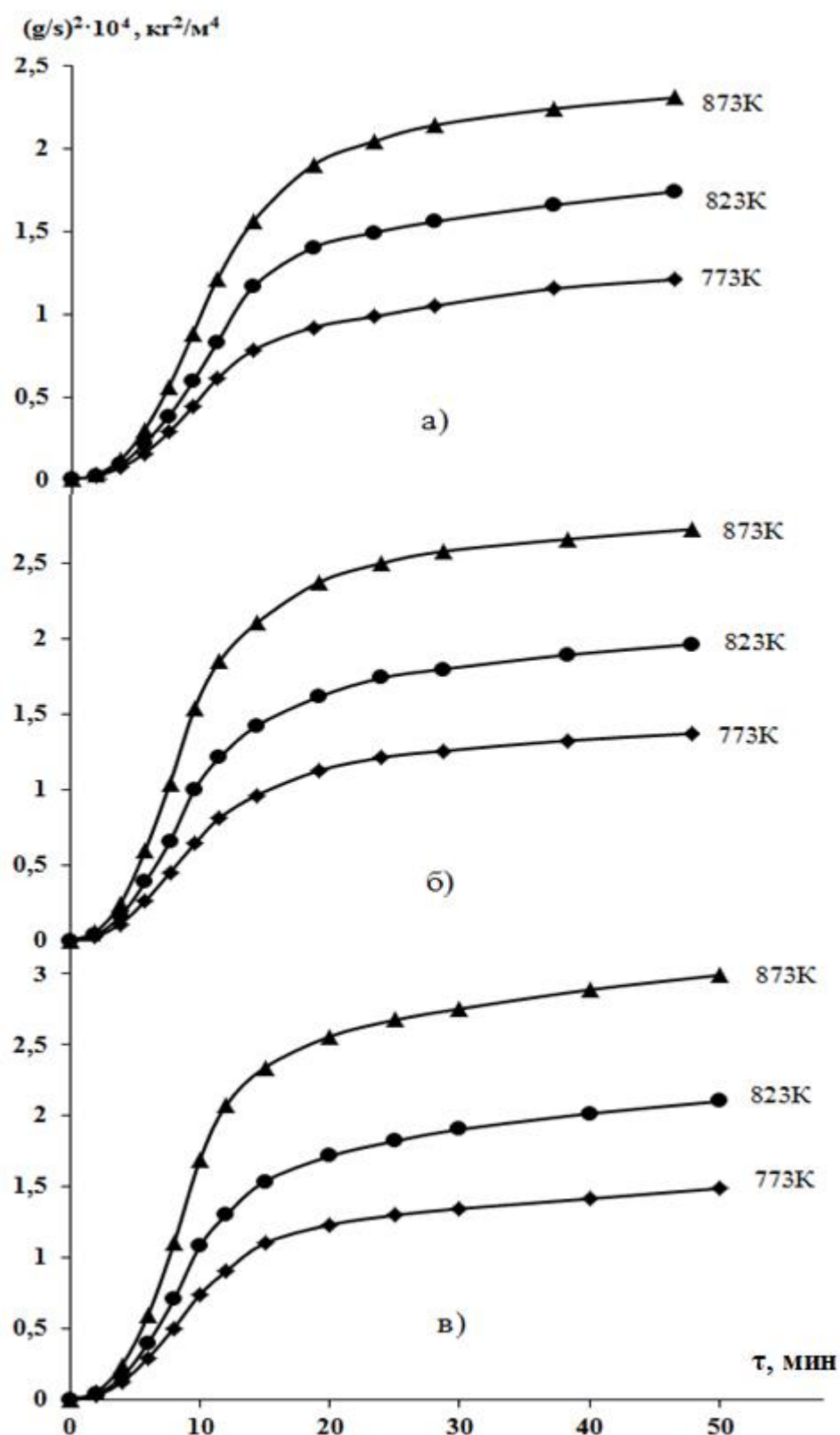


Рисунок 3.10 - Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (а) с различными содержаниями индия: (б) – 0.01%, (в) – 0.05%

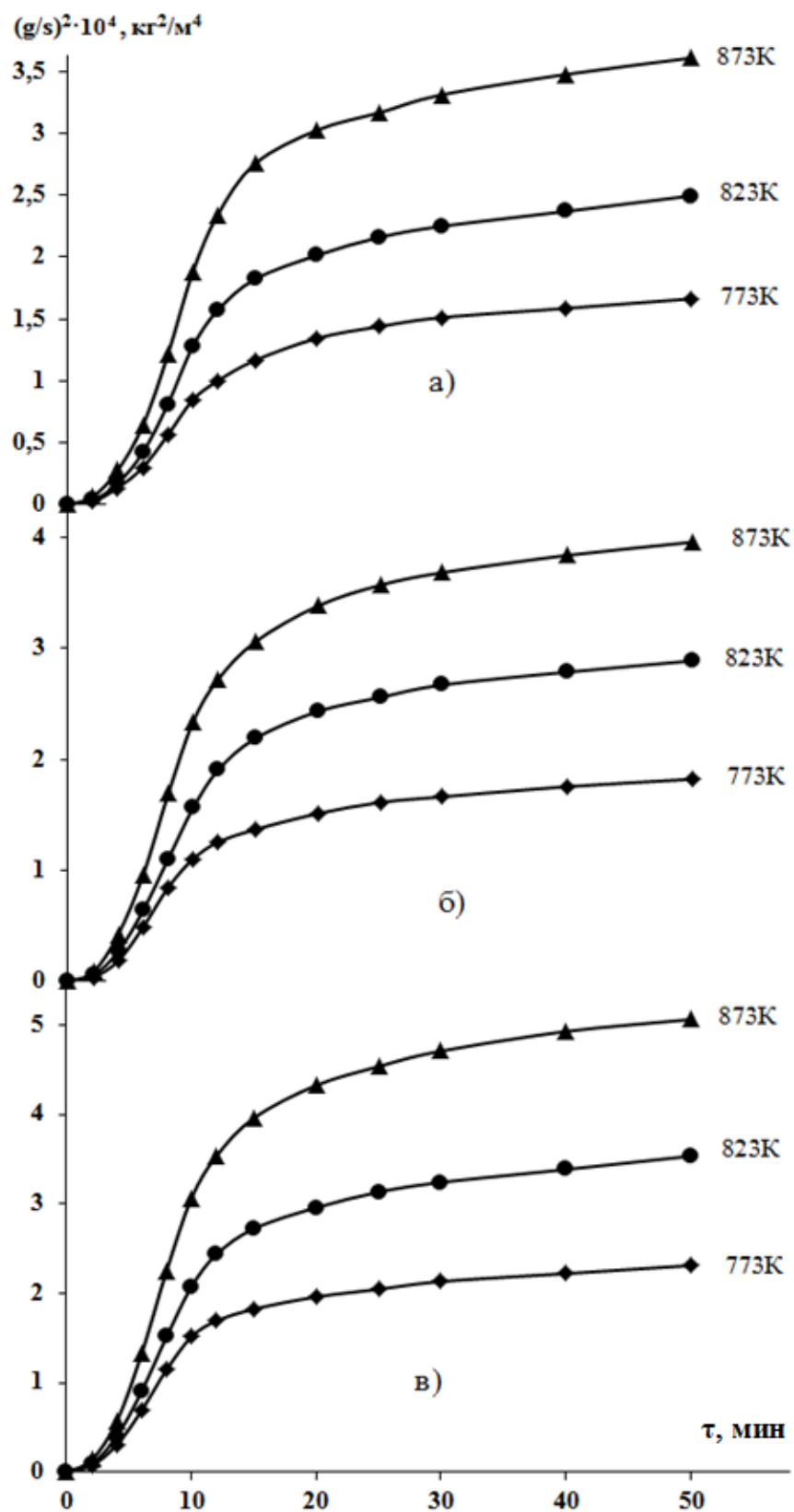


Рисунок 3.11 - Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями индия: (а) – 0.1%, (б) – 0.5%, (в) – 1.0%

Таблица 3.4 - Данные, полученные при математической обработке квадратичных кинетических кривых линий для окисления образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия

In, %	T, K	Полиномы квадратичных кинетических кривых для окислительных процессов в образцах	R _{регр.}
0.0	773K	$y^* = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-3}x^3 - 7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.902x^{**}$	0.997
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 3 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.039x$	0.997
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.018x^2 + 1.424x$	0.996
0.01	773K	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 6 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 10^{-3}x^2 + 0.904x$	0.998
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 5 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.094x$	0.997
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3 \cdot 10^{-3}x^3 + x^2 + 1.395x$	0.996
0.05	773K	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 5 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.947x$	0.997
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.013x^2 + 1.091x$	0.996
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.027x^2 + 1.314x$	0.994
0.1	773K	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 5 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.993x$	0.996
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.032x^2 + 1.076x$	0.995
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 5 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.033x^2 + 1.359x$	0.996
0.5	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.122x^2 + 0.870x$	0.997
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.017x^3 + 0.142x^2 + 0.98x$	0.999
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 0.021x^3 + 0.156x^2 + 1.298x$	0.999
1.0	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.015x^3 + 0.086x^2 + 1.273x$	0.998
	823K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 0.017x^3 + 0.118x^2 + 1.365x$	0.999
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + 10^{-3}x^4 - 0.022x^3 + 0.148x^2 + 1.642x$	0.999
Примечание: y^* - привес массы сплавов (g/s); x^* - продолжительность времени окисления (мин).			

Таким образом, изучено влияние добавок индия к образцам сплава АМг2 в пределах 0.01-1.0% индия и при температурах от 773 до 873 К. Показано, что максимальная скорость окисления соответствуют образцу сплава АМг2 с 1.0%

индием при $t=873$ К, составляя $2 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, а минимальная скорость окисления – образцу с 0.01% In при $t=773$ К - $1 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно, при увеличении скорости окисления в образцах происходит снижение значений энергии активации. Отмечено, что если для образца чистого сплава АМг2 данный параметр равен 100.0 кДж/моль, то по мере увеличения в исходном сплаве содержания индия от 0.01 до 1.0% этот параметр снижается от 89.11 до 34.83 кДж/моль.

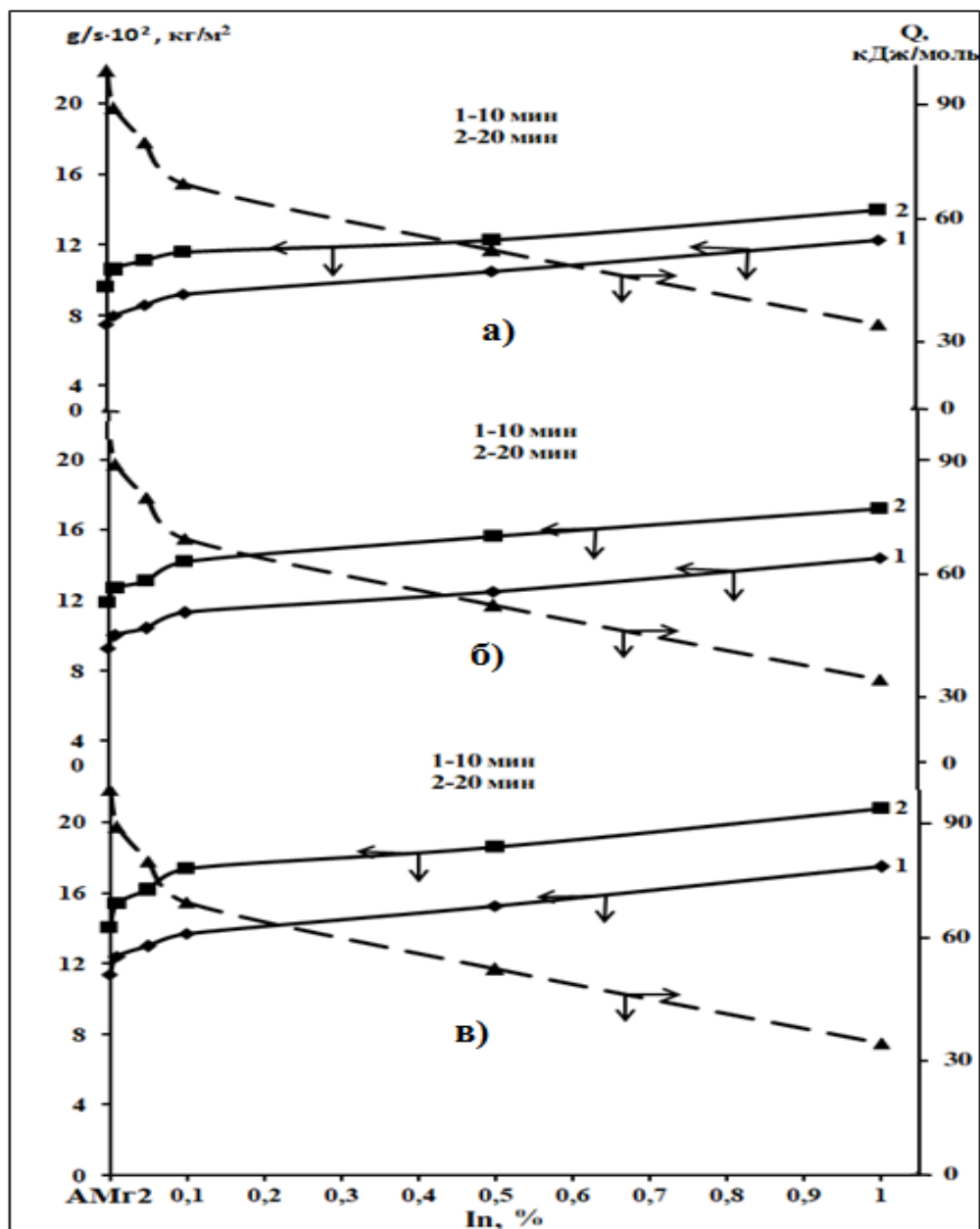


Рисунок 3.13 - Изохроны окислительных процессов для образцов сплава АМг2 с содержаниями индия при t : а) 773 К; б) 823 К; в) 873 К

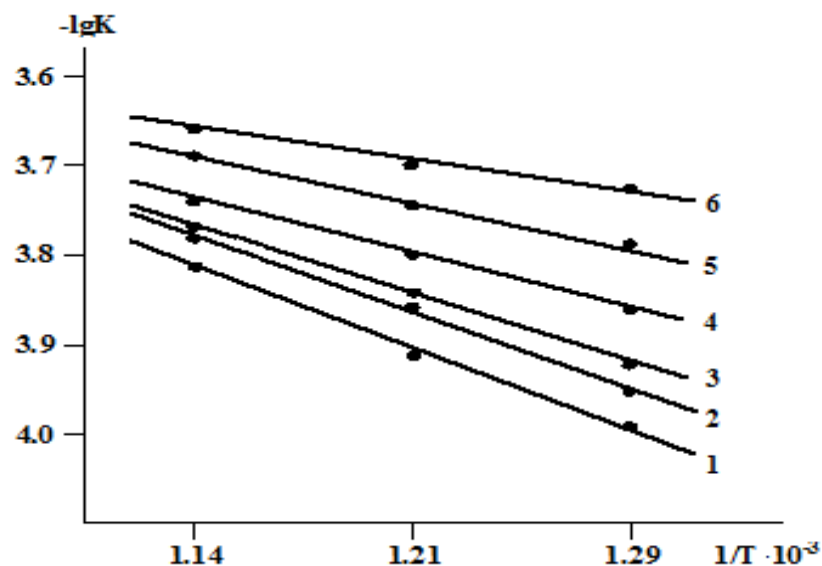


Рисунок 3.12 - Изменения зависимости $\lg K$ от $1/T$ для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) с содержаниями индия (%): (2) - 0.01; (3) - 0.05%; (4) - 0.1%; (5) - 0.5%; (6) - 1.0%

3.4. Кинетические характеристики окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия [152]

Как известно [7], для твёрдого алюминия максимальная растворимость в нём магния достигается при $t=724.15$ К, составляя 17.4%, однако при снижении t растворимость магния в алюминии также снижается до 1.5-1.4%. Поскольку для сплавов Al-Mg отмечается наличие твёрдой фазы, то естественно, эти сплавы можно термически обрабатывать, как в жидкой, так и в твёрдой фазах.

В [7, 9] обсуждались вопросы, посвящённые увеличению прочностных характеристик алюмо-магневых сплавов за счёт введения в них различных добавок химических элементов. В частности, выбор магния в составе алюминия обуславливается усилением коррозионно-устойчивости, твёрдости и прочности получаемых алюмо-магневых сплавов.

При введении в алюминиевые сплавы магния усиливается их плавкость, они становятся более легкоплавкими при более низких температурах, в частности, алюмо-магневые сплавы плавятся уже при $t=550-650^{\circ}\text{C}$. Также этим сплавам характерны более лучшие показатели электро- и теплопроводности, в результате

возможна сварка этих сплавов с помощью концентрированных мощных тепловых источников. Для получения расплавов магния расходуется меньшее количество тепла по сравнению с Al, также сплавы Mg и Al имеют почти одинаковые температуры начала и окончания плавления, являются оба легкоплавкими, в связи с чем при их сваривании могут возникать проплавления и прожоги. Кроме того, на сварку сплавов алюминия и магния отрицательно влияют оксидные плёнки, которые формируются на поверхностях указанных сплавов, в жидких сплавах скорость окисления высока, что отрицательно сказывается на качестве сварных швов этих сплавов. Плёнки оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида магния (MgO) имеют слабую растворимость в жидких Al и Mg, низкую растворимость и высокую температуру плавления, поэтому эти плёнки удаляются при сварке.

В данном подразделе проведён цикл исследований по изучению кинетических характеристик при окислении образцов твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 с различным содержанием таллия – 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% при варьировании температур в широком диапазоне – 773-823-873 К. Результаты этой серии опытов по определению кинетических и энергетических характеристик обобщены в таблице 3.5.

Значения скорости окисления образцов вычисляли по построенным касательным линиям от начальной точки координат к кривым окисления. Значения скорости окисления вычисляли согласно формуле $K=g/s \cdot \Delta t$. Значения энергии активации для каждого образца были вычислены по тангенсу угла наклона, характеризующего прямую зависимость согласно выражению $(\lg K - 1/T)$ (рисунки 3.14 и 3.15).

Из таблицы 3.5 можно сделать заключение, что увеличение в образцах содержания таллия увеличивает значения скорости окисления этих образцов. Так, минимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 0.01% Тl при $t=773$ К, составившая $1.04 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, а максимальная скорость окисления определена для образца сплава АМг2 с содержанием 1.0% Тl при $t=873$ К, составившая $2.05 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹, то есть примерно в два раза больше.

Таблица 3.5 – Изменение кинетических и энергетических характеристик в процессе окисления образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями таллия

Содержание Тl в образцах, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^4$), $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773К	1.02	100
	823К	1.22	
	873К	1.53	
0.01	773К	1.04	95.80
	823К	1.32	
	873К	1.59	
0.05	773К	1.19	87.09
	823К	1.41	
	873К	1.69	
0.1	773К	1.34	76.64
	823К	1.52	
	873К	1.75	
0.5	773К	1.51	61.80
	823К	1.76	
	873К	1.91	
1.0	773К	1.73	47.90
	823К	1.88	
	873К	2.05	

Таким образом, выявлена прямая зависимость между содержанием в образцах таллия и скоростью окисления этих образцов, такая же зависимость определена и при изменении (увеличении) температуры окислительного процесса. Например, для образца с содержанием 0.01% Тl в ряду увеличения температуры 773→823→873 К скорость окисления также увеличивается, составляя:

$1.04 \cdot 10^4 \rightarrow 1.32 \cdot 10^4 \rightarrow 1.59 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·с⁻¹. При определении значений энергии активации рассматриваемых сплавов показано, что здесь наблюдается обратная зависимость, то есть чем выше содержание таллия в образцах алюмо-магниевого сплава АМг2, тем ниже значение их энергии активации. Например, для чистого образца сплава АМг2 данный параметр составляет 100.0 кДж/моль, а в ряду содержания таллия 0.01-0.05-0.1-0.5-1.0% энергия активации составляет, соответственно: 95.80→87.09→76.64→61.80→47.90 кДж/моль, то есть снижается примерно в два раза.

Также определено, что окислительные процессы на поверхности образцов твёрдых алюмо-магневых сплавов АМг2 с различными дозами таллия интенсивно протекают в течение первых 20-25 минут, в этот промежуток времени происходит формирование защитных плёнок, затем окислительные процессы замедляются, что вызвано затруднениями проникновения кислорода воздуха, как основного окислителя, к поверхностям образцов, соответственно, защитные плёнки полностью заканчивают своё формирование через 60 минут.

На основании рисунков 3.14 и 3.15 можно заключить, что максимальные скорости окисления образцов отмечаются в первые 20-25 минут от начала окисления, когда линии, характеризующие изменение окисления, резко направлены вверх, что можно объяснить резким увеличением скорости окисления и интенсивным формированием защитных плёнок на поверхности образцов, однако через 20-25 минут формирование плёнок стабилизируется и линии, характеризующие процесс окисления, становятся пологими, а общий вид кривых линий указывает на практически полную остановку окислительного процесса.

Таким образом, можно заключить, что в начале окислительного процесса образующиеся оксидные плёнки имеют слабо выраженные защитные свойства, которые затем усиливаются во времени и с увеличением температуры окислительного процесса.

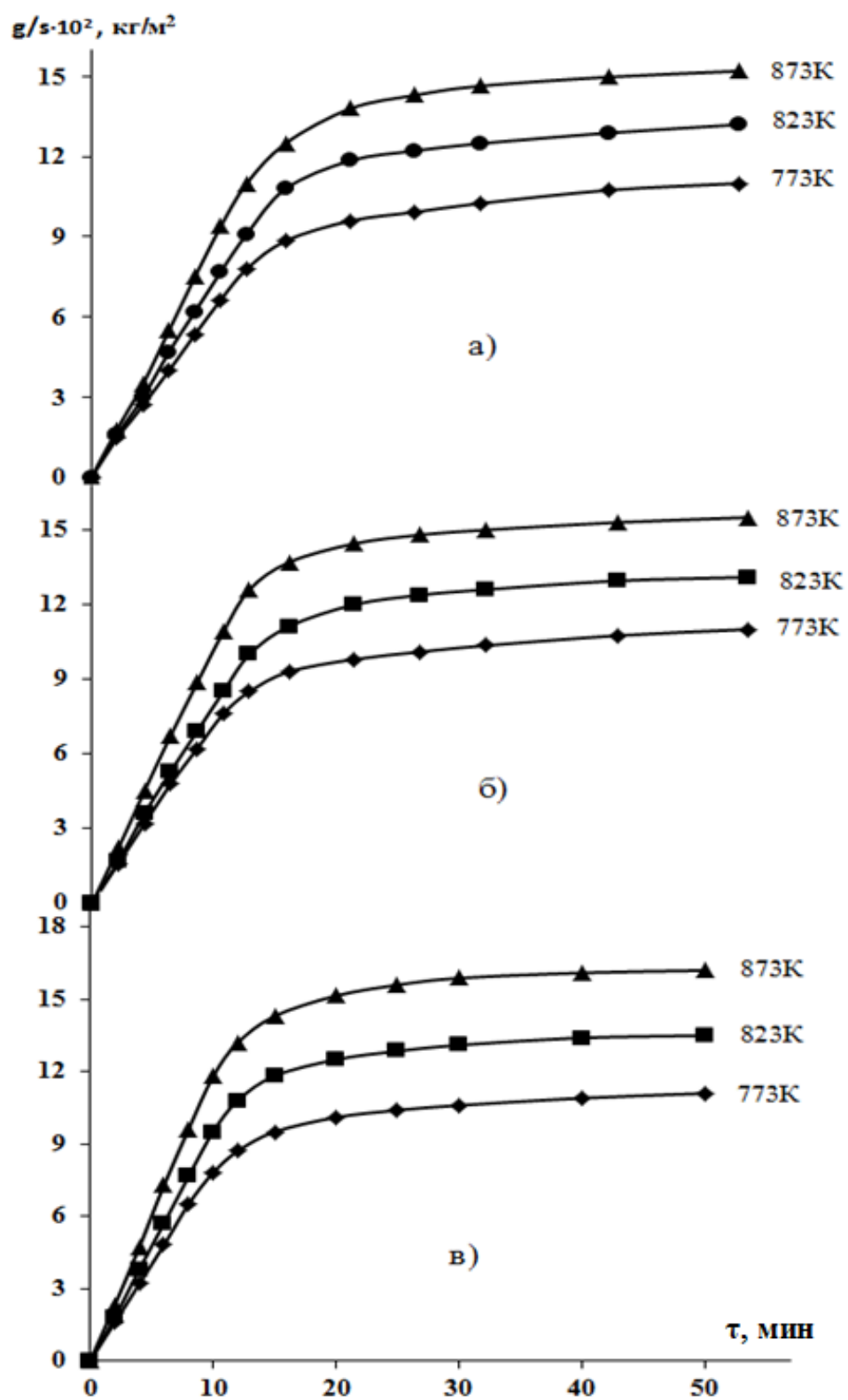


Рисунок 3.14 - Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 (а) с содержаниями таллия: (б) – 0.01%, (в) - 0.05%

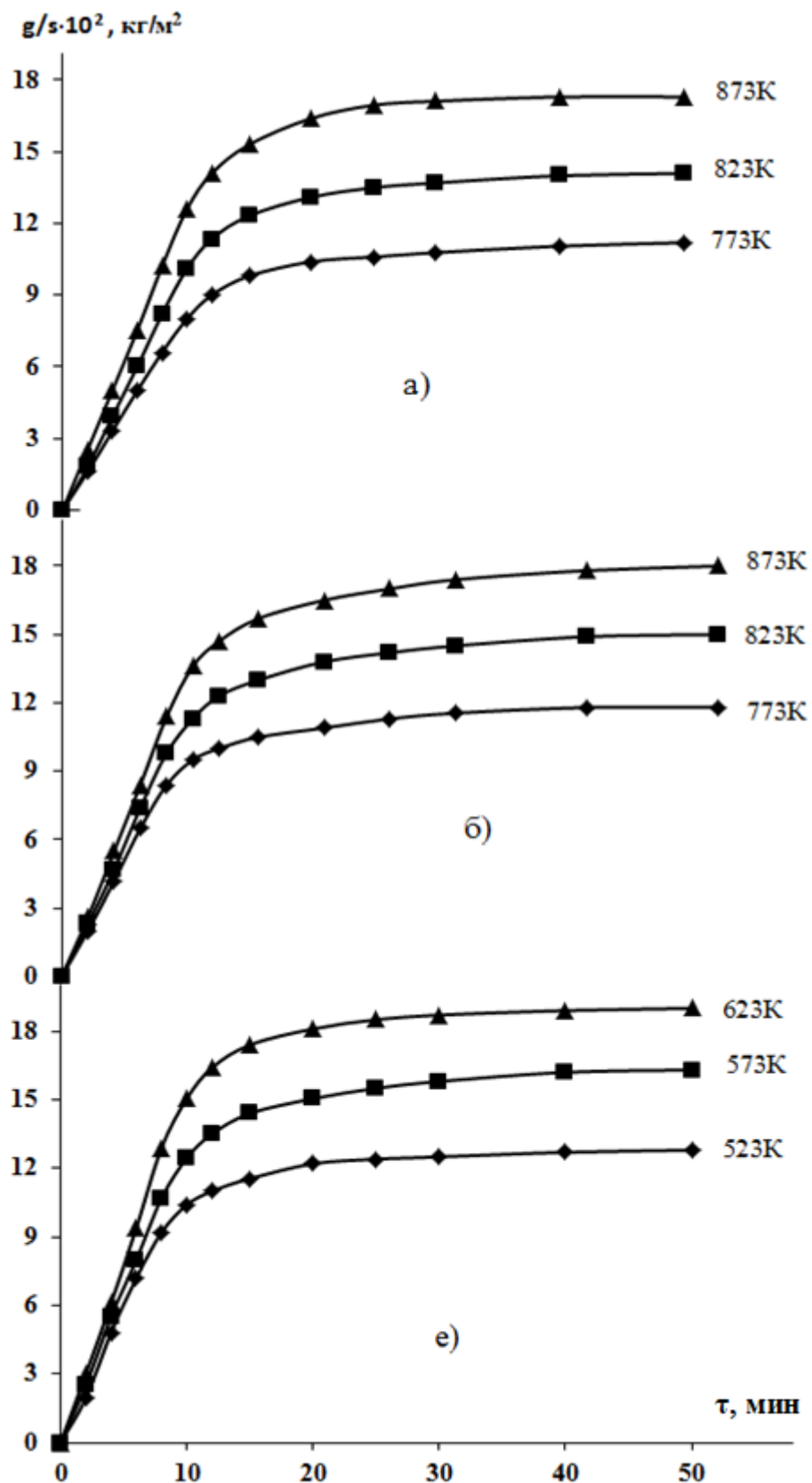


Рисунок 3.15 - Изменения кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия: (а) – 0.1%; (б) – 0.5%, (в) – 1.0%

На следующем этапе исследования была поставлена задача: изучить изменение квадратичных кинетических кривых окислительных процессов, протекающих в образцах твёрдых алюмо-магниевого сплавов АМг2 с различными содержаниями таллия. Эти графики были построены на основании уравнения $(g/s)^2-t$, результаты вычислений которого после математической обработки для каждого образца обобщены в таблице 3.6 и приводятся на рисунках 3.16 и 3.17.

Таблица 3.6 – Данные, полученные при математической обработке квадратичных кинетических кривых линий для окисления образцов алюминий-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия

Тl, %	Т, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых для окислительных процессов в образцах	R _{перп.}
0.0	773K	$y^* = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-3}x^3 - 7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.902x^{**}$	0.997
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 3 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.039x$	0.997
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.018x^2 + 1.424x$	0.996
0.01	773K	$y = -5 \cdot 10^{-7}x^5 + 6 \cdot 10^{-5}x^4 - 1.9 \cdot 10^{-3}x^3 + 1.7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.8551x$	0.998
	823K	$y = -7 \cdot 10^{-7}x^5 + 9 \cdot 10^{-5}x^4 - 3.2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.0234x^2 + 0.8541x$	0.999
	873K	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3.9 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.0221x^2 + 1.1369x$	0.997
0.05	773K	$y = -6 \cdot 10^{-7}x^5 + 6 \cdot 10^{-5}x^4 - 2.2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.005x^2 + 0.8626x$	0.998
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3.6 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.0242x^2 + 0.9471x$	0.9970
	873K	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3.5 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.0125x^2 + 1.2688x$	.997
0.1	773K	$y = -6 \cdot 10^{-7}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2.5 \cdot 10^{-3}x^3 + 8.7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.8704x$	0.998
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3.9 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.026x^2 + 0.9967x$	0.997
	873K	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^5 + 10^{-4}x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.0199x^2 + 1.3071x$	0.997
0.5	773K	$y = -3 \cdot 10^{-7}x^5 + 2 \cdot 10^{-5}x^4 + 10^{-4}x^3 - 0.0493x^2 + 1.3662x$	0.995
	823K	$y = -6 \cdot 10^{-7}x^5 + 6 \cdot 10^{-5}x^4 - 1.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0248x^2 + 1.4346x$	0.995
	873K	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^5 + 1 \cdot 10^{-4}x^4 - 2.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 9.6 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.589x$	0.996
1.0	773K	$y = -3 \cdot 10^{-7}x^5 + 3 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-4}x^3 - 0.0489x^2 + 1.4764x$	0.995
	823K	$y = -6 \cdot 10^{-7}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 1.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0296x^2 + 1.595x$	0.9960
	873K	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^5 + 10^{-4}x^4 - 3.3 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0125x^2 + 1.7919x$	.995
Примечание: y^* - привес массы сплавов (g/s); x^* - продолжительность времени окисления (мин).			

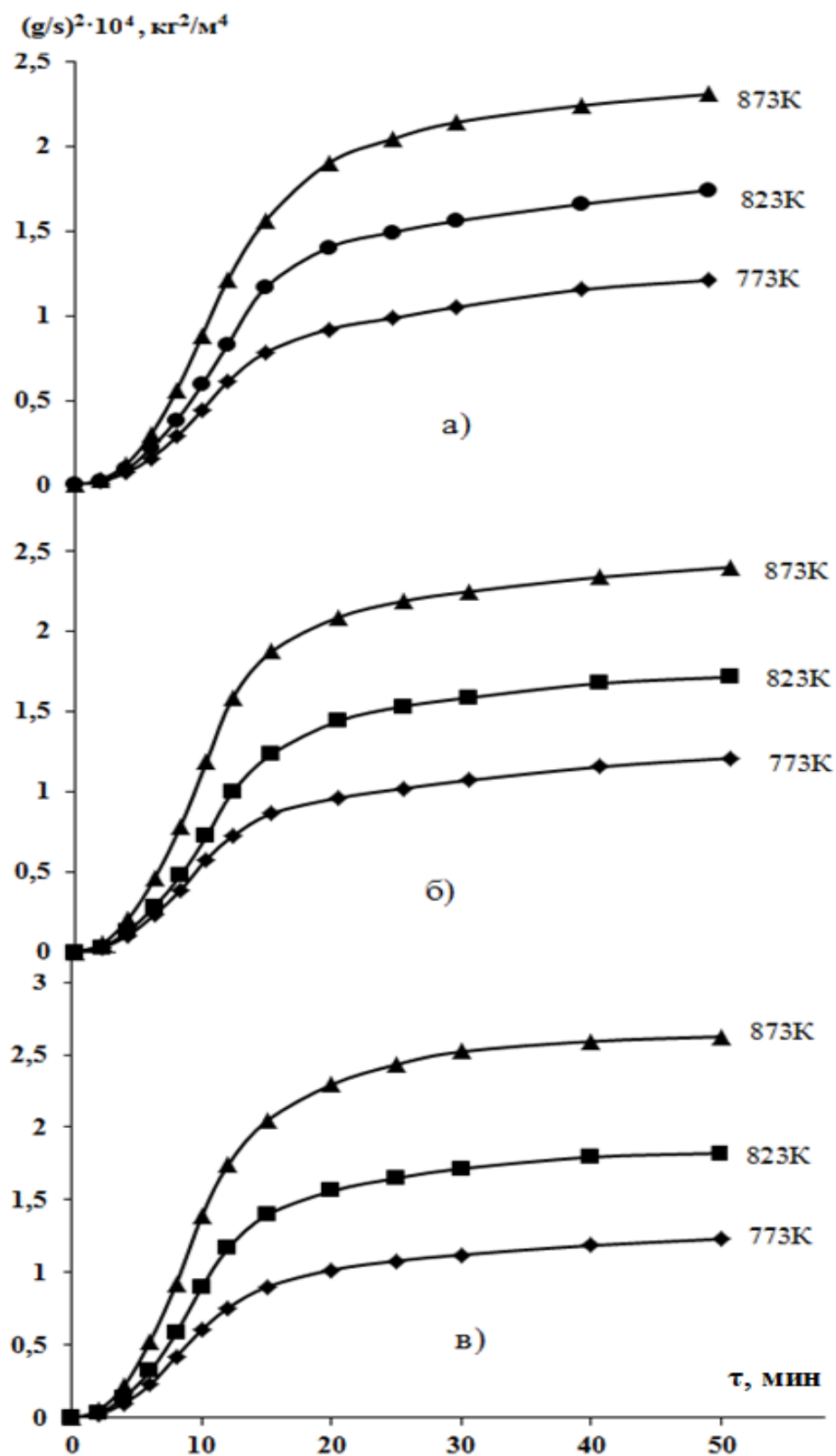


Рисунок 3.16 - Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 (а) с различными содержаниями таллия: (б) – 0.01%, (в) – 0.05%

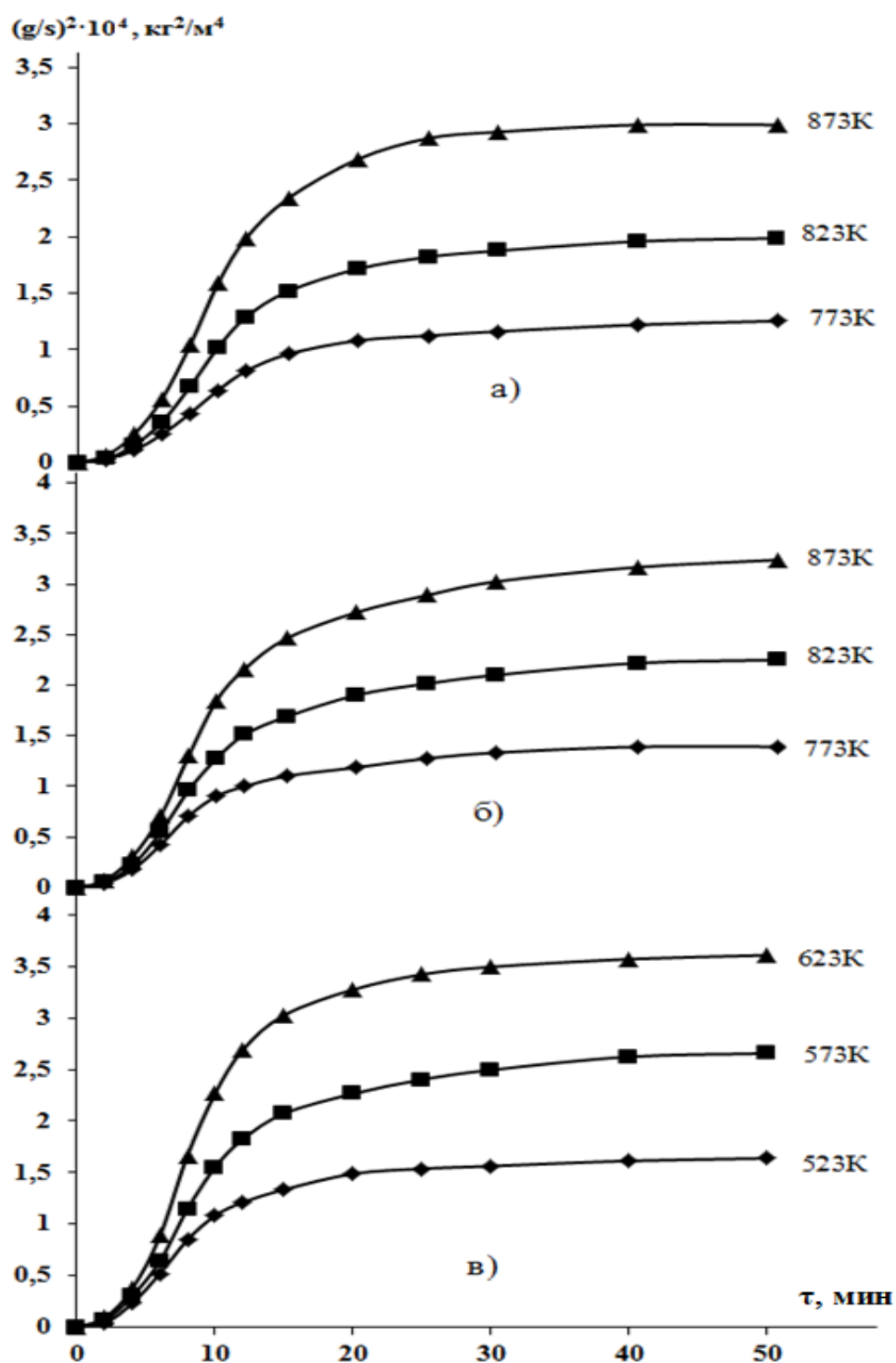


Рисунок 3.17 - Изменения квадратичных кинетических кривых линий при окислении образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия: (а) – 0.1%, (б) – 0.5%, (в) – 1.0%

На основании рисунков 3.16 и 3.17 можно сделать заключение, что эти линии, характеризующие квадратичные зависимости времени окисления и температуры, имеют гиперболический вид и являются непрямолинейными.

Соответственно, для каждой квадратичной кривой линии, характеризующей изменение скорости окисления, были вычислены коэффициенты регрессии ($R_{\text{регр.}}$), значения которых приводятся также в таблице 3.6, величины этих коэффициентов находятся в пределах от 0.996 до 0.998, то есть можно утверждать, что полученные данные являются достоверными.

Следующим этапом исследования кинетических характеристик окислительного процесса образцов сплава АМг2 с содержаниями таллия явилось изучение зависимости $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$), позволяющей охарактеризовать скорость окисления каждого образца, а также энергию активации (рисунок 3.18).

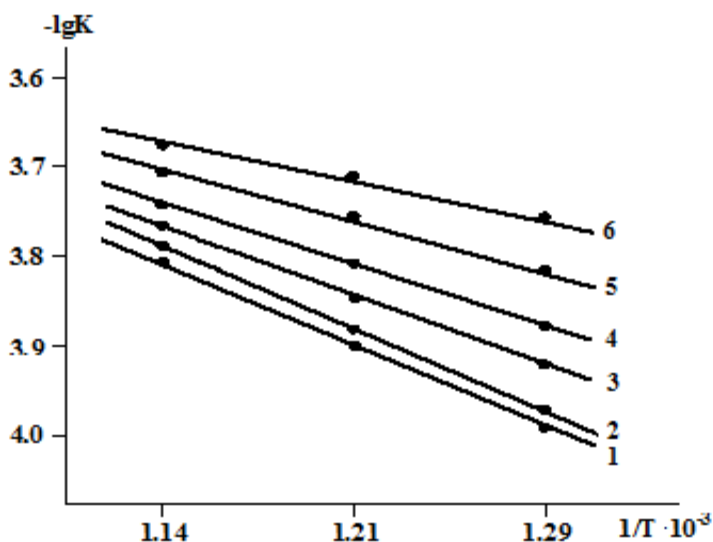


Рисунок 3.18 - Изменения зависимости $\lg K$ от $1/T$ для образцов сплава АМг2 (1) с содержаниями таллия (%): (2) - 0.01; (3) - 0.05%; (4) - 0.1%; (5) - 0.5%; (6) - 1.0%

Из рисунка 3.18 можно заключить, что самая низкая скорость окисления отмечена для чистого образца сплава АМг2 (линия 1, которая располагается ниже всех остальных линий, характеризующих наличие таллия в образцах). Максимальная скорость окисления показана для образца с содержанием 1.0% таллия (линия 6 на рисунке 3.18, располагающаяся выше всех остальных линий).

На рисунке 3.19 отображены изохроны, характеризующие окислительные процессы в образцах твёрдых алюмо-магниевого сплава АМг2 с содержаниями

таллия в зависимости от трёх факторов: температуры окисления, содержания таллия и времени окисления.

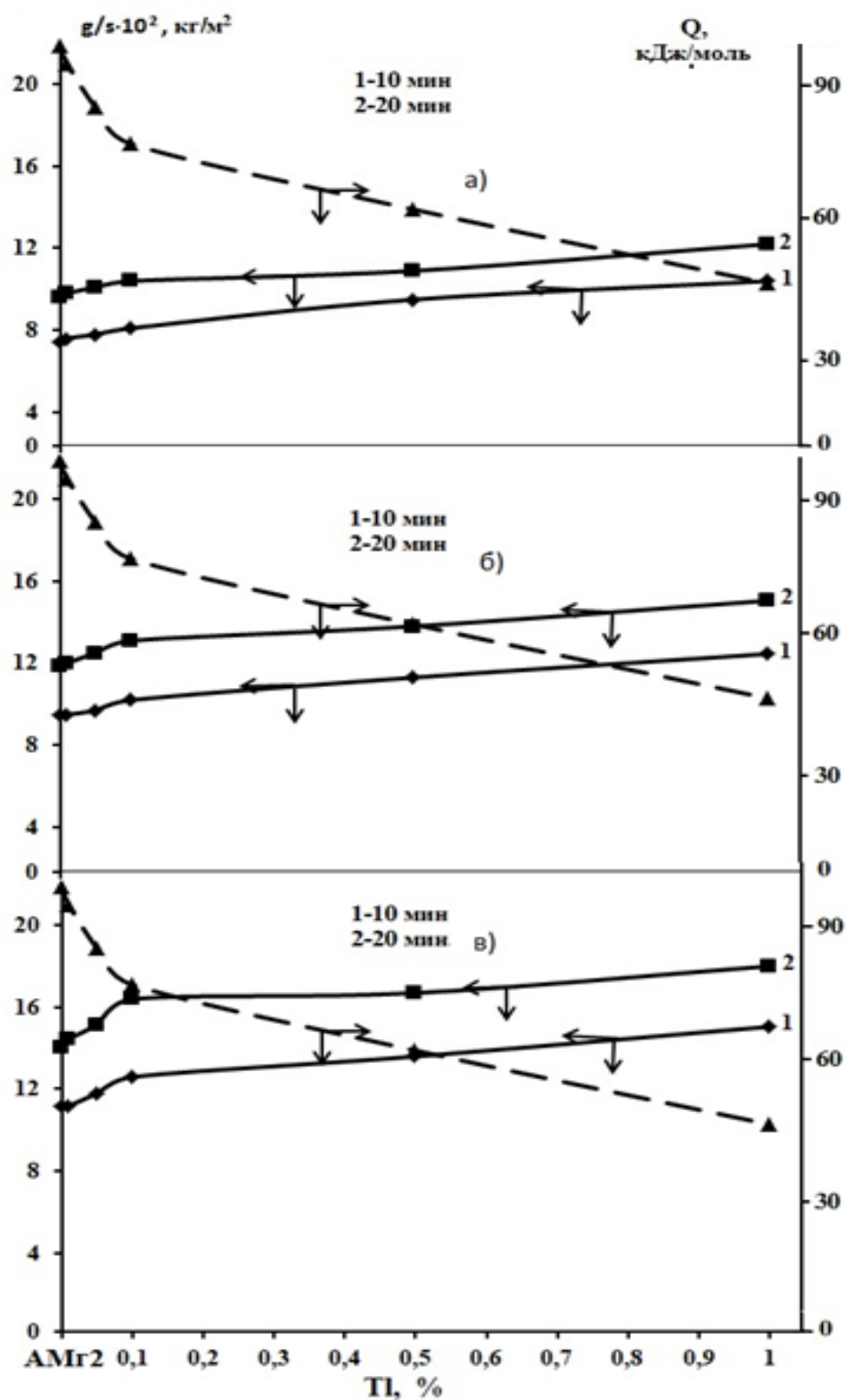


Рисунок 3.19 - Изохроны окислительных процессов для образцов сплава АМг2 с содержаниями таллия при t: а) 773 К; б) 823 К; в) 873 К

Как уже было показано, формирование оксидных плёнок происходит в первые 20-25 минут после начала окислительного процесса, что видно из резкого прироста массы, затем сформировавшаяся на поверхности образцов защитная оксидная плёнка замедляет окислительные процессы.

Прирост массы образцов и, соответственно, увеличение в образцах содержания таллия способствует в свою очередь увеличению скорости окисления и снижению величин энергии активации.

Таким образом, изучено влияние добавок таллия к образцам твёрдых алюминиево-магниевых сплавов АМг2 в пределах 0.01-1.0% таллия и при температурах от 773 до 873 К. Показано, что максимальная скорость окисления соответствуют образцу сплава АМг2 с 1.0% Тl при $t=873$ К, составляя $2.05 \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а минимальная скорость окисления – образцу с 0.01% Тl при $t=773$ К - $1.04 \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, при увеличении скорости окисления в образцах происходит снижение значений энергии активации. Отмечено, что если для образца чистого сплава АМг2 данный параметр равен 100.0 кДж/моль, то по мере увеличения в исходном сплаве содержания таллия от 0.01 до 1.0% этот параметр снижается от 95.80 до 47.90 кДж/моль.

3.5. Заключение по главе 3

Таким образом, изучены кинетические параметры, характеризующие окислительные процессы, протекающие на поверхностях образцов твёрдых алюмомagneзиевых сплавов АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия (от 0.01 до 1.0%) и при широком варьировании температур окислительного процесса (от 773 до 873 К). Окислительные процессы на поверхностях образцов протекают в результате диффузии кислорода окружающей среды к поверхности образцов с образованием оксидов различного строения и состава. Чем быстрее скорость окислительных процессов, тем быстрее происходит формирование на поверхностях образцов оксидных защитных плёнок. Однако имеются различные способы замедления протекания окислительных процессов, одним из которых является введение в исходные сплавы различных легирующих добавок, исходя из этого,

нами изучено влияние элементов подгруппы галлия на протекание окислительных процессов в образцах твёрдых алюминиево-магниевого сплава АМг2. В частности, при образовании оксидов галлия, индия и таллия последние входят также в состав оксидов алюминия и магния, замедляя окислительные процессы.

Результаты сравнительного анализа значений энергии активации окислительных процессов образцов твёрдых алюминиево-магневых сплавов АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия обобщены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Сравнительный анализ значений энергии активации (кДж/моль) окислительных процессов образцов твёрдых алюминиево-магневых сплавов АМг2 с различными содержаниями элементов подгруппы галлия

Система	Содержание Ga, In и Tl, мас%					
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
АМг2-Ga	100	92.00	85.00	72.00	57.00	40.00
АМг2-In	100	89.11	80.50	68.43	53.97	34.83
АМг2-Tl	100	95.8	87.09	76.64	61.80	47.9

Таким образом, на основании проведённого анализа можно заключить, что в ряду Ga→In→Tl происходит уменьшение значений энергии активации образцов, соответственно, от 92.0 кДж/моль (для образца с 0.01% Ga) до 47.9 кДж/моль (для образца с 1.0% Tl) при увеличении содержания легирующих элементов. Однако при одинаковых содержаниях элементов подгруппы галлия в ряду Ga→In→Tl значения энергии активации увеличиваются, например, для 0.01% Ga, In и Tl – от 92.0 до 95.8 кДж/моль.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С СОДЕРЖАНИЯМИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

4.1. Методики изучения электрохимических и коррозионных характеристик сплавов

Вопросам изучения электрохимических и коррозионных характеристик различных алюминиевых сплавов с добавками различных элементов посвящены работы [153 -157].

Нами в данной главе была поставлена и решена задача: исследовать анодные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия. Исходя из задачи исследования, мы выбрали следующие исходные составляющие для синтеза необходимых сплавов: металлический алюминий - марки А995 (ГОСТ 11069-2001) с чистотой 99.995%; металлический магний - марки Мг98 (ГОСТ 804-93); легирующие элементы Ga, In и Tl марок 00 – особо чистые, использовали в качестве электролита – NaCl марки ч.д.а. Из указанных исходных компонентов получали образцы сплавов, в которых варьировало содержание элементов подгруппы галлия. Для подтверждения содержания в составе сплавов указанных составляющих проводился выборочный химический анализ образцов, кроме того, шихты взвешивались на аналитических весах до и после процессов плавления. Соответственно, были получены образцы сплава АМг2 с 0.005, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас.% Ga, In и Tl. Сплавы готовились при $t=750-800^{\circ}\text{C}$ в печи сопротивления СШОЛ, каждый образец представлял собой цилиндрический стержень (длина 100-140 мм, диаметр 8-10 мм). Таким образом, каждый образец представлял собой электрод, один край которого являлся активной зоной, а второй- нерабочей зоной, которая изолировалась нейтральной смолой состава по 50% парафина и канифоли.

Электролитические растворы представляли собой растворы NaCl с концентрацией хлор-ионов 0.03-0.3-3.0%. Перед погружением образцов в электролитические растворы их рабочие концы подготавливали - обрабатывали абразивными материалами, шлифовали, полировали, обезжиривали и обрабатывали 10% NaOH,

затем дистиллированной водой, затем этанолом, высушивали и использовали далее в качестве рабочего электрода, электродом сравнения выбран хлор-серебряный электрод, вспомогательным электродом являлся платиновый электрод. Образцы сплавов выдерживали в электролитических растворах в течение 60 мин, при постоянном измерении t и электрохимических характеристик. Температуру с помощью термостата МШ-8 поддерживали постоянной, равной $+20^{\circ}\text{C}$.

Для изучения электрохимических характеристик образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия использовали потенциостат ПИ-50-1.1, при скорости развёртки потенциала $2.0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, получаемые данные автоматически фиксировались в программе ПР-8.

Соответственно, была получена кривая линия (диаграмма), характеризующая полную поляризацию образца сплава АМг2 в электролитическом растворе с концентрацией 3.0% NaCl (рис. 4.1).

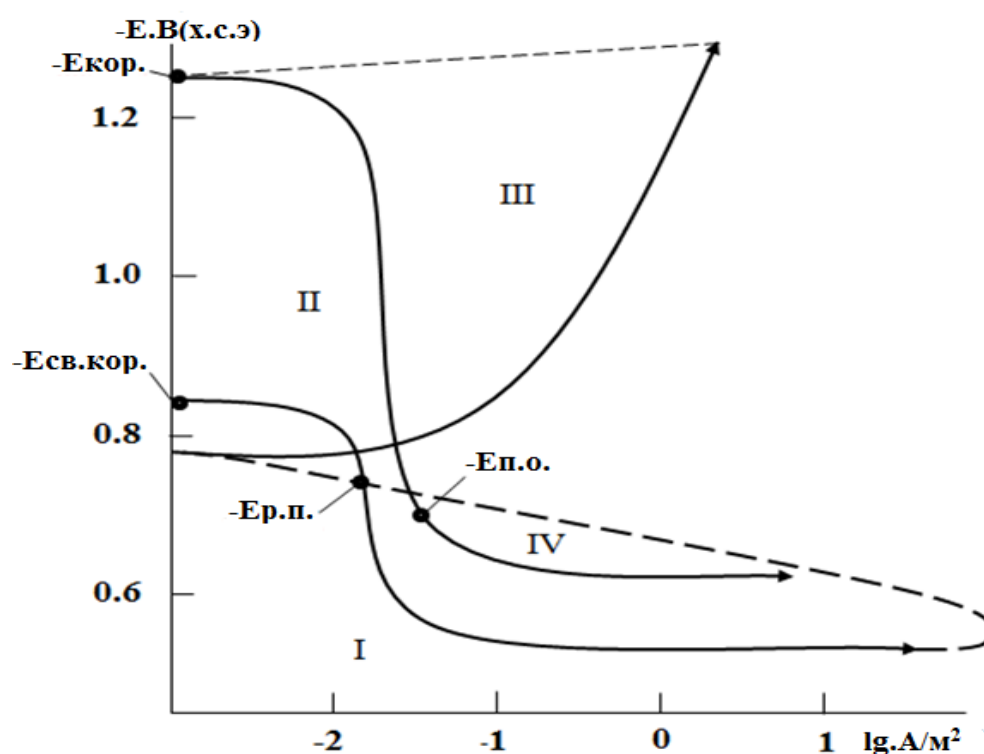


Рисунок 4.1 – Кривая линия (диаграмма), характеризующая полную поляризацию образца сплава АМг2 в электролитическом растворе с концентрацией 3.0% NaCl

Рассмотрим каждый из участков полученной полной поляризационной кривой (рис. 4.1).

Кривая линия I - характеризует начало поляризации в положительном направлении от потенциала, который фиксировался при погружении электрода в раствор, характеризует стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) от начала погружения до потенциала, когда фиксируется резкое возрастание плотности тока.

Кривые линии II и III – характеризуют дальнейшую поляризацию образца в обратном направлении до величины потенциала, равной -1.3 В. Этот участок поляризационной кривой характеризует процесс растворения оксидных плёнок на поверхности образца.

Кривая линия IV – поляризация здесь происходит снова в положительном направлении, и здесь вычисляются значения потенциалов питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$).

Соответственно, на полученной диаграмме (рисунок 4.1), характеризующей полную поляризацию сплава АМг2, были определены следующие значения электрохимических потенциалов:

$-E_{\text{ст.}}$ или $-E_{\text{св.кор.}}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;
 $-E_{\text{рп.}}$ – потенциал репассивации; $-E_{\text{п.о.}}$ – потенциал питтингообразования;
 $-E_{\text{кор.}}$ – потенциал коррозии; $-i_{\text{кор.}}$ – ток коррозии.

Расчёт тока коррозии, как основной электрохимической характеристики процесса, проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной $v_k=0.12$ В, так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода. В свою очередь скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вычисляется согласно выражению:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot k,$$

в котором величина $k = 0.335$ г/А·ч, и является электрохимическим эквивалентом чистого Al.

4.2. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия [158]

При выборе сплавов для различных деталей или конструкций, во-первых, ориентируются на экономическую целесообразность этого сплава. Стоимость технических материалов включает в себя различные факторы, а именно, их себестоимость, уровень запасов в промышленных и государственных масштабах, содержание в земной коре, аппаратное оформление производства и др. Как показала практика, а также анализ литературы, самым перспективным в настоящее время элементом для нужд техники и промышленности является алюминий. Кроме того, международная экономика также делает основную ставку на использование алюминия.

Алюминий и его сплавы, являющиеся конструкционными материалами, нашли широкое применение в технике и промышленности. Однако алюминиевые сплавы, как и другие сплавы, подвергаются коррозионным процессам под влиянием внешних факторов. Самой распространённой является коррозия алюминия в нейтральных и близких к нейтральным растворах с pH 6-8, на развитие этого вида коррозии оказывают влияние в основном внешние факторы – атмосферные осадки, питьевые, речные, озёрные, морские воды. Под влиянием указанных внешних факторов и обычных температурах скорости молекул H_2O или ионов водорода, при которых возможно выделение водорода, являются очень малыми [15, 18, 20, 156].

Введение галлия в состав сплавов улучшает характеристику этого сплава, так, повышается тепло- и электропроводность, сплавы приобретают большую гибкость, что является важным при изготовлении прокатных листов.

Исходя из этого, в данном разделе мы изучили влияние добавок галлия к образцам сплава АМг2 на их коррозионные и электрохимические характеристики. Исследования проводились согласно ГОСТу 9.017-74 “Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию”. В качестве электролитических растворов использовали NaCl с концентрациями хлор-ионов 0.03-0.3-3.0%. Для исследований использовали методические рекомендации,

приведённые в [39, 40, 44, 60-62].

Графически на рисунке 4.2 отражены результаты изучения изменения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$) для образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия в электролитических растворах NaCl (0.03-0.3-3.0%). Из характера кривых линий на рисунке 4.2 можно сделать заключение, что максимальное увеличение потенциалов свободной коррозии отмечается в первые 10 минут после начала взаимодействия с электролитическими растворами, в последующие 10 минут этот процесс несколько стабилизируется, что видно из более пологого вида кривых линий, а через 60 минут от начала процесс полностью прекращается, так как кривые линии полностью переходят в горизонтальную плоскость.

Электрохимические характеристики металлов или сплавов являются показателями их склонности к коррозионным процессам. Основным показателем склонности металлов или сплавов к коррозии можно назвать потенциал свободной коррозии и его зависимость от времени нахождения в электролитическом растворе. Сдвиг величин этого потенциала в сторону увеличения (в область более положительных величин) показывает, что за счёт пассивации снижаются скорости анодных реакций, протекающих в сплавах. Таким образом, теоретически можно рассчитать, какие сплавы будут более коррозионноустойчивыми в условиях естественных природных сред.

Изменение величин потенциалов свободной коррозии свидетельствует о формировании на поверхности образцов сплава АМг2 с галлием оксидных защитных плёнок. В частности, добавки галлия оказывают положительное влияние на ($E_{\text{св.корр.}}$), так как из рисунка 4.2 видно, что данный показатель для сплава АМг2 полностью стабилизируется только через 60 минут, тогда как для образцов с добавками галлия стабилизация происходит быстрее и заканчивается через 40-50 минут, то есть защитные плёнки на поверхностях образцов с галлием формируются значительно быстрее, чем на поверхности сплава АМг2.

Из таблицы 4.1 можно заключить, что минимальные значения ($-E_{\text{св.корр.}}$ В) имеет образец с содержанием 0.005% Ga при выдержке 1 минуту в растворе 0.03% NaCl, составляя (-1.033 В), а максимальное значение - значения ($-E_{\text{св.корр.}}$ В) имеет

образец с содержанием 1.0% Ga при выдержке 60 минут в растворе 3.0% NaCl, составляя (-0.800 В). Таким образом, имеется зависимость между величинами ($-E_{\text{св.корр.}}$ В), временем выдержки, содержанием галлия и концентрацией хлор-ионов для образцов рассматриваемых сплавов. В частности, при увеличении времени выдержки от 0 до 60 минут для образцов отмечается увеличение значений потенциалов свободной коррозии, также увеличение этого параметра происходит при увеличении содержания галлия в образцах.

Независимо от состава, потенциал свободной коррозии всех сплавов к 40-60 минутам приобретает постоянное значение. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава АМг2 составляет (-0.946 В), а у сплава, содержащего 1.0% Ga – (-0.800 В). Аналогичная тенденция имеет место во всех трёх исследованных электролитических растворах (0.03-0.3-3.0% NaCl). Такая закономерность характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{\text{корр}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$). Например, потенциал репассивации (как наиболее воспроизводимая характеристика) для образца сплава АМг2 с 1.0% Ga равен (-0.700), (-0.680) и (-0.650 В), соответственно, в растворах с концентрациями 0.03-0.3-3.0% NaCl (табл. 4.2).

Следующим этапом в изучении электрохимических и анодных характеристик образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями галлия было построение анодных поляризационных диаграмм, исследования проводили в электролитическом растворе NaCl 3.0% хлор-ионов (рисунок 4.3). На полученных поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: величины потенциалов питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$), потенциалов и тока коррозии ($E_{\text{кор}}$ и $I_{\text{кор}}$), потенциала репассивации ($E_{\text{рп.}}$), определяемый графически, как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой, или как точка пересечения прямого хода с обратным.

Результаты исследования образцов сплава АМг2 с содержаниями галлия показывают, что добавки галлия к сплаву АМг2 сдвигают электродные потенциалы в более положительную область. Так, сплаву с максимальной добавкой галлия (1.0%) соответствует значение ($E_{\text{св.корр.}}$), равное (-0.800 В), а для исходного сплава

эта величина в среде электролита 3%NaCl равна (-0.946 В). Аналогичные незначительные изменения, то есть уменьшение потенциалов ($E_{\text{св.кор.}}$) и ($E_{\text{кор.}}$) можно увидеть для электролитических растворов с концентрациями 0.3 и 0.03% NaCl.

Таблица 4.1 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$ В) для образцов сплава АМг2 от содержания галлия и концентрации хлор-ионов

NaCl, мас%	Добавка Ga в образцах, мас%	Время выдержки, мин						
		0	1	5	10	30	40	60
0.03	0.0	1.150	1.100	0.974	0.920	0.900	0.880	0.870
	0.005	1.150	1.033	0.944	0.905	0.880	0.850	0.844
	0.01	1.110	1.000	0.900	0.886	0.824	0.810	0.815
	0.05	1.076	0.964	0.850	0.820	0.790	0.775	0.770
	0.1	1.032	0.940	0.830	0.800	0.762	0.732	0.720
	0.5	1.015	0.882	0.810	0.790	0.720	0.688	0.680
	1.0	1.000	0.860	0.780	0.754	0.680	0.660	0.670
0.3	0.0	1.200	1.120	1.000	0.980	0.915	0.909	0.900
	0.005	1.175	1.058	0.960	0.943	0.892	0.880	0.875
	0.01	1.126	1.016	0.936	0.922	0.845	0.837	0.830
	0.05	1.100	0.984	0.900	0.888	0.830	0.800	0.790
	0.1	1.084	0.957	0.868	0.844	0.780	0.750	0.750
	0.5	1.050	0.910	0.842	0.830	0.740	0.728	0.720
	1.0	1.022	0.890	0.800	0.790	0.720	0.709	0.700
3.0	0.0	1.270	1.110	1.017	0.980	0.950	0.948	0.946
	0.005	1.248	1.090	1.000	0.977	0.940	0.925	0.920
	0.01	1.200	1.080	0.980	0.958	0.908	0.905	0.900
	0.05	1.175	1.070	0.970	0.950	0.880	0.870	0.860
	0.1	1.158	1.036	0.966	0.942	0.870	0.850	0.840
	0.5	1.120	1.025	0.930	0.913	0.840	0.830	0.825
	1.0	1.100	1.000	0.942	0.935	0.820	0.810	0.800

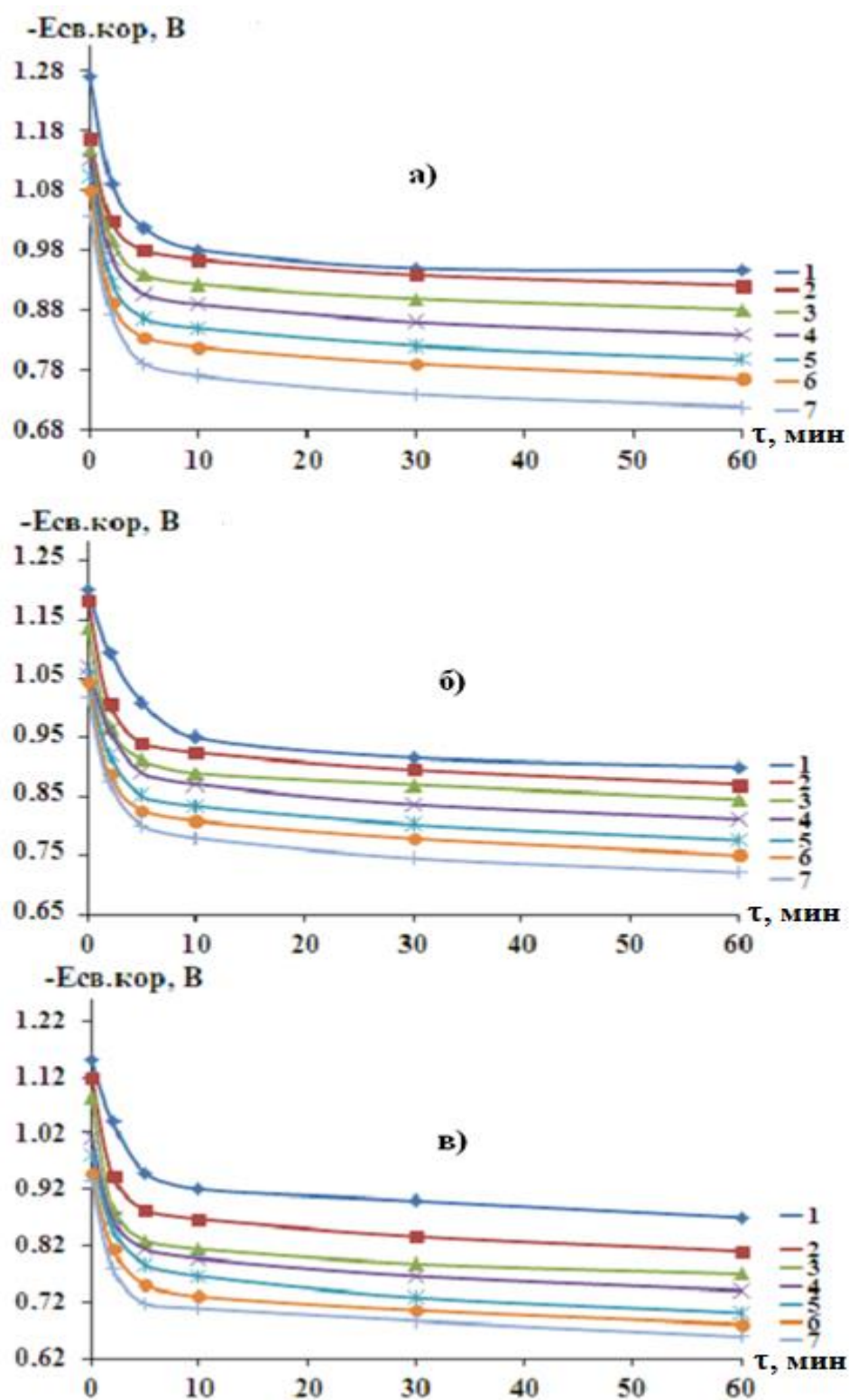


Рисунок 4.2 – Изменение величин потенциалов свободной коррозии образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) от содержания галлия: (2) - 0.005%; (3) – 0.01%; (4) – 0.05%; (5) – 0.1%; (6) – 0.5%; (7) – 1.0% в электролитических растворах с концентрациями NaCl: а – 0.03%, б – 0.3%; в – 3.0%

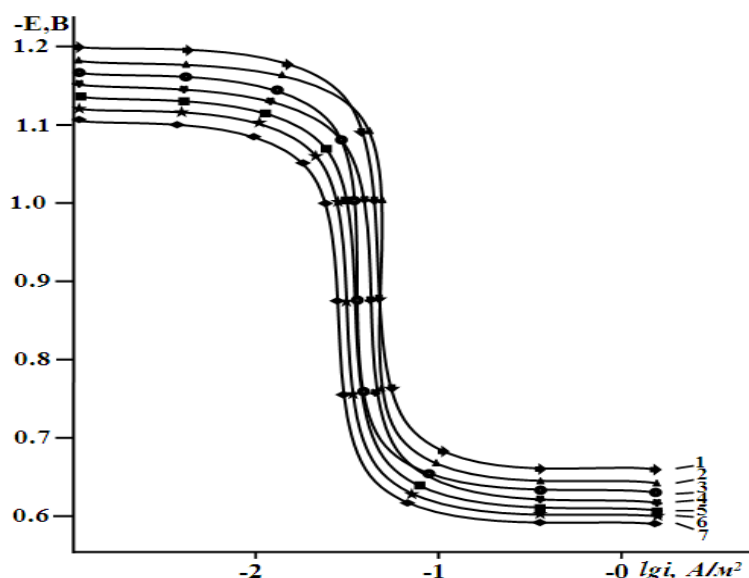


Рисунок 4.3 – Изменение анодных поляризационных кривых для образцов сплава АМг2 (1) от содержания галлия: (2) - 0.005%; (3) – 0.01%; (4) – 0.05%; (5) – 0.1%; (6) – 0.5%; (7) – 1.0%, в электролитическом растворе 3.0% NaCl

В таблице 4.2 приведена зависимость скорости коррозии образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия и при различных концентрациях хлор-ионов в электролитических растворах NaCl. Основные показатели коррозии - плотность тока коррозии и скорость коррозии в исследуемых образцах по мере увеличения содержания галлия снижаются, но совсем незначительно. Соответственно, добавки 0.005-1.0% галлия к образцам сплава АМг2 являются оптимальными, так как имеют минимальные величины скорости коррозии.

Перед обобщением полученных данных электрохимических потенциалов и скорости коррозии для исследуемых образцов нужно отметить тот факт, что галлий в составе сплавов способствует незначительному измельчению зёрен этих сплавов. Кроме того, галлий снижает отрицательное воздействие железа, которое имеется в алюминиевых сплавах в очень незначительных количествах.

Как видно из таблицы 4.2, при увеличении содержания в образцах галлия в пределах 0.005-1.0% происходит увеличение значений потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$), соответственно: в 0.03% растворах NaCl – от (-0.884 В) до (-0.670 В), в 0.3% растворе NaCl – от (-0.875 В) до (-0.700 В), в 3.0% растворе NaCl – от (-0.920 В) до (-0.800 В). Таким образом, можно заключить, что при увеличе-

нии агрессивности электролитической среды (увеличении концентрации хлор-ионов в электролите NaCl) коррозионно-устойчивость исследуемых образцов снижается. Аналогичные зависимости относятся и к другим исследуемым потенциалам – потенциалам коррозии, питтингообразования и репассивации.

Таблица 4.2 – Изменение величин коррозионных и электрохимических характеристик образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия в электролитических растворах с 0.03-0.3-3.0% NaCl

NaCl, мас%	Содержание Ga в образ- цах, мас%	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	0.0	0.870	1.120	0.580	0.700	0.011	3.68
	0.005	0.844	1.100	0.570	0.680	0.009	3.01
	0.01	0.815	1.074	0.560	0.670	0.007	2.34
	0.05	0.770	1.022	0.550	0.670	0.006	2.01
	0.1	0.720	1.010	0.540	0.660	0.004	1.34
	0.5	0.680	1.980	0.525	0.660	0.003	1.00
	1.0	0.670	0.970	0.520	0.650	0.002	0.67
0.3	0.0	0.900	1.174	0.620	0.730	0.014	4.69
	0.005	0.875	1.150	0.600	0.722	0.013	4.35
	0.01	0.830	1.124	0.580	0.710	0.011	3.68
	0.05	0.790	1.090	0.574	0.710	0.010	3.35
	0.1	0.750	1.062	0.570	0.700	0.008	2.68
	0.5	0.720	1.046	0.564	0.680	0.007	2.34
	1.0	0.700	1.020	0.550	0.680	0.006	2.01
3.0	0.0	0.946	1.200	0.660	0.750	0.016	5.36
	0.005	0.920	1.175	0.640	0.740	0.015	5.03
	0.01	0.900	1.172	0.635	0.730	0.015	5.03
	0.05	0.860	1.160	0.625	0.720	0.013	4.36
	0.1	0.840	1.150	0.620	0.720	0.012	4.02
	0.5	0.825	1.140	0.610	0.700	0.010	3.35
	1.0	0.800	1.125	0.600	0.700	0.009	3.02

В таблице 4.3 обобщены результаты изучения изменения плотности тока коррозии (A/m^2) и скорости коррозии для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия в электролитических растворах с 0.03-0.3-3.0% NaCl. Как видно из таблицы 4.3, величины плотности тока коррозии в диапазоне содержаний галлия от 0.005 до 1.0% при 0.03 NaCl снижаются от 0.9 до 0.099 A/m^2 , аналогичная зависимость прослеживается и для других электролитических растворов с концентрациями NaCl - 0.3 и 3.0% NaCl. Такие же исследования проведены и для изучения изменения скорости коррозии, и показано, что при увеличении содержания Ga в образцах также значения данного параметра снижаются.

Таблица 4.3 – Изменение величин плотности тока коррозии и скорости коррозии для образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия

Содержание Ga в образ- цах, мас%	Концентрация NaCl, мас%					
	0.03		0.3		3.0	
	$i_{кор.},$ A/m^2	$k \cdot 10^3,$ $г/м^2 \cdot ч$	$i_{кор.},$ A/m^2	$k \cdot 10^3,$ $г/м^2 \cdot ч$	$i_{кор.},$ A/m^2	$k \cdot 10^3,$ $г/м^2 \cdot ч$
0.0	0.11	3.68	0.14	4.69	0.16	5.36
0.005	0.9	3.01	0.13	4.35	0.15	5.25
0.01	0.7	2.34	0.11	3.68	0.13	4.35
0.05	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
0.1	0.3	1.00	0.7	2.34	0.9	3.01
0.5	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
1.0	0.099	0.32	0.3	1.00	0.5	1.67

На рисунке 4.4 отражается изменение скорости коррозии для образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия в электролитических растворах с различными концентрациями NaCl. По таблице видно, максимальные скорости коррозии имеют образцы сплавов с галлием в 3.0% электролитическом растворе NaCl, а минимальные – в 0.03% растворе NaCl.

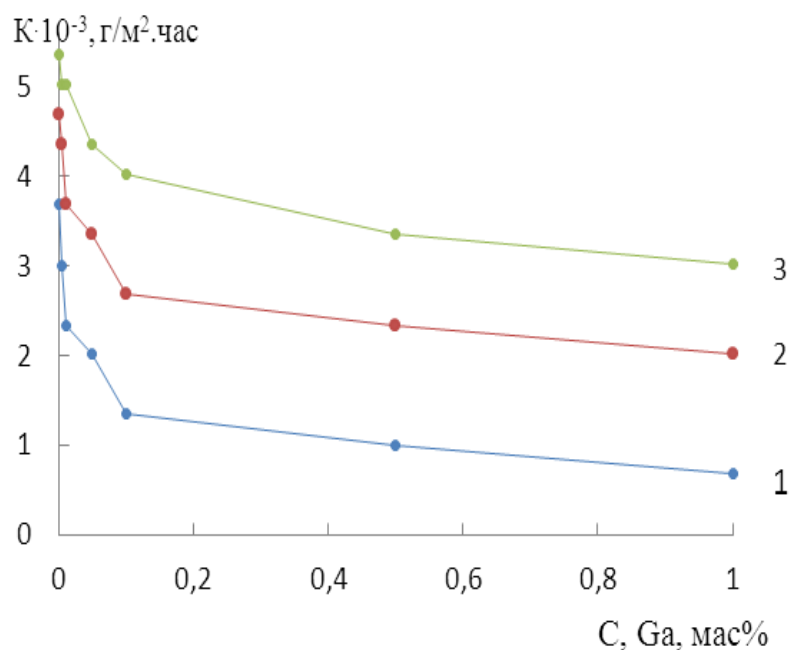


Рисунок 4.4 –Изменения величин скорости коррозии образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия в электролитических растворах NaCl с концентрациями: 1 - 0.03%; 2 - 0.3%; 3 – 3.0%.

Следовательно, после проведения опытов с образцами алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия и в электролитических растворах с различной концентрацией хлор-ионов можно заключить, что увеличение концентрации хлор-ионов способствует снижению коррозионно-устойчивости изученных образцов, а самым коррозионно-устойчивым образцом является образец с содержанием 1.0% Ga в 0.3% растворе NaCl, соответственно, чем меньше влияние на образцы хлор-ионов, тем пассивнее становятся образцы к коррозионным процессам.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в сплав АМг2 добавок галлия до 1.0% усиливают коррозионную-устойчивость этих сплавов. Введение в сплав галлия изменяет структуру твёрдых алюмо-магневых растворов, делая их более устойчивыми к коррозионным процессам. С увеличением концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl коррозионная-устойчивость алюминиево-магневых сплавов снижается.

4.3. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия [159-161]

Анодные характеристики образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями индия в электролитических растворах NaCl с концентрациями хлор-ионов 0.03-0.3-3.0% изучены согласно методическим рекомендациям, которые приводятся в разделе 4.1. Содержание индия в сплаве АМг2 варьировало в пределах 0.005-1.0%.

Графически на рисунке 4.5 отражены результаты изучения изменения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) для образцов сплава АМг2 с различными содержаниями индия и при варьировании концентраций хлор-ионов в электролитических растворах NaCl (0.03-0.3-3.0%). Из характера кривых линий на рисунке 4.5 можно сделать заключение, что максимальное увеличение потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св. кор.}}$) отмечается в первые 10 минут после начала взаимодействия с электролитическими растворами, в последующие 20 минут этот процесс несколько стабилизируется, что видно из более пологого вида кривых линий, а через 60 минут от начала процесса полностью прекращается, так как кривые линии полностью переходят в горизонтальную плоскость. В частности, добавки индия оказывают положительное влияние на ($E_{\text{св.кор.}}$), так как из рисунка 4.5 видно, что данный показатель для исходного сплава АМг2 полностью стабилизируется только через 60 минут, тогда как для образцов с добавками индия стабилизация происходит быстрее и заканчивается через 40-50 минут, то есть защитные плёнки на поверхностях образцов с индием формируются значительно быстрее, чем на поверхности исходного сплава АМг2.

Изучена зависимость потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) для образцов алюмо-магневых сплавов “АМг2” от времени выдержки в электролитических растворах с различными концентрациями хлор-ионов и от содержания In, которые обобщены в таблице 4.4.

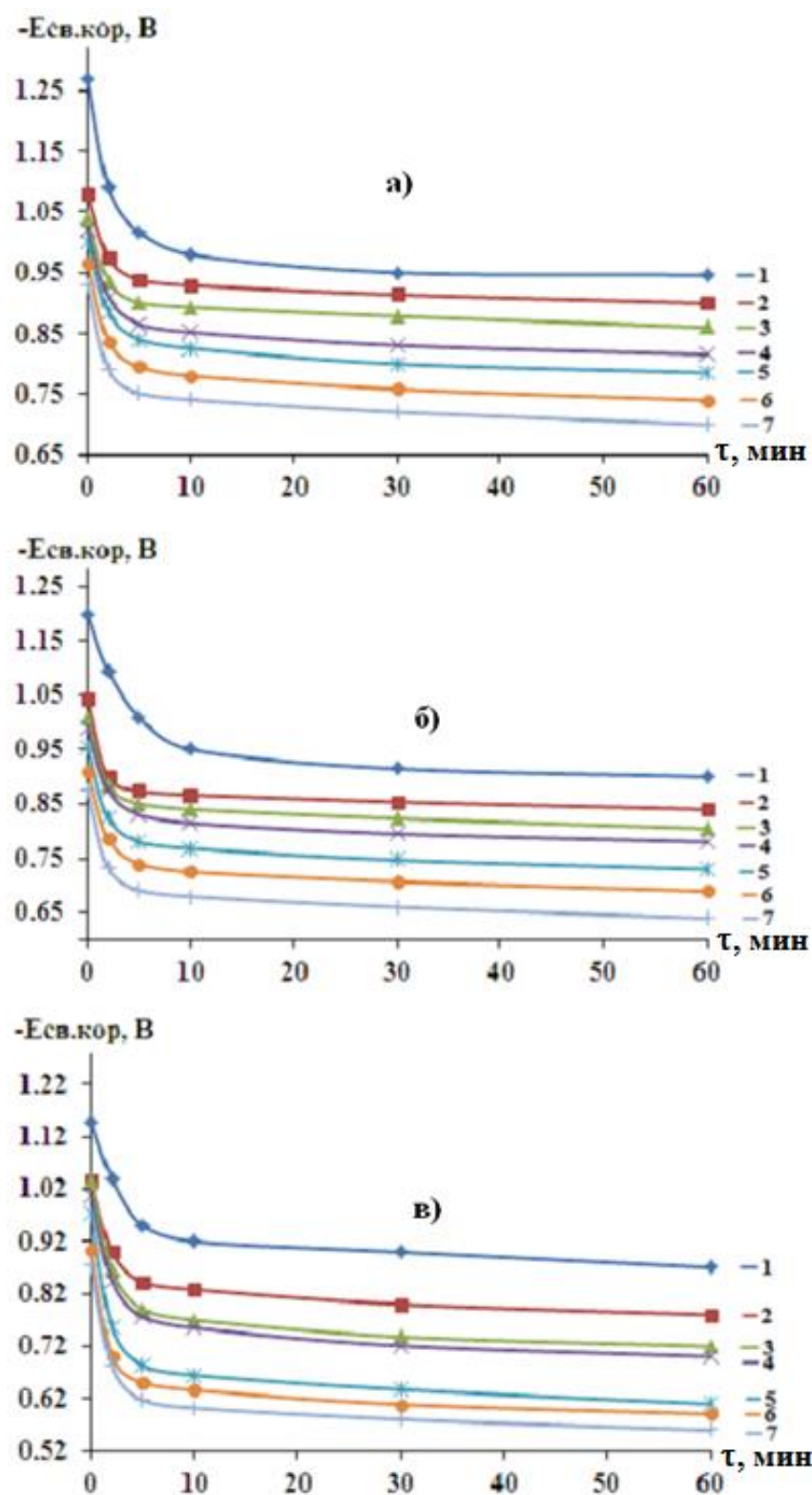


Рисунок 4.5 - Изменение величин потенциалов свободной коррозии образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) от содержания индия: (2) - 0.005%; (3) - 0.01%; (4) - 0.05%; (5) - 0.1%; (6) - 0.5%; (7) - 1.0% в электролитических растворах с концентрациями NaCl: а - 0.03%, б - 0.3%; в - 3.0%.

Из таблицы 4.4 можно заключить, что минимальное значение ($-E_{\text{св.корр.}} \text{ В}$) имеет образец с содержанием 0.005% In при выдержке 1 минуту в растворе 0.03% NaCl, составляя (-0.925 В), а максимальное значение значения ($-E_{\text{св.корр.}} \text{ В}$) имеет образец с содержанием 1.0% In при выдержке 60 минут в растворе 3.0% NaCl, составляя (-0.700 В). Таким образом, имеется зависимость между значениями ($-E_{\text{св.корр.}} \text{ В}$), временем выдержки, содержанием индия и концентрацией хлор-ионов для образцов рассматриваемых сплавов. В частности, при увеличении времени выдержки от 0 до 60 минут для образцов отмечается увеличение значений потенциалов свободной коррозии, также увеличение этого параметра происходит при увеличении содержания индия в образцах.

Независимо от состава, потенциал свободной коррозии всех сплавов к 40-60 минутам приобретает постоянное значение. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3.0% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава АМг2 составляет (-0.946 В), а у сплава, содержащего 1.0% In – (-0.700 В). Аналогичная тенденция имеет место во всех трёх исследованных электролитических растворах (0.03-0.3-3.0% NaCl). Такая закономерность характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{\text{корр}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$). Например, потенциал репассивации (как наиболее воспроизводимая характеристика) для образца сплава АМг2 с 1.0% In равен (-0.633), (-0.675) и (-0.700 В), соответственно, в растворах с концентрациями 0.03-0.3-3.0% NaCl (табл. 4.5).

Следующим этапом в изучении электрохимических и анодных характеристик образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями индия было построение анодных поляризационных диаграмм, исследования проводили в электролитическом растворе NaCl 3.0% хлор-ионов (рис.4.6). На полученных поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: величины потенциалов питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$), потенциалов и тока коррозии ($E_{\text{кор}}$ и $I_{\text{кор}}$), потенциала репассивации ($E_{\text{рп.}}$), определяемый графически, как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой, или как точка пересечения прямого хода с обратным.

Таблица 4.4 – Временная зависимость потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$. В) для образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 от содержания индия и концентрации хлор-ионов

NaCl, мас%	Содержание In в образцах, мас%	Время выдержки, мин						
		0	1	5	10	30	40	60
0.03	0.0	1.150	1.095	0.950	0.920	0.900	0.880	0.870
	0.005	1.035	0.925	0.842	0.828	0.800	0.790	0.780
	0.01	1.016	0.890	0.790	0.770	0.738	0.729	0.720
	0.05	1.007	0.862	0.776	0.755	0.721	0.710	0.700
	0.1	0.974	0.775	0.683	0.665	0.637	0.630	0.610
	0.5	0.903	0.720	0.650	0.636	0.609	0.600	0.590
	1.0	0.875	0.700	0.617	0.602	0.580	0.572	0.560
0.3	0.0	1.200	1.115	1.010	0.950	0.915	0.909	0.900
	0.005	1.043	0.913	0.874	0.867	0.854	0.848	0.840
	0.01	1.010	0.895	0.851	0.840	0.823	0.816	0.805
	0.05	0.988	0.885	0.830	0.815	0.795	0.789	0.780
	0.1	0.955	0.835	0.780	0.768	0.747	0.740	0.730
	0.5	0.910	0.795	0.740	0.725	0.707	0.700	0.690
	1.0	0.876	0.744	0.692	0.680	0.660	0.652	0.640
3.0	0.0	1.270	1.105	1.017	0.980	0.950	0.948	0.946
	0.005	1.080	0.995	0.938	0.929	0.914	0.908	0.900
	0.01	1.040	0.955	0.901	0.893	0.885	0.871	0.860
	0.05	1.020	0.921	0.865	0.852	0.830	0.824	0.815
	0.1	1.001	0.888	0.840	0.825	0.800	0.795	0.785
	0.5	0.965	0.850	0.795	0.780	0.758	0.750	0.740
	1.0	0.930	0.805	0.752	0.741	0.720	0.710	0.700

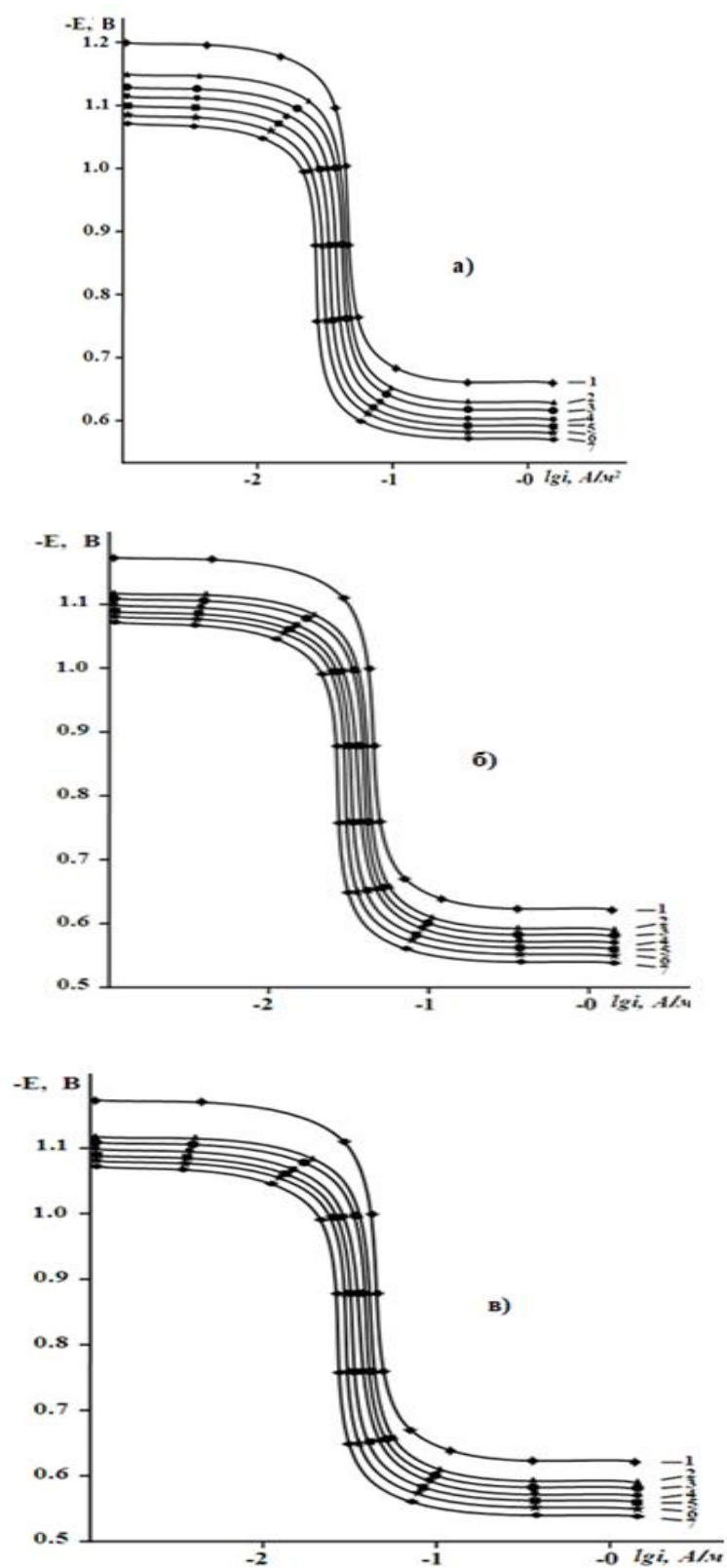


Рисунок 4.6 - Изменение потенциодинамических анодных поляризационных кривых для образцов сплава АМг2 (1) от содержания индия: (2) - 0.005%; (3) - 0.01%; (4) - 0.05%; (5) - 0.1%; (6) - 0.5%; (7) - 1.0%, в электролитических растворах: (а) - 0.03%; (б) - 0.3%; (в) - 3.0%.

Таблица 4.5 – Изменение величин коррозионных и электрохимических характеристик образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями индия в электролитических растворах с 0.03-0.3-3.0% NaCl

NaCl, мас%	Содержание In в образ- цах, мас%	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	0.0	0.870	1.120	0.580	0.700	0.011	3.68
	0.005	0.780	1.060	0.566	0.680	0.08	2.68
	0.01	0.720	1.049	0.556	0.668	0.06	2.01
	0.05	0.700	1.040	0.545	0.660	0.4	1.34
	0.1	0.610	1.030	0.535	0.650	0.2	0.67
	0.5	0.590	1.019	0.524	0.642	0.099	0.32
	1.0	0.560	1.010	0.515	0.633	0.097	0.30
0.3	0.0	0.900	1.174	0.620	0.730	0.14	4.69
	0.005	0.840	1.130	0.590	0.713	0.12	4.02
	0.01	0.805	1.115	0.580	0.706	0.10	3.35
	0.05	0.780	1.101	0.571	0.695	0.08	2.68
	0.1	0.730	1.090	0.560	0.687	0.06	2.01
	0.5	0.690	1.080	0.552	0.680	0.4	1.34
	1.0	0.640	1.070	0.541	0.675	0.2	0.67
3.0	0.0	0.946	1.200	0.660	0.750	0.16	5.36
	0.005	0.900	1.150	0.630	0.741	0.14	4.69
	0.01	0.860	1.134	0.616	0.730	0.12	4.02
	0.05	0.815	1.116	0.605	0.721	0.10	3.35
	0.1	0.785	1.100	0.594	0.710	0.08	2.68
	0.5	0.740	1.085	0.580	0.705	0.6	2.01
	1.0	0.700	1.070	0.565	0.700	0.4	1.34

Результаты исследования образцов сплава АМг2 с содержаниями индия показывают, что добавки индия к сплаву АМг2 сдвигают электродные потенциалы в более положительную область. Так, сплаву с максимальной добавкой индия (1.0%) соответствует значение ($E_{\text{св.кор.}}$), равное (-0.700 В), а для исходного сплава эта величина в среде электролита 3%NaCl равна (-0.946 В). Аналогичные незначительные изменения, то есть уменьшение потенциалов ($E_{\text{св.кор.}}$) и ($E_{\text{кор.}}$) можно увидеть для электролитических растворов с концентрациями 0.3 и 0.03% NaCl (табл. 4.5).

В таблице 4.5 также приведена зависимость скорости коррозии образцов сплава АМг2 с различными содержаниями индия и при различных концентрациях хлор-ионов в электролитических растворах NaCl. Основные показатели коррозии - плотность тока коррозии и скорость коррозии в исследуемых образцах по мере увеличения содержания индия снижаются, но очень незначительно. Соответственно, добавки 0.005-1.0% In к образцам сплава АМг2 являются оптимальными, так как имеют минимальные величины скорости коррозии.

Как видно из таблицы 4.5, при увеличении содержания в образцах индия в пределах 0.005-1.0% происходит увеличение значений потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$), соответственно: в 0.03% растворах NaCl – от (-0.780 В) до (-0.560 В), в 0.3% растворе NaCl – от (-0.840 В) до (-0.640 В), в 3.0% растворе NaCl – от (-0.900 В) до (-0.700 В). Таким образом, можно заключить, что при увеличении агрессивности электролитической среды (увеличении концентрации хлор-ионов в электролите NaCl) коррозионноустойчивость исследуемых образцов снижается. Аналогичные зависимости относятся и к другим исследуемым потенциалам – потенциалам коррозии, питтингообразования и репассивации.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в сплав АМг2 добавок индия до 1.0% усиливают коррозионноустойчивость этих сплавов. Введение в сплав индия изменяет структуру твёрдых алюмо-магниевого растворов, делая их более устойчивыми к коррозионным процессам. С увеличением концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl коррозионноустойчивость алюминиево-магниевого сплавов снижается.

4.4. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия

В последние десятилетия разработка коррозионно-устойчивых сплавов происходит широкими темпами как в теоретическом плане, так и в практическом. Потребителями новых сплавов являются самые различные отрасли народного хозяйства. Поэтому перед исследователями стоят важные задачи по разработке различных химических и электрохимических методов, определению механизмов коррозионных процессов, установлению влияния различных добавок к сплавам, усиливающих свойства сплавов, по снижению коррозионных процессов и в перспективе - по их полному предотвращению.

Следовательно, изучение коррозионных характеристик для сплавов Al с различными химическими элементами является актуальным, так как алюминиевые сплавы используются повсеместно – в строительстве, сельском хозяйстве, промышленности, ракетно - кораблестроении и др. Исходя из этого, перед исследователями стоят задачи по получению максимальных массивов информации, касающихся коррозионных и электрохимических характеристик алюминиевых сплавов в различных средах – от атмосферного воздуха до агрессивных кислотных или щелочных сред.

Кроме того, алюминий и его сплавы стали широко применяться в строительстве – например, при внешних и внутренних архитектурных отделках зданий. Выбор алюминия и его сплавов не случаен, он основывается на их физических и химических характеристиках. Коррозионные характеристики чистого Al и его сплавов имеют решающее значение для создания сплавов с улучшенными возрастными, декоративными и эксплуатационными характеристиками. Коррозионноустойчивость сплавов является одной из основных характеристик при строительстве зданий и сооружений. Алюмо-магниевые сплавы обладают широким спектром характеристик, оптимальных для использования их в строительной отрасли, кроме того, введение в эти сплавы различных добавок, в частности РЗМ, улучшает уже имеющиеся характеристики сплавов.

Исходя из этого, в данном разделе мы изучили влияние добавок таллия к

образцам сплава АМг2 на их коррозионные и электрохимические характеристики [162-164].

В качестве электролитических растворов использовали NaCl с концентрациями хлор-ионов 0.03-0.3-3.0%. Для исследований использовали методические рекомендации, приведённые в [39, 40, 44, 60-62]. Содержание таллия в образцах сплава АМг2 варьировало в пределах 0.005-1.0%.

Графически на рисунке 4.7 отражены результаты изучения изменения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) для образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия и при варьировании концентраций хлор-ионов в электролитических растворах NaCl (0.03-0.3-3.0%). Из характера кривых линий на рисунке 4.7 можно сделать заключение, что максимальные увеличения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св. кор.}}$) отмечаются в первые 10 минут после начала взаимодействия с электролитическими растворами, в последующие 10 минут этот процесс несколько стабилизируется, что видно из более пологого вида кривых линий, а через 60 минут от начала процесс полностью прекращается, так как кривые линии полностью переходят в горизонтальную плоскость.

Изменение величин потенциалов свободно коррозии свидетельствует о формировании на поверхности образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия оксидных защитных плёнок. В частности, добавки таллия оказывают положительное влияние на ($E_{\text{св.кор.}}$), так как из рисунка 4.7 видно, что данный показатель для исходного сплава АМг2 полностью стабилизируется только через 60 минут, тогда как для образцов с добавками галлия стабилизация происходит быстрее и заканчивается через 40-50 минут, то есть защитные плёнки на поверхностях образцов с таллием формируются значительно быстрее, чем на поверхности исходного сплава АМг2.

Далее были проведены опыты по измерению величин потенциалов коррозии в зависимости от выдержки этих образцов в электролитических растворах. Содержание Тl в образцах варьировало в диапазоне 0.005-0.01-0.05-0.1-0.5-1.0%, Концентрацию хлор-ионов – в диапазоне 0.03-0.3-3.0% NaCl (табл. 4.6).

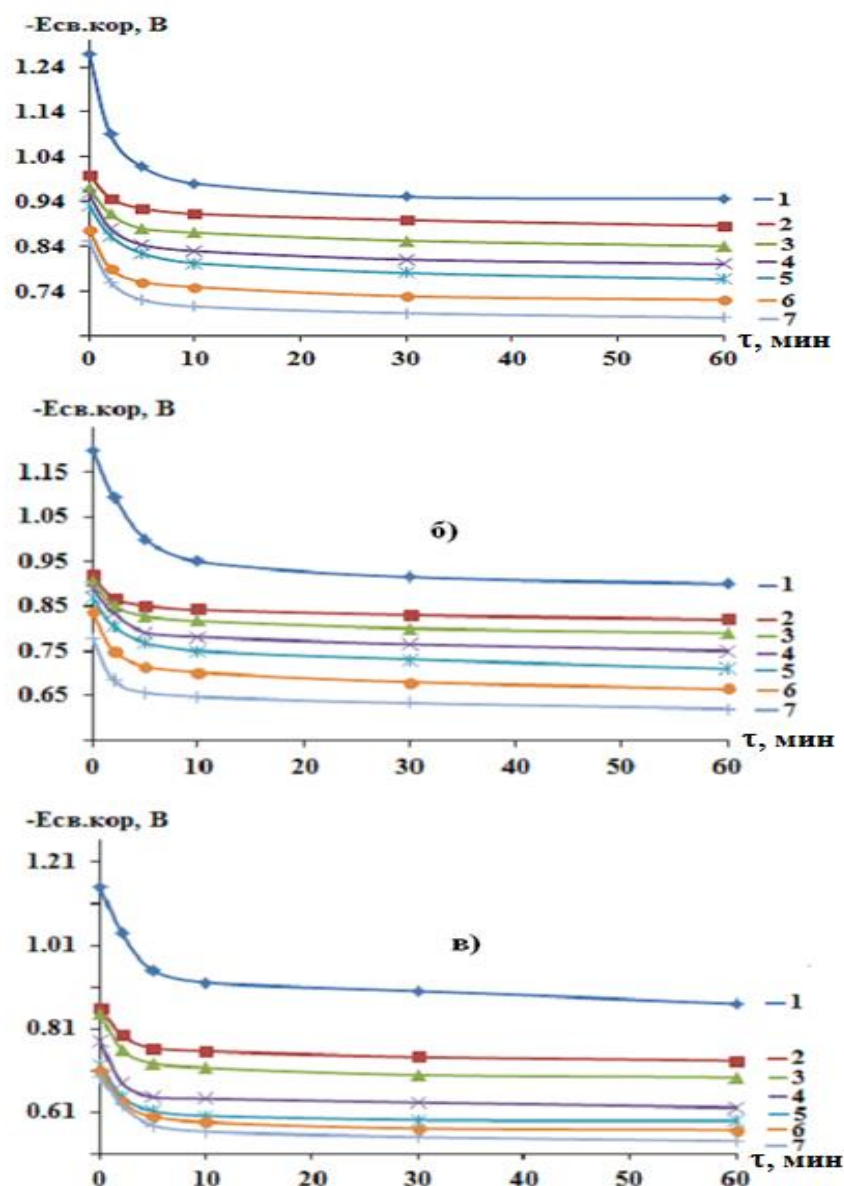


Рисунок 4.7 – Изменение величин потенциалов свободной коррозии образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) от содержания таллия: (2) – 0.005%; (3) – 0.01%; (4) – 0.05%; (5) – 0.1%; (6) – 0.5%; (7) – 1.0% в электролитических растворах с концентрациями NaCl: а – 0.03%, б – 0.3%; в – 3.0%

Из таблицы 4.6 можно заключить, что минимальные значения ($-E_{\text{св.корр}}, \text{В}$) имеет образец с содержанием 0.005% Тl при выдержке 1 минуту в растворе 0.03% NaCl, составляя (-0.800 В), а максимальное значение значения ($-E_{\text{св.корр}}, \text{В}$) имеет образец с содержанием 1.0% Тl при выдержке 60 минут в растворе 3.0% NaCl, составляя (-0.680 В). Таким образом, имеется зависимость между величинами ($-E_{\text{св.корр}}, \text{В}$), временем выдержки, содержанием таллия и концентрацией хлор-ионов для образцов рассматриваемых сплавов. В частности, при увеличении времени

выдержки от 0 до 60 минут для образцов отмечается увеличение значений потенциалов свободной коррозии, также увеличение этого параметра происходит при увеличении содержания таллия в образцах.

Таблица 4.6-Временная зависимость потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$ В) для образцов сплава АМг2 от содержания таллия и концентрации хлор-ионов

NaCl, мас%	Содержание Тl в образцах, мас%	Время выдержки, мин						
		0	1	5	10	30	40	60
0.03	0.0	1.150	1.060	0.950	0.920	0.900	0.880	0.870
	0.005	0.858	0.800	0.763	0.755	0.742	0.737	0.733
	0.01	0.846	0.770	0.726	0.716	0.698	0.695	0.692
	0.05	0.780	0.690	0.646	0.642	0.632	0.626	0.620
	0.1	0.722	0.650	0.612	0.600	0.590	0.588	0.588
	0.5	0.710	0.639	0.598	0.585	0.570	0.568	0.566
	1.0	0.694	0.630	0.577	0.562	0.550	0.546	0.540
0.3	0.0	1.200	1.117	1.010	0.950	0.915	0.909	0.900
	0.005	0.920	0.870	0.851	0.842	0.830	0.824	0.820
	0.01	0.906	0.856	0.827	0.817	0.800	0.796	0.790
	0.05	0.890	0.839	0.791	0.781	0.765	0.759	0.750
	0.1	0.868	0.810	0.768	0.750	0.731	0.722	0.710
	0.5	0.836	0.755	0.715	0.702	0.680	0.672	0.665
	1.0	0.778	0.687	0.656	0.647	0.633	0.628	0.620
3.0	0.0	1.270	1.100	1.017	0.980	0.950	0.948	0.946
	0.005	1.000	0.950	0.924	0.912	0.898	0.895	0.885
	0.01	0.970	0.915	0.879	0.870	0.852	0.849	0.840
	0.05	0.956	0.884	0.843	0.829	0.810	0.806	0.800
	0.1	0.930	0.870	0.824	0.802	0.780	0.774	0.766
	0.5	0.876	0.802	0.760	0.749	0.728	0.724	0.720
	1.0	0.850	0.769	0.720	0.705	0.690	0.687	0.680

Независимо от состава, потенциал свободной коррозии всех сплавов к 40-60 минутам приобретает постоянное значение. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3.0% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава

АМг2 составляет (-0.946 В), а у сплава, содержащего 1.0% Тl – (-0.680 В). Аналогичная тенденция имеет место во всех трёх исследованных электролитических растворах (0.03-0.3-3.0% NaCl). Такая закономерность характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{корр}$), питтингообразования ($-E_{п.о.}$) и репассивации ($-E_{рп.}$) (табл. 4.7-4.10). Например, потенциал питтингообразования (как наиболее воспроизводимая характеристика) для образца сплава АМг2 с 1.0% таллием равен (-0.494), (-0.518) и (-0.558 В), соответственно, в растворах с концентрациями 0.03-0.3-3.0% NaCl (табл. 4.8).

Таблица 4.7 – Изменение величин потенциалов свободной коррозии образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия в растворах NaCl

Содержание Тl в образцах, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
0.0	0.870	0.900	0.946
0.005	0.733	0.820	0.885
0.01	0.692	0.790	0.840
0.05	0.620	0.750	0.800
0.1	0.588	0.710	0.766
0.5	0.566	0.665	0.720
1.0	0.540	0.620	0.680

Следующим этапом в изучении электрохимических и анодных характеристик образцов сплавов АМг2-Тl было построение анодных поляризационных диаграмм, исследования проводили в растворе NaCl 3.0% хлор-ионов (рис. 4.8). На полученных поляризационных кривых определяли электрохимические характеристики сплавов: величины потенциалов питтингообразования ($E_{п.о.}$), тока коррозии ($E_{корр}$, $I_{корр}$), репассивации ($E_{рп.}$), определяемый графически, как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой, как точка пересечения прямого хода с обратным.

Таблица 4.8 – Изменение величин потенциалов питингообразования ($-E_{п.о}$) образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия в электролитических растворах NaCl

Содержание Тl в образцах, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
0.0	0.580	0.620	0.660
0.005	0.562	0.582	0.626
0.01	0.546	0.569	0.610
0.05	0.530	0.556	0.600
0.1	0.518	0.542	0.586
0.5	0.506	0.530	0.570
1.0	0.494	0.518	0.558

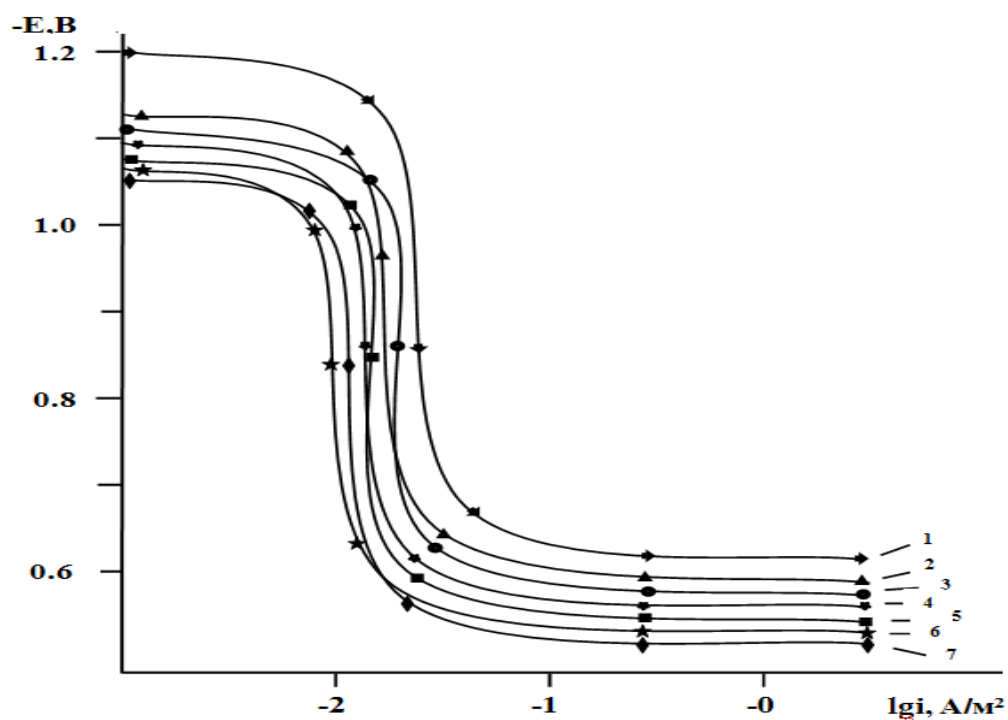


Рисунок 4.8 - Изменение потенциодинамических анодных поляризационных кривых для образцов алюминиево-магниевых сплавов АМг2 (1) от содержания таллия: (2) - 0.005%; (3) – 0.01%; (4) – 0.05%; (5) – 0.1%; (6) – 0.5%; (7) – 1.0%, в электролитическом растворе 3.0% NaCl.

Таблица 4.9 – Изменение величин коррозионных и электрохимических характеристик образцов сплава АМг2 с различными содержаниями таллия в электролитических растворах с 0.03-0.3-3.0% NaCl

NaCl, мас%	Содержание Тl в образцах, мас%	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	0.0	0.870	1.120	0.580	0.700	0.011	3.68
	0.005	0.733	1.024	0.562	0.660	0.8	2.68
	0.01	0.692	1.016	0.546	0.648	0.6	2.01
	0.05	0.620	1.006	0.530	0.640	0.4	1.34
	0.1	0.588	0.972	0.518	0.640	0.2	0.67
	0.5	0.566	0.964	0.506	0.632	0.099	0.33
	1.0	0.540	0.956	0.494	0.623	0.097	0.32
0.3	0.0	0.900	1.174	0.620	0.730	0.014	4.69
	0.005	0.820	1.100	0.582	0.710	0.012	4.02
	0.01	0.790	1.084	0.569	0.700	0.010	3.35
	0.05	0.750	1.068	0.556	0.692	0.8	2.68
	0.1	0.710	1.054	0.542	0.676	0.6	2.01
	0.5	0.665	1.032	0.530	0.670	0.4	1.34
	1.0	0.620	1.014	0.518	0.666	0.2	0.67
3.0	0.0	0.946	1.200	0.660	0.750	0.016	5.36
	0.005	0.885	1.120	0.626	0.728	0.014	4.69
	0.01	0.840	1.108	0.610	0.720	0.012	4.02
	0.05	0.800	1.094	0.600	0.712	0.010	3.35
	0.1	0.766	1.080	0.586	0.704	0.8	2.68
	0.5	0.720	1.072	0.570	0.690	0.6	2.01
	1.0	0.680	1.058	0.558	0.690	0.4	1.34

Таблица 4.10 – Изменение величин скорости коррозии в образцах сплава АМг2 с различными содержаниями таллия в электролитических растворах

Содержание Тl в образ- цах, мас%	Концентрация NaCl, мас%					
	0.03		0.3		3.0	
	$i_{кор.},$ А/м ²	$k \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.},$ А/м ²	$k \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.},$ А/м ²	$k \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч
0.0	0.011	3.68	0.14	4.69	0.16	5.36
0.005	0.7	2.34	0.11	3.68	0.13	4.35
0.01	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
0.05	0.3	1.01	0.7	2.34	0.9	3.01
0.1	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
0.5	0.098	0.31	0.3	1.01	0.5	1.67
1.0	0.096	0.29	0.1	0.33	0.3	1.01

Результаты исследования образцов алюминиево-магниевого сплава АМг2 с содержаниями таллия показывают, что добавки таллия к сплаву АМг2 сдвигают электродные потенциалы в более положительную область. Так, сплаву с максимальной добавкой таллия (1.0%) соответствует значение ($E_{св.кор.}$), равное (-0.680 В), а для исходного сплава эта величина в среде электролита 3.0% NaCl равна (-0.946 В). Аналогичные незначительные изменения, то есть уменьшение потенциалов ($E_{св.кор.}$) и ($E_{кор.}$) можно увидеть для электролитических растворов с концентрациями 0.3 и 0.03% NaCl.

Основные показатели коррозии - плотность тока коррозии и скорость коррозии в исследуемых образцах по мере увеличения содержания таллия снижаются. Соответственно, можно заключить, что добавки 0.005-1.0% Тl к образцам алюминиево-магниевых сплавов АМг2 являются оптимальными, так как имеют минимальные величины скорости коррозии.

Как видно из таблицы 4.10, величины плотности тока коррозии (А/м²) в диапазоне содержаний таллия от 0.005 до 1.0% при 0.03 NaCl снижаются, соот-

ветственно, от 0.7 до 0.096 А/м², аналогичная зависимость прослеживается и для других электролитических растворов с концентрациями NaCl - 0.3 и 3.0% NaCl. Такие же исследования проведены и для изучения изменения скорости коррозии и показано, что при увеличении содержания таллия в образцах также значения данного параметра снижаются.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в сплав АМг2 добавок таллия до 1.0% усиливает коррозионно-устойчивость этих сплавов. Введение в сплав таллия изменяет структуру твёрдых алюминиево-магниевых растворов, делая их более устойчивыми к коррозионным процессам. С увеличением концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl коррозионно-устойчивость алюминиево-магниевых сплавов снижается.

4.5. Заключение по главе 4

На основании проведённых опытов по изучению анодных характеристик сплавов АМг2-Ga(In,Tl) в электролитических растворах NaCl с содержаниями хлор-ионов 0.03-0.3-3.0% показано, что происходит увеличение анодных характеристик (потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации). Соответственно, можно утверждать, что добавки галлия, индия и таллия к сплаву АМг2 улучшают сплавы, особенно устойчивость к питтинговым коррозиям. Так, потенциалы питтингообразования в образцах сплавов увеличиваются при увеличении содержания галлия, индия и таллия. При увеличении содержания в растворах концентраций хлор-ионов потенциалы питтингообразования снижаются по мере увеличения концентраций хлор-ионов (табл. 4.11).

После изучения электрохимических характеристик - плотности тока коррозии (А/м²) и скорости коррозии сделаны заключения, что при введении в образцы сплавов АМг2 различных содержаний галлия, индия и таллия происходит значительное снижение плотности тока коррозии и скорости коррозии, минимальные величины указанных параметров отмечаются при 1.0% Ga, In и Tl. Кроме того, выявлена зависимость, характеризующая изменение скорости коррозии образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия: скорости кор-

розии снижаются при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием, а далее к сплавам с таллием эти величины снова несколько увеличиваются (табл. 4.12).

Таким образом, является целесообразным использовать алюминиево-магниевые сплавы АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия.

Таблица 4.11 – Изменение потенциалов питтингообразования ($-E_{п.о.}$) сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в образцах, мас%	$-E_{п.о.}$		
		0.03% NaCl	0.3% NaCl	3.0% NaCl
Ga	0.0	0.580	0.620	0.660
	0.005	0.570	0.600	0.640
	0.01	0.560	0.580	0.635
	0.05	0.550	0.574	0.625
	0.1	0.540	0.570	0.620
	0.5	0.525	0.564	0.610
	1.0	0.520	0.550	0.600
In	0.005	0.566	0.590	0.630
	0.01	0.556	0.580	0.616
	0.05	0.545	0.571	0.605
	0.1	0.535	0.560	0.594
	0.5	0.524	0.552	0.580
	1.0	0.515	0.541	0.565
Tl	0.005	0.562	0.582	0.626
	0.01	0.546	0.569	0.610
	0.05	0.530	0.556	0.600
	0.1	0.518	0.542	0.586
	0.5	0.506	0.530	0.570
	1.0	0.494	0.518	0.558

Таблица 4.12 - Изменение величин скорости коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, мас%	Концентрация NaCl, мас%					
		0.03		0.3		3.0	
		$i_{кор.},$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г·м ⁻² ·ч	$i_{кор.},$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г·м ⁻² ·ч	$i_{кор.},$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г·м ⁻² ·ч
Ga	0.0	0.11	3.68	0.14	4.69	0.16	5.36
	0.005	0.9	3.01	0.13	4.35	0.15	5.25
	0.01	0.7	2.34	0.11	3.68	0.13	4.35
	0.05	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
	0.1	0.3	1.00	0.7	2.34	0.9	3.01
	0.5	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
	1.0	0.099	0.32	0.3	1.00	0.5	1.67
In	0.005	0.7	2.34	0.11	3.68	0.13	4.35
	0.01	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
	0.05	0.3	1.01	0.7	2.34	0.9	3.01
	0.1	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
	0.5	0.098	0.31	0.3	1.01	0.5	1.67
	1.0	0.096	0.29	0.1	0.33	0.3	1.01
Tl	0.005	0.08	2.68	0.12	4.02	0.14	4.69
	0.01	0.06	2.01	0.10	3.35	0.12	4.02
	0.05	0.4	1.34	0.08	2.68	0.10	3.35
	0.1	0.2	0.67	0.06	2.01	0.08	2.68
	0.5	0.099	0.32	0.4	1.34	0.6	2.01
	1.0	0.097	0.30	0.2	0.67	0.4	1.34

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия. Установлено, что увеличение температуры также увеличивает величины теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи образцов, а при увеличении содержания галлия, индия и таллия в образцах эти показатели снижаются. При переходе от сплавов с индием к сплавам с таллием значения теплоёмкости и коэффициентов теплоотдачи в образцах уменьшаются незначительно, что подтверждается литературными данными для чистых (Ga In и Tl) в ряду $Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$.

2. Изучение температурных зависимостей термодинамических характеристик образцов сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия показало, что величины энтальпии и энтропии сплава от их содержания изменяются незначительно. С ростом температуры величины энтальпии и энтропии сплавов увеличиваются, а величины энергии Гиббса уменьшаются, аналогичная зависимость определена и в ряду увеличения содержания галлия, индия и таллия.

3. В результате исследований микроструктуры выявлено, что алюминиево-магниевый сплав АМг2 в основном состоит из твёрдого раствора алюминия. Частично наблюдаются интерметаллические фазы Mg_2Al_3 , образующиеся в процессе кристаллизации сплавов. Размер и количество частиц второй фазы влияет на механические свойства исходного сплава. Легирование сплава АМг2 галлием индием и таллием изменяет структуру и она становится однородной и мелкозернистой. Твёрдость и прочность сплава АМг2 с ростом концентрации легирующего компонента при добавке 0,05 мас.% резко увеличивается, а от 0,1 до 1,0 мас% наблюдается уменьшение твёрдости и прочности исходного сплава.

4. Методом термогравиметрии исследованы кинетические процессы, протекающие при окислении сплава АМг2 с различными содержаниями галлия, индия и таллия и показана гиперболическая зависимость окисляемости сплавов. Определено, что введение в сплав АМг2 галлия, индия и таллия снижает устойчивость

исходного сплава к окислительным процессам. При введении в сплав АМг2 галлия, индия и таллия величины энергии активации снижаются от 100.0 до 40,0 кДж/моль, значения истинной скорости окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹.

5. Потенциостатическим методом изучены анодные характеристики сплава АМг2 с содержаниями галлия, индия и таллия в растворах NaCl. Показано, что введение в сплав АМг2 добавок галлия, индия и таллия с содержаниями до 1,0% повышает коррозионно-устойчивость исходного сплава значительно, до 3-х и более раз. Также увеличивается устойчивость сплавов к питтинговой коррозии, характеризующаяся увеличением значений потенциалов питтингообразования и коррозии. При этом наиболее устойчивыми сплавами являются сплавы с содержаниями индия. Показано, что при увеличении в 2 раза концентрации хлор-ионов в электролитических растворах также происходит увеличение скорости коррозии в исследуемых сплавах.

6. Выявлены оптимальные содержания галлия, индия и таллия, при которых проявляются оптимальные характеристики сплава АМг2. Показано, что оптимальными содержаниями легирующих элементов в сплаве АМг2 являются 0.1 и 1.0 мас.%. Для сплавов с 0.1 и 1.0 мас.% элементами подгруппы галлия определены самые минимальные скорости коррозии, в 1.5 раза ниже, чем в исходном сплаве АМг2.

7. На основании выполненных исследований разработаны и синтезированы новые сплавы, разработаны способы усиления их коррозионноустойчивости, которые защищены 3 малыми патентами Республики Таджикистан: 1) Малый патент Республики Таджикистан № TJ 972. Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов (09.01.2019); 2) Малый патент Республики Таджикистан № TJ 987. Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов (19.02.2019); 3) Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1133. Алюминиево-магниевый сплав (25.01.2021).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Глушкова. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Под ред. М.: Наука, 1982. – 559 с.
2. М. Е. Дрица. Свойства элементов: Справочник. Под ред. М.: Metallurgia, 1985. – 671 с.
3. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание. М.: Metallurgia, 1989. - 384 с.
4. Иброхимов, Н. Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами // Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Х. О. Одинаев / Монография. 2016.- 153 с.
5. Pather. P. D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures Some new correlation / P. D. Pather, N. P. Shah // J. Phys. Stat. Sol. –1979. – V. 55a. - № 2. – P. 159-163.
6. Thermal properties of matter. – V. 10. Thermal diffusivity ed by Touloukian YS–NY, Wiley / Plenum, 1973. – 649 p.
7. Зиновьев, В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Metallurgia, 1984. – 200 с.
8. Кузеванов В. С. Тепломассообмен: Учебное пособие для вузов / В. С. Кузеванов, Г. С. Закожурникова, С. С. Закожурников / Под ред. В. С. Кузеванова. – М.: Изд-во Юрайт, 2023. - 193 с.
9. Теплопроводность твёрдых тел: Справочник / Под ред. А. С. Охотника. – М: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.
10. Ho, C. Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. - 1974. - Vol. 3. – № 1.
11. Зиновьев, В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В. Е. Зиновьев. - М.: Metallurgia, 1984. - 200 с.
12. Грин М. Поверхностные свойства твёрдых тел / М. Грин. – М.: Мир, 1972. – 428 с.
13. Миснар А. Теплопроводность твёрдых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Мир, 1968. – 464 с.

14. Desal P. D. Electrical resistivity of aluminum and manganese / P. D. Desal, H. M. James, C. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 1984. - Vol. 13. - № 4. - P. 1131-1172.
15. Кожевников И. Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: Справочник / И. Г. Кожевников, Л. А. Новицкий. – М.: Машиностроение, 1982. - 328 с.
16. Зиновьев В. Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных материалов при высоких температурах: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / В. Е. Зиновьев, И. Г. Коршунов. – М.: ИВТАН СССР, 1978. – Ч. 1. - № 4. – С. 121.
17. Физико-химические и теплофизические свойства металлов / Л. Н. Борзяк, М. Е. Дриц, И. Б. Михайлов, Е. М. Поддёжнева. - М.: Наука, 1976. - С. 37-41.
18. Физические свойства металлов и сплавов / Избранные научные труды УГТУ-УПИ: Юбилейный сборник. – Екатеринбург, 2009. - 252 с.
19. Гурвич Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц. - М.: Наука, 1978. – 495 с.
20. Самсонова Г. В. Свойства элементов: Справочник / Г. В. Самсонова. - М.: Наука. 1976. – 984 с.
21. Pathak P. D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures. Some new correlations / P. D. Pathak, N. P. Shah // Phys. Stat. Sol. -1979. - V. 55. – № 2. - P. 159-162.
22. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг4, легированного лантаном / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов. И. Н. Ганиев, З. В. Кобулиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 11. - С. 1029- 1036.
23. Иброхимов С. Ж. Влияние лантана, празеодима и неодима на теплофизические свойства сплава АМг4 / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования. - 2016. - № 2 (34). - С. 33-37.
24. Иброхимов С. Ж. Влияние скандия и лантана на теплофизические

свойства сплава АМг4 / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования. - 2016. - № 3(35). - С. 33-38.

25. С. Ж. Иброхимов. Теплофизические свойства сплава АМг4, легированного празеодимом и неодимом / С. Ж. Иброхимов, П. Р. Пулатов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Инновация - основа развития сельского хозяйства»: Сборник научных статей. – Душанбе, 2015. - С. 94-96.

26. Иброхимов, С. Ж. О влиянии скандия и иттрия на теплофизические свойства сплава АМг4 / С. Ж. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов // VII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Ч. 1. – Душанбе, 2014. - С. 164-166.

27. И. Н. Ганиев. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг4, легированного лантаном / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, З. В. Кобулиев // Республиканская научно-практическая конференция, посвящённая 16 сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального единства Республики Таджикистан. – Бохтар, Таджикистан, 2015. - С. 59-60.

28. И. Н. Ганиев. Теплоёмкость сплава АМг4, легированного скандием / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». – Чкаловск, Таджикистан, 2014. - С. 63-65.

29. И. Н. Ганиев Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. - 2014. - Т. 16. - № 4. - С. 256-260.

30. И. Н. Ганиев. Влияние РЗМ на теплофизические свойства алюминиево-магниевого сплава АМг4 / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научная конференция «Современные проблемы есте-

ственных и социально-гуманитарных наук», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. – Душанбе, 2014. - С. 145-146.

31. Н. И. Ганиева. Температурная зависимость теплофизических свойств сплавов АМг6 и АМг2 / Н. Ш. Вазиров, З. Низомов, Н. И. Ганиева, Н. Ф. Иброхимов // VII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2014. - С. 212-215.

32. Н. И. Ганиева. Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевых сплавов АМг2, АМг4, и АМг6 / Н. Ш. Вазиров, З. Низомов, Н. И. Ганиева [и др.] // Республиканская научная конференция «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. – Душанбе, 2014. - С. 143-145.

33. Давлатзода Ф. С. О влиянии титана на теплоёмкость и термодинамические функции алюминиево-магниевого сплава АМг2 / Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научно-теоретическая конференция «Проблемы современной химии с точки зрения защиты природы и внедрения научно-производственных изобретений»: Сборник статей. - Дангара, Таджикистан, 2019. - С. 141-149.

34. И. Н. Ганиев. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминия сплавов АМг2, АМг4 и АМг6 / Н. Ф. Иброхимов, С. Ж. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. Ш. Вазиров // Международная конференция по физике конденсированного состояния, посвящённая 85-летию академика А. А. Адхамова. - Душанбе: Дониш, 2014. - С. 121-123.

35. Иброхимов Н. Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева // Вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2017. - № 2 (67). - С. 177-187.

36. И. Н. Ганиев. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг2 / Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов [и др.] // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2019. - № 2 (46). - С. 67-71.

37. Сафаров А. М. Сплавы алюминия с бериллием и РЗМ / А. М. Сафаров, И. Н. Ганиев, Х. О. Одинаев. - Берлин: Изд-во «LAP LAMBERT Academic Publishing GmdH & Co. KG», 2011. – 170 с.
38. Сафаров А. М. Физикохимия алюминиевых сплавов с бериллием и РЗМ / А. М. Сафаров, И. Н. Ганиев, Х. О. Одинаев. – Душанбе, Филиал МГУ в г. Душанбе, 2011. – 282 с.
39. Илюхина А. В. Алюминий, активированный сплавами галлия: получение и физико-химические свойства: дис. ... канд. хим. наук / А. В. Илюхина. – М., 2010. – 21 с.
40. Исмонов Р. Д. Свойства алюминиевого сплава АБ1 с элементами подгруппы галлия: дис. канд. техн. наук / Р. Д. Исмонов. – Душанбе, 2019. - 139 с.
41. И. Н. Ганиев. Влияние добавок индия на коррозионную устойчивость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава ФБ1 / Р. Д. Исмонов, И. Н. Ганиев, Х. О. Одинаева, Ф. А. Алиев. – Душанбе, таджикский технический университет им. М. С. Осими, 2016. – 153 с.
42. И. Н. Ганиев. Потенциалы коррозии и питтингообразования сплава АБ1 (Al+1%Be), легированного галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl / Р. Д. Исмонов, И. Н. Ганиев, А. М. Сафаров, К. А. Самиев // Вестник Технологического университета Таджикистана. – 2019. - № 1 (36). – С. 3.-41.
43. Бодак О. И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы: Справочник / О. И. Бодак, Е. И. Гладышевский. - Львов: Высшая школа, 1985. - 325 с.
44. Фирузи С. Д. Свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного титаном, ванадием и ниобием: дис. канд. техн. наук / С. Д. Фирузи. - Душанбе, 2020. - С. 108-123.
45. Р. Х. Саидов. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АК1+2% Си, легированного РЗМ / З. Низомов, Р. Х. Саидов, Б. Н. Гулов [и др.] // Международная конференция «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». - Душанбе: Изд-во Таджикского национального университета, 2011. - С. 184-187.

46. И. Н. Ганиев. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б. Н. Гулов, И. Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т. 54. - № 11. - С. 917-921.

47. И. Н. Ганиев. Термодинамические функции сплава АК1М2, легированного неодимом / А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Ниёзов, Х. Д. Дадаматов // Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири», посвящённая 50-летию Тюменского индустриального института. - Тюмень, ТюмГНГУ, 2013. - С. 88-93.

48. Давлатзода Ф. С. Свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2 с титаном, ванадием и ниобием: Монография / Ф. С. Давлатзода, Х. А. Одиназода, И. Н. Ганиев Н. Ф. Иброхимов. – Душанбе: Дунёи рангин. 2020. – 127 с.

49. Г. В. Булидорова. Физическая химия. В 2-х книгах: Учебник для студентов вузов. Книга 1. Основы химической термодинамики. Фазовые равновесия / Г. В. Булидорова, Ю. Г. Галяметдинов, Х. М. Ярошевская, В. П. Барабанов. - М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016. - 516 с.

50. Е. Р. Молчанова. Химия металлов. Алюминий: Учебник / Е. Р. Молчанова, Т. Р. Гильманшина, Н. М. Вострикова [и др.]. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2021. – 398 с.

51. Волкенштейн Н. В. Влияние магнитного порядка на электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных металлов / Н. В. Волкенштейн, Г. Ф. Федоров, В. Е. Старцев // Известия АН СССР. Физика. – 1964. – Т. 28. – С. 540-545.

52. Мардыкин И. П. Тепловые свойства празеодима в твёрдом и жидком состояниях / И. П. Мардыкин, В. И. Кашин // Известия АН СССР. Металлы. – 1973. – № 4. – С. 77-80.

53. Measurement of the heat capacity of neodymium in the range 2-10 K and zero magnetic field / E. M. Forgan, C. M. Muirhead, D. W. Jones, K. A. Gschneider // J. Phys. F. Met. Phys. – 1979. – V. 9. - № 4. – P. 651-660.

54. Gschneldner K. A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Metals ed. By / K. A. Gschneldner, R. Eyring / North Holland publishing company Amsterdam, N-J: Oxford. – 1978. - V. 1. – 229 p.
55. Electrical resistivity of solid and liquid Pr, Nd and Sm / C. Hiemstra, P. Keegstra, W. I. Masseliuk, J. B. Van Zutveld // J. Phys. F. Met. Phys. – 1984. – V. 14. – P. 1867-1875.
56. Rosen, M. Elastic moduli and ultrasonic attenuation of praseodymium, neodymium and samarium from 4,2 to 300 K / M. Rosen // Phys. Rev. – 1969. – V. 180. – P. 540-544.
57. Spedding F. H. Electrical resistivity of scandium single crystal / F. H. Spedding, D. Cress, B. J. Beandry // J. Less. Comm. Met. – 1971. - V. 23. – P. 263-270.
58. Волкенштейн, Н. В. Кинетические явления в редкоземельных системах / Н. В. Волкенштейн И. М. Носкова // Научные труды ИФМ ФН СССР. – 1968. – Вып. 27. – С. 130-134.
59. С. А. Фризен. Особенности теплового расширения поликристаллического лантана, празеодима и неодима в интервале температур 290-870 К / С. А. Фризен, А. Д. Ивлиев, Л. К. Кашапова, Н. И. Морева // Физика металлов и металловедение. - 1985. – Т. 60. - № 2. – С. 398-400.
60. Бадурдинов С. Т. Свойства литейного алюминиевого сплава АК12 со скандием, иттрием, неодимом и иттербием: дис. ... канд. техн. наук / С. Т. Бадурдинов. – Душанбе, 2018. - 137 с.
61. Иброхимов С. Ж. Структура и свойства сплава АМг4, легированного редкоземельными металлами (Sc, Y, La, Pr, Nd): автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. Ж. Иброхимов. – Душанбе, 2017.
62. Вазиров Н. Ш. Влияние церия, празеодима и неодима на свойства сплава АМг6: дис. канд. техн. наук / Н. Ш. Вазиров. - Душанбе, 2019. - 140 с.
63. Шеметев Г. Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение: Учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». – Ч. I. - Санкт-Петербург, 2012.

64. Б. А. Калина. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. М.: МИФИ, 2008.
65. Денисова Э. И. Прикладное материаловедение: металлы и сплавы: Учебное пособие / Э. И. Денисова, В. В. Карташов, В. Н. Рычков. - Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2018.
66. Илларионов А. Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: Учебное пособие / А. Г. Илларионов, А. А. Попов. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. – 137 с.
67. Лепинских Б. М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б. М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. – М.: Наука, 1973. – С. 106.
68. Лепинских Б. М. Об окислении жидких металлов и сплавов из газовой фазы / Б. М. Лепинских, В. И. Киселёв // Известия АН СССР. Металлы. - 1974. - № 5. - С. 51-54.
69. Джураева Л. Т. Окисление алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: дис. канд. хим. наук / Л. Т. Джураева - Душанбе, 1988. – С. 121-123.
70. Иброхимов С. Ж. Физико-химия и механика легированных алюминий-магние-вых сплавов / С. Ж. Иброхимов, Б. Б. Эшов // Республиканская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука - ведущий фактор развития общества», посвящённая Дню науки и Году молодёжи. – Душанбе, 2017. – С. 169-172.
71. Ганиев И. Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Сe в неизотермических условиях / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева, Н. А. Курбонова // IV Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: Тезисы докладов. – Свердловск, 1986. - С. 198.
72. Джураева Л. Т. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов системы Al-La (Ce, Pr) / Л. Т. Джураева, И. Н. Ганиев, Н. А. Курбонова // IV Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: Тезисы докладов. – Свердловск, 1985. - С. 199.
73. Ганиев И. Н. Окисления сплавов системы алюминий-неодим / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Расплавы. - 1995. - № 4. - С. 41-46.

74. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $AlMg_2$, в твёрдом состоянии / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, А. Э. Бердиев, Н. И. Ганиева // Металлы АН РФ. - 2015. - № 4. - С. 15-19.

75. Влияние иттрия на кинетику окисления твёрдого сплава $Al+2.0\% Mg$ / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева, А. Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. - Т. 56. - № 7. - С. 559-564.

76. Кинетика окисления сплава $Al+2.0\% Mg$, легированного церием / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. - Т. 55. - № 5. - С. 407-411.

77. Нарзиев Б. Ш. Окисление твёрдого алюминиево-магниевого сплава $Al+0.2\% Mg$, легированного лантаном / Б. Ш. Нарзиев, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов // Материалы VI Нумановских чтений. - Душанбе: Дониш, 2009. - С. 162-164.

78. Пулотов П. Р. Окисление промышленного сплава $AlMg_3$ с добавками редкоземельных металлов / П. Р. Пулотов, Б. Б. Эшов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2017. - № 4 (169). - С. 81-89.

79. Иброхимов С. Ж. Окисление твёрдого алюминиево-магниевого сплава $AlMg_4$, легированного скандием / С. Ж. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т. 56. - № 6. – С. 472-474.

80. Иброхимов Н. Ф. Физико-химические свойства сплава $AlMg_2$ с редкоземельными металлами: автореф. дис. канд. техн. наук / Н. Ф. Иброхимов. – Душанбе, 2017. - 28 с.

81. Махмадизода М. М. (Сангов М. М.) Структурообразование и физико-химические свойства промышленных алюминиевых сплавов $AK12$, $AK12M2$, $AK1$, $AK1M2$ с щёлочноземельными и редкоземельными металлами: дис. д-ра техн. наук / М. М. Махмадизода. – Душанбе, 2021. - 317 с.

82. Норова М. Т. Физико-химические свойства промышленных алюминиево-магневых сплавов с щёлочноземельными и редкоземельными металлами: дис. д-ра техн. наук / М. Т. Норова. – Душанбе, 2020. - 276 с.

83. Ф. С. Давлатзода. Влияние титана на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твёрдом состоянии / Ф. С. Давлатзода, Х. А. Одиназода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2020. - № 3 (49). - С. 80-93.

84. Л. Г. Петрова. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: Учебное пособие / Л. Г. Петрова, Г. Ю. Тимофеева, П. Е. Демин, А. В. Косачев / Под общ. ред. Г. Ю. Тимофеевой. – М.: МАДИ, 2016. – 148 с.

85. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. - М. 1985.

86. Пулотов П. Р. Влияние редкоземельных металлов на коррозионные свойства промышленного сплава АМг3: дис. .канд. хим. наук / П. Р. Пулотов. - Душанбе, 2018. - 145 с.

87. И. Н. Ганиев. Окисление промышленного сплава АМг3 с добавками редкоземельных металлов / П. Р. Пулотов, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. - № 4 (169). - С. 85-90.

88. Тручева Н. Е. Физико-химические свойства сплавов редкоземельных металлов с алюминием и магнием: дис. канд. хим. наук / Н. Е. Тручева. - Томск, 2001. - 150 с.

89. Рахмонов К. А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: дис. канд. техн. наук / К. А. Рахмонов. - Душанбе, 2006. - 118 с.

90. Синявский В. С. Особенности коррозии магниевых сплавов при широком применении / В. С. Синявский // Технология лёгких сплавов. - 2011. - № 2. – С. 77-85.

91. Иброхимов Н. Ф. О влиянии неодима на анодное поведение сплава АМг2 / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева // X Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделия». – Душанбе-Тамбов: Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими - Тамбовский государственный технический университет, 2016. – С. 138-143.

92. И. Н. Ганиев. Исследование влияния скандия и лантана на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ / П. Р. Пулотов, М. Т. Норова, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. - № 3. - С. 265-271.

93. М. Т. Норова. Влияние церия, празеодима и неодима на коррозию сплава АМгЗ/ П. Р. Пулатов, Б. Б. Эшов, М. Т. Норова, А. С. Насриддинов // Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». – Душанбе, 2018. - С. 69-73.

94. Вазиров Н. Ш. Влияние церия, празеодима и неодима на электрохимические характеристики алюминиевого сплава АМгб, в нейтральной среде NaCl / Н. Ш. Вазиров, М. Т. Норова, И. Н. Ганиев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова.- 2018.- №2.- Т.16.- С.41-47.

95. М. Т. Норова. Коррозия алюминиево-магниевых сплавов, легированных некоторыми редкоземельными металлами / М. Т. Норова, Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – № 5. – Т. 61. - С. 480-484.

96. Н. Ш. Вазиров. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава АМгб, легированного церием / Н. Ш. Вазиров, М. Т. Норова, И. Н. Ганиев, М. С. Махсудова // Известия АН Республики Таджикистан. – 2013. – № 3 (152). – С. 91-97.

97. Н. Ш. Вазиров. Влияние неодима на анодное поведение сплава АМгб / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов, Х. Я. Шарипова // Политехнический вестник Таджикского технического университета имени акад. М.С.Осими. - 2018. - № 4 (44). – С. 52-55.

98. Н. Ш. Вазиров. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6% Mg, легированного церием / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова [и др.] // Республиканская научно-техническая конференция, посвящённая 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, образованию Механико-

технологического факультета и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология». – Душанбе, 2011. - С. 71-73.

99. Н. Ш. Вазиров. О коррозионном потенциале сплава АМг6, легированного церием, в среде электролита NaCl / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова, М. С. Максудова // Республиканская научно-техническая конференция, посвящённая 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, образованию Механико-технологического факультета и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология». – Душанбе, 2011. - С. 50-51.

100. Н. Ш. Вазиров. О коррозионном потенциале сплава АМг6, легированного празеодимом, в среде электролита NaCl / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова [и др.] // Республиканская конференция «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». – Душанбе, 2013. – С. 33-35.

101. Н. Ш. Вазиров. Анодное поведение сплавов Al+6%Mg, легированного празеодимом, в среде 0,03%-ного NaCl / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова, М. С. Максудова // Республиканская научно-практическая конференция «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». – Душанбе, 2013. – С. 11-12.

102. Н. Ш. Вазиров. Влияние неодима на электрохимическое поведение сплава АМг6 / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, М. Т. Норова, М. С. Максудова // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. – Душанбе, 2015. - С. 137-139.

103. Н. Ш. Вазиров. Влияние неодима на анодное поведение сплава АМг6 / Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов, Х. Я. Шарипова // Политехнический вестник Таджикского технического университета им. акад. М. С. Осими. - 2018. - № 4 (44). - С. 52-55.

104. Sanad S. H. Corrosion of Al- Mg alloys in sodium chloride Solution / S. H. Sanad, A. A. Ismail // Corros. Prev. and Contr. - 1982. - V. 29. - № 6. - P. 21-23.

105. Rolfs U. Metallkundliche und electronics UntersuchungenÜber die interkristalline Korrosion on einer AlMg - 9.56 Knetlegierung / U. Rolfs, H. Kaiser, H. Kirsches // Werkst. und Korros. - 1979. - V. 30. - № 8. - P. 529-535.

106. Синявский, В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков. - М.: Металлургия, 1979. - 224 с.

107. Синявский, В. С. Электрохимическое и фактографическое исследование зарождения питтинговой коррозии в алюминиевых сплавах / В. С. Синявский // Защита металлов. - 1986. - Т. 22. - № 6. - С. 903-912.

108. Ганиев И. Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова, З. Р. Обидов. – Германия: Издательский дом: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2011. - 198 с.

109. Пленкова Л. С. Коррозия некоторых алюминиевых сплавов в водных растворах / Л. С. Пленкова, В. Г. Бундже, П. И. Заботин // Известия АН КазССР. Серия химия. - 1985. - № 1. - С. 19.

110. Нарзиев Б. Ш. Анодное поведение и окисление сплава Al+0,2% Mg с РЗМ / Б. Ш. Нарзиев, И. Н. Ганиев. – Германия: Издательский дом: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2012. - 100 с.

111. Ганиев И. Н. Исследование анодного поведения сплавов систем Al-Sc (Y, Pr, Nd) в нейтральной среде / И. Н. Ганиев, И. Юнусов, В. В. Красноярский // Журнал прикладной химии. - 1987. - № 9. - С. 2119-2123.

112. Б. Ш. Белоусов. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Б. Ш. Белоусов, В. М. Денисов, С. А. Истомин [и др.]. - Екатеринбург, Уральское отделение РАН, 2002. - 600 с.

113. В. М. Денисов. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии / В. М. Денисов, В. В. Пингин, Л. Т. Тимофеева [и др.]. -Екатеринбург, Уральское отделение РАН, 2005. - 268 с.

114. Умарова Т. М. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде / Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2003. – Т. 46. - № 1-2. - С. 53-58.

115. Черепанова Г. Л. Исследование влияния ионов, охлаждающих водно-питтинговую коррозию сплава Al-Mg / Г. Л. Черепанова, А. В. Шрейер // Журнал прикладной химии. - 1972. - Т. 45. – Вып. 9. - С. 1958-1963.

116. Ф. С. Давлатзода. Анодное поведение алюминиевого сплава АМг2, легированного титаном, в среде электролита NaCl / Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов [и др.] // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. - 2019. - Т. 75. - № 2. - С. 5-10.

117. Ф. С. Давлатзода. Влияние титана на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2, в твёрдом состоянии / Ф. С. Давлатзода, Х. А. Одиназода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2020. - № 3 (51). - С. 53-57.

118. Ф. С. Давлатзода. Влияние добавок титана на потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АМг2 в среде электролита NaCl / Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Дж. Х. Джайлоев [и др.] // Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти д.х.н., профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсуфова. – Душанбе, 2019. - С. 68-71.

119. Давлатзода Ф. С. Анодное поведение алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного ванадием, в среде электролита NaCl / Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научно-теоретическая конференция «Проблемы современной химии с точки зрения защиты природы и внедрения научно-производственных изобретений». - Таджикистан, 2019.- С. 132-141.

120. Х. О. Одиназода. Окисление алюминиевого сплава АМг2, легированного титаном, в твёрдом состоянии / Х. О. Одиназода, Ф. С. Давлатзода, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов // Международная научно-практическая конференция ТТУ им. М.С. Осими «Полиграфия: состояние и перспективы её развития».- Душанбе, 2020.- С.177-181.

121. Ганиев И. Н. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиево-скандиевых сплавов / И. Н. Ганиев // Защита металлов. - 1995. - Т. 31. - № 6. - С. 597-600.

122. Салемгараева Л. Р. Электрохимический синтез прекурсоров сложных оксидов с применением комбинированных анодов в галогенид-содержащих электролитах: дис. канд. хим. наук / Л. Р. Салемгараева. – Казань, 2018. – 146 с.
123. Золоторевский В. С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В. С. Золоторевский, Н. А. Белов. - М.: МИСиС, 2005. - 376 с.
124. Ганиев И. Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / И. Н. Ганиев, Х. М. Назаров, Х. О. Одинаев. - Душанбе: Маориф, 2004. – 190 с.
125. Малый патент № TJ 510 (Республика Таджикистан). Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов [и др.]. - Приоритет изобретения от 03.10.2011.
126. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е. С. Платунов. – М.: Энергия, 1973. - 144 с.
127. Малый патент № TJ 877 (Республика Таджикистан). Установка для определений теплоёмкости и теплопроводности твёрдых тел / И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов, Ф. Ш. Зокиров. - Приоритет изобретения от 09.01.2019.
128. Ибрагимов, Н. Теплофизические свойства сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н. Ибрагимов, И. Ганиев, З. Низомов. – Германия: – Германия: Издательский дом: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2014. - 96 с.
129. З. Низомов. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Х. Саидов, З. Авезов // Вестник Таджикского национального университета. - 2010. - Вып. 3 (59). - С. 136-141.
130. Н. М. Рогачев. Определение удельной теплоёмкости твёрдых тел: Методические указания / Н. М. Рогачев, С. И. Гусева. - Самара: Изд. Самарского государственного университета, 2012. - 14 с.
131. Brooks R. E. Bingham the specific heat of aluminum from 330 to 890 K and contributions from the formation of vacancies and anharmonic effects Original Research Article / R. E. Brooks // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1968. – V. 29. – Is. 9. - P. 1553-1560.

132. Гурвич Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, С. П. Медведев [и др.] / Под ред. В. П. Глушко. - Т. 1. - Кн. 1. - М.: Наука, 1978. - 496 с.

133. Банчила С. Н. Тепловые свойства жидких галлия, индия и таллия при высоких температурах / С. Н. Банчила, Д. К. Палкачев, Л. П. Филлипов / Теплофизика высоких температур. – 1979. – Т. 17. – Вып. 3. – С. 507-510.

134. Алиев Ф. А. Свойства алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («Альдрей») с элементами подгруппы галлия: дис. ... канд. техн. наук / Ф. А. Алиев. – Душанбе, 2020. - 159 с.

135. И. Н. Ганиев. Теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («альдрей»), легированного галлием / И. Н. Ганиев, Ф. А. Алиев, Х. О. Одиназода [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2019. - Т. 22. - № 3. - С.89-94.

136. Ниёзов Х. Х. Сплавы особо чистого алюминия с редкоземельными металлами: Монография / Х. Х. Ниёзов, И. Н. Ганиев, А. Э. Бердиев. – Душанбе: ООО «Сармад компания», 2017. - 146 с.

137. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиево-магниевого сплава AMg2 с индием / И. Н. Ганиев, Х. Я. Шарипова, Х. О. Одиназода [и др.] // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2019. - Т. 17. - № 4. - С. 34-43.

138. Х. Я. Шарипова. Влияние добавок индия на температурную зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AMg2 / Х. Я. Шарипова, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева [и др.] // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2019. - № 2 (46). - С. 71-78.

139. И. Н. Ганиев. Теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («альдрей») с индием / И. Н. Ганиев, Ф. А. Алиев, Х. О. Одиназода [и др.] // Республиканская научная конференция «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». – Душанбе, Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими, 2019. - С.23-27.

140. И. Н. Ганиев. Влияние таллия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твёрдом состоянии / И. Н. Ганиев, Ф. Ш. Зокиров, Х. Я. Шарипова, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2021.- Т.23. - №2. - С. 36-42.
141. И. К. Кикоина. Таблица физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
142. Отаджонов С. Э. Влияние кальция на кинетику окисления сплава особо чистого алюминия АК1М2 / С. Э. Отаджонов // Республиканская научно-практическая конференция. – Худжанд, 2018. – С. 232-235.
143. Бердиев А. Э. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция / А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, С. С. Гулов. – Германия: – Германия: Издательский дом: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2011. – 152 с.
144. И. Н. Ганиев. Влияние добавок некоторых металлов на кинетику окисления сплава Al4Sr в жидком состоянии / И. Н. Ганиев, Р. Х. Саидов, А. Э. Бердиев, Б. Б. Эшов // Вестник СибГИУ. - 2016. – № 4 (8). – С .8-13.
145. И. Н. Ганиев. Кинетика окисления сплава АК9М2, модифицированного скандием / И. Н. Ганиев, Дж. Т. Ашурматов, С. С. Гулов, А. Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. – Т. 60. – № 10. – С. 552-556.
146. Бадурдинов Т.С. Окисление сплава АК12, модифицированного скандием / Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // V Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. - Ч. 1. – С. 302-303.
147. А. Э. Бердиев. Кинетика окисления сплава АК12, модифицированного скандием, кислородом из газовой фазы / А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, Т. С. Бадурдинов, С. С. Гулов // Приднепровский научный вестник. - 2013. – № 8 (144). – С. 10-14.

148. Эшов Б. Б. Окисление сплавов системы алюминий-галлий / Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова // Республиканская научно-практическая конференция «Технический прогресс и производство». - Душанбе, 1999. - С. 50-52.

149. И. Н. Ганиев. Кинетика окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии / И. Н. Ганиев, Х. Я. Шарипова, Н. И. Ганиева [и др.] // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2020. - № 4 (34). - С. 3-9.

150. И. Н. Ганиев. Кинетика окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии / И. Н. Ганиев, Х. Я. Шарипова, Н. И. Ганиева [и др.] // XXI Межд. науч.-практ. конф. - Новокузнецк: ИЦ Сиб.ГИУ, 2019. - С. 260-265.

151. Ганиев И.Н. Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2, в твёрдом состоянии / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, Х.Я. Шарипова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2023. – № 1. – С. 48-60.

152. И. Н. Ганиев. Влияние таллия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2, в твёрдом состоянии / И. Н. Ганиев, Ф. Ш. Зокиров, Х. Я. Шарипова, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2021. - Т.23. - №2.- С. 36-42.

153. Норова М. Т. Электрохимические характеристики некоторых сплавов алюминия с магнием и с кальцием в среде электролита NaCl / М. Т. Норова, И. Н. Ганиев М. С. Махсудова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т. 60. - № 11-12. - С. 592-599.

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

155. А. Э. Бердиев. Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 / А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Ниёзов [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. - 2014. – Т. 17. - № 3. - С. 224-227.

156. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондольфо. - М.: Металлургия, 1979. - С. 46.

157. Ганиев И. Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И. Н. Ганиев, М. Ш. Шукроев, Б. Б. Эшов // Журнал прикладной химии. - 1993. - Т. 66. - Вып. 7. - С. 1635-1636.

158. Х. Я. Шарипова. Влияние добавок галлия на электрохимические характеристики сплава $AlMg_2$, в среде электролита NaCl / Х. Я. Шарипова, Ш. Ф. Тоатов, М. Т. Норова, И. Н. Ганиев // Вестник современных исследований.- 2019.- №13(28).- С.166-172.

159. Р. Д. Исмонов. Повышение анодной устойчивости алюминиевого сплава АБ1 ($Al+1\% Be$), легированного индием / Р. Д. Исмонов, И. Н. Ганиев, Х. О. Одиназода, А. М. Сафаров // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2018. - Т. 22. - № 8. - С. 123-130.

160. Белецкий В. М. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение): Справочник / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов, И. Н. Фридляндер. - Киев: КОМИТЕХ, 2005. - 365 с.

161. З.Р. Обидов. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава $Al+2,18\%Fe$, легированного индием / З. Р. Обидов, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов, И. Т. Амонов // Журнал прикладной химии. -2010. –Т. 83. - № 2. -С. 264-267.

162. Р. Д. Исмонов. Влияние таллия на анодное поведение сплава $Al+1\% Be$ / Р. Д. Исмонов, И. Н. Ганиев, Х. О. Одиназода, А. М. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2017. - № 4 (40). - С. 67-74.

163. И. Н. Ганиев. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 ($Al+1\% Be$) в нейтральной среде / И. Н. Ганиев, Р. Д. Исмонов, Х. О. Одиназода [и др.] // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2018. - № 2. – С. 21-25.

164. З.Р. Обидов. Электрохимическое поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного таллием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 11. - С. 828-831.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Шарипова Ҳ.Я.

муаллифи ихтирои *Тарзи баландбардории ба зангзани тобоварии хулаҳои
алюминий бо магний*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 972 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи
академик М.С. Осимӣ

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Одинаев Ҳ.О., Вазиров Н.Ш.,
Норова М.Т., Иброҳимов Н.Ф., Ф.С. Давлатзода

Аввалияти ихтироъ 17.10.2018

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.10.2018

Аризаи № 1801245

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

9 январи с. 2019 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 17 октябри с. 2018 то 17 октябри с. 2028

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

И.В. ДИРЕКТОР

М. Исмоилов





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **972**
(51) **МПК C22 В 21/00**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1801245

(22) 17.10.2018

(46) Бюл.143, 2018

(71) Таджикский технический университет имени
М.С. Осими (TJ).

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Одинаев Х.О. (TJ);

Вазиров Н.Ш. (TJ); Норова М.Т. (TJ);

Иброхимов Н.Ф. (TJ); Шарипова Х.Я. (TJ);

Ф.С. Давлатзода (TJ)

(73) Таджикский технический университет имени
М.С. Осими (TJ).

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ
СПЛАВОВ

(56) 1. "Способ получения коррозионноустойчивых
силуминов" Малый патент РТ №TJ726.

2. Крушенко Г.Г. Способ получения литейного
алюминиево-магниевого сплава. Патент РФ
№2430177.

(57) Изобретение относится к области
металлургии, в частности к сплавам алюминия с
магнием типа AMg2, AMg4 и AMg6, которые

широко используется как конструкционные
материалы.

Целью изобретения является разработка
способа повышения коррозионной стойкости
алюминиево-магневых сплавов путём
легирования их лигатурами алюминия с
редкоземельными металлами. Сплавы получали в
тиглях из оксида алюминия в шахтной
лабораторной печи типа СШОЛ (Сопротивление
шахтное опытное лабораторное) в интервале
температур 750-850^оС с использованием
алюминиево-магневых сплавов и лигатурами
алюминия с редкоземельными металлами из
расчёта 0,005-0,5 мас. %.

Преимущество изобретения заключается в
том, что добавки редкоземельных металлов к
алюминиево-магневым сплавам измельчая их
структуру сплавов при кристаллизации,
обеспечивают высокий уровень коррозионных и
механических свойств сплавов.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Шарипова Х.Я.

муаллифи ихтирои *Тарзи баландбардории ба зангзанӣ тобоварии ҳулаҳои
алюминий бо магний*

Ба ихтироъ
нахустипатенти № Т.1. 987 дода шудааст.

Доридаи
нахустипатент Донишгоҳи давлатии Данғара

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Ф.С. Давлатзода, Иброҳимов Н.Ф.,
Холов Е.М., Нарзиев Б.Ш., Қараев П.Н., Якубова У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 19.02.2019

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 19.02.2019

Аризаи № 1901284

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
15 апрели с. 2019 ба қайд гирифта шуд

Нахустипатент
этибор дорад аз 19 феврели с. 2019 то 19 феврели с. 2029

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоцидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

И.В. ДИРЕКТОР

М. Исмоилов





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **987**
(51) **МПК С 22 В 21/00**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901284

(22) 19.02.2019

(46) Бюл.147, 2018

(71) Государственный университет г. Дангары.
(TJ).

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Ф.С. Давлатзода. (TJ);
Иброхимов Н.Ф.(TJ); Холлов Ё.Дж. (TJ); Нарзиев
Б.Ш. (TJ); Караев П.Н. (TJ); Шарипова Х.Я. (TJ);
Якубова У.(TJ).

(73) Государственный университет г. Дангары.
(TJ).

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕ-
ВЫХ СПЛАВОВ

(56)1. Способ получения коррозионностойких
силуминов. Малый патент РТ №TJ726.

2. Способ получения литейного алюминево-
магниевого сплава. Патент РФ №2430177.

(57) Изобретение относится к области
металлургии, в частности к сплавам алюминия с
магнием типа АМг2, АМг4 и АМг6, которые
широко используются как конструкционные
материалы.

Целью изобретения является разработка
способа повышения коррозионной стойкости
алюминиево-магниевого сплавов путём
легирования их лигатурой алюминия с титаном.

Сплавы получали в тиглях из оксида
алюминия в шахтной лабораторной печи типа
СШОЛ (Сопротивление шахтное опытное
лабораторное) в интервале температур 750-850°C с
использованием алюминево-магниевого сплавов и
лигатуры алюминия с титаном из расчёта 0,01-0,5
мас.%.

Преимущество изобретения заключается в
том, что добавки титана к алюминево-магниевым
сплавам измельчая структуру сплавов при
кристаллизации, обеспечивают высокий уровень
коррозионных и механических свойств сплавов

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахсияти Шахрида Шарипова Х.Я.

муаллифи ихтирои *Хулаи алюминий бо магний*

Ба ихтироъ
нахустиатенти № Т.Г. 1133 дода шудааст.

Дорандаи
нахустиатент Донишгоҳи давлатии тиббии Хатлон

Сарзамини Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Норова М.Т., Иброҳимов Н.Ф.,
Ғаниева Н.И., Якубов У.Ш., Давлатзода Ф.С.

Аввалияти ихтироъ 13.02.2020

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 13.02.2020

Аризаи № 2001397

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

25 январи с. 2021 ба қайд гирифта шуд

Нахустиатенти
этибор дорад аз 13 феввали с. 2020 то 13 феввали с. 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоидаи ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конулузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** ⁽¹¹⁾ 1133
(51) C22C 21/00; 21/06

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001397
(22) 13.03.2020
(46) Бюл. 168, 2021
(71)(73) Хатлонский государственный медицинский университет (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Шарипова Х.Я. (TJ); Норова М.Т. (TJ); Иброхимов Н.Ф. (TJ); Ганиева Н.И. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ); Давлатзода Ф.С. (TJ)
(54) **Алюминиево-магниевый сплав**
(56) 1. Патент USA US2985530. 23.05.1961.
2. Патент DE-A-2716799.
3. Патент JP-A-06-2568816, C22C21/16. 13.09.1994.
(57) Изобретение относится к термически не упрочняемым свариваемым деформируемым сплавам системы алюминий-магний, используемым в качестве конструкционных материалов в изделиях ответственного назначения, длительно работающих в интервале +85 – 196 °С, таких как обшивки, фитинги, детали систем кондиционирования, крышки и т.д.

Промышленная применимость изобретения заключается в том, что для получения сплавов в соответствии с заявленной формулой может быть использован вторичный алюминий.

Целью изобретения является разработка состава алюминиево-магниевого сплава такого химического состава, который обладает высокой коррозионной устойчивостью в коррозионно-активных средах.

Сущность изобретения заключается в том, что предложенный сплав на основе алюминия содержит магний и примеси марганца, цинка, железа, титана, хрома, меди и один элемент из группы: галлий, индий и таллий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Магний	– 1-6
Один элемент из группы галлий, индий, таллий	– 0,01-1,0
Алюминий и примеси марганца, цинка, железа, титана, хрома, меди	– остальное.

“Утверждаю”

Директор АОЗ Джунтай (Дангара) син силу

« » 2020г.
Исеров В.



АКТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПЫТАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЙ
«Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых
сплавов» по малым патентам Республики Таджикистан №ТJ 972 от
09.01.2019 и №ТJ 987 от 15.04.2019

Мы, нижеподписавшиеся главный инженер предприятия Юнусов Мехровар, экономист Тошов Намозкул Музафарович и начальник отдела технического контроля предприятия Туманшоев Манон, с одной стороны и авторы изобретений №ТJ 972 и №ТJ 987 «Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов» Ганиев И.Н., академик АН Республики Таджикистан, Иброхимов Н.Ф., к.т.н., доцент кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» Таджикского технического университета им. М.С. Осими, Караев П.Н. ст. преподаватель кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» Таджикского технического университета им. М.С. Осими, Фирузи С.Д, аспирант кафедры «Технология и обеспечение качество легкой промышленной продукции» Дангаринского государственного университета составили настоящий акт о ниже следующем.

Настоящим подтверждаем, что в период январь-декабрь 2019г проводили испытания изобретений «Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов» по малым патентам Республики Таджикистан №ТJ 972 от 09.01.2019 и №ТJ 987 от 15.04.2019, которые использовались для изготовления между пыльными прокладками джина ХДД, ХДД-2М и 3ХДД. Использование изобретений позволил продлить срок службы указанных деталей с 2-вух месяцев до 6-ти месяца за счет улучшения механических и антикоррозионных свойств материала изделий. Экономический эффект при этом от использования 100 прокладок составил 1000 сомони на одну машину в год.

АОЗ Джунтай (Дангара) син силу

текстиль

 Юнусов М.
 Туманшоев М.
 Тошов Н.М.

Авторы:

 Ганиев И.Н.
 Иброхимов Н.Ф.
 Фирузи С. Д.
 Шарипова Х.Я
 Холов Ё. Дж
 Якубов У.Ш.
 Караев П.Н.