

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

БОКИЕВ Лоик Алимович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА $Al_5Fe_{10}Si$, С ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук,
академик, НАНТ, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ, ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ (обзор литературы)	9
1.1. Структурообразование и свойства сплава систем Al-Fe и Al-Fe-Si.....	9
1.2. Теплоемкость алюминия, железа, кремния, лития, магния, церия и алюминиевого сплава АЖ 2,18 с различными металлами.....	11
1.3. Особенности окисления алюминиевых сплавов с железом, и различными металлами.....	24
1.4. Анодное поведение алюминиевого с железовых сплавов с различными металлами.....	36
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	46
ГЛАВА II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al₅Fe₁₀Si, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ.....	48
2.1. Методика измерения теплоемкости твёрдых тел в режиме „охлаждения“.....	48
2.2. Влиянии лития на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава	52
2.3. Влияние магния на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава Al ₅ Fe ₁₀ Si	60
2.4. Теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава Al ₅ Fe ₁₀ Si, модифицированного церием.....	66
2.5. Заключение к главе 2.....	72

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Al_5Fe_{10}Si$ С ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	75
3.1 Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов	75
3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с литием, в твёрдом состоянии	77
3.3. Влияние магния на кинетику окисления алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, в твёрдом состоянии	87
3.4. Высокотемпературное окисление алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного церием, в твёрдом состоянии	96
3.5. Заключение к главе 3.....	104
ГЛАВА IV. КОРРОЗИОННО - ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Al_5Fe_{10}Si$ С ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА $NaCl$	106
4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в среде электролита $NaCl$	106
4.2. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, в среде электролита $NaCl$...	108
4.3. Анодное поведение алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного магнием, в среде электролита $NaCl$	117
4.4. Электрохимическая коррозия алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного церием, в среде электролита $NaCl$	125
4.5. Обсуждение результатов (Заключение к главе 4)	132
ВЫВОДЫ	138
ЛИТЕРАТУРА	140
ПРИЛОЖЕНИЕ	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Алюминиевые сплавы в последнее время как конструкционный материал заняли значительную позицию вместо стальных конструкций. С учётом подробного исследования и анализа диаграмм состояния металлических систем были разработаны легкие сплавы на основе алюминия в качестве конструкционного материала, эквивалентные или превосходящие стальным, например сплавы алюминия с добавками цинка, магния, меди и ряд других металлов [1,2].

Повышенное содержание примесей, как кремний и железо, в алюминии и алюминиевых сплавах является главным препятствием к их широкому применению в различных областях производства. Фазы с алюминием, которые образуются из примесей кремния и железа, в итоге создают внутренние дефекты как структурной неоднородности, что отрицательно оказывают влияние на качество продукции. Следовательно, затратным являются очистки из железа алюминия [3,4].

Анализ литературы показывают, что алюминия низкой степени чистоты с повышенным содержанием железа почти не находит использования, кроме для раскисления и дегазации стали. Также перспективным является разработка алюминиевых сплавов на основе технического алюминия с повышенным содержанием железа. Кроме того, сплавы алюминия с железом и литием, магнием и церием широко применяют в качестве носителя электрического заряда в электротехнике[4,5].

Таким образом, цель работы заключалась в разработке новых сплавов на основе низкосортного алюминия, с тем, чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для реализации поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран тройной алюминиевой сплав эвтектического состава $Al5Fe10Si$, которое подвергался модифицированию литием, магнием, церием в количестве от 0.01 до 1.0 мас.% [6,7].

Общая характеристика работы

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойства сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием, предназначенного для нужд отдельных отраслей промышленности.

Задачи исследования.

- Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием.
- Изучение кинетики окисления тройных алюминиевого сплавов Al-Fe-Li (Mg , Ce), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления.
- Экспериментальное определение влияния лития, магния и церия на анодное поведение сплава Al5Fe10Si , в среде электролита NaCl .
- Оптимизация состава тройных сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

Научная новизна исследований. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием в зависимости от температуры и количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием и магнием увеличиваются, а энергия Гиббса сплавов уменьшается. С увеличением доли лития, магния в сплаве Al5Fe10Si энтальпия и энтропия увеличиваются, у сплавов с церием уменьшается. Энергия Гиббса имеет обратную зависимость.

Показано, что с ростом температуры скорость окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием, в твердом состоянии увеличивается. Константа скорости окисления имеет порядок 10^{-}

$4 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Установлено, что кинетика окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием подчиняется гиперболическому закону.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки модифицирующих компонентов до 0,5 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава Al5Fe10Si в два раза. При этом отмечается сдвиг потенциала коррозии исходного сплава в положительную область. Потенциалы питтингообразования и репассивации – также смещаются в положительное направление оси ординат. При переходе от сплавов с литием к сплавам с магнием наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с церием оно остаётся незаменимым.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации модифицирующих добавок (литием, магнием и церием) для повышения коррозионной стойкости исходного сплава Al5Fe10Si.

В целом на основе проведенных исследований отдельные составы сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил тройной сплав алюминия с железом и кремнием эвтектического состава Al5Fe10Si (мас.%), а также металлические литий, магний и церий. Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, металлографическим, (микроскоп), рентгенофазовым, (Дрон-2), потенциостатическим методами, потенциостат (ПИ-50.1.1). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel.

На защиту выносятся:

•Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием.

•Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием, а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

•Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием от концентрации легирующего компонента, в среде электролита NaCl.

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

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: Респ. научно - практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан; XIII Межд. научно.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвящ. 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижению химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Материалы XXI Межд. научно-практ.конф. Нумановские чтения, посвящ. «Году молодежи», «Вклад молодых учёных в развитие

химической науки Ин-та химии им. В.И. Никитина АН РТ»; Респ. научно-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития»; VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (Душанбе, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 10 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 5 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 160 страницах компьютерного набора, включает 57 рисунка, 63 таблиц, 131 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ, ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ (Обзор литературы)

1.1. Структурообразование и свойства сплавов систем Al-Fe и Al-Fe-Si [8]

Железо присутствует всегда в алюминий, т.е. является доминирующей и основной примесью технического и чистого алюминия. Часто железо попадает в алюминий при использовании литья, при замешивании в расплав стальной оснастки, при плавке. Особенно, его добавляют в сплавы Al-Cu-Ni для увеличения жаропрочности, в сплавы магналия (с низким количеством магния) с целью понижения роста зерен, в сплавы Al-Fe-Ni для понижения коррозии, в среде атмосферы пара при высоких температурах и в разработанные недавно проводниковые материалы для упрочнения проводимости [8,10].

Исследовано в Al-Fe сплавах (в жидком состоянии) образование кластеров, что наблюдается снижение на 50°C превышающих её от температуры плавления, когда хаотичным становится распределение атомов. Изучением термодинамических свойств расплавов Al-Fe сплавов показано, что при 655°C со стороны алюминия образуется эвтектика Al+FeAl₃ (рисунок 1.1). При её кристаллизации ведущей фазой является соединение типа FeAl₃. При температуре эвтектики предельная растворимость железа, в твердом алюминий соответствует примерно 0.03-0.05%, а при 427°C снижаясь примерно до значений 0,00х. Пересыщенные растворы, охватывающие до 8.4%Fe может быть получены закалкой из жидкого состоянием, что не беспорядочно расположены атомы железа, а образуются кластеры. Изучены теплота растворения железа в алюминия и эффекта Мёссбауэра.

Равновесная фаза с алюминием обозначается FeAl₃ (40.7%Fe), следовательно анализы кристаллов, извлеченных из сплавов, показали соединению как Fe₂Al₇ (37.3%Fe), а структура отвечает формулу между Fe₆Al₁₈ (39.5%Fe) и Fe₄Al₁₃ (38.9%Fe). Соединение типа FeAl₃ образуется не по реакции перитектики, а непосредственно при 1147°C из расплава, как сообщалось

ранее. Оно имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a = 15,487 \text{ \AA}$, $b = 8,0631 \text{ \AA}$, $c = 12,476 \text{ \AA}$; $\beta = 107^\circ 43'$ [1].

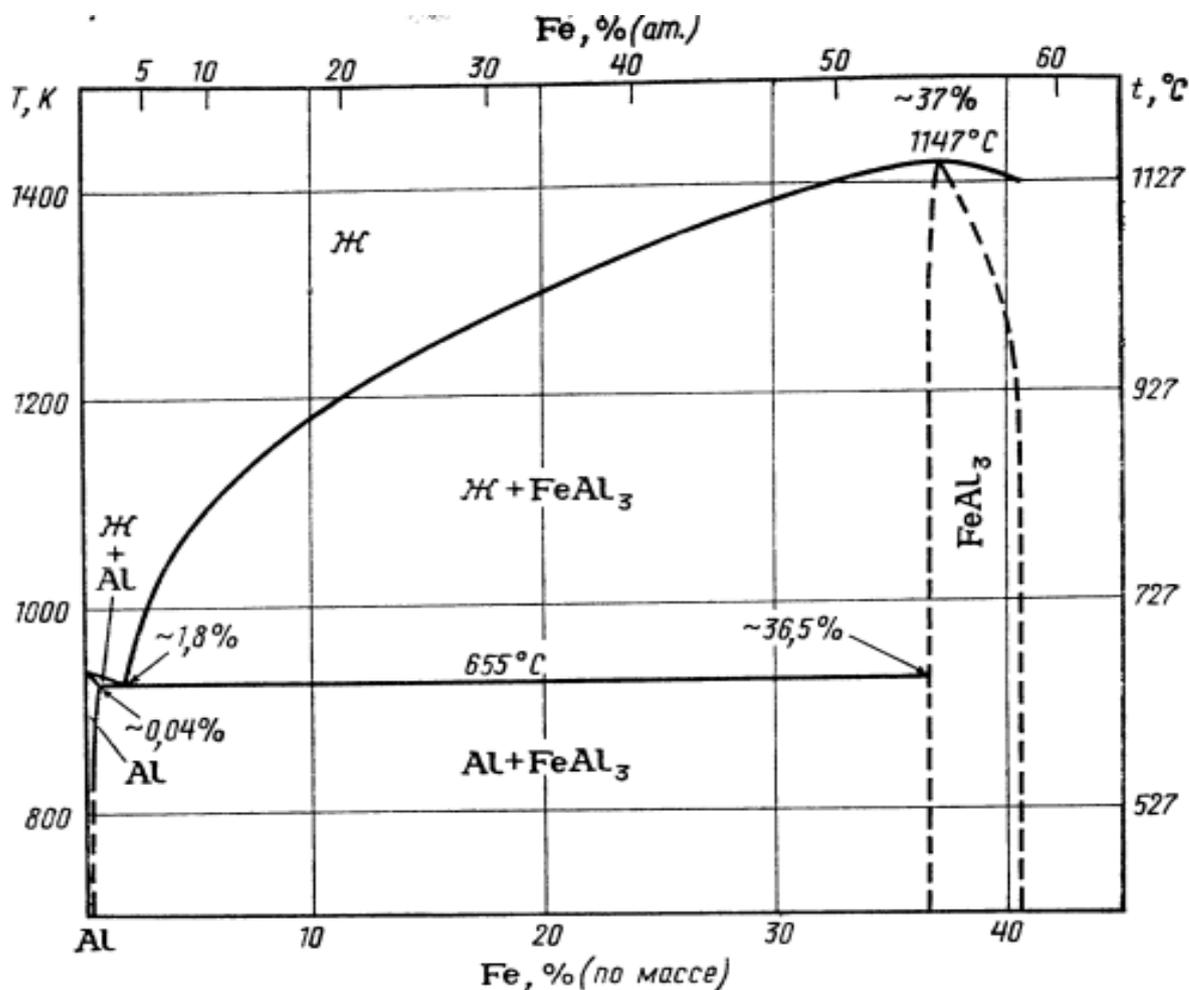


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Fe 1-[10].

Свойства соединения FeAl_3 таковы: $\gamma = 3,896 \text{ г/см}^2$, $\alpha = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м}\cdot\text{К)}$ в диапазоне $27\text{-}127^\circ\text{C}$ и $\alpha = 15,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м}\cdot\text{К)}$ в диапазоне $27\text{-}627^\circ\text{C}$; $P = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$; $x = 25 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{моль}$ [38]; $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ В/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре, близкой к 327°C . Эта величина слишком занижена ввиду образования не сплошностей при растрескивании соединения. Твердость по Виккерсу при комнатной температуре колеблется в пределах $5250\text{-}10700 \text{ МН/м}^2$, наиболее достоверное значение $HV 8000 \text{ МН/м}^2$, затем снижается линейно до 5700 МН/м^2 при 357°C , а также линейно до 3000 МН/м^2 при 627°C . Предел прочности при растяжении составляет примерно 15 МН/м^2 , а при сжатии 16

МН/м². Теплота образования, по данным [9,10], составляет 110 кДж/моль, согласно работе, 27 кДж/моль [8,10]. Неблагоприятно влияют добавки железа на механические свойства литого Al, что связано с присутствием железа как соединений Al-Fe-Si или как псевдопервичных и крупнопервичных кристаллов, увеличивающих твердость, но уменьшающих пластичность. Полученные данные, приведены в таблице [9].

Таблица 1.1 – Механические свойства Al-Fe сплавов [8. 12-15]

Свойства сплава Al-Fe	Al 99.99		Al-1% Fe		Al-1.7%Fe		Al-2.5% Fe	Al-10% Fe
	О	Н	О	Н	О	Н	О	О
σ_B , МН/м ²	45	130	110	160	120	190	110	100
$\sigma_{0,2}$, МН/м ²	24	120	-	-	80	170	-	-
δ , %	49	6	38.3	12.6	30	7.5	24	5
HV, МН/м ²	140	320	-	-	300	440	-	350

Примечание. О- отожжённое состояние, Н - нагартованное состояние.

1.2. Теплоемкость алюминия, железа, кремния, лития, магния, церия и сплава АЖ 2,18 с различными металлами.

Авторами [8, 10] изучены теплоёмкость алюминия в диапазоне температур 50-1400 К, результаты, приведены в таблице 1.2. Показанные данные [9] относятся к алюминию степени чистотой 99.999%, а погрешность измерений указано согласно температуры исследования, то есть ниже 400 К оно составляет 1%, при температурах 400-933.6 К равняется 2%, а при повышении температуры металл переходит в жидком состоянии, где погрешность измерения далее достигает 3%.

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства алюминия [8-12, 13-15].

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	L/L ₀
50	-	483,6	358	1350	0,0478	-
100	2.725	800.2	228	300.4	0.442	-
200	2.715	903.7	109	236.8	1.587	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9	2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2	3.866	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7	4.995	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1	6.130	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4	7.350	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4	8.700	0.97
900	2.550	1153.8	69.2	217.6	10.18	0.99
933,61 _s	2.368	1228.2	68.0	217.7	10.74	1.06
933,61 _l	2.350	1255.8	35.2	98.1	-24.77	1.06
1000	2.290	1176.7	36.4	100.6	-28.95	1.04
1100	-	1176.7	39.5	106.4	-31.77	-
1200	-	1176.7	42.4	-	-34.40	-
1400	-	1176.7	44.8	-	-36.93	-

Железо имеет о.ц.к. структуру решетки с периодом $a = 0,28664$ нм при 293 К. Эту модификацию ниже 1042 ± 0.5 К (точки Кюри) можно называть α -Fe, а до 1183 К β -Fe в парамагнитной области; γ -Fe г.ц.к. с решетки $a = 0,36468$ нм при 1189 К. При 1667 К происходит переход γ - δ ; δ -Fe о.ц.к. с $a = 0,29322$ нм, К [24].

Таблица 1.3- Теплофизических свойств железа [8, 24, 27-29, 30]

T,	d,	Cp, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6,$	$\alpha,$	$P \cdot 10^8,$	L_1
К	г/см ³	[5]	[5]	м ² /с	Вт/(м·К)	Ом·м	/L ₀
100	-	-	216.1	-	-	-	-
200	-	-	385.0	30.9	-	5.1	-
300	7.87	447	450.0	22.7	79.9	10.2	1.11
400	7.84	489	491.1	18.1	69.4	16.4	1.16
500	7.81	531	530.7	14.9	61.8	24.2	1.22
600	7.77	572	573.1	12.4	55.1	33.5	1.25
700	7.73	618	619.9	10.2	48.7	44.8	1.27
800	7.70	678	679.1	8.18	42.7	58.6	1.27
900	7.66	770	772.8	6.30	37.2	74.0	1.24
1000	7.62	1034	975.1	4.06	32.0	91.4	1.19
1042Г	7.61*1	1236*1	1409.0*1	2.71*1	25.4*1	102.2	1.01*1
1100	7.59	829	794.1	4.80	30.2	106.5	1.19
1183А	-	742*1	716.2	5.40*1	30.0	111.0*1	1.12
1200	-	607*1	604.8	6.10*1	29.0	109.0*1	1.09
1300	-	608	607.1	6.20	29.0	111.9	1.10
1400	-	638	640.1	6.60	31.5	117.2	1.07
1600	-	667	673.8	6.90*1	34.1*1	122	1.06*1
1667	-	679	685.1	6.90*1	34.1*1	-	-
1667	-	737	723.4	6.50*1	35.1*1	-	-
1800	-	760	799.5	6.40	35	-	-

Сведения о величинах теплоемкости железа в обобщенном виде по данным [14, 16, 28] представлены на рисунке 1.2, приведены на таблице 1.9.

Видно характерное вблизи T_c максимум при плавлении и скачки во время структурных переходах, $C_p^j/3R=1,83$ – для жидкого состояния. Критические виды теплоемкости приведены на рисунке 1.2, её вид λ -аномалии соответствует вида $CP \sim IT - Tc I^{-a}$, где индекс критический $a= - 0,120\pm 0,01$. Коэффициент теплоёмкости железа $\gamma_e=5$ м·Дж/(моль·К²) [24].

Теплопроводность железа при 100-1042К имеет отрицательный коэффициент температуры. Имеется минимум близко точек Кюри $X(T)$, которого наблюдается при β - γ -переходе слабое изменение, по-видимому, также наблюдается при γ - δ -переходе.

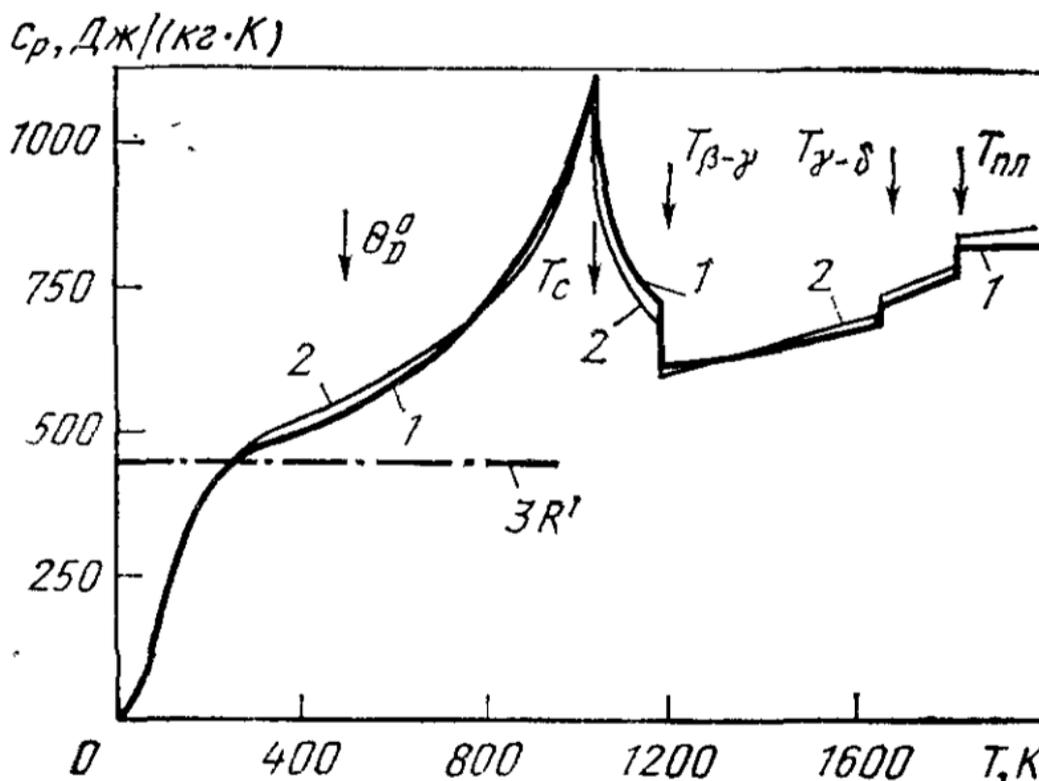


Рисунок 1.2- Зависимости удельной теплоёмкости железа от температуры [6].

Кремний. При более быстром проведении эксперимента регистрируется монотонная зависимость теплоемкость кремния от температуры, (рисунок 1.3, кривая 2) [19-22], которая полностью соответствует температурному поведению теплоёмкости Si.

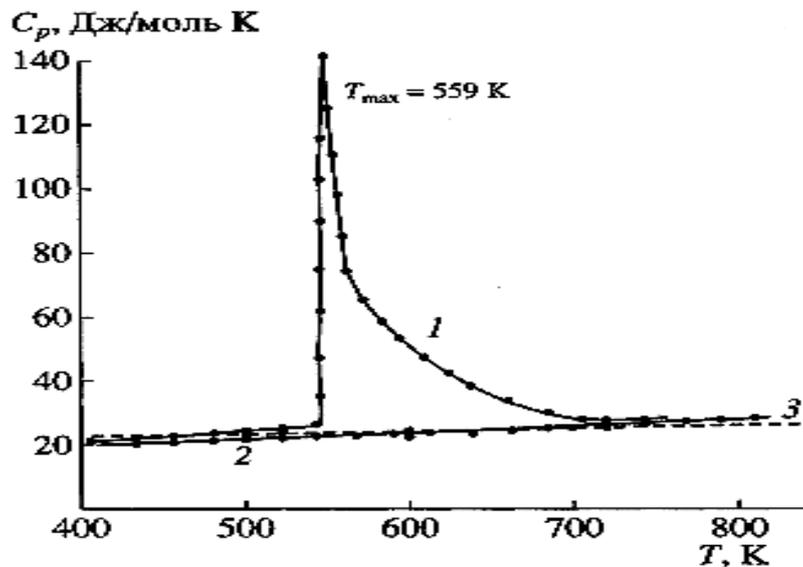


Рисунок 1.3 – Теплоёмкость монокристаллического кремния, в интервале температур 400-800 К: 1,2-теплоёмкость монокристаллического кремния при скоростях нагрева 4 К/мин-(1) и 16 К/мин (2); 3-теплоёмкость кремния согласно рекомендациям [24-27].

Результаты измерения теплоёмкости монокристаллического Si, которые тепловой эффект регистрировался в режиме скоростью (4 К/мин) сканирования, что в итоге связано оно с фазовым переходом II рода (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Значения теплоемкости монокристаллического кремния при скорости нагрева 4 К/мин, полученные авторами [20]

T, К	C _p , Дж/моль·К	T, К	C _p , Дж/моль·К
350	21.33	610	48.95
400	22.30	620	43.93
450	22.90	630	39.33
500	23.50	640	37.24
520	24.27	650	33.89
540	25.10	660	33.47
550	25.94	670	31.80
560	161.92	680	30.96
570	75.31	690	29.71
580	64.43	700	29.29
590	58.58	710	24.24
600	53.56	-	-

Теплоемкость лития. Литий легкоплавкий металл, его температура плавления 453,7 К. При комнатной температуре литий имеет о. ц. к. структуру.

Сведения о теплоемкости лития, обобщенные в работах [27-30], и приведены на рисунке 1.3 и в таблице 1.5. Температурные зависимости теплоемкости насыщаются вблизи температуры Дебая и пересекают классическое значение $3R$, соответствующее на рисунке 1.4 модифицированному значению $3R' = 3R/M$, где M - атомная масса. При плавлении не происходит существенного изменения теплоемкости, и направление ее скачка, как и поведение вблизи точки плавления, требует дополнительных экспериментальных исследований.

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства лития [14, 24 27-31].

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг· К)	a·10 ⁶ ·м ² /с	λ, Вт/(м· К)		ρ·10 ³ , Ом·м	L/L ₀
50	0.542	-	713	-	-	0.162	-
100	0.540	1868.6	104	104.9	104 ^{*2}	1.73	0.74
200	0.537	3104.7	55.3	92.2	90. ¹ *2	5.71	1.07
300	0.5368	3584.6	45.4	86.7	84.7 ^{*2}	9.55	1.12
400	0.5279	3974.1	38.2	78.9	80.4 ^{*2}	33.40	1.08
500	0.5229	4288.9 ^{*1}	34.2 ^{*1}	75.2 ^{*1}	77.2 ^{*1}	15.46 ^{*1}	1.04 ^{*1}
600	0.5134	4376.1 ^{*1}	19.2 ^{*1}	42.8 ^{*1}	-	24.92 ^{*1}	0.96 ^{*1}
700	0.5136	4332.4	20.3	44.4	-	26.33	0.95
800	0.5034	4262.2	22.7	47.9	-	29.34	0.96
900	0.4830	4180,5	27.1	54.4	-	34.71	0.96
1000	0.4626	4148.5	31.1	59.9	-	39.69	0.97
1200	0.4422	4154.3	34.7	64.9	-	44.61	0.99
1500	0.4115	4226.1	39.6	69.0	-	53.16	1.00

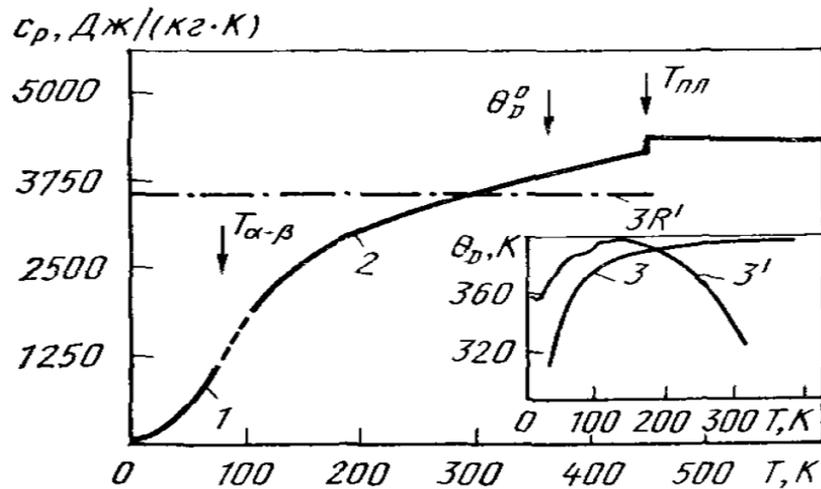


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость удельной теплоемкости лития: 1 - [6]; 2 - [6], на вставке - расчетные (3) и «экспериментальные» (3') данные [27].

Важно отметить, что вблизи точки плавления теплоемкость лишь на 10-15 % превышает классическое значение, а для металлов в жидком состоянии практически не зависит от температуры (даже указывается на небольшое ее уменьшение) в широком интервале - для цезия даже при $T = 1000\text{K}$, где $T/\theta^0 D \sim 20$, отношение $C_p/3R = 1,2$.

Теплоемкость магния. Магний при нормальном давлении $T_{пл} = 923\text{K}$ имеет г. п. у. структуру с периодами: $a = 0,32094\text{ нм}$ и $c = 0,52103\text{ нм}$ при 298K [24]. Сведения о теплоемкости магния, обобщенные в работе [25], (рисунок 1.5, таблица 1.6).

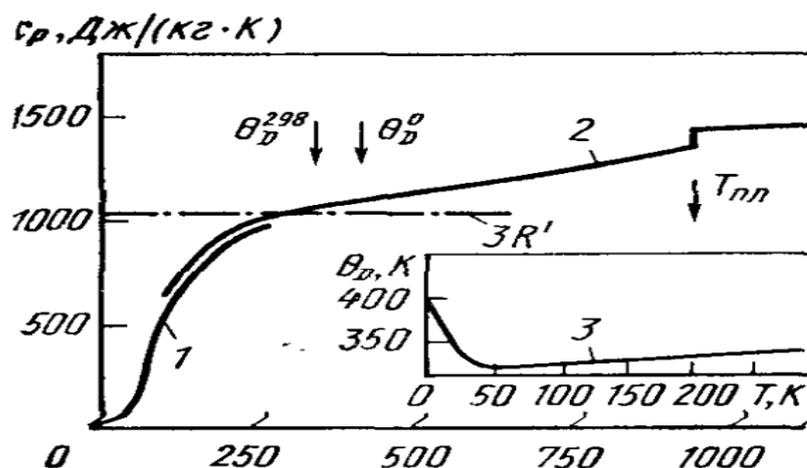


Рисунок 1.5- Зависимости удельной теплоемкости (C_p) магния от температуры [26].

Таблица 1.6- Теплофизические свойства магния [27]

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг· К)		$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м· К)		$P \cdot 10^8$, Ом·м	L/		L/
		[2]	[113]		[2] ^{*2}	[65]		P поли	P	
									L ₀	
50						465		0.151	0.164	
100	-	648.4	-	148	169.2	169	0.908	0.827	0.983	-
200	-	934.2	-	97.1	158.7	159	2.75	2.42	2.90	0.89
300	1.737	1024.7	1024.7	87.4	155.6	156	4.51	3.94	4.67	0.96
400	1.719	1072.4	1068.3	82.8	152.6	153	6.19	5.42	6.39	0.97
500	1.702	1118.3	1109.8	79.2	150.7	151	7.86	6.90	8.09	0.97
600	1.685	1163.8	1151.3	75.6	148.3	149	9.52	8.35	9.76	0.96
700	1.669	1209.4	1192.4	72.2	145.7	147	11,2	9.78	11.4	0.95
800	1.651	1255.2	1233.9	68.9 ^{*1}	142.8 ^{*1}	146 ^{*1}	12.8	-	-	0.93 ^{*1}
900	1.635	1301.3	1275.9	65.6 ^{*1}	139.6 ^{*1}	145 ^{*1}	14.4	-	-	0.9 ^{*1}
923 _s	1.625 ^{*1}	1312.0	1285.7	-	-	-	14.7 ^{*1}	-	-	-
923 _l	1.580 ^{*1}	1410.3	1410.4	-	-	-	26.1 ^{*1}	-	-	-
1000	1.576	1410.3	1372.0	-	-	-	26.0 ^{*1}	-	-	-
1200	1.550	1410.3	1295.2	-	-	-	25.6 ^{*1}	-	-	-
1400	-	1410.3	1251.6	-	-	-	-	-	-	-

^{*1}Данные требуют уточнить. ^{*2} Данные, из $\lambda = a \cdot cpd$ [29].

Теплоемкость церия. На рисунок 1.6 и в таблице 1.7 представлены сведения о теплоемкости церия. Отметим данные комплексного исследования теплофизических свойств церия (суммарное содержание примесей 0,045 %, $\gamma = 14$) методом плоских температурных волн в инертной атмосфере при использовании модулированного лазерного нагрева. Отметим также, что теплоемкость слабо изменяется при высокотемпературных структурных переходах и

для жидкого состояния почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ (см. рис. 1.6).

Коэффициент электронной теплоемкости церия $\gamma_e = 7,5$ мДж/(моль • К²) (для γ -Ce) [31]. Сведения о теплоемкости церия, обобщены в работе [32] (рисунок 1.6, таблица 1.7).

Таблица 1.7 - Теплофизические свойства церия [32-34].

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	$\frac{L}{L_0}$
		[3]	[213]	[4]	[213]	[4] *	[243]		
100	—	—	—	—	—	—	—	30	—
200	—	—	—	—	—	—	—	70	—
300	6,770	292	—	8,6	—	11,18	—	77	1,17
348 _{β^2}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
348 _{γ^2}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	6,757	202	—	9,7	—	13,2	—	82	1,11
500	6,747	212	—	10,5	—	15,0	—	91	1,11
600	6,735	228	218	11,0	13,2	16,9	20,0	98	1,13
700	6,724	234	226	11,4	13,5	17,9	20,7	103	1,07
800	6,707	246	240	11,8	13,7	19,5	22,1	108	1,07
900	6,674	258	260	12,3	13,9	21,2	24,1	112	1,07
983 _{γ}	—	270	—	—	—	—	—	—	—
983 _{δ}	—	268	—	—	—	—	—	—	—
1000	6,653	268	240	—	13,7 **	—	22,1 **	—	—
1077 _{δ}	6,644	268	—	—	—	—	—	—	—
1077 _{γ}	6,687	269	—	—	—	—	—	—	—
1200	6,617	269	—	—	—	—	—	—	—
1400	6,527	—	—	—	—	—	—	—	—

*¹ Данные нуждаются в уточнении *²Данные [35].

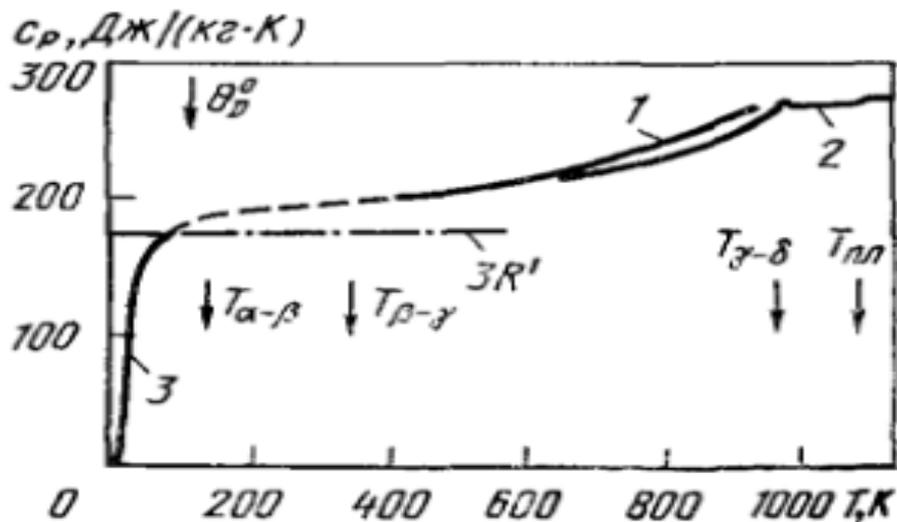


Рисунок 1.6 - Зависимости удельной теплоемкости (C_p) церия от температуры [35].

Авторами [61] исследованы теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ2.18 с литием бериллием и магнием. Результаты исследования на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% легирующего компонента обобщены в таблицы 1.8, 1.9. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается от содержания легирующих компонентов теплоемкость при переходе от сплавов с литием к сплавом с магнием растёт, далее к сплавам с церием увеличиваются.

Таблица 1.8 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К) алюминиевого сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием [61]

Состав сплавов, мас.%	Теплоемкость Дж/(кг·К)					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49	1.55
(1)+0.5%Li	1.12	1.19	1.26	1.34	1.41	1.44
(1)+0.5%Be	1.02	1.05	1.19	1.39	1.58	1.73
(1)+0.5%Mg	0.92	1.17	1.28	1.34	1.39	1.51

Таблица 1.9 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием

Состав сплавов, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	300	400	500	600	700	800
АЖ2.18 (1)	1.96	105.22	213.65	337.42	478.78	632.03
(1)+0.5%Li	2.21	121.08	242.09	368.71	502.36	642.46
(1)+0.5%Be	1.88	104.41	216.17	345.02	493.76	660.07
(1)+0.5%Mg	1.70	107.47	230.87	362.08	497.92	641.89

$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К						
АЖ2.18 (1)	0.0066	0.3038	0.5453	0.7704	0.9880	1.1926
(1)+0.5%Li	0.0074	0.3494	0.6192	0.8499	1.0558	1.2428
(1)+0.5%Be	0.0063	0.3010	0.5498	0.7842	1.0131	1.2349
(1)+0.5%Mg	0.0057	0.3082	0.5831	0.8222	1.0315	1.2236
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
АЖ2.18 (1)	-0.006	-16.30	-58.98	-124.84	-212.83	-322.01
(1)+0.5%Li	-0.187	-25.20	-74.98	-145.63	-234.92	-340.96
(1)+0.5%Be	-0.006	-15.992	-58.735	-125.496	-215.401	-327.883
(1)+0.5%Mg	-0.005	-15.831	-60.696	-131.250	-224.139	-336.975

Теплоемкость и термодинамические функции сплавов АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием исследованы авторами [43]. Результаты исследования обобщены в таблицах 1.10-1.11.

Таблица 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием [62-64]

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас. %	Теплоемкость Дж/кг·К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18(1)	1.0908	1.1327	1.1671	1.1959	1.2208	1.2438
(1)+0.5Ca	1.0860	1.1269	1.1680	1.2062	1.2386	1.2622
(1)+0.5Sr	1.0452	1.0794	1.1143	1.1499	1.1866	1.2244
(1)+0.5Ba	1.0144	1.0574	1.0893	1.1134	1.1330	1.1513
Эталон (Cu марки МОО)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Из табл. 1.10. видно, что при переходе от сплавов с кальцием у сплавов с барием величине теплоемкости сплавов уменьшается.

Это согласуется с изменениям теплоемкости ЦЗМ в пределах под группы.

Таблица 1.11 – Зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием [62-64]

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, Дж/моль					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18(1)	2.0173	113.2685	228.3200	346.5152	467.3806	590.6258
(1)+0.5Ca	2.0577	117.0481	240.9939	376.4495	526.2684	693.6028
(1)+0.5Sr	1.9392	108.6204	219.0466	333.3644	451.7367	574.3425
(1)+0.5Ba	2.0545	119.0670	248.4385	391.3870	549.4545	724.5070
Эталон (Cu марки МОО)	0.7120	39.8686	80.1679	121.419	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, Дж/(моль·К)						
Сплав АЖ2.18(1)	0.00670	0.3265	0.5831	0.7985	0.9847	1.1493
(1)+0.5Ca	0.00670	0.3247	0.5806	0.7970	0.9855	1.1525
(1)+0.5Sr	0.00647	0.312456	0.557605	0.764277	0.944372	1.104972
(1)+0.5Ba	0.00630	0.3043	0.5438	0.7447	0.9178	1.0703
Эталон (Cu марки МОО)	0.00240	0.1154	0.2058	0.2816	0.3473	0.4055
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/моль						
Сплав АЖ2.18(1)	-0.0062	-17.3298	-63.2165	-132.5721	-221.933	-328.7832
(1)+0.5Ca	0.0431	-12.8336	-49.3102	-101.7534	-163.563	-228.4170
(1)+0.5Sr	-0.00331	-16.362	-59.7558	-125.202	-209.324	-309.635
(1)+0.5Ba	0.1729	-2.6451	-23.4763	-55.4091	-93.0096	-131.7237
Эталон (Cu марки МОО)	-0.0042	-6.27802	-22.7266	-47.5615	-79.5877	-117.957

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается, что объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при модифицировании их ЦЗМ.

В работе [65] представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с оловом, свинцом и висмутом, которые представлены табл. 1.12 и 1.13. С ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия тройных сплавов увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается. Однако при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом, с ростом числа электронных оболочек, и соответственно, количества электронов в атоме, величина теплоемкости от сплавов с оловом к сплавом со свинцом уменьшается, далее к сплавам с висмутом растет (табл 1.12) [60-65].

Таблица 1.12 Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного Sn (Pb, Bi) [10, 14, 16, 18]

Состав сплавов, мас.%	Теплоемкость, Дж/(кг·К)					
	300	400	500	600	700	800
АЖ2.18	890.70	932.89	973.05	1014.98	1062.52	1119.46
АЖ2.18 +0.5Sn	887.04	929.12	969.16	1010.97	1058.32	1115.03
АЖ2.18 +0.5Pb	809.20	874.59	896.06	940.63	995.32	1067.15
АЖ2.18 +0.5Bi	887.01	929.11	969.16	1010.95	1058.29	1114.98

Таблица 1.13 Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплавов систем АЖ2.18 -Sn (Pb,Bi)

Состав сплавов, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, Дж/моль					
	300	400	500	600	700	800
АЖ2.18	1.6474	92.8814	188.2071	287.6117	391.464	500.5145
АЖ2.18 +0.5Sn	1.6800	95.5682	195.2857	301.2487	414.2529	535.4731
АЖ2.18 +0.5Pb	2.5583	85.8099	173.3462	265.126	361.8104	464.7624
АЖ2.18 +0.5Bi	1.6402	92.4801	187.3955	286.3709	389.7712	498.3416
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, Дж/(моль·К)					
АЖ2.18	0.0053	0.2674	0.4798	0.6693	0.8208	0.9663
АЖ2.18 +0.5Sn	0.0055	0.2753	0.4976	0.6908	0.8650	1.0270
АЖ2.18 +0.5Pb	0.0050	0.2442	0.4394	0.6066	0.7555	0.8929
АЖ2.18 +0.5Bi	0.0055	0.2665	0.4782	0.6585	0.8178	0.9627
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/моль					
АЖ2.18	-0.0052	-14.1940	-51.9154	-109.215	-183.509	-273.039
АЖ2.18 +0.5Sn	-0.0064	-14.5656	-53.5217	-113.140	-191.054	-285.726
АЖ2.18 +0.5Pb	-1,0574	-11,8662	-46,3288	-98,8105	-167,034	-249,524
АЖ2.18 +0.5Bi	-0,0051	-14,1299	-51,6830	-108,726	-182,685	-271,807

При переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величины энтальпии и энтропии уменьшаются, к сплавам с висмутом растут, а значения энергии Гиббса имеет обратную зависимость [19,22].

1.3. Особенности окисления алюминиево-железовых сплавов с различными металлами

Влияние железа на окисления алюминия. Окисления Al-Fe сплавов исследовалась на 3 сплавах, содержащих 75,0; 25,0; 75,0 мас.% Al, при температурах 1530-1600⁰С. Отмечается рост окисления сплавов для всех

образцов составов с повышением температуры. Чистые компоненты характеризуются увеличенной скоростью окисления, чем сплавы [36-40].

Снижение скорости окисляемости сплавов по сравнению с чистых компонентов связано с формированием шпинелидной плёнки, защищающее сплав от дальнейшего окисления. Полосы поглощения при 455, 491, 630 и 593см^{-1} обнаруженные в ИКС-продуктах окисления Al-Fe сплавов, отнесены к наличию фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39-42]. Полосы поглощения 475, 620, 570 и 680 см^{-1} обусловлены формированием соединений $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{FeAl}_2\text{O}_3$. С повышением количества алюминия в продуктах окисления сплавов снижается количество Al_2O_3 . Полосы поглощения, причисленных к данному компоненту характеризуется понижением активности, а фаза FeAl_2O_4 типа шпинельная образует соединений с FeAl_2O_3 . Данной композиции принадлежат полосы 410, 462, 4333, 505, 560, 530, 610 и 645 см^{-1} .

Влияние лития на окисления алюминия. имеются данные в литературе об окислении сплавов алюминия с добавками лития [72-74]. Отмечается, что на сплавах алюминия с литием формируется пленка, которая по структуре является оксид лития, т.е. концентрация лития в сплаве играет ведущую роль [42]. Авторами [42] изучена окисления жидких алюминий-литий сплавов при температурах $700\text{-}750^\circ\text{C}$ (таблица 1.14). Характер протекания процесса представляет собой параболу.

Кинетические кривые жидких Al-Li - сплавов, исследованные при $973\text{-}1023\text{K}$ указывают, что с ростом температуры повышается скорость окисления и снижается энергия активации (рисунок 1.7) [72-74].

Таблица 1.14 - Кинетические параметры окисления жидких алюминий-литиевых сплавов кислородом воздуха [72-74]

Состав сплавов, ат.%		Температура окисления, К	Константа скорости окисления, $K \cdot 10^4$, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Li			
100	00	973	20.00	74.48
		1023	34.38	
99.9	0.1	973	24.66	60.63
		1023	35.29	
99	1	973	26.33	42.48
		1023	40.00	
95	5	973	36.42	15.60
		1023	42.30	
90	10	973	48.40	14.58

Изохронны окисления Al-Li - сплавов при 973 и 1023 К приведены на рисунок 1.7.

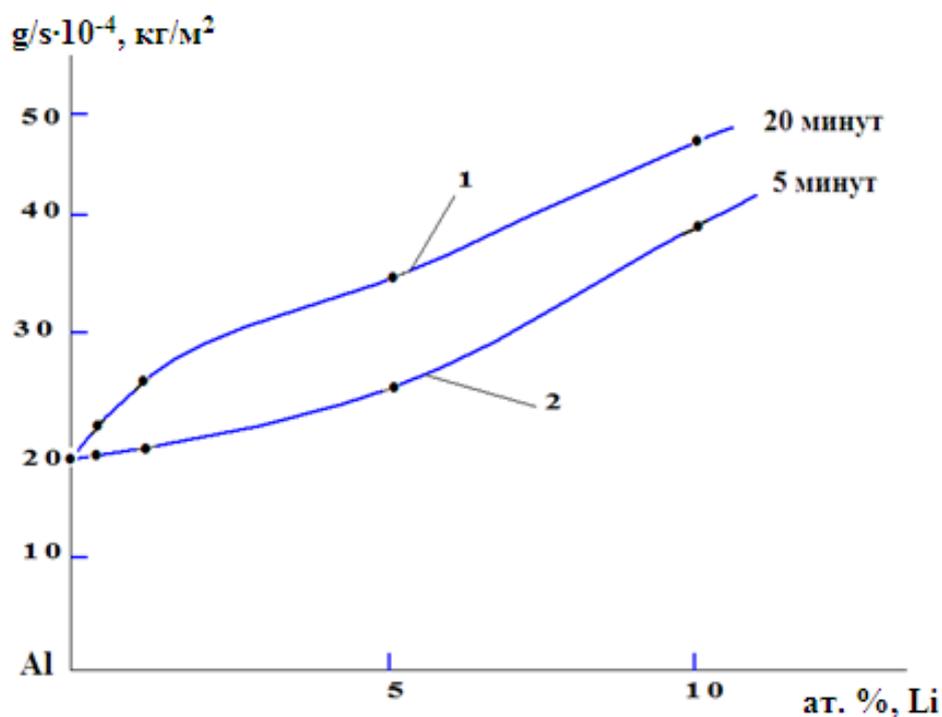


Рисунок 1.7 - Изохронны окисления Al-Li сплавов при 973К(1)и1023К(2).

Литий повышает окисления сплавов, что подтверждается уменьшением энергии активации сплавов и ростом при 20мин. выдержке расплава кривых окисления сплавов. Это свидетельствует об повышении удельной массы сплавов во времени, при окислении чем при 5мин выдержке (рис.1.7) [75-76].

Влияние магния на окисления алюминиевых сплавов [1-5]. Сплавы системы Al-Mg в жидком состоянии имеют хаотическое распределение атомов. Изучены термодинамические свойства, электронная структура сплавов [1].

Чистый и технический магний обладают склонностью к воспламенению при нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода. По данным автора [2], магниевая лента воспламеняется при 507°, магниевая пыль в интервале 475-560°, в зависимости от размеров частиц, тогда как для некоторых магниевых литейных сплавов воспламенение наблюдается при длительном нагреве их на воздухе при 427°. По данным автора [2], было обнаружено, что воспламенение магниевых сплавов происходит в интервале температур между ликвидусом и солидусом [2].

Влияния редкоземельными металлами цериевой подгруппы на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, в твердом состоянии изучена авторами [75-77]. Результаты исследования обобщены в табл. 1.15

Таблица 1.15 Влияние добавок церия празеодима и неодима на параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, в твердом состоянии [75-77]

Содержание Ce, Pr, Nd в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01 Ce	673	2.05	134.2
	773	2.38	
	873	3.00	

0.05 Ce	673	2.17	107.4
	773	2.56	
	873	2.20	
0.10 Ce	673	2.37	98.7
	773	2.77	
	873	3.39	
0.20 Ce	673	2.44	75.6
	773	2.83	
	873	3.40	
0.50 Ce	673	2.58	54.2
	773	3.12	
	873	3.68	
0.01 Pr	673	1.99	148.5
	773	2.11	
	873	2.40	
0.05 Pr	673	1.97	153.4
	773	2.03	
	873	2.36	
0.10 Pr	673	1.86	159.2
	773	1.98	
	873	2.13	
0.20 Pr	673	1.54	167.1
	773	1.72	
	873	2.00	
0.50 Pr	673	1.38	184.2
	773	1.66	
	873	1.92	
0.01 Nd	673	1.98	149.2
	773	2.13	
	873	2.39	
0.05 Nd	673	1.96	157.1
	773	2.04	
	873	2.27	
0.10 Nd	673	1.88	165.8
	773	1.96	
	873	2.15	
0.20 Nd	673	1.60	177.4
	773	1.71	
	873	2.01	
0.50 Nd	673	1.42	190.7
	773	1.65	
	873	1.87	

В результате проведённых исследований определены кинетические характеристики процесса окисления сплава АЖ2.18, модифицированного церием, празеодимом и неодимом при температурах 673К, 773К и 873К и концентрации РЗМ (от 0.01 до 0.50 мас.%) (табл. 1.15).

Установлено, что введение церия в исходный сплав АЖ2.18 несколько снижает его устойчивость к окислению в атмосфере воздуха, а добавки празеодима и неодима наоборот увеличивают кажущуюся энергию активации окисления, что свидетельствует о повышении устойчивости модифицированных сплавов к окислению.

Таблица. 1.16. Зависимость кажущейся энергии активации окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного РЗМ (Ce, Pr, Nd), в твердом состоянии [66-77]

Содержание РЗМ в сплаве, мас.%	0.0	0.01	0.05	0.10	0.20	0.50
Ce	148.0	134.2	107.4	98.7	75.6	54.2
Pr	148.0	148.5	153.4	159.2	167.1	184.2
Nd	148.0	149.2	157.1	165.8	177.4	190.7

Анализом ИК-спектров оксидов образующихся при окислении тройных сплавов Al-Fe-La авторами [66-77] показано образование оксидов Al_2O_3 , FeO, Fe_2O_3 , La_2O_3 и $LaAl_2O_3$ ($469,650\text{ см}^{-1}$). В сплавах, модифицированных неодимом также при окислении установлено образование гидратных форм оксидов типа $Nd(OH)_3$.

Таблица 1.17 - Значения кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов систем АЖ2.18-Li (Be, Mg), содержащих по 0,5 мас.% легирующего компонента [66-77].

Содержание Li, Be, Mg, мас.% система	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
АЖ2.18%Fe-Li	149.00	132.54	118.91	102.28	86.37	-
АЖ2.18%Fe-Be	149.00	154.98	162.88	169.67	177.63	189.00
АЖ2.18%Fe-Mg	149.00	128.33	114.93	105.38	95.79	84.28

По уменьшению величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов систем АЖ2.18-Li (Be, Mg), и следовательно, росту средней скорости окисления сплавы исследованных систем располагаются в ряд:



Результаты исследования приведены в таблице 1.18. Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

Таблица 1.18 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, в твердом состоянии от содержания кальция, стронция и бария[23-30]

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Добавка, мас.%					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Ca	149.0	146.3	140.4	130.6	116.7	80.0
Sr	149.0	139.4	126.7	115.0	105.5	69.7
Ba	149.0	132.0	123.1	111.5	97.6	53.9

Кинетику окисления сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием в твердом состоянии авторы [14-24] изучали термогравиметрическим методом.

Применительно к исследованным сплавам систем АЖ2.18-Li (Be, Mg) следует отметить, что в ряду литий, бериллий, магний от лития к бериллию скорость окисления сплавов уменьшается, к магнию – растёт (таблица 1.19).

В работах [13-17] изучена кинетика окисления сплава АЖ2.18 с оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии. В таблице 1.19 представлены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АЖ2.18, легированного оловом, свинцом и висмутом. Среди исследованных сплавов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с оловом и висмутом.

Таблица 1.19 - Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного Sn, Pb и Bi, в твердом состоянии[12-18]

Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.%	0,005	0,05	0,1	0,5
Система				
АЖ2.18 + Sn	57.3	59.8	61.0	63.1
АЖ2.18 + Pb	31.8	38.2	47.8	54.3
АЖ2.18 + Bi	61.4	74.8	46.4	38.2

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплава АЖ2.18, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии авторами [18-21] установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления: показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеет сплав АЖ2.18 с висмутом, а максимальные – относятся к сплавам, легированным свинцом [19-26] .

Кинетику окисления сплава АЖ2.18 с щелочноземельными и сталлами в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом с авторы [20-27].

Кинетика окисления сплава АЖ2.18, модифицированного ЩЗМ, изучена на сплавах, содержащих: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.% добавки.

В системе Al-Fe электродный потенциал незначительно изменяется. Чем чище алюминий, тем более заметно влияние FeAl₃, первые ведет к возникновению межкристаллитной коррозии. При светлом травлении или анодировании в серной или щавелевой кислоте скорость растворения FeAl₃ такая же, как у алюминия, и некоторое количество этой фазы может оставаться в окисной пленке, уменьшая тем самым яркость поверхности. В

щелочных растворах железо вновь осаждается в виде элементарного железа [1]. Оксидные плёнки, образующие при окислении сплавов авторами [24-39], исследовались методами ИКС на инфрактометре UR-20 и РФА на приборе ДРОН-2.5. При этом использовалось Cu K_α излучение. В ИК-спектрах оксидов окисления сплавов в основном обнаружены полосы поглощения при $590\text{-}630\text{ см}^{-1}$, которые относятся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, обнаружены отдельные полосы поглощения, которые отнесены к оксиду железа Fe_2O_3 . Что касается оксидов легирующих элементов лития, бериллия, магния ввиду их малого количества (максимальное содержание 0,5 мас.%), их оксиды не были обнаружены. Согласно [22] при добавке железа коррозионная устойчивость алюминия падает. В результате вхождения незначительного количества железа в сплав, возможно, протекает межкристаллическая коррозия, что сегрегируется по границам субзерен и зерен [17]. Авторы [18] указывают о переходе межкристаллической коррозии к питинговой.

Результаты, исследования влияние железа на электрохимические (н.в.э.) характеристики алюминия, изучены по методике [23]. приведенные в таблице 1.29 и Определено, что увеличение концентрации железа смещает все потенциалы в положительную область значений.

Для проведения потенциодинамических, гравиметрических и гальваностатических испытаний авторы [19] использовали образцы, отлитых в изложнице с рабочей поверхностью, а в качестве среды исследования использовали - 3% NaCl.

Авторы [28] исследовали путем снятия поляризационных кривых изменения катодной эффективности сплавов при нужном времени выдержки, соответственно в растворе с поляризацией и без поляризации. В результате определен предельный ток ($i_{\text{диф.}}$) электровосстановления кислорода, показывающий изменения поверхности реагирования при осаждении железа. Авторы [16] выявили, что при коррозии Al-Fe сплавов происходит выход железа и алюминия в раствор. Также изучено анодное поведение Al-Fe

сплавов в твердых растворах. Показано, что при добавлении железа в алюминий значительного изменения в кривых не происходит [27].

Таблица 1.20 - Влияние железа на электрохимические свойства алюминия, в среде 3%-ного NaCl [22]

Fe, мас. %	Электрохимические потенциалы (н.в.э.), В						A/m ² i _{кор} ·10 ²	г/м ² .час К·10 ³
	-E _{св.к.}	-E _{кор.}	-E _{реп.}	-E _{п.о.}	-E' _{п.о.}	ΔE _{пас}		
1.0·10 ⁻⁵	0.78	0.76	0.55	0.48	0.46	0.38	0,0030	1.00
1.5·10 ⁻³	0.76	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0,0033	1.11
5·10 ⁻³	0.75	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0,0035	1.17
0.01	0.70	0.73	0.54	0.46	0.45	0.35	0.0040	1.34
0.15	0.54	0.57	-	0.40	0.45	0.35	0.0050	1.67
0.20	0.53	0.56	0.50	0.36	0.42	0.35	0.010	3.35
0.3	0.52	0.55	-	0.37	0.41	0.35	0.012	4.69
1.0	0.53	0.5	-	0.42	0.42	0.33	0.020	8.04
1.5	0.50	0.55	0.52	0.40	0.40	0.30	0.027	26.8
2.18	0.57	0.55	0.54	-	0.41	0.44	0.008	13.4
3.00	0.51	0.50	0.52	0.42	0.40	0.35	0.050	16.7

В таблице 1.20 обобщены результаты исследования скорости коррозии сплавов системы Al-Fe, в среде электролита NaCl. Уменьшаются тафелловские показатели на 0.60-0.080В при росте концентрации Li (до 8%). Практически области потенциалов электрода не поляризуются, поскольку связаны с участком питтингообразования на сплавах лития.

Усиливаются включения лития при протекании реакции кислорода, что сильно показываются на усиление коррозионного тока [42]. *Поведение Al-Mg сплавов, в среде электролита NaCl [1].* Алюминиево-магниевые сплавы являются однофазными бинарными сплавами с уровнем прочности от среднего до высокого и хорошими вязкими свойствами. То, что они являются однофазными, означает, что они не способны повышать свою прочность в результате термической обработки.

Главная особенность Al-Mg сплавов состоит в их высокой коррозионной стойкости, в том числе в морской воде и морской атмосфере. Самая высокая коррозионная стойкость достигается при минимуме и твердых, и газообразных примесей. Поэтому эти сплавы изготавливают из высококачественных металлов и с особенной тщательностью при его выплавке и разливке. Эти сплавы хорошо свариваются и часто применяются в строительстве для декоративной отделки. Алюминиево-магниевые сплавы легко обрабатываются резанием и имеют привлекательный вид после анодирования.

Добавки магния уменьшают потенциал алюминия: потенциал чистого алюминия по каломельному электроду в растворе NaCl-H₂O₂ находится в диапазоне (-0,86)- (-0,88 В) потенциал сплава с 4% Mg составляет -0,90В, а Mg₅Al₈-1,10 В. Удельный объем окисной пленки у сплавов Al-Mg больше, чем удельный объем металла, из которого эта пленка образована, поэтому она получается непроницаемой, особенно когда поглощает воду и превращается в гидроокись. Сплавы Al-Mg проявляют коррозионностойкость, чем алюминий в солевом и слабощелочном растворах. Исследована коррозионная стойкость алюминиевых сплавов, описан механизм межкристаллитной коррозии[24].

Алюминиево-магниевые сплавы более прочны, чем сплав АМц, но уступают ему по технологическим и пластичности свойствам. Большие добавки магния в сплав повышают его прочность и пластичность. Прочность соединений Al-Mg сплава достигает 92-97% прочности основного металла. Алюминиево-магниевые сплавы содержат обычно от 2 до 7 % Mg. Сплавы являются весьма перспективными для использования в сварных конструкциях.

При определенной восприимчивости к межзеренной коррозии (при содержании магния более 3 %) эти сплавы имеют хорошую коррозионную

стойкость, особенно сопротивление коррозии в морской воде и морской атмосфере, которая значительно выше, чем у сплавов других серий.

Эти сплавы сочетают в себе хорошую формуемость, довольно высокую прочность, отличную коррозионную стойкость, хорошую анодируемость и лучшую из всех сплавов свариваемость. Это дает возможность применять их во многих конструкциях, подверженных суровым атмосферным воздействиям, например, в облицовочных панелях зданий и, особенно, в судостроении и конструкциях в прибрежных районах и нефтяные платформы.

Однако с высокие добавки магния в сплавах способствует образованию интерметаллидной фазы Mg_5Al_8 в областях локализованной деформации и по границам зерен внутри микроструктуры. Равновесная растворимость Mg в Al всего лишь 2%. Избыточные фазы выделяются в случае эквивалентно, что происходит в указанных сплавах, упрочняемых с отрицательным эффектом старением. Выделение частиц с увеличением температуры ускоряется, но при комнатной температуре происходит медленно, если сплав подвергался холодной интенсивной пластической деформации.

На коррозию богатых магнием сплавов в атмосферных условиях большое влияние оказывает присутствие влаги в атмосфере. При испытании богатых магнием сплавов в атмосфере промышленных городов (в атмосфере содержались небольшие количества хлора, брома, HCl, $MgCl_2$, NaOH и некоторых других неорганических и органических соединений) установлено, что в этих условиях быстрого разрушения полученной искусственно защитной пленки не происходит [2-12].

При испытании на коррозию в морской атмосфере (на берегу океана) листы алюминиево-магниевого сплава, содержащего 4% магний, почти полностью потеряли свою прочность в течение одного года, тогда как оксидированные листы сплава с 6% алюминий через четыре года обнаружили снижение прочности лишь на $\sim 2,5 \text{ кг/м}^2$ [2-12].

1.4. Анодное поведение алюминиевых сплавов с железом, литием, магнием и церием.

В табл.1.21. представлены результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава АЖ2.18, модифицированного (поочередно) РЗМ (Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Er), в среде 3%-ного раствора хлористого натрия, согласно работам [40-49]. Наблюдаются следующие изменения электрохимических параметров сплавов в зависимости от содержания РЗМ: модифицирование иттрием приводит к смещению электрохимических потенциалов ($E_{св.к.}$, $E_{по}$, $E_{нп}$) в сторону положительных значений по сравнению со сплавам – основой. Наиболее заметно это влияние проявляется на величине потенциала питтингообразования.

В целом, празеодим и неодим во многом проявляют аналогичное влияние на электрохимические свойства алюминиево-железowego сплава эвтектического состава, хотя по значениям плотности тока коррозии сплавы, модифицированные празеодимом являются более коррозионноустойчивыми.

Анализ результатов, представленных в табл. 1.21 показывает, что для достижения минимальных значений скорости коррозии алюминиево-железовой эвтектики необходимо неодинаковое содержание РЗМ:

⇒ 0,01 % Pr, Nd и Gd,

⇒ от 0,01 до 0,05 % Er

⇒ 0,05 % Ce

⇒ 0,10 % Y.

Таким образом, наилучшими модификаторами алюминиево - железовой эвтектики, способными снизить скорость коррозии сплавов данной системы в 4 раза являются Pr, Nd, Gd и Er, в среде 3%-ного раствора NaCl.

Таблица 1.21 - Электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, модифицированного Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er, в среде 3%-ного раствора NaCl

Содержание в сплаве РЗМ, в сплаве мас. %		Потенциалы, В (по н.в.э.)					Плотность тока, А/м ²	
		-E _{св.к.}	-E _{по}	-E _{рп}	- E _{нп}	ΔE _{пас}	i _{рпс}	i _{кор}
Y	0.0	0.58	-	0.52	0.78	0.36	0.40	0.040
	0.01	0.56	0.275	-	0.76	0.35	0.40	0.030
	0.05	0.55	-	0.445	0.78	0.34	0.40	0.026
	0.10	0.52	-	0.460	0.77	0.38	0.30	0.020
	0.20	0.52	-	-	0.75	0.35	0.30	0.025
	0.50	0.51	0.29	-	0.73	0.32	0.30	0.036
Ce	0.01	0.58	0.44	0.525	0.75	0.35	0.25	0.022
	0.05	0.60	0.42	0.535	0.75	0.38	0.40	0.020
	0.10	0.64	0.40	0.540	0.76	0.35	0.40	0.024
	0.20	0.64	0.43	0.545	0.76	0.33	0.30	0.025
	0.50	0.65	0.48	0.550	0.77	0.30	0.20	0.027
Pr	0.01	0.65	0.44	0.540	0.79	0.35	0.05	0.010
	0.05	0.64	0.42	0.535	0.77	0.32	0.20	0.020
	0.10	0.62	0.40	0.535	0.75	0.31	0.30	0.020
	0.20	0.61	0.40	0.535	0.75	0.30	0.30	0.022
	0.50	0.60	0.41	0.530	0.75	0.30	0.30	0.028
Nd	0.01	0.600	0.48	0.530	0.77	0.34	0.06	0.012
	0.05	0.570	0.40	0.530	0.76	0.34	0.025	0.022
	0.10	0.580	0.38	0.530	0.76	0.32	0.025	0.035
	0.20	0.590	0.539	0.530	0.76	0.35	0.027	0.040
	0.50	0.600	0.400	0.530	0.75	0.36	0.030	0.044
Gd	0.01	0.590	0.475	0.540	0.760	0.36	0.06	0.010
	0.05	0.580	0.460	0.540	0.755	0.35	0.07	0.015
	0.10	0.580	0.450	0.545	0.750	0.33	0.10	0.022
	0.20	0.565	0.440	0.545	0.760	0.34	0.12	0.025
	0.50	0.560	0.400	0.545	0.780	0.36	0.16	0.035
Er	0.01	0.580	0.410	-	0.79	0.30	0.10	0.013
	0.05	0.560	0.380	-	0.78	0.30	0.20	0.010
	0.10	0.540	-	-	0.77	0.40	0.32	0.020
	0.20	0.540	-	-	0.76	0.40	0.36	0.021
	0.50	0.540	-	-	0.75	0.41	0.40	0.025

Коррозионно-электрические характеристики сплавов АЖ2.18-Li (Be, Mg) по данным авторов [50-61] обобщены в табл.1.21. и 1.22. При этом по мере увеличения концентрации хлорид – иона в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается не зависимо от содержания легирующего компонента – лития, бериллия и магния, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации. Данная зависимость характерна для всех сплавов не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплавов содержащих лития к сплавам с бериллием наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с магнием его уменьшение, что коррелируется со свойствами самых металлов. Для сплава алюминия с железом, также, характерна рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 1.21).

Таблица 1.22 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов систем АЖ2.18–Li, (Be, Mg), в среде электролита NaCl [2-16]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Be, Mg в сплаве, АЖ2.18, мас. %	Сплавы с Li		Сплавы с Be		Сплавы с Mg	
		$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$
0.03	-	0.680	0.500	0.680	0.500	0.680	0.500
	0.005	0.658	0.480	0.680	0.510	0.620	0.480
	0.01	0.640	0.465	0.650	0.500	0.600	0.460
	0.05	0.580	0.440	0.630	0.480	0.530	0.450
	0.1	0.545	0.439	0.600	0.460	0.500	0.420
	0.5	-	-	0.588	0.450	0,484	0,400

0.3	-	0.712	0.520	0.712	0.520	0.712	0.520
	0.005	0.672	0.510	0.720	0.520	0.650	0.510
	0.01	0.660	0.500	0.680	0.515	0.610	0.480
	0.05	0.648	0.500	0.657	0.500	0.580	0.460
	0.1	0.560	0.470	0.633	0.500	0.540	0.450
	0.5	-	-	0.620	0.480	0.518	0.444
3.0	-	0.735	0.585	0.735	0.585	0.735	0.585
	0.005	0.690	0.585	0.790	0.540	0.680	0.550
	0.01	0.682	0.540	0.770	0.525	0.620	0.540
	0.05	0.655	0.520	0.720	0.510	0.600	0.520
	0.1	0.576	0.500	0.700	0.510	0.560	0.500
	0.5	-	-	0.684	0.500	0,533	0.500

Таблица 1.23-Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ2.18–Li, (Be, Mg), в среде электролита NaCl[2-16]

Среда NaCl, мас.%	Содержание Li, Be, Mg в сплаве АЖ2.18, мас.%	Скорость коррозии					
		Сплавы с Li		Сплавы с Be		Сплавы с Mg	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	0.92	3.1	0.92	3.1	0.92	3.1
	0.005	0.73	2.5	0.88	2.95	0.74	2.48
	0.01	0.65	2.2	0.74	2.48	0.68	2.28
	0.05	0.52	1.8	0.69	2.31	0.60	2.01
	0.1	0.48	1.6	0.62	2.07	0.52	1.74
	0.5	-	-	0.60	2.01	0.50	1.67

0.3	-	1.10	3.4	1.10	3.4	1.10	3.7
	0.005	0.86	2.9	0.98	3.28	0.82	2.75
	0.01	0.72	2.5	0.86	2.88	0.70	2.35
	0.05	0.63	2.2	0.74	2.48	0.63	2.11
	0.1	0.58	2.0	0.70	2.35	0.54	1.81
	0.5	-	-	0.68	2.28	0.51	1.71
3.0	-	1.12	4.1	1.12	4.1	1.12	4.1
	0.005	0.93	3.2	1.10	3.68	0.86	2.88
	0.01	0.88	3.0	0.96	3.22	0.80	2.68
	0.05	0.74	2.5	0.84	2.81	0.68	2.28
	0.1	0.60	2.3	0.76	2.55	0.56	1.87
	0.5	-	-	0.70	2.35	0.53	1.77

Авторы [51-61] отмечают, что добавки модифицирующего элемента (литий, бериллий, магний) к исходному сплаву АЖ2.18 оказывают модифицирующее влияние, то есть существенно изменяют форму кристаллов интерметаллида $FeAl_3$ от игольчатого к шаровидному, также сокращается их размер. Результатом этого является повышение коррозионной стойкости модифицированных сплавов более чем в 2 раза по сравнению с исходным сплавом АЖ2.18. При этом значительно затормаживается анодный процесс коррозии в результате улучшения структуры оксидных пассивных плёнок, уменьшение его электронной проводимости. Установлено положительное влияние модифицирующих добавок лития, бериллия и магния на анодные характеристики и скорость коррозии сплава АЖ2.18 в среде электролита NaCl (таблица 1.22).

Результаты исследования анодного поведения сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, стронцием и барием, в среде электролита 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl, по данным авторов [55-64] обобщены в табл. 1.21. и 1.22.

Обобщённые результаты исследования сплавов систем АЖ2.18 - Ca (Sr, Ba) по данными авторов [57-65] представлены в таблицах 1.23 и 1.24. Потенциал свободной коррозии сплавов АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием с ростом концентрации щелочноземельного металла изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 уменьшается от - 0.680 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.860 В в среде 3 %- ного NaCl (таблица 1.22).

Таблица 1.24– Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии (-E_{св.корр.}, В) и питтингообразования (-E_{п.о.}, В) сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием, барием, в среде электролита NaCl. [81]

Среда NaCl, мас. %	Содержание в сплаве ЩЗМ, мас. %	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}
0.03	-	0.680	0.484	0.680	0.484	0.680	0.484
	0.005	0.700	0.350	0.690	0.518	0.672	0.450
	0.01	0.690	0.340	0.682	0.500	0.665	0.440
	0.05	0.670	0.320	0.670	0.487	0.654	0.440
	0.1	0.660	0.320	0.658	0.460	0.640	0.430
	0.5	0.640	0.300	0.640	0.450	0.634	0.415
0.3	-	0.850	0.560	0.850	0.560	0.850	0.560
	0.005	0.840	0.520	0.794	0.530	0.790	0.480
	0.01	0.830	0.520	0.780	0.510	0.770	0.450
	0.05	0.790	0.480	0.768	0.500	0.754	0.440
	0.1	0.770	0.460	0.740	0.480	0.720	0.440
	0.5	0.762	0.450	0.700	0.464	0.695	0.418

	-	0.860	0.600	0.860	0.600	0.860	0.600
	0.005	0.860	0.560	0.860	0.550	0.858	0.500
3.0	0.01	0.856	0.520	0.848	0.534	0.840	0.484
	0.05	0.844	0.500	0.832	0.518	0.832	0.460
	0.1	0.830	0.470	0.818	0.500	0.810	0.446
	0.5	0.820	0.460	0.800	0.480	0.798	0.420

Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава АЖ2.18 с ЩЗМ также по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите изменяются в более отрицательном направлении оси ординат. Увеличение концентрации модифицирующего компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. Установленные зависимости характерны для сплава АЖ2.18 со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциалы свободной коррозии и питтингообразования растут, т.е. изменяются в положительном направлении оси ординат (таблица 1.24).

Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплава АЖ2.18 с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается уменьшение скорости коррозии, что не коррелирует со свойствами самих щелочноземельных металлов (таблица 1.25).

Таблица 1.25 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ2.18-Са (Sr, Ва) от содержания ЦЗМ, в среде электролита NaCl [81]

Среда NaCl, мас.%	Содержание ЦЗМ в сплаве мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Са		сплавов со Sr		сплавов с Ва	
		$i_{корр.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{корр.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{корр.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	0.130	4.35	0.130	4.35	0.130	4.35
	0.005	0.125	4.19	0.122	4.09	0.118	3.95
	0.01	0.120	4.02	0.118	3.95	0.115	3.85
	0.05	0.115	3.85	0.115	3.85	0.112	3.75
	0.1	0.113	3.79	0.112	3.75	0.090	3.01
	0.5	0.110	3.69	0.100	3.35	0.080	2.69
0.3	-	0.160	5.36	0.160	5.36	0.160	5.36
	0.005	0.148	4.96	0.145	4.86	0.140	4.69
	0.01	0.135	4.52	0.130	4.35	0.133	4.45
	0.05	0.130	4.35	0.124	4.15	0.129	4.32
	0.1	0.127	4.25	0.120	4.02	0.124	4.15
	0.5	0.122	4.08	0.118	3.95	0.110	3.68
3.0	-	0.170	5.70	0.170	5.70	0.170	5.70
	0.005	0.165	5.53	0.162	5.42	0.160	5.36
	0.01	0.156	5.22	0.150	5.03	0.148	4.96
	0.05	0.150	5.02	0.146	4.89	0.140	4.69
	0.1	0.145	4.86	0.134	4.48	0.135	4.52
	0.5	0.130	4.35	0.131	4.38	0.128	4.29

Таким образом, авторами [72-81] установлено, что модифицирование щелочноземельными металлами сплава АЖ2.18 до 0.5 мас.% повышает его анодную устойчивость на 25-35%, в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается изменение

в положительном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается [75-83].

Авторами [77-84] были исследованы коррозионно-электрохимические свойства сплава АЖ2.18, легированного оловом, свинцом и висмутом. Результаты исследования обобщения в табл. 1.25.

Таблица 1.26 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита 3 %-ного NaCl [80-88]

Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
	-Е _{св.кор.}	-Е _{кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{р.п.}	і _{кор.}	К·10 ⁻³
					А/м ²	г/м ² ·час
0.0	0.735	1.014	0.580	0.620	0.017	5.70
0.005Sn	0.970	1.035	0.650	0.730	0.013	4.35
0.05Sn	0.960	1.030	0.630	0.720	0.012	4.02
0.1Sn	0.950	1.226	0.640	0.725	0.045	15.07
0.5Sn	0.915	1.256	0.660	0.740	0.047	15.74
0.005 Pb	0.918	1.010	0.650	0.720	0.014	4.69
0.05 Pb	0.890	1.014	0.640	0.730	0.015	5.03
0.10 Pb	0.860	1.086	0.660	0.740	0.028	9.38
0.50 Pb	0.820	1.124	0.675	0.750	0.032	10.72
0.005 Bi	0.890	1.020	0.650	0.720	0.016	5.36
0.05 Bi	0.880	1.050	0.660	0.740	0.014	4.69
0.1 Bi	0.864	1.100	0.680	0.740	0.023	7.70
0.5 Bi	0.830	1.160	0.684	0.760	0.030	10.05

Электрохимические характеристики сплавов системы Al-Li обобщены в табл. 1.26 и 1.27. видно смещение потенциала коррозии образцов в отрицательную часть, при росте лития в сплаве. Изменение значения потенциала видно при 1-4% Li, и составляет 0.480В. Повышение содержания лития приводит к уменьшению перенапряжения кислорода.

Таблица 1.27 - Зависимость скорости коррозии г/м²час алюминиевых сплавов от содержания лития, в среде электролита 3%-ного NaCl [90]

Содержание Li в Al, мас.%	Продолжительность испытания, час		
	24	120	720
1	0.015	0.024	0.0005
2	0.019	0.046	0.0032
3	0.023	0.050	0.0043
4	0.028	0.070	0.0040
5	0.031	0.074	0.0095
6	0.028	0.090	0.0098

Результаты исследования давали авторам [44] возможность выявить зависимость скорости коррозии при росте добавки лития в алюминиевом сплаве. Установлено что скорость коррозии этих сплавов увеличиваются от содержания лития. Добавки лития 1-6% увеличивают величину скорости коррозии сплавов от $5,87 \cdot 10^{-3}$ до $6,89 \cdot 10^{-2}$ г/м²час (таблица 1.27) [44].

Коррозионная стойкость Al-Ce сплавов отличается от чистого алюминия, но покрытая церием алюминий имеет высокую стойкость в каустике и морской воде. Церий повышает температуры рекристаллизации алюминия с ограниченной нагартовки, понижает температуру рекристаллизации нечистого технического алюминия, после деформации при 20-30°C на 90% [1, 32-41].

Таблица 1.28 - Электрохимические показатели Al-Li сплавов [23].

Содержание Li в Al, масс. %	Среда 3%-ный раствора NaCl			
	$E_{св.кор.}, В$	$I_k, А/см^2$	$K, г/м^2 \cdot час$	$\delta, В$
1	0.809	$0.56 \cdot 10^{-6}$	$5.87 \cdot 10^{-3}$	0.600
4	1.370	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	0.130
6	1.590	$0.22 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-2}$	0.100
8	1.640	$0.66 \cdot 10^{-3}$	$6.89 \cdot 10^{-2}$	0.080

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Обзор литературы по структурообразованию, теплоемкости, кинетических и анодных характеристикам двойных и тройных сплавов алюминия с железом легирующими металлами показал возможность использования их в промышленности в различных отраслях техники. Изучение коррозионного поведения алюминиевых сплавов в агрессивных коррозионных средах остаётся весьма актуальным вопросом. Поскольку сплавы подвергаются разнообразным видам коррозии в природных условиях, при эксплуатации, термообработке и т.д. В денежном эквиваленте потери от коррозии составляют несколько миллионов долларов. Анализ литературы свидетельствует, что в этом направлении исследования для сплавов, которые планируется изучить в данной работе проведены недостаточно. Литературные данные показывают, что подробно исследовано окисление сплавов алюминия с литием, магнием, церием и их сплавов, в твёрдом и в отдельных случаях жидком состояниях.

Обзор литературы показывает, что имеются сведения о физических химических свойствах, структурообразованию и кинетике окисления промышленных алюминиевых сплавов. Также имеется информация о коррозионном поведении вышеуказанных сплавов. Но в литературе

отсутствуют данные о физико-химических свойствах тройного алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, с литием, магнием и церием.

С учетом изложенного ставится задача синтезировать алюминиевый сплав $Al_5Fe_{10}Si$ с литием, магнием и церием, с использованием диаграмм состояния данных систем, провести исследование физико-химических свойств синтезированных сплавов и установить влияние состава, температуры и характера среды на них.

ГЛАВА II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al5Fe10Si, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ

2.1. Методика измерения теплоемкости твёрдых тел в режиме охлаждения

В литературе существует много методов экспериментального изучения теплофизических свойств различных твёрдых тел, которые характеризуются изменением состояния веществ в зависимости от температуры. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, эталонного и исследуемого, по закону охлаждения Ньютон-Рихмана. Данным методом позволяет непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики твердого тела. Метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов позволяет с достоверной точностью определять температуры, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры [47-51].

При проведении расчетов термодинамических функции широко используются зависимости теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Для одноатомных (благородных) это правило не выполняется, т.к. их теплоемкости не зависят от температуры. Сложная зависимость $C_p^0 = f(T)$ наблюдается у твердого вещества. Впервые разработка теории теплоемкости твердого вещества предпринята А. Эйнштейном. В узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества атомы находятся в непрерывном колебательном движении. Согласно теории теплоемкости твердого вещества разработанной А. Эйнштейном, колебания атомов являются гармоническими. Дальнейшее

развитие квантовой теории теплоёмкости твердого вещества получило в работах Дебая и ряда других ученых. Дебай рассматривает твердое тело при низких температурах как непрерывную упругую среду, в которой в результате взаимодействия атомов, группы атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры в широких ее пределах не имеется простого математического соотношения. Для этого наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста-Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоемкость веществ более сложной структуры отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [49-51].

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности, теплоемкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала получение значений теплоемкости является как сложной, так и важной задачей науки и техники [51].

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ , рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (2.1)$$

где C_p^0 – удельная теплоёмкость вещества, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени $d\tau$ количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.2)$$

Если тела выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha (T - T_0) S. \quad (2.4)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.4) будет следующим

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.5)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры ($S_1=S_2$), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1=\alpha_2$ и выразаться уравнением:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.6)$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоёмкость $C_{p_1}^0$, скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, и другого образца $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать теплоёмкость неизвестного вещества $C_{p_2}^0$

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.7)$$

где: m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца, S_1 и S_2 - их площади поверхности, α_1 и α_2 – их коэффициенты теплоотдачи. При использовании формулы (2.7) можно допустить, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Сплавы алюминия с железом, кремнием и литием, магнием, церием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 850 – 900 °С с добавлением лигатуры алюминия с 10 мас.% Li, Mg и Ce к сплаву Al5Fe10Si. Контроль элементного состава сплавов проводилось в Центральном заводском лаборатории Алюминиевой компании ГУП «ТАЛКО», а также взвешиванием шихты и полученных сплавов. Образцы сплавов имели размер длиной 30 мм и диаметром 16 мм для исследования теплоемкости. Теплоемкость сплава Al5Fe10Si, легированного литием, магнием и церием измеряли в режиме «охлаждения».

Изменение теплоемкости проводилось по методике описанным в работах [49-52]. Схема установки для измерения теплоемкости приставлена на рисунке 2.1.

Включая электропечь через автотрансформатор, установив нужную температуру с помощью терморегулятора, отмечаем по показаниям цифрового многоканального термометра значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталона в электропечь и нагреваем до нужной температуры. При этом контролируем температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере. Затем измеряемый образец и эталона одновременнодвигаем из электропечи и фиксируем уменьшение температуры.

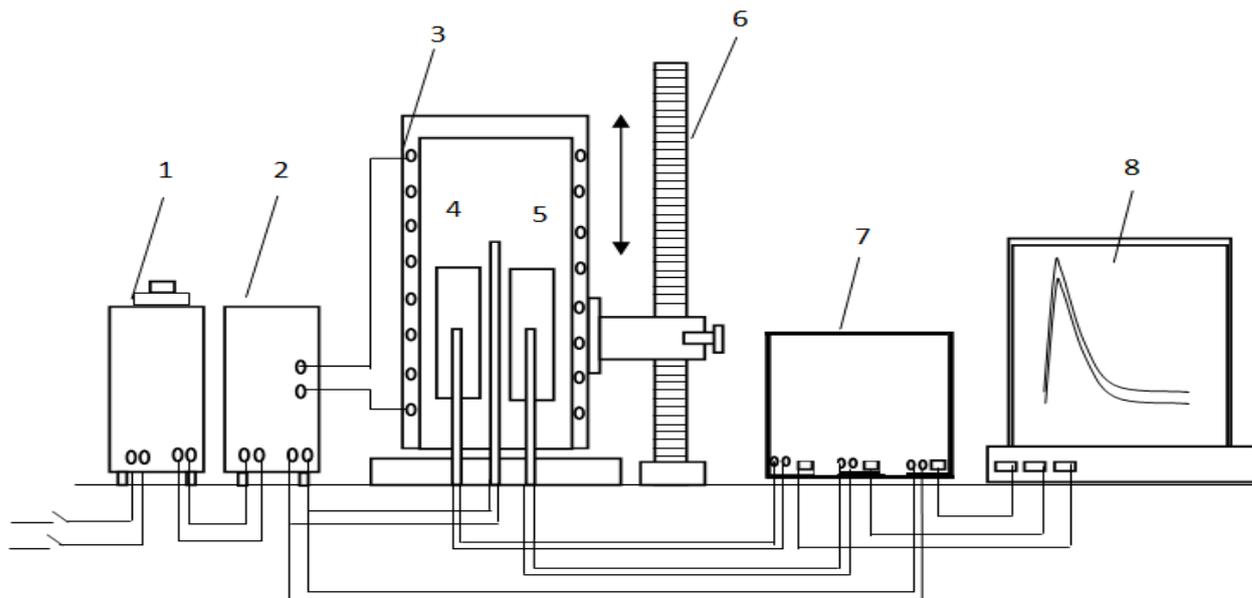


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрасформатор; 2-терморегулятор; 3-электродпечь; 4-образец; 5-эталон; 6-стойка электродпечи; 7-многоканальный цифровой термометр; 8-регистрирующий компьютер [52]

Обработка результатов измерения показали значение коэффициента корреляции $R^2_{\text{корр.}}=1,0\div 0,95$, подтверждая, правилось выбора аппроксимирующей функции. Погрешность измерение теплоемкости не превышало 4%.

2.2. Влиянии лития на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава Al5Fe10Si [53-55]

В данном разделе представлены результаты определения теплоемкость и изменений термодинамических функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава Al5Fe10Si с литием по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из меди с использованием скорости охлаждения образцов.

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения эталонного образца и образцов из сплава Al5Fe10Si представлены на рисунке 2.2 и описываются уравнением вида:

$$T = a e^{-b\tau} + p e^{-k\tau} \quad (2.8)$$

Дифференцируя уравнения (2.8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$dT / d\tau = a b e^{-b\tau} - p k e^{-k\tau} \quad (2.9)$$

По уравнению (2.9) нами рассчитана скорость охлаждения образцов из сплавов системы Pb-Cu, которые графически представлены на рисунке 2.2. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов по уравнению (2.9) приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнений (2.4) для образцов и сплава Al5Fe10Si с литием и эталона (Cu марки M00)

Содержание лития в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Al5Fe10Si (1)	488.56	6.64	309.43	5.30	3.25	1.67
(1)+0.05	485.34	6.64	310.79	5.27	3.22	1.64
(1)+0.1	485.34	6.64	310.69	5.27	3.22	1.64
(1)+0.5	485.34	6.64	310.89	5.27	3.22	1.64
(1)+1.0	485.34	6.64	309.99	5.28	3.22	1.64
Эталон (Cu марки M00)	481.33	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

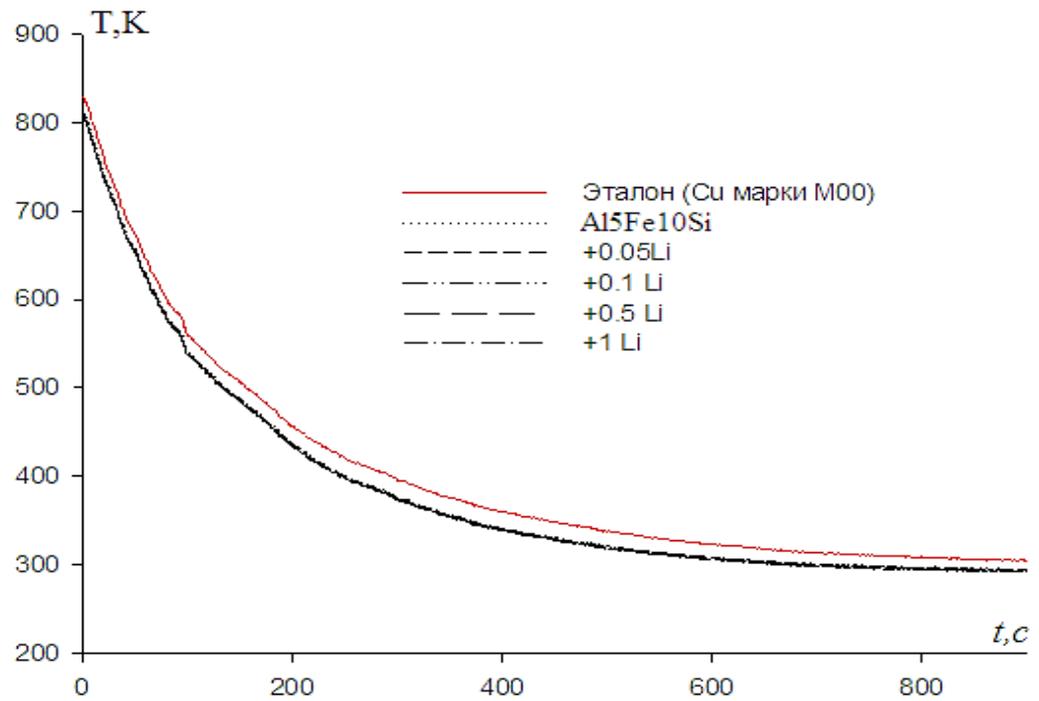


Рисунок 2.2 – Зависимость температуры образцов от времени охлаждения (t) для образцов из сплава $Al5Fe10Si$ с литием и эталона (Cu марки М00) .

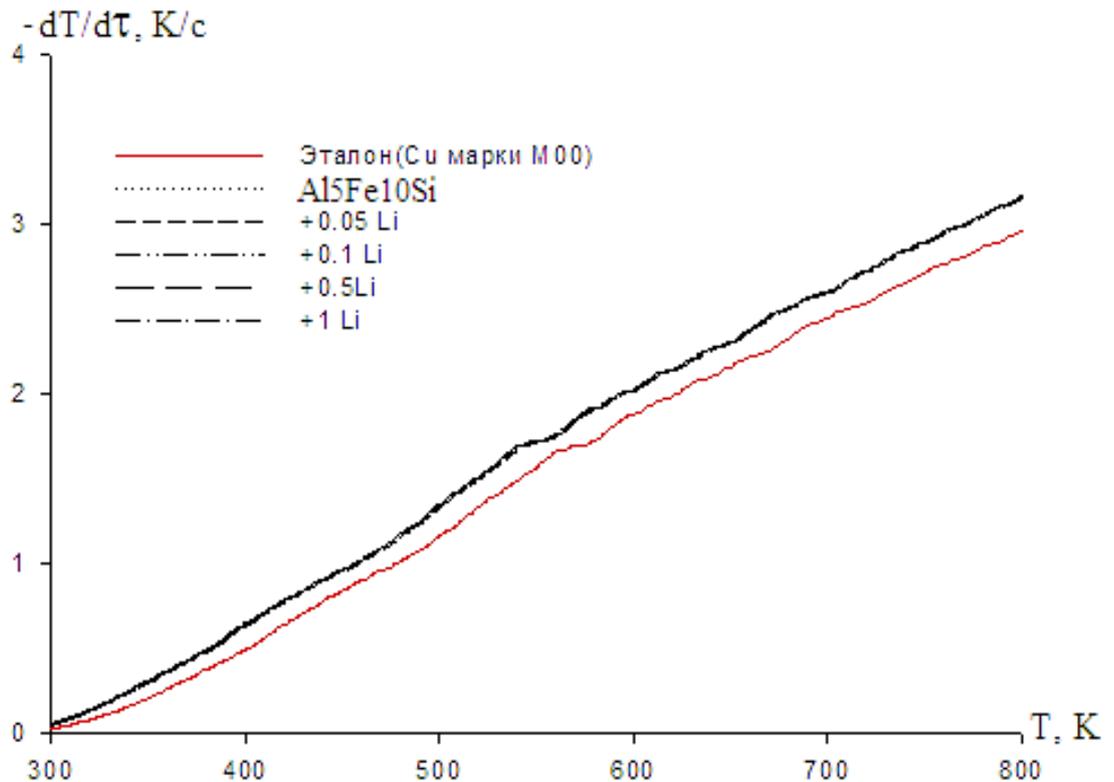


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов и сплава $Al5Fe10Si$ с литием и эталона (Cu марки М00)

В таблице 2.2 представлены значения коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов из сплава Al5Fe10Si с литием согласно уравнению

$$C^0_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.10)$$

Результаты расчёта температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.4. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость сплава Al5Fe10Si с литием растёт, а от содержания лития уменьшается.

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов a , b , c , d уравнений (2.10) для сплава Al5Fe10Si с литием и эталона (Cu марки M00)

Содержание лития в сплаве, мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^3$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^6$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2
Al5Fe10Si (1)	-4049,32	29,52	-5,33	3,13	0,9925
(1)+0.05	-3987,08	29,80	-5,38	3,16	0,9984
(1)+0.1	-3854,02	29,81	-5,38	3,16	0,9910
(1)+0.5	-3853,95	29,79	-5,37	3,15	0,9963
(1)+1.0	-3804,72	29,73	-5,37	3,16	0,9954
Эталон (Cu марки M00)	324,454	0,2751	-0,0287	0,0142	1,0000

Таблица 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Al5Fe10Si с литием и эталона (Cu марки M00)

Содержание лития в сплаве Al5Fe10Si мас.%	Т.К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Al5Fe10Si	848,80	1225,90	1288,20	1223,50	1219,60	1464,30	72,51
+ 0.05	852,68	1235,88	1301,48	1239,08	1238,28	1488,68	72,57
+ 0.1	854,54	1238,37	1304,6	1242,83	1242,66	1493,69	71,71
+ 0.5	856,87	1242,66	1310,45	1249,24	1248,03	1495,82	70,90
+ 1.0	862,22	1246,32	1314,82	1257,32	1263,42	1522,72	68,85
Рост c_p^0 , %	1,89	3,73	4,49	4,84	4,71	4,10	
Эталон (Cu марки M00)	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55	12,61

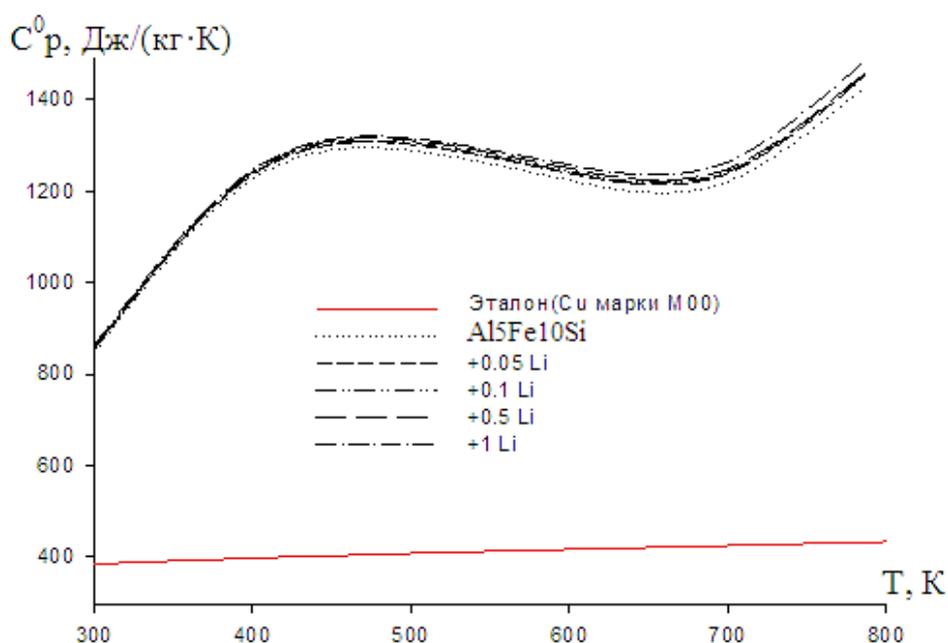


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Al5Fe10Si с литием и эталона (Cu марки M00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава с хромом были использованы следующие интегралы от их значений удельной теплоемкости:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (2.11)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (2.12)$$

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(298.15)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298.15)] \quad (2.13)$$

Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для сплава Al5Fe10Si, с литием представлен на рисунке 2.5.

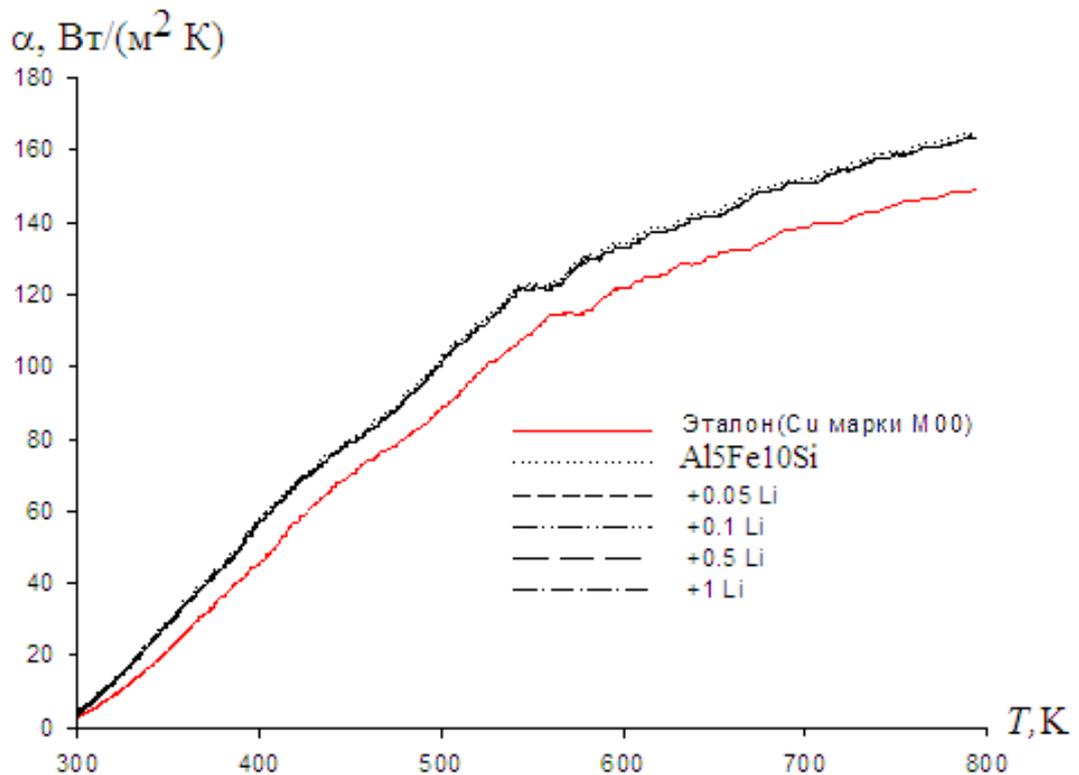


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава Al5Fe10Si, модифицированного литием и эталона (Cu марки M00)

Результаты расчёта изменений энтальпия, энтропия и энергия Гиббса в зависимости от температуры для алюминиевого сплава Al5Fe10Si, с литием и эталона (Cu марки M00) через 100 К представлены на рисунках 2.6 и в таблице 2.4. и эталона (Cu марки M00)

Таблица 2.4 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергия Гиббса для алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием и эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание лития в сплаве, мас.%					Рост, %
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0	
$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов							
300	0.711	1,57	1,56	1,57	1,57	1,58	0,63
400	39.867	109,64	109,43	109,65	109,98	110,43	0,72
500	80.166	238,39	238,15	238,65	239,50	240,32	0,80
600	121.419	365,72	365,46	366,30	367,77	369,19	0,94
700	163.519	488,32	488,02	489,27	491,34	493,91	1,14
800	206.446	621,66	621,49	623,21	625,68	630,31	1,39
$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ для сплавов							
300	0,0023	0,0052	0,0052	0,0051	0,0052	0,0052	0,52
400	0,114	0,313	0,312	0,313	0,314	0,315	0,63
500	0,204	0,600	0,599	0,601	0,603	0,605	0,83
600	0,280	0,832	0,832	0,834	0,837	0,840	0,96
700	0,344	1,021	1,021	1,023	1,027	1,032	1,07
800	0,402	1,199	1,198	1,202	1,206	1,214	1,25
$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов							
300	-0,0022	-0,0048	-0,0048	-0,0048	-0,0048	-0,0049	-2,08
400	-6,10	-15,77	-15,72	-15,76	-15,80	-15,88	-0,69
500	-22,24	-61,89	-61,78	-61,90	-62,10	-62,35	-0,74
600	-46,58	-134,02	-133,83	-134,12	-134,58	-135,09	-0,79
700	-77,90	-227,00	-226,74	-227,25	-228,08	-228,99	-0,87
800	-115,31	-338,01	-337,67	-338,46	-339,74	-341,27	-0,96

* $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

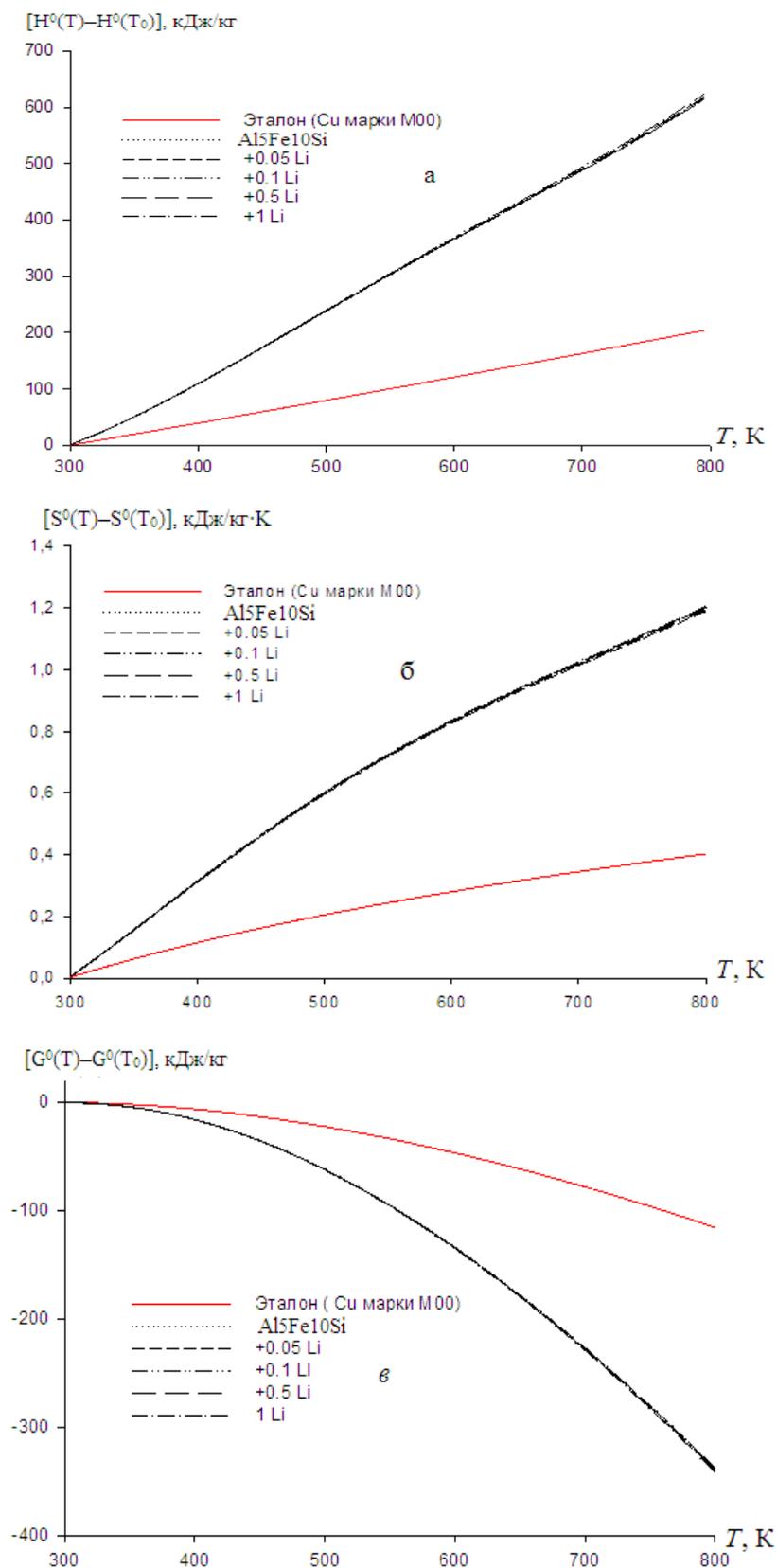


Рисунок 2.6 – График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) сплава Al₅Fe₁₀Si с литием и эталона (Cu марки M00)

Полученные полиномы зависимости теплоёмкости и изменений энтальпия, энтропия и энергия Гиббса от температуры для алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с литием, которые с коэффициентов корреляции $R^2_{корр.}=1,0\div 0,95$ описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры и концентрации лития в сплаве $Al_5Fe_{10}Si$ удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, а значения энергия Гиббса уменьшается.

2.3. Влияние магния на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава $Al_5Fe_{10}Si$ [69-71]

Данные о термодинамических свойствах сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного магнием от температуры в литературе не представлены. Результаты исследования процесса охлаждения сплавов приведены на рисунке 2.7,

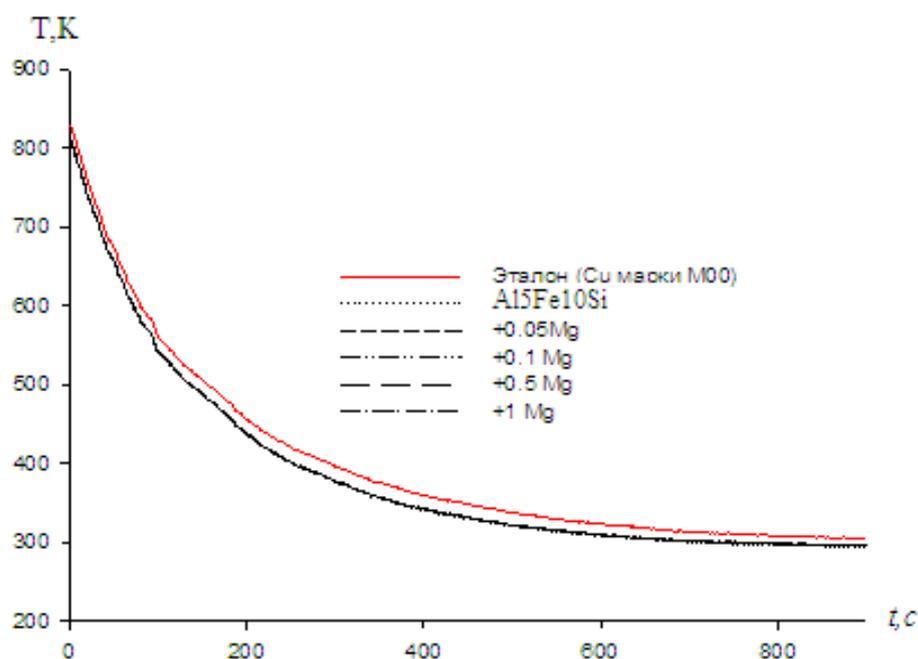


Рисунок 2.7 – График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для образцов из сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного магнием и эталона (Cu марки M00) .

В таблице 2.5 представлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов. Температурная зависимость скорости охлаждения из сплава Al5Fe10Si, и эталона (Cu марки M00) приведены на рисунок 2.8.

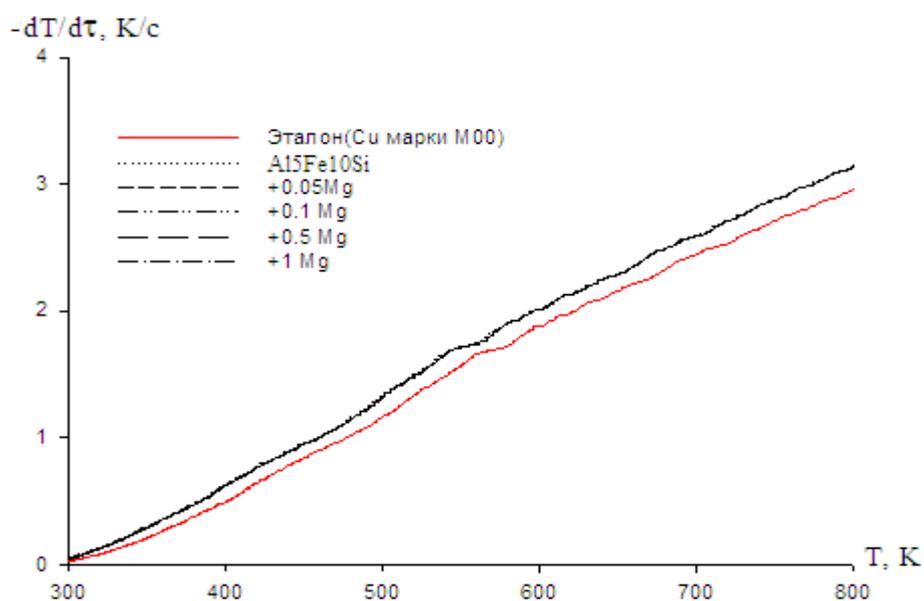


Рисунок 2.8– Температурная зависимость скорости охлаждения и образцов сплава Al5Fe10Si модифицированного магнием и эталона (Cu марки M00).

Таблица 2.5 – Значения коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнений (2.9) для образцов и сплава Al5Fe10Si с магнием и эталона (Cu марки M00)

Содержание магния в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Al5Fe10Si (1)	488.56	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
(1)+0.05Mg	485.34	6.64	309.39	5.29	3.22	1.64
(1)+0.1 Mg	485.35	6.64	310.69	5.27	3.22	1.64
(1)+0.5 Mg	485.35	6.64	310.79	5.27	3.22	1.64
(1)+1.0 Mg	485.35	6.64	311.39	5.26	3.22	1.64
Эталон (Cu марки M00)	481.33	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

В таблице 2.6, согласно уравнению (2.10) представлены значения коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов из Al5Fe10Si.

Таблица 2.6 – Значения коэффициентов a , b , c , d уравнений (2.6) для сплава Al5Fe10Si с магнием и эталона (Cu марки M00)

Содержание магния в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-8}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2
Al5Fe10Si (1)	-4049,32	29,52	-5,33	3,13	0,9925
(1)+0.05	-3987,08	29,80	-5,38	3,16	0,9984
(1)+0.1	-3854,02	29,81	-5,38	3,16	0,9910
(1)+0.5	-3853,95	29,79	-5,37	3,15	0,9963
(1)+1.0	-3804,72	29,73	-5,37	3,16	0,9954
Эталон (Cu марки M00)	324,454	0,2751	-0,0287	0,0142	1,0000

Таблица 2.7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием и эталона (Cu марки M00)

Содержание магния в сплаве Al5Fe10Si мас. %	Т.К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Al5Fe10Si	848,80	1225,90	1288,20	1223,50	1219,60	1464,30	72,51
+ 0.05	848,87	1229,85	1296,03	1235,21	1235,19	1483,77	74,79
+ 0.1	849,89	1232,02	1299,41	1239,77	1240,93	1490,69	75,39
+ 0.5	850,87	1234,18	1302,69	1244,20	1246,51	1497,42	75,98
+ 1.0	851,01	1238,01	1310,31	1255,61	1261,71	1516,41	78,18
Рост c_p^0 , %	0,26	0,98	1,79	2,62	3,45	3,55	
Эталон (Cu марки M00)	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55	12,61

В таблице 2.7 и на рисунке 2.9 приведены температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава Al5Fe10Si с различным количеством магнием.

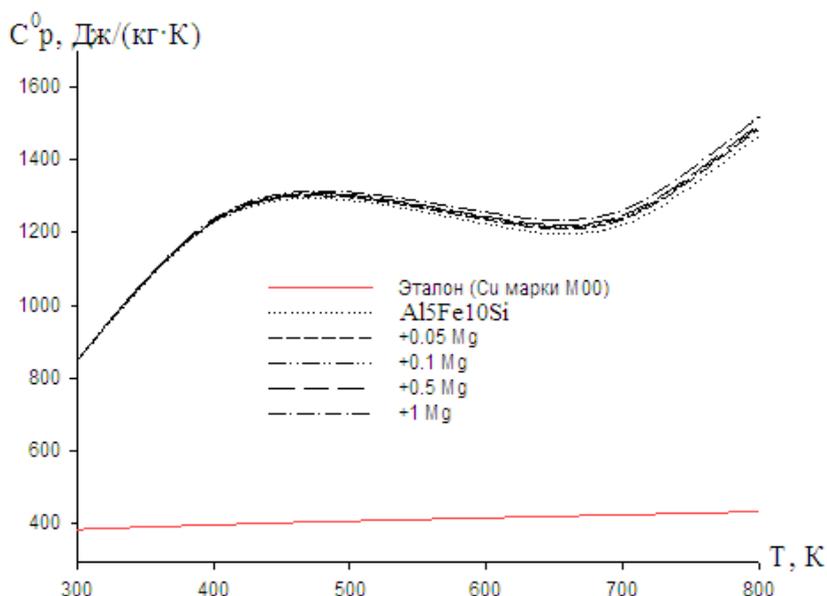


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием и эталона (Cu марки M00)

Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для сплава Al5Fe10Si, с магнием представлен на рисунке 2.10.

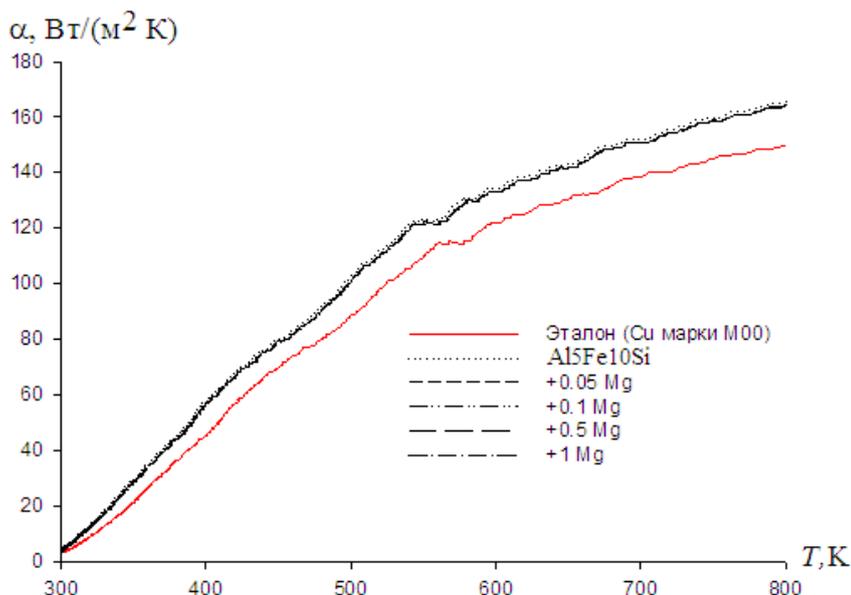


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием и эталона (Cu марки M00)

Данные таблицы 2.7 показывают, что с ростом температуры и содержание магния в Al5Fe10Si теплоёмкость сплавов растёт.

В таблице 2.8 и на рисунке 2.11 приведены температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Al5Fe10Si, с магнием и эталона (Cu марки M00) рассчитанные по уравнениям (2.11), (2.12) и (2.13).

Таблица 2.8 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием

T, К	Эталон (Cu марки M00)	Содержание магния в сплаве, мас.%				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$						
300	0.711	1,574	1,560	1,561	1,563	1,563
400	39.867	109,64	108,90	109,06	109,22	109,41
500	80.166	238,39	237,03	237,47	237,90	238,67
600	121.419	365,72	363,87	364,71	365,52	367,24
700	163.519	488,32	486,10	487,45	488,77	491,82
800	206.446	621,66	619,19	621,18	623,11	627,87
$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К) для сплавов}$						
300	0,0023	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052
400	0,114	0,313	0,311	0,311	0,312	0,312
500	0,204	0,600	0,597	0,598	0,599	0,600
600	0,280	0,832	0,828	0,830	0,832	0,835
700	0,344	1,021	1,016	1,019	1,022	1,027
800	0,402	1,199	1,194	1,197	1,201	1,208
$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$						
300	-0,0022	-0,0048	-0,0048	-0,0048	-0,0048	-0,0048
400	-6,10	-15,77	-15,65	-15,67	-15,69	-15,71
500	-22,24	-61,89	-61,48	-61,58	-61,67	-61,80
600	-46,58	-134,02	-133,21	-133,45	-133,68	-134,07
700	-77,90	-227,00	-225,72	-226,18	-226,63	-228,99
800	-115,31	-338,01	-336,21	-336,97	-337,70	-339,22

* $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

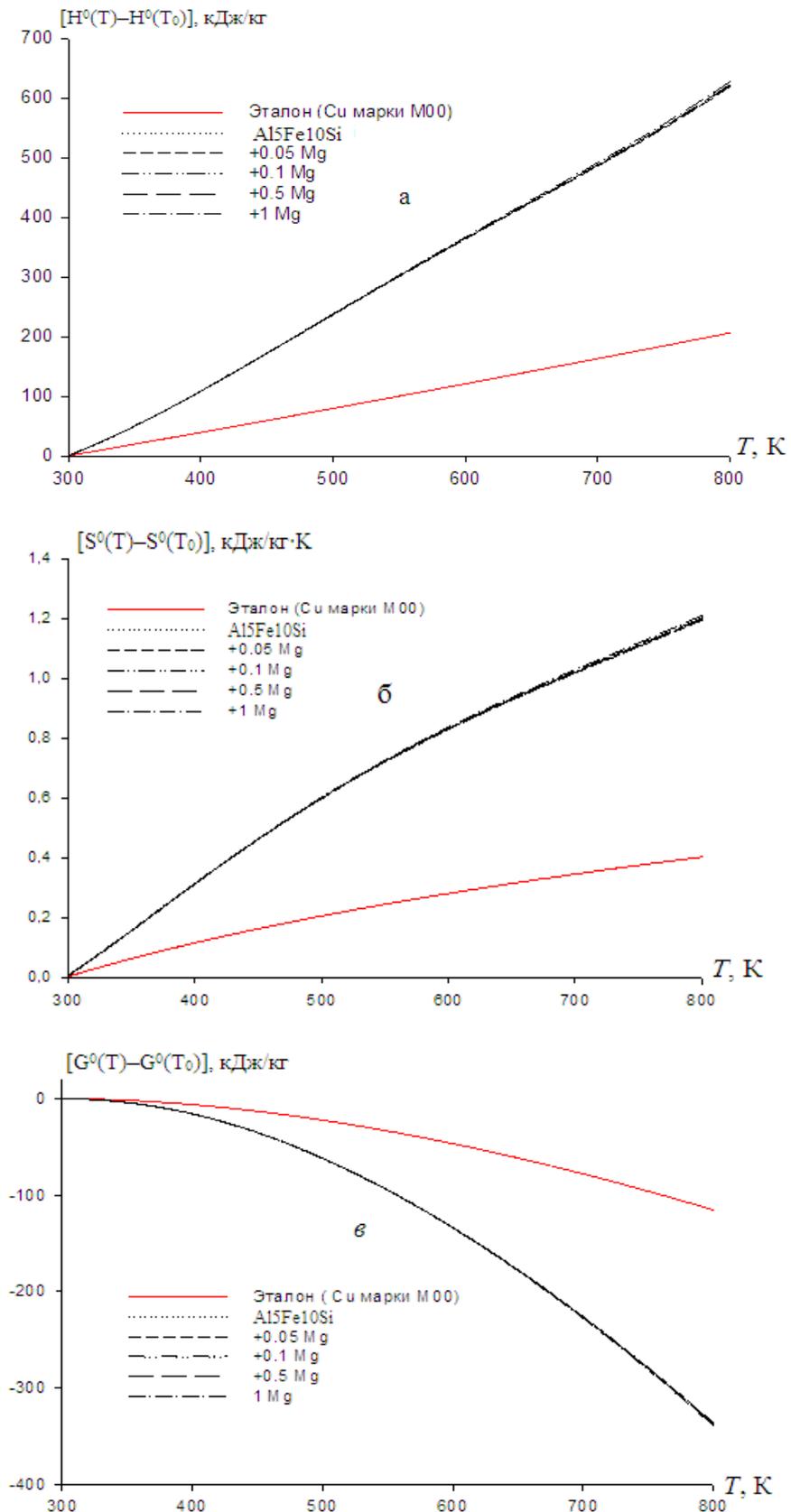


Рисунок 2.11 – График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) сплава Al₅Fe₁₀Si с магнием и эталона (Cu марки M00)

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием. Коэффициент корреляции составляет $R^2_{\text{корр}} = 1,0000 \div 0,9747$. С увеличением температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава Al5Fe10Si, с магнием увеличиваются, а значения величины энергии Гиббса уменьшается. Добавки магния повышает теплоемкость, энтальпия и энтропия исходного сплава Al5Fe10Si и уменьшает значение энергии Гиббса.

2.4. Теплоемкость и изменений термодинамических функций сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием

В данном разделе представлены результаты определения теплоемкость и изменений термодинамических функций исследуемых сплавов. Процесс охлаждения наблюдается для всех сплавов почти одинаково и следовательно идентично уменьшается (рисунок 2.14). На термограммах не обнаружены термические остановки связанные с фазовым переходом или превращением. Кривые скорости охлаждения сплавов от температуры представлены на рисунке 2.12. и уравнением вида (2.8).

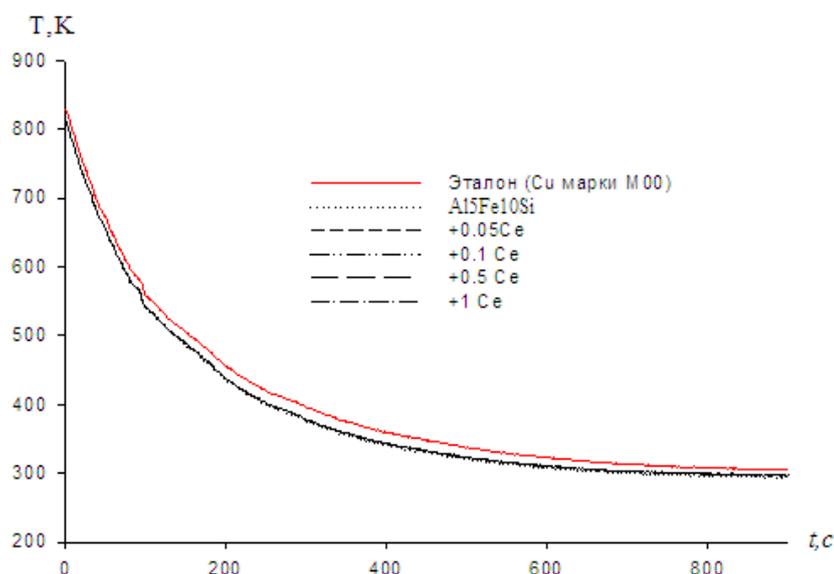


Рисунок 2.12 – График зависимость температуры образцов от времени охлаждения (τ) для сплава Al5Fe10Si модифицированного церием и эталона (Cu марки М00).

С помощью уравнения (2.9) были рассчитаны скорости охлаждения образцов, кривые зависимости от температуры которых представлены на рисунок 2.13. В таблице 2.9 для исследованных сплавов представлены значения коэффициентов a , b , p, k , ab , pk . Уравнения (2.9).

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнений (2.6) для образцов и сплава Al5Fe10Si с церием и эталона (Cu марки M00)

Содержание Ce в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Al5Fe10Si (1)	488.56	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
(1)+0.05	485.35	6.64	312.18	5.24	3.22	1.64
(1)+0.1	485.33	6.64	312.28	5.24	3.22	1.64
(1)+0.5	485.35	6.64	312.01	5.25	3.22	1.64
(1)+1.0	485.35	6.64	311.89	5.25	3.22	1.64
Эталон (Cu марки M00)	481.33	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

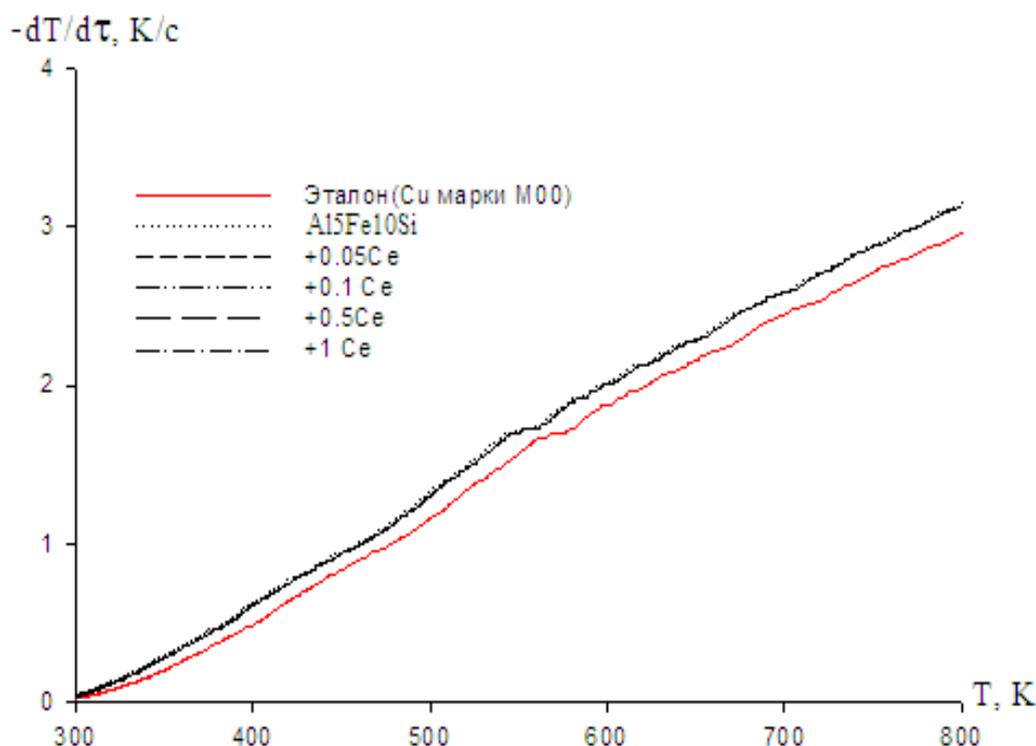


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость скорости охлаждения сплава Al5Fe10Si модифицированного церием и эталона (Cu марки M00).

Обработывая полученные результаты эксперимента по формуле (2.9) с помощью программы Sigma Plot, установили значения коэффициентов уравнения (10), описывающей температурную зависимость теплоёмкости сплавов (табл.2.10).

Используя скорость охлаждения образцов и теплоёмкость эталонного образца, была определена удельная теплоёмкость сплава Al5Fe10Si, с церием, в интервале температур 300-800К (таблица 2.11, рисунок 2.14).

Таблица 2.10 – Значения коэффициентов a , b , c , d уравнений (2.10) для сплава Al5Fe10Si со церием и эталона (Cu марки M00)

Содержание Ce в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-8}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2
Al5Fe10Si (1)	-4049,32	29,52	-5,33	3,13	0,9925
(1)+0.05%	-4110,17	29,72	-5,35	3,13	0,9984
(1)+0.1%	-4110,15	29,71	-5,35	3,13	0,9910
(1)+0.5%	-4093,58	29,63	-5,34	3,13	0,9963
(1)+1.0%	-4093,62	29,64	-5,34	3,13	0,9954
Эталон (Cu марки M00)	324,454	0,2751	-0,0287	0,0142	1,0000

Таблица 2.11 – Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Al5Fe10Si со церием и эталона (Cu марки M00)

Содержание церий в сплаве Al5Fe10Si мас. %	Т.К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Al5Fe10Si	848,80	1225,90	1288,20	1223,50	1219,60	1464,30	72,51
+ 0.05	836,08	1221,23	1287,58	1222,93	1215,08	1451,83	73,64
+ 0.1	834,09	1218,57	1284,25	1218,93	1210,41	1446,49	73,42
+ 0.5	825,51	1205,61	1268,91	1203,21	1196,31	1436,01	73,95
+ 1.0	825,48	1205,58	1268,88	1203,18	1196,28	1435,98	73,95
Рост c_p^0 , %	-2,82	-1,68	-1,52	-1,68	-1,94	-1,97	
Эталон (Cu марки M00)	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55	12,61

Для определения температурной зависимости изменения термодинамических функций сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с церием применялись интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям (2.11)-(2.13).

Результаты вычислений изменения термодинамических функций вышеуказанных сплавов представлены в таблице 2.12 и на рисунки 2.16

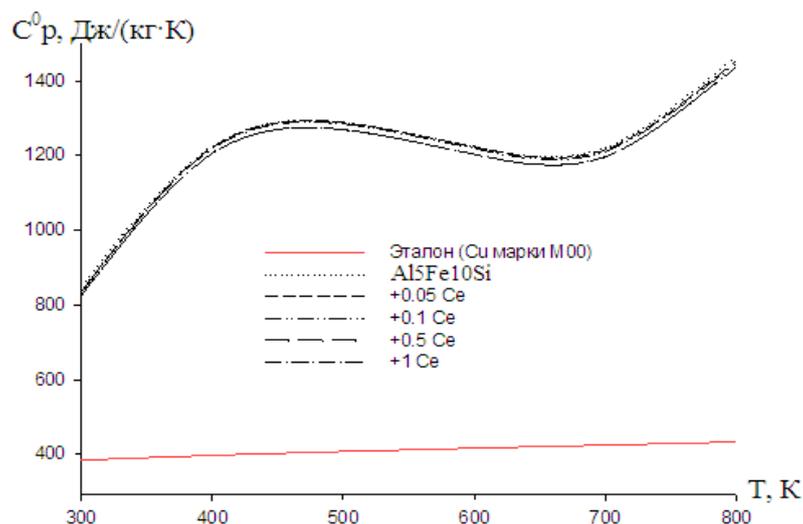


Рисунок 2.14 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного церием и эталона (Cu марки M00) коэффициента теплоотдачи характеризуется ростом от температуры и снижением от содержания церия (рисунок 2.15).

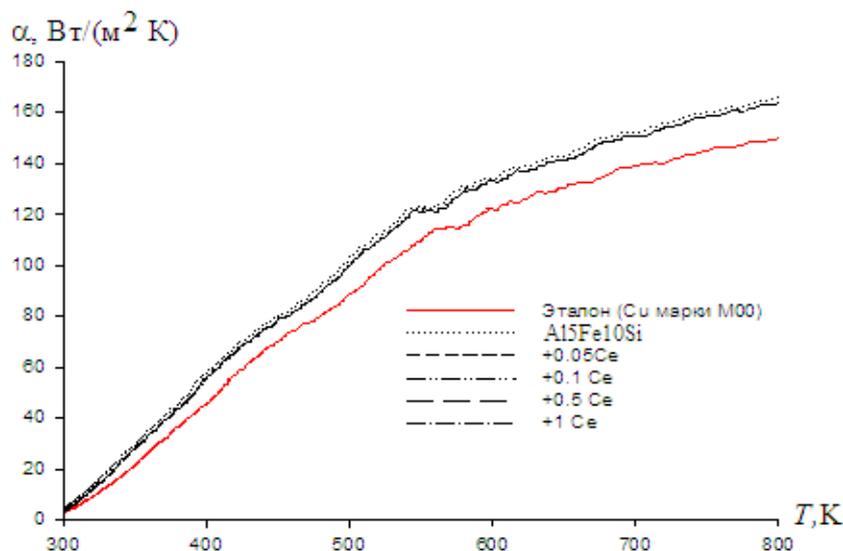


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного церием и эталона (Cu марки M00)

Таблица 2.12 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием

T, К	Эталон (Cu марки МОО)	Содержание церия в сплаве, мас.%					Рост, %
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0	
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$							
300	0.711	1,574	1,536	1,532	1,516	1,511	3,82
400	39.867	109,64	107,84	107,60	106,49	106,42	2,95
500	80.166	238,39	235,15	234,62	232,07	232,07	2,72
600	121.419	365,72	360,99	360,08	355,97	355,96	2,74
700	163.519	488,32	481,63	480,29	474,68	474,66	2,87
800	206.446	621,66	612,15	610,32	603,46	603,44	3,01
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K) для сплавов}$							
300	0,0023	0,0052	0,0051	0,0051	0,0050	0,0047	3,97
400	0,114	0,313	0,308	0,307	0,304	0,300	2,65
500	0,204	0,600	0,592	0,590	0,584	0,580	2,69
600	0,280	0,832	0,821	0,819	0,810	0,805	2,76
700	0,344	1,021	1,077	1,005	0,993	0,990	2,81
800	0,402	1,199	1,181	1,178	1,165	1,158	2,91
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$							
300	-0,0022	-0,0048	-0,0047	-0,0047	-0,0046	-0,0040	-3,34
400	-6,10	-15,77	-15,47	-15,44	-15,28	-15,22	-3,20
500	-22,24	-61,89	-60,90	-60,77	-60,13	-60,06	-2,92
600	-46,58	-134,02	-132,05	-131,74	-130,33	-130,27	-2,83
700	-46,58	-227,00	-223,77	-223,24	-220,78	-220,71	-2,82
800	-115,31	-338,01	-333,18	-332,34	-328,64	-328,55	-2,85

* $T_0 = 298,15 \text{ К.}$

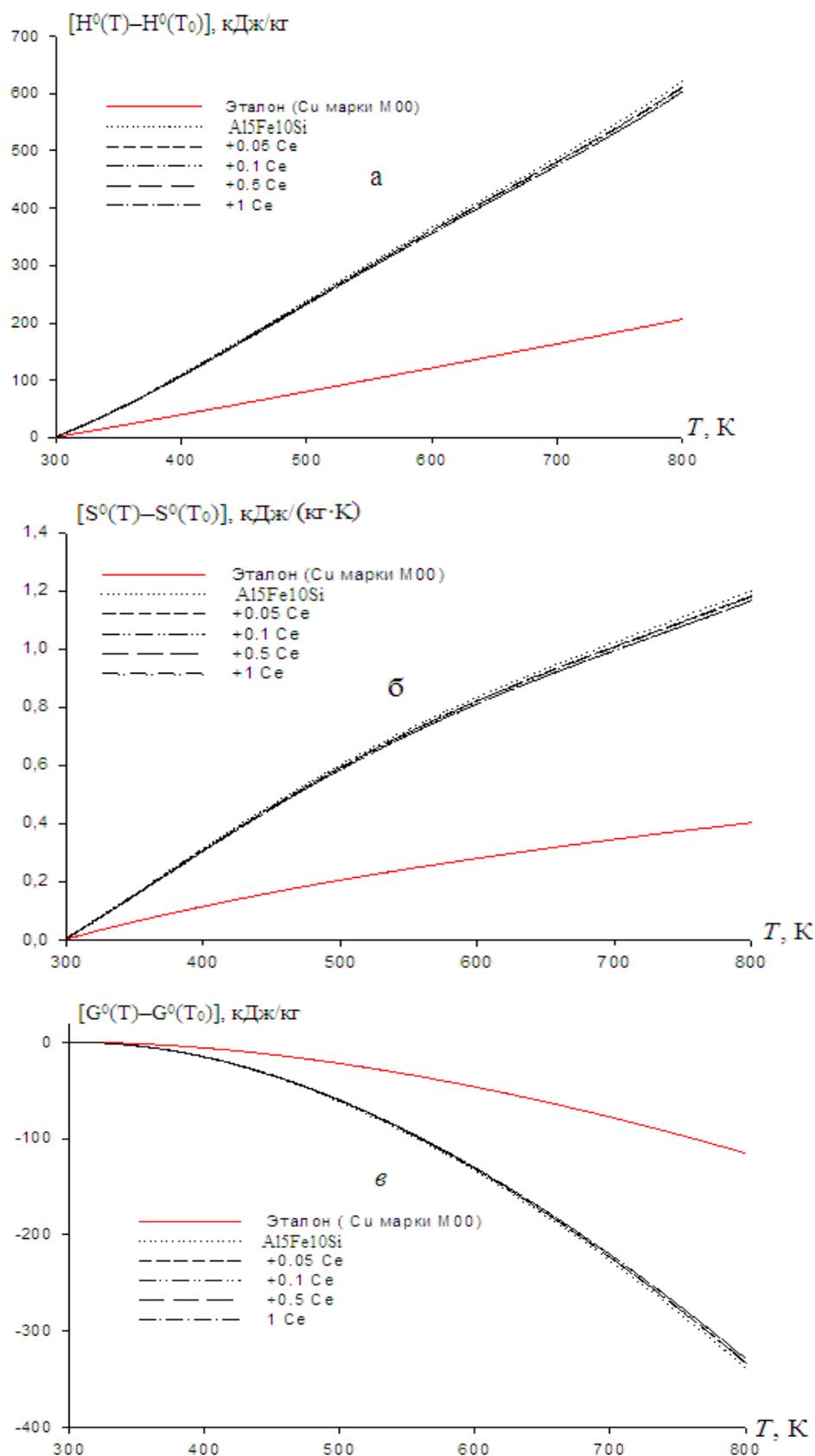


Рисунок 2.16 – График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) сплава Al₅Fe₁₀Si с церием и эталона (Cu марки М00)

Данная зависимость позволяет сделать вывод о строении молекул их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идёт теплота, поэтому теплоемкость растёт.

Таким образом, рост теплоемкости исследованных сплавов от температуры объясняется вышеуказанным фактором. Уменьшение теплоемкости сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного церием можно объяснить степенью модифицированного действием в исходном сплаве, структурными изменениями в результате легирования и их влиянием на колебательные процессы происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

2.5. Заключение к главе 2 [53-55, 69-71]

Теплофизические и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющим закономерности поведения данных сплавов при различных внешних условиях как для алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$ модифицированного литием, магнием и церием, так и для более сложных по составу сплавов. Ниже приводятся сравнительные для Li, Mg и Ce значения теплоемкости и изменений термодинамических функции сплава $Al_5Fe_{10}Si$.

Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$ модифицированного литием, магнием и церием, обобщены в таблицах 2.13- 2.14 для сплава, содержащего 1.0 мас.% четвертого компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 2.13) и при переходе от сплавов с литием к сплавам с магнием и церием теплоемкость незначительно уменьшается.

Таблица 2.13 – Зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава Al5Fe10Si с 1.0 мас.%, с литием, магнием и церием

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	Т, К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Al5Fe10Si (1)	848,80	1225,90	1288,20	1223,50	1219,60	1464,30	72,51
(1)+ 1.0%Li	862,22	1246,32	1314,82	1257,32	1263,42	1522,72	68,85
(1)+1.0%Mg	851,01	1238,01	1310,31	1255,61	1261,71	1516,41	78,18
(1)+1.0%Ce	825,48	1205,58	1268,88	1203,18	1196,28	1435,98	73,95

Таблица 2.14 – Температурная зависимость изменений термодинамической функции для сплава Al5Fe10Si с Li, Mg и Ce

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
АЖ5К10(1)	1.574	109.648	238.393	365.720	488.320	621.661
(1)+1.0%Li	1,5846	110,431	240,328	369,195	493,912	630,3197
(1)+1.0%Mg	1,5637	109,415	238,672	367,244	491,821	627,8729
(1)+1.0%Ce	1,5167	106,492	232,072	355,968	474,668	603,4443
	$[S^0(T)-S^0(T_0)], \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$					
АЖ5К10(1)	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
(1)+1.0%Li	0,005	0,315	0,605	0,840	1,032	1,214
(1)+1.0%Mg	0,005	0,312	0,600	0,835	1,027	1,208
(1)+1.0%Ce	0.005	0.304	0.584	0.510	0.993	1.165
	$[G^0(T)-G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$					
АЖ5К10(1)	-0.005	-15.635	-61.352	-132.806	-224.857	-334.654
(1)+1.0%Li	-0,004	-15,880	-62,351	-135,092	-228,997	-341,277
(1)+1.0%Mg	-0,004	-15,715	-61,8086	-134,077	-227,476	-339,222
(1)+1.0%Ce	-0.004	-15.133	-60.133	-130.326	-220.774	- 328.633

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций сплавов с литием, магнием и церием. В целом характеристики теплофизических свойств и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов систем $Al_5Fe_{10}Si$ - литием (магнием и барием) показали их повышение с ростом температуры, а значения энергии Гиббса уменьшаются. При переходе от сплавов с литием к сплавам с церием энтальпия и энтропия сплавов уменьшается и значение энергии Гиббса увеличиваются.

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Al_5Fe_{10}Si$ С ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов

Термогравиметрический метод широко принимается для изучения скорости окисления. При исследовании кинетики окисления твердых и жидких металлов в работах [38, 73-75]. Он является незаменимым. Главное его преимущество это относительная простота прибора и возможность его использования при температурах (>773 К). Метод мало инертен и отличается невысокой чувствительностью к неравномерности температурного поля в зоне реакции. Процесс окисления сплавов изучают при различных значениях температуры. Именно этим методом можно получить достоверные и детальные результаты [76].

Кинетика процесса окисления, сплавов проводилось по методикам описаны в работах [77-84]. По растяжению пружины с использованием катетометра КМ-8 осуществляется фиксации изменения веса образца. При работе использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм и высотой 25-26 мм. Перед опытом тигли прокаливались до постоянного веса при 1000-1200 °С в окислительной среде.

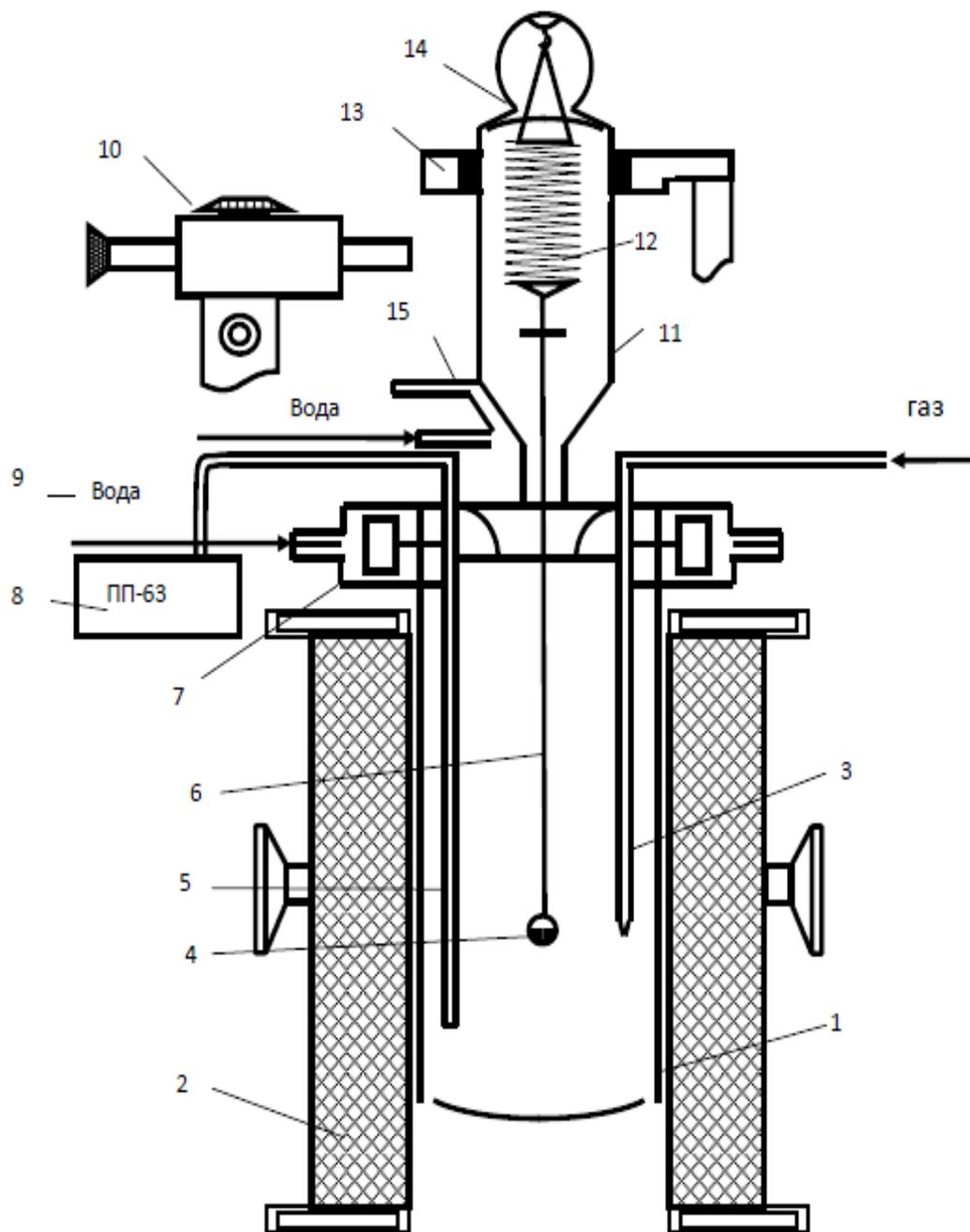


Рисунок 3.1 – Схема установки для изменения кинетики кривых окисления металлов и сплавов: печь Теммана (1), чехол из оксида алюминия (2), газ проводящая трубка (3), тигель (4), термопара (5), платиновая нить (6), водохлаждаемая крышка (7), потенциометр (8), трубка для подачи воды (9), катетометр (10), чехол из молибденового стекла (11), пружина из молибденовой проволоки (12), подставка (13), крышка (14), холодильник и трон (15)

С помощью термопара из платинородиевой проволоки измеряли температуру. Её горячий конец должен находиться на уровне поверхности сплава. Термопара должна находиться в чехле из оксида алюминия. Температура поддерживалась постоянной с точностью ± 2 °С и регистрировалась с помощью потенциометра ПП-63. Результаты исследуемую систему охлаждали, а тигель со сплавам взвешивали, затем определяли реакционную поверхность системы. С поверхности образца снимается оксидная плёнка. Плёнку изучали методом рентгенофазового анализа. В данном исследовании для определения погрешности эксперимента использовали значения констант скорости окисления по уравнение:

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

где: g-привес металла, S-поверхность, t-время.

Для расчета относительной ошибки эксперимента находили сумму относительных ошибок:

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

Для выражения по уравнению (3.2) каждое слагаемое рассматривается отдельно. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\Delta g / g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62 \% . \quad (3.3)$$

3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в твёрдом состоянии

Для определения скорости процесса твердых сплавов нами использован метод термогравиметрии [85-87]. Методика изучения кинетика окисления сплава Al5Fe10Si с литием, в твердом состоянии описано в разделе 3.1. Сплавы получали прямым сплавлением компонентов в печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ под давлением 0,5 мПа в атмосфере гелия. С точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг на аналитических весах АРВ-200 были взвешены шихты.

Изучено влияние добавок лития на окисление алюминиевого сплава Al5Fe10Si. Содержание лития в сплаве составляло 0.01-1.0 мас.%. Эксперименты проведены при температурах 773, 823 и 873 К в атмосфере воздуха. Результаты исследования обобщены в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунках 3.2- 3.7.

Таблица 3.1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в твердом состоянии

Содержание лития в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	1.42	178.0
	823	1.61	
	873	1.76	
0.01	773	2.13	143.9
	823	2.23	
	873	2.52	
0.05	773	2.43	133.1
	823	2.61	
	873	2.83	
0.1	773	2.68	126.5
	823	2.89	
	873	3.10	
0.5	773	2.87	115.2
	823	3.13	
	873	3.29	
1.0	773	3.11	106.4
	823	3.36	
	873	3.57	

Расчеты значений кажущейся энергии активации окисления сплавов показали, что модифицирование литием до 1,0 мас.% сплава Al5Fe10Si повышает скорость его окисления, при этом значение кажущейся энергии активации окисления уменьшается с 178,0 до 106,4 кДж/моль (таблица 3.1).

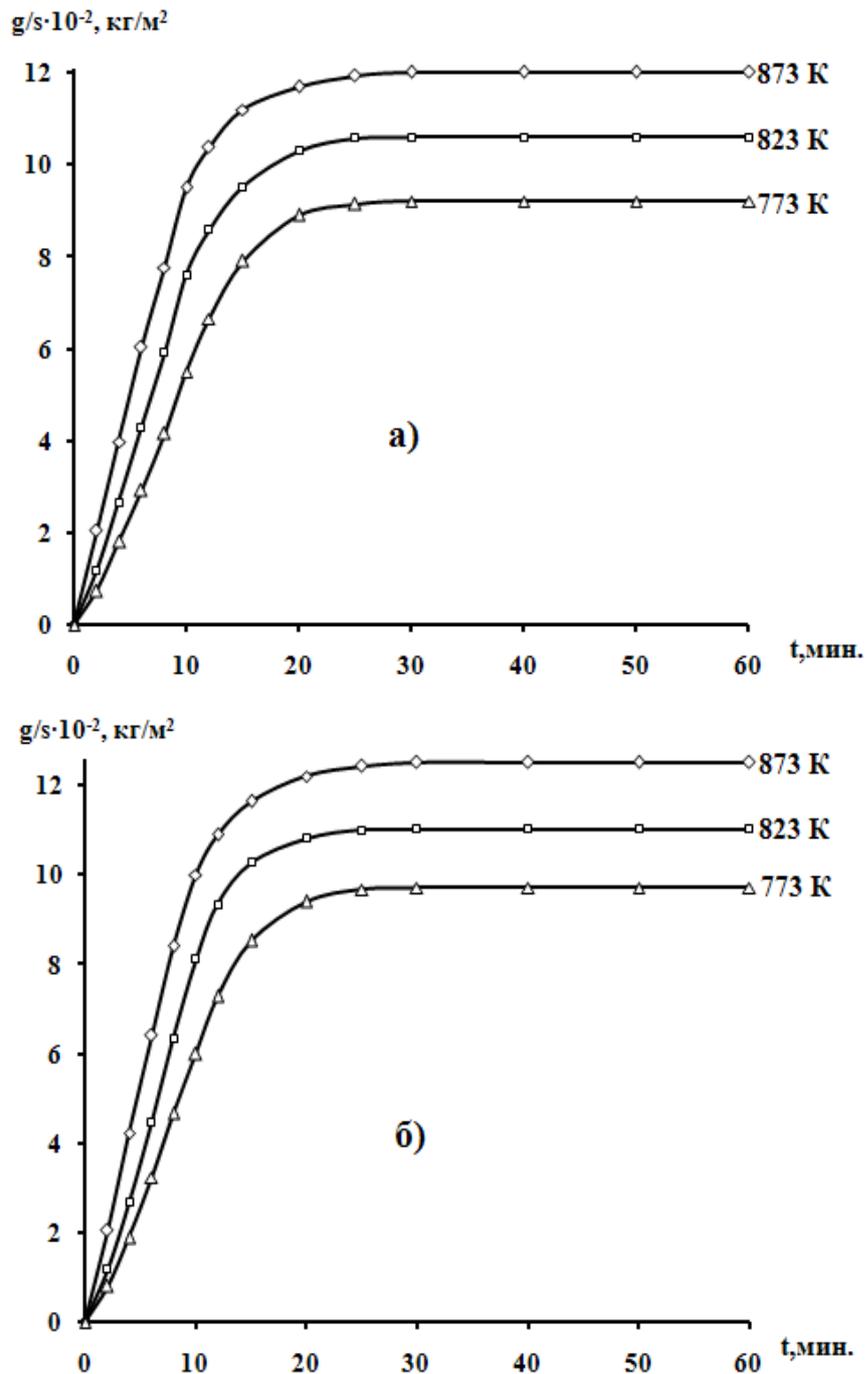


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si (а), с 0.01 мас.% литием (б), в твёрдом состоянии

Если сравнить скорости окисления сплавов при одинаковых температурных то можно увидеть, что у алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si содержащего 0.01-1.0 мас.% лития скорость окисления больше по сравнению с исходным сплавом.

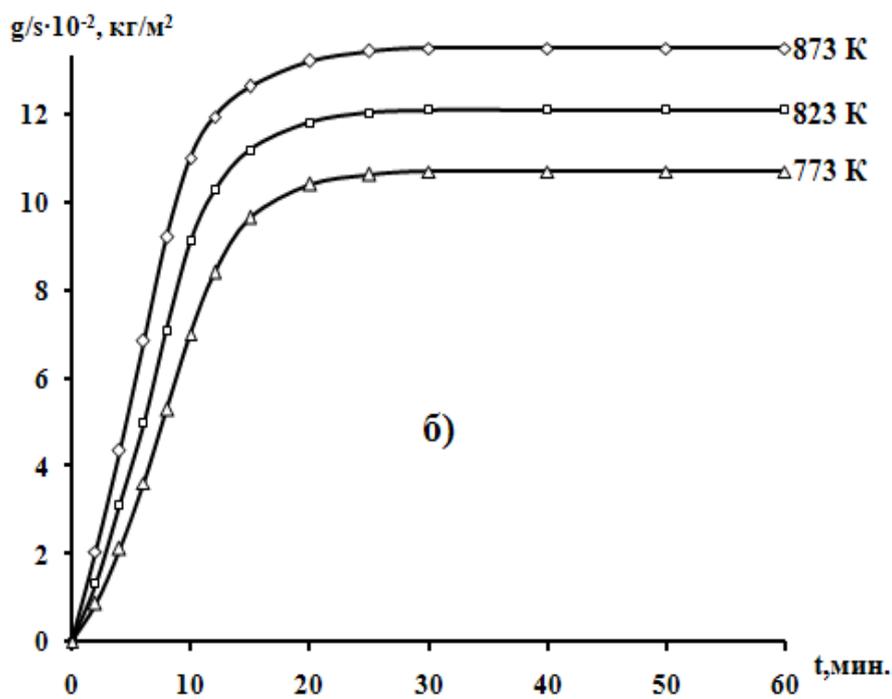
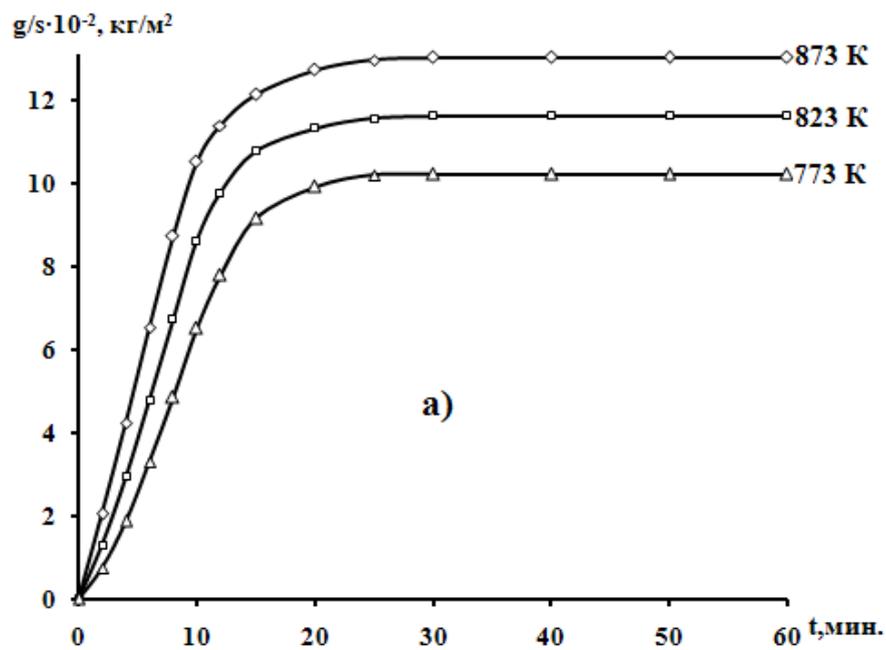


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si с литием, мас.% 0,05 (а), 0,1 (б), в твёрдом состоянии

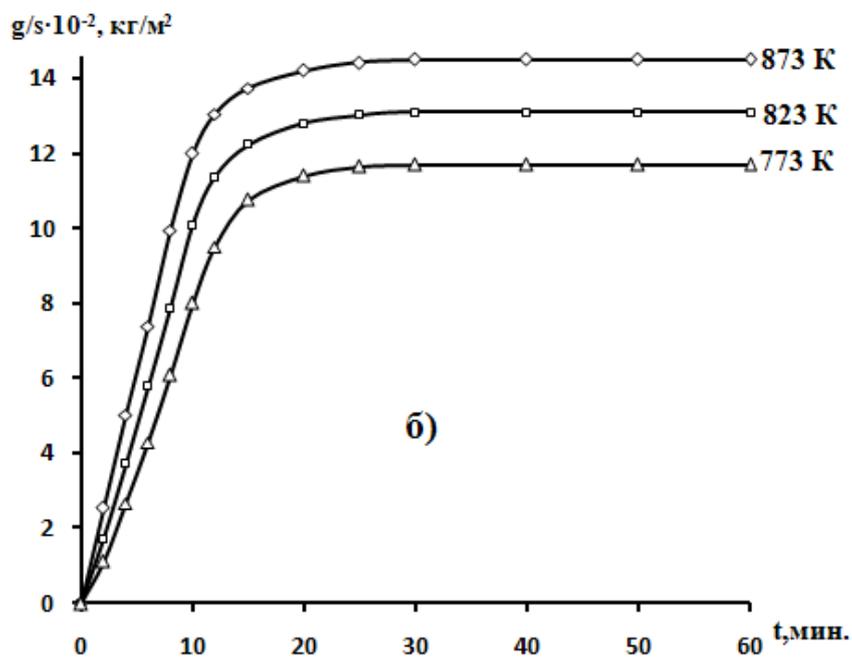
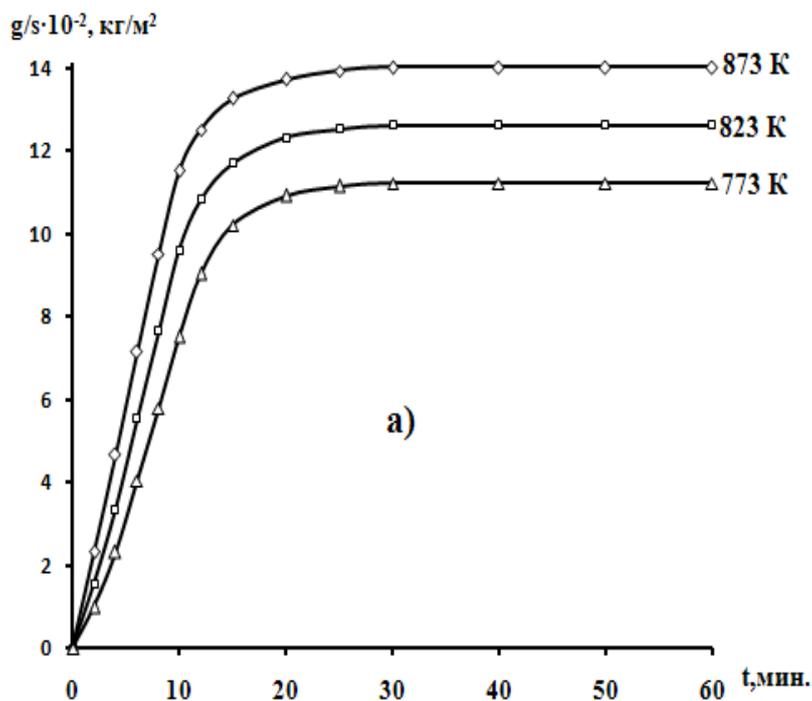


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, мас. %: 0,5 (а); 1,0 (б), в твёрдом состоянии

По уравнению $K = g/s \cdot \Delta t$ рассчитана скорость окисления сплавов по касательным проведенным от начала координат к кривым окисления. Для

алюминиевого сплава Al5Fe10Si, например с содержанием 1.0 % лития скорость окисления при температурах 773, 823, 873 К изменяется от $3,11 \cdot 10^{-4}$ до $3,57 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Численное значение величины энергии активации процесса окисления сплавов различного состава рассчитана нами по углу наклона зависимости $\lg K - 1/T$ (рис 3.9). Например, для сплава Al5Fe10Si с 1,0 мас.% литием она равна 106.4 кДж/моль (таблица 3.1).

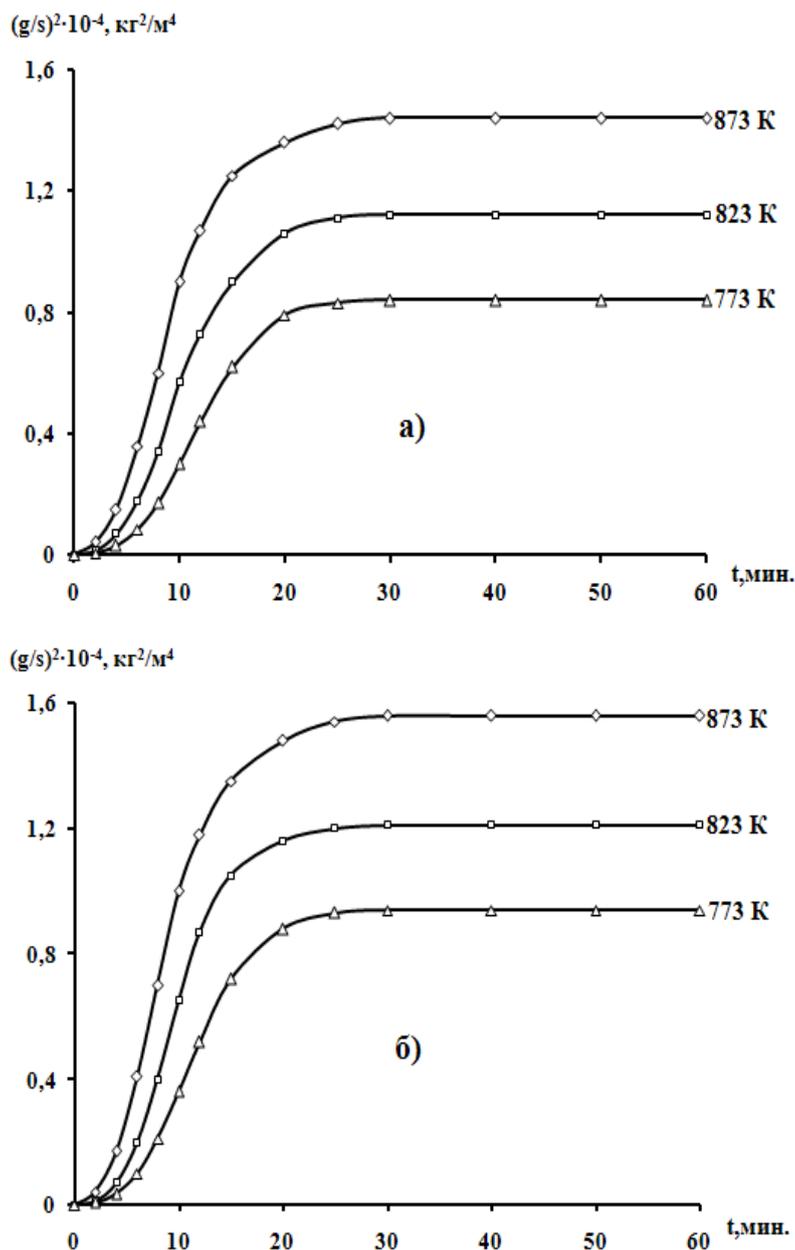


Рисунок 3.5 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава Al5Fe10Si (а), содержащего 0,01 мас.% лития (б), в твёрдом состоянии

Отмечается повышение скорости окисления образцов из сплавов с ростом температуры (рисунок 3.2-3.4). Окисление сплавов протекает по разному. Первоначально процесс окисления интенсивно растёт. Через 20 минут процесс становится близким к нулю. Отмечается проявление действия защитного оксидного слоя.

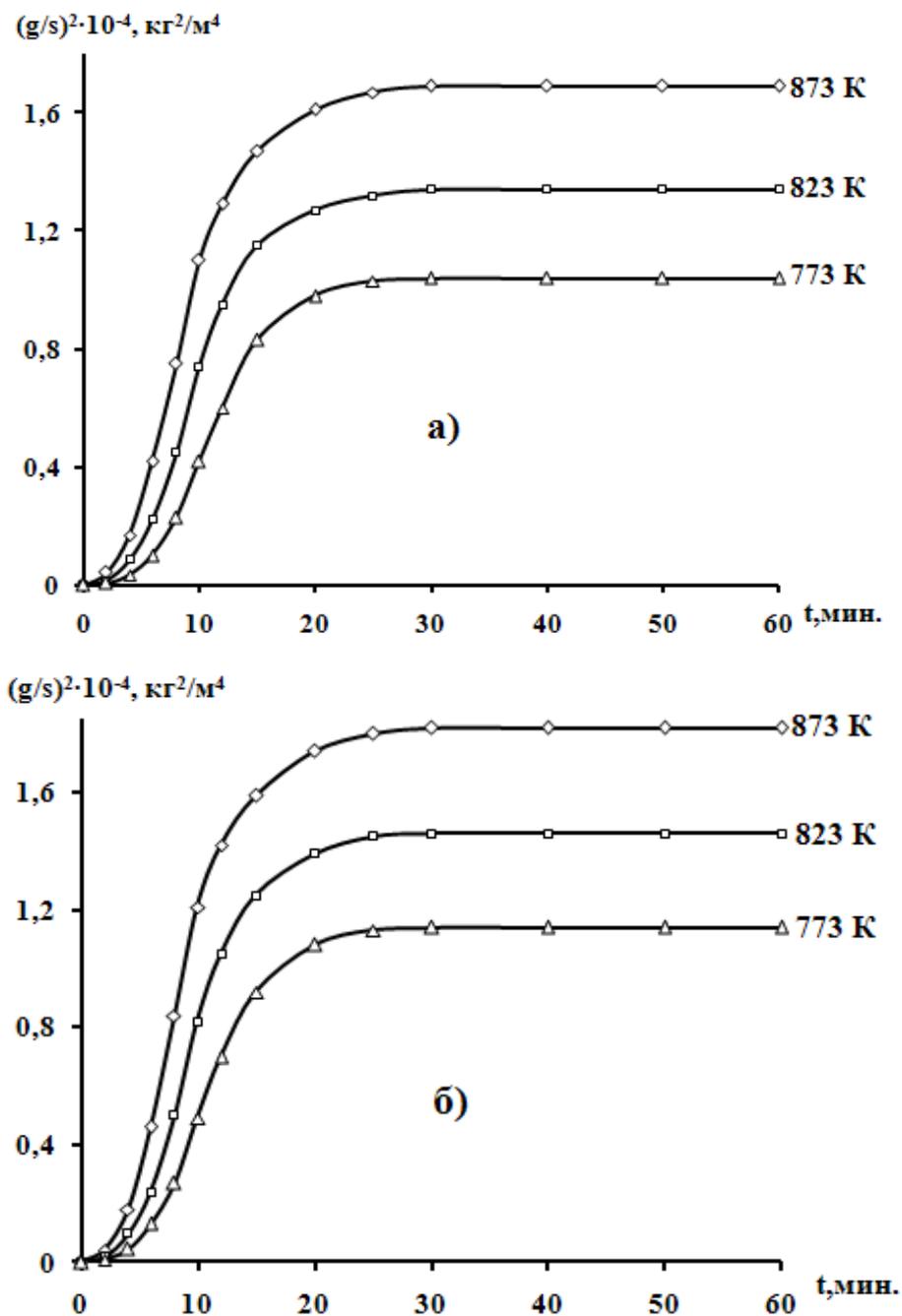


Рисунок 3.6 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si содержащего лития, мас.% 0,05(а) и 0,1(б), в твёрдом состоянии

На рисунках 3.5-3.7 в координатах $(g/s)^2 \cdot t$ представлены кинетические кривые процесса окисления для алюминиевого сплава Al5Fe10Si и сплавах с 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас.%. литием. Видно, что кривые не укладываются в прямую линию, что свидетельствует о непараболическом механизме окисления сплавов.

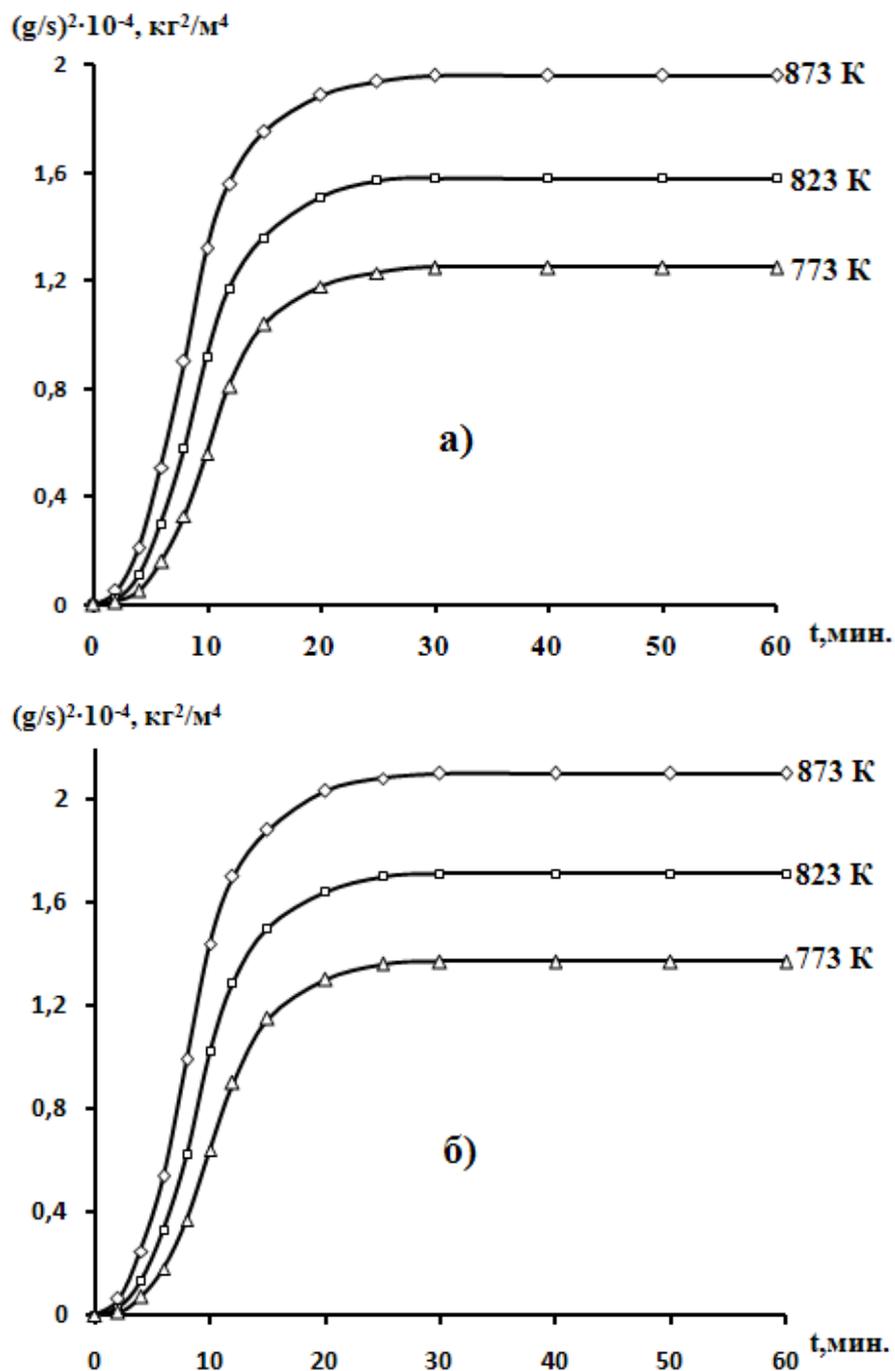


Рисунок 3.7 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si содержащего лития, мас.% 0,5(а) и 1,0(б), в твёрдом состоянии

В таблице 3.2 приведены полученные математической обработкой квадратичных кривых процесса окисления полином сплава Al5Fe10Si с литием. Полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме процесса окисления исследованных сплавов, о чём свидетельствует значение n в уравнении $y=kx^n$ которое составляет $n=2\div 3$.

Таблица 3.2 – Данные математической обработки кривых окисления сплава Al5Fe10Si с литием, в твёрдом состоянии

Содержание лития в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,002x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0.01	773	$y = 0,001x^3 - 0,055x^2 + 1,265x$	0,995
	823	$y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,557x$	0,996
	873	$y = 0,002x^3 - 0,068x^2 + 1,762x$	0,997
0.05	773	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,195x$	0,992
	823	$y = 0,002x^3 - 0,054x^2 + 1,445x$	0,993
	873	$y = 0,003x^3 - 0,052x^2 + 1,608x$	0,994
0.1	773	$y = 0,001x^3 - 0,048x^2 + 1,327x$	0,993
	823	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,483x$	0,99
	873	$y = 0,002x^3 - 0,058x^2 + 1,651x$	0,997
0.5	773	$y = 0,001x^3 - 0,049x^2 + 1,200x$	0,993
	823	$y = 0,002x^3 - 0,050x^2 + 1,443x$	0,993
	873	$y = 0,003x^3 - 0,047x^2 + 1,618x$	0,995
1.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,305x$	0,993
	823	$y = 0,003x^3 - 0,056x^2 + 1,522x$	0,994
	873	$y = 0,003x^3 - 0,041x^2 + 1,563x$	0,995

Из рисунка 3.8 приставлены изохронны окисления сплавов за 10 и 20 минут окисления при температурах 773(а) и 873(б) К. Установлено, что с увеличением содержания лития в исходном сплаве привес окисления растёт. Кажущаяся энергии активации окисление с ростом содержания лития в сплаве Al5Fe10Si уменьшается.

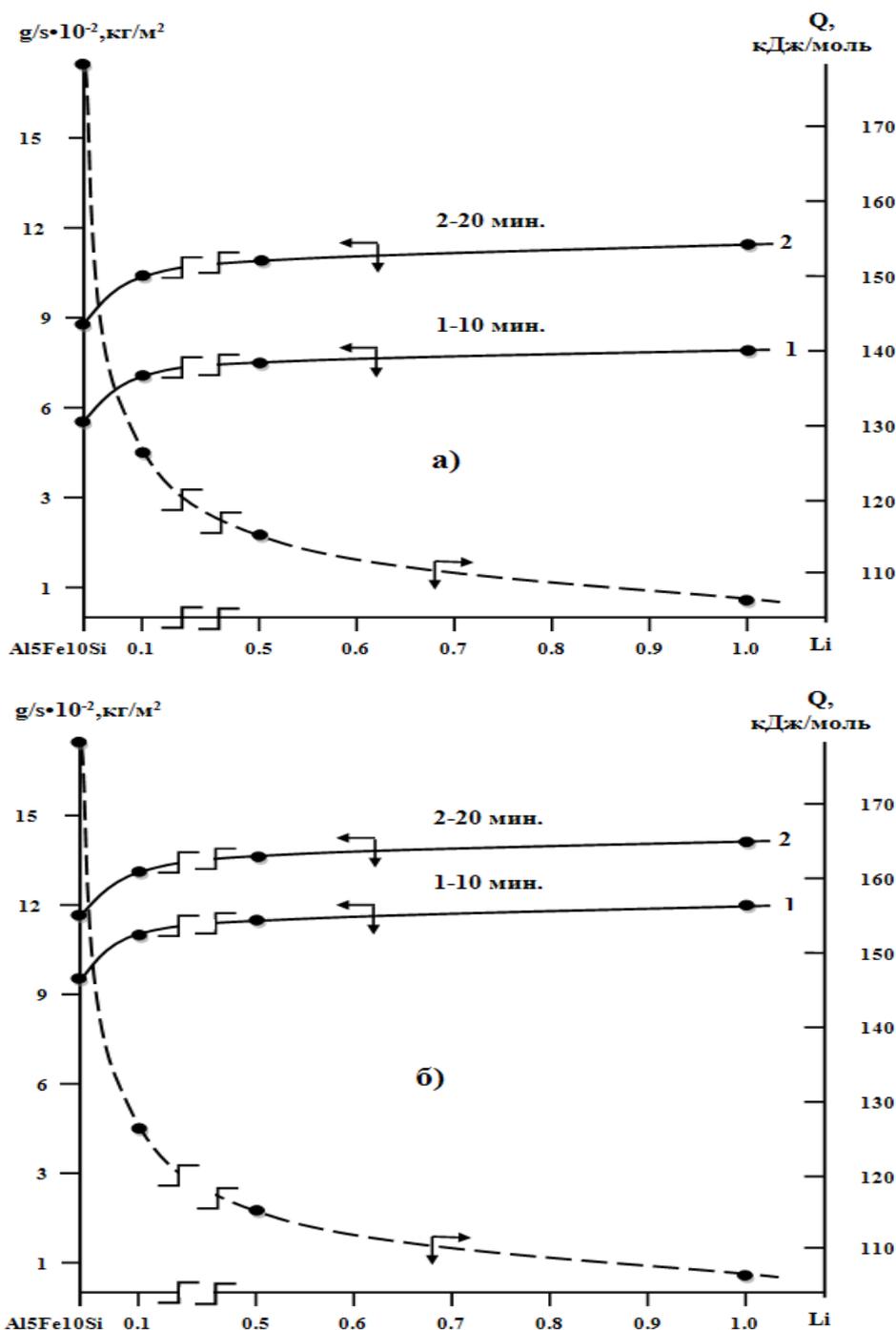


Рисунок 3.8 – Изохронны окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, модифицированного литием, при температурах 773 (а) и 873 (б) К.

Зависимость $\lg K - 1/T$ (рисунок 3.9) приведена для алюминиевого сплава Al5Fe10Si, с добавками лития. Минимальное значение энергии активации (106,4 кДж-моль) соответствует сплаву содержащего 1.0 % лития. Скорость окисления данного сплава максимальна и равна $3.57 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 873К. Другие составы по сравнению с этим сплавом имеют меньшее значение скорости окисления.

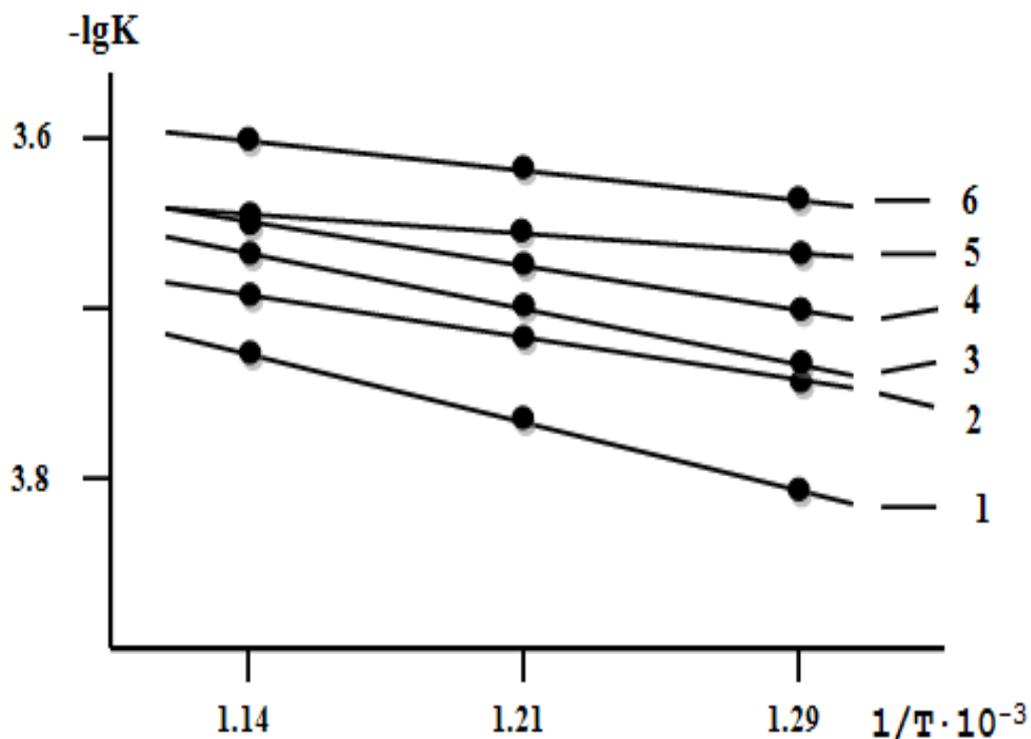


Рисунок 3.9 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Al5Fe10Si (1) с литием, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5); 1,0(6)

3.3. Влияние магния на кинетику окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si, в твёрдом состоянии

Нами изучено влияние магния на кинетику процесса окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si, в атмосфере воздуха, в твердом состоянии. Для этого была синтезирована сплавы с различным содержанием магния в количествах от 0,01 до 1,0 мас.% приставлены результаты исследования представлены в таблице 3.3, 3.4 и на рис 3.10, 3.15. С использованием

формулы $K=g/s \cdot \Delta t$ рассчитана истинная кривая скорость окисления сплавов от температуры. По тангенсу угла наклона зависимости $\lg k-1/T$ рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления исследованных сплавов.

Таблица 3.3 – Кинетические параметры и энергетические показатели процесса окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием, в твёрдом состоянии [82-86].

Содержание Mg в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	1.41	178.0
	823	1.60	
	873	1.75	
0.01	773	1.94	153.9
	823	2.17	
	873	2.33	
0.05	773	2.16	148.1
	823	2.34	
	873	2.51	
0.1	773	2.30	140.5
	823	2.64	
	873	2.73	
0.5	773	2.52	133.8
	823	2.90	
	873	3.05	
1.0	773	2.81	126.0
	823	3.14	
	873	3.26	

Кинетические кривые процесса окисления сплавов системы Al5Fe10Si - Mg напоминает ветвь гиперболы, которые приведены на рисунках 3.10-3.13. Далее проведена их математическая обработка и соответствующие уравнения зависимостей $(g/s)^2$ от времени (t), свидетельствуют о непараболическом характере процесса окисления, которые приложены на рисунках 3.12-3.13 и в таблице 3.4. Легирование сплава Al5Fe10Si с магнием, как видно из кривых процесса окисления, приводит к росту высоты уровня привеса (g/s) сплавов (рисунок 3.10-3.13).

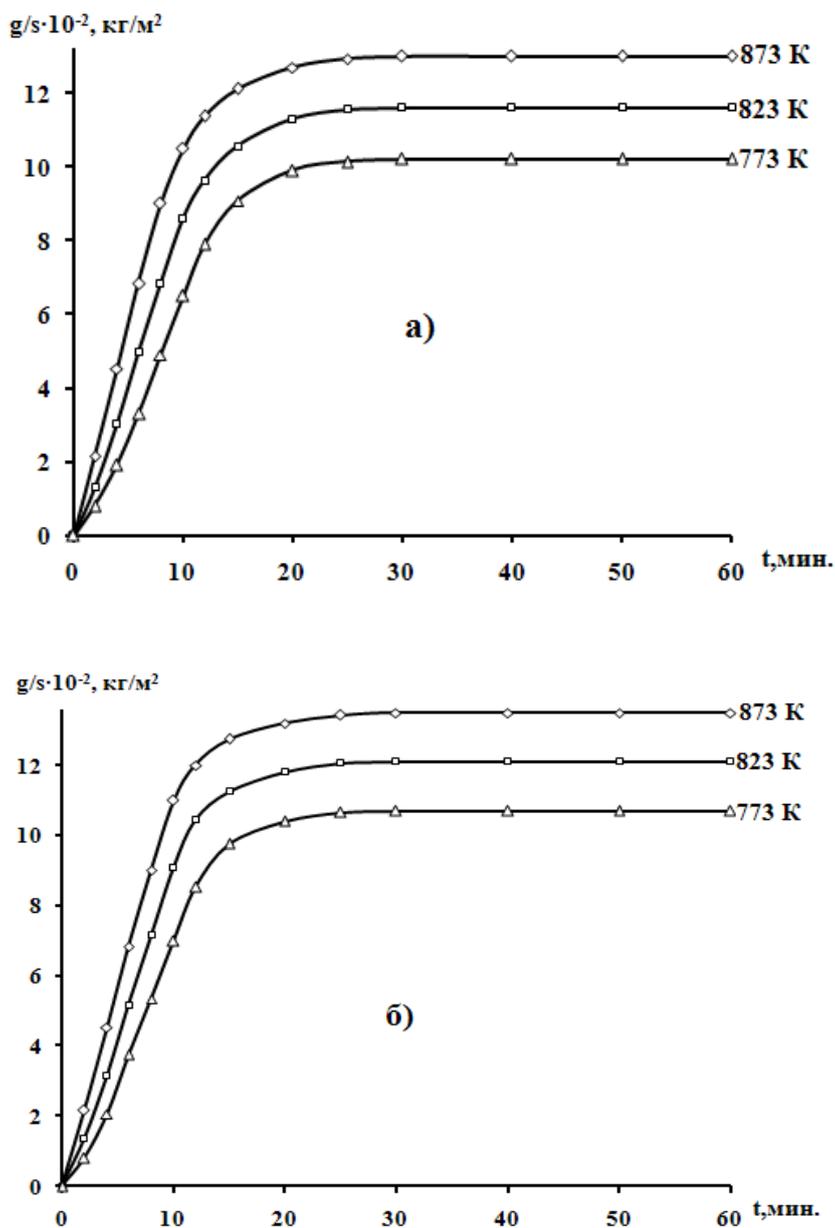


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием, мас.% 0,01(а) и 0,05(б), в твёрдом состоянии

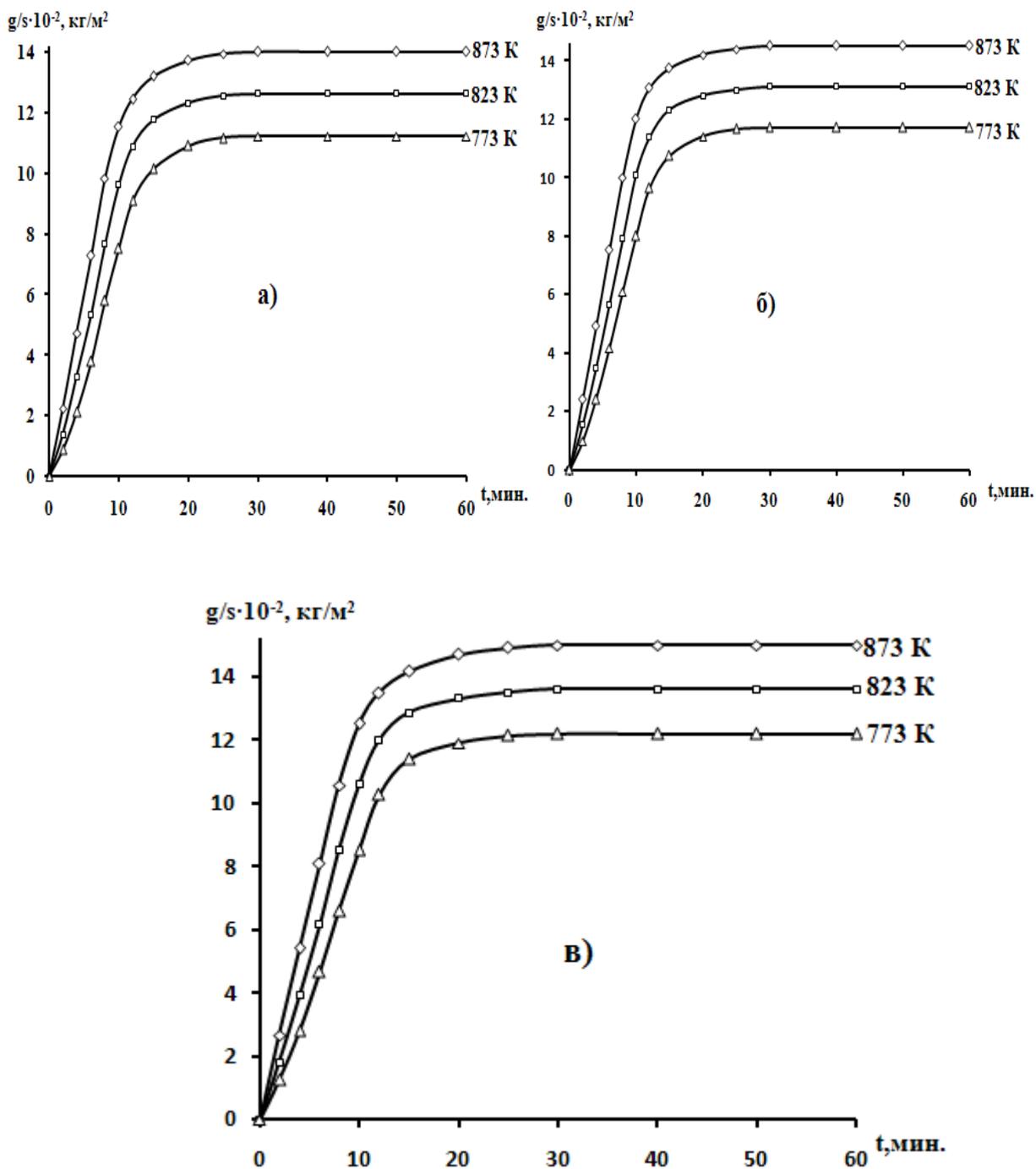


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава $\text{Al}_5\text{Fe}_{10}\text{Si}$ с магнием, мас.% 0,1(а), 0,5(б) и 1,0(в), в твёрдом состоянии

Из таблицы 3.3 видно, что с уменьшение содержания магния в сплавах скорость окисления увеличивается, о чем свидетельствуют изохронны окисления сплава с магнием при температурах 773 (а) и 873 (б) К (рисунок 3.14).

Таблица 3.4 – Данные математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием, в твёрдом состоянии

Содержание магния в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0,0	773	$y = 0,001x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,002x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0,01	773	$y = 0,001x^3 - 0,057x^2 + 1,331x$	0,986
	823	$y = 0,001x^3 - 0,046x^2 + 1,476x$	0,989
	873	$y = 0,002x^3 - 0,050x^2 + 1,693x$	0,993
0,05	773	$y = 0,001x^3 - 0,050x^2 + 1,472x$	0,986
	823	$y = 0,001x^3 - 0,052x^2 + 1,617x$	0,987
	873	$y = 0,002x^3 - 0,053x^2 + 1,744x$	0,993
0,1	773	$y = 0,001x^3 - 0,052x^2 + 1,254x$	0,991
	823	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,475x$	0,992
	873	$y = 0,002x^3 - 0,054x^2 + 1,671x$	0,992
0,5	773	$y = 0,001x^3 - 0,041x^2 + 1,321x$	0,986
	823	$y = 0,001x^3 - 0,034x^2 + 1,402x$	0,991
	873	$y = 0,002x^3 - 0,026x^2 + 1,507x$	0,995
1,0	773	$y = 0,001x^3 - 0,054x^2 + 1,397x$	0,987
	823	$y = 0,002x^3 - 0,058x^2 + 1,578x$	0,988
	873	$y = 0,003x^3 - 0,056x^2 + 1,695x$	0,996

С повышением температуры (таблица 3.3) скорость окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si, увеличивается. Процесс окисления сплавов протекает по различным механизмам.

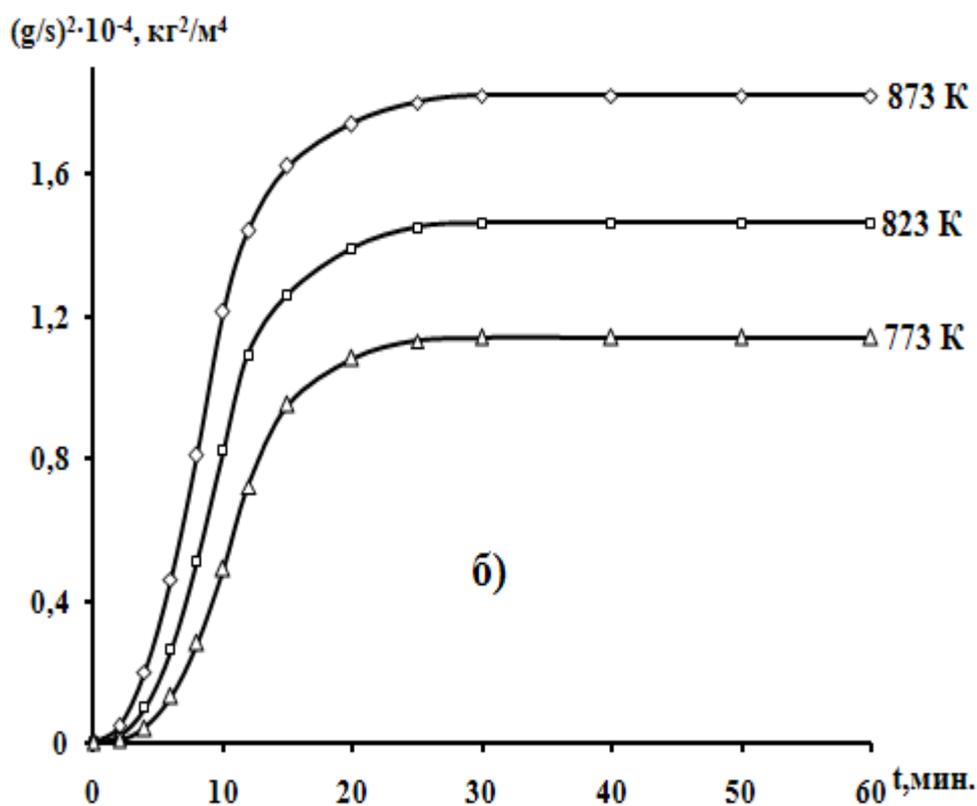
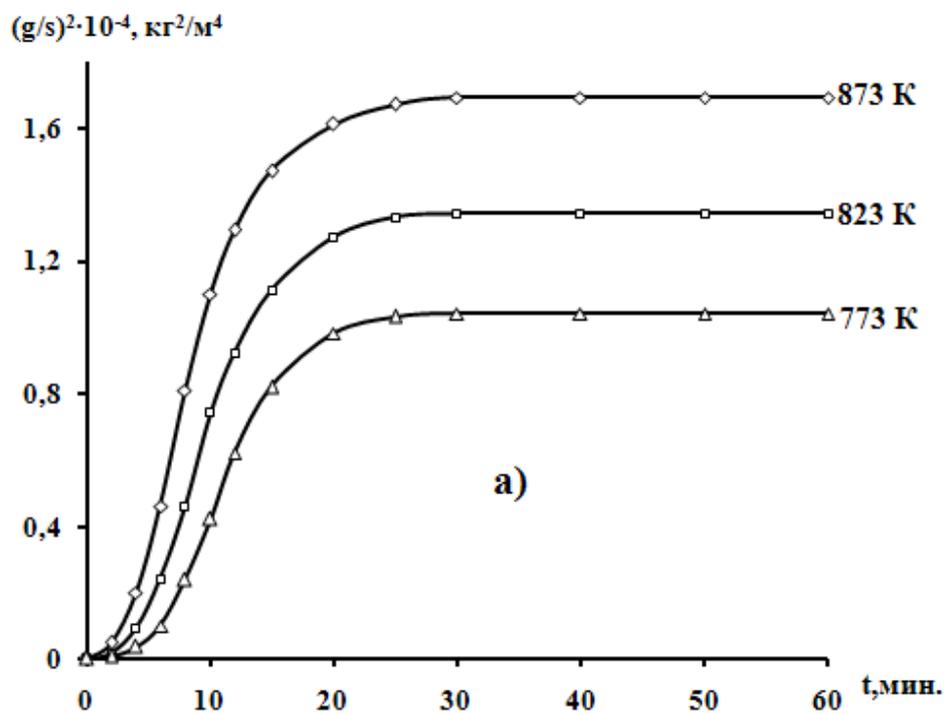


Рисунок 3.12 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, содержащего магний, мас.‰: 0.01 (а) и 0.05 (б), в твердом состоянии

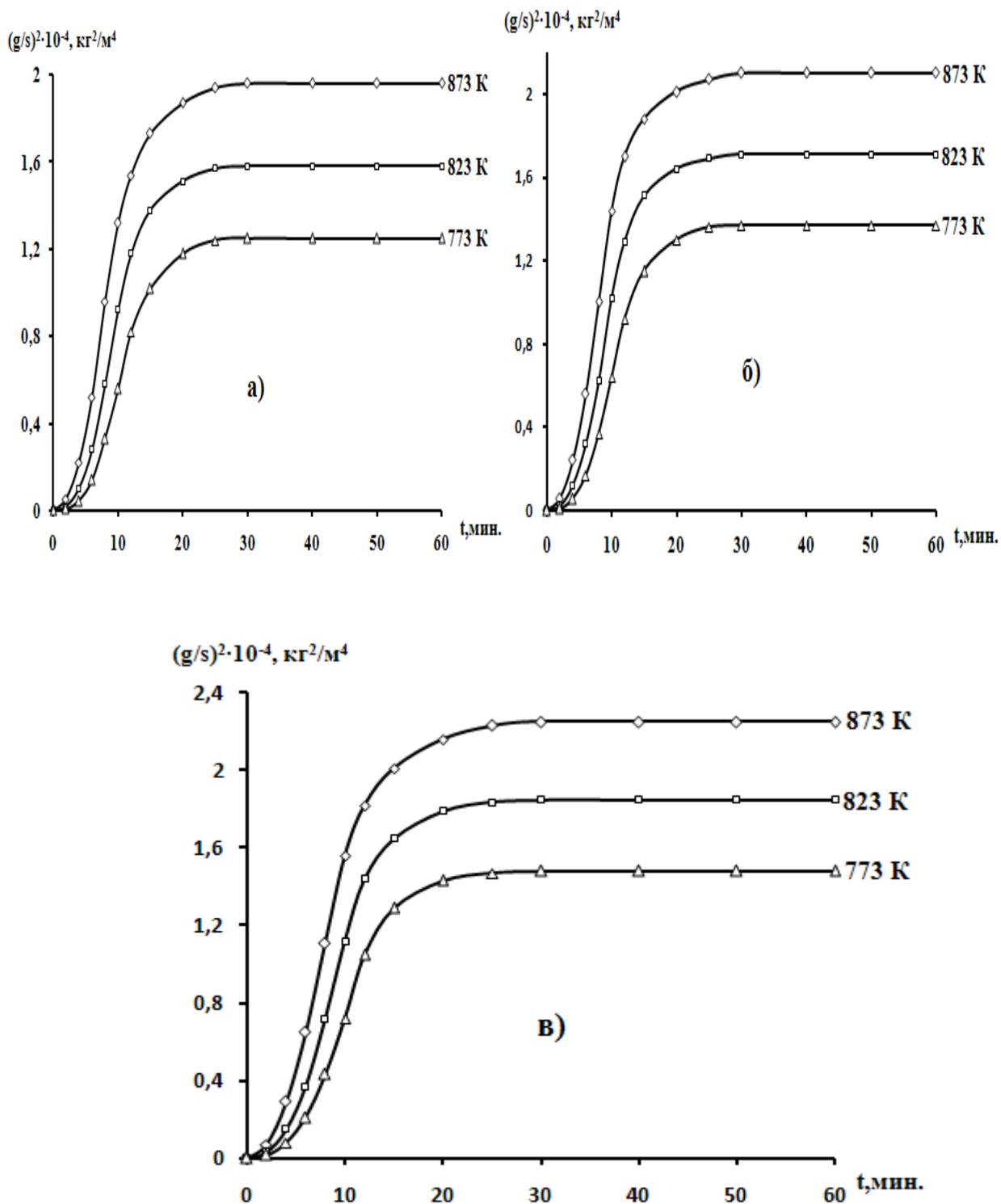


Рисунок 3.13 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si содержащего магний, мас.‰: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твердом состоянии

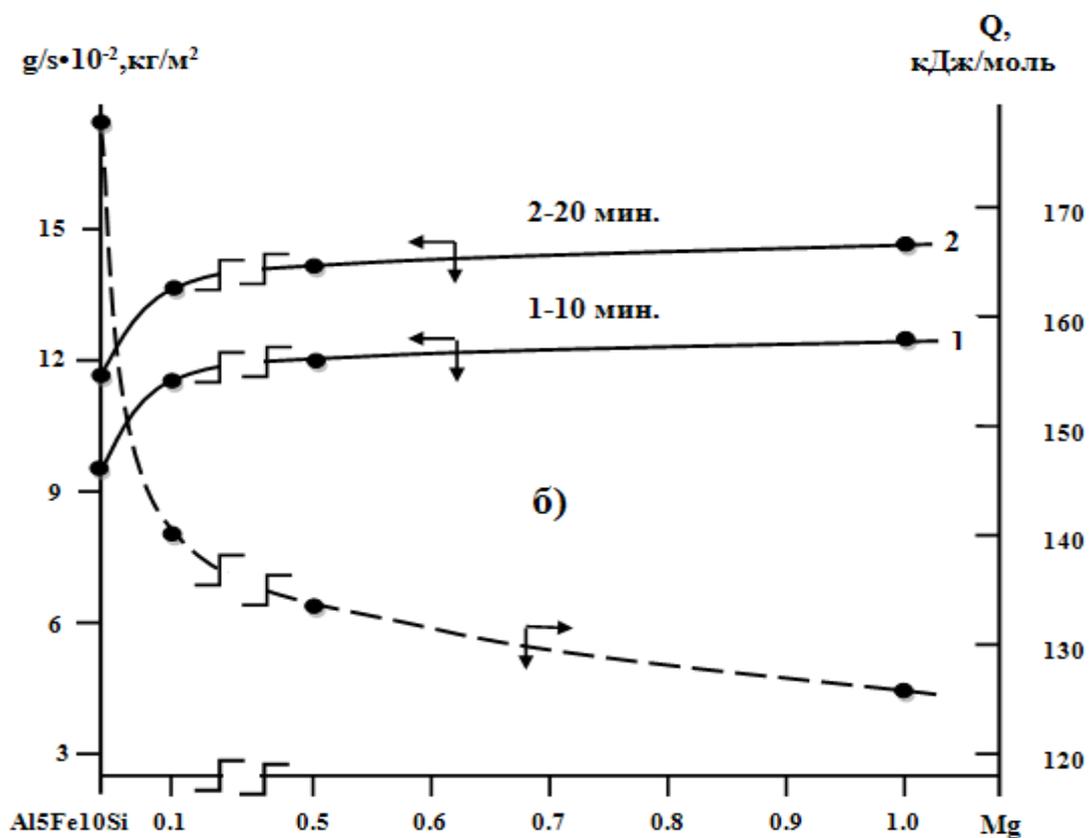
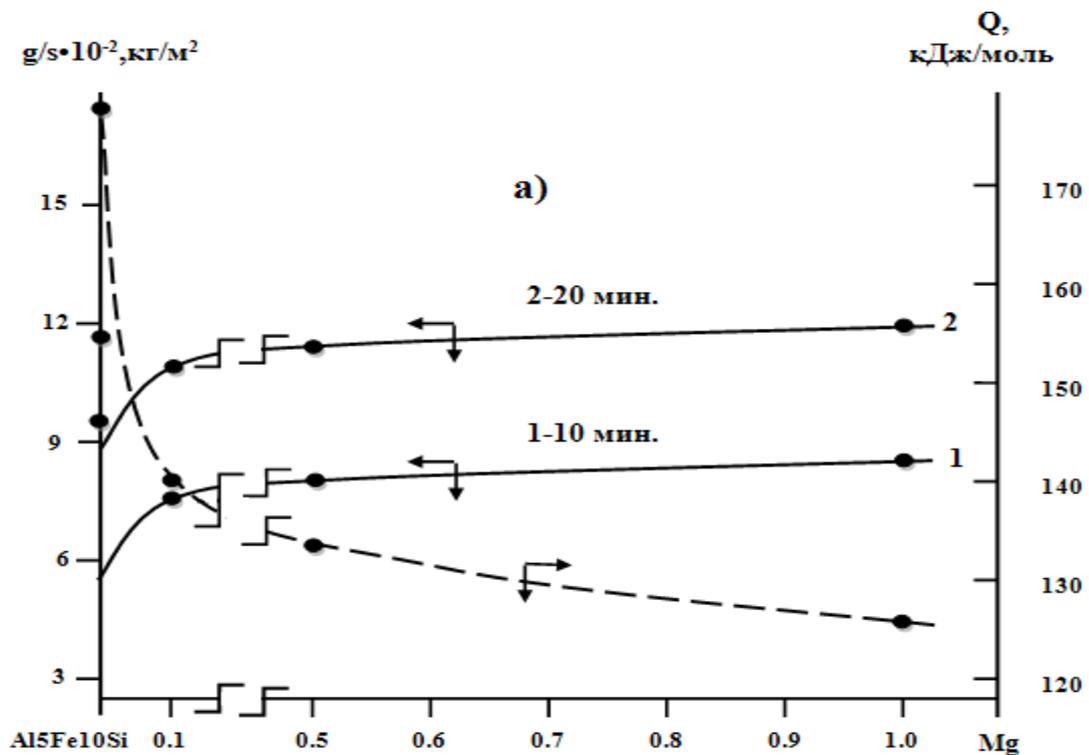


Рисунок 3.14 – Изохронны окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, модифицированного магнием, при температурах 773 (а) и 873 (б) К

Кривые зависимости $\lg K-1/T$ для алюминиевого сплава Al5Fe10Si, легированного магнием (рисунок 3.15) имеют прямолинейный характер. Кривые легированных сплавов находятся ниже кривой для алюминиевого сплава Al5Fe10Si. Причем, все сплавы имеют повышение значения истинной скорости окисления по сравнению с исходным сплавом. Этого следовало ожидать. Ведь общая скорость процесса окисления равняется сумме ряда этапов, причем различных по своей природе.

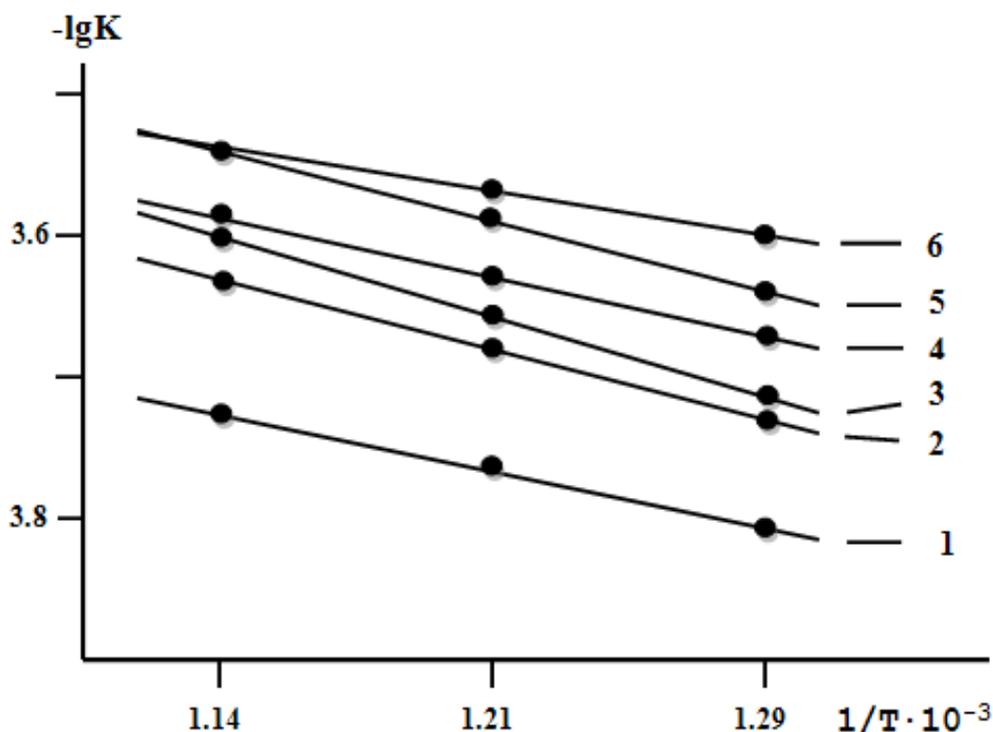


Рисунок 3.15 – Зависимость $\lg K-1/T$ для алюминиевого сплава Al5Fe10Si (1) с магнием, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

Проведенные исследования показали, что механизм окисления сплавов системы Al5Fe10Si -Mg соответствует гиперболическому закону. Истинная скорость процесса окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Значение кажущейся энергии активации алюминиевого сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием изменяется 178,0 до 126,0 кДж/моль в зависимости от состава сплавов. Выявлено, что добавки магния, в

небольших количествах к сплаву Al5Fe10Si увеличивает истинную скорость процесса окисления.

3.4. Высокотемпературное окисление алюминиевого сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием, в твёрдом состоянии

Кинетика окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si, легированного церием изучена по методике описанной в разделе 3.1. Исходный сплав легировалось 0.01-1.0 мас.% церием. Результаты исследования приведены на рисунках 3.16-3.21 и в таблицах 3.5, 3.6.

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры реакции окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с церием, в твёрдом состоянии [82-86].

Содержание церия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773	1,42	178.0
	823	1,61	
	873	1,76	
0,01	773	1.87	164.2
	823	2.10	
	873	2.27	
0,05	773	2.11	156.0
	823	2.29	
	873	2.46	
0,1	773	2.26	148.9
	823	2.57	
	873	2.68	
0,5	773	2.46	142.3
	823	2.82	
	873	2.98	
1,0	773	2.77	134.5
	823	3.08	
	873	3.21	

Внешне кинетические кривые окисления сплавов имеют параболический вид, которые приравлены на рисунках 3.16 и 3.17.

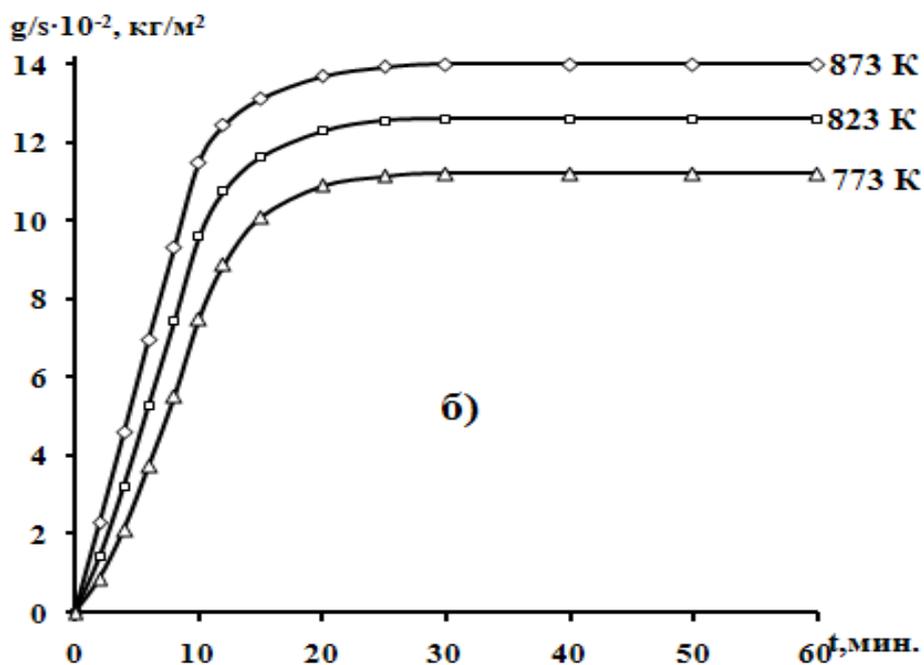
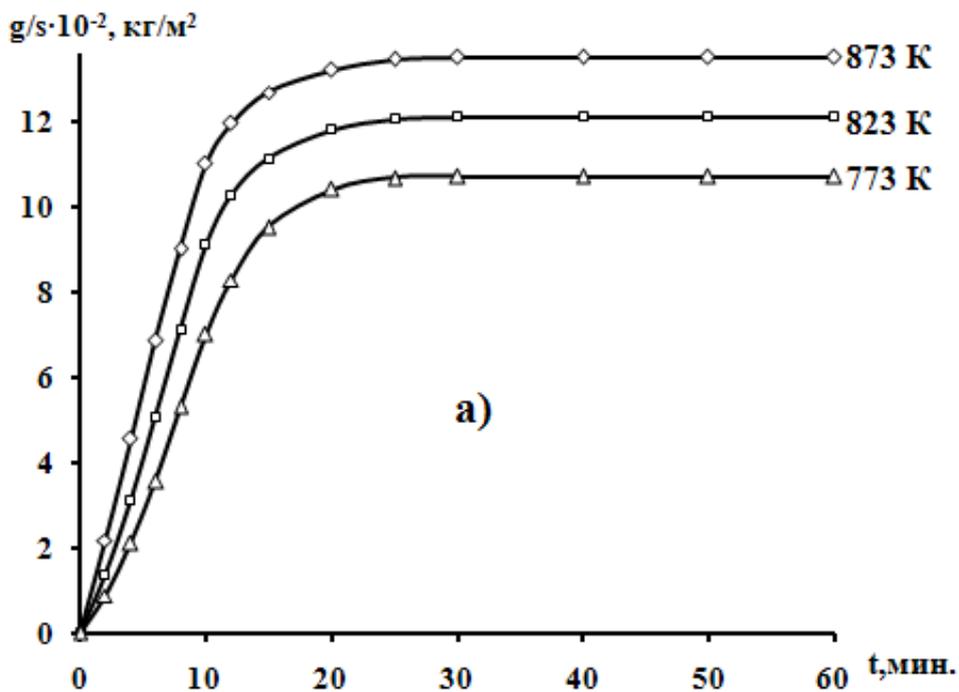


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, содержащего церий, мас. %: 0.01 (а); 0.05 (б), в твердом состоянии

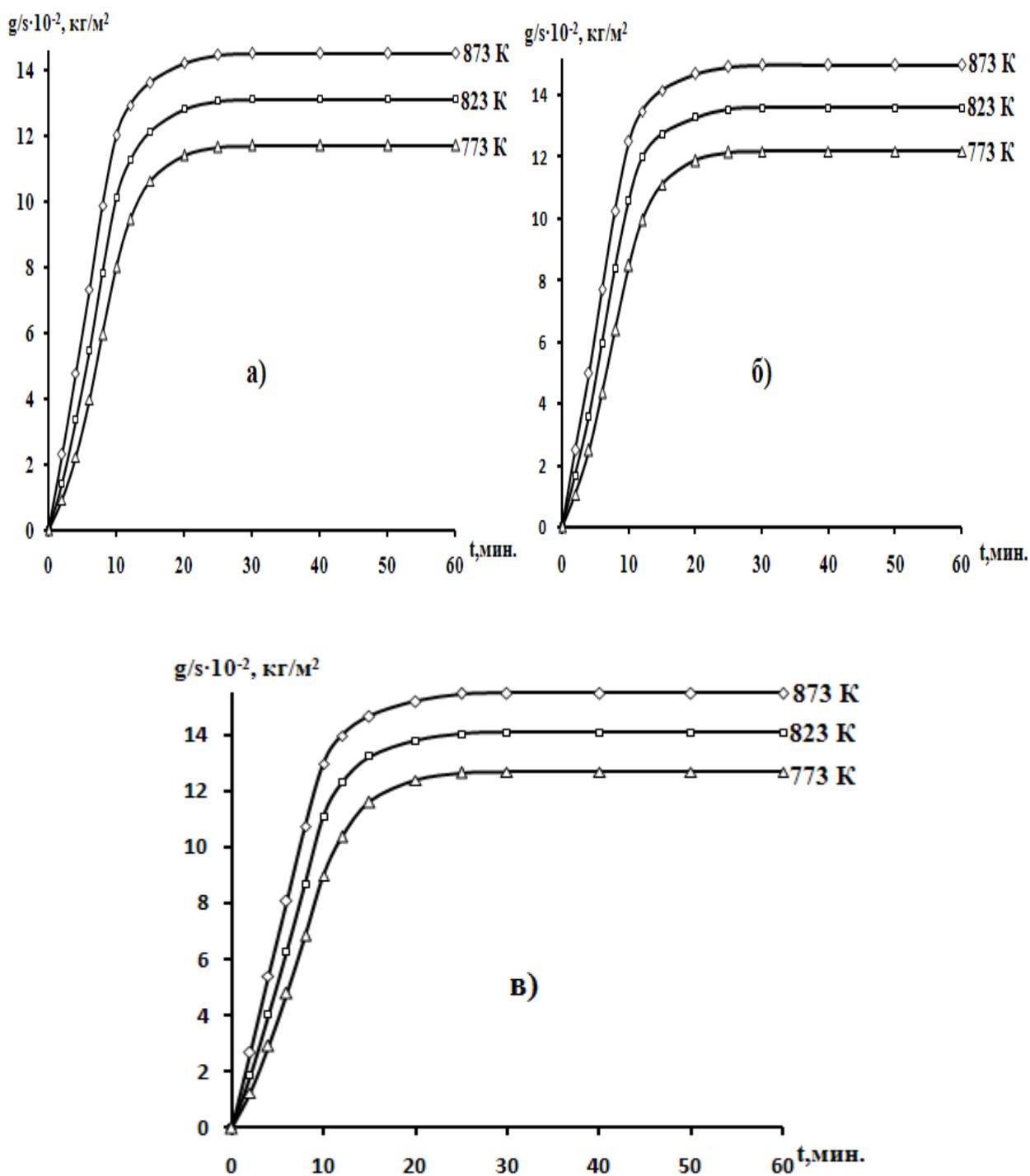


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, содержащего церий, мас.‰: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твердом состоянии

Однако, при обработке квадратичных рисунках 3.18, 3.19 кривых окисления с помощью программы MS Excel установлено, что процесс

окисления соответствует уравнению гиперболы, которые представлены в таблице 3.6.

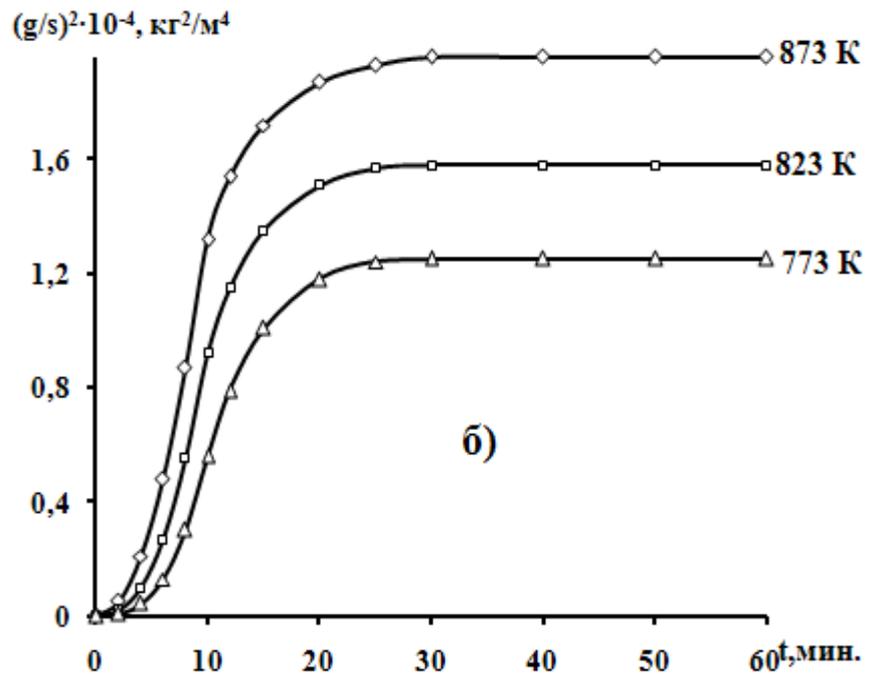
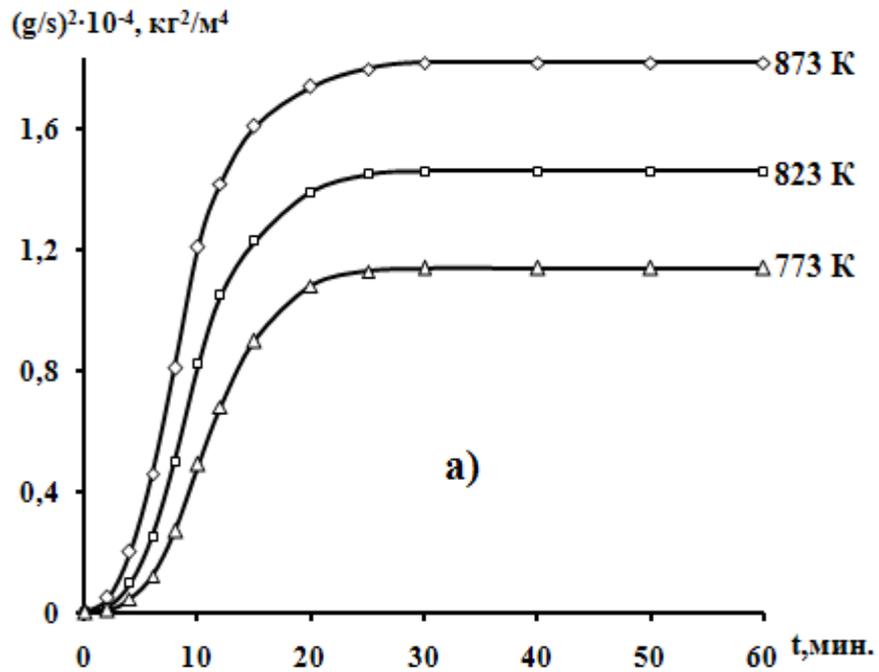


Рисунок 3.18 – Квадратичные кинитечиские кривые окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si содержащего церий, мас. %: 0.01 (а); 0.05 (б), в твёрдом состоянии

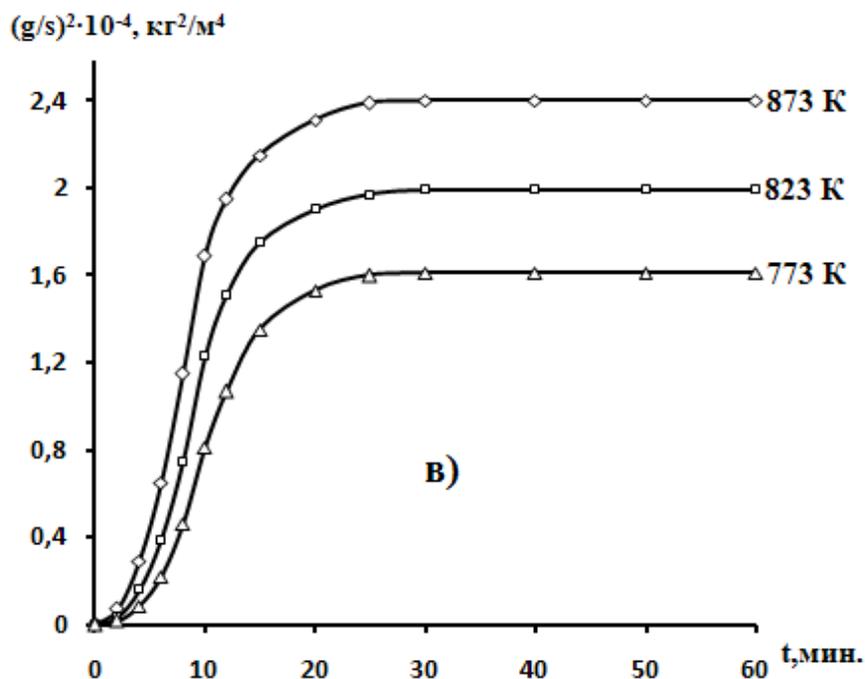
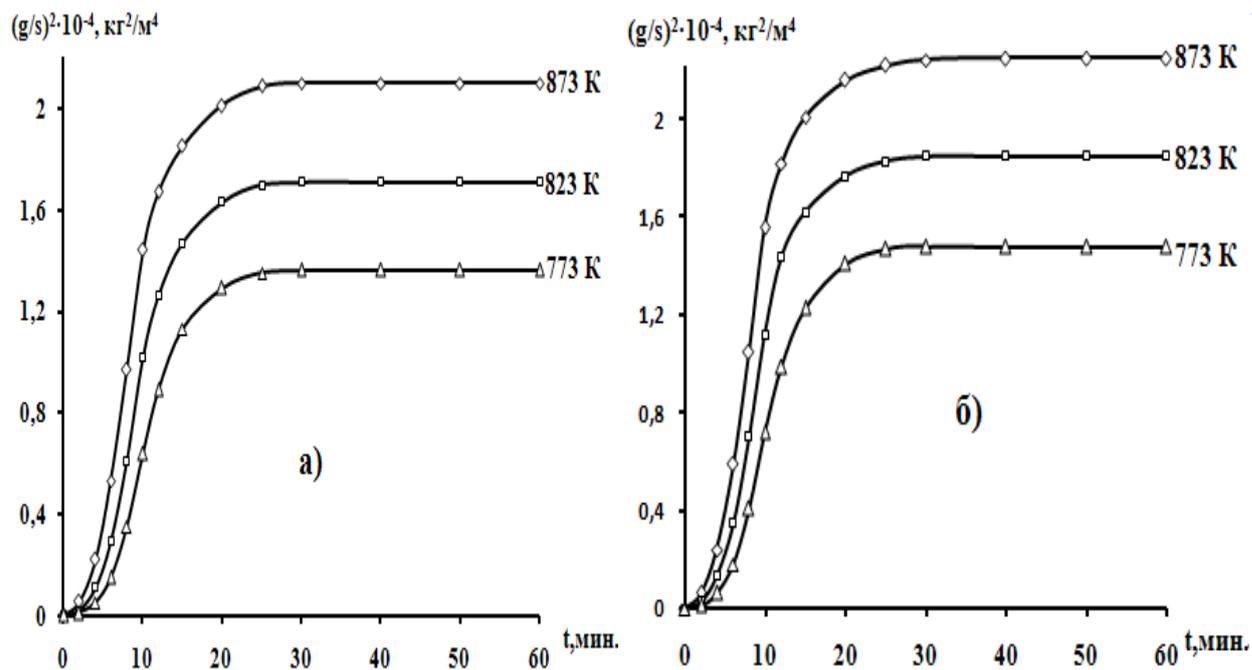


Рисунок 3.19 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si, содержащего церий, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твёрдом состоянии

По тангенсу угла наклона кривой зависимости $\lg k$ от $1/T$ рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al5Fe10Si. Она изменяется 178,0 до 134,5 кДж/моль для сплава Al5Fe10Si,

содержащего 1,0 мас.% церий, соответственно. Энергия активации сплава Al5Fe10Si имеет тенденцию к уменьшению с ростом количество церия. Важную роль при этом играет структуру образующихся оксидных плёнок на поверхности сплава.

Квадратичные кривые окисления сплавов в общем описываются уравнением

$$y=k \cdot x^n$$

где: y -удельная привес образцов сплавов, x -продолжительность процесса окисления, для которых значения n изменяется 2 до 3.

Следовательно, механизм процесса окисления сплавов имеет гиперболический характер. При окислении у сплавов образуются тонкие плёнки оксидов. Они проявляют защитные свойства, т.е. окисление сплавов становится минимальным.

По начальным участкам кривых окисления определены значения скорости и энергии активации окисления сплавов (таблица 3.5). Установлено, что при добавлении церия увеличивается окисляемость исходного сплава Al5Fe10Si.

Зависимость скорости окисления сплавов от состава при температурах 773 и 873 К в виде изохронн процесса окисления приставлена на рисунке 3.20. Кривые достигают минимального значения при 1,0 мас.% церия. Следует отметить, что при этом энергия активации уменьшается.

Зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рисунок 3.21) приведена для алюминиевого сплава Al5Fe10Si с добавками церия. И так, термогравиметрическим методом, в атмосфере кислорода воздуха изучена процесс окисления сплавов системы Al5Fe10Si -Ce. Скорость окисления сплавов меняется от $1,42 \cdot 10^{-4}$ до $3,21 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ в зависимости от содержания церия. Церий в целом увеличивает скорость процесса окисления сплава Al5Fe10Si, о чём свидетельствует значения кажущейся энергии активации окисления сплавов, в твёрдом состоянии которое снижается от 178,0 до 134,5 кДж/моль.

Таблица 3.6 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с церием, в твёрдом состоянии

Содержание церия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетические кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,002x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0.01	773	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,264x$	0,995
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,555x$	0,994
	873	$y = 0,001x^3 - 0,065x^2 + 1,761x$	0,996
0.05	773	$y = 0,001x^3 - 0,054x^2 + 1,194x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,444x$	0,997
	873	$y = 0,002x^3 - 0,051x^2 + 1,606x$	0,995
0.1	773	$y = 0,001x^3 - 0,046x^2 + 1,325x$	0,991
	823	$y = 0,002x^3 - 0,052x^2 + 1,481x$	0,994
	873	$y = 0,002x^3 - 0,056x^2 + 1,649x$	0,996
0.5	773	$y = 0,001x^3 - 0,048x^2 + 1,201x$	0,992
	823	$y = 0,002x^3 - 0,051x^2 + 1,442x$	0,994
	873	$y = 0,003x^3 - 0,045x^2 + 1,617x$	0,996
1.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,052x^2 + 1,303x$	0,993
	823	$y = 0,002x^3 - 0,055x^2 + 1,521x$	0,993
	873	$y = 0,003x^3 - 0,040x^2 + 1,562x$	0,998

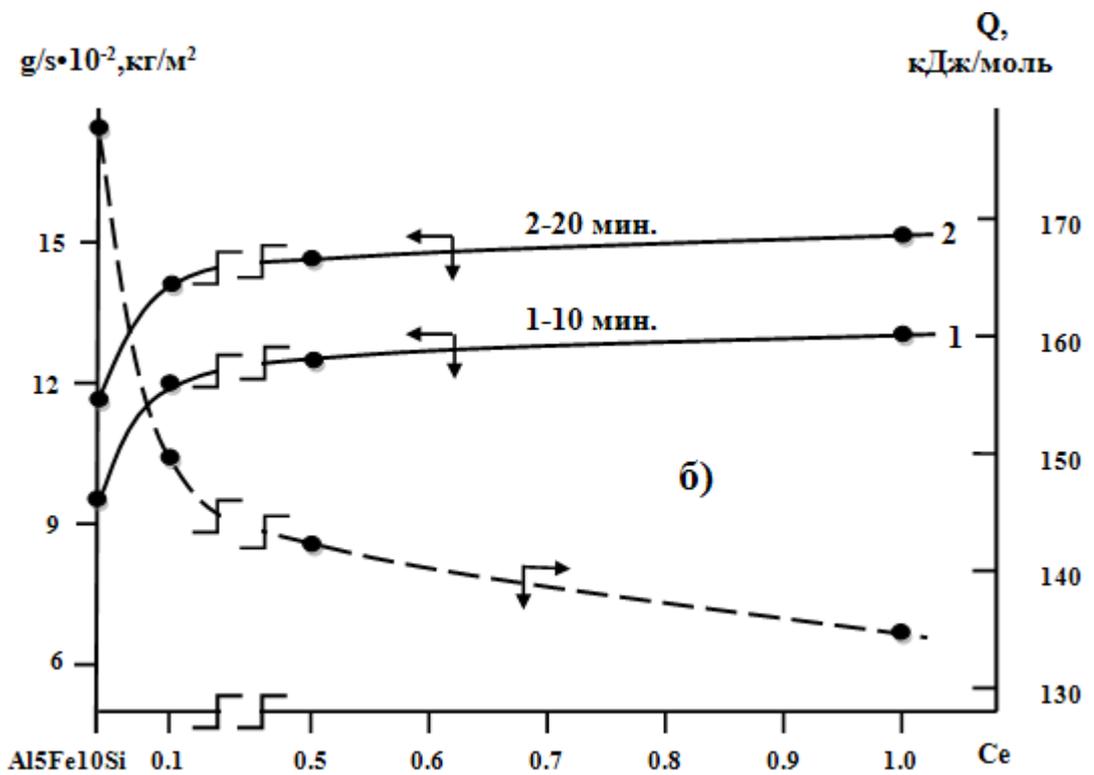
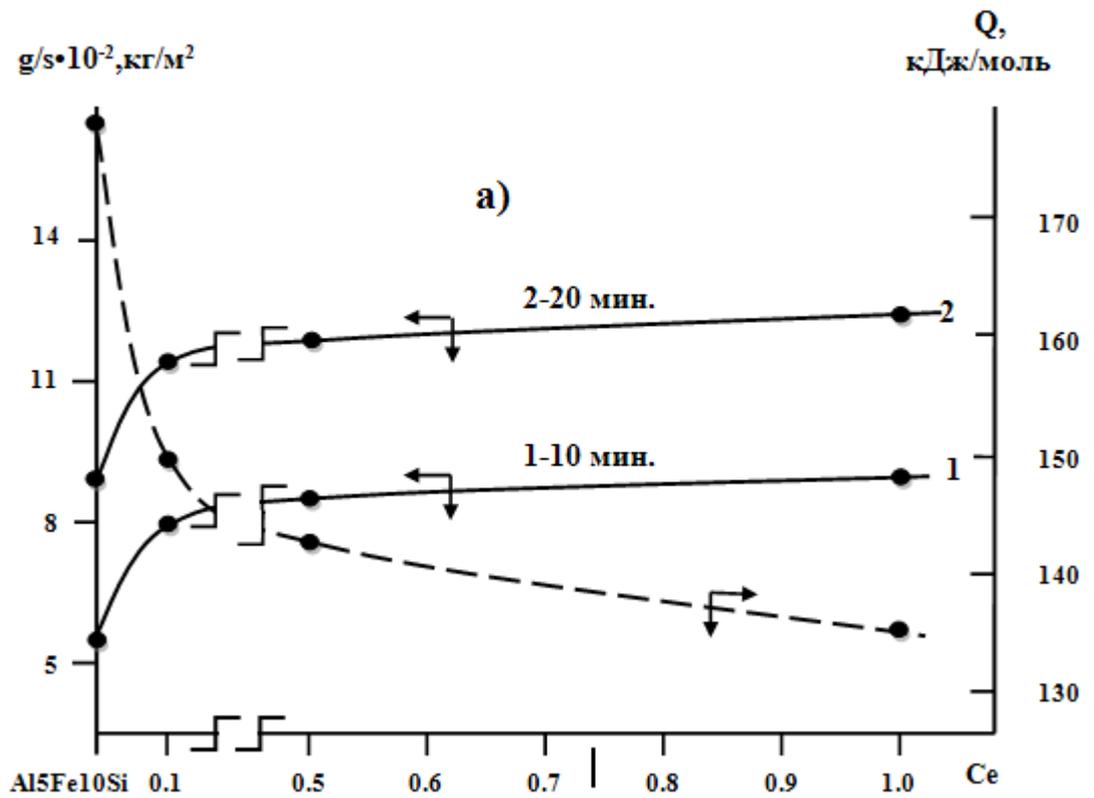


Рисунок 3.20 – Изохронны окисления алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si, модифицированного церием, при температурах 773 (а) и 873 (б) К

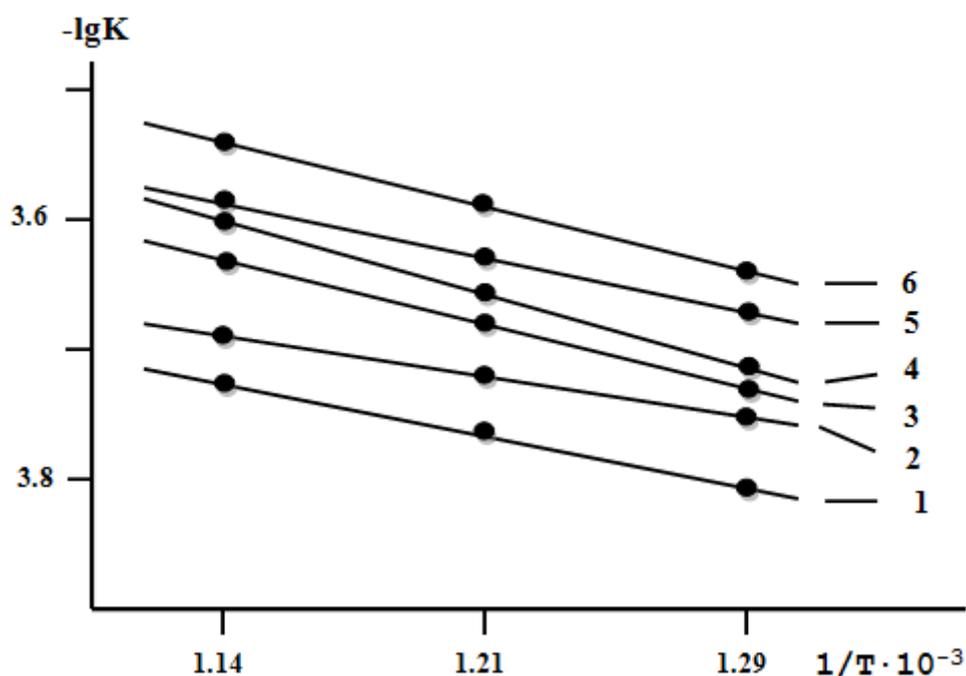


Рисунок 3.21 – Зависимость $\lg K-1/T$ для алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ (1) с церием, мас.‰: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

3.5. Заключение к главе 3 [76]

Процесс окисления сплавов определяется процессом диффузии компонентов через оксидную плёнку. При окислении наблюдается обогащение слоёв оксида диффундирующими компонентами. В целом это изменяет кинетику процесса окисления. Оксиды модифицирующих компонентов, в нашем случае литий, магний, церий входя в состав оксида алюминия, облегчают диффузию ионов алюминия, ускоряют процесс окисления. Величины эффективной энергии активации процесса окисления сплава АЖ5К10 с литием, магнием и церием, различной концентрации приведены в таблице 3.7.

Видно, что величина эффективной энергии активации при переходе от сплавов с литием к сплавам с магнием растёт и к сплавам церием уменьшается, устойчивость сплавов к высокотемпературному окислению соответствует данными изменениям. Это в целом, коррелируется со

свойствами лития, магния и церия, у которых в ряду указанном при переходе от лития к магнию и церию химическая активность падает.

Таблица 3.7 – Сравнительное значение эффективной энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием

Содержание Li, Mg, Ce в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Добавка, мас.%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Литий	178,0	143,9	133,1	126,5	115,2	106,4
Магний		181,7	189,8	194,4	199,1	204,5
Церий		164,2	156,0	148,9	142,3	134,5

ГЛАВА IV. КОРРОЗИОННО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Al_5Fe_{10}Si$ С ЛИТИЕМ, МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ В СРЕДА ЭЛЕКТРОЛИТА $NaCl$

4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в среде электролита $NaCl$

Химический состав полученных сплавов контролировалось квантометрическим методом в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания на предмет содержания железа и кремния. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор $NaCl$. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная $20^{\circ}C$ с помощью термостата MLШ-8.

Сплавы для исследования получали из лигатуры $Al+5\%Fe$, $Al+Ж2\%Si$ и лития металлического марки ЛЭ1(804-93), магния металлического марки которые в завёрнутом в алюминиевой фалге вводились в расплав (8774-75), церия металлического марки CeM1 (25772-83). Предварительно синтезировали лигатуры в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара металлов в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 0.5мас. %.

В качестве примера на рисунке 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного сплавов $Al_5Fe_{10}Si$, в среде электролита 3%-ного $NaCl$. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования

(рис. 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 4.1, кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,2 В для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (рис.4.1, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис.4.1, кривая IV) и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры процесса анодной коррозии сплавов.

Для изучения электрохимических свойств сплавов применяли потенциостатический метод исследования который подробно описан в работах [105]. Электрохимические испытания образцов потенциостатическим в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным – платиновый [91-109].

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной $vk = 0.12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k,$$

где $k = 0.335$ г/А · час для алюминия. Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [105].

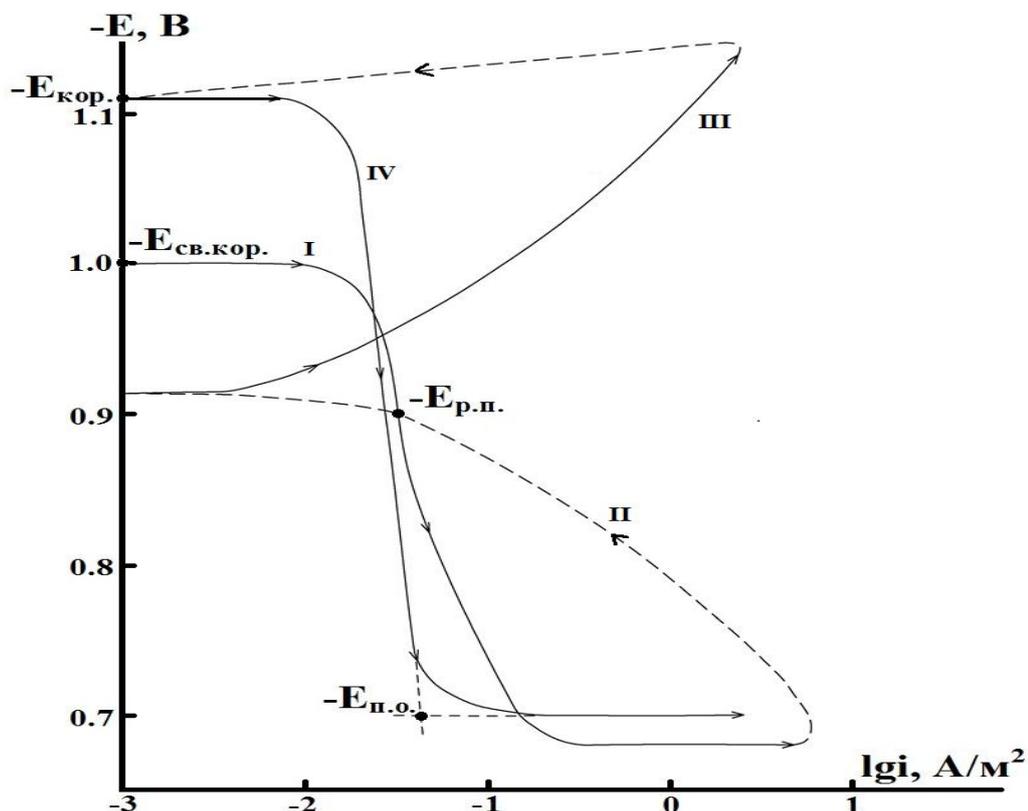


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплава Al5Fe10Si, в среде электролита 3%-ного NaCl.

4.2. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава Al5Fe10Si, в среде электролита NaCl [110-113]

В последние годы интерес к созданию новых конструкционных материалов, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Отсюда разработка и изучение свойств новых алюминиевых сплавов с участием малоизученных модифицирующих добавок, устойчивых к агрессивным средам, являются весьма актуальной задачей.

Однако некоторая часть первичного алюминия, извлекаемого из электролизёров (алюминий-сырец), содержит значительное количество таких примесей как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозёма) и стальной оснастки в расплав в процессе электролиза при работе с ним. Примеси железа оказывают существенное влияние на

качество алюминия и с увеличением их количества значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается прочность металла.

В таблицах 4.1-4.3 представлен зависимость потенциал свободной коррозии сплавов от времени. Добавки лития способствуют смещению потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$) исходного алюминиевого сплава Al5Fe10Si в положительную область значений во всех трёх изученных средах электролита NaCl.

В таблице 4.4 представлены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в среде электролита NaCl, различной концентрации. Как видно, с ростом содержания лития в пределах 0,01-1,0 мас.% в исходном сплаве Al5Fe10Si и уменьшение концентрации хлорид-иона, потенциалы питтингообразования, коррозии и репассивации смещаются в положительную область значений. Это сопровождается уменьшением скорости коррозии исходного сплава почти 1,5-2 раза. Результаты представлены на рисунках 4.2 - 4.4.

Анодные ветви потенциостатических кривых для исследованных электродов с различным содержанием лития приведены на рисунке 4.4. Потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода (х.с.э.).

Изучением коррозионно-электрохимического поведения алюминиевого сплава Al5Fe10Si, легированного литием, в среде электролита NaCl показано, что добавки лития до 1,0 мас.% не зависимо от состава электролита уменьшают скорость коррозии исходного сплава (рисунок 4.2).

Также исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики алюминиевого сплава Al5Fe10Si, легированного литием установлено, что снижение его концентрации способствует уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в положительную область (рисунок 4.3).

С ростом концентрации хлорид-иона потенциалы свободной коррозии

($-E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{рп.}}$) смещаются в отрицательную область значений, а скорость коррозии сплавов растёт. Всё это сопровождается сдвигом в область положительных значений анодных ветвь потенциодинамических кривых сплавов, легированных литием, результаты которые приставлены на рисунке 4.4.

Таблица 4.1 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание лития в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,710	0,700	0,690	0,682	0,670
0.15	0,880	0,700	0,686	0,677	0,673	0,662
0.20	0,872	0,682	0,677	0,669	0,666	0,657
0.30	0,860	0,670	0,660	0,654	0,652	0,646
0.40	0,852	0,658	0,645	0,640	0,638	0,634
0.50	0,843	0,647	0,630	0,626	0,624	0,620
0.60	0,834	0,628	0,614	0,610	0,609	0,607
2	0,820	0,610	0,600	0,594	0,592	0,590
3	0,812	0,595	0,584	0,572	0,570	0,568
4	0,804	0,570	0,560	0,552	0,550	0,548
5	0,798	0,556	0,546	0,536	0,534	0,532
10	0,785	0,540	0,524	0,514	0,512	0,510
20	0,772	0,524	0,512	0,500	0,498	0,496
30	0,763	0,510	0,500	0,489	0,486	0,484
40	0,754	0,500	0,490	0,488	0,482	0,478
50	0,750	0,500	0,490	0,487	0,481	0,474
60	0,750	0,500	0,490	0,486	0,480	0,474

Таблица 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание литий в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,090	0,785	0,772	0,768	0,764	0,760
0.15	1,080	0,778	0,770	0,763	0,760	0,752
0.20	1,074	0,770	0,765	0,761	0,753	0,747
0.30	1,066	0,757	0,754	0,752	0,746	0,740
0.40	1,058	0,745	0,743	0,741	0,737	0,731
0.50	1,050	0,739	0,737	0,733	0,725	0,720
0.60	1,042	0,733	0,731	0,721	0,716	0,711
2	1,030	0,727	0,725	0,708	0,700	0,697
3	1,020	0,720	0,718	0,696	0,688	0,683
4	1,009	0,714	0,712	0,685	0,676	0,671
5	0,998	0,708	0,706	0,672	0,660	0,657
10	0,982	0,700	0,698	0,660	0,648	0,644
20	0,969	0,694	0,688	0,652	0,640	0,632
30	0,958	0,684	0,680	0,647	0,635	0,626
40	0,950	0,684	0,674	0,646	0,635	0,625
50	0,950	0,684	0,674	0,645	0,635	0,624
60	0,950	0,684	0,674	0,644	0,635	0,624

С ростом концентрации хлорид-иона потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{рп.}}$) смещаются в отрицательную область значений, а скорость коррозии сплавов растёт. Всё это сопровождается сдвигом в область отрицательных значений анодной

ветви потенциодинамических кривых сплавов, легированных литием результаты которые приставлены на рисунке 4.4.

Таблица 4.3 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в среде электролита 3,0%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание литий в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,160	0,860	0,856	0,852	0,848	0,844
0.15	1,144	0,852	0,850	0,841	0,836	0,832
0.20	1,135	0,846	0,843	0,834	0,829	0,827
0.30	1,127	0,841	0,838	0,828	0,820	0,818
0.40	1,120	0,834	0,830	0,820	0,811	0,807
0.50	1,110	0,828	0,823	0,812	0,803	0,796
0.60	1,102	0,822	0,817	0,805	0,795	0,789
2	1,088	0,816	0,810	0,792	0,782	0,774
3	1,079	0,810	0,801	0,781	0,768	0,760
4	1,068	0,805	0,796	0,770	0,754	0,747
5	1,057	0,800	0,784	0,759	0,741	0,734
10	1,045	0,786	0,773	0,741	0,728	0,718
20	1,030	0,764	0,759	0,727	0,716	0,710
30	1,018	0,747	0,743	0,717	0,708	0,696
40	1,010	0,734	0,732	0,710	0,700	0,685
50	1,000	0,734	0,724	0,710	0,700	0,685
60	1,000	0,734	0,724	0,710	0,700	0,685

Таблица 4.4 – Коррозионно-электрохимические характеристики
алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, в среде электролита NaCl

Электролита NaCl, мас. %	Содержание Лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	K·10 ³	I _{кор.} ·10 ²
						г/м ² ·час	А/м ²
0,03	-	0.750	0.994	0.645	0.738	3.7	12.39
	0.01	0.500	0.954	0.638	0.730	3.5	11.72
	0.05	0.490	0.948	0.626	0.724	3.2	10.72
	0.1	0.486	0.940	0.610	0.714	2.9	9.71
	0.5	0.480	0.928	0.592	0.700	2.6	8.71
	1.0	0.474	0.920	0.578	0.690	2.1	7.03
0.3	-	0.950	1.060	0.660	0.780	4.6	15.42
	0.01	0.684	0.968	0.652	0.738	3.7	12.3
	0.05	0.674	0.950	0.636	0.730	3.4	11.3
	0.1	0.644	0.944	0.620	0.718	3.0	10.05
	0.5	0.635	0.940	0.610	0.708	2.7	9.04
	1.0	0.624	0.936	0.600	0.686	2.4	8.04
3.0	-	1,000	1.110	0.700	0.900	5.8	19.43
	0.01	0.734	0.974	0.670	0.765	4.0	13.4
	0.05	0.724	0.970	0.652	0.754	3.6	12.06
	0.1	0.710	0.964	0.634	0.746	3.2	10.72
	0.5	0.700	0.958	0.618	0.730	2.8	9.38
	1.0	0.685	0.954	0.600	0.712	2.5	8.37

На рисунке 4.5 представлены микроструктуры сплава Al5Fe10Si с литием. Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но характером кристаллизации указанных фаз, т.е. формой их выделения. Как известно модифицирующие добавки измельчают двойную и тройную эвтектику в структуре сплава и значительно изменяют как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Улучшение коррозионной стойкости исходного сплава Al5Fe10Si объясняется модифицирующим действием добавок лития на микроструктуру двойных эвтектик ($\alpha - Al+Si$), ($\alpha - Al+Al_3Fe$), а также тройной эвтектики ($\alpha - Al+SiFeSiAl_5$) (рис.4.5).

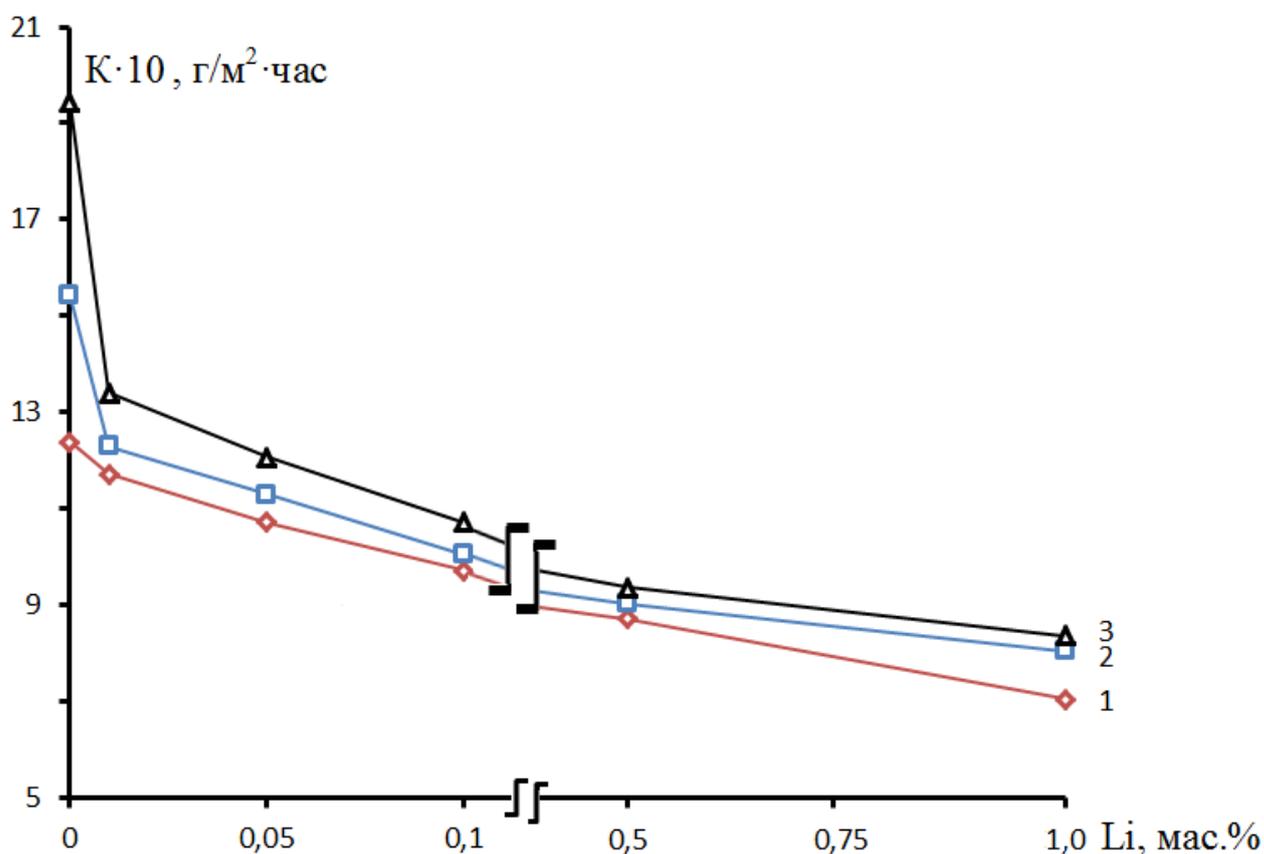


Рисунок 4.2 - Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si от концентрации лития, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного (3) NaCl

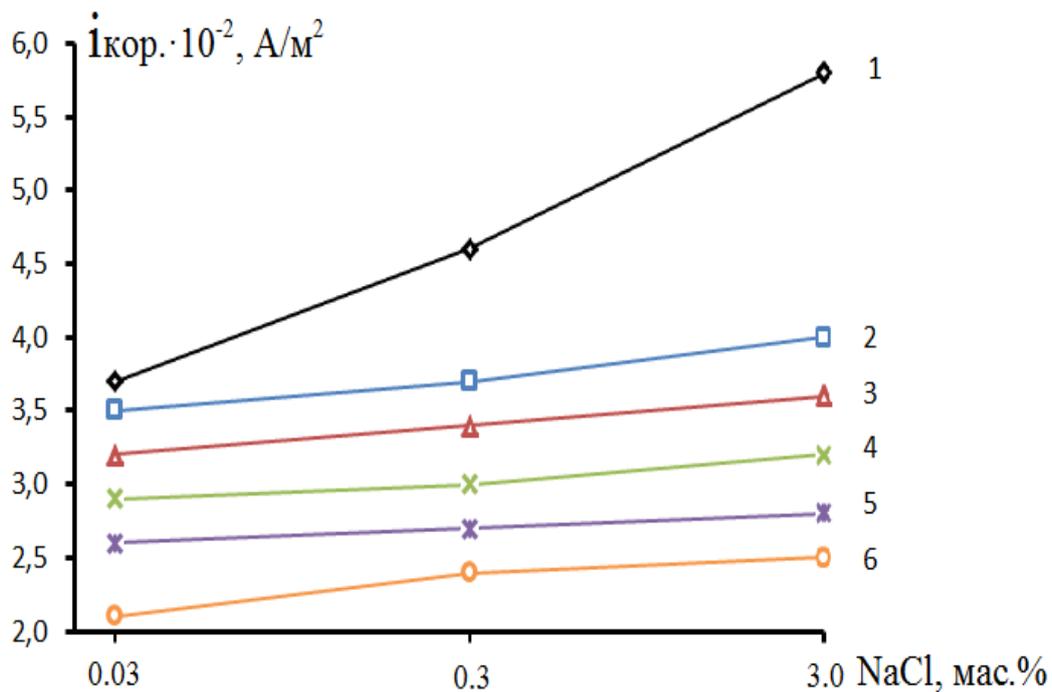
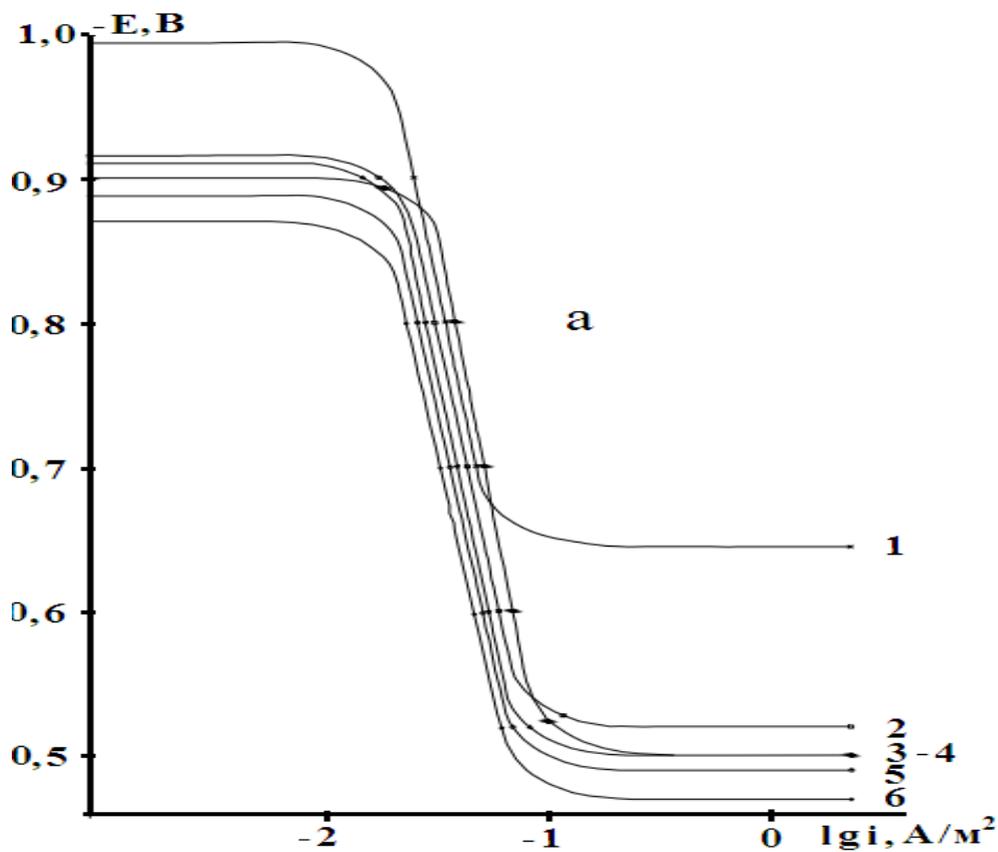


Рисунок 4.3 - Зависимость плотности тока коррозии сплава Al5Fe10Si (1), содержащего литий, мас.‰: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) от концентрации NaCl



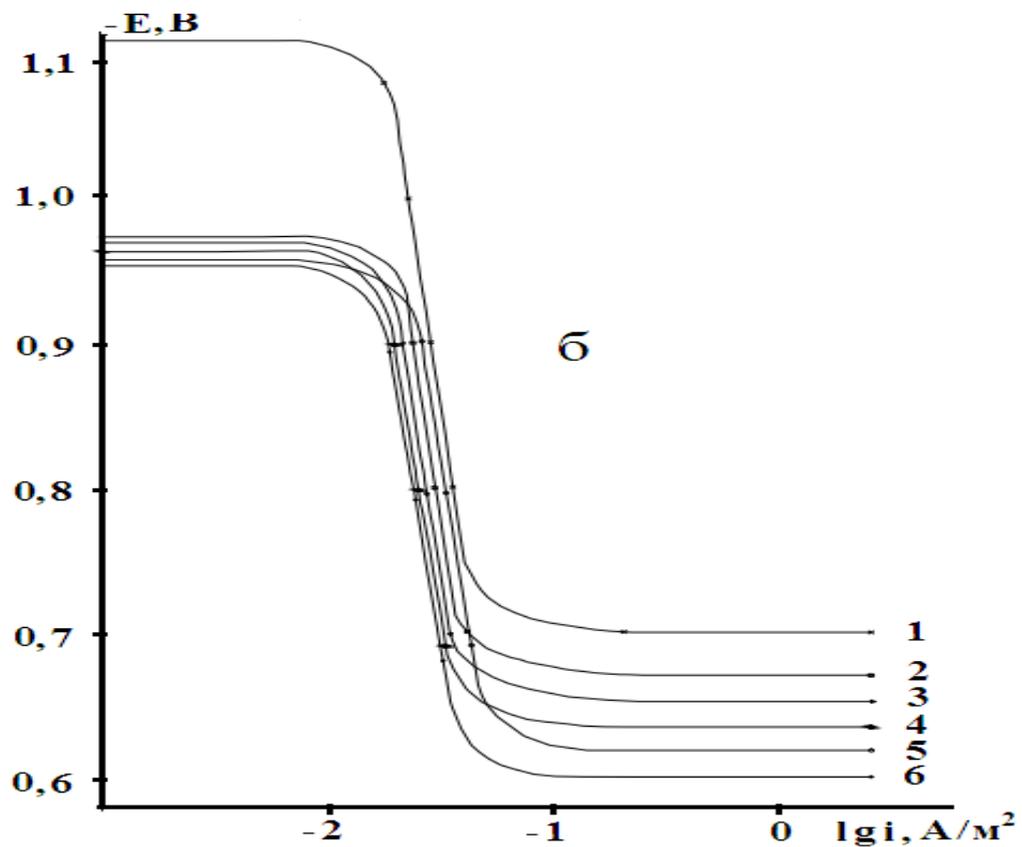


Рисунок 4.4 - Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава $Al_5Fe_{10}Si$ (1), содержащего литий, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), 1(6), в среде 0.03% (а) и 3.0% - ного (б) электролита $NaCl$.

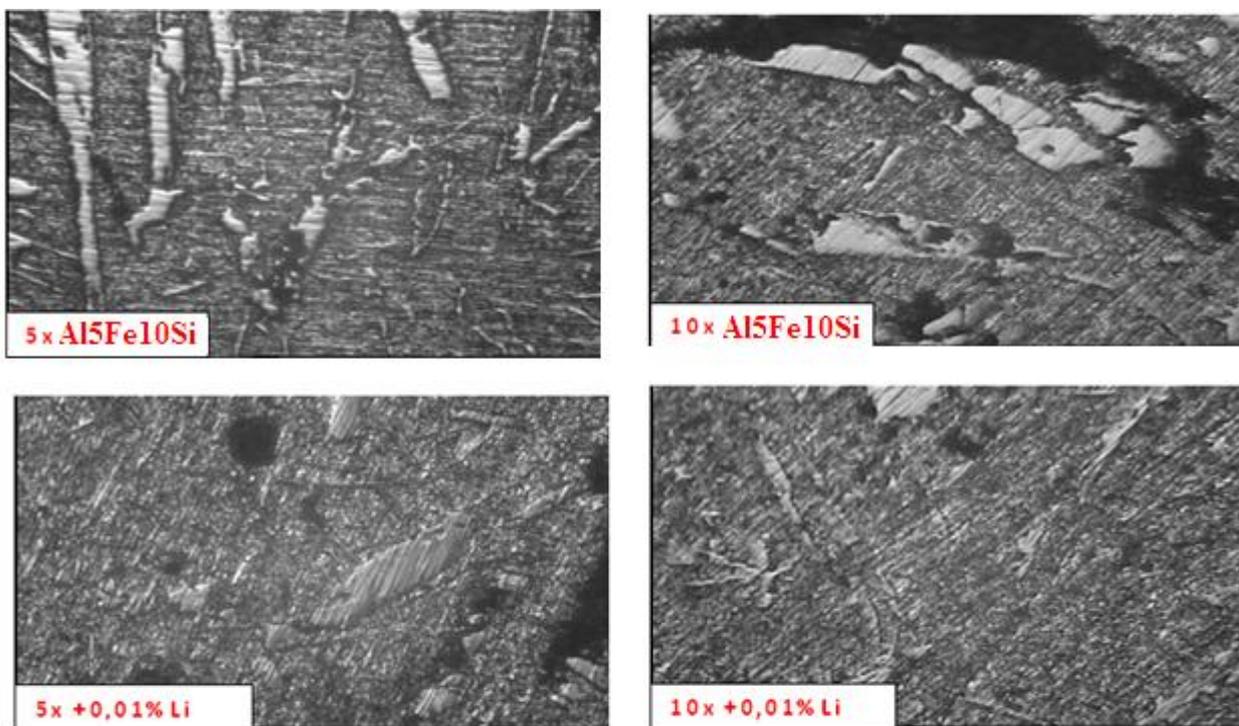


Рисунок 4.5 – Микроструктуры ($x=5-10$) сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с литием

4.3. Анодное поведение алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием, в среде электролита NaCl [114-116]

Результаты исследования временной зависимости потенциала свободной коррозии сплава Al5Fe10Si, легированного магнием приведены в таблицах 4.5-4.7

Таблица 4.5 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием, в среде электролита 0.03% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание магния в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,650	0,645	0,640	0,634	0,628
0.15	0,880	0,640	0,634	0,629	0,623	0,616
0.20	0,872	0,634	0,628	0,623	0,617	0,610
0.30	0,860	0,626	0,620	0,616	0,609	0,601
0.40	0,852	0,618	0,611	0,608	0,600	0,592
0.50	0,843	0,610	0,603	0,598	0,592	0,584
0.60	0,834	0,601	0,595	0,584	0,583	0,576
2	0,820	0,588	0,582	0,570	0,567	0,560
3	0,812	0,575	0,570	0,557	0,552	0,548
4	0,804	0,562	0,558	0,545	0,538	0,534
5	0,798	0,548	0,542	0,534	0,524	0,522
10	0,785	0,530	0,524	0,516	0,508	0,504
20	0,772	0,512	0,508	0,496	0,487	0,480
30	0,763	0,494	0,490	0,472	0,466	0,460
40	0,754	0,480	0,472	0,466	0,457	0,448
50	0,750	0,474	0,471	0,464	0,456	0,445
60	0,750	0,474	0,470	0,464	0,455	0,445

Видно, что легирование магнием способствует смещению потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием в положительный область значений. Данная тенденция имеет место во всех трёх изученных средах электролита NaCl. Чем больше добавки магния, тем положительнее потенциал свободной коррозии.

Таблица 4.6 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием, в среде электролита 0.3% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание магния в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,090	0,800	0,795	0,790	0,782	0,775
0.15	1,080	0,792	0,788	0,780	0,771	0,765
0.20	1,074	0,787	0,783	0,776	0,767	0,760
0.30	1,066	0,780	0,776	0,770	0,761	0,753
0.40	1,058	0,773	0,769	0,763	0,754	0,747
0.50	1,050	0,766	0,762	0,755	0,748	0,742
0.60	1,042	0,760	0,754	0,747	0,742	0,736
2	1,030	0,752	0,744	0,738	0,730	0,725
3	1,020	0,744	0,735	0,729	0,722	0,716
4	1,009	0,736	0,726	0,720	0,714	0,708
5	0,998	0,727	0,715	0,711	0,706	0,697
10	0,982	0,710	0,700	0,695	0,688	0,680
20	0,969	0,692	0,682	0,676	0,670	0,662
30	0,958	0,674	0,666	0,658	0,655	0,640
40	0,950	0,656	0,642	0,640	0,640	0,628
50	0,950	0,646	0,641	0,635	0,632	0,625
60	0,950	0,764	0,758	0,752	0,746	0,738

Таблица 4.7 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного магнием, в среде электролита 3.0% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание магния в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,160	0,900	0,892	0,878	0,870	0,865
0.15	1,144	0,896	0,887	0,870	0,864	0,860
0.20	1,135	0,892	0,884	0,867	0,860	0,856
0.30	1,127	0,887	0,880	0,863	0,854	0,850
0.40	1,120	0,884	0,876	0,858	0,848	0,844
0.50	1,110	0,880	0,871	0,854	0,845	0,838
0.60	1,102	0,876	0,866	0,848	0,840	0,832
2	1,088	0,871	0,860	0,841	0,832	0,825
3	1,079	0,866	0,854	0,836	0,825	0,818
4	1,068	0,861	0,850	0,830	0,820	0,810
5	1,057	0,855	0,843	0,822	0,814	0,800
10	1,045	0,847	0,835	0,812	0,808	0,787
20	1,030	0,838	0,820	0,800	0,792	0,774
30	1,018	0,827	0,810	0,784	0,778	0,762
40	1,010	0,816	0,795	0,772	0,766	0,752
50	1,000	0,814	0,790	0,771	0,762	0,751
60	1,000	0,812	0,790	0,770	0,762	0,750

По значениям потенциала свободной коррозии от времени выдержки в среде электролита 0,03%, 0,3% и 3,0%-ного NaCl, следует отметить, что в целом динамика формирования защитного оксидного слоя завершается к 40-50 мин.

Из таблицы 4.8 следует, что с ростом концентрации хлорид-иона имеет место смещение потенциал коррозии в положительную область значений. При этом потенциалы питтингообразования и репассивации также характеризуются тенденцией смещения в положительную область значений.

Таблица 4.8 – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием, в среде электролита NaCl [127]

Электролита NaCl, мас.	Содержание Mg в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	K·10 ³	I _{кор.} ·10 ²
						г/м ² ·час	А/м ²
0,03	-	0.750	0.994	0.645	0.738	3.7	12.39
	0.01	0.474	0.860	0.610	0.718	3.3	11.05
	0.05	0.470	0.853	0.590	0.710	3.1	10.38
	0.1	0.464	0.848	0.570	0.695	2.7	9.04
	0.5	0.455	0.840	0.560	0.680	2.4	8.04
	1.0	0.445	0.834	0.540	0.660	2.2	7.37
0.3	-	0.950	1.060	0.660	0.780	4.6	15.42
	0.01	0.644	0.880	0.640	0.756	4.1	13.73
	0.05	0.640	0.872	0.630	0.720	3.7	12.39
	0.1	0.635	0.866	0.610	0.700	3.3	11.05
	0.5	0.630	0.854	0.590	0.690	3.0	10.05
	1.0	0.625	0.850	0.580	0.670	2.7	9.04
3.0	-	1,000	1.110	0.700	0.900	5.8	19.43
	0.01	0.812	0.986	0.678	0.798	4.5	15.0
	0.05	0.790	0.980	0.670	0.778	4.2	14.07
	0.1	0.770	0.970	0.654	0.758	3.9	13.06
	0.5	0.762	0.962	0.650	0.738	3.6	12.06
	1.0	0.750	0.956	0.650	0.718	3.5	11.72

Рост концентрации магния в сплаве Al5Fe10Si способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах, которые приложены на рисунке 4.6. При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.7).

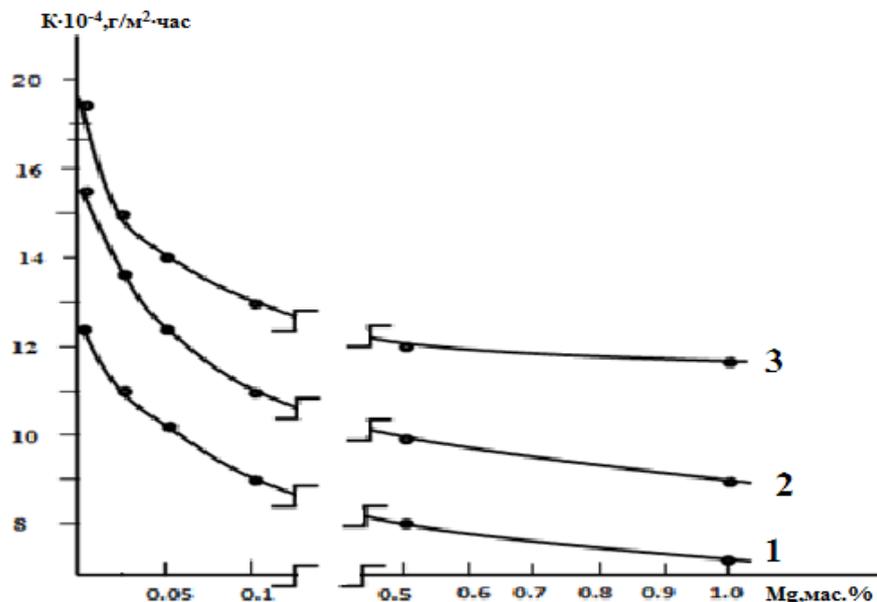


Рисунок 4.6 – Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si от концентрации магния, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl

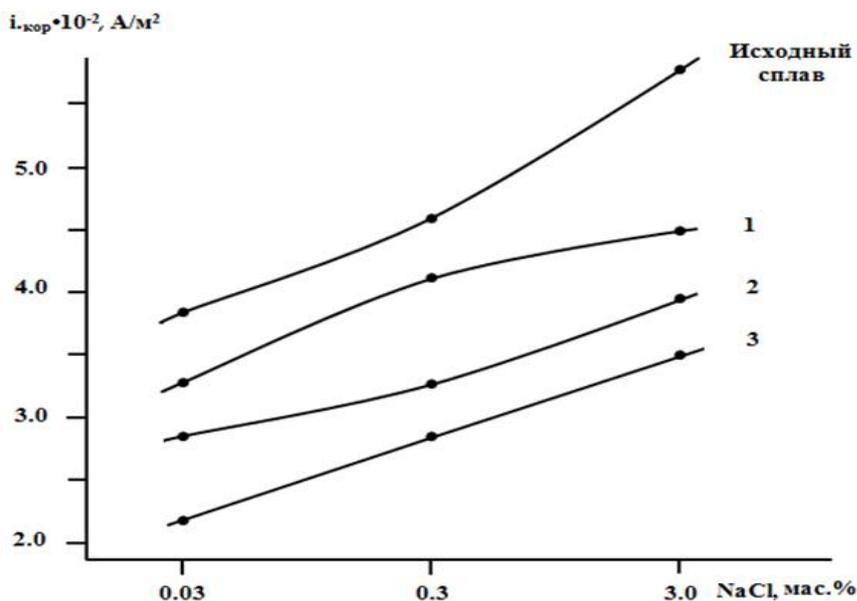


Рисунок 4.7 – Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si (1), содержащего магний, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4), от концентрации NaCl.

Вышеуказанные положительные изменения анодных характеристик сплава $Al5Fe10Si$ под воздействием добавок магния объясняется его модифицирующим влиянием на микроструктуру исходного сплава (рисунок 4.8).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава $Al5Fe10Si$ с магнием представлены на рисунке 4.9. Кривые относящиеся к сплавам, модифицированным магнием располагаются левее кривым исходного алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ во всех исследованных средах. Это свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии сплавов при легировании магнием [127].

Коррозионная стойкость сплавов определяется не только их химическим составом, но характером кристаллизации фаз, т.е. формой их выделения. Как известно модификацией двойной и тройной эвтектик в структуре сплава $Al5Fe10Si$ можно значительно изменить как механические свойства и так коррозионную стойкостью. Модифицирование Алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$, позволило на 60-70% повысить его коррозионную устойчивость (таблица 4.8), что объясняется его действием на микроструктуру алюминиево-кремниевой эвтектики (рисунок 4.8).

При этом происходит сильное измельчение частиц железа и кремния в эвтектиках и их сфероидизаций, который в последующем вызывает улучшение физико-химических свойств исходного алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ [127- 129].

Известно, что чем больше разность потенциала между защищаемым металлическим конструкциям и рабочим потенциалом протектора, тем выше степень защиты от коррозии. В среде электролита 3,0%-ного $NaCl$ потенциала свободной коррозии сплава $Al5Fe10Si$, легированного магнием колеблется 1,0-0,750 В (таблица 4.8), что в паре с железом (стали), потенциал которого 0,440 В вполне может обеспечить надёжную защиту стальных

конструкций, т.к. разница потенциала составляет от 0,350 до 0,560 В [127 - 129].

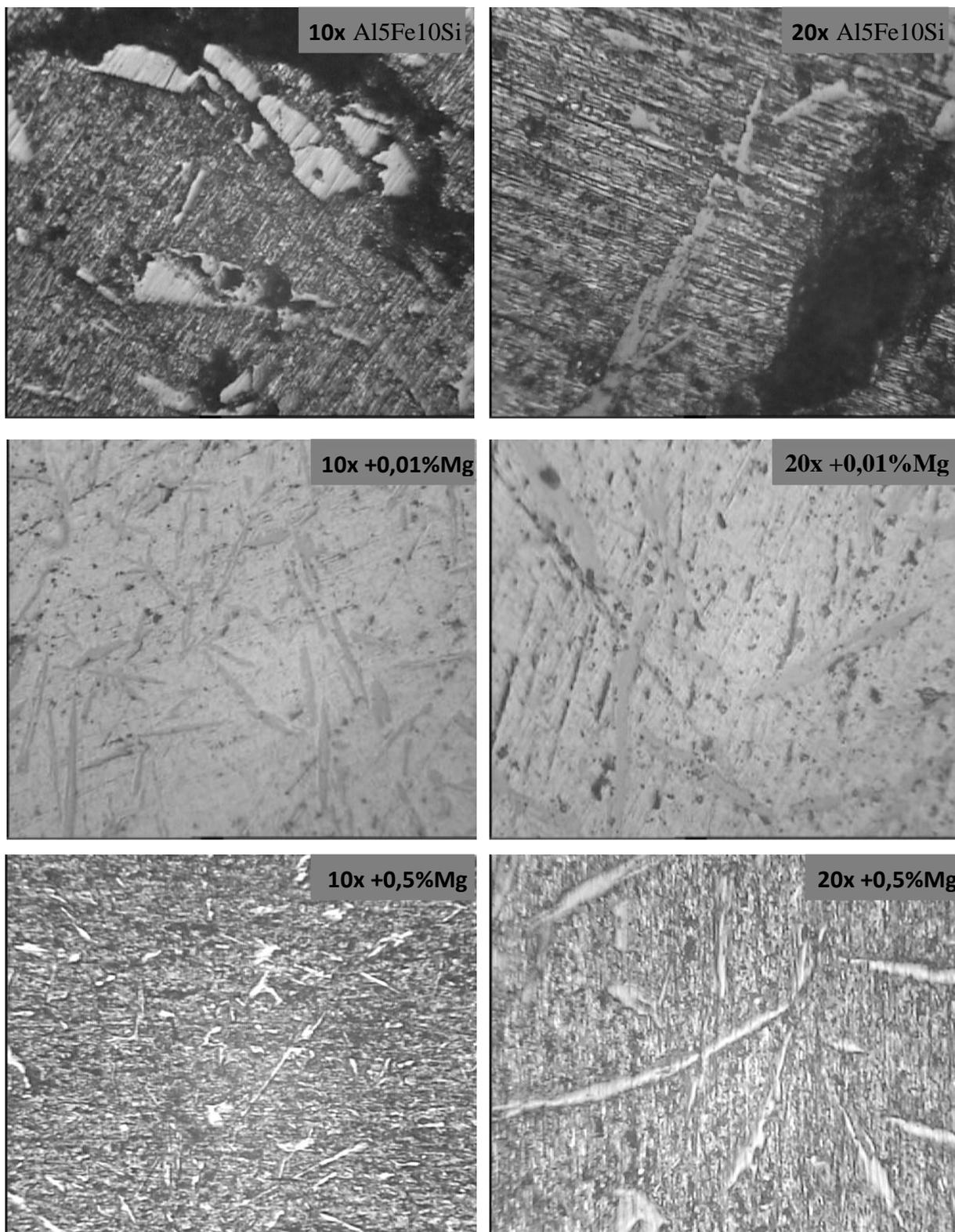


Рисунок 4.8 – Микроструктуры ($x=10-20$) алюминиевого сплава Al₅Fe₁₀Si с магнием

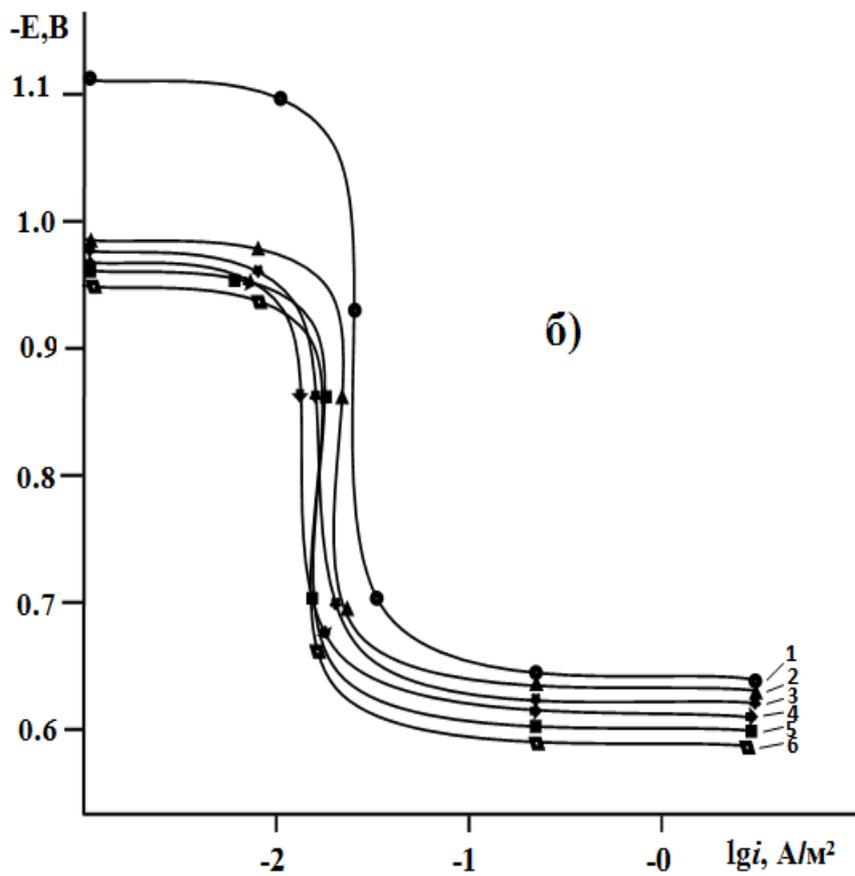
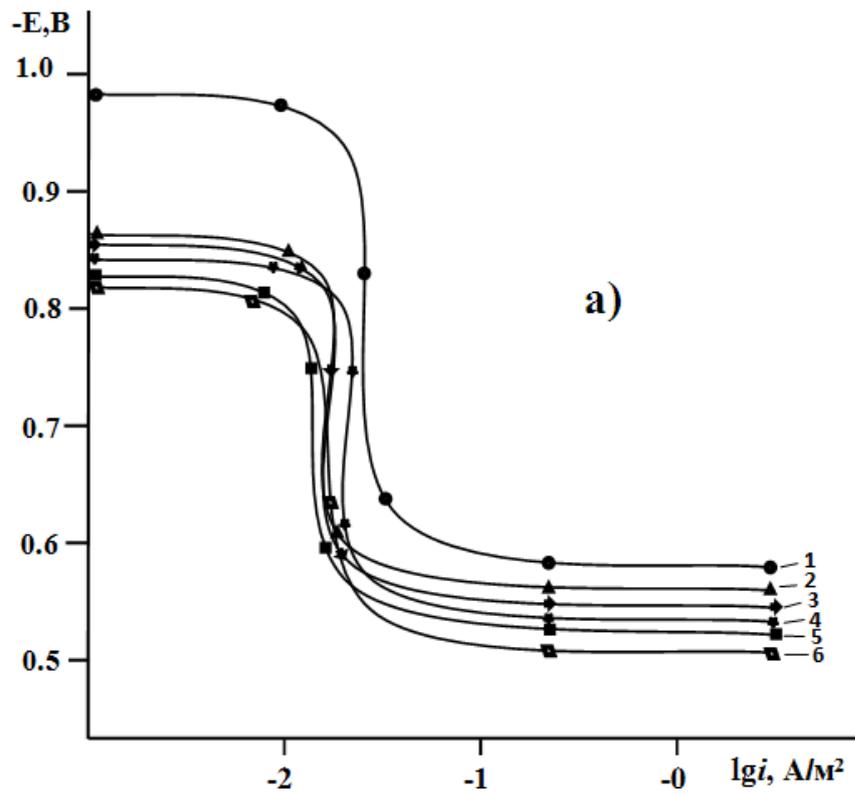


Рисунок.4.9 - Анодные ветви потенциодинамических кривых (2мВ/с) сплава Al₅Fe₁₀Si, содержащего магний, в среде электролита 0,03(а) и 3,0%-ного (б) NaCl [127].

4.4. Электрохимическая коррозия алюминиевого сплава Al5Fe10Si с церием, в среде электролита NaCl [119-122]

Исследованию подвергались сплав Al5Fe10Si состава 5%-железа, 10%-кремния, остальное алюминий. Последний подвергался модифицированию церием в количествах 0,01-1,0 мас. %.

Из таблицы 4.9-4.11 видно, что потенциал свободной коррозии исходного сплава Al5Fe10Si от содержания церия и во времени смещается в положительную область. Легирование сплава Al5Fe10Si церием независимо от его содержания отодвигает в положительную область потенциал свободной коррозии сплава Al5Fe10Si. С ростом концентрации хлорид-иона - $E_{св.кор.}$ смещается в область отрицательных потенциалов, что связано с ухудшением защитных свойств оксидной плёнки на поверхности образцов.

В таблице 4.12 представлены коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al5Fe10Si с церием в среде электролита NaCl, различной концентрации. Как видно, с ростом содержания церия в исходном сплаве Al5Fe10Si электрохимические потенциалы коррозии ($-E_{кор.}$), питтингообразования ($-E_{п.о.}$) и репассивации ($-E_{р.п.}$) смещаются в положительную область значений. Это сопровождается уменьшением скорости коррозии почти в 1,5 раза.

При анодной поляризации возрастает адсорбция анионов активаторов и при достижении потенциала питтингообразования некоторого значения, происходит местное нарушение пассивности-пробой плёнки и наступает точечная коррозия. Величина потенциала питтингообразования характеризует склонности металлов к точечной коррозии, т.е. чем меньше потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии и наоборот. Как видно из таблицы 4.12 добавки церия к сплаву Al5Fe10Si смещают потенциал питтингообразования в положительную область значений, как в среде электролита 0,03%, так и в среде электролита 3,0%-ного NaCl.

Таблица 4.9 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием, в среде электролита 0.03% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание церия в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,700	0,670	0,654	0,646	0,638
0.15	0,880	0,687	0,658	0,640	0,632	0,626
0.20	0,872	0,682	0,654	0,634	0,627	0,622
0.30	0,860	0,673	0,648	0,627	0,620	0,616
0.40	0,852	0,665	0,640	0,620	0,614	0,610
0.50	0,843	0,658	0,633	0,613	0,608	0,603
0.60	0,834	0,650	0,625	0,606	0,601	0,597
2	0,820	0,638	0,613	0,594	0,588	0,584
3	0,812	0,627	0,600	0,582	0,576	0,570
4	0,804	0,615	0,588	0,570	0,564	0,556
5	0,798	0,6045	0,576	0,557	0,550	0,540
10	0,785	0,586	0,560	0,540	0,535	0,525
20	0,772	0,568	0,542	0,522	0,516	0,506
30	0,763	0,548	0,526	0,504	0,496	0,478
40	0,754	0,530	0,508	0,490	0,480	0,466
50	0,750	0,524	0,501	0,480	0,476	0,465
60	0,750	0,524	0,500	0,480	0,475	0,465

Таблица 4.10 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием, в среде электролита 0.3% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание церия в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,090	0,860	0,840	0,820	0,812	0,790
0.15	1,080	0,852	0,828	0,808	0,802	0,780
0.20	1,074	0,848	0,824	0,803	0,798	0,776
0.30	1,066	0,842	0,819	0,797	0,792	0,770
0.40	1,058	0,836	0,813	0,791	0,785	0,763
0.50	1,050	0,830	0,807	0,784	0,779	0,757
0.60	1,042	0,824	0,800	0,777	0,772	0,750
2	1,030	0,817	0,789	0,764	0,760	0,741
3	1,020	0,809	0,780	0,752	0,750	0,730
4	1,009	0,800	0,768	0,740	0,738	0,718
5	0,998	0,788	0,759	0,731	0,726	0,707
10	0,982	0,774	0,745	0,718	0,712	0,690
20	0,969	0,758	0,730	0,706	0,696	0,672
30	0,958	0,740	0,714	0,690	0,680	0,656
40	0,950	0,728	0,702	0,680	0,672	0,646
50	0,950	0,720	0,701	0,680	0,671	0,644
60	0,950	0,720	0,700	0,680	0,670	0,644

Как известно возникновение питтинговой коррозии металлов и сплавов в сильной степени зависит от природы ионов (хлорид-иона) и их концентрации. При переходе от электролита 0,03%-ного к 3,0%-ному NaCl наблюдается уменьшение потенциала питтингообразования у сплава с 1,0

мас.% церием от -0,570 В до -0,650 В, соответственно. Рост концентрации церия в сплаве Al5Fe10Si способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах (рисунок 4.10). При этом повышения содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.11).

Таблица 4.11 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al5Fe10Si, модифицированного церием, в среде электролита 3.0% - ного NaCl

Время выдержки, мин.	Сплав Al5Fe10Si	Содержание церия в сплаве, мас.%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,160	0,950	0,938	0,890	0,850	0,844
0.15	1,144	0,943	0,930	0,880	0,842	0,838
0.20	1,135	0,940	0,926	0,876	0,837	0,835
0.30	1,127	0,934	0,920	0,870	0,830	0,828
0.40	1,120	0,928	0,916	0,864	0,824	0,822
0.50	1,110	0,922	0,911	0,859	0,818	0,815
0.60	1,102	0,917	0,905	0,853	0,811	0,807
2	1,088	0,910	0,897	0,845	0,800	0,797
3	1,079	0,903	0,888	0,837	0,789	0,787
4	1,068	0,895	0,879	0,828	0,780	0,778
5	1,057	0,877	0,870	0,819	0,773	0,770
10	1,045	0,864	0,857	0,806	0,762	0,760
20	1,030	0,856	0,842	0,784	0,746	0,744
30	1,018	0,844	0,827	0,772	0,730	0,728
40	1,010	0,835	0,816	0,760	0,718	0,712
50	1,000	0,830	0,815	0,755	0,717	0,708
60	1,000	0,830	0,814	0,755	0,716	0,708

Таблица 4.12 – Коррозионно-электрохимические характеристики
алюминиевого сплава Al5Fe10Si с церием, в среде электролита NaCl

Электролита NaCl, мас.	Содержание церия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	K·10 ³	I _{кор.} ·10 ²
						г/м ² ·час	А/м ²
0,03	-	0.750	0.994	0.645	0.738	3.7	12.39
	0.01	0.524	0.916	0.520	0.724	3.6	12.06
	0.05	0.500	0.910	0.500	0.715	3.4	11.39
	0.1	0.480	0.900	0.500	0.705	3.0	10.05
	0.5	0.475	0.888	0.490	0.695	2.8	9.38
	1.0	0.465	0.870	0.470	0.675	2.5	8.37
0.3	-	0.950	1.060	0.660	0.780	4.6	15.42
	0.01	0.720	0.966	0.550	0.770	4.2	14.07
	0.05	0.700	0.952	0.538	0.750	3.9	13.06
	0.1	0.680	0.940	0.520	0.730	3.6	12.06
	0.5	0.670	0.926	0.500	0.715	3.3	11.05
	1.0	0.644	0.910	0.500	0.700	3.1	10.38
3.0	-	1,000	1.110	0.700	0.900	5.8	19.43
	0.01	0.830	0.990	0.570	0.804	5.5	18.42
	0.05	0.814	0.980	0.564	0.795	5.2	17.42
	0.1	0.755	0.969	0.560	0.780	4.8	16.08
	0.5	0.716	0.960	0.550	0.760	4.6	15.07
	1.0	0.708	0.944	0.535	0.760	4.1	13.73

Вышеуказанные положительные изменения анодных характеристик алюминиевого сплава Al5Fe10Si по воздействию добавок церия объясняется его легирующим влиянием на микроструктуру исходного сплава (рисунок 4.12).

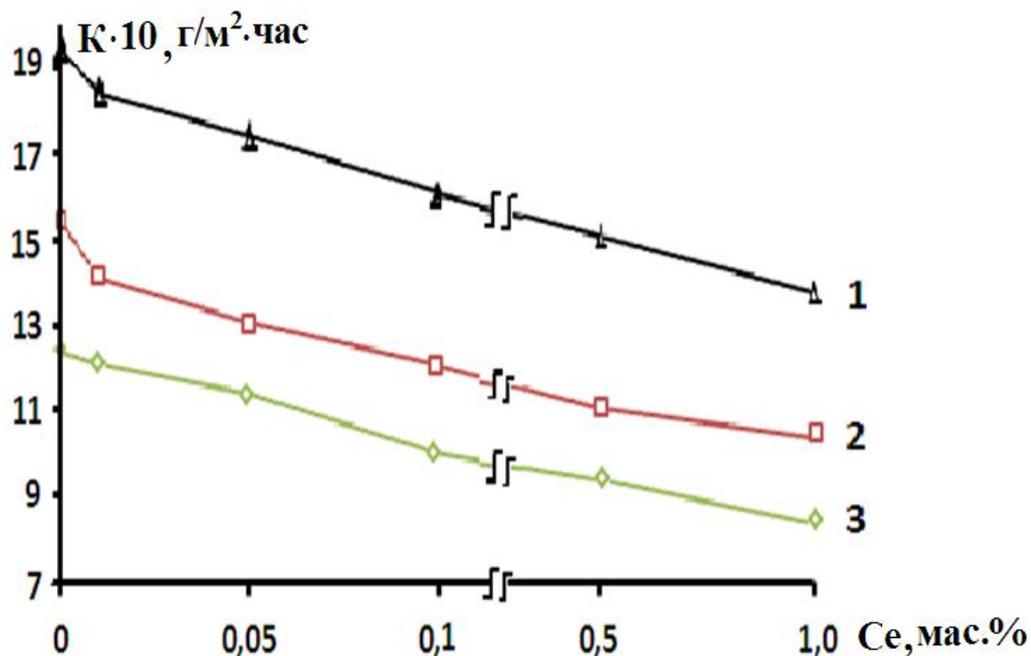


Рисунок 4.10 – Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si от концентрации церия, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl

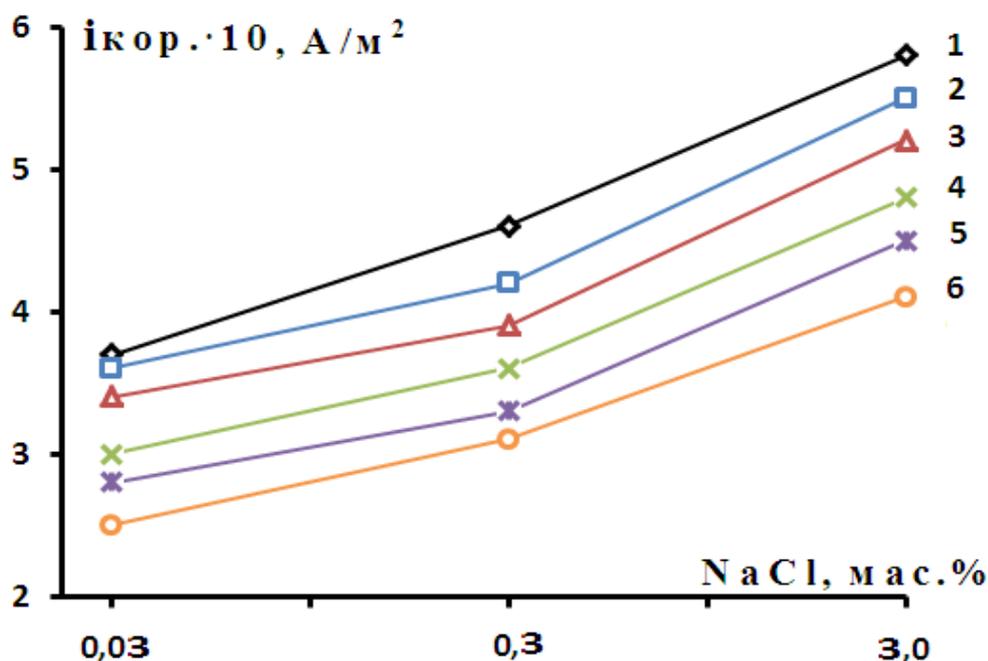


Рисунок 4.11 – Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава Al5Fe10Si (1), содержащего церий, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) и 1 (6), от концентрации NaCl.

С ростом концентрации хлорид-иона указанные потенциалы смешаются в отрицательную область значений, и скорость коррозии сплавов

растёт. Всё это сопровождается сдвигом в область положительных значений анодных ветвь потенциодинамических кривых, модифицированных церием сплавов (рисунок 4.12).

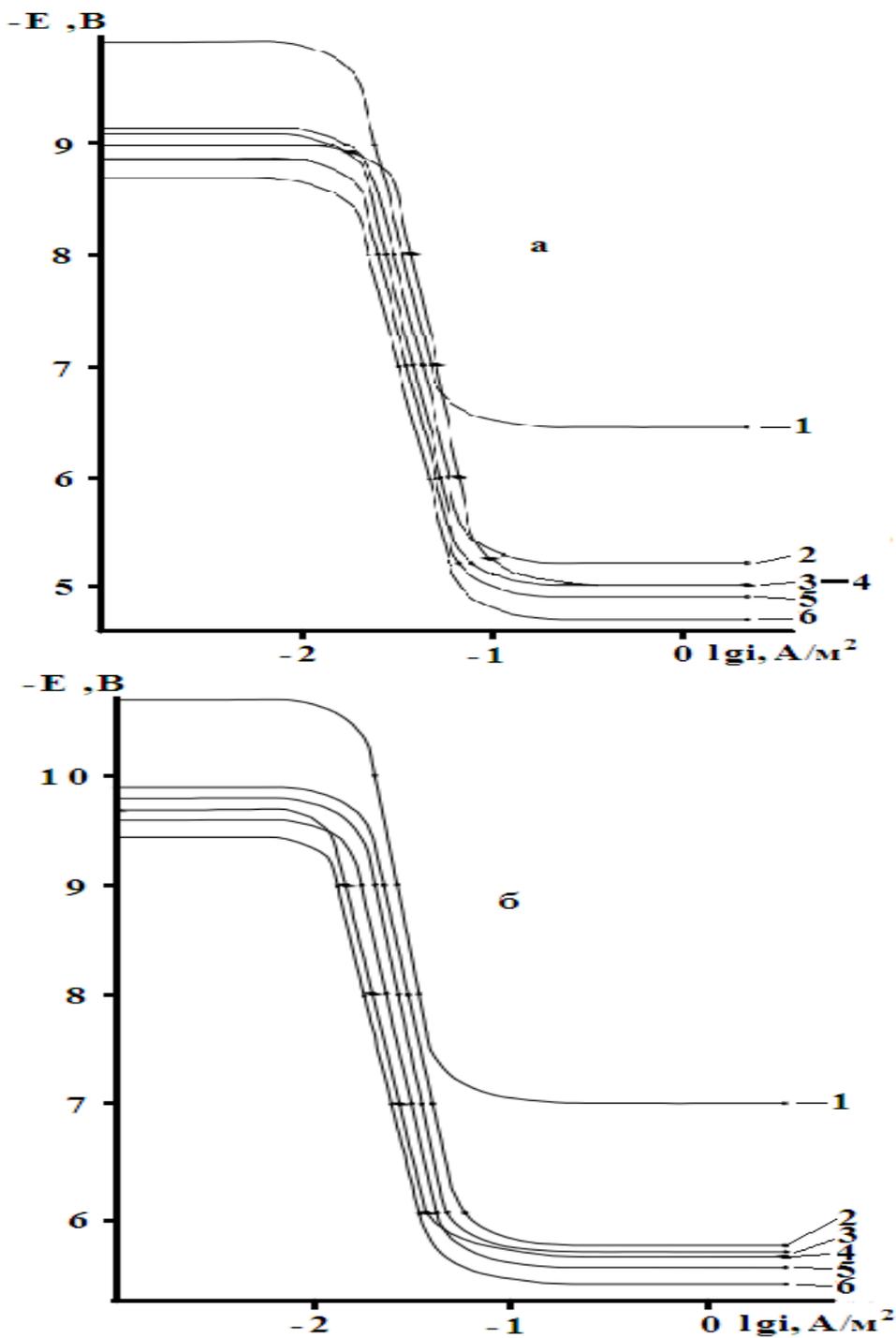


Рисунок.4.12 - Анодные ветви потенциодинамических кривых (2мВ/с) сплава $Al_5Fe_{10}Si$, содержащего церий, в среде электролита 0,03(а) и 3,0%-ного (б) $NaCl$.

Следовательно, малые добавки церия частично растворяясь в сплаве $Al_5Fe_{10}Si$, изменяет форму кристаллизации эвтектики $\alpha-Al+FeAl_3$ не изменяя его фазовый состав и тем самым, повышает анодную его устойчивость. Последнее подтверждается диаграммой состояния системы $Al-Fe-Ce$ в котором имеет место кристаллизация тройных фаз [123-126].

4.5. Обсуждение результатов (Заключение к главе 4) [127-129]

В таблицах 4.13 и 4.14 приставлены результаты электрохимического исследования алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$, модифицированного литием, магнием и церием. Потенциал свободной коррозии сплавов с ростом концентрации лития, магния, церия изменяется в положительном направлении оси ординат. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава $Al_5Fe_{10}Si$ уменьшается от $-0,750$ В, в среде электролита 0,03%-ного $NaCl$ до $-1,000$ В, в среде электролита 3,0%-ного $NaCl$ (таблица 4.13).

Подобная зависимость характерна также, для сплава $Al_5Fe_{10}Si$ модифицированного литием, магнием и церием. При переходе от слабого электролита к более сильному электролиту, независимо от содержания легирующего компонента наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. Величины электрохимических потенциалов сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с лития, магния и церия, по мере роста концентрации хлорид-иона, в электролите изменяется в отрицательном направлении оси ординат. Рост концентрации лития, магния и церия, в сплаве $Al_5Fe_{10}Si$ способствуют увеличению величины электрохимических потенциалов, во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. При переходе от сплава $Al_5Fe_{10}Si$ с литием к сплавам с магнием и церием электрохимические потенциалы уменьшается. При этом величины потенциалов изменяются в положительном направлении оси ординат. Результаты приставлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов систем Al5Fe10Si -Li (Mg, Ce), в среде электролита NaCl

Электролит NaCl, мас.%	Расчётное количество лития, магния и церия в сплаве, мас.%	Сплавы с Li		Сплавы с Mg		Сплавы с Ce	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.750	0.645	0.750	0.645	0.750	0.645
	0.01	0.474	0.638	0.474	0.610	0.474	0.610
	0.05	0.470	0.626	0.470	0.590	0.470	0.590
	0.1	0.464	0.610	0.464	0.570	0.464	0.570
	0.5	0.455	0.592	0.455	0.560	0.455	0.560
	1.0	0.445	0.578	0.445	0.540	0.445	0.540
0.3	-	0.950	0.660	0.950	0.660	0.950	0.660
	0.01	0.644	0.652	0.644	0.640	0.644	0.640
	0.05	0.640	0.636	0.640	0.630	0.640	0.630
	0.1	0.635	0.620	0.635	0.610	0.635	0.610
	0.5	0.630	0.610	0.630	0.590	0.630	0.590
	1.0	0.625	0.600	0.625	0.580	0.625	0.580
3.0	-	1,000	0.700	1,000	0.700	1,000	0.700
	0.01	0.812	0.670	0.812	0.678	0.812	0.678
	0.05	0.790	0.652	0.790	0.670	0.790	0.670
	0.1	0.770	0.634	0.770	0.654	0.770	0.654
	0.5	0.762	0.618	0.762	0.650	0.762	0.650
	1.0	0.750	0.600	0.750	0.650	0.750	0.650

Таблица 4.14 – Зависимость скорости коррозии сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием, в среде электролита NaCl

Электролит NaCl, мас. %	Расчётное количество лития, магния и церия в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Li		сплавов с Mg		сплавов с Ce	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	12.39	3.7	12.39	3.7	12.39	3.7
	0.01	11.72	3.5	11.05	3.3	11.05	3.3
	0.05	10.72	3.2	10.38	3.1	10.38	3.1
	0.1	9.71	2.9	9.04	2.7	9.04	2.7
	0.5	8.71	2.6	8.04	2.4	8.04	2.4
	1.0	7.03	2.1	7.37	2.2	7.37	2.2
0.3	-	15.42	4.6	15.42	4.6	15.42	4.6
	0.01	12.3	3.7	13.73	4.1	13.73	4.1
	0.05	11.3	3.4	12.39	3.7	12.39	3.7
	0.1	10.05	3.0	11.05	3.3	11.05	3.3
	0.5	9.04	2.7	10.05	3.0	10.05	3.0
	1.0	8.04	2.4	9.04	2.7	9.04	2.7
3.0	-	19.43	5.8	19.43	5.8	19.43	5.8
	0.01	13.4	4.0	15.0	4.5	15.0	4.5
	0.05	12.06	3.6	14.07	4.2	14.07	4.2
	0.1	10.72	3.2	13.06	3.9	13.06	3.9
	0.5	9.38	2.8	12.06	3.6	12.06	3.6
	1.0	8.37	2.5	11.72	3.5	11.72	3.5

Скорость коррозии сплавов систем Al5Fe10Si -Li (Mg, Ce), с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Подобная зависимость имеет

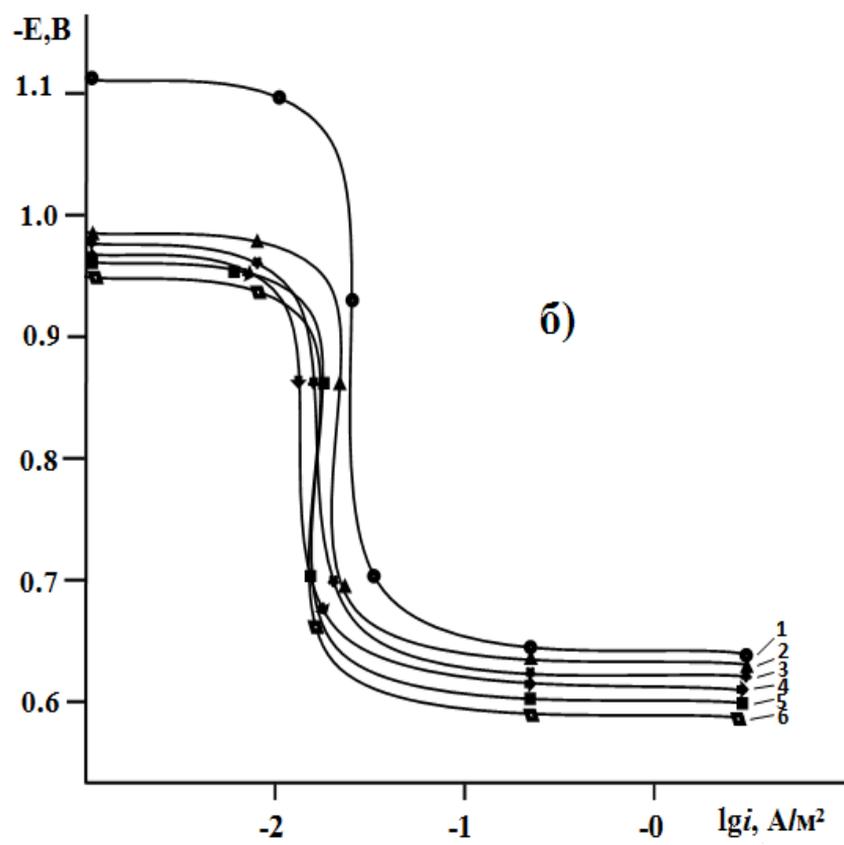
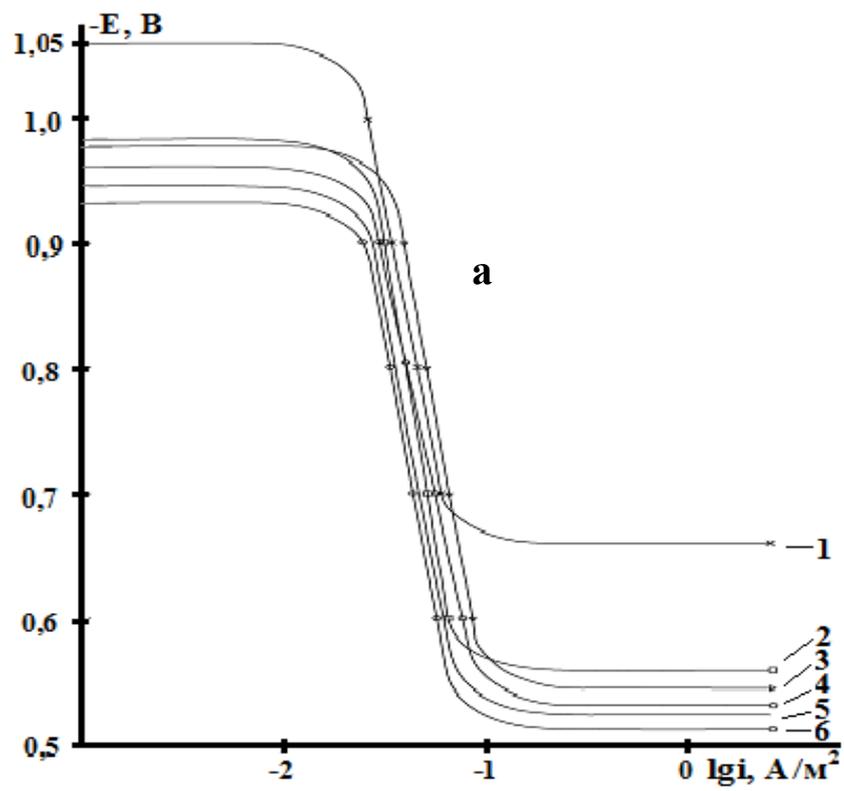
место для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств модифицирующего компонента.

При переходе от сплава $Al5Fe10Si$ с литием к сплавам с магнием и церием наблюдается рост скорости коррозии. Для алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ также, характерно рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите приставлены в таблице 4.14.

Литий, магний и церий проявляя сильное модифицирующее действие эффективно измельчают микроструктуру всех фаз составляющих основу сплавов. Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их коррозионную стойкость. Из таблицы 4.14 видно, что наименьшая скорость коррозии характерно для алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ с 1.0 мас % литием.

Приставленные на рисунке 4.13 анодные ветви потенциодинамических кривых алюминиевого сплава $Al5Fe10Si$ с литием, магнием и церием, в среде электролита 0,03%-ного $NaCl$ показывают, что скорость анодной коррозии модифицированных сплавов несколько меньше. Об этом свидетельствуют расположение кривых относящихся к сплавам с Li , Mg , Ce , в область левее кривой исходного сплава $Al5Fe10Si$, во всех исследованных средах.

Видно, что добавки лития и магния значительно измельчают микроструктуру исходного сплава $Al5Fe10Si$, т.е. происходит модификация не только двойных эвтектик $\alpha-Al-Si$, $\alpha-Al-Al_3Fe$, а также тройной эвтектики $\alpha-Al+Si+FeSiAl_5$, но также изменяется характер (форма) кристаллизации тройных интерметаллидов Fe_2SiAl_8 (α), $FeSiAl_5$ (β). Изучение микроструктур исходного сплава $Al5Fe10Si$ и сплавов модифицированных церием показывает его слабый легирующий эффект по сравнению с литием и магнием. Видно, что церий также эффективно измельчает микроструктуру эвтектик, но слабо действует на характер кристаллизации тройных интерметаллидов



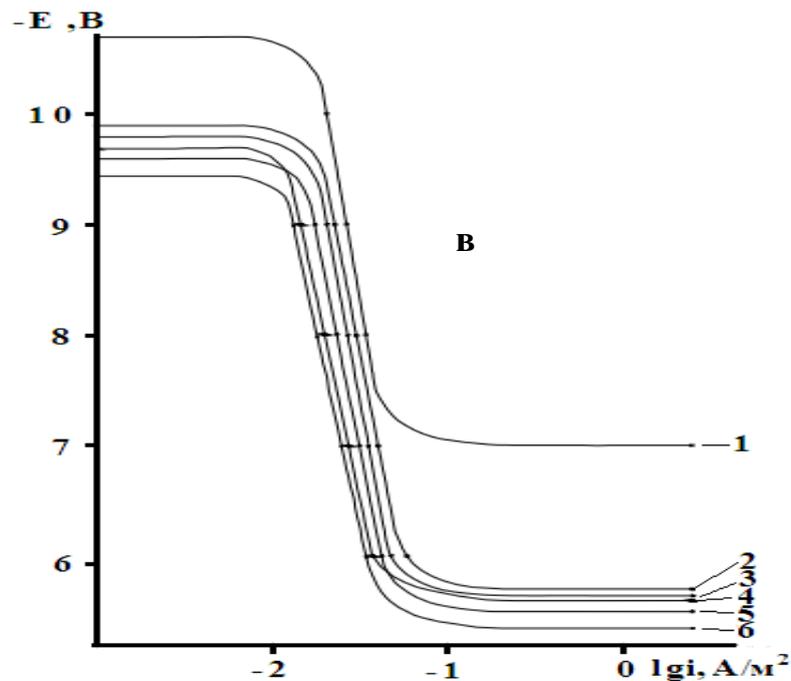


Рисунок 4.13 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава Al5Fe10Si (1), содержащего литий (а), магний (б) и церий (в), мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в среде электролита 0.03 %-ного NaCl.

Существенный роль отводится условиям кристаллизация отливок (литье в песчаные и металлические формы, под давлением и т.д.). Наиболее действенным фактором, определяющим благоприятное структурообразование сплавов, является метод модифицирование. Модифицирование позволяет измельчать структуры сплавов за счёт введения в расплав перед его заливкой малых количеств добавок модифицированных элементов.

Нами в качестве модификатора структуры сплава Al5Fe10Si выбран активные металлы, эффект модифицирования которых ранее нами было установлено на примере промышленных силуминов [130, 131]. Активные металлы, особенно магний и церий надёжно обеспечивают измельчение важнейших структурных составляющих алюминиево-железого кремниевой эвтектики.

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава Al5Fe10Si, модифицированного литием, магнием и церием. Показано, что с ростом концентрации модифицированного компонента и температуры теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с литием к сплавам с магнием и церием величина теплоёмкости сплавов незначительно уменьшается.

2. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций сплава Al5Fe10Si модифицированного литием, магнием и церием показано, что при переходе от сплавов с литием к сплавам магнием и церием величины энтальпии и энтропии уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшается.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава Al5Fe10Si модифицированного литием, магнием и церием. Установлено, что окисление сплавов починается гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к сплаву Al5Fe10Si с литием, а максимальные к сплавам с магнием.

4. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, исследовано анодное поведение алюминиевого сплава Al5Fe10Si модифицированного литием, магнием и церием. Показано, что добавки модифицированных компонентов в пределах от 0,01 до 1,0 мас.%, на 50-80% повышают коррозионную стойкость алюминиевого сплава Al5Fe10Si, в среде электролита NaCl.

5. Исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием установлено, что снижение его концентрации в 1.5-2,0 раз способствует

уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в более положительную область.

6. На основании выполненных исследований составы разработанных сплавов защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан. Сплавы рекомендуются в качестве анодного материала для защиты от коррозии стальных сооружений и конструкции от электрохимической коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо.- М.: Metallurgy, 1979.- 640 с.
2. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол.- Т.1.- М.: Физматгиз, 1959.- 755 с.
3. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко.- М.: Metallurgizdat, 1962.- Т.1.- 608 с.
4. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот.- М.: Metallurgy, 1970.- Т.1.- 456 с.
5. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк.- М.: Metallurgy, 1973.- 760 с.
6. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ.изд. / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgy, 1989.- 384 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова.- М.: Наука, 1982.- 559 с.
8. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица.- М.: Metallurgy, 1985.- 671 с.
9. Олейников, П.П. Теплопроводность чистого железа // П.П. Олейников.- ТВТ.- Т.19.- 1981.- С. 533-542.
10. Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотника.- М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.
11. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина.- М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
12. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.- М.: Metallurgy, 1976.- 559 с.
13. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgy, 1984.- 200 с.
14. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс.- М.: Metallurgy, 1985.- 365 с.

15. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов.- М.: Наука, 1973.- С.106.
16. Гуляев, А.С. / А.С. Гуляев, В.Ф. Захаров, Н.И. Бондарева // Коррозия и электрохимия цветных металлов.- М.: Metallurgia, 1982.- С. 21-24.
17. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение / Под ред. Дриц М.Е.- М.: Metallurgia, 1979.- 679 с.
18. Murray, G.W., etc. // Met. A 1.- 350276.
19. Красноярский, В.В. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах / В.В. Красноярский, Н.Р. Сайдалиев // Защита от коррозии и окружающей среды.- М.: 1991, Вып.3.- С. 14-19.
20. Филиппова, А.А. Электрохимические свойства равновесных и быстро закаленных сплавов алюминия с железом и церием / А.А. Филиппова // Тез. докл. Всес. науч.- техн. конф. «Прогресс. методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии».- М.: 1988, Ч.2.- С. 77.
21. Медиоланская, М.М. Электрохимическое поведение сплавов Fe-Al (анодное поведение сплавов) / М.М. Медиоланская и др. // ЖПХ.- 1987.- №8.- С. 1880-1885.
22. Махсудова М.С. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с литием, бериллием, магнием и кальцием / М.С. Махсудова, М.З. Курбонова, Х.Н. Назаров, М.Т. Норова // Тез. докл. Межд. конф. «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития».- Душанбе.- 1999.- С. 60.
23. Sussek, G. Zur Lochfraß corrosion von Reinst aluminium chlorid- undsulfathaltigen Electrolyten / Sussek, G., Kesten M., Feller H.G. // Metall.- 1979.- № 10.- P. 1031-1039.
24. Franke E. // JIMMA 21.- 1045.
25. Golubev A.I., etc. // JIMMA 32.- 1151; Met A 1.- 350257.

26. Tsygankova L.E., etc. // JIMMA 2.- 915.
27. Ergebnissedes Forschungs- Entwicklungs – programnes «Korrosion».
28. Korrosionsschutz. // Werkst.Und Korros.- 1984.- 35.- № 12.- P. 565-583.
29. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М.Умарова, З.Р.Обидов.- Германия. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.- 208 с.
29. Вахобов, А.В. Металлургия кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров.- Душанбе: Дониш, 2000.- 178 с.
30. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgiya, 1989.- 384 с.
31. Шпильрайн, Э.Э. Теплоемкость магния в твердой и жидкой фазах / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, Т.П. Садыков, С.Н. Ульянов // ТВТ, 1984. -Т.22, -№3, -С.619-621.
32. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, М.И. Максименко // Новое в технологии металлургических процессов.- Красноярск. СО АН СССР.- 1973.- С. 15-20.
33. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков, М.В. Мальцев // Кристаллография.- 1957.- Т. 2.- Вып. 5.- С. 628-633.
34. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов.- Германия. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.- 208 с.
35. Липенских Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Липенских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. -М: Наука, 1979. -116 с.
36. Олимов Н. С.. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04/ Олимов Насруддин Солихович. – Душанбе, 1994. –26 с.

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

38. Ганиев, И.Н. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами: диссертация доктора химических наук: 02.00.01 Неорганическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Таджикской ССР. -Душанбе, 1991. - 540 с.

39. Джураева, Л.Т. Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий-стронций из твёрдого состояния / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Изв. АН Тадж. ССР Отдел физ.-матем., хим. и геол. наук, 1985. -№4, -С.76-78.

40. Джураева, Л.Т. Окисление алюминиево-бариевых сплавов в неизотермических условиях / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Доклады АН Тадж. ССР, 1988. -№11, -С.728-730.

41. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // ДАН ТаджССР. -1990. -Т.33, -№6, -С.380-383.

42. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: «Металлургия», 1979, 640 с.

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

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

45. Ганиев, И.Н. Влияние pH среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. Физ-мат, хим. и геол. наук. 1986. -№1, -С.79-81.
46. Ганиев, И.Н. Коррозия алюминиевых сплавов с кальцием, стронцием и барием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.И. Жукова // ЖПХ., 1995. -Т.68, -№7, -С.1146-1149.
47. Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys. Scripta Mater. 2008. Vol. 59. No. 7. P. 772–775.
48. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. -Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. -153 с.
49. Старк Б.В. Явления нагрева в муфельных печах. Журн. рус. металлург. об-ва. 1926. No. 2. С. 184–198.
50. Иванцов Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчёта). Свердловск –Москва: Государ. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1948. 191с.
51. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. (Продолжение книги Новая физика электронных приборов) // Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 196с.
52. Малый патент Респ. Таджикистан № ТJ 877, приоритет изобретения от 20.04.2017 г. (Ганиев И.Н., Муминов Х.Х., Ганиева Н.И., Одинаев Ф.Р., Иброхимов Н.Ф., Кабутов К., Сафаров А.Г., Асламшоев Ш.М., Зокиров Ф.Ш.).
53. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. - 2018. -Т.21. -№8. -С. 11-15

54. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Ганиева Н.И. Влияния кальция на температурную зависимость изменений термодинамических функций // Мат. Международной научно-практической конференции студенты, магистранты, соискатели и учёных «Мухандис-2019» (ГТУ им. М.С. Осими, Душанбе, 14-16 марта). -2019. -С. 48-52.

55. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Ганиева Н.И. Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием // Мат. IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии» посвящена памяти д.х.н., профессор Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н., ТНУ, Душанбе, 3-4 мая.-2019. -С. 111-115

56. Золоторевский В. С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС. 2005. С. 376.

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

58. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 2019. -№1. -С. 50-58

59. Ниёзов О.Х., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции свинцового сплава ССуЗ с кальцием // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия» .- 2019. -Т. 19, -№ 3. -С. 33-43.

60. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с висмутом // Металлы. 2019. №1. С. 00-00.

61. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Иброхимов Н.Ф. Влияние лития на теплоёмкость и изменения термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ2,18 // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.- 2018.- Т16.-№1.- С. 37-44.

62. Джайлоев, Дж.Х. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода Хакимов А.Х. // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана, 2018. - С.184-187.

63. Джайлоев, Дж.Х. Влияние стронция на температурную зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов, Ф.А. Рахимов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Душанбе, 2018. -С.39-43.

64. Джайлоев Дж.Х. Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Ибрахимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2018. -№4. -С.240-248.

65. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Иброхимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АК12М2, модифицированного стронцием // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). -2017.- №41 (67).- С. 22-26

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

67. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Аминбекова М.С. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№2 С.69-75.

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

69. Ганиев И.Н, Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Якубов У.Ш. Влияние висмута температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5 // Мат. Республиканкой научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук» в Филиале Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе. -2017. -С. 131-134

70. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом // Мат. Республиканкой научно-практической конференции «Перспективы развития естественных наук», посвящена реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на 2010-2020 годы» и «Государственная программа экологии в РТ на 2009-2019 годы» РТСУ, 29 марта, Душанбе.- 2018.-С. 54-58.

71. Якубов У.Ш. Влияние стронция на изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Сб. материалов XIV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «GYLYM JÁNE BILIM - 2019» . Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва, Республика Казахстан, г. Астана, 2019.- с. 1051-1055.

72. Foley R.T. Localized corrosion of aluminum alloys. Corrosion (USA). 1986. No. 56. Vol. 42. P. 277–278.

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

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

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

76. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Ганиева Н.И., Джайлоев Дж.Х Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием // Мат. XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е.В. Протопопова, СибГИУ, г.Новокузнецк, 23-24 октября.-2019. -С. 260-265

77. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Кинетика окисления свинца, легированного медью, в твердом состоянии // Мат. Международной научной конференции «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвящена 10-летию Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе, 10-11 октября.-2019. -С. 134-139

78. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Ганиева Н.И. Влиянии добавок свинца на кинетику окисления сплава АЖ4.5, в твердом состоянии // Мат. XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е.В. Протопопова, СибГИУ, г.Новокузнецк, 23-24 октября.-2019. -С. 245-250

79. Ганиев И.Н., Ниезов О.Х., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Кинетика окисления свинцового сплава $SSu3$ с кальцием, в твердом состоянии // Мат. XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия:

технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е.В. Протопопова, СибГИУ, г.Новокузнецк, 23-24 октября.-2019. -С. 265-270

80. Зокиров, Ф.Ш. Влияние кальция на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, М.М. Сангов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 130-138.

81. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 214-220.

82. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.

83. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№3 -С. 33-38.

84. 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.

85. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава $AMg0.2$ с лантаном, празеодимом и неодимом в твёрдом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2018. -№44 (70). -С. 35-39.

86. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И.Н. Ганиев, Дж.Т. Ашурматов, С.С. Гулов, А.Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т. 60. -№ 10. -С. 552-556.

87. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н.

Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№1 (41). -С. 113-119.

88. Рахимов Ф.А., Якубов У.Ш., Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Влияние молибдена на анодное поведение сплава Zn55Al, в нейтральной среде // В сб: Инновационные научные исследования: теория, методология, практика, сборник статей победителей VI Международной научно-практической конференции, г.Пенза.- 2017.- С. 48-51.

89. Одинаева Н.Б., Якубов У.Ш. Анодное поведение сплава Zn+0.5%Al легированного индием и таллием, в нейтральной среде // В сб: Научных достижения и открытия современной молодёжи, сборник статей победителей Международной научно-практической конференции, 2 частях, г.Пенза.- 2017.- С. 30-32.

90. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплава SSu_3 , легированного медью, в среде электролита NaCl // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2019. -№1. -С. 206-212.

91. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплавов свинца с медью, в среде электролита NaCl // Мат. Республиканкой научно-практической конференции XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, Душанбе, 24 октября).-2019. -С. 221-222

92. Ганиев И.Н., Аминбекова М.С., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш., Муллоева Н.М. Анодное поведение свинцового сплава SSu_3 с кадмием, в среде электролита NaCl // Вестник Казанского технологического университета. - 2019. -Т.22. -№1. -С. 42-46

93. Якубов У.Ш., Аминбекова М.С., Худойбердизода С.У. Влияние добавок цинка на потенциал свободной коррозии сплава SSu_3 , в среде

электролита 3%-ного NaCl // Мат. Международной научно-практической конференции «Вопросы современной научных исследований», г.Омск.-2017.- № 8-1(11).- С. 59-62.

94. Аминбекова М.С., Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Эшов Б.Б., Джайлоев Дж.Х. Влияние цинка на потенциал свободной коррозии сплава ССуЗ // Мат. Республиканкой научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук» в Филиале Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе. -2017. -С.128-131

95. Аминбекова М.С., Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Эшов Б.Б., Джайлоев Дж.Х. Исследование свободного потенциала сплава ССуЗ, легированного цинком в среде электролита NaCl // Мат. Республиканской научно-практической конференции XIV Нумановские чтения, посвящённые «Году молодежи» вклад молодых учёных в развитие химической науки Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2017. -С. 106-108.

96. Аминбекова М.С., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш., Ганиева Н.И. Электрохимическое коррозия свинцового сплава ССуЗ с кадмием, в среде электролита NaCl // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Роль народного творчество в развитии и устойчивости национальной культуры» посвящённый объявлению 2019-2021гг. годам развития, деревня, туризма и народного творчество» (ТГПУ имени С. Айни, Душанбе, 10 мая).-2019. -С. 272-276

97. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Муминов Х.Х., Якубов У.Ш. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 839. Протекторный сплав на основе алюминия. Приоритет изобретения от 01.12.2016 (дата госрегистрации 06.03.2017).

98. Ганиев И.Н., Одинаев Ф.Р., Ниёзов О.Х., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Кабутов К., Якубов У.Ш., Муллоева Н.М. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 983. Способ повышения коррозионной устойчивости

свинца и его сплавов. Приоритет изобретения от 11.10.2018 (дата госрегистрации 18.03.2019).

99. Ганиев И.Н., Давлатзода Ф.С., Иброхимов Н.Ф., Холов Ё.Дж., Нарзиев Б.Ш., Караев П.Н., Шарипова Х.Я., Якубов У.Ш. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 987. Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов. Приоритет изобретения от 19.02.2019 (дата госрегистрации 15.04.2019).

100. Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Худойбердизода С.У., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш., Обидов Ф.У., Муллоева Н.М., Ниёзов О.Х., Аминбекова М.С., Исмоилов Р.А. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1001. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой. Приоритет изобретения от 05.10.2018 (дата госрегистрации 14.06.2019).

101. Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Хакимов А.Х., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Ганиева Н.И., Джайлоев Дж.Х. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1004. Протекторный сплав на основе алюминия. Приоритет изобретения от 25.01.2019 (дата госрегистрации 14.06.2019).

102. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Бокиев Л.А., Якубов У.Ш. Влияние железа на потенциал коррозии алюминия в среде электролита NaCl // Мат. XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан. 2016. С. 121-124.

103. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 2 (45). С. 64-68.

104. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Стационарные потенциалы сплава АЖ 4,5, легированного свинцом, в среде

электролита NaCl // Сб. материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. 2016. С. 67-68.

105. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш. Влияние лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. -2019. -№ 3 (37). - С. 79 -89

106. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Азимов Х.Х., Якубов У.Ш. Влияние лития на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 // Сб. материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. 2016. С. 113-114.

107. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ5К10 с литием, в среде электролита NaCl // Мат. IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии» посвящена памяти д.х.н., профессор Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н., ТНУ, Душанбе, 3-4 мая.-2019. - С.107-111

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

109. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом // Известия СПбГТИ(ТУ).- 2017.- № 38.- С. 8-12.

110. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Амини Р.Н. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава

АЖ5К10, в среде электролита NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия» - 2018.- Т18.-№3.- С. 5-15

111. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Эсанов Н.Р. Влияние добавок кальция на коррозионный потенциал и потенциал питингообразования сплава АЖ5К10 // В сб: Лучшая научная статья 2017, сборник статей победителей VII Международной научно-практической конференции, г.Пенза.- 2017.-С. 19-25.

112. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Эсанов Н.Р., Джураева М.Ш. Потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 с кальцием, в среде электролита NaCl // Мат. Международной конференции «Перспективы развития физической науки», посвященная памяти (80-летию) профессора Хакимова Ф.Х. ТНУ, Душанбе, ООО «ЭР-граф».- 2017.-С. 177-180.

113. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Бокиев Л.А. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан». Филиал НИТУ «МИСиС» в г.Душанбе.- 2017.- С. 179-181.

114. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Хакимов А.Х. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. -2017. -№4 (22). -С. 57-62

115. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Джураева М.Ш. О влиянии стронция на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 // Мат. XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан 2016. С. 166-170.

116. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Хакимов А.Х. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl // Мат. научно-практической семинара посвящается 100 летию НИТУ «МИСиС» «Наука-производству» в городе Турсунзаде. -2017. -С.36-38.

117. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Metallurgy. 1976. 301с.

118. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Metallurgy. 1977. 272с.

119. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М. Электрохимическая коррозия сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). -2018.- №43 (69). -С. 23-27

120. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Джураева М.Ш. Влияние бария и хлорид-иона на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 // Мат. XXI Международной научно-практической конференции «Исследование различных направлений современной науки».- В 2-х частях, г.Москва.- 2017.- С. 124-126.

121. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Бокиев Л.А., Джураева М.Ш. Влияние добавок бария и хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10 // Мат. Республиканской научно-практической конференции XIV Нумановские чтения, посвящённые «Году молодежи» вклад молодых учёных в развитие химической науки Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2017. - С.132-134.

122. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Саидзода Р.Х. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием, в среде электролита NaCl // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета

технологии и дизайна. Естественные и технические науки. – 2019.– № 4– С. 73-78.

123. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия. 1984. 280с.

124. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Изд-во научно – техн. литературы. 1956. 135с.

125. Вахобов А.В. Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция. – Душанбе: Дониш. 1992. 296с.

126. Назаров Х.М., Вахобов А.В., Ганиев И.Н., Джураева Т.Д. Барий и его сплавы. – Душанбе: Дониш. 2001. 211с.

127. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Влияние магния на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl // Вестник СибГИУ. – 2019.– № 4(30).– С. 45-50 .

128. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш. Влияние лития на коррозионно-электрохимическое поведения алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl // Вестник Тверского государственного университета. Серия. Химия. Носова.- 2019.-№3 (37).- С.79-89

129. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Бокиев Л.А., Джураева М.Ш. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 860. Протекторный сплав на основе алюминия. Приоритет изобретения от 01.06.2017 (дата госрегистрации 01.12.2017).

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

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

ПРИЛОЖЕНИЯ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Бокиев Л.А.**

Является автором изобретения **ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

На изобретение выдан малый патент №TJ **860**

Патентообладатель **Институт химии им. В.И. Никитина Академии Наук
Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Джураева М.Ш.**

Приоритет изобретения **01.06.2017**

Дата подачи заявки **01.06.2017**

Заявка № **1701120**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **1 декабря 2017**

Малый действителен с **1 июня 2017** г. по **1 июня 2027**
Патент

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





Республика Таджикистан
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) 860

(51) **C 22 C 21/00**

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

(21) 1701120

(22) 01.06.2017

(46) Бюл.132, 2017

(71)(73) Институт химии им. В.И. Никитина
Академии Наук Республики Таджикистан

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ);

Сангов М.М. (TJ); Бокиев Л.А. (TJ);

Джураев М.Ш. (TJ)

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

(56) 1. Босеку Гидзюцу, "Doshokugujutsu".
1974.№4.с. 191-195.

2. А.С. СССР №785371 от 07.12.80.

3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты
металлов. М.: Металлургия. 1976. с. 394.

4. Малый патент РТ №ТJ 782 от 22.02.2016г.

(57) Изобретение относится к области
металлургии, а именно к составу алюминиевых
сплавов с железом, кремнием, кальцием,

стронцием и барием, которые могут
использоваться в качестве анодов (протекторов)
при защите от коррозии стальных сооружений.

Целью изобретения является создание про-
текторного сплава на основе алюминия такого
химического состава, который обладает высокими
значениями КПИ (более 90%) в контакте с защи-
щаемым металлом и низкой величиной саморас-
творения.

Цель достигается электрохимической
защитой стали путем применения протектора на
основе алюминиевого сплава, содержащего железа
до 5%, кремния до 10% благодаря введению в
данный сплав одного или более металлы из
группы кальций, стронций, барий до 1,0%, в
результате чего коэффициент полезного
использования (КПИ) протектора достигает значе-
ний 90-95%.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Бокиев Л.А.**

Является автором изобретения **Протекторный сплав на основе алюминия**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1004**

Патентообладатель **Институт химии им. В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш.,
Ганиева Н.И., Джайлоев Дж.Х.**

Приоритет изобретения **25.01.2019**

Дата подачи заявления **25.01.2019**

Заявление № **1901275**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **14 июня 2019**

Малый действителен с **25 января 2019** г. по **25 января 2029** г.
Патент

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



[Handwritten signature]



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) **1004**
(51) **МПК С 22 С 21/00**

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

- (21) 1901275
 (22) 25.01.2019
 (46) Бюл.149, 2019
 (71) Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Бокиев Л.А., (ТJ); Хакимов А.Х. (ТJ); Сафаров А.Г. (ТJ); Якубов У.Ш. (ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ); Джайлоев Дж.Х. (ТJ).
 (73) Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (ТJ).
 (54) Протекторный сплав на основе алюминия
 (56) 1. Босеку Гидзюцу, «Doshoku gujutsu», 1974 №4. с. 191-195
 2. А.С. СССР №785371 от 07.12.1980 г.
 3. Малый патент № TJ 782 от 22.02.2016
 (57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к составу алюминиевых сплавов с железом, кремнием, которые могут использоваться в качестве анодов (протекторов) при защите от коррозии стальных сооружений.

Целью изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями КПИ (более 90%) в контакте с защищаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

Протекторный сплав на основе алюминия, содержит железо, кремний и один из металлов группы литий, магний, церий при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Железо	— 0,15 - 5,0
Кремний	— 5,0 - 10,0
Один металл из группы литий, магний, церий	— 0,1 - 1,0
Алюминий	— остальное

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

Элемент	Содержание, масс. %	Содержание, масс. %	Содержание, масс. %
Fe	0,15	5,0	0,15 - 5,0
Si	5,0	10,0	5,0 - 10,0
Li, Mg, Ce	0,1	1,0	0,1 - 1,0
Al	остальное		остальное