

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

На правах рукописи

УДК 669.017:620.197



ЯКУБОВ Умарали Шералиевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА АЖ5К10 С КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора философии (PhD) – доктор по специальности

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор, академик

Национальной академии наук Таджикистана

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ, КРЕМНИЕМ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)	12
1.1. Теплоемкость алюминия, кремния, железа и элементы подгруппы кальция	12
1.2. Особенности окисления сплавов систем Al-Fe, Al-Si и Al-Ca (Sr, Ba)	19
1.3. Электрохимическое поведение сплавов систем Al-Fe, Al-Si и Al- Ca (Sr, Ba)	23
1.4. Характеристика исходного алюминиевого сплава АЖ5К10	28
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	32
ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ	34
2.1. Теория метода и схема установки для измерения теплоемкости твердых тел	32
2.2. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10	39
2.3. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10	45
2.4. Теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием	48
2.5. Заключение к главе 2	54

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10 С КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	58
3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов ..	58
3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, в твердом состоянии	60
3.3. Влияние стронция на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, в твердом состоянии.....	69
3.4. Высокотемпературное окисление алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в твердом состоянии	77
3.5. Заключение к главе 3	85
ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	86
4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием	86
4.2. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl	87
4.3. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl	93
4.4. Электрохимическая коррозия алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl	99
4.5. Заключение к главе 4	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
ЛИТЕРАТУРА	114
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимого ресурса и надёжности работы изделий авиационно-космической техники, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники, электроники и т.д. В связи с этим особое значение приобретает производство и использование алюминия и его сплавов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и других специфических свойств [1-3].

Особый интерес для современного машиностроения представляют высокопрочные литейные алюминиевые сплавы со свойствами идентичных деформируемых сплавов. Основным фактором, определяющим механические и технологические свойства литейного сплава, является состав, в том числе и содержащий вредных примесей и газов, зависящие от технологии плавки, а также состава исходных материалов и флюсов [4, 5].

Степень изученности разрабатываемой проблемы это разработка прецизионных сплавов на основе некондиционного алюминия путём его легирования третьим элементом является **актуальной задачей**. Подобный подход позволяет превратить некондиционный металл в нужный и полезный продукт для техники. Иногда, для блокировки отрицательного влияния железа, сплавы легируют марганцем в количествах 0,5-1,0%. В фазе $FeAl_3$ до 1/10 часть атомов железа может замещаться атомами марганца. В результате образуется новая фаза Al_3FeMn . Кристаллы указанной фазы отличаются более компонентной формой в отличие от игольчатой структуры фазы $FeAl_3$.

Для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике ($\alpha-Al+FeAl_3$), в качестве модифицирующего элемента нами были выбраны металлические кальций, стронций и барий, как поверхностно активные компоненты тройного сплава. Подобный подход позволяет разработать новые композиции сплавов на основе алюминия. Выбор исходного сплава $Al+5\text{мас.}\%Fe+10\text{мас.}\%Si$ (АЖ5К10) объясняется тем, что состав данного

сплава состоит из эвтектик (α -Al+FeAl₃) и (α -Al+Si+FeSiAl₅), которые примыкают к алюминиевому углу системы Al-Fe-Si и плавится при температуре 670-727 °С.

Повышенное содержание примесей, как кремний и железо в первичном алюминии и алюминиевых сплавах являются главным препятствием к их широкому применению в различных областях производства. Фазы с алюминием, которые образуются из примесей кремния и железа, в итоге приводят к внутренним дефектам, таких как структурной неоднородности, что оказывает отрицательное влияние на качество продукции. Следовательно, затратным являются очистки железа из алюминия [6, 7].

Необходимость выполнения исследования по теме диссертации объясняется тем, что очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому в качестве альтернативного варианта использования технического алюминия с повышенным содержанием железа в работе рассматривается разработка сплавов на основе системы алюминий-железо-кремниевых. Для этого в качестве легирующих элементов используются элементы кальция, стронция и бария, так как в литературе сообщается об их положительном влиянии на электропроводность и коррозионную стойкость алюминия технической чистоты.

Тема диссертационной работы входила в проект «Разработка новых сплавов на основе некондиционного алюминия и изучение их физико-химических свойств (ГР 0116 ТЈ00548) выполняемой Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана на 2015-2020г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса), кинетике высокотемпературного окисления и коррозионно-электрохимического поведения алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, предназначенного в качестве конструкционного материала для нужд отдельных отраслей промышленности.

Задачи исследования:

- изучена температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием;

- изучена кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с указанными элементами в твердом состоянии и определен механизм процесса их окисления;

- изучено влияние добавок кальция, стронция и бария на анодное поведение и коррозионную стойкость алюминиевого сплава АЖ5К10 в нейтральной среде электролита NaCl;

- оптимизированы составы четырёхкомпонентных сплавов на основе установления их структуры, теплофизических, физико-химических свойств и определения возможных областей их использования.

Объектом исследования являлся алюминиевый сплав АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием на основе некондиционного алюминиевые производства Таджикской алюминиевой компании ГУП «ТалКо».

Предметом исследования являлся алюминиевый сплав АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием на основе низкосортного металла с повышенным содержанием железа и кремния.

Методы исследования: метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации

температуры образца от времени охлаждения; термогравиметрический метод исследования кинетики окисления металлов и сплавов в твёрдом состоянии; электрохимический метод исследования анодных свойств сплавов потенциостатическим методом.

Отраслям исследования является материаловедения и технология синтеза новых алюминиевых сплавов на основе низкосортного алюминия.

Этапы исследования включают синтез и сертификацию новых алюминиевых сплавов, исследование их микроструктуры, изучения тепловых, теплофизических, кинетических и анодных характеристик алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием.

Основная информация и экспериментальная база. Экспериментальные исследования выполнены с помощью известных научных оборудований: импульсной потенциостат ПИ-50-1.1; термогравиметрических весов; прибора для измерения теплоемкости твердых тела в режиме «охлаждения», металлографического микроскопа (ERGOLUX АМС). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений и программ Microsoft Excel и Sigma Plot.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на тарированных модернизированных и усовершенствованных приборах и установках, их достаточной воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Научная новизна исследований:

- установлены закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием в зависимости от температуры и количества модифицирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, увеличиваются, а

значение энергии Гиббса уменьшается. С увеличением доли модифицирующего компонента в сплаве АЖ5К10 энтальпия и энтропия уменьшаются, а энергия Гиббса увеличивается;

- показано, что с ростом температуры скорость окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, в твердом состоянии увеличивается. Константа скорости окисления имеет порядок 10^{-4} , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Установлено, что окисление сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием описывается гиперболическим уравнением;

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки модифицирующих компонентов до 1,0 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава АЖ5К10 на 50-80%. При этом отмечается сдвиг электрохимических потенциалов в положительную область значений. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с барием его уменьшение (для сплавов с 1,0 мас.% добавки).

Теоретическая ценность исследования. В диссертации изложены теоретические аспекты исследований влияния структуры, температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций, закономерности изменений кинетических и энергетических характеристик коррозионно-электрохимическое поведение, алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием; влияние коррозионной среды и концентрации модифицирующих добавок на коррозионной стойкости и окисляемости алюминиевого сплава АЖ5К10.

Практическая ценность исследований заключается в разработке состава новых сплавов и металлургического способа улучшения коррозионной стойкости алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированием кальцием, стронцием, барием, и защите их малыми патентами Республики Таджикистан.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, а также механизм окисления сплавов. Результаты идентификации продуктов окисления сплавов и установления их роли в формировании механизма окисления;

- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, от концентрации модифицирующего 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 и сооружений.

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.

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов. Основные положения диссертации обсуждались на:

Международных: XIV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «GYLYM JÁNE BILIM - 2019». Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва (г.Астана, 2019); XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество». Сибирский государственный индустриальный университет (г.Новокузнецк, 2019); Международной

научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». Таджикский технический университет им. М.С. Осими (г.Душанбе, 2019); IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти д.х.н., профессоров Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н. Таджикский национальный университет (г.Душанбе, 2019); VII Международной научно-практической конференции «ЛУЧШАЯ НАУЧНАЯ СТАТЬЯ 2017» (г.Пенза, 2017); XXI Международной научно-практической конференции «Исследование различных направлений современной науки» (г.Москва, 2017); Международной конференции «Перспективы развития физической науки», посвященной памяти (80-летию) профессора Хакимова Ф.Х. Таджикский национальный университет (г.Душанбе, 2017).

Республиканских: Республиканской научно-практической конференции «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». Российско-Таджикский (Славянский) университет (г.Душанбе, 2019); Республиканской научно-практической конференции (с международным участием) «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗах» и «Инновация в преподавании естественных наук», посвященной 150-летию периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Таджикский национальный университет (г.Душанбе, 2019); Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития» (г.Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан». Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе (г.Душанбе, 2017); Научно-практическом семинаре «Наука-производству», посвященной 100- летию НИТУ «МИСиС» (г.Турсунзаде, 2017).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах рекомендованных ВАК при Президенте

Республики Таджикистан и 13 статей в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 136 страницах компьютерного набора, включая 32 таблицы, 66 рисунков и 106 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ, КРЕМНИЕМ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)

1.1. Теплоемкость алюминия, кремния, железа и элементы подгруппы кальция

Алюминий. Как известно [8], алюминий плавится при 933,6 К. В работе [9] сообщается, что при 298К алюминий имеет ГЦК структуру кристаллической решетки с периодом решетки $a=0,405$ нм.

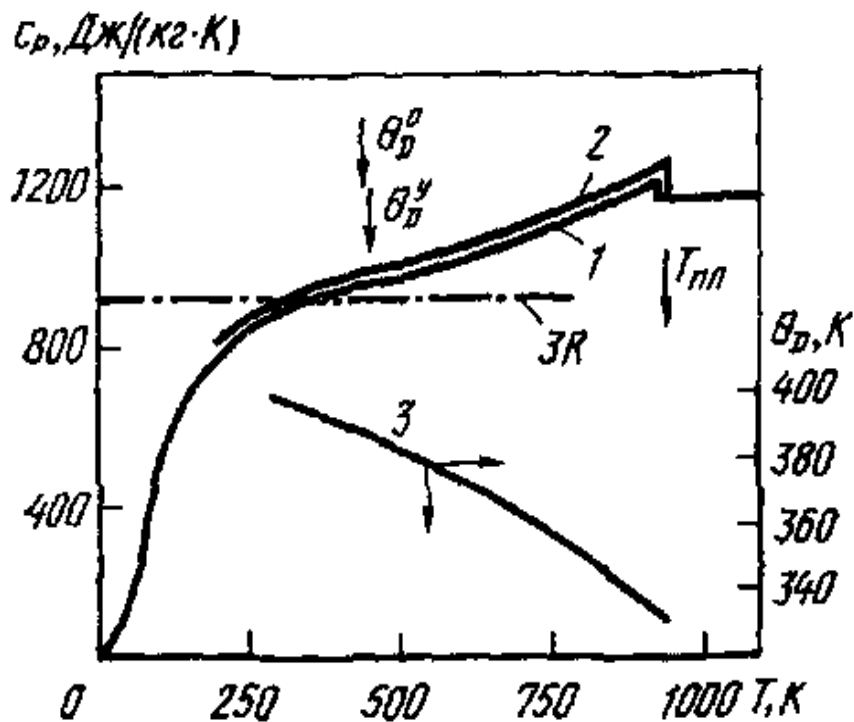


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 - [10], 2 - [8], 3 - данные [11] от температуры Дебая (θ_D)

Авторами [8, 10] изучена теплоёмкость алюминия в диапазоне температур 50-1400 К, результаты которых графически изображены на рисунке 1.1 и обобщены в таблице 1.1. Показанные данные [9] относятся к алюминию степени чистотой 99.999%, а погрешность измерений указана согласно температуре исследования, то есть ниже 400 К она составляет 1%,

при температурах 400-933.6 К равняется 2%, а при повышении температуры металл переходит в жидкое состояние, где погрешность измерения далее достигает 3%.

Таблица 1.1 – Теплофизические свойства Al [8, 12-15]

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. Железо, имея ОЦК структуру решетки ниже 1183К, описывается периодом решетки, равным $a=0,287$ нм. Ниже (1042±0,5 К) точки Кюри [14, 16] показывает модификацию α -Fe, а модификация β -Fe образуется в парамагнитной области до 1183 К; далее γ -Fe образуется при ГЦК с периодом $a=0,365$ нм, T-1189 К. Переход γ - δ происходит при T-1667

K; δ -Fe имеет вновь ГЦК структуру решетки с $a=0,293$ нм, $T_{пл.}=1811$ К [17].

Теплофизические характеристики железа обобщены в таблице 1.2 [17, 18].

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства железа [10, 14, 16-18]

T, К	$d \cdot \text{г/см}^3$	$C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт(м}\cdot\text{К)}$	$\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L ₀
		[10]	[17]				
100	-	-	215.1	-	-	-	-
200	-	-	384.0	30.8	-	4.1	-
300	7.86	446	449.0	22.6	78.8	9.2	1.10
400	7.83	488	490.1	17.1	68.3	15.4	1.15
500	7.80	530	530.6	14.8	60.7	23.2	1.21
600	7.76	571	572.1	11.4	54.1	32.5	1.24
700	7.72	617	619.8	10.1	47.7	44.7	1.26
800	7.69	676	678.1	8.17	42.6	57.6	1.26
900	7.65	669	772.7	5.30	36.2	73.0	1.23
1000	7.61	1033	974.1	3.06	31.0	90.3	1.18
1042	7.60	1235	1408.0	2.70	24.4	101.2	1.02
1100	7.58	828	793.1	4.79	30.1	105.4	1.18
1183 _{α}	-	741	715.1	5.39	29.0	110.0	1.11
1183 _{β}	-	606	604.7	6.09	28.0	108.0	1.08
1200	-	607	606.1	6.19	28.0	110.8	1.09
1400	-	637	639.1	6.58	30.5	116.2	1.06
1600	-	666	672.7	6.89	33.1	120	1.05
1800	-	759	798.4	6.39	34.1	-	-
1810 _s	-	761	804.7	6.39	34.1	129	1.01
1810 ₁	7.03	824	833.8	6.7	38.1	132	1.2
2000	-	824	834.0	-	-	137	-

Кремний. При более быстром проведении эксперимента регистрируется монотонная зависимость теплоемкость кремния от температуры, (рисунок 1.2, кривая 2) [19-22], которая полностью соответствует температурному поведению теплоёмкости Si, рекомендованной в [43] для температур выше 298К (рисунок 1.2, кривая 5).

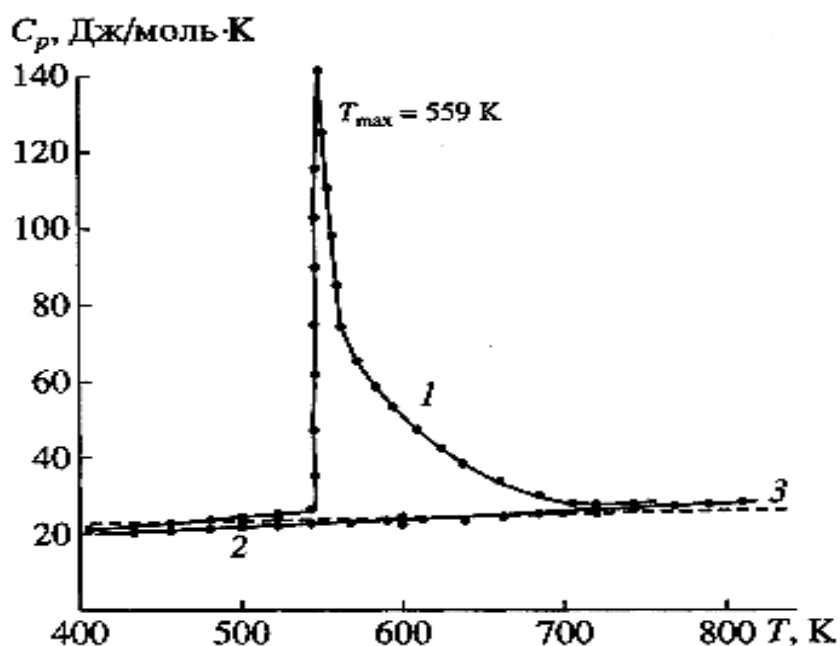


Рисунок 1.2 – Теплоемкость монокристаллического кремния в интервале температур 400 – 800К: 1,2 - теплоемкость монокристаллического кремния при скоростях нагрева 4К/мин - (1) и 16К/мин (2); 3 - теплоемкость кремния согласно рекомендациям [20].

Авторами [22] получены новые данные в результате измерения теплоёмкости кремния на приборе микрокалориметра ДСМ-2М (скорость сканирования равная 16 К/мин), которые согласуются с данными, ранее полученными другими авторами [21-23], что подтверждает достоверность полученных результатов [23] (рисунок 1.3). Результаты измерения теплоёмкости монокристаллического Si, в котором тепловой эффект регистрировался в режиме скорости (4 К/мин) сканирования, что в итоге связано с фазовым переходом II рода (таблица 1.3).

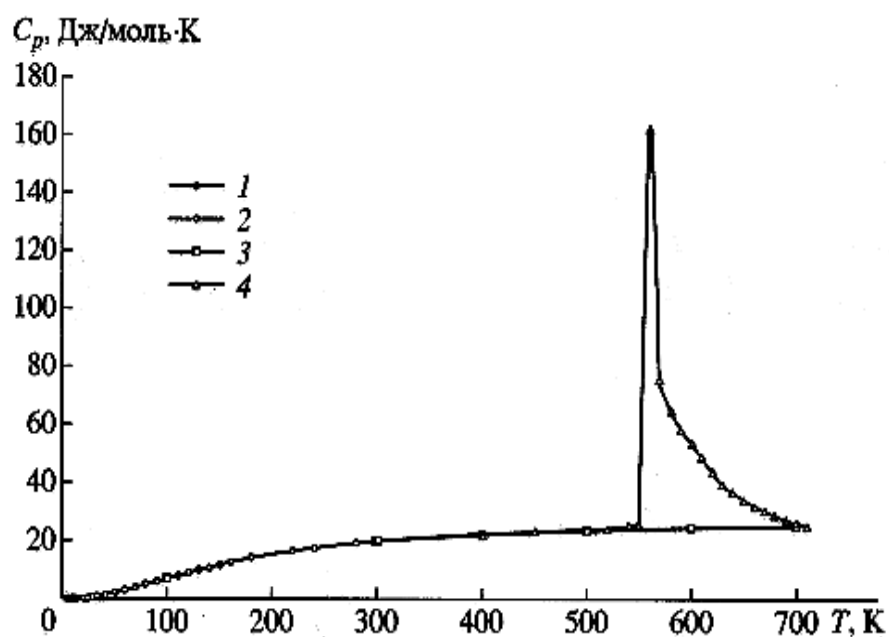


Рисунок 1.3 – Сопоставление данных по температурной зависимости теплоемкости кремния, полученных в работе [23], с данными [20]: 1 - [21-23], 2 - [22], 3 - [20], 4 - данные авторов при скорости нагрева 4К/мин.

Таблица 1.3 – Значения теплоемкости монокристаллического кремния при скорости нагрева 4 К/мин, полученные авторами [20]

Т, К	C_p , Дж/моль·К	Т, 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	-	-

Кальций. Металлический кальций обладает двумя модификациями: г.ц.к. (α -Ca) при $T=299\text{K}$ и (β -Ca) при $T=776\text{K}$. Его кристаллографические модификации обладают переходом температуры, равной 716K , по данным работы [14], а согласно работам [24] и [16] подтверждаются температуры 737 и 740K . Температурная зависимость теплофизических характеристик кальция показана в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства кальция [24-26, 13-15]

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·K)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·K)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
		[27]	[8]			
50	-	-	-	-	-	0.231
100	-	500.1	-	-	-	0.867
200	1.551	612.7	-	229	-	2.13
300	1.539	646.4	646.4	198	197	3.44
400	1.527	669.4	668.4	177	181	4.72
500	1.516	610.7	710.7	165	175	6.01
600	1.504	757.0	757.0	151	172	7.34
700	1.548	807.5	808.4	139	172	8.69
715 _{α}	1.546	816.7	816.7	141	178	8.91
715 _{β}	1.51	785.0	785.0	137	164	-
800	-	843.7	858.5	124	159	10.1
900	-	915.8	927.1	94.1	130	10.4
1000	-	990.6	983.4	80.0	120	12.7
1100	-	1066.8	1072.7	-	-	14.2
1114 _s	-	1077.4	1136.7	-	-	14.4
1114 _t	-	773.4	814.8	-	-	32.0
1200	-	773.4	807.4	-	-	32.0
1400	-	773.4	792.2	-	-	-
1600	-	773.4	778.6	-	-	-

Стронций. При температуре ниже 488,1 К и нормальном давлении стронций по данным [24] имеет г.ц.к. структуру решетки, но в других справочниках [14, 16, 28] указывается, что ГЦК переходит в ГПУ модификацию, хотя в работе [24] достоверно подтверждено, что ГЦК имеет стабильность до 830К, а далее при 887.1К переходит в ОЦК модификацию, а остальные фазовые превращения от температуры написаны в обзоре [8]. В таблице 1.5 приведена температурная зависимость теплоемкости и других физических свойств стронция по данным [24].

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства стронция [8, 24, 27, 29, 30]

Т, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		α · 10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт(м·К)		ρ · 10 ⁸ , Ом·м
		[27]	[8]		[29]	[30]	
50	-	-	-	-	-	-	2.17
100	-	267.0	-	-	-	-	4.56
200	-	292.5	-	-	-	-	9.03
300	2.62	305.7	304.8	44.2	36.2	47.6	12.50
400	2.60	312.6	312.4	38.0	31.8	-	16.80
500	2.58	326.1	326.0	32.5	26.6	-	22.10
600	2.57	342.8	342.8	30.0	26.4	-	26.60
700	2.56	359.7	358.6	29.0	26.7	-	30.20
800	2.54	376.2	376.1	28.6	27.5	-	35.50
827 _α	2.53	380.2	380.2	28.4	27.6	-	36.00
827 _β	-	412.0	436.2	-	-	-	47.70
900	-	424.8	466.5	22.7	-	-	-
1000	-	440.3	510.7	22.3	-	-	62.10
1040 _s	-	447.1	527.6	-	-	-	64.70
1200	-	410.8	452.1	-	-	-	-
1400	-	410.8	435.2	-	-	-	-
1600	-	410.8	420.4	-	-	-	-

Барий. Согласно работе [24] барий обладает ОЦК структуру, но в работе [31] авторами в интервале 950-1004 К показано значение 995 ± 3 К, по которому намечается тенденция к ее росту. В приведенной работе принято значение $T_{пл.} = 1001$ К [27, 30]. В таблице 1.6 обобщены физические свойства бария в зависимости от температуры по данным справочника [24- 31].

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства бария [14, 24, 27, 30, 31]

Т, 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
		[27]	[14]		[30]	Оценки	
50	-	-	-	-	-	-	3.87
100	-	176.8	-	-	28.0	26.6	8.84
200	3.60	191.0	-	30.4	24.4	24.1	20.1
300	3.58	205.1	204.3	26.4	20.1	20.3	34.2
400	3.56	258.6	237.3	-	-	18.0	50.4
500	3.54	284.4	260.5	-	-	16.8	72.3
600	3.52	298.7	280.4	-	-	14.8	98.1
700	3.49	309.0	297.4	-	-	12.2	129
800	3.48	317.5	314.8	-	-	11.5	167
900	3.46	322.6	330.8	-	-	9.1	215
1001 _s	3.43	326.7	346.2	-	-	8.7	275
1001 _t	-	296.0	300.9	-	-	7.8	306
1200	-	290.6	293.3	-	-	-	-
1400	-	283.4	284.6	-	-	-	-
1600	-	277.2	277.4	-	-	-	-

1.2. Особенности окисления сплавов систем

Al-Fe, Al-Si и Al-Ca (Sr, Ba)

Кинетические окисления сплавов системы Al-Fe. Для сплавов алюминия с железом показана обратная зависимость касательно энергии

активации, то есть величина энергии активации для металлического железа приобретает значение 13,1 ккал/моль, а для алюминия она составляет 18 ккал/моль, но при синтезированных двойных Al-Fe сплавах эта величина находится в диапазоне 100-135 ккал/моль [32-34].

Кинетические окисления сплавов системы Al-Si. Авторами [35-37] исследованы кинетики окисления Al-Si сплавов в жидком состоянии, результаты кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов алюминия с кремнием представлены в таблице 1.7 [37].

Таблица 1.7 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов Al-Si [35-37]

Содержание, мас. %		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Si			
100	0	973	2.77	74.40
		1023	4.66	
		1073	6.60	
98	2	973	3.36	65.32
		1023	5.00	
		1073	7.50	
96	4	973	3.56	64.90
		1023	5.83	
		1073	9.16	
92	8	923	3.70	61.13
		973	6.60	
		1073	14.10	
90	10	923	5.00	56.94
		973	7.22	
		1073	14.16	

<i>Приложение таблица 1.7</i>				
87.4	12.6	873	8.30	51.08
		923	12.22	
		973	14.17	
84	16	973	10.55	68.67
		1023	12.55	
		1073	16.60	
60	40	1223	8.30	103.00
		1273	11.16	
		1323	16.66	
50	50	1373	8.33	136.91
		1423	12.50	
		1473	22.22	
40	60	1423	9.43	139.01
		1473	13.33	
		1523	20.00	
20	80	1573	12.50	159.11
		1623	16.66	
		1673	25.00	
0	100	1703	6.60	175.90
		1853	18.80	

Кинетика окисления сплавов системы Al-Ca (Sr, Ba). Авторами [38, 40] изучено окисление сплавов алюминия с элементами подгруппы кальция в жидком состоянии и в неизотермических условиях температуры.

Изучение порошковых сплавов алюминия с кальцием до 773 К показывает незначительные значения константы скорости окисления. С ростом содержания стронция до 45 ат.% и повышения температуры плавления сплавов наблюдается понижение скорости окисления (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Кинетические параметры процесса окисления порошковых сплавов системы алюминий – ЦЗМ [38-40]

Состав сплавов, ат.%		Температура, К				Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
		873	973	1073	1173	
ЦЗМ	Al	Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-12}$, $\text{кг}^2/\text{с}$.				
		K_1	K_2	K_3	K_4	
Система алюминий – кальций						
7.1 Ca	9.4	0.133	1.335	1.807	3.774	84.35
14.1 Ca	87	0.152	0.845	2.577	4.641	106.88
20.1 Ca	81	0.062	0.382	1.962	3.771	138.52
33.4 Ca	66.8	0.101	0.360	0.981	3.771	144.53
73.1 Ca	28	6.793	7.562	13.01	13.51	66.48
86.1 Ca	15	1.802	3.812	11.665	10.46	47.47
Система алюминий – стронций						
3.1 Sr	96.7	0.078	0.546	2.081	3.681	118.72
7.2 Sr	92.8	0.078	0.482	2.646	3.121	124.66
11.7 Sr	80.3	0.078	0.281	0.951	1.735	127.85
20.1 Sr	80.1	0.038	0.244	0.876	1.774	166.22
33.4 Sr	66.8	0.071	0.291	0.987	1.812	138.06
60.1 Sr	40.1	0.036	0.219	0.800	2.892	127.85
77.1 Sr	23.1	0.331	5.251	10.08	14.03	41.54
Система алюминий – барий						
2.2 Ba	97.7	0.070	0.290	0.980	1.638	116.34
4.7 Ba	95.3	0.098	0.800	2.420	5.270	127.84
7.8 Ba	92.3	0.061	0.213	0.730	2.180	132.94
20.1 Ba	80.0	0.004	0.021	0.084	0.540	199.39
33.4 Ba	66.7	0,022	0.052	0.123	0.907	166.20
50.1 Ba	50.0	1.770	3.500	7.802	10.54	127.84
66.8 Ba	33.3	6.109	3.550	9.900	9.773	72.25

Максимальное значение средней скорости окисления соответствует около эвтектическим и эвтектическим составам, содержащим 60,1 и 77,1 ат.% Sr, которым соответствует величина энергии активации, равная 127,83-41,54 кДж/моль.

Согласно данным [38] для исследования были выбраны сплавы, содержащие 1,0; 2,1; 4,6; 7,7; 20; 33,3; 50 и 63 ат.% Ba. Получены результаты кажущейся энергии активации и зависимости средней скорости окисления от состава сплавов при температурах 873-1173 К.

1.3. Электрохимическое поведение сплавов систем Al-Fe, Al-Si, Al-Ca (Sr, Ba)

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов алюминия с железом. Электродный потенциал меняется незначительно, поскольку потенциал $FeAl_3$ равен $-0,4 \div -0,5$ В, а у алюминия $-0,8$ В между алюминием (матрицей) и частицами $FeAl_3$ снижает коррозионную стойкость сплавов [42]. Состав твердого раствора фазы $FeAl_3$ достаточно велик, так как несколько сотых долей % Fe сегрегирует по границе субзерна и зерна, где в итоге может привести их к МКК [42]. Следовательно, добавки, образующие дисперсные частицы состава $FeAl_3$, заметно меняют характер коррозии последовательно от межкристаллитной коррозии до питтинговой коррозии. По опыту, описанному в работе [43], результаты коррозионных исследований алюминия, легированных железом, представлены в таблице 1.9. Все значения опытов по электрохимическим потенциалам, которые пересчитаны на электроде н.в.э. Повышение содержания железа в составе Fe-Al закономерно смещает потенциалы свободной коррозии, репассивации и питтингообразования в область положительных значений.

Таблица 1.9 – Влияние железа на коррозионно-электрохимические характеристики алюминия в среде электролита 3%-ного раствора NaCl [43]

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

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов алюминия с кремнием. В качестве материала-основы рассматривалось два состава: Al+7мас.%Si и Al+12мас.%Si. В таблице 1.10 представлены результаты потенциодинамических исследований образцов сплавов, которые получены при развёртке потенциала со скоростью 5мВ/с в хлорсеребряному электроду сравнения по данным авторов [3, 44].

Потенциалы свободной коррозии обоих сплавов находятся в пассивной области анодных поляризационных кривых. Исследования показали, что максимальную дисперсность в Al-Si-эвтектике можно достичь введением в расплав до 0.1% стронция, причём дальнейшее увеличение третьего компонента приведёт к ухудшению коррозионной скорости (токи пассивации

и питтингообразования возрастут), произойдёт изменение формы кристаллов эвтектического кремния от округлой до игольчатой [3, 44].

Таблица 1.10 – Электрохимические характеристики сплавов системы Al-Si, в среде 3%-ного электролита NaCl [3, 44]

Сплав	В			А/м ²	
	-Есв.кор.	-Еп.п.	-Еп.о.	іп.п.	іп.о.
АК7	0,710	1,10	0,620	3,6	2,5
АК12	0,705	1,08	0,635	3,8	2,6

Необходимо отметить, что на коррозионную стойкость силуминов влияют не только содержащиеся в них примеси. Испытания, предусматривавшие оценку коррозионной стойкости по потере массы, показали, что на коррозионную стойкость сплава АЛ5 отрицательно влияют примеси Fe и Ni. Коррозионная стойкость сплавов АЛ4 и АЛ5 отрицательно влияет на примеси олова и свинца, чем железа, меди и никеля. Бериллий не влияет на коррозионностойкость сплава АЛ9, титан (0.17%) повышает коррозионностойкость сплава АЛ4, а никель снижает коррозионностойкость сплава АЛ9 [3, 44].

Коррозионное поведение сплавов алюминия с элементами подгруппы кальция. В литературе отсутствуют систематические данные по исследованию коррозионно-электрохимического поведения алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кальция.

Сотрудниками лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан изучено воздействие рН-среды коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы Al-Ca (Sr, Ba). После предварительной обработки образцов сплавов их вводили в ячейку для исследования. Результаты опытов представлены в таблице 1.11. Постоянное значение электрохимических потенциалов для сплавов Al-Sr и Al-Ba

определяется в первые часы эксперимента. Опыт проводили в электролите 0,5н NaCl, рН-среды которого регулировали добавлением 0,1н HCl, 0,1н NaOH в положительную область значений потенциалов до достижения электродного потенциала питтингообразования (таблица 1.12). Зависимость величины установившихся потенциалов коррозии сплавов алюминия в зависимости от содержания щелочноземельными металлами приведена в таблице 1.13.

Таблица 1.11 – Изменение потенциалов свободной коррозии (х.с.э.) во времени сплавов системы Al-Ca

Время выдержки, час	Содержание кальция, мас.%			
	0.1	0.5	1.0	8.0
0	-0.99	-1.02	-1.05	-1.09
96	-1.01	-1.05	-1.10	-1.16
144	-1.02	-1.06	-1.15	-1.20
196	-1.03	-1.07	-1.18	-1.23
240	-1.04	-1.08	-1.20	-1.27
336	-1.04	-1.09	-1.21	-1.29
384	-1.04	-1.09	-1.23	-1.30

Потенциал питтингообразования изменяется от -1,161 мВ (0,3% кальций) до -1,209 мВ (8% кальций). В случае введения кальция в сплав системы Al-Sr рост его концентрации повышает ток пассивации от 0,02 А/м² (0,2% стронций) до 0,1 А/м² (11% стронций) [46].

Увеличение потенциала в сторону отрицательных значений наиболее заметно для сплавов алюминия, легированных кальцием, наиболее эффективными проекторами можно считать сплавы с кальцием (таблица 1.14).

Изменение КПД сплавов системы Al-Ca (Sr, Ba) изображено на рисунке 1.4.

Таблица 1.12 – Влияние рН-среды на электрохимические параметры сплавов алюминия со стронцием

Содержание стронция в алюминии, мас.%	-Е, В	рН-среда								
		2	3	4	5	6,8	8	10	11	12
0,1	Ен.п.	1,10	1,10	1,10	1,10	1,17	1,18	1,20	1,20	1,12
	Еп.п.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,10	1,10	1,00	1,10
	Еп.о.	0,62	0,63	0,64	0,62	0,63	0,62	0,63	0,63	0,63
	ін.п.	0,18	0,18	0,10	0,16	0,16	0,32	0,12	0,28	0,06
	іп.п.	0,16	0,16	0,08	0,14	0,14	0,28	0,10	0,24	0,04
1,0	Ен.п.	1,10	1,10	1,10	1,10	1,20	1,10	1,20	1,20	1,12
	Еп.п.	1,00	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,00	1,00
	Еп.о.	0,63	0,63	0,64	0,63	0,64	0,63	0,65	0,63	0,64
	ін.п.	0,14	0,14	0,10	0,16	0,20	0,10	0,16	0,30	0,10
	іп.п.	0,10	0,12	0,08	0,14	0,18	0,08	0,14	0,28	0,08
8,0	Ен.п.	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,20	1,20	1,12
	Еп.п.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,10
	Еп.о.	0,70	0,70	0,70	0,69	0,69	0,70	0,69	0,70	0,70

Таблица 1.13 – Зависимость потенциалов (В) свободной коррозии (х.с.э.) для сплавов алюминия с кальцием, стронцием и барием [46, 46]

Содержание ЦЗМ в алюминии	Содержание щелочноземельного металла, мас.%			
	0,3	2,5	4,0	8,0
Ca	-1,161	-1,169	-1,189	-1,209
Sr	-0,829	-0,899	-0,949	-1,039
Ba	-0,799	-0,810	-0,819	-0,819

Таблица 1.14 – Изменение во времени потенциала (-Е, В) алюминиево-кальциевого сплава при гальваностатической поляризации плотности тока 1.5 А/м² [46]

Время выдержки, час.	Содержание кальция, мас.%		
	1,0	3,0	8,0
0	0,730	0,730	0,750
24	0,790	0,820	0,850
48	0,810	0,850	0,880
72	0,830	0,865	0,900
96	0,840	0,885	0,905

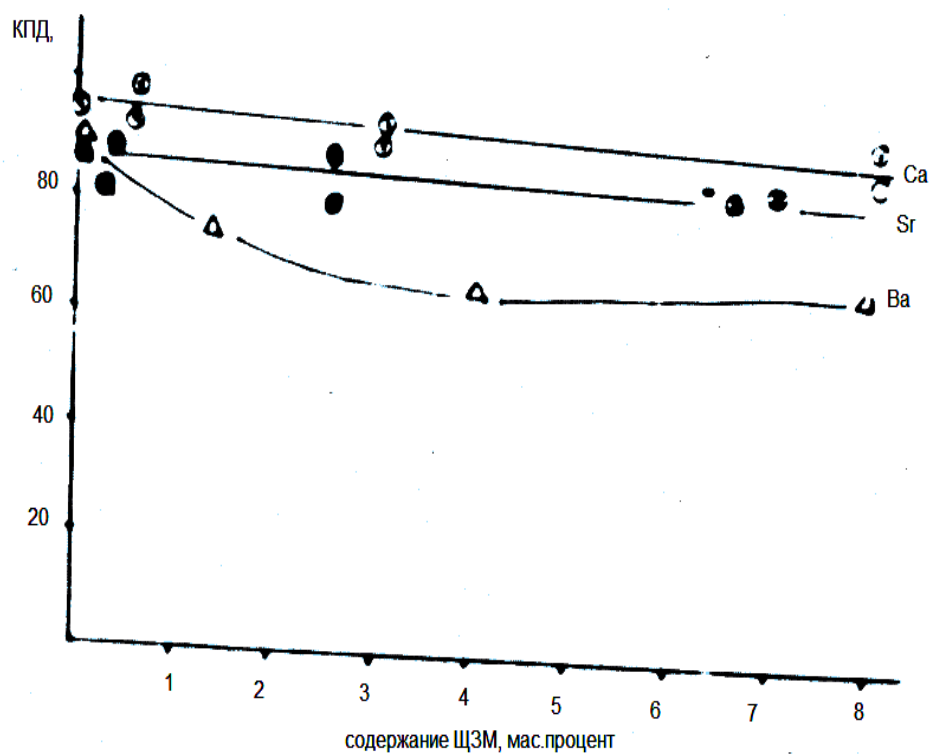


Рисунок 1.4 – Изменение КПД сплавов системы Al-Ca (Sr, Ba) [46]

1.4. Характеристика исходного алюминиевого сплава АЖ5К10

По данным самой последней работы, в равновесии с алюминиевым твердым раствором в системе Al-Fe-Si находятся две тройные фазы Fe_2SiAl_8 (α) и FeSiAl_5 (β). Третья фаза FeSi_2Al_4 (γ) присутствует в сплавах, богатых кремнием, а четвертая FeSiAl_3 (δ) имеется в сплавах, богатых Fe и Si [3, 4,

42]. Нонвариантность превращения в Al-углу приведена в таблице 1.15, а проекция поверхности ликвидус показана на рисунке 1.5.

Соединение Fe_2SiAl_8 (31.6%Fe и 7.8%Si), которое часто приводят в виде $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ (30.7%Fe и 10.2%Si), обладает областью гомогенности в интервале концентраций 30-33%Fe и 6-12%Si [42]. Оно имеет гексагональную решетку (пространственная группа $P63/mmc$) с параметрами $a = 12.3\text{\AA}$ и $c = 26.3\text{\AA}$; $\rho = 3.58 \text{ г/см}^3$. Фаза FeSiAl_5 (25,6% Fe и 12,8 Si) кристаллизуется в виде китайских иероглифов. Ее область гомогенности находится в пределах 25-30%Fe и 1.2-1.5%Si. Фаза имеет моноклинную решетку с параметрами $a = b = 6.12\text{\AA}$ и $c = 41.5\text{\AA}$, $\alpha = 91^\circ$, $\rho = 3.3\div 3.35 \text{ г/см}^3$, а $HV 5800\text{МН/м}^2$. Она образуется в форме тонких пластин, которые в сечении плоскостью микрошлифа имеют вид длинных иголок. [42].

Таблица 1.15 – Нонвариантные реакции в сплавах системы Al – Fe – Si, богатых алюминием [42]

Реакция	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание элементов, %, в фазах							
		1		2		3		4	
		Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si
$\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{FeAl}_3$	655	1,9	-	0,04	-	35,0	-	-	-
$\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{Si}$	577	-	12,5	-	1,64	-	99,8	-	-
$\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{FeSiAl}_5$	576	0,7	12,0	0,01	1,5	0,01	99,7	~25	~15
$\text{Ж} + \text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiAl}_8 + \text{FeSiAl}_3$	710	7,5	12,5	35,0	0,1	32,9	7,0	34	17,0
$\text{Ж} + \text{FeSiAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiAl}_8 + \text{FeSiAl}_5$	675	6,0	13,0	33,0	16,0	32,9	7,0	25,0	15,0
$\text{Ж} + \text{FeSiAl}_3 + \text{FeSiAl}_4 \rightarrow \text{FeSiAl}_5$	701	7,1	14,1	34,0	15,0	25,5	25,6	25,0	13,0
$\text{Ж} + \text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Al} + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8$	629	2,4	4,0	36,0	0,3	0,05	0,61	33,2	7,01
$\text{Ж} + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8 \rightarrow \text{FeSiAl}_5$	612	1,7	6,4	32,9	6,9	0,03	1,1	25	13
$\text{Ж} + \text{FeSi}_2\text{Al}_4 \rightarrow \text{FeSiAl}_5 + \text{Si}$	596	1,5	1,3	25,4	25,4	24,9	13	<0,1	99,8
Примечание. I – IV – порядковые номера фаз в реакциях									

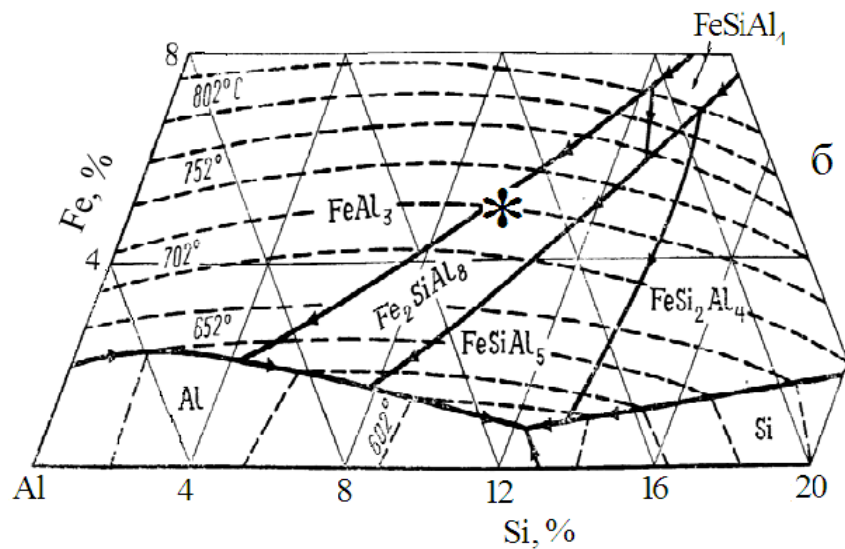
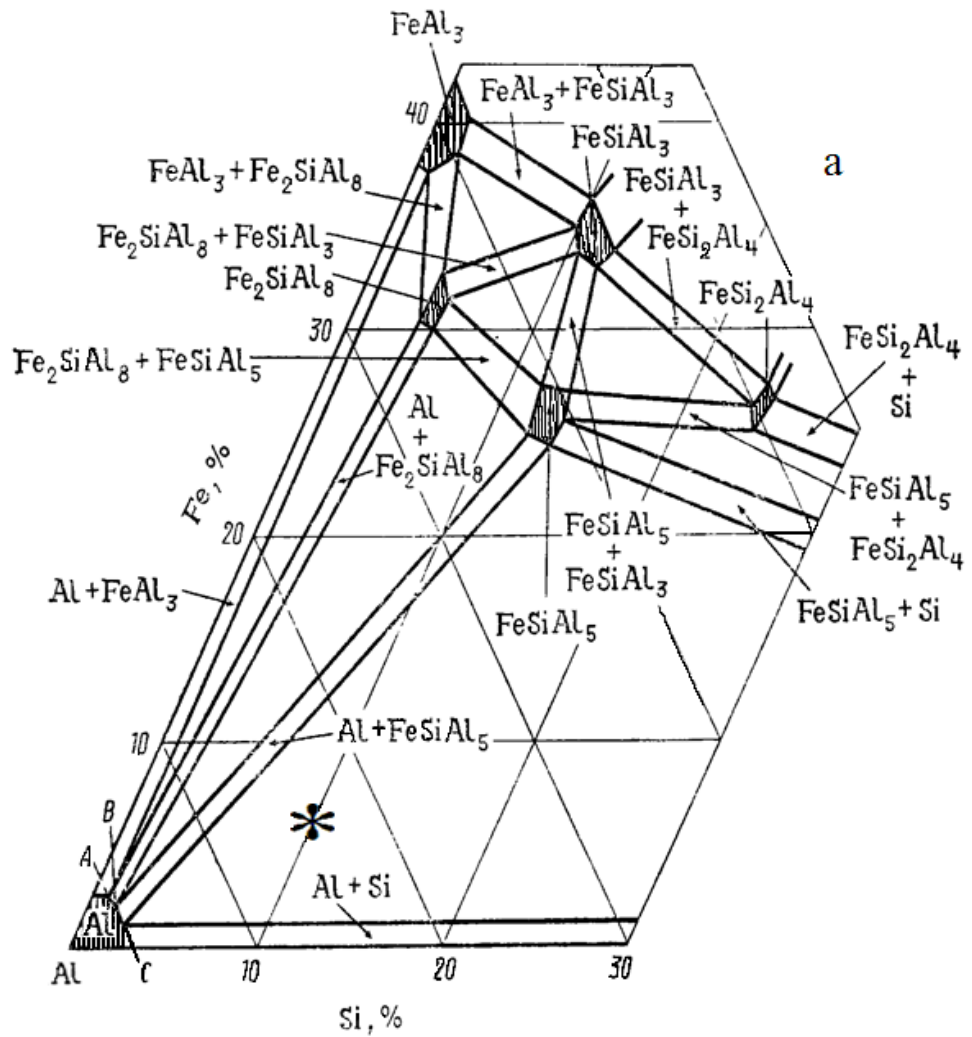


Рисунок 1.5 – Алюминиевый угол диаграммы Al – Fe – Si: а – проекция поверхности ликвидуса; б – распределение фазовых областей в твердом состоянии [1]. *химический состав (мас.%) сплава АЖ5К10 на диаграмме

Тетрагональная фаза FeSi_2Al_4 (25,4%Fe и 25,5%Si) с параметрами $a = 6.12 \div 6.16 \text{ \AA}$ и $c = 9.484-9.49 \text{ \AA}$ имеет $\gamma = 3.3 \div 4.4 \text{ г/см}^3$. Решетка фазы FeSiAl_3 (33,9% и 16,9%Si) моноклинная с центрированным основанием и параметрами $a = 17.8 \text{ \AA}$, $b = 10.25 \text{ \AA}$, $c = 8.90 \text{ \AA}$, $\beta = 132^\circ$ [42].

Сообщается об образовании соединения, содержащего 27-35%Fe и 6-8%Si, с кубической решеткой (пространственная группа $\text{Im}\bar{3}$, 138 атомов в элементарной ячейке) и параметром $a = 12.5 \div 12.55 \text{ \AA}$. Эта фаза неравновесное соединение; для ее стабилизации требуется небольшое количество марганца, хрома и меди. В этом случае фаза представляет собой соединение $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ или $\text{Cr}_4\text{Si}_4\text{Al}_{13}$ с расширенными областями гомогенности, в которых железо замещает большую часть марганца или хрома. В работе [42] показано, что кубическая фаза может появляться также в промышленном сплаве в неравновесных условиях (в слитках, отлитых непрерывным методом) (рисунок 1.6).

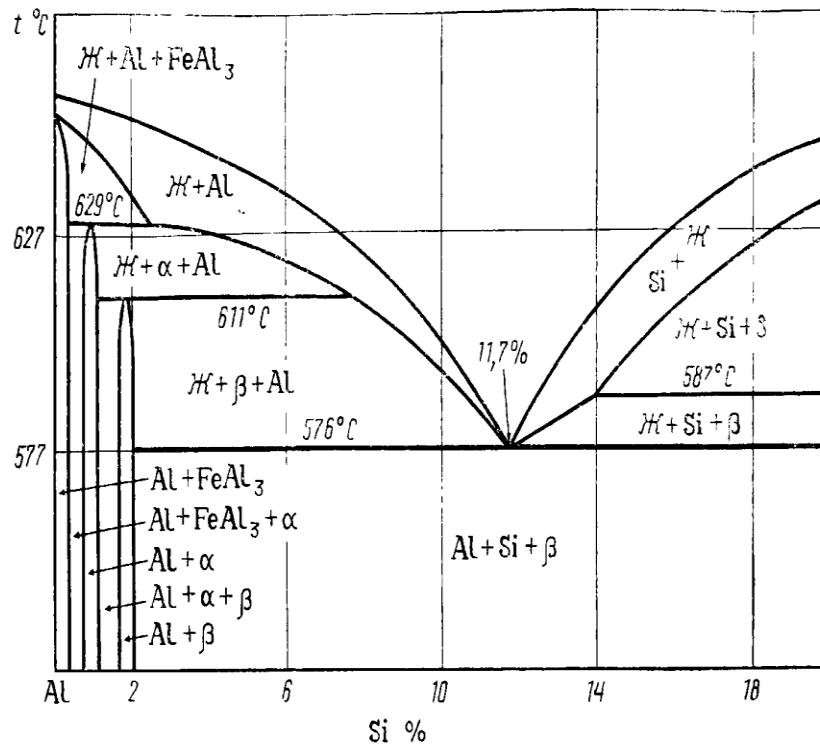


Рисунок 1.6 – Разрез диаграммы Al-Fe-Si при 0,7%Fe [42]

В соединении FeAl_3 растворяется менее 0,2%Si, железо в кремнии практически не растворяется. На рисунке 1.6 показано наиболее вероятное распределение фазовых областей в твердом состоянии, а 100 – разрез при 0,7%Fe.

В системе Al-Fe-Si существуют фазы FeAl_6 , FeAl_3 , Fe_2SiAl_8 , FeSiAl_5 и FeSiAl_4 . В материалах, которые подвергаются термической обработке, равновесие достигается путем диффузии в твердом состоянии, так что фаза FeSiAl_5 часто имеет вид китайских иероглифов, характерный для соединения Fe_2SiAl_8 , или вид пластин, типичный для фазы FeSi_2Al . Поэтому идентификация фаз только по форме может быть ошибочной. Изучено распределение фазовых областей в неравновесных условиях. Но так как в этих работах точно не указана методика получения сплавов, приведенные данные следует рассматривать только как ориентировочные [42].

Во всяком случае появление фаз FeAl_3 , Fe_2SiAl_8 и FeSi_2Al_4 возможно во всех тех сплавах, где эти соединения кристаллизуются первично, а свободный кремний, как правило, входящий в состав эвтектики, может присутствовать даже в сплавах с соотношением концентраций $\text{Fe}:\text{Si} = 4:1$, поскольку его растворимость уменьшается при быстром охлаждении теплоты образования сплавов, а другие термодинамические характеристики в работах [42].

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Анализ литературы по структурообразованию, теплоемкость, свойства и характеристики двойных и тройных сплавов алюминия с модифицирующими металлами показал возможность использования их в промышленности и различных отраслях техники. Изучение коррозионного поведения алюминиевых сплавов в агрессивных коррозионных средах остаётся весьма актуальным вопросом, поскольку сплавы подвергаются разнообразным видам коррозии в металлических процессах, 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 элементами кальция, стронция, бария и их сплавов в твердом и жидком состояниях. Также известно, что примеси железа трудно выделить из алюминия.

Обзор литературы показывает, что имеются сведения о свойствах, структурообразовании, теплофизических свойствах и кинетике окисления промышленных алюминиевых сплавов. Но в литературе отсутствуют данные о физико-химических свойствах алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами. Также имеется информация о коррозионном поведении вышеуказанных сплавов.

С учетом изложенного ставится определенная задача синтезировать алюминиевый сплав АЖ5К10 со щелочноземельными металлами в различной концентрации с использованием диаграмм состояния данных четырех систем, провести исследование физико-химических свойств синтезированных сплавов и установить влияние состава, температуры и характера среды на их свойства.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ

2.1. Теория метода и схема установки для измерения теплоемкости твердых тел

В литературе существует много методов экспериментального изучения теплофизических свойств различных твёрдых тел, которые характеризуются изменением состояния различных веществ в зависимости от температуры. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, эталонного и исследуемого по закону охлаждения Ньютона-Рихмана, позволяющий 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 функций 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].

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях. Количество тепла, переданное образцам объема dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \cdot p \cdot d\tau \cdot dV, \quad (2.1)$$

где C_p^0 -удельная теплоемкость металла, p -плотность металла, T -температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать кроме того по закону Ньютона-Рихмана:

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

где dS -элемент поверхности, T_0 -температура окружающей среды, a -коэффициент теплоотдачи.

Приравняв выражения (2.1) и (2.2), получим

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

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot p \cdot d\tau \cdot dV = \int_S a(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.4)$$

Полагая, что C_p^0 , p не зависят от координатах точек объема, а a , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать:

$$C_p^0 \cdot p \cdot V \frac{dT}{d\tau} = a(T - T_0)S, \quad (2.5)$$

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = a(T - T_0)S, \quad (2.6)$$

где V -объем всего образца, а $p \cdot V = m$ -масса, S -площадь поверхности всего образца.

Соотношение (2.6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ пишется так:

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{P_2}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}. \quad (2.7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость $C_{P_1}^0$, можно вычислить скорость охлаждения и удельную теплоемкость $C_{P_2}^0$, из уравнения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ –масса первого образца, $m_2 = \rho_2 V_2$ –масса второго образца, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ - скорости охлаждения образцов при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения (термограммы) данных образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе [52-64].

Сплавы алюминия с железом, кремнием и щелочноземельными металлами получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 850-900 °С с добавлением лигатуры алюминия с 10 мас.% Са, Sr и Ва к сплаву АЖ5К10. Контроль элементного состава сплавов проводился в Центральной заводской 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 АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, измеряли в режиме «охлаждения».

Изменение теплоемкости проводилось по методике, описанной в работах [49-51, 64]. Нами исследование теплоёмкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров, фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» на компьютер через каждый 10с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35 °С [64].

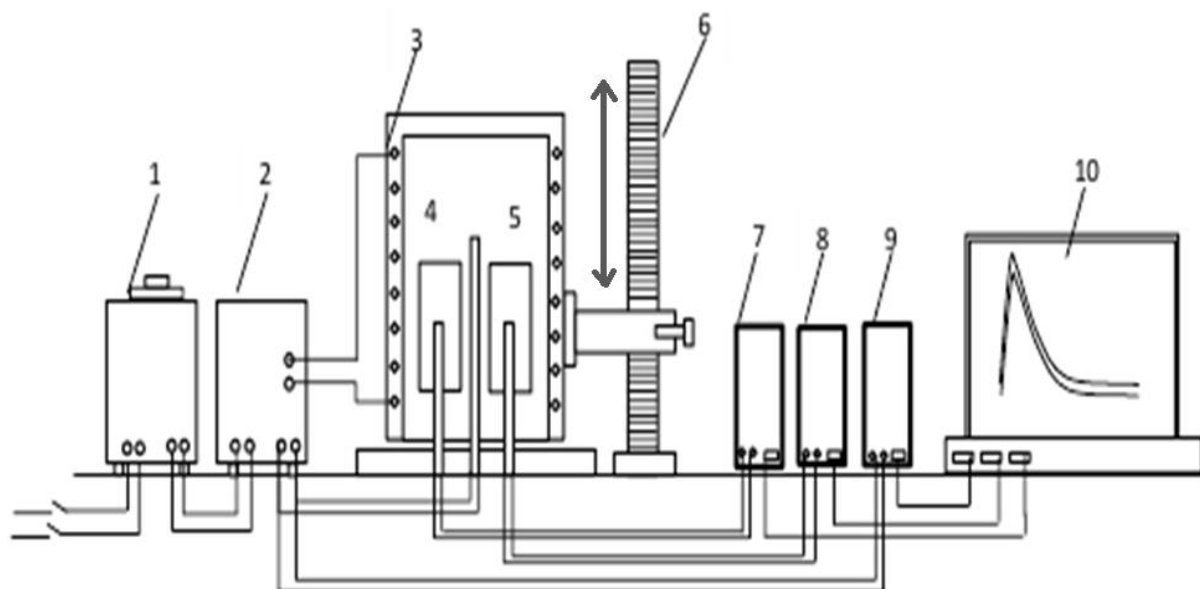


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электродуховка; 4-образец измеряемый; 5-эталон 6-стойка электродуховки; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр общего назначения; 9-цифровой термометр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

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R_{\text{корр}} = 1,0 \div 0,9507$ подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400 °С $\pm 2,5\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

Полученные зависимости температуры сплавов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида:

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

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

Дифференцируя (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

2.2. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 [1-А, 11-А, 12-А]

В данном разделе представлены результаты определения значений теплоемкости и изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из меди с использованием скорости охлаждения образцов.

График температуры охлаждения изучаемых образцов из сплавов от времени представлен на рисунке 2.2. Процесс охлаждения наблюдается для всех сплавов почти одинаково, и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Кривые скорости охлаждения сплавов от температуры представлены на рисунке 2.3. Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

Для определения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием использовали формулу (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава

АЖ5К10, модифицированного кальцием и эталона (Cu марки М00), описываемые уравнением:

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

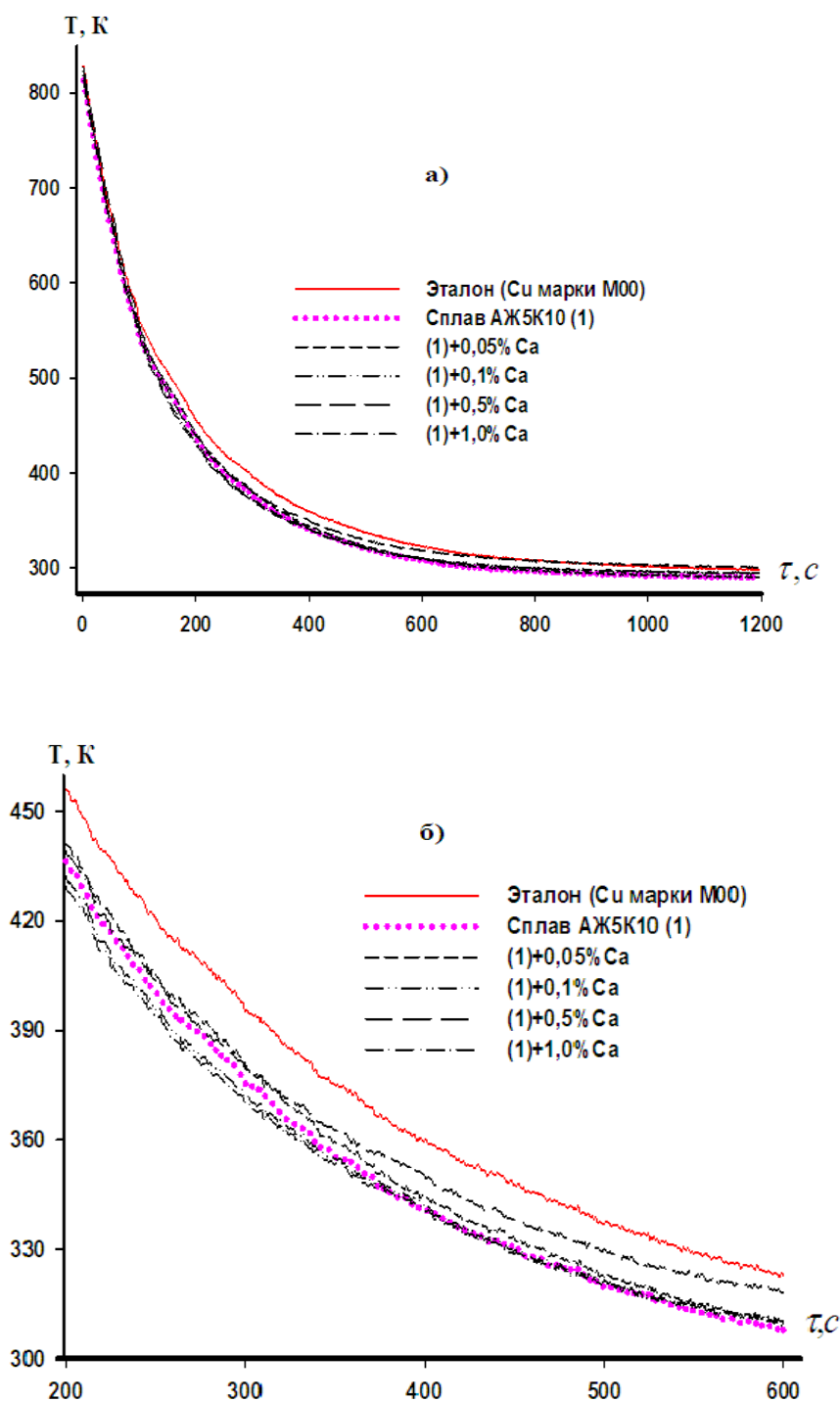


Рисунок 2.2 – Зависимость температуры от времени охлаждения для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки М00) (а) в интервале 200-600К (б)

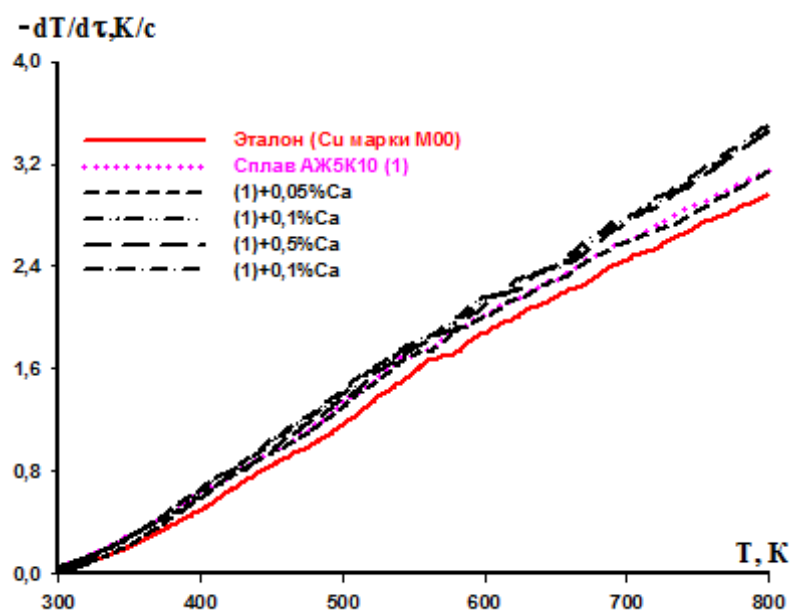


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки M00)

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов a , b , ρ , k , ab , ρk в уравнении (9) для алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки M00)

Содержание кальция в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	ρ, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$\rho k \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Сплав АЖ5К10	488,57	6,64	309,43	5,30	3,25	1,64
0,05	494,58	6,59	311,79	5,80	3,26	1,81
0,1	503,26	7,14	313,81	5,20	3,60	1,63
0,5	503,44	7,29	325,14	6,40	3,67	2,08
1,0	498,91	7,24	314,21	5,39	3,61	1,69
Эталон	481,34	6,48	329,32	8,12	3,12	2,67

Значения коэффициентов уравнении (2.11) представлены в таблице 2.2. В таблице 2.3 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки M00) через 100К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава АЖ5К10 с кальцием растёт, а от содержания кальция уменьшается.

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (11) для алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки М00)

Содержание кальция 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
Сплав АЖ5К10	-4,0493	2,95	-5,3	3,13	0,9570
0,05	-3,8881	2,83	-5,1	2,95	0,9599
0,1	-4,3605	3,11	-5,6	3,26	0,9507
0,5	-4,5189	3,15	-5,6	3,2	0,9568
1,0	-4,5015	3,18	-5,7	3,37	0,9509
Эталон	0,3245	0,0275	-0,0287	0,0142	1,0000

Таблица 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки М00)

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Т, К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ5К10	0,8488	1,2259	1,2882	1,2235	1,2196	1,4643	72,51
0,05	0,8399	1,2159	1,2869	1,2299	1,2219	1,4399	71,44
0,1	0,8187	1,2219	1,2895	1,2171	1,2003	1,4347	75,24
0,5	0,7821	1,2171	1,3061	1,2411	1,2141	1,4171	81,19
1,0	0,7734	1,1753	1,2360	1,1577	1,1426	1,3929	80,10
Рост c_p^0 , %	-8,88	-4,13	-4,05	-5,38	-6,31	-4,88	
Эталон	0,3850	0,3977	0,4080	0,4169	0,4251	0,4335	12,60

Используя вычисленные данные по теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи (a , Вт/м²·К) для сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки М00) по следующей формуле:

$$a = \frac{C_{pm}^0 \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.12)$$

Для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 2.4.

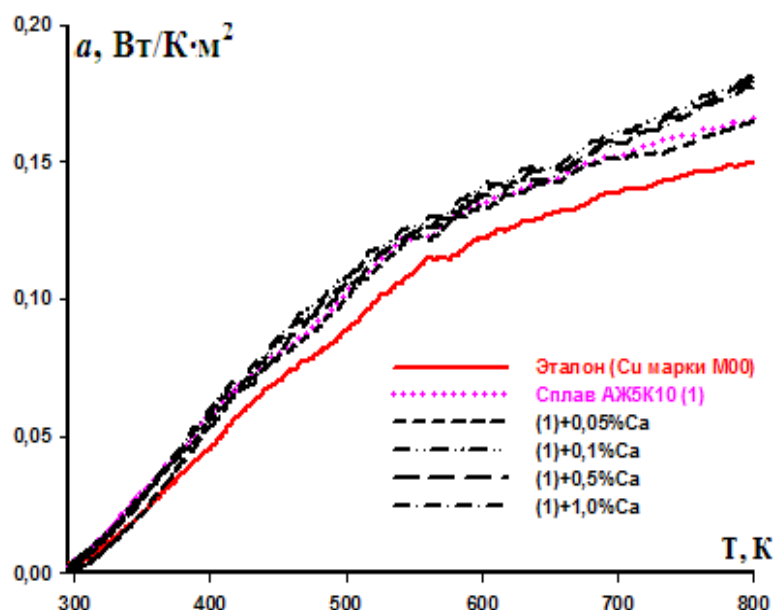


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu марки М00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (2.13)-(2.15) для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10):

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

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

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

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Cu

марки М00) по уравнениям (2.13)-(2.15) через 100К представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 с кальцием и эталона (Си марки М00)

Содержание кальция в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Сплав АЖ5К10	1,560	108,701	236,247	362,108	482,973	614,314
0,05	1,535	106,988	232,915	357,568	476,895	604,548
0,1	1,504	107,145	234,697	360,379	479,970	608,812
0,5	1,435	105,079	233,322	361,165	482,809	611,652
1,0	1,420	102,541	225,106	345,107	458,753	582,474
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов						
Сплав АЖ5К10	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,308	0,590	0,819	1,004	1,175
0,1	0,005	0,306	0,591	0,820	1,004	1,176
0,5	0,005	0,300	0,586	0,819	1,007	1,178
1,0	0,005	0,293	0,566	0,785	0,960	1,125
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ5К10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,806	-224,857	-334,655
0,05	-0,018	-16,219	-62,250	-133,876	-226,008	-335,649
0,1	-0,005	-15,317	-60,556	-131,537	-223,006	-331,952
0,5	-0,004	-14,905	-59,559	-130,257	-221,819	-331,039
1,0	-0,004	-14,611	-57,960	-125,980	-213,505	-317,695
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

* $T_0 = 298,15$ К.

В целом выявлено, что с увеличением температуры величины теплоемкость, энтропия и энтальпия алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. От содержания кальция теплоемкость исходного сплава АЖ5К10 уменьшается.

2.3. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 [2-А, 9-А, 13-А]

Графики температуры охлаждения изучаемых образцов из сплавов от времени представлены на рисунке 2.5. Процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых для образцов из сплава АЖ5К10 со стронцием не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

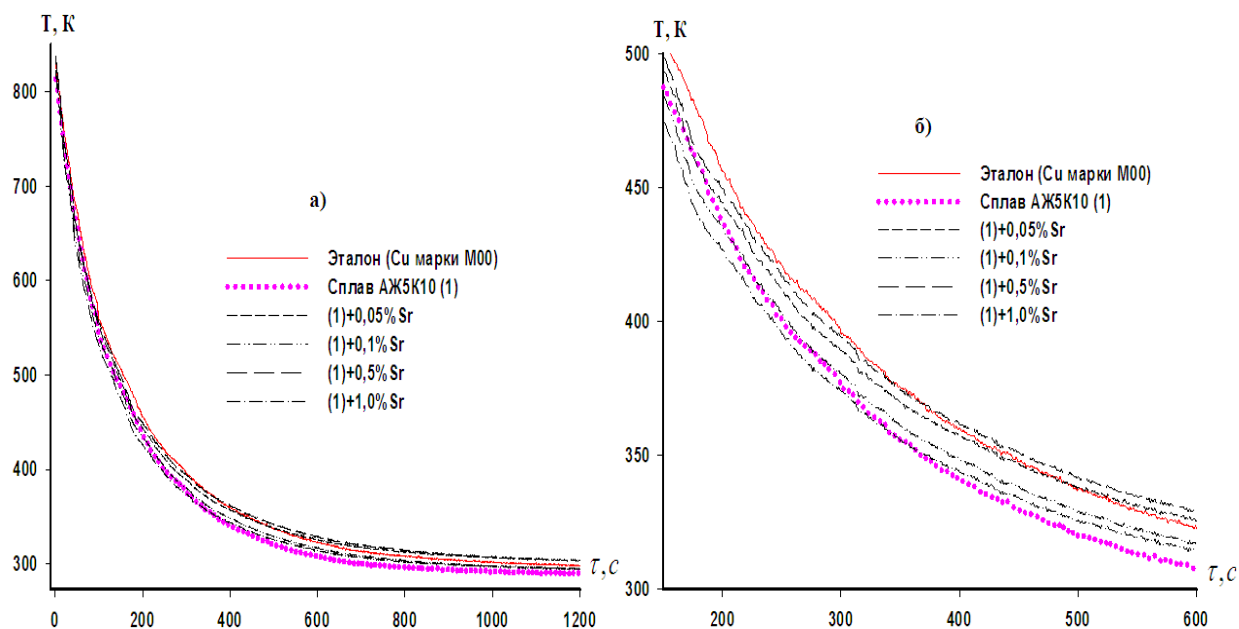


Рисунок 2.5 – Зависимость температуры образцов от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки M00) (а) и в интервале 200-600К (б)

Кривые скорости охлаждения сплавов от температуры представлены на рисунке 2.6. Обработкой их установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.5. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

Таблица 2.5 – Значения коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнений (2.9) для образцов и алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
Сплав АЖ5К10	488,56	6,63	309,42	5,29	3,24	1,63
0,05	472,85	7,28	338,18	8,80	3,44	3,00
0,1	466,34	7,16	327,56	8,55	3,33	2,80
0,5	465,60	7,12	342,78	9,97	3,31	3,41
1,0	464,74	7,48	325,57	8,13	3,47	2,64

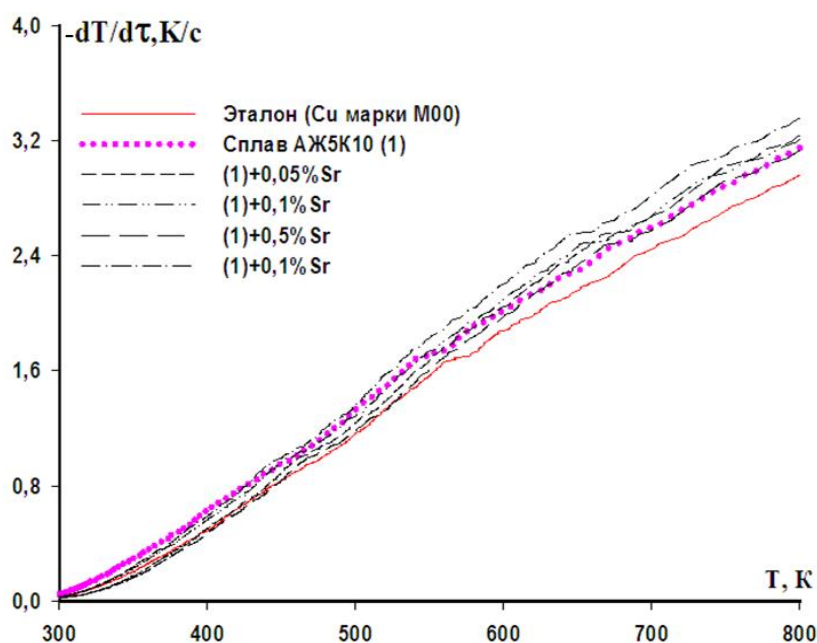


Рисунок 2.6 – Зависимость скорости охлаждения от времени для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки М00)

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ5К10 со стронцием использовали формулу (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ5К10 со стронцием по уравнением (2.11). Значения коэффициентов уравнений (2.11) представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Значения коэффициентов a , b , c , d уравнений (2.11) для алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием

Содержание стронция 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
Сплав АЖ5К10	-4,0493	2,95	-5,30	3,13	0,9570
0,05	-4,4057	3,04	-5,30	3,00	0,9681
0,1	-4,2361	3,00	-5,34	3,09	0,9672
0,5	-4,3013	2,96	-5,13	2,91	0,9747
1,0	-4,4954	3,15	-5,65	3,29	0,9618

В таблице 2.7 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием через 100 К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава АЖ5К10 со стронцием растёт, а от содержания стронция уменьшается.

Используя вычисленные значения теплоемкости сплава АЖ5К10 со стронцием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи (a , Вт/К·м²) для сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки М00) по формуле (2.12). Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Т, К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ5К10	0,8488	1,2259	1,2882	1,2235	1,2196	1,4643	72,51
0,05	0,7543	1,1943	1,2943	1,2343	1,1943	1,3543	79,54
0,1	0,7922	1,1975	1,2764	1,2143	1,1966	1,4087	77,82
0,5	0,7474	1,1931	1,3112	1,2763	1,2630	1,4459	93,46
1,0	0,7579	1,1702	1,2421	1,1710	1,1543	1,3894	83,32
Рост c_p^0 , %	-10,71	-4,54	-3,58	-4,29	-5,35	-5,12	

Таблица 2.8 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ5К10	0,0043	0,0578	0,1028	0,1341	0,1521	0,1658
0,05	0,0020	0,0457	0,0948	0,1353	0,1550	0,1687
0,1	0,0026	0,0505	0,0979	0,1379	0,1552	0,1660
0,5	0,0020	0,0391	0,0827	0,1206	0,1385	0,1504
1,0	0,0025	0,0517	0,1006	0,1408	0,1587	0,1686

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (2.13)-(2.15) для сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ5К10 со стронцием по уравнениям (2.13)-(2.15) через 100К представлены на рисунках 2.7-2.9.

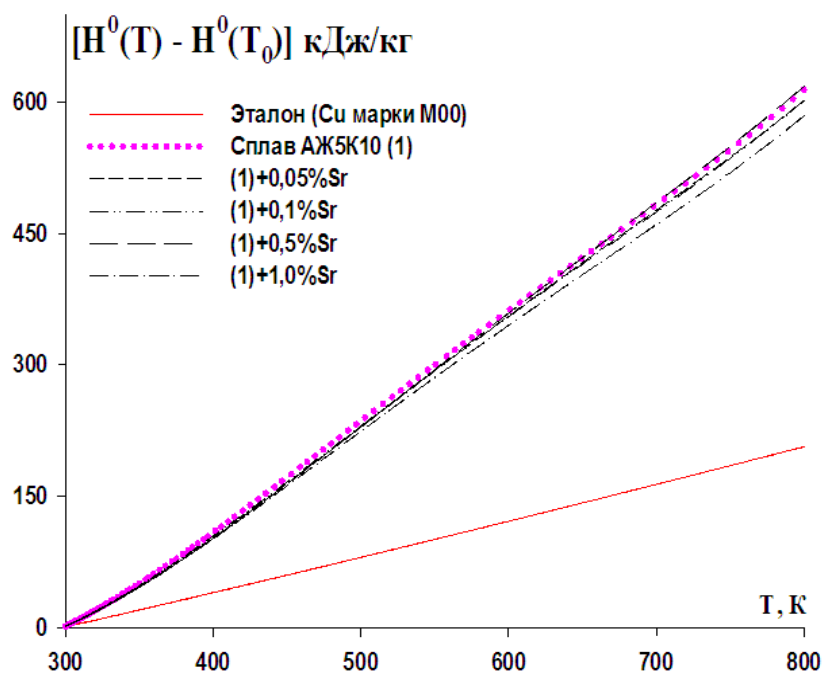


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость изменений энтальпии алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки М00)

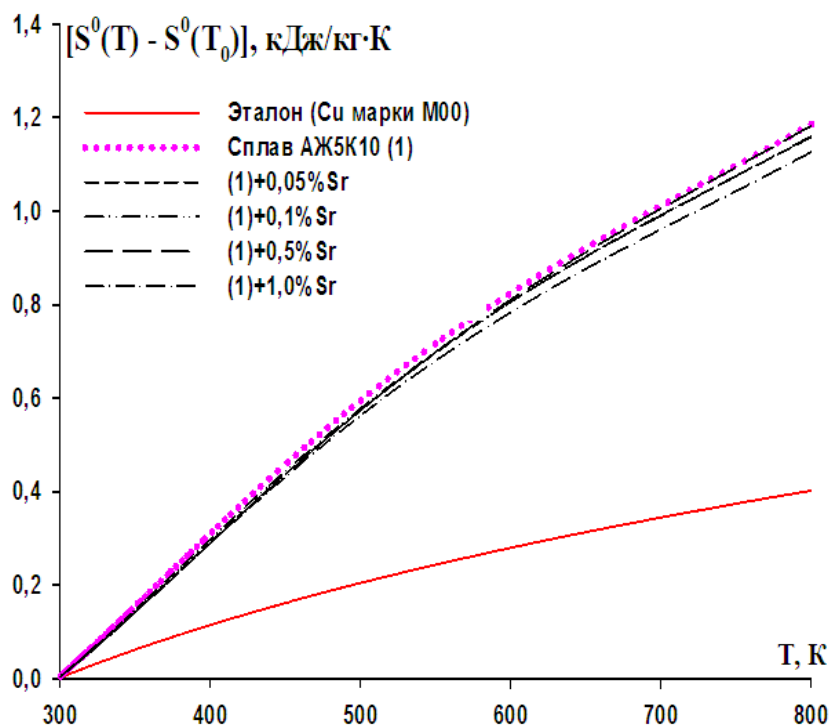


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость изменений энтропии для алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки М00)

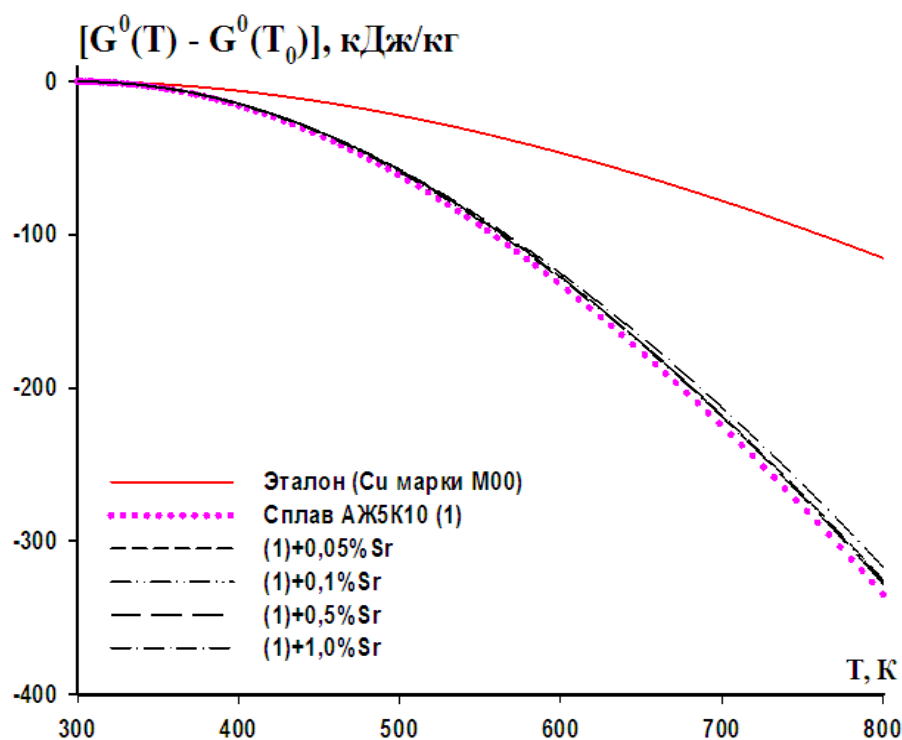


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием и эталона (Cu марки М00)

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием. Коэффициент корреляции их изменения составляет $R^2_{\text{корр}} = 1,0000 \div 0,9747$. С увеличением температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием увеличиваются, а значения величины энергии Гиббса уменьшаются. Добавки стронция снижают теплоемкость исходного сплава АЖ5К10, уменьшают энтальпию и энтропию, увеличивают значения энергии Гиббса.

2.4. Теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием

Графики температуры охлаждения изучаемых образцов из сплавов от времени представлены на рисунке 2.10. Процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых для образцов из сплава АЖ5К10,

модифицированного барием, не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

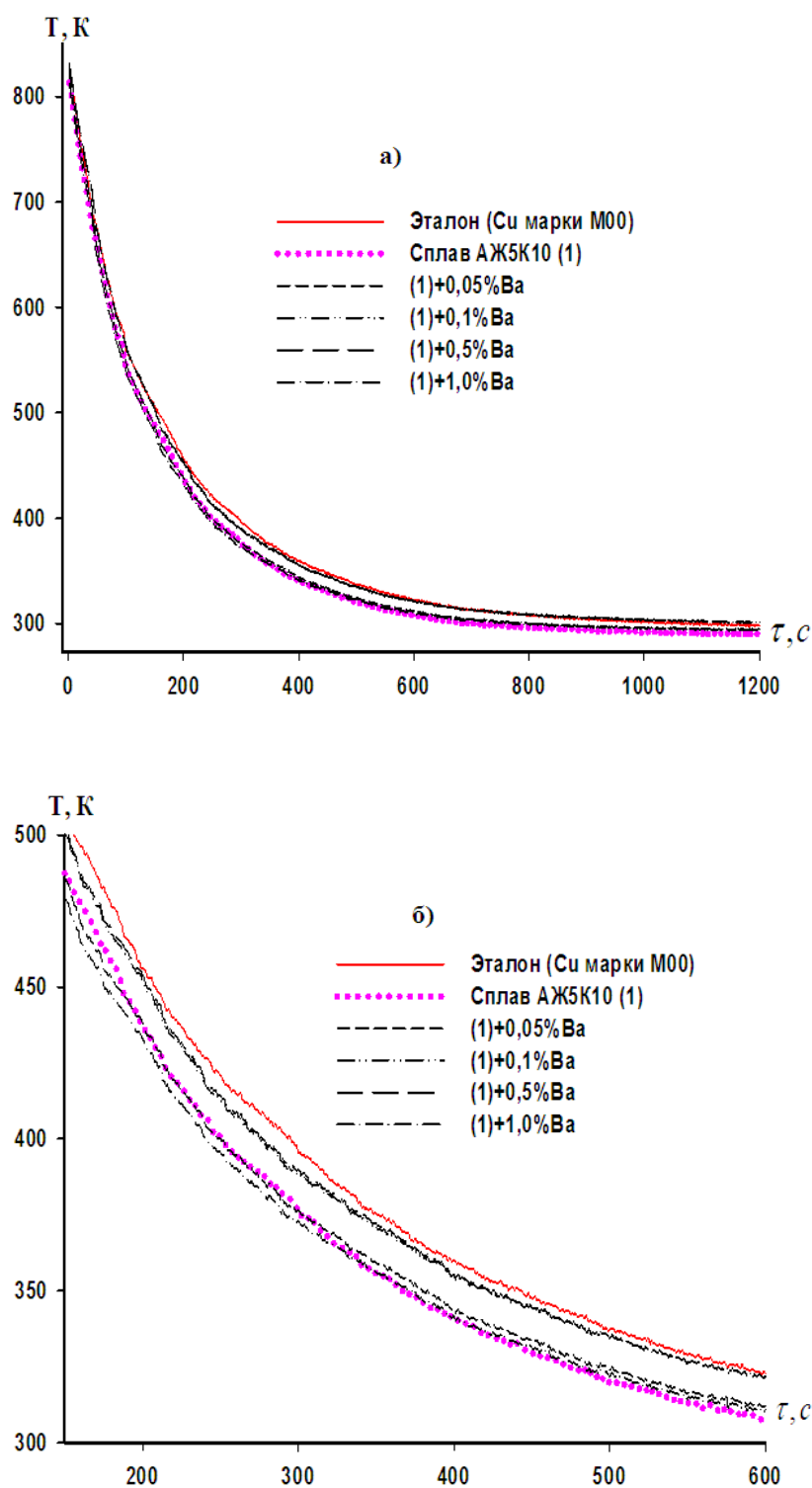


Рисунок 2.10 – Зависимость температуры образцов от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием и эталона (Cu марки M00) (а) и в интервале 200-600К (б)

Кривые скорости охлаждения сплавов от температуры представлены на рисунке 2.11. Обработкой их установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.9. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

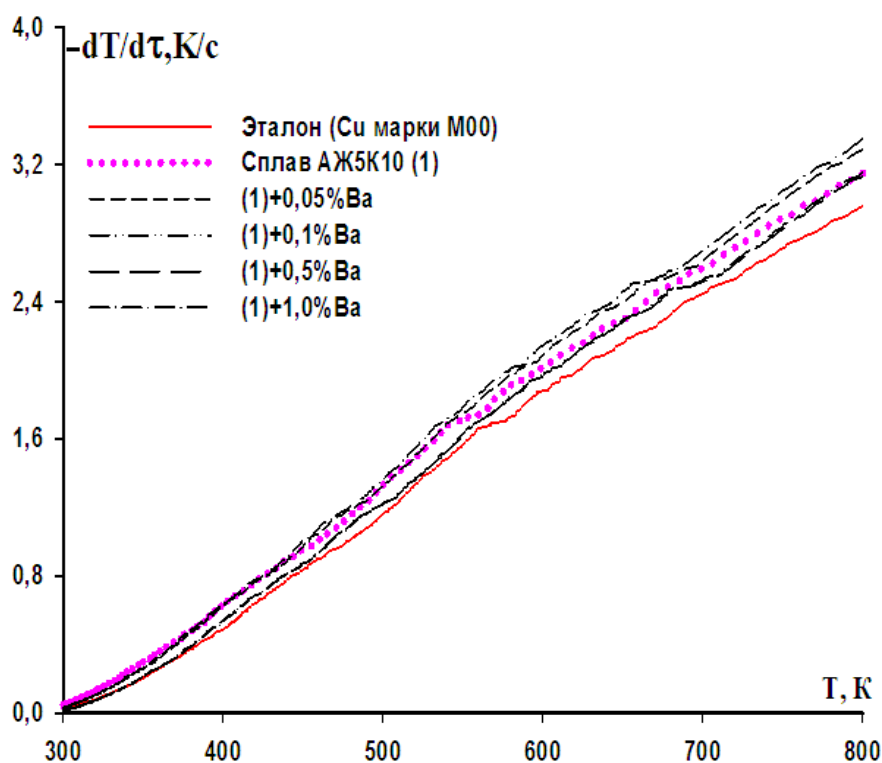


Рисунок 2.11 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием и эталона (Cu марки M00)

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ5К10 с кальцием использовали формулу (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ5К10, модифицированного барием и эталона (Cu марки M00) по уравнением (2.11).

Значения коэффициентов уравнений (2.11) представлены в таблице 2.10. В таблице 2.11 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ5К10, модифицированного барием и эталона Cu через 100K. Видно, что в исследованном температурном

интервале с ростом температуры теплоемкость сплава АЖ5К10 с барием растёт, а от содержания бария уменьшается.

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием

Содержание бария в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
Сплав АЖ5К10	488,5697	6,64	309,4336	5,30	3,25	1,64
0,05	493,5779	6,98	316,3000	5,94	3,45	1,88
0,1	493,2063	6,79	326,5295	6,64	3,35	2,17
0,5	495,8501	6,74	326,0076	6,55	3,34	2,14
1,0	485,6564	7,10	315,2493	5,72	3,45	1,80

Таблица 2.10 – Значения коэффициентов a , b , c , d уравнений (2.11) для алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием

Содержание бария 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
Сплав АЖ5К10	-4,0493	2,95	-5,3	3,13	0,957
0,05	-4,2393	3,02	-5,4	3,14	0,9563
0,1	-4,3336	3,03	-5,3	3,06	0,9643
0,5	-4,2590	2,96	-5,2	2,96	0,9639
1,0	-4,4495	3,15	-5,7	3,33	0,9533

Используя вычисленные значения теплоемкости сплава АЖ5К10, модифицированного барием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи (a , Вт/К·м²) для сплава АЖ5К10 с барием и эталона Си по следующей формуле (2.12). Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием

представлена на рисунке 2.12.

Таблица 2.11 – Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием

Содержание бария в сплаве, мас. %	Т, К						Рост c_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ5К10	0,8488	1,2259	1,2882	1,2235	1,2196	1,4643	72,51
0,05	0,8159	1,2177	1,2931	1,2305	1,2183	1,4449	77,10
0,1	0,7766	1,2008	1,2914	1,2320	1,2062	1,3976	79,96
0,5	0,7492	1,1714	1,2660	1,2106	1,1828	1,3602	81,55
1,0	0,7582	1,1573	1,2176	1,1389	1,1210	1,3637	79,86
Рост c_p^0 , %	-10,67	-5,60	-5,48	-6,91	-8,08	-6,87	

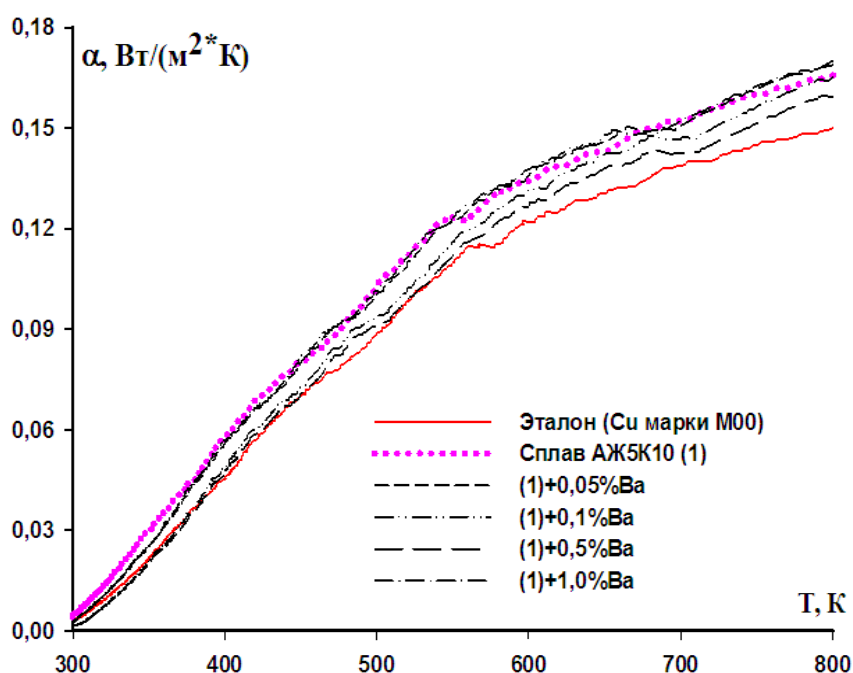


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием и эталона (Cu марки М00)

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ5К10 с барием и эталона Cu по уравнениям (2.13)-(2.15) через 100К представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием

Содержание бария в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Сплав АЖ5К10	1,560	108,701	236,247	362,108	482,973	614,314
0,05	1,485	105,930	232,665	358,470	478,965	608,610
0,1	1,425	103,840	230,465	357,120	477,985	605,600
0,5	1,375	100,875	224,735	349,075	467,775	592,475
1,0	1,429	102,900	225,676	345,867	459,563	582,834
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов						
Сплав АЖ5К10	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,303	0,585	0,815	1,000	1,173
0,1	0,005	0,296	0,579	0,810	0,996	1,166
0,5	0,005	0,288	0,564	0,791	0,974	1,140
1,0	0,005	0,294	0,568	0,787	0,962	1,127
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ5К10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,806	-224,857	-334,655
0,05	-0,005	-15,135	-59,913	-130,354	-221,372	-330,005
0,1	-0,004	-14,746	-58,861	-128,726	-219,296	-327,395
0,5	-0,004	-14,295	-57,227	-125,395	-213,901	-319,588
1,0	-0,004	-14,675	-58,154	-126,346	-214,067	-318,430

* $T_0 = 298,15$ К.

Рост теплоемкости исследованных сплавов от температуры объясняется вышеуказанным фактором. Уменьшение теплоемкости сплава АЖ5К10 при модифицировании его барием можно объяснить степенью модифицирующего действия в исходном сплаве, структурными изменениями в результате модифицирования и их влиянием на колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

2.5. Заключение к главе 2

Теплофизические и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения данных сплавов, при различных внешних условиях как для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, так и для более сложных по составу сплавов. Ниже приводятся сравнительные для ЦЗМ значения теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава АЖ5К10.

Таблица 2.13 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с 1.0мас.% кальцием, стронцием и барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ5К10	0,8488	1,2259	1,2882	1,2235	1,2196	1,4643
1,0%Ca	0,7734	1,1753	1,2360	1,1577	1,1426	1,3929
1,0%Sr	0,7579	1,1702	1,2421	1,1710	1,1543	1,3894
1,0%Ba	0,7582	1,1573	1,2176	1,1389	1,1210	1,3637
Эталон	0,3850	0,3977	0,4080	0,4169	0,4251	0,4335

Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием, обобщены в таблицах 2.13-2.14 для сплава, содержащего 1.0 мас.% четвертого компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 2.12), и при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием теплоемкость незначительно уменьшается.

Таблица 2.14 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ5К10 с 1,0мас.% кальцием, стронцием и барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Сплав АЖ5К10	1,560	108,701	236,247	362,107	482,973	614,314
1,0%Ca	1,420	102,541	225,106	345,107	458,753	582,474
1,0%Sr	1,391	101,455	224,084	345,108	460,098	584,362
1,0%Ba	1,429	102,900	225,676	345,867	459,563	582,834
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав АЖ5К10	0,0052	0,3108	0,5952	0,8249	1,0112	1,1862
1,0%Ca	0,0047	0,2929	0,5661	0,7851	0,9604	1,1252
1,0%Sr	0,0047	0,2897	0,5630	0,7839	0,9612	1,1268
1,0%Ba	0,0048	0,2939	0,5677	0,7870	0,9623	1,1266
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449	0,4022
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ5К10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,806	-224,857	-334,655
1,0%Ca	-0,004	-14,611	-57,960	-125,980	-213,505	-317,695
1,0%Sr	-0,004	-14,413	-57,425	-125,218	-212,725	-317,050
1,0%Ba	-0,004	-14,675	-58,154	-126,346	-214,067	-318,430
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

* $T_0 = 298,15$ К.

В целом тепловые характеристики и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 с элементами подгруппы кальция показали их повышение с ростом температуры, а значение энергии Гиббса уменьшается по мере перехода от сплавов с кальцием к сплавам с барием.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10 С КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов

Метод термогравиметрии просторно принимается для исследования кинетики окисления твердых и жидких металлов, описанных в работах [38, 65-68]. Именно этим методом можно получить достоверные и детальные результаты.

Кинетика процесса окисления проводилась по методикам, описанным в работах [69-79]. Схема установки показана на рисунке 3.1. Основные части установки состоят из печи Таммана 1, пружиной из молибденовой проволоки 12 и катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения веса образца. На независимой от печи установке 13 укреплялась пружина в чехол (для исключения вибрации и сотрясения).

Термопара из платинородиевой проволоки измерена при помощи температуры. Температура с точностью ± 2 °С регистрировалась с помощью потенциометра ПП-63. Погрешность эксперимента определяется по уравнению:

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

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

Для расчета относительной ошибки эксперимента находили сумму относительных ошибок:

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

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

$$\Delta g / g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.61 \quad (3.3)$$

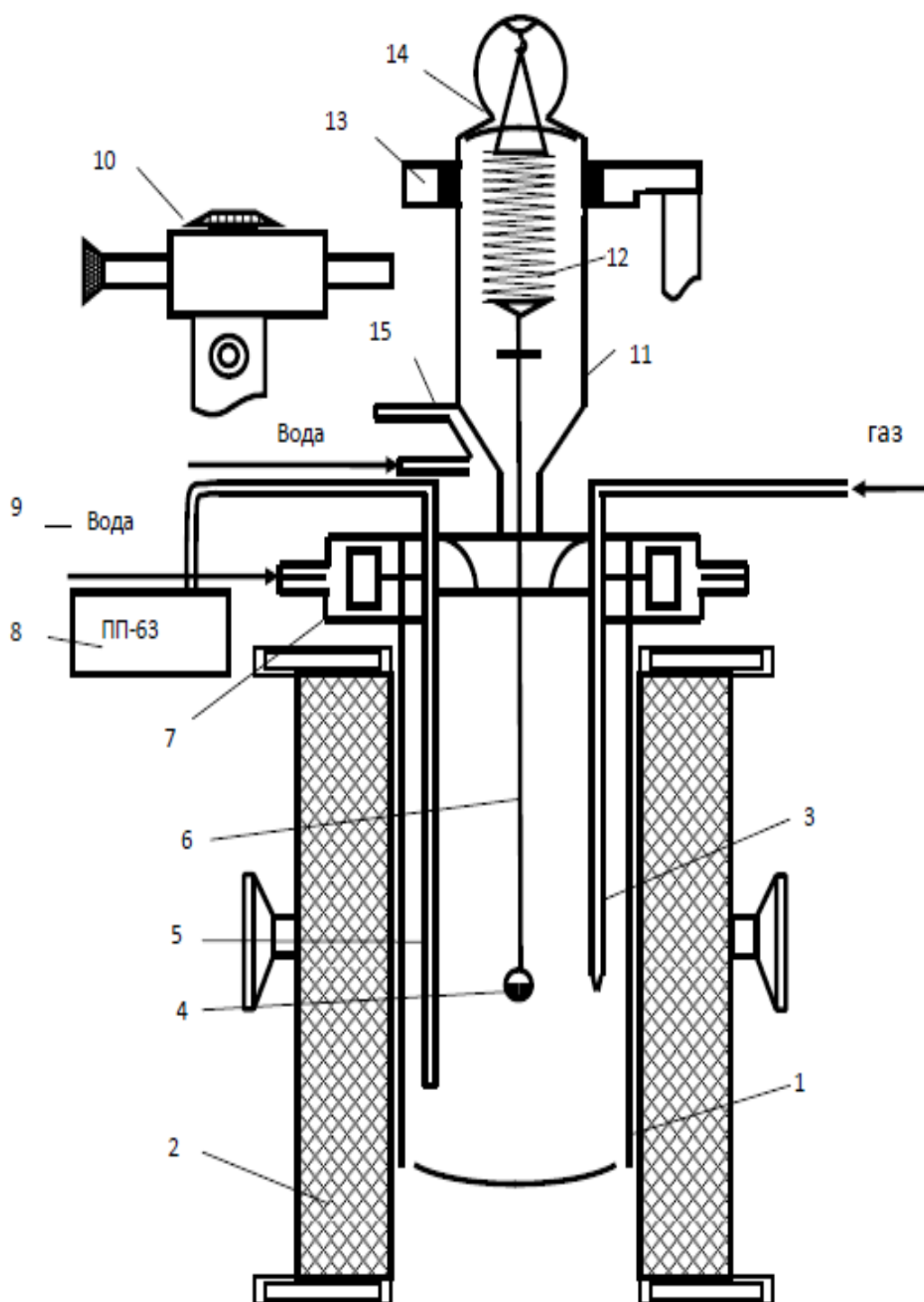


Рисунок 3.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13-подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник [77-79].

3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, в твердом состоянии [10-А]

Изучено влияние добавок кальция на окисление алюминиевого сплава АЖ5К10. Содержание кальция в сплаве составляло 0.01-1.0 мас.%. С точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг на аналитических весах АРВ-200 были взвешены шихты. 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 АЖ5К10 с кальцием, в твердом состоянии

Содержание кальция 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	1.72	170.3
	823	1.92	
	873	2.10	
0.05	773	1.90	159.7
	823	2.13	
	873	2.32	
0.1	773	2.07	142.2
	823	2.40	
	873	2.56	
0.5	773	2.28	136.5
	823	2.64	
	873	2.79	
1.0	773	2.54	120.8
	823	2.91	
	873	3.01	

Модифицирование сплава АЖ5К10 до 1,0 мас.% кальция согласно расчету значений энергии активации окисления данных сплавов показало, что скорость окисления повышается, а энергия активации уменьшается от 178,0 до 120,8 кДж/моль (таблица 3.1).

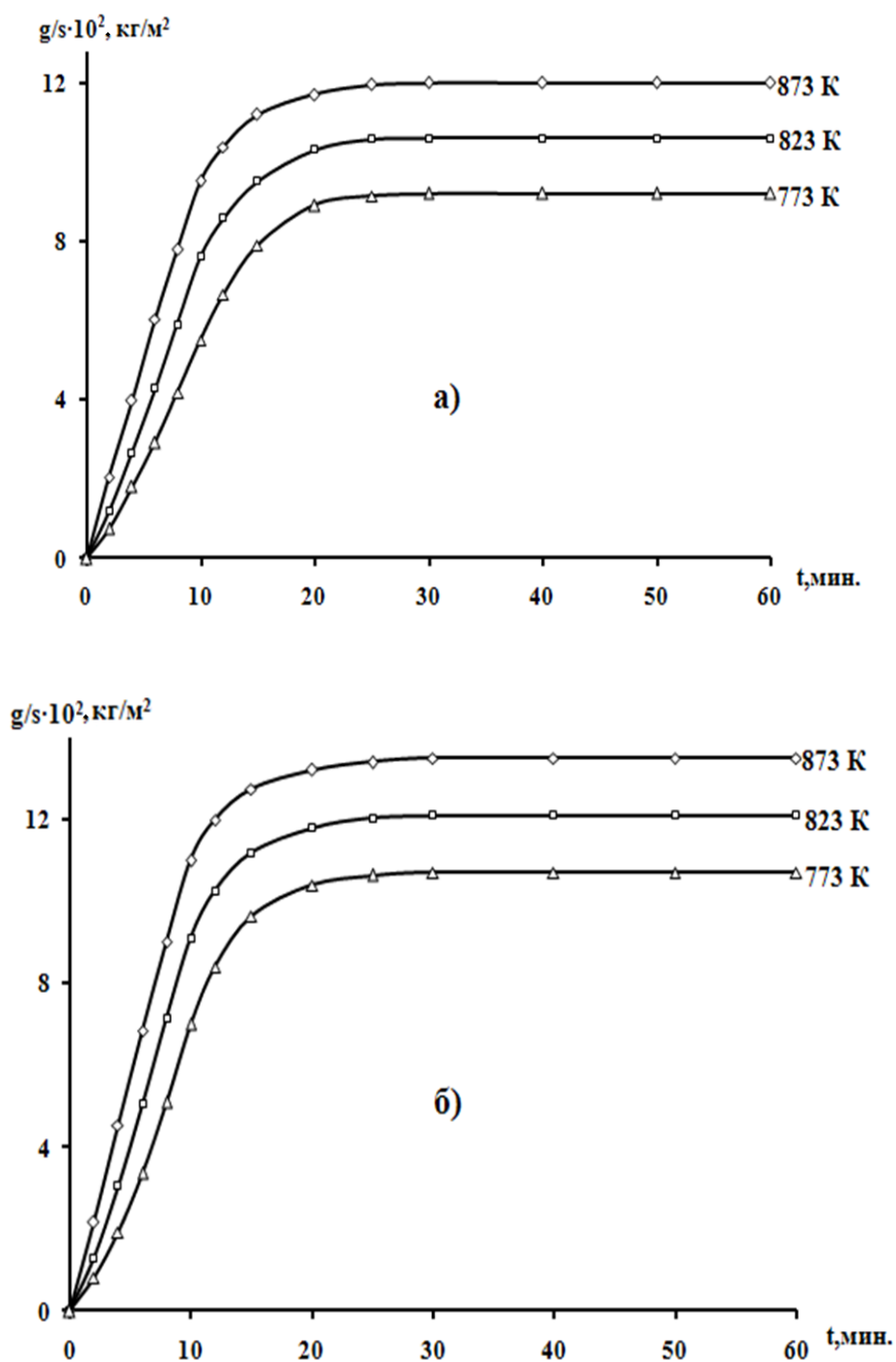


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 (а), содержанием 0.01 мас.% (б) кальция, в твердом состоянии

Если сравнить скорости окисления сплавов при одинаковых температурных, то можно увидеть, что у алюминиевого сплава АЖ5К10, содержащего 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас.% кальция, скорость окисления больше по сравнению с исходным сплавом.

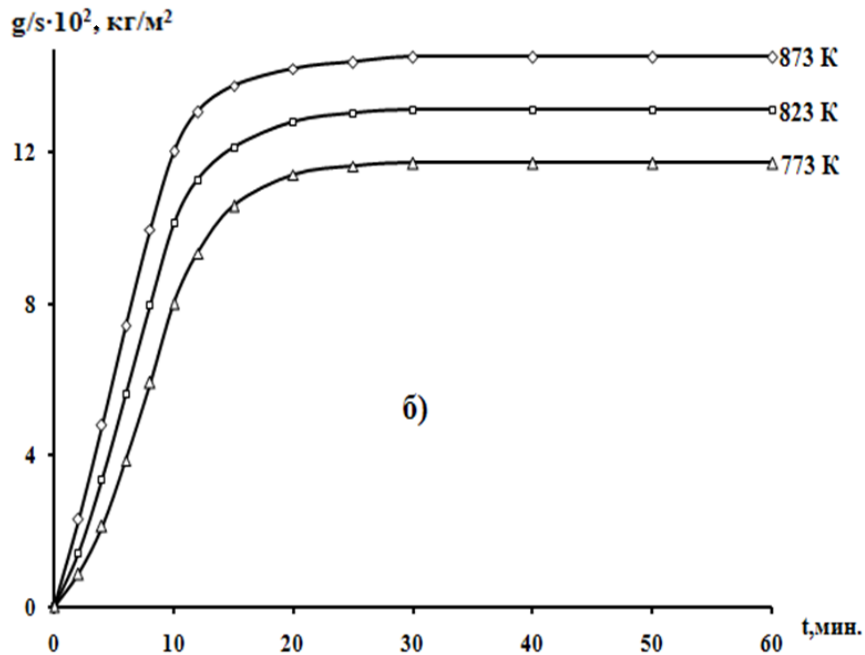
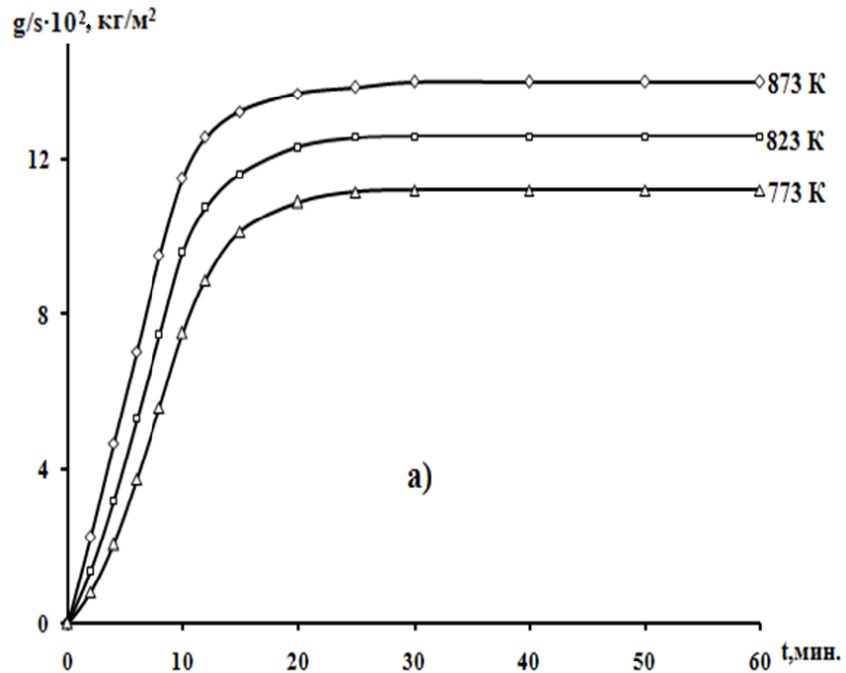


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, мас.% 0,05 (а), 0,1 (б) в твердом состоянии

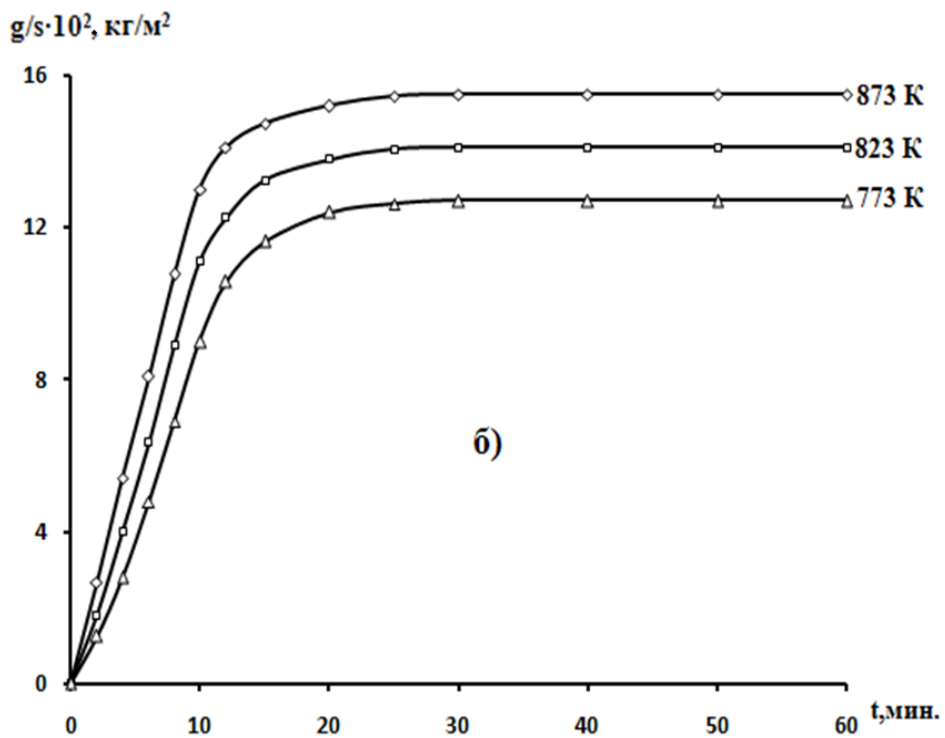
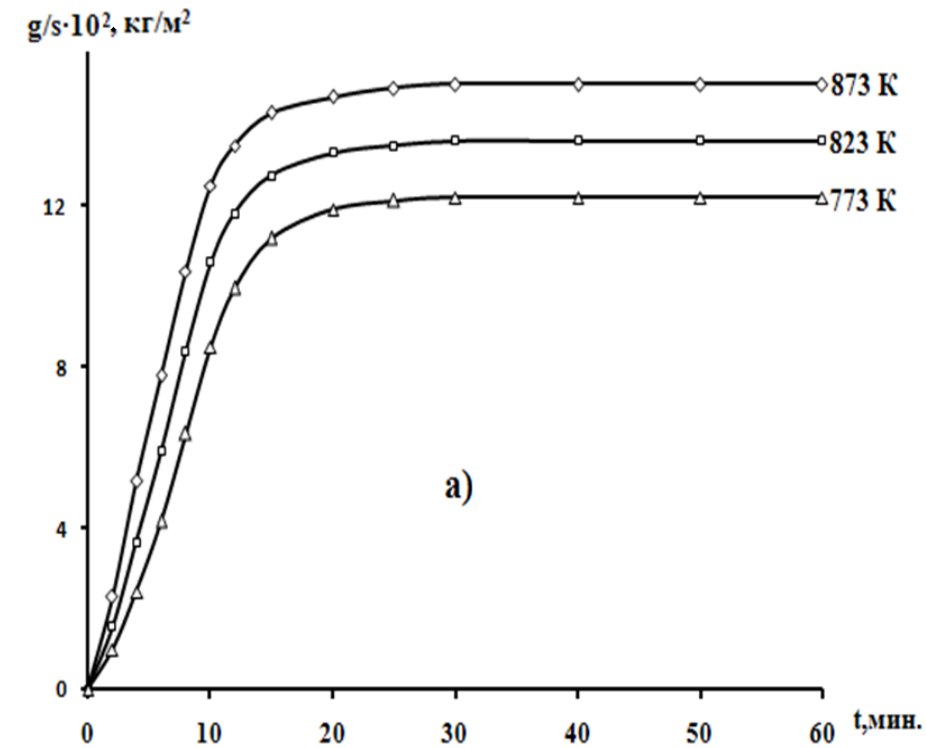


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, мас. %: 0,5 (а); 1,0 (б) в твердом состоянии

Для алюминиевого сплава АЖ5К10, например с содержанием 1.0 % кальция, скорость окисления изменяется при указанных температурах 773,

823, 873 К от $2,54$ до $3,01 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а значение энергии активации окисления данных сплавов различного состава, например, для сплава АЖ5К10 с 1,0 мас.% кальцием, составляет 120,8 кДж/моль (таблица 3.1).

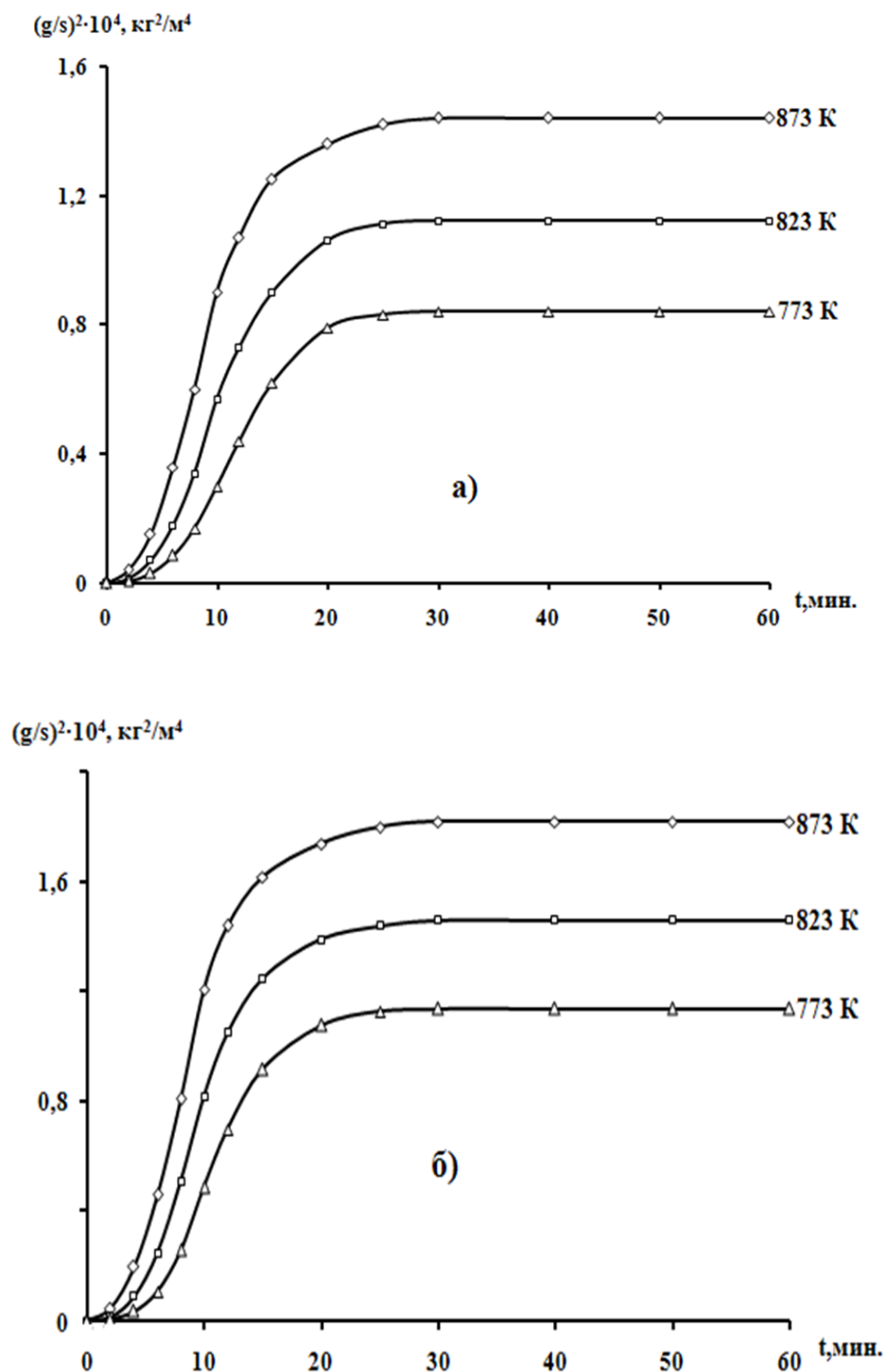


Рисунок 3.5 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 (а), содержащего 0,01 мас.% (б) кальция, в твердом состоянии

Повышение скорости окисления образцов из сплавов наблюдается с повышением температуры, то есть окисление сплавов по-разному протекает (рисунок 3.2-3.4) и интенсивно растет, но через 20 минут становится ближе к нулю.

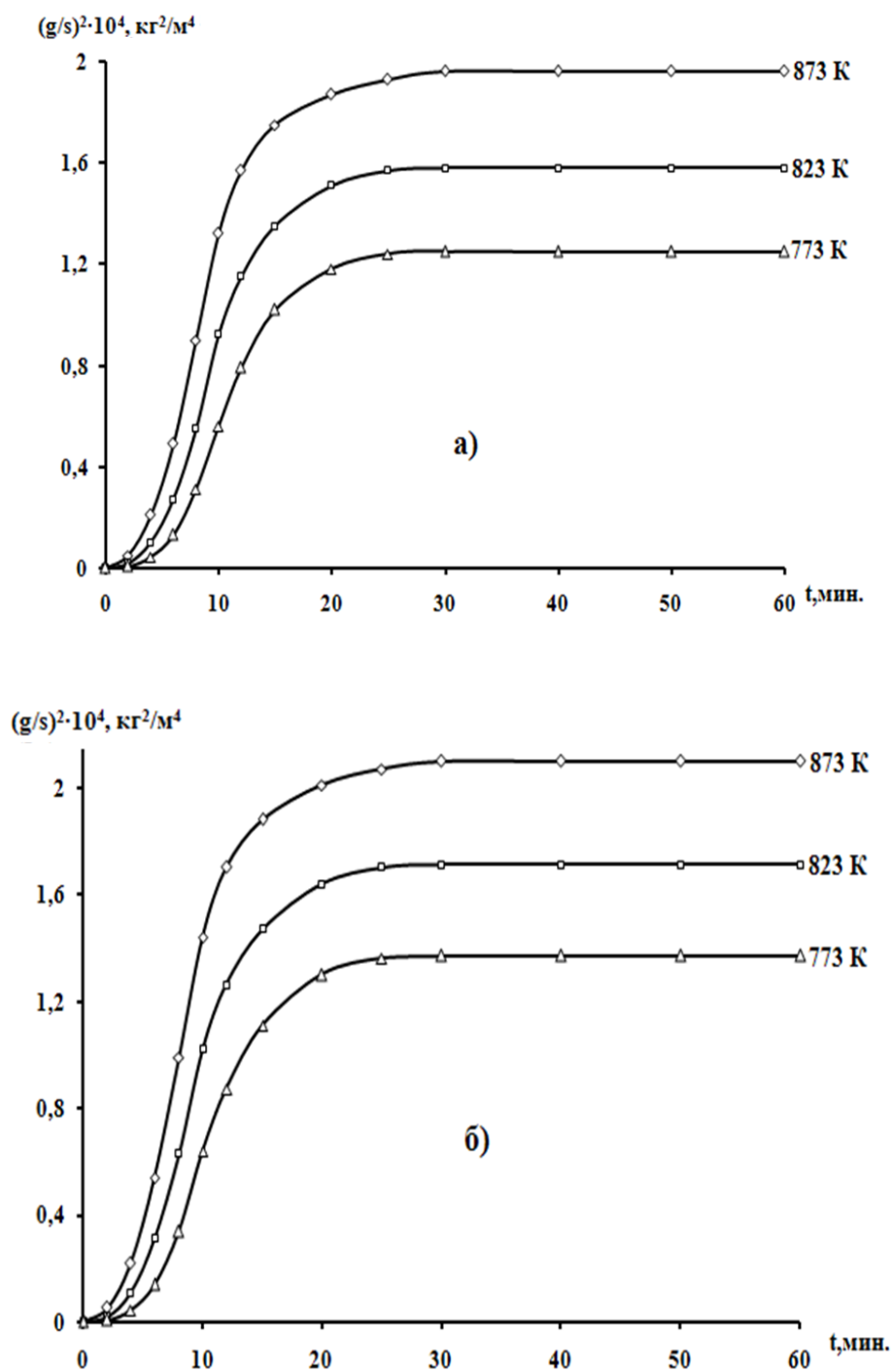


Рисунок 3.6 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, мас.% 0,05(а) и 0,1(б), в твердом состоянии

На рисунках 3.5-3.7 в координатах $(g/s)^2-t$ представлены кинетические кривые процесса окисления для алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, которые показывают о гиперболическом механизме окисления.

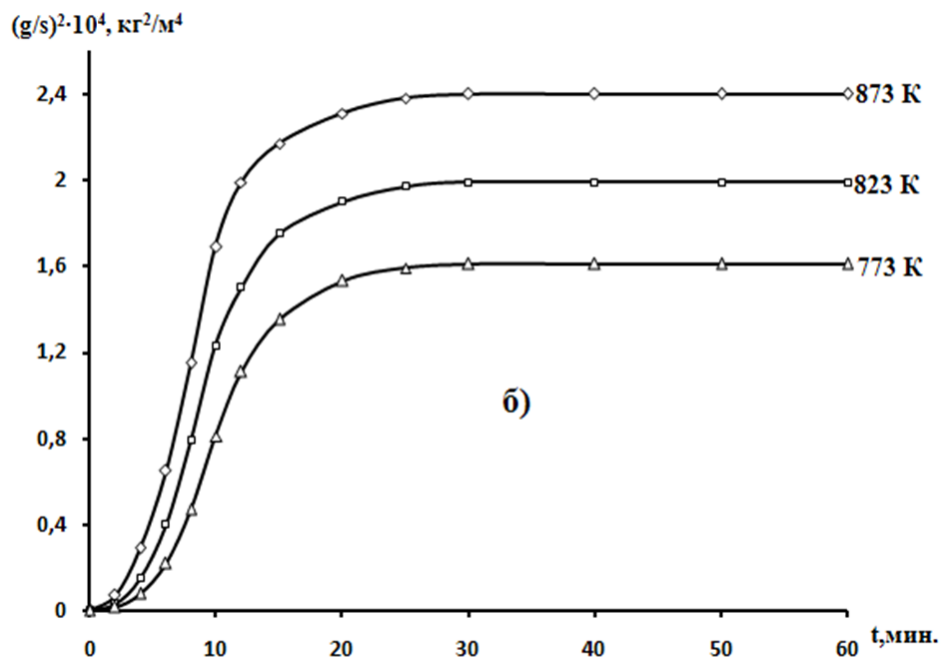
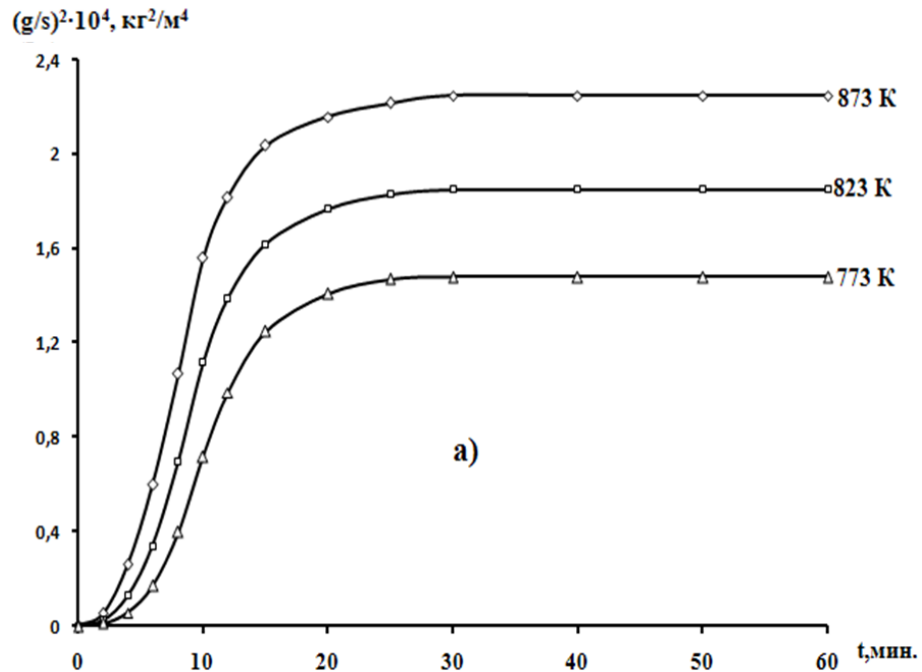


Рисунок 3.7 — Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, мас.% 0,5(а) и 1,0(б), в твердом состоянии

В таблице 3.2 приведены полученные математической обработкой полиномы квадратичных кривых процесса окисления сплавов системы АЖ5К10 – Са. Полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме процесса окисления исследованных сплавов, о чём свидетельствует значение n в уравнении $y=x^n$, которое составляет $n=2\div 3$.

Таблица 3.2 – Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, в твердом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0.0	773	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0.01	773	$y = -0,1 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,001x^3 - 0,064x^2 + 1,379x$	0,984
	823	$y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,509x$	0,992
	873	$y = 0,001x^3 - 0,064x^2 + 1,646x$	0,997
0.05	773	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,328x$	0,992
	823	$y = 0,000x^3 - 0,058x^2 + 1,755x$	0,990
	873	$y = 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,565x$	0,996
0.1	773	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,324x$	0,994
	823	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,574x$	0,995
	873	$y = 0,000x^3 - 0,061x^2 + 1,755x$	0,993
0.5	773	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,347x$	0,990
	823	$y = 0,001x^3 - 0,065x^2 + 1,575x$	0,992
	873	$y = 0,000x^3 - 0,062x^2 + 1,765x$	0,995
1.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,057x^2 + 1,367x$	0,993
	823	$y = 0,001x^3 - 0,065x^2 + 1,582x$	0,995
	873	$y = 0,001x^3 - 0,057x^2 + 1,367x$	0,993

Из рисунка 3.8 представлены изохроны окисления сплавов за 10, 20 минут окисления при интервале температур 773(а) и 873(б) К. Установлено, что с увеличением содержания кальция в исходном сплаве привес растёт.

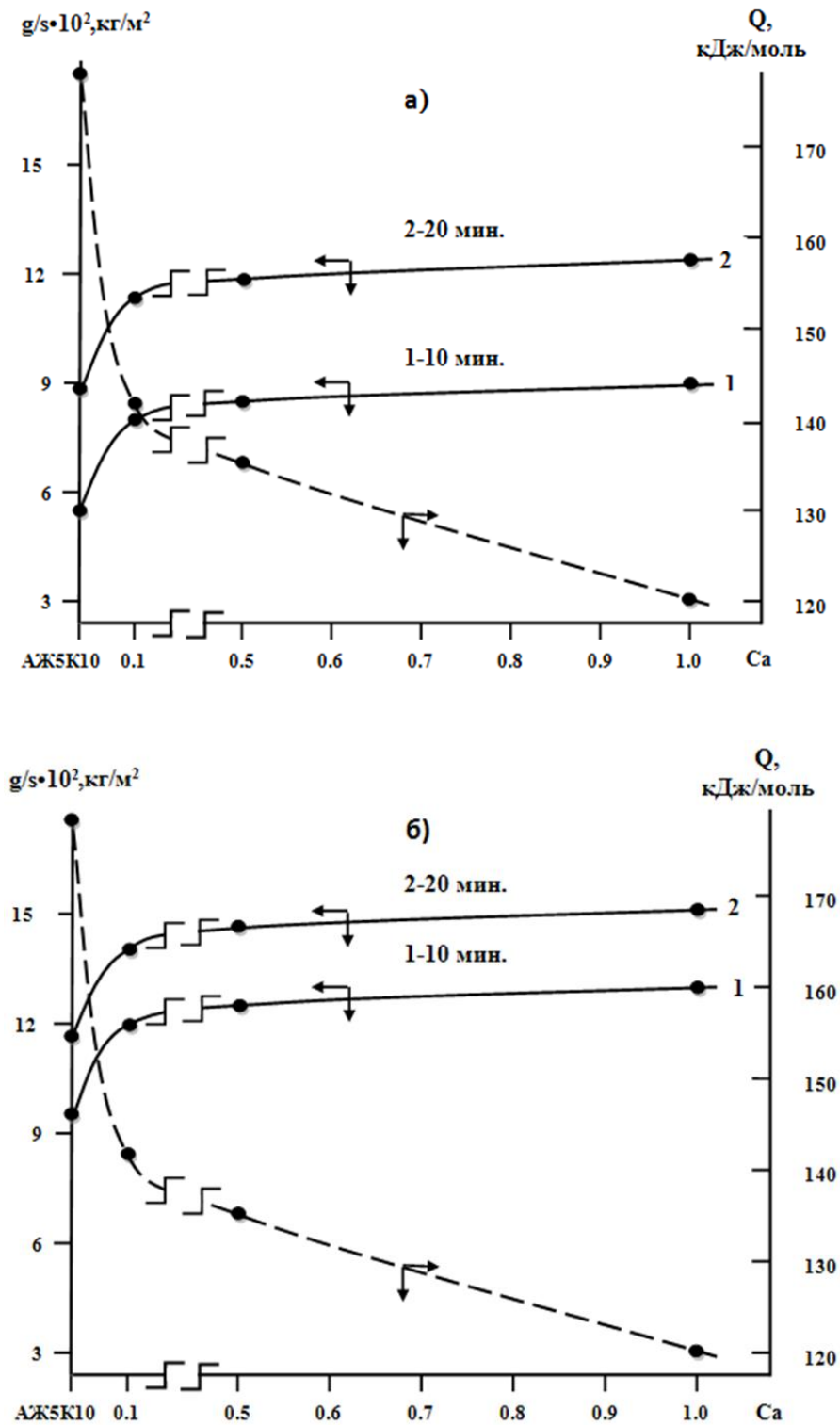


Рисунок 3.8 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием при температурах 773 (а) и 873 (б) К

Зависимость $\lg K-1/T$ (рисунок 3.9) приведена для алюминиевого сплава АЖ5К10 с добавками кальция. Скорость окисления данного сплава, содержащего 1.0 % кальция, максимальна и равна $3.01 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Другие составы по сравнению с этим сплавом имеют меньшее значение скорости окисления.

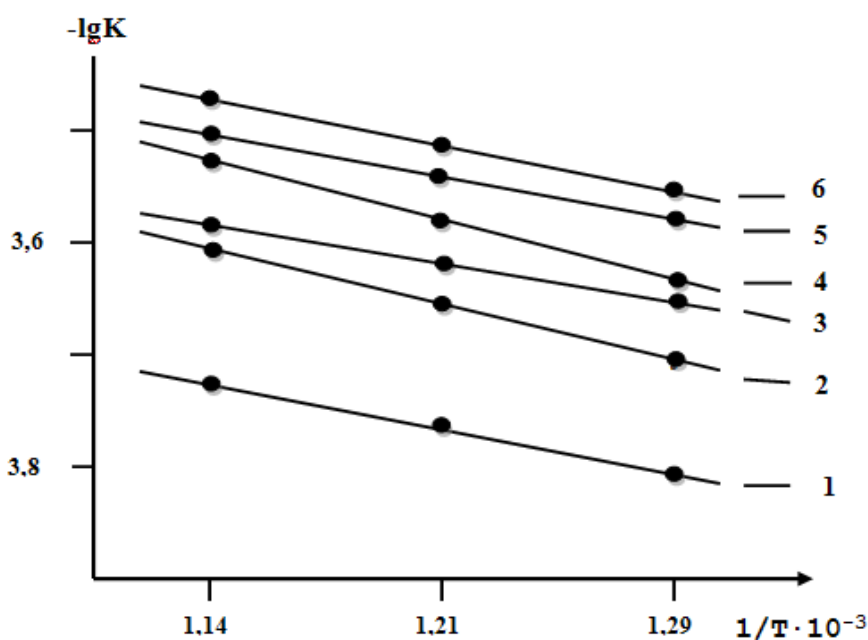


Рисунок 3.9 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АЖ5К10(1) с кальцием, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5); 1,0(6)

3.3. Влияние стронция на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, в твердом состоянии

Для исследования синтеза сплавы с различным содержанием стронция в количестве от 0,01 до 1,0 мас.% представлены в таблице 3.3. С использованием формулы $K=g/s \cdot \Delta t$ рассчитана истинная кривая скорости окисления от температуры. Рассчитанные значения энергии активации окисления для исследованных сплавов приведены в таблице 3.3.

Кинетические процессы окисления сплавов системы АЖ5К10-Sr, вид которых напоминает ветвь гиперболы, приведены на рисунках 3.10-3.13. Данными проведена их математическая обработка и соответствующие уравнения зависимостей. Прибыли массы образцов из сплавов $(g/s)^2$ от

времени (t), которые говорят о непараболическом характере процесса окисления, представлены на рисунке 3.12-3.13 и в таблице 3.4. В сплаве АЖ5К10 со стронцием характерно увеличение высоты уровня (рисунок 3.10-3.13).

Таблица 3.3 – Кинетические параметры и энергетические показатели процесса окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, в твердом состоянии

Содержание стронция 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	1.81	161,7
	823	2.02	
	873	2.20	
0.05	773	2.02	149,8
	823	2.23	
	873	2.41	
0.1	773	2.19	134,4
	823	2.51	
	873	2.63	
0.5	773	2.42	123,2
	823	2.77	
	873	2.94	
1.0	773	2.70	110,0
	823	3.01	
	873	3.16	

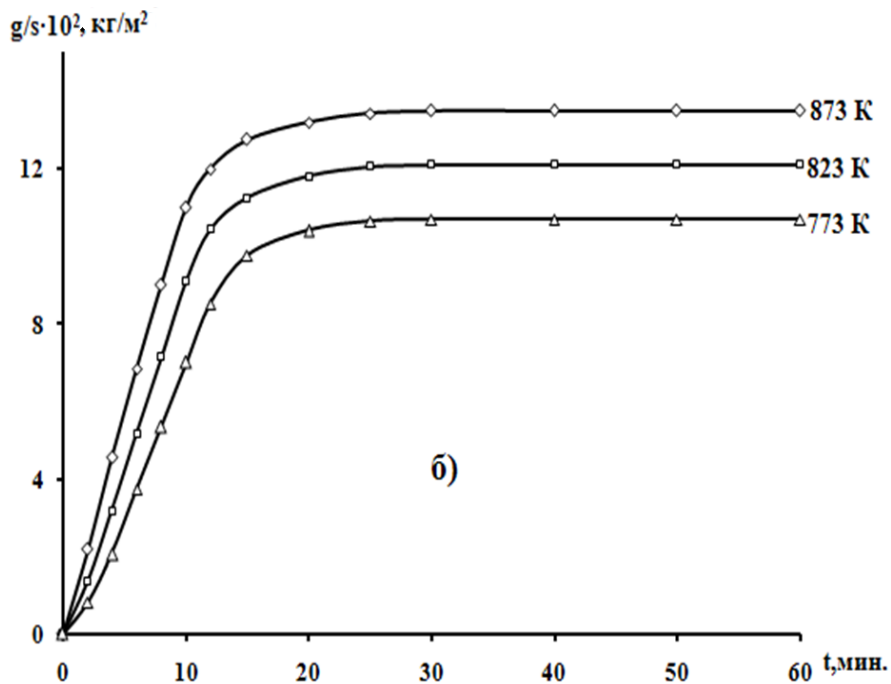
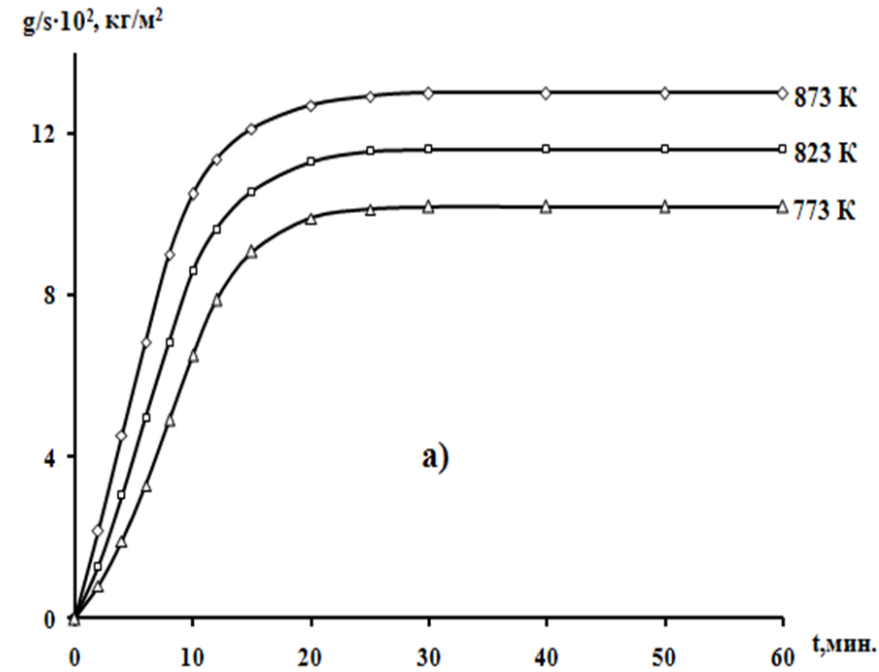


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, мас.% 0,01(а) и 0,05(б), в твердом состоянии

В таблице 3.3 показано, что с увеличением содержания стронция в сплавах от температуры скорость окисления повышается, о чем свидетельствуют изохроны окисления сплавов системы АЖ5К10-Sr при температурах 773 (а) и 873 (б) К (рисунок 3.14).

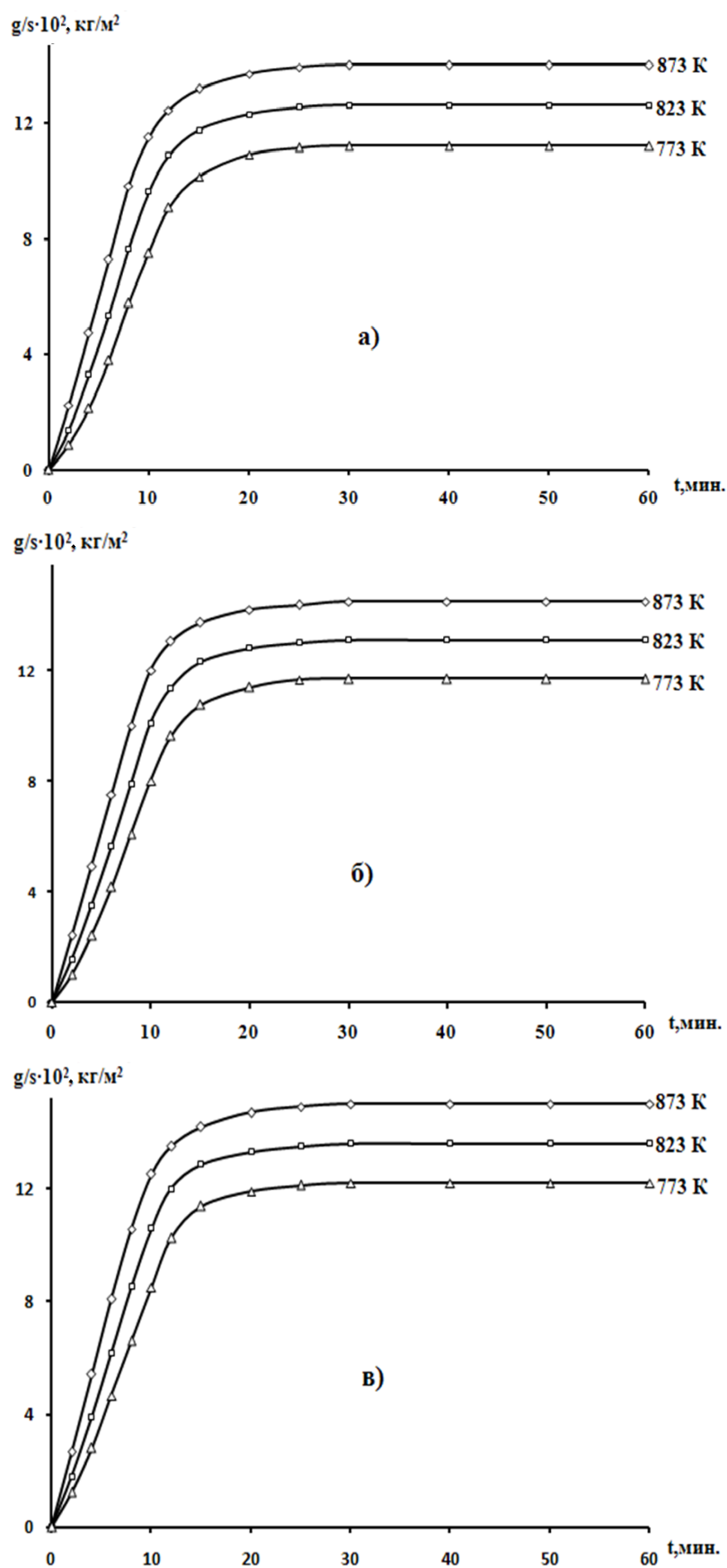


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые окисления сплава АЖ5К10 со стронцием, мас.% 0,1(а), 0,5(б) и 1,0(в), в твердом состоянии

Таблица 3.4 – Данные математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, в твердом состоянии

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0,0	773	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0,01	773	$y = 0,2 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,001x^3 - 0,058x^2 + 1,332x$	0,985
	823	$y = 0,5 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,047x^2 + 1,478x$	0,988
	873	$y = 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,696x$	0,994
0,05	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,473x$	0,987
	823	$y = 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,619x$	0,989
	873	$y = 0,000x^3 - 0,055x^2 + 1,746x$	0,995
0,1	773	$y = 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,256x$	0,991
	823	$y = 0,000x^3 - 0,053x^2 + 1,477x$	0,990
	873	$y = 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,673x$	0,993
0,5	773	$y = 0,000x^3 - 0,043x^2 + 1,323x$	0,987
	823	$y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,403x$	0,992
	873	$y = 0,000x^3 - 0,027x^2 + 1,508x$	0,996
1,0	773	$y = 0,000x^3 - 0,053x^2 + 1,396x$	0,985
	823	$y = 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,577x$	0,986
	873	$y = 0,000x^3 - 0,055x^2 + 1,694x$	0,996

С повышением содержания стронция в сплавах (таблица 3.3) увеличивается скорость окисления алюминиевого сплава АЖ5К10. Процесс окисления сплавов протекает по различным механизмам.

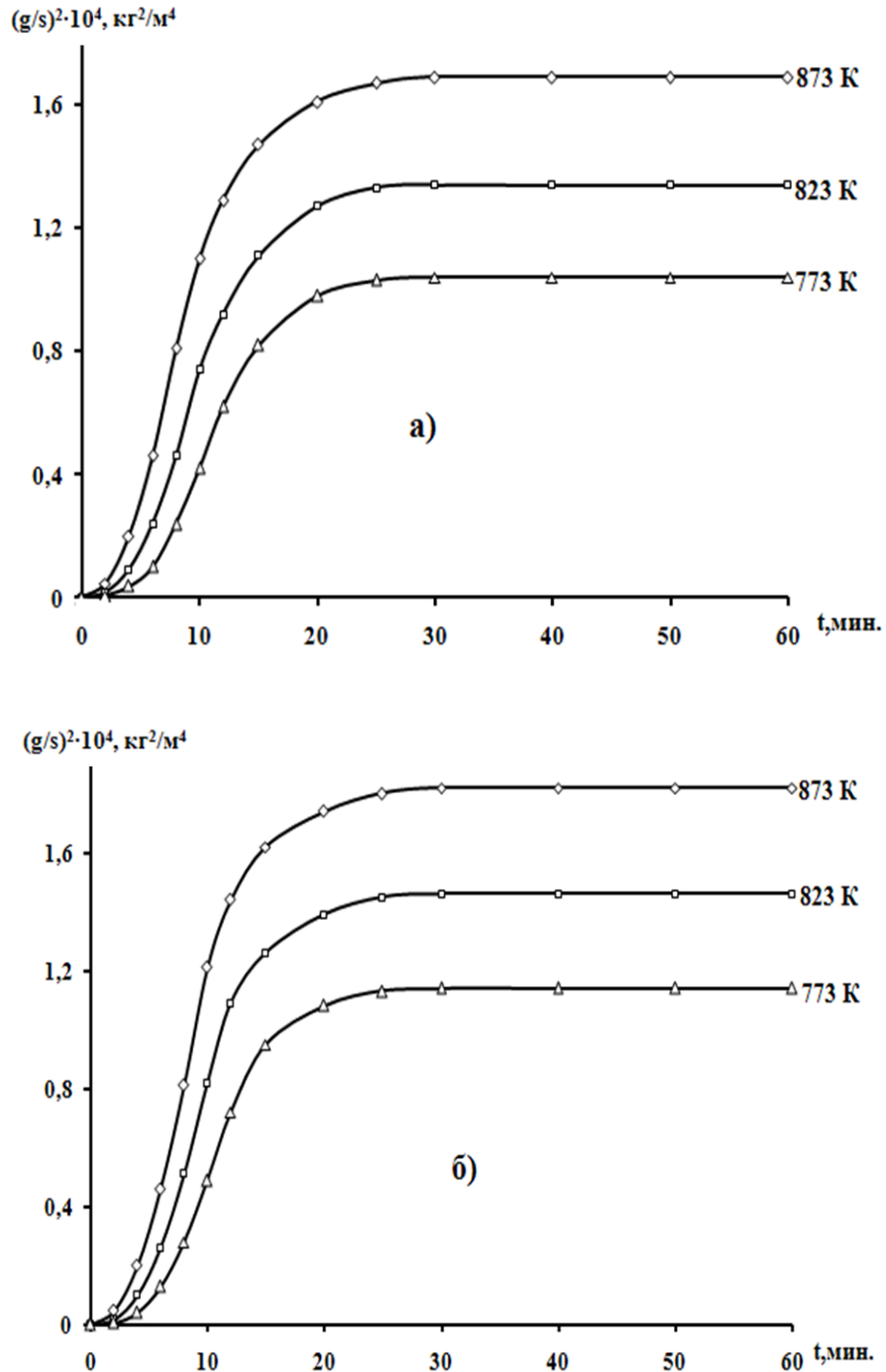


Рисунок 3.12 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, мас.‰: 0.01 (а) и 0.05 (б), в твердом состоянии

Зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием (рисунок 3.15), имеет прямолинейный характер. Подобные кривые модифицированных сплавов находятся выше кривой для алюминиевого сплава АЖ5К10.

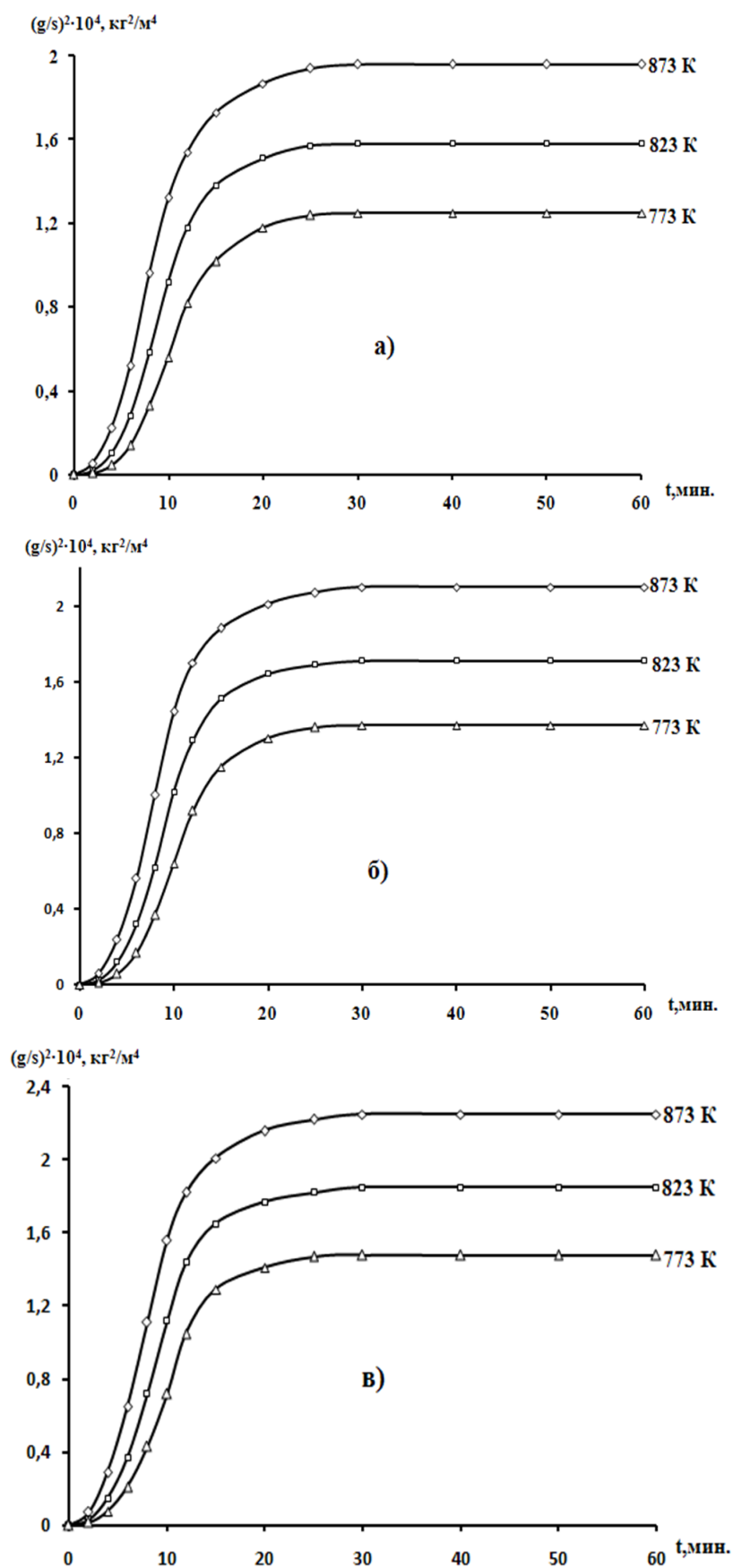


Рисунок 3.13 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твердом состоянии

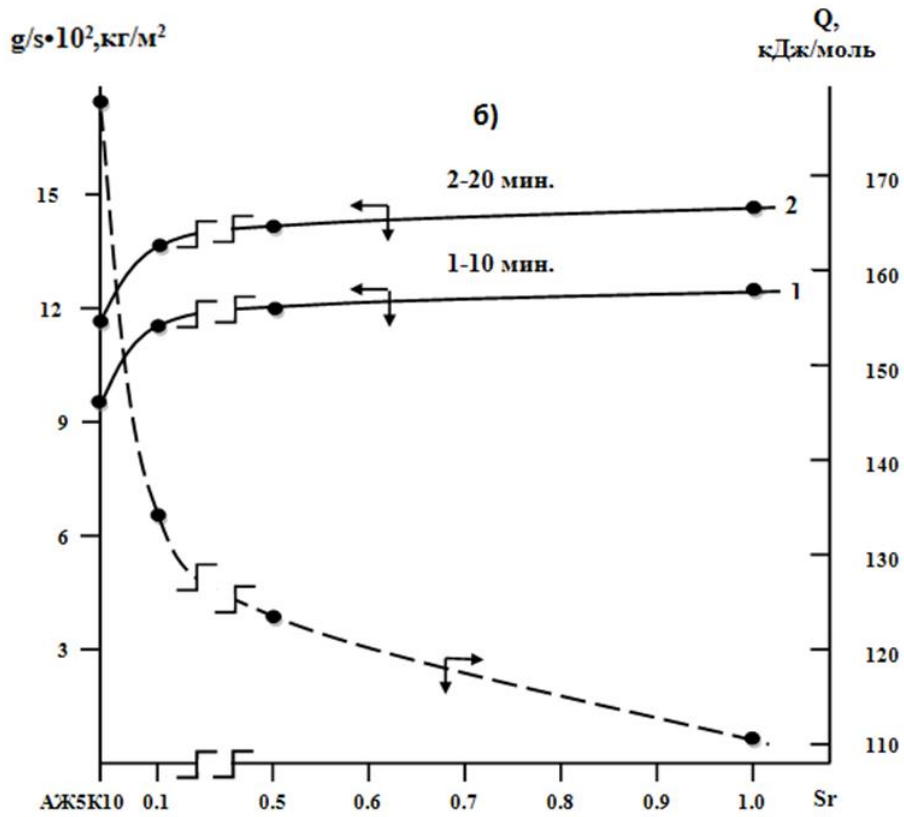
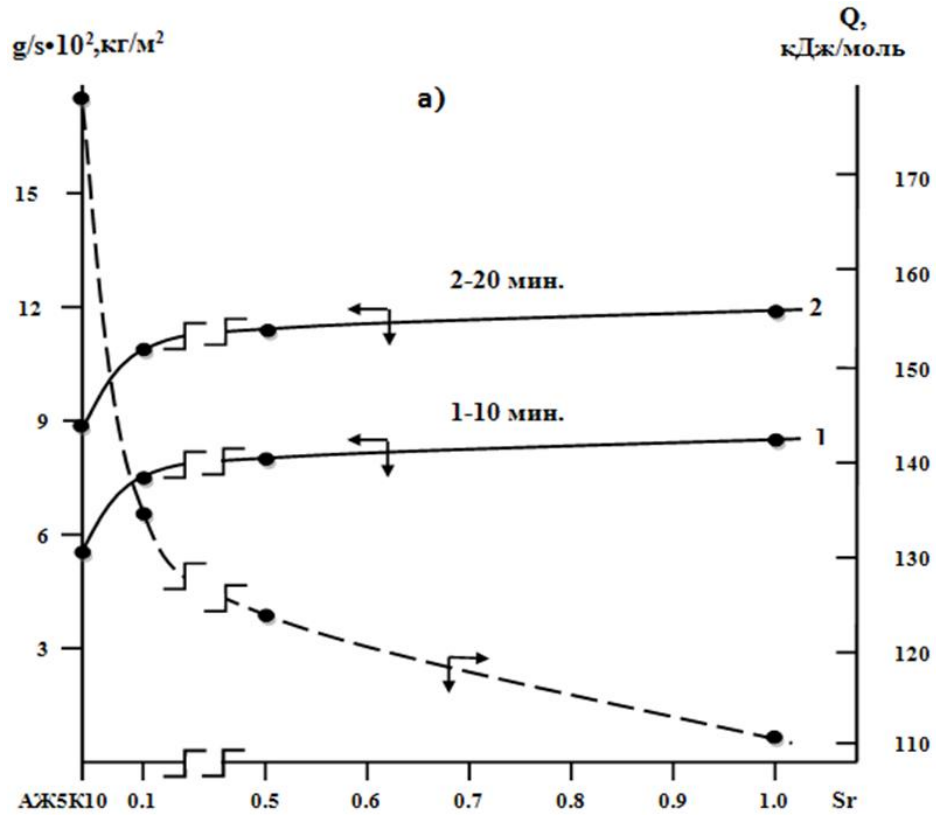


Рисунок 3.14 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием при температурах 773 (а) и 873 (б) К

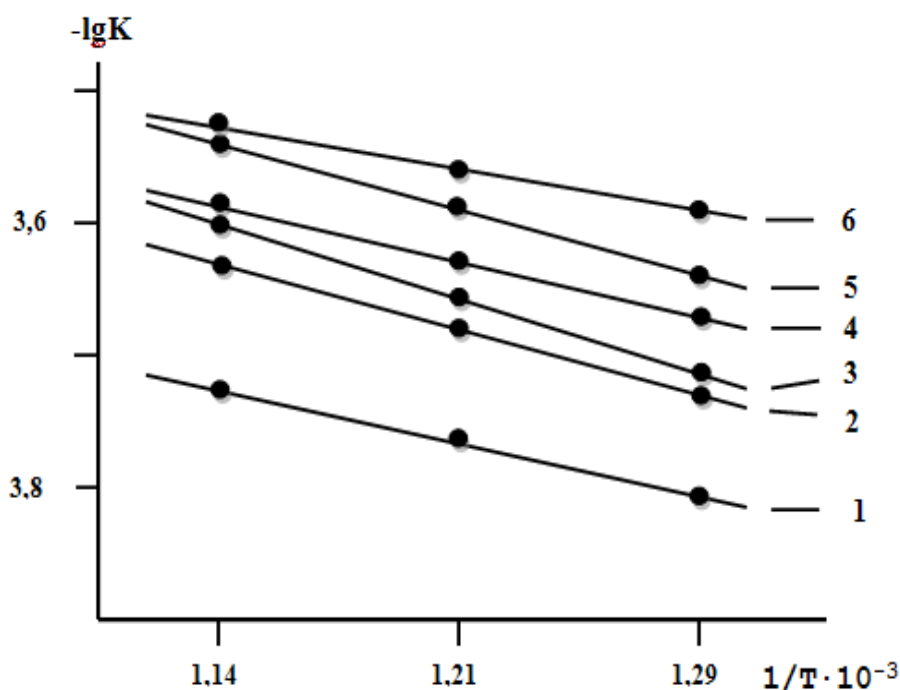


Рисунок 3.15 – Зависимость $\lg k-1/T$ для сплава АЖ5К10(1) со стронцием, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

Проведенные исследования показали, что окисление сплавов системы АЖ5К10-Sr относится к гиперболическому закону. Выявлено, что добавки стронция в исходном сплаве при небольших количествах добавки обладают наименьшим значением скорости процесса окисления.

3.4. Высокотемпературное окисление алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в твердом состоянии

Окисление сплава АЖ5К10 с барием (рисунки 3.16-3.21, таблицы 3.5, 3.6) изучено по методике, описанной в разделе 3.1.

Однако при обработке кривых окисления с помощью программы MS Excel в квадратичном виде на рисунках 3.18, 3.19 установлено, что процесс окисления соответствует уравнению гиперболы, которые представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.5 – Кинетические параметры и энергетические показатели реакции окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, в твердом состоянии

Содержание бария 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	2,10	147,5
	823	2,24	
	873	2,49	
0,05	773	2,40	131,3
	823	2,58	
	873	2,80	
0,1	773	2,65	118,8
	823	2,86	
	873	3,07	
0,5	773	2,84	109,1
	823	3,10	
	873	3,26	
1,0	773	3,08	98,5
	823	3,33	
	873	3,54	

Величина энергия активации сплава АЖ5К10, содержащего 1,0 мас.% Ва, изменяется от 178,0 до 98,6 кДж/моль при окислении. Квадратичные кривые окисления сплавов в общем описываются уравнением

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

где: y -привес образцов сплавов, x -продолжительность процесса окисления, для которых значение n изменяется 2 до 6.

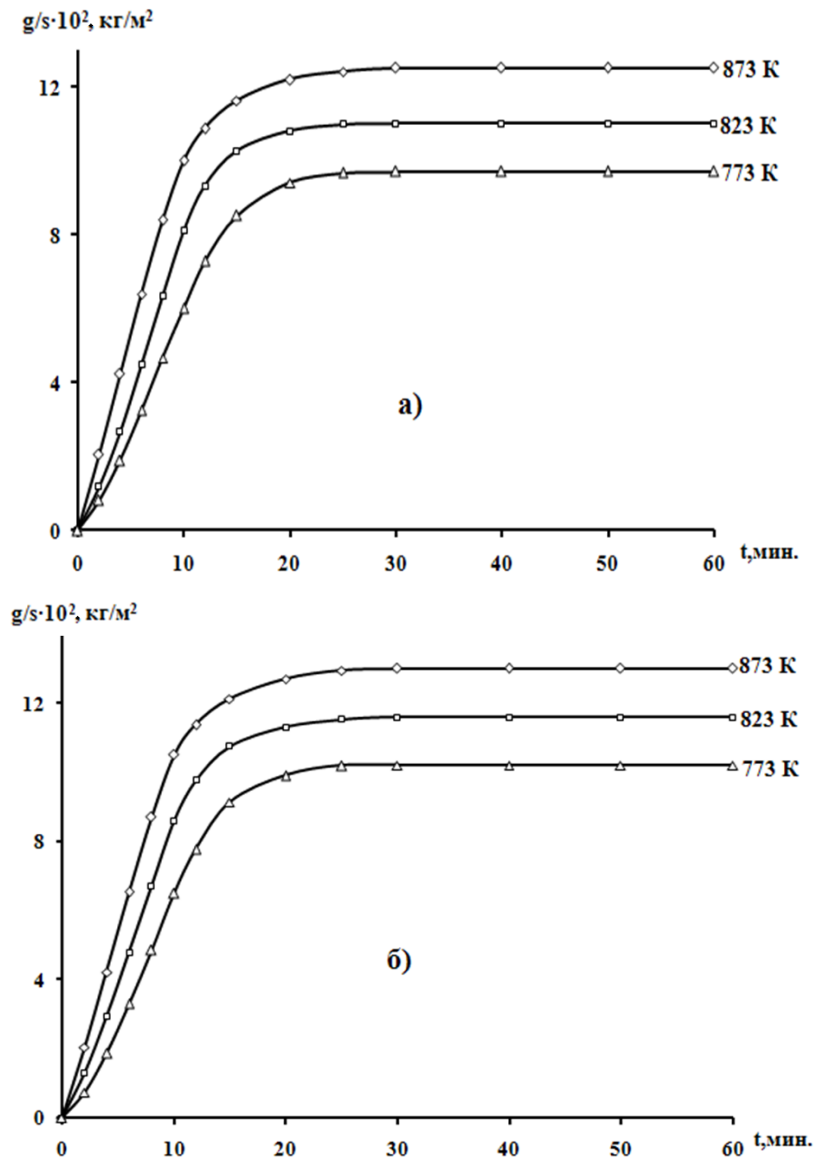


Рисунок 3.16 – Кривые процесса окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, мас.‰: 0.01 (а); 0.05 (б), в твердом состоянии

Изохронны процесса окисления (рисунок 3.20) и зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рисунок 3.21) приведены для алюминиевого сплава АЖ5К10 с добавками бария. Итак, термогравиметрическим методом в атмосфере кислорода воздуха изучены кривые окисления сплавов системы АЖ5К10-Ва. При количествах от 0,01 до 1,0 мас.‰ бария скорость процесса окисления сплава АЖ5К10 повышается.

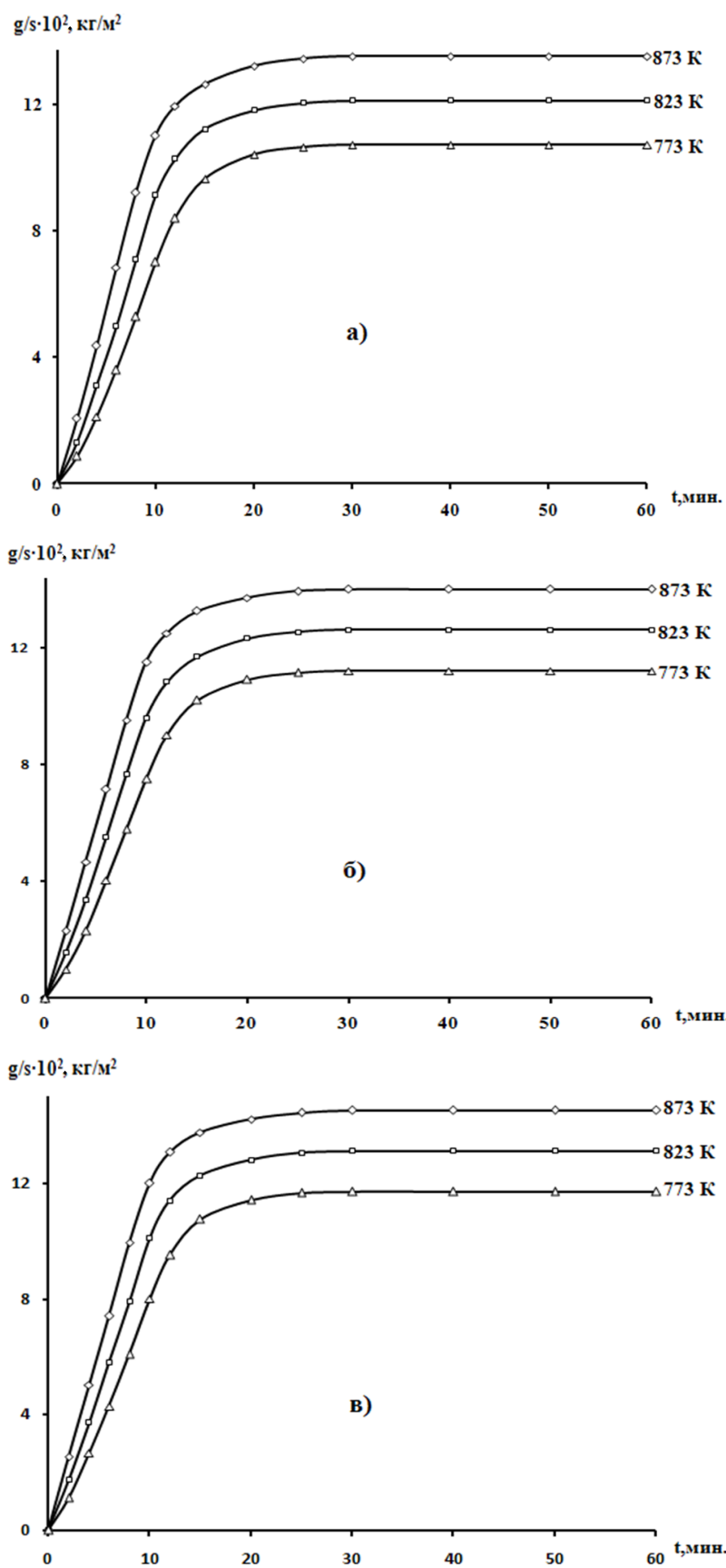


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твердом состоянии

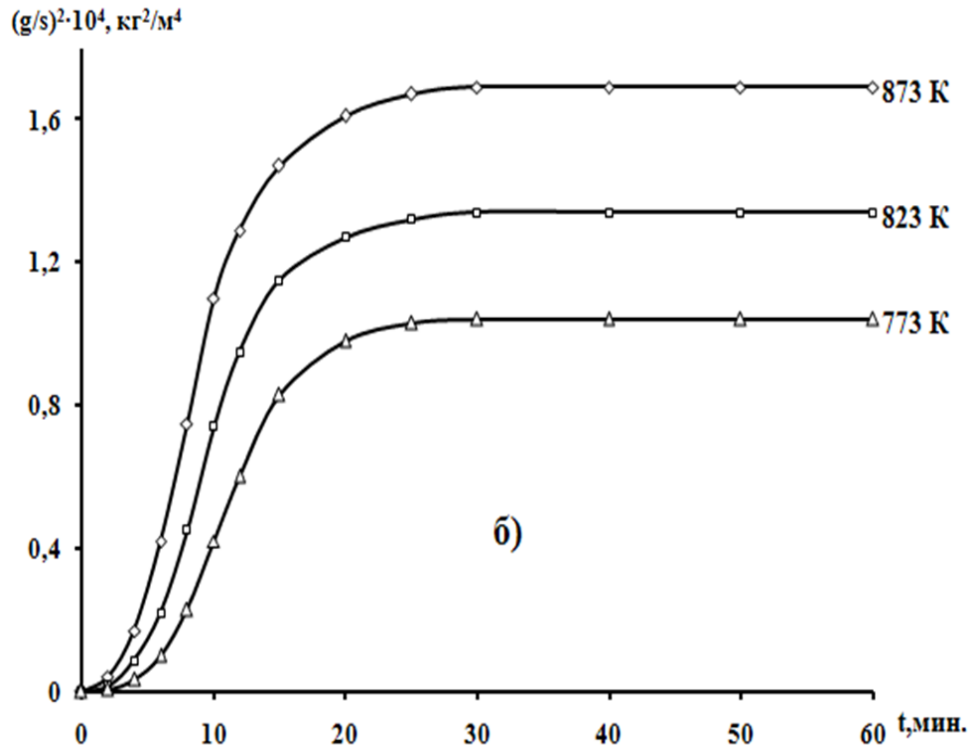
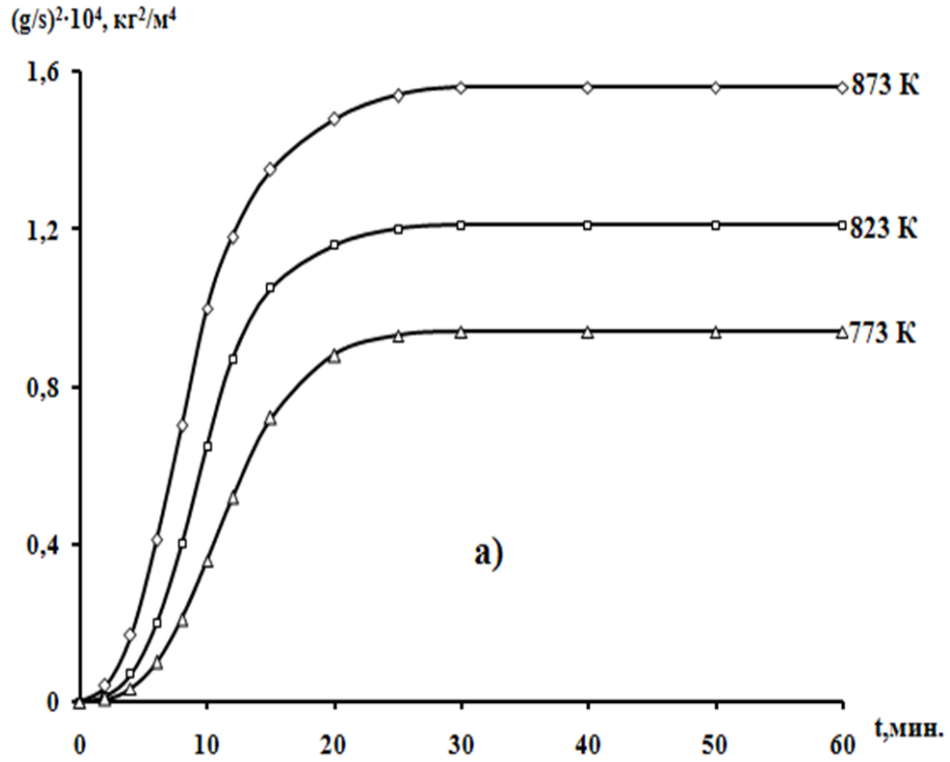


Рисунок 3.18 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, мас. %: 0.01 (а); 0.05 (б), в твердом состоянии

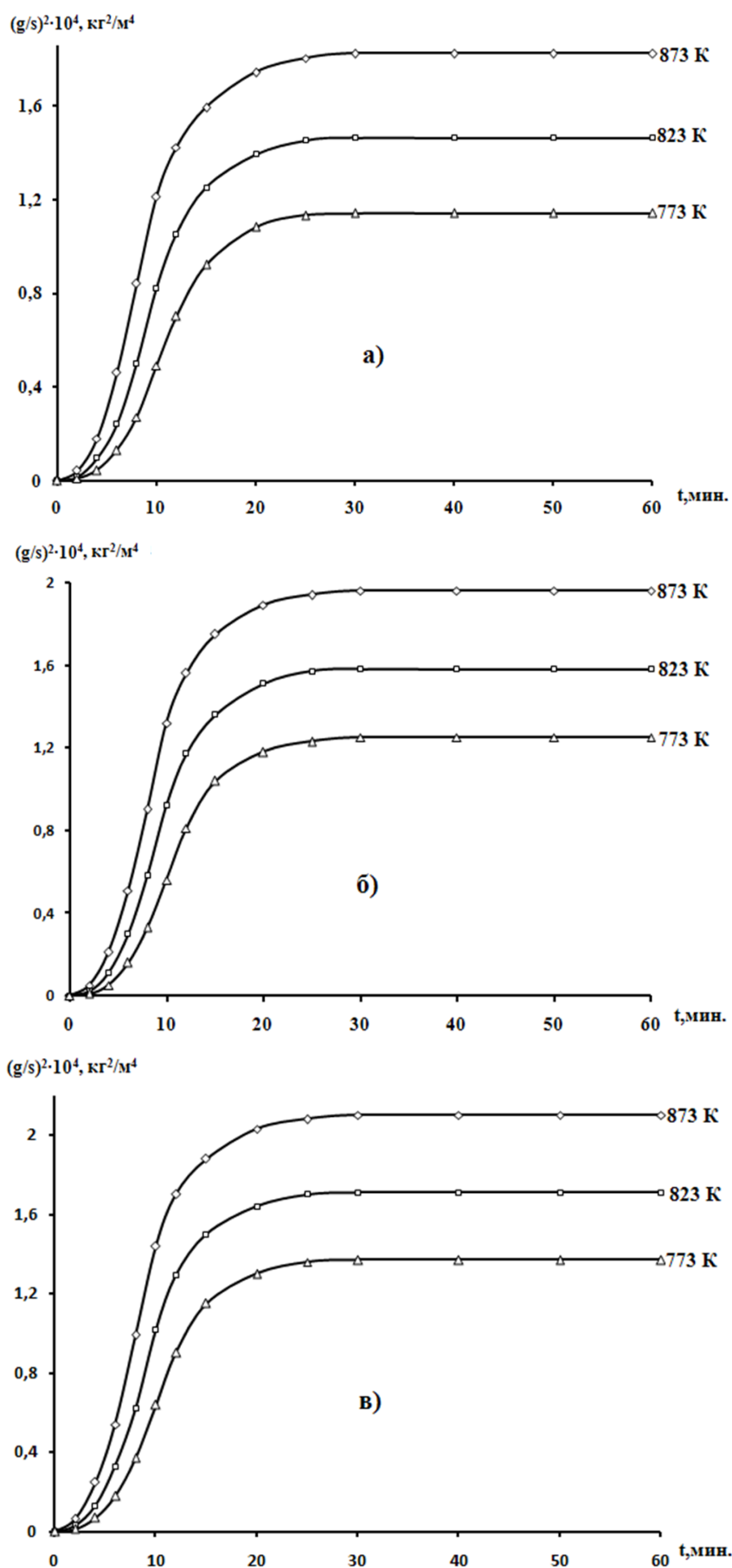


Рисунок 3.19 – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в), в твердом состоянии

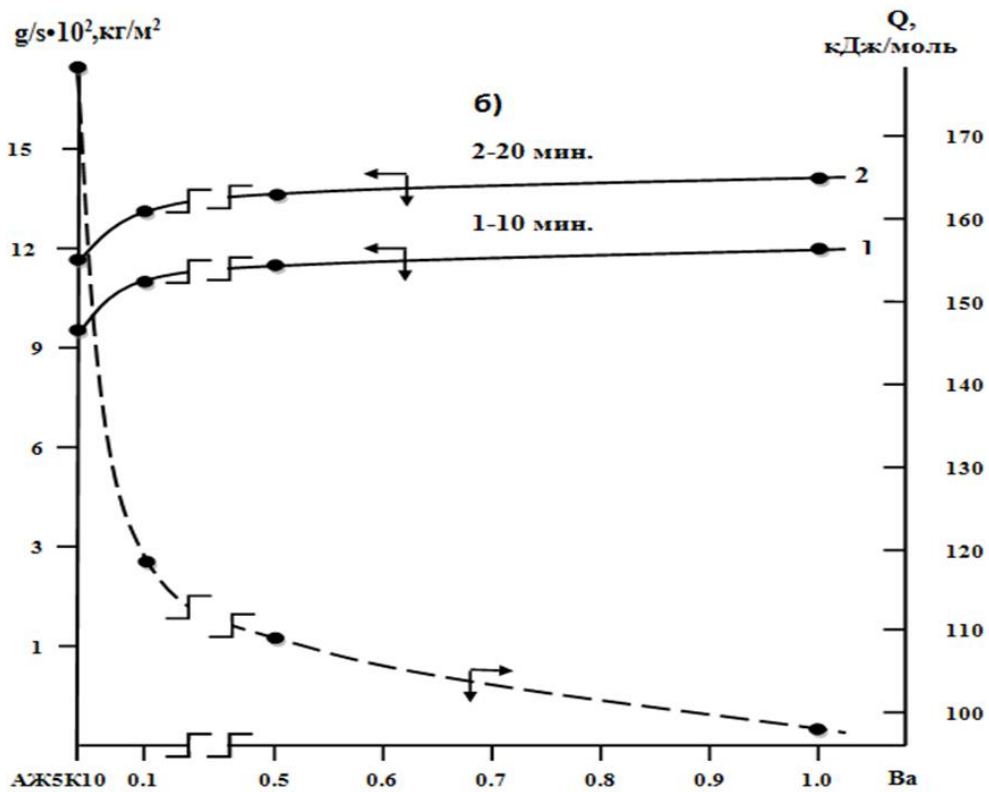
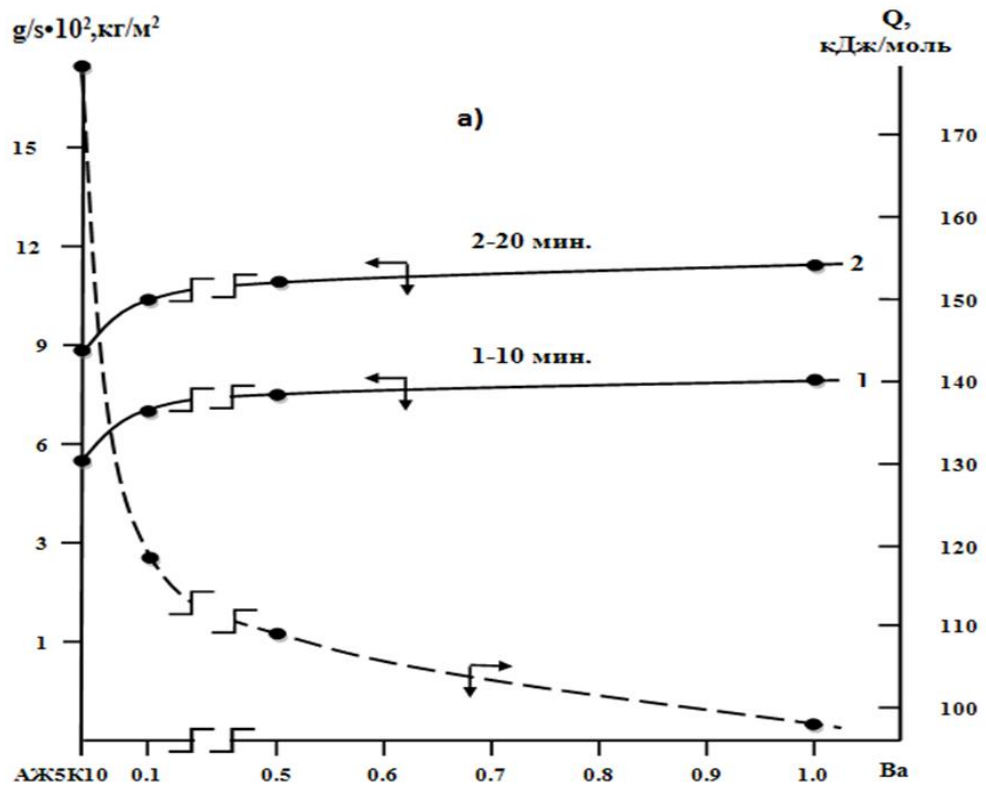


Рисунок 3.20 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием при температурах 773 (а) и 873 (б) К

Таблица 3.6 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, в твердом состоянии

Содержание бария в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R
0.0	773	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 0,3 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0.01	773	$y = 0,001x^3 - 0,055x^2 + 1,265x$	0,995
	823	$y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,557x$	0,993
	873	$y = 0,001x^3 - 0,068x^2 + 1,762x$	0,997
0.05	773	$y = 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,195x$	0,996
	823	$y = 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,445x$	0,996
	873	$y = 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,608x$	0,996
0.1	773	$y = 0,000x^3 - 0,048x^2 + 1,327x$	0,990
	823	$y = 0,000x^3 - 0,053x^2 + 1,483x$	0,993
	873	$y = 0,000x^3 - 0,058x^2 + 1,651x$	0,997
0.5	773	$y = 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,200x$	0,993
	823	$y = 0,000x^3 - 0,050x^2 + 1,443x$	0,993
	873	$y = 0,000x^3 - 0,047x^2 + 1,618x$	0,995
1.0	773	$y = 0,000x^3 - 0,053x^2 + 1,305x$	0,992
	823	$y = 0,000x^3 - 0,056x^2 + 1,522x$	0,992
	873	$y = 0,000x^3 - 0,041x^2 + 1,563x$	0,997

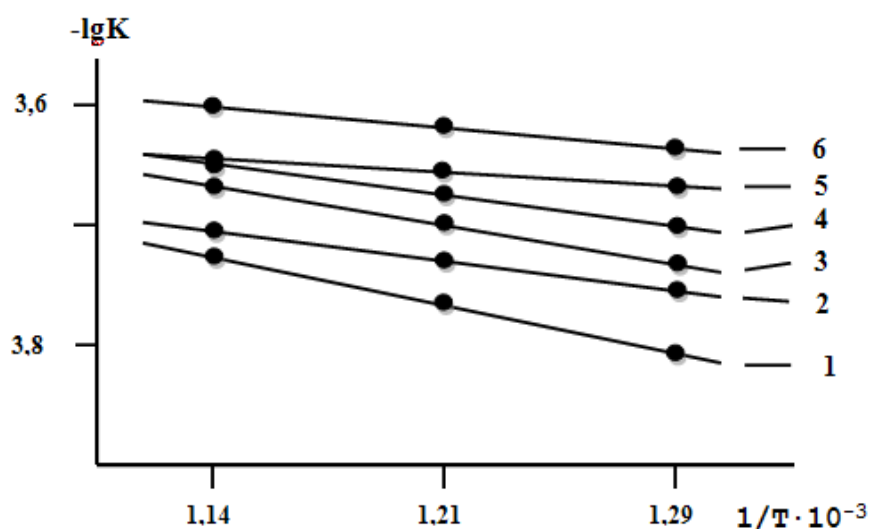


Рисунок 3.21 – Зависимость $\lg k-1/T$ для сплава АЖ5К10(1) с барием, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

3.5. Заключение к главе 3

Процесс окисления исследуемых сплавов определяется согласно процессам диффузии отдельных компонентов в составе оксидной плёнки. При окислении вероятно обогащение слоёв различного оксида, где наблюдаются диффундирующие компоненты. Следовательно, это изменяет протекание процесса окисления. В данном случае модифицирующие компоненты из щелочноземельных металлов и их оксиды, непременно входя в состав оксида алюминия, сильно облегчают процессы диффузии ионов Al, где ускоряется процесс окисления. Значения энергии активации при окислении сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием различной концентрации приведены в таблице 3.7. Видно, что величина эффективной энергии активации по мере перехода от кальциевых сплавов к бариевым сплавам уменьшается, вместе с этим устойчивость сплавов к высокотемпературному окислению падает. Это в целом коррелируется со свойствами кальция, стронция и бария, у которых в пределах подгруппы химическая активность характеризуется их ростом.

Таблица 3.7 – Сравнительное значение эффективной энергии активации (кДж/моль) с процесса окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием

Содержание компонентов в сплаве, мас.%	Добавка, мас.%					
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Ca	178.0	170.3	159.7	142.2	136.5	120.8
Sr	178.0	161.8	149.9	134.5	123.3	110.1
Ba	178.0	147.5	131.3	118.8	109.1	98.5

**ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10,
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ,
В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl**

**4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств
алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием [21-А]**

Образцы сплавов для исследования использовали размером стержня 140X8 мм. Изолировалась нерабочая часть сплавов смолой смесью 50% парафина и 50% канифоли. Торец электрода служил рабочей поверхностью. Торцевую часть рабочего электрода после очищения погружали в электролиты 0.03%; 0.3% и 3.0%-ного хлорида натрия.

Потенциодинамические исследования образцов сплавов проводили по методике, описанной в работах [80-93]. Электрохимические параметры сплавов определяли из анодных поляризационных кривых (рисунок 4.1).

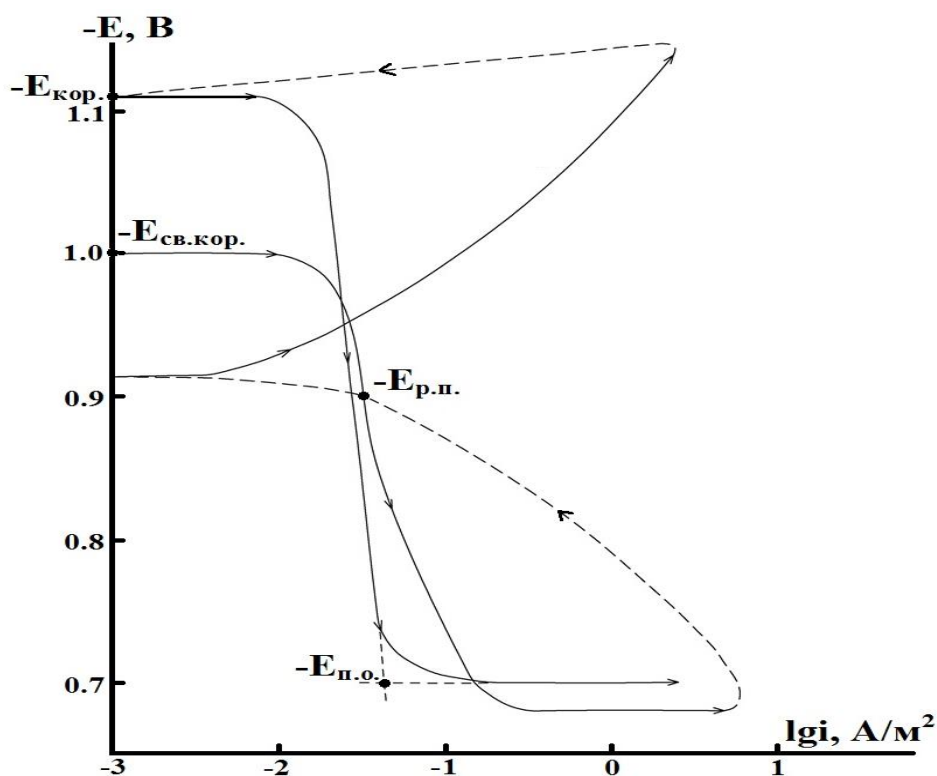


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная (2 мВ/с) диаграмма сплава АЖ5К10 в среде электролита 3.0%-ного NaCl

Потенциал питтингообразования ($-E_{п.о.}$), потенциал коррозии ($-E_{кор.}$) и ток коррозии ($-i_{кор.}$), определялся графически из анодной кривой. Данный потенциал определяется также как точка пересечения обратного и прямого хода. Расчет тока коррозии как основной коррозионно-электрохимической характеристики проводился по катодной кривой с участием тафеловской наклонной $\beta_k=0,12$ В.

Скорость коррозии K определялся по току коррозии ($-i_{кор.}$) по формуле: $K = i_{кор.} \cdot k$, где $k = 0,335$ г/А·ч для алюминия [94-100].

4.2. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl [3-А, 16-А, 18-А, 20-А]

В настоящем разделе приведены результаты исследования анодного поведения алюминиевого сплава АЖ5К10 состава Al+5%Fe+10Si, модифицированного кальцием, в количестве от 0,01 до 1,0 мас.%, в среде электролита NaCl. В таблице 4.1 и на рисунке 4.2 представлено модифицирование кальцием, что способствует смещению потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$) исходного алюминиевого сплава АЖ5К10 в область положительных значений.

В таблице 4.1 представлены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания кальция в пределах 0,01-1,0 мас.% в исходном сплаве АЖ5К10 и уменьшения концентрации хлорид-иона. Потенциалы питтингообразования, коррозии и репассивации смещаются в положительную область значений. Это сопровождается уменьшением скорости коррозии исходного сплава почти 2 раза, результаты представлены на рисунках 4.3 и 4.4.

Анодные ветви потенциостатических кривых для исследованных электродов с различным содержанием кальция приведены на рисунке 4.5., потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода (х.с.э.).

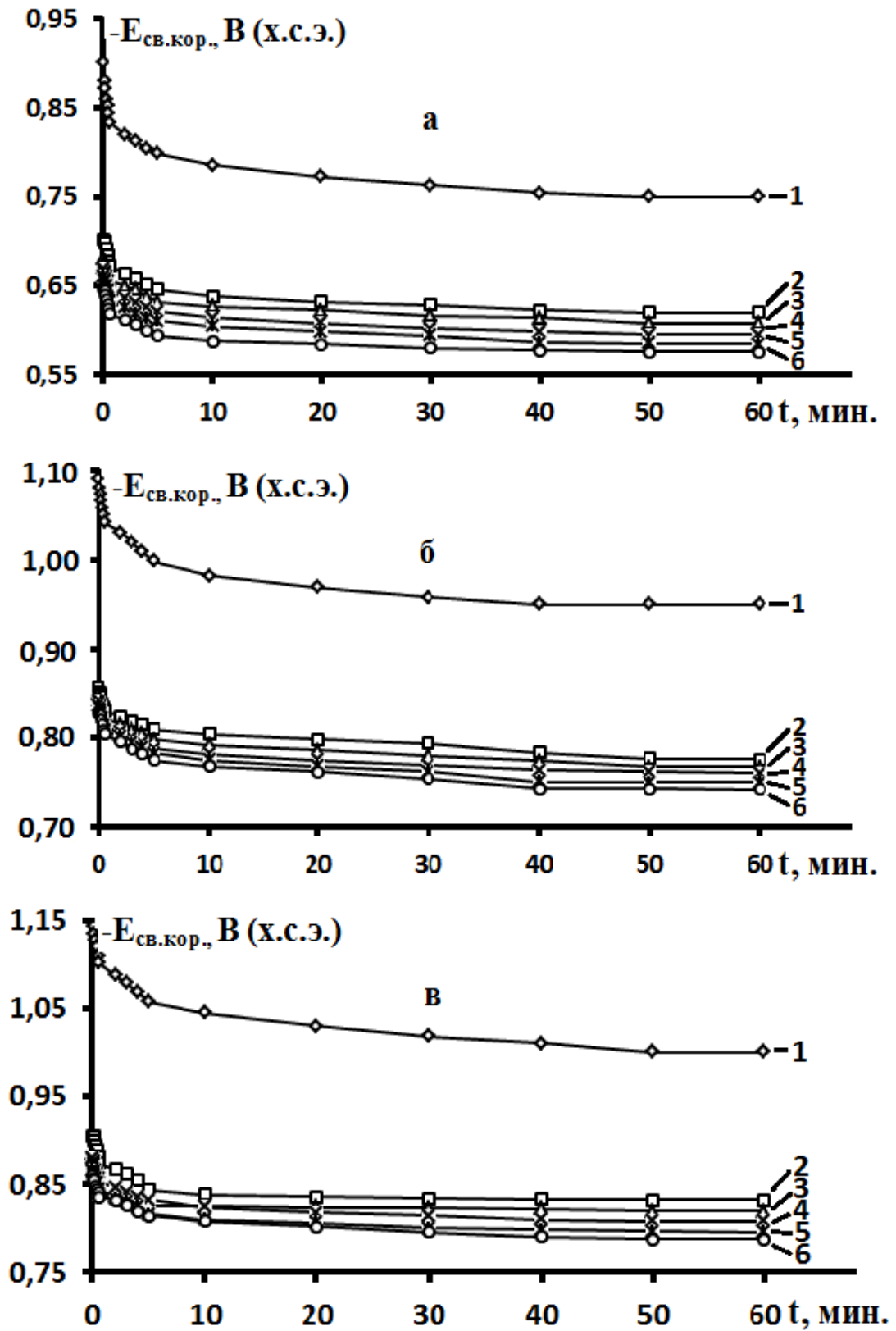


Рисунок 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}, В$) сплава АЖ5К10 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), 1(6), в среде электролита: 0.03%(а), 0.3%(б) и 3.0%-ного(в) NaCl

Таблица 4.1 – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, в среде электролита NaCl

Электролита NaCl, мас.	Содержание Са 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	0,620	0,952	0,530	0,536	3,4	11,39
	0.05	0,680	0,940	0,516	0,528	3,0	10,05
	0.1	0,595	0,928	0,500	0,520	2,7	9,04
	0.5	0,584	0,916	0,488	0,506	2,4	8,04
	1.0	0,576	0,904	0,476	0,486	2,1	7,03
0.3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	4,6	15,42
	0.01	0,776	0,968	0,588	0,672	3,8	12,73
	0.05	0,767	0,956	0,572	0,666	3,4	11,30
	0.1	0,760	0,942	0,558	0,654	3,0	10,05
	0.5	0,750	0,930	0,542	0,644	2,7	9,04
	1.0	0,742	0,920	0,530	0,622	2,4	8,04
3.0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	5,8	19,43
	0.01	0,832	1,000	0,600	0,720	5,2	17,42
	0.05	0,820	0,988	0,586	0,714	4,8	16,08
	0.1	0,808	0,974	0,578	0,702	4,5	15,07
	0.5	0,796	0,960	0,566	0,688	4,2	14,07
	1.0	0,788	0,946	0,552	0,670	4,0	13,40

Изучением коррозионно-электрохимического поведения алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, в среде электролита NaCl показано, что добавки кальция до 1,0 мас.% независимо от состава электролита уменьшают скорость коррозии исходного сплава (рисунок 4.3). Также исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические

характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, установлено, что снижение его концентрации 1,5-20 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в положительную область (рисунок 4.4).

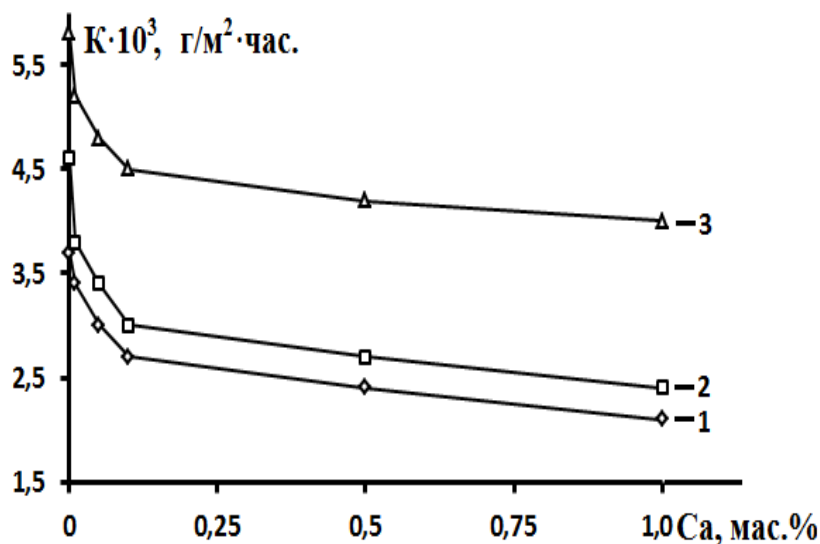


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости коррозии сплава АЖ5К10 от концентрации кальция, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl

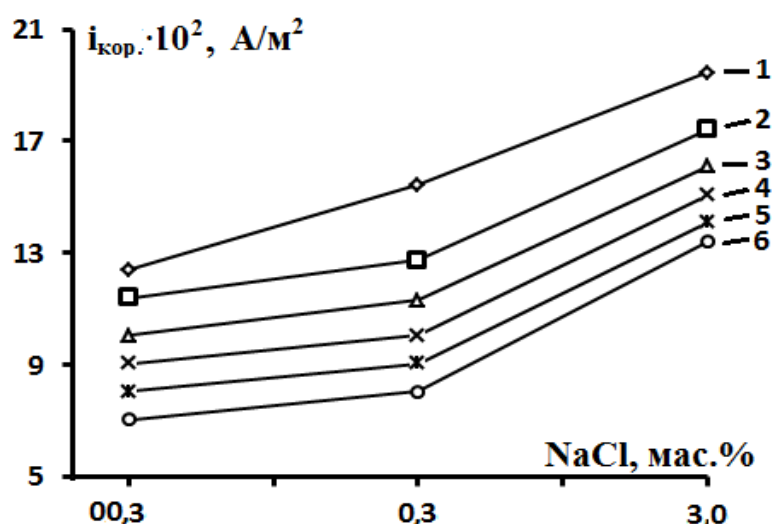


Рисунок 4.4 – Зависимость плотности тока коррозии сплава АЖ5К10 (1), содержащего кальций, мас.‰: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) и 1 (6), от концентрации NaCl

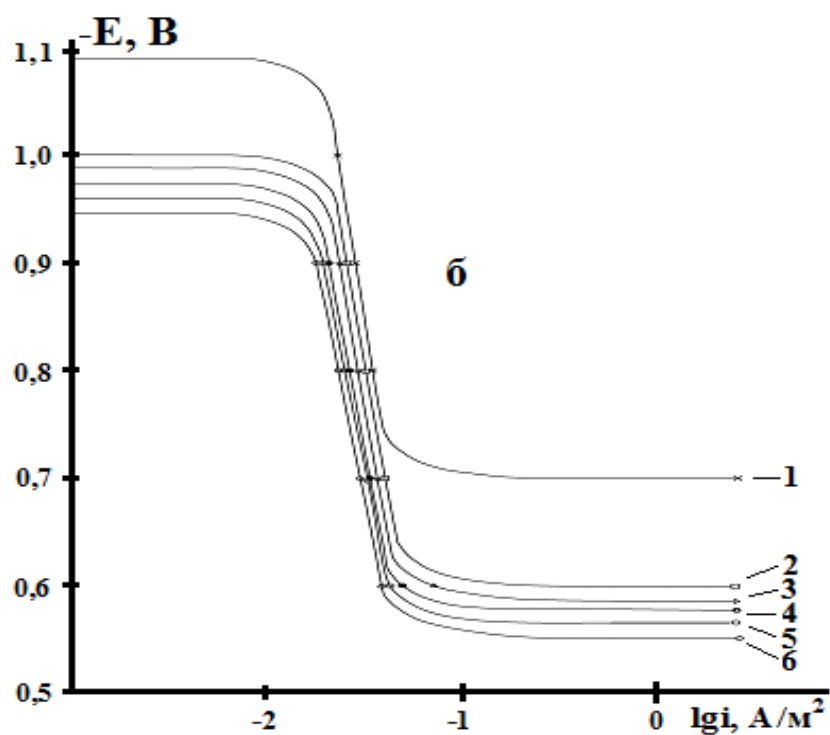
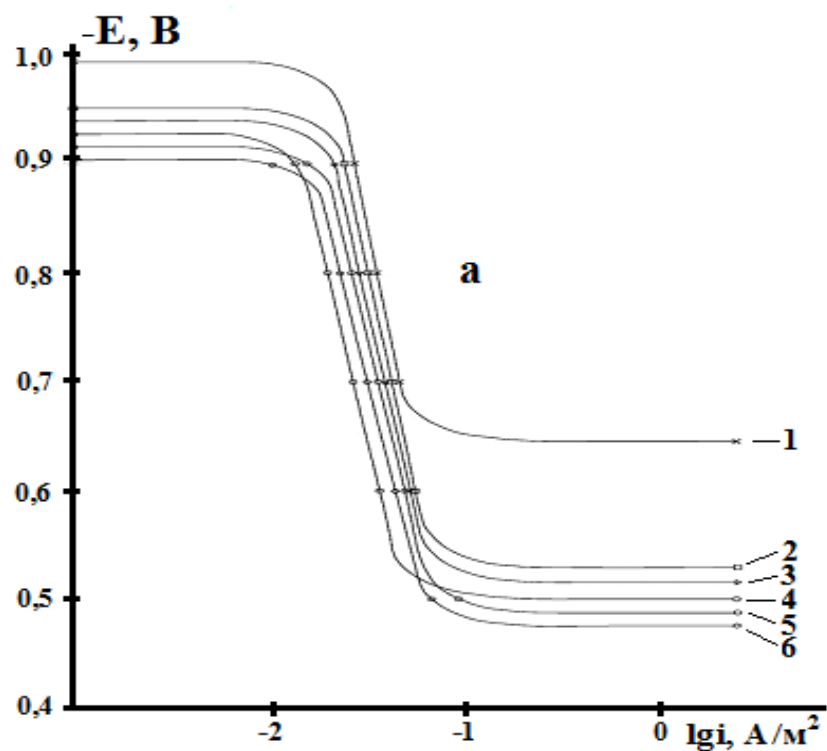


Рисунок 4.5 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава АЖ5К10(1), содержащего кальций, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного NaCl

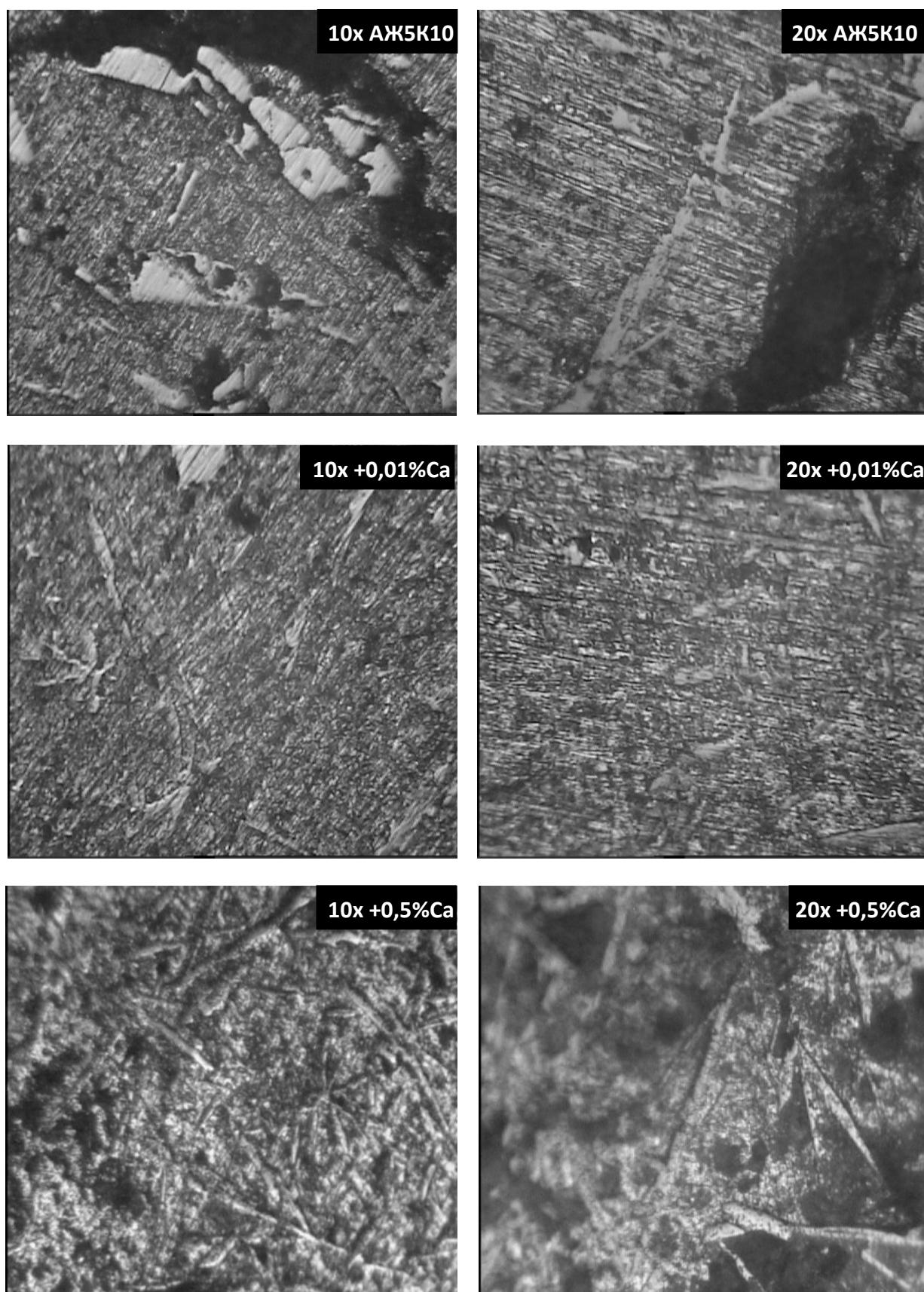


Рисунок 4.6 – Микроструктуры сплава АЖ5К10 с кальцием

На рисунке 4.6 представлена микроструктура алюминиевого сплава АЖ5к10 с кальцием при увеличении 10X и 20X, где X=100. Видно, что модифицирование значительно измельчает включение двойных эвтектик α +Al-Si, α -Al-Al₃Fe и тройной эвтектики α -Al+Si+FeSiAl₅ (рисунок 4.6б). Более высокое содержание кальция (0.5 мас.%) (рисунок 4.6в) не обеспечивает оптимальное измельчение микроструктуры алюминиевого сплава АЖ5К10.

4.3. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl [6-А, 19-А]

Результаты исследования анодного поведения сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.7.

Видно, что модифицирование стронцием способствует смещению потенциала свободной коррозии исходного алюминиевого сплава АЖ5К10 в положительную область значений. Данная тенденция имеет место во всех трёх изученных средах электролита NaCl. Чем больше добавки стронция, тем положительнее потенциал свободной коррозии.

Электрохимические потенциалы питтингообразования и репассивации характеризуются тенденциями смешения в положительную область значений (таблица 4.2). При этом рост концентрации хлорид-иона способствует повышению скорости коррозии сплавов (рисунки 4.8, 4.9).

Вышеуказанные положительные изменения анодных характеристик сплава АЖ5К10 под воздействием добавок стронция объясняются его модифицирующим влиянием на микроструктуру исходного сплава (рисунок 4.10).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы АЖ5К10-Sr представлены на рисунке 4.10. Кривые, относящиеся к сплавам, модифицированным стронцием, располагаются левее кривых исходного алюминиевого сплава АЖ5К10, что свидетельствует об уменьшении скорости коррозии.

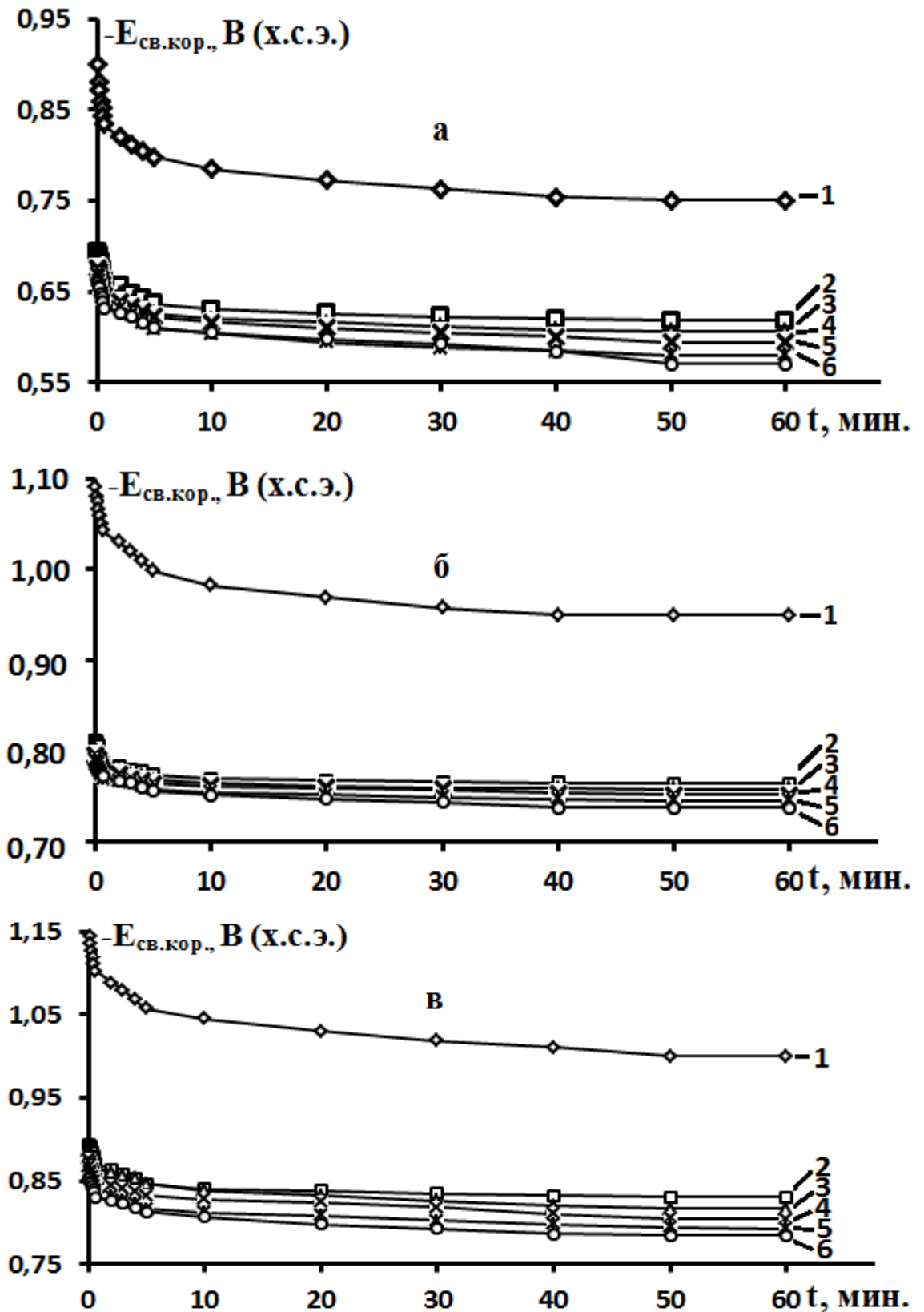


Рисунок 4.7 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава АЖ5К10 (1), содержащего стронций, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), 1(6), в среде электролита: 0.03%(а), 0.3%(б) и 3.0%-ного(в) NaCl

Таблица 4.2 – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием, в среде электролита NaCl

Электролита NaCl, мас.	Содержание Sr 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	0,618	0,958	0,486	0,518	3,5	11,72
	0.05	0,606	0,946	0,478	0,507	3,3	11,05
	0.1	0,594	0,934	0,468	0,499	3,0	10,05
	0.5	0,580	0,920	0,456	0,482	2,8	9,38
	1.0	0,570	0,908	0,444	0,464	2,6	8,71
0.3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	4,6	15,42
	0.01	0,764	0,984	0,558	0,640	4,4	14,74
	0.05	0,758	0,978	0,544	0,632	4,2	14,07
	0.1	0,752	0,962	0,532	0,620	3,9	13,06
	0.5	0,746	0,946	0,524	0,610	3,7	12,39
	1.0	0,738	0,932	0,512	0,588	3,4	11,30
3.0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	5,8	19,43
	0.01	0,830	1,008	0,620	0,696	5,6	18,76
	0.05	0,816	0,996	0,606	0,690	5,3	17,76
	0.1	0,804	0,980	0,592	0,680	5,0	16,75
	0.5	0,792	0,968	0,584	0,666	4,8	16,08
	1.0	0,784	0,952	0,572	0,646	4,6	15,41

Как известно, модификацией двойной и тройной эвтектик в структуре сплава АЖ5К10 можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, что позволило на 60-70% повысить его

коррозионную устойчивость (таблица 4.2), что объясняется его модифицированием кальцием (рисунок 4.11).

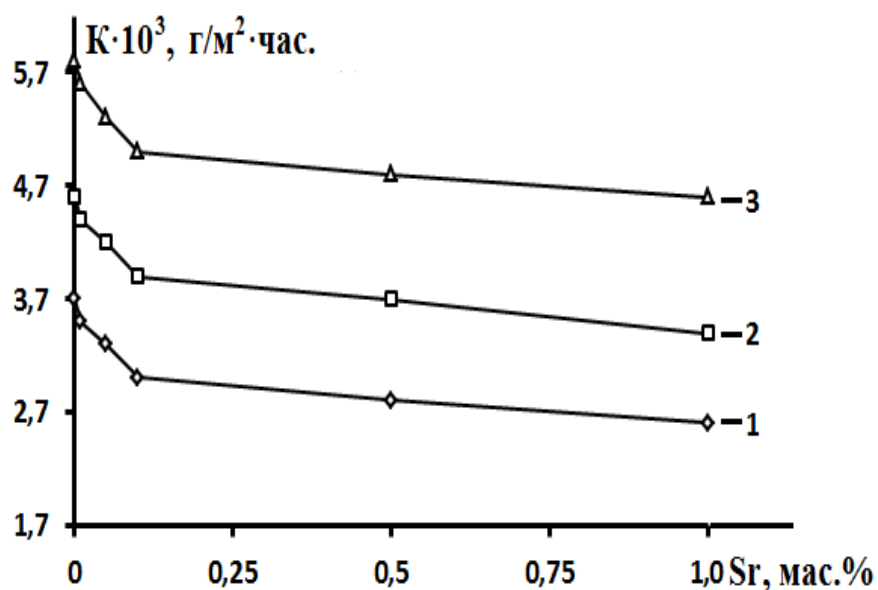


Рисунок 4.8 – Зависимость скорости коррозии сплава АЖ5К10 от концентрации стронция, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl

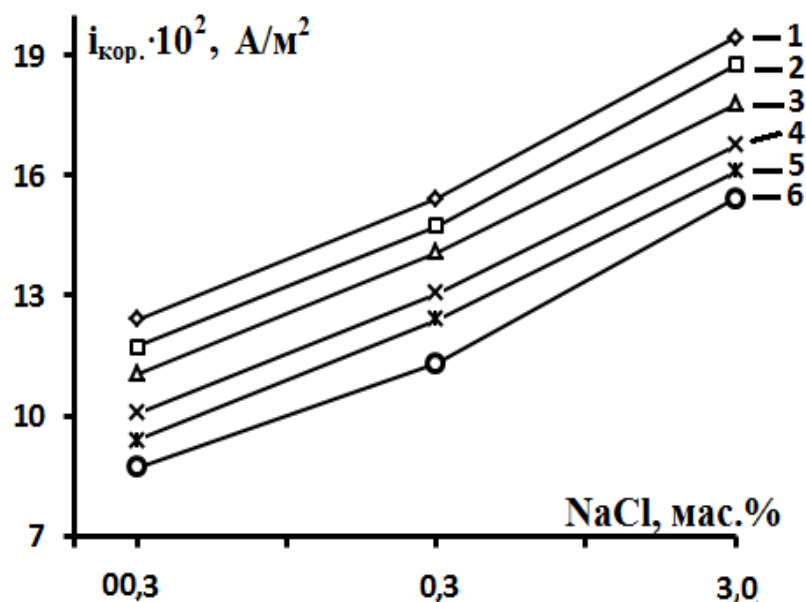


Рисунок 4.9 – Зависимость плотности тока коррозии сплава АЖ5К10 (1), содержащего стронций, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) и 1 (6), от концентрации NaCl

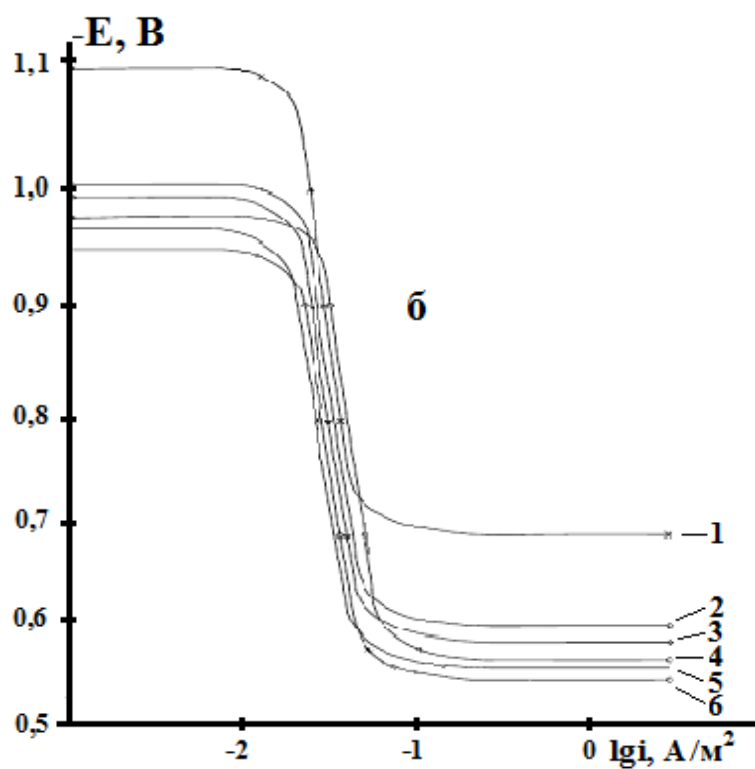
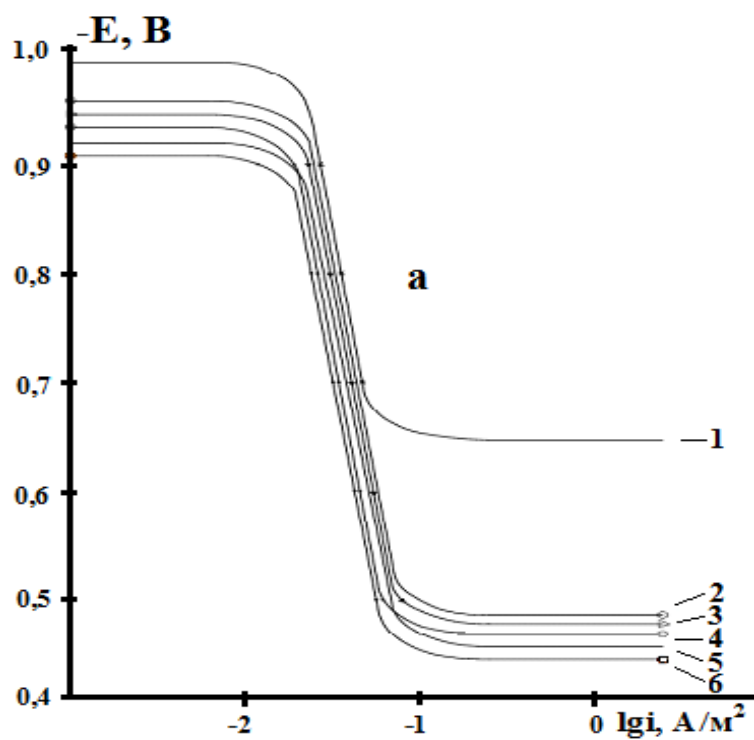


Рисунок 4.10 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава АЖ5К10(1), содержащего стронций, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного NaCl

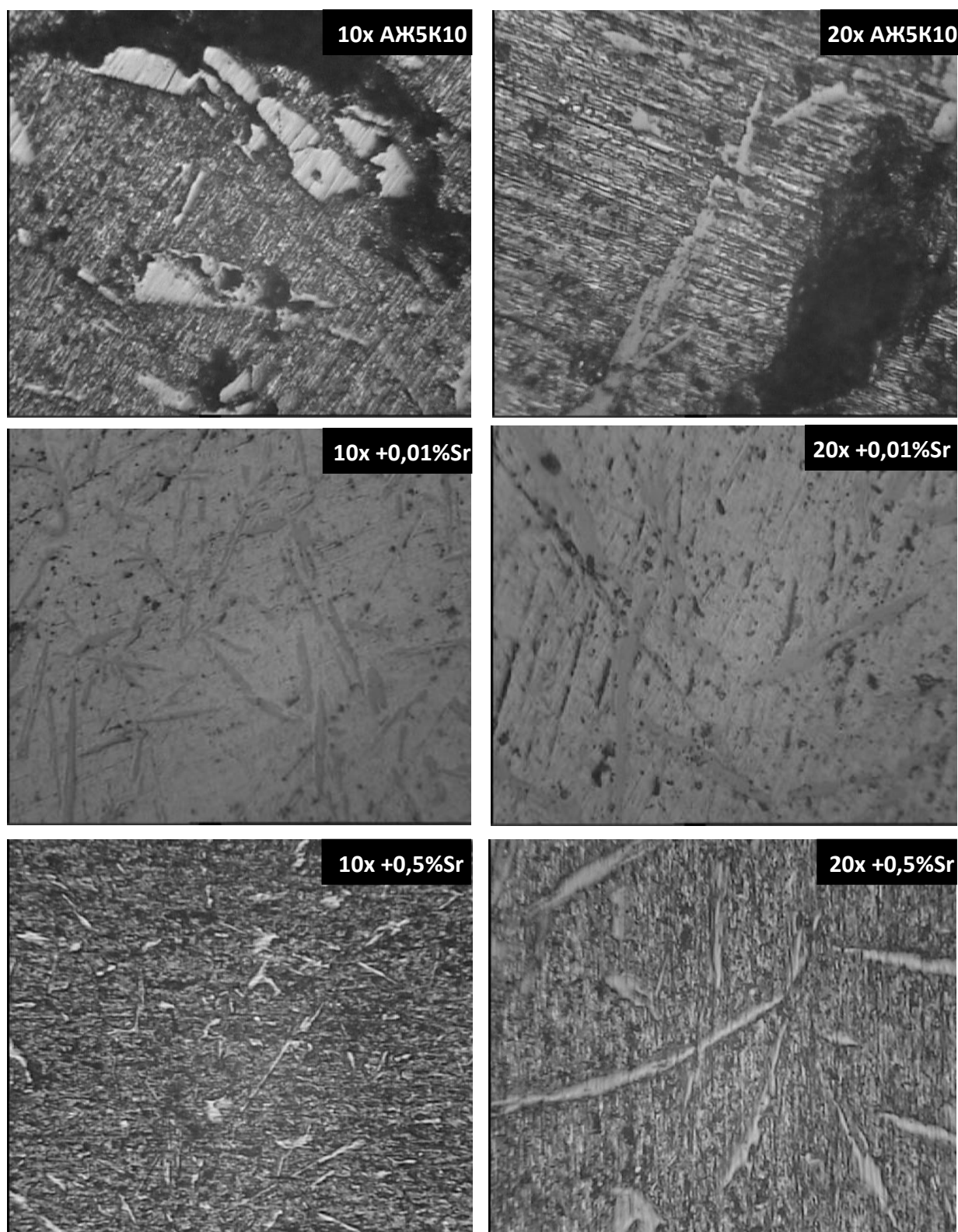


Рисунок 4.11 – Микроструктуры сплава АЖ5К10 со стронцием

Определено, что в среде электролита 3,0%-ного NaCl потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, колеблется 1,0-0,784 В (таблица 4.2), 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.

4.4. Электрохимическая коррозия алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl [4-А, 15-А, 17-А]

Для исследования был выбран образец сплава АЖ5К10 следующего состава: 5%-железа, 10%-кремния, остальное - алюминия. Последний подвергался модифицированию барием в количестве 0,01-1,0 мас. %.

Таблица 4.3 – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием, в среде электролита NaCl

Электролита NaCl, мас.	Содержание Ba 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	0,614	0,960	0,500	0,508	3,6	12,06
	0.05	0,602	0,948	0,488	0,502	3,4	11,39
	0.1	0,588	0,934	0,476	0,492	3,1	10,38
	0.5	0,575	0,922	0,462	0,478	2,7	9,04
	1.0	0,564	0,910	0,450	0,458	2,5	8,37
0.3	-	0,950	1,060	0,660	0,780	4,6	15,42
	0.01	0,760	0,976	0,564	0,628	4,2	14,07
	0.05	0,752	0,964	0,550	0,620	3,9	13,06
	0.1	0,746	0,950	0,538	0,608	3,7	12,39
	0.5	0,738	0,936	0,526	0,598	3,4	11,30
	1.0	0,732	0,918	0,514	0,576	3,1	10,38
3.0	-	1,000	1,110	0,700	0,900	5,8	19,43
	0.01	0,824	0,996	0,586	0,682	5,5	18,42
	0.05	0,812	0,984	0,572	0,672	5,3	17,75
	0.1	0,800	0,970	0,560	0,664	5,1	17,08
	0.5	0,788	0,958	0,548	0,648	4,8	16,08
	1.0	0,780	0,946	0,534	0,630	4,5	15,07

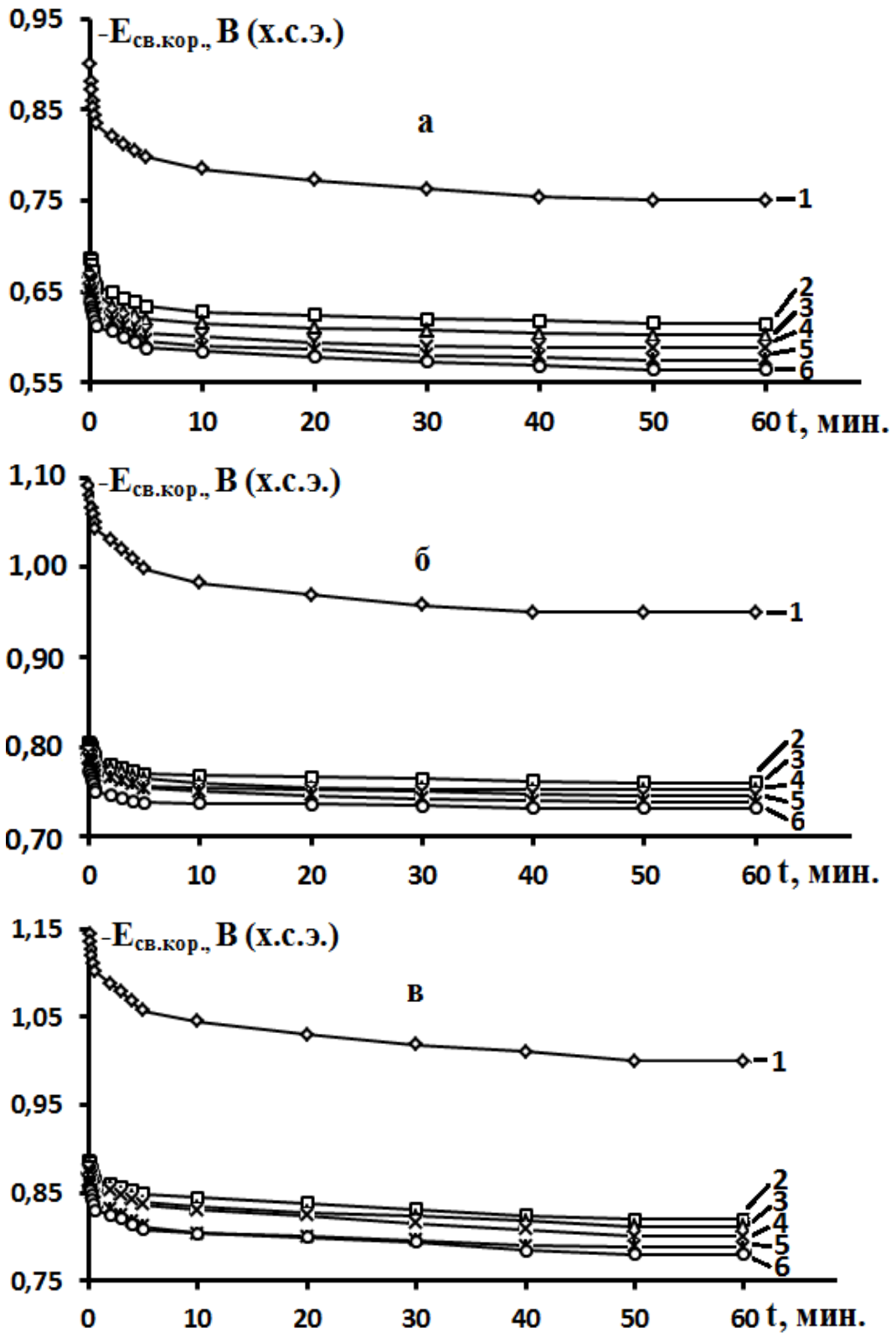


Рисунок 4.12 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава АЖ5К10 (1), содержащего барий, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), 1(6), в среде электролита: 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

С ростом содержания хлорид-иона $-E_{\text{св.кор.}}$, $-E_{\text{кор.}}$, $-E_{\text{п.о.}}$ и $-E_{\text{р.п.}}$ сплавов смещается в направлении отрицательных потенциалов (таблица 4.3, рисунок 4.12), что связано с ухудшением защитных свойств защитной плёнки на поверхности образцов. Характеристики потенциала питтингообразования согласно результатам исследования, приведены в таблице 4.3.

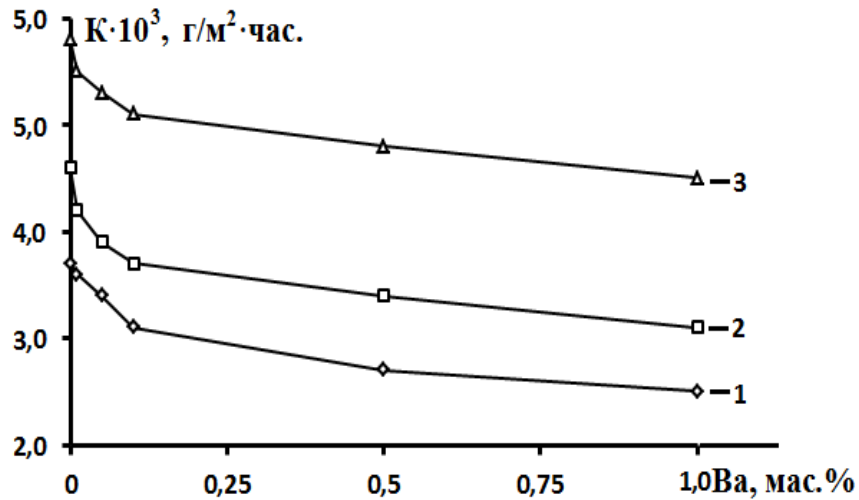


Рисунок 4.13 – Зависимость скорости коррозии сплава АЖ5К10 от концентрации бария, в среде 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) электролита NaCl

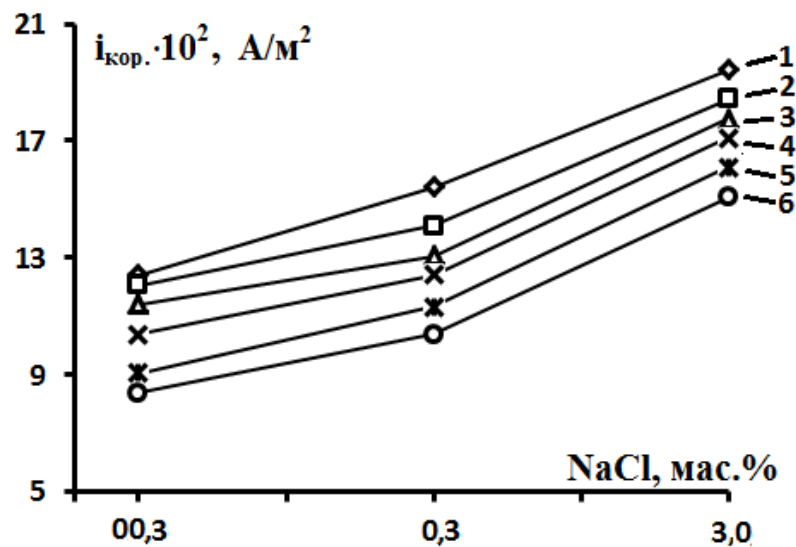


Рисунок 4.14 – Зависимость плотности тока коррозии сплава АЖ5К10 (1), содержащего барий, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) и 1 (6), от концентрации NaCl

Возникновение питтинговой коррозии сильно зависит от природы ионов (хлорид-иона) и их концентрации. При переходе от электролита 0,03%-ного к 3,0%-ному NaCl и росте концентрации бария в сплаве АЖ5К10 отмечено уменьшение скорости его коррозии во всех исследованных средах (рисунки 4.13- 4.15).

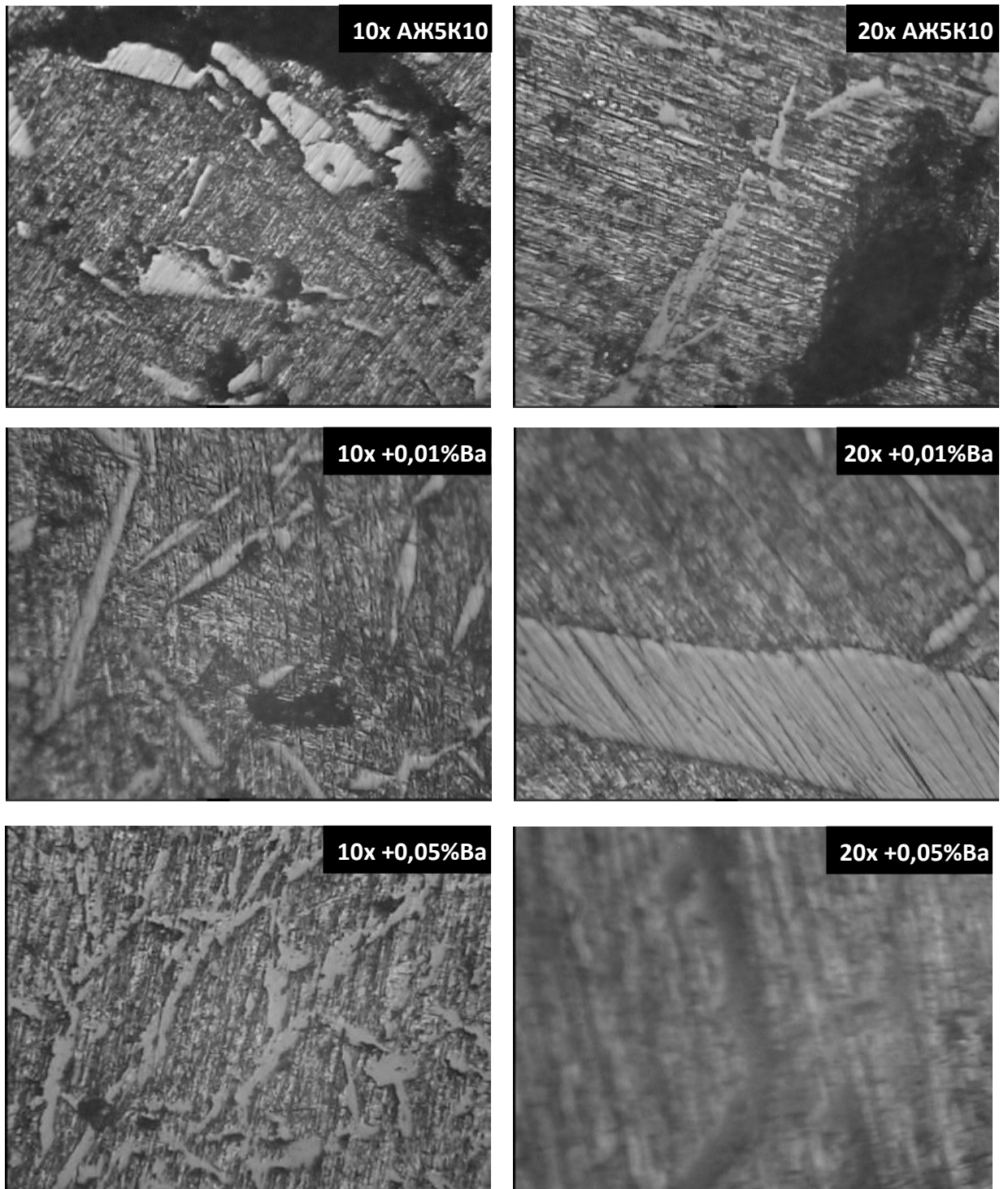


Рисунок 4.15 – Микроструктуры сплава АЖ5К10 с барием

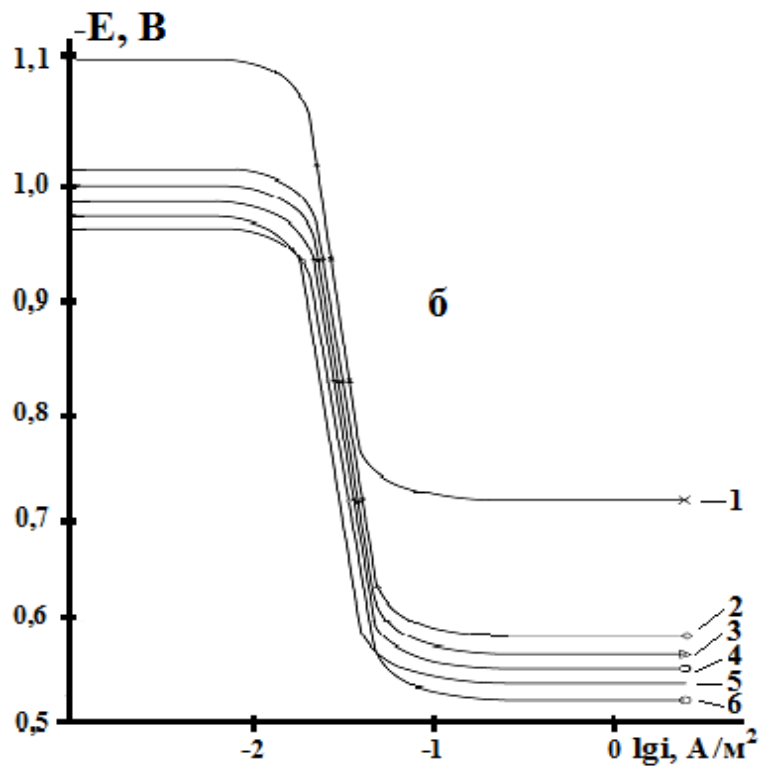
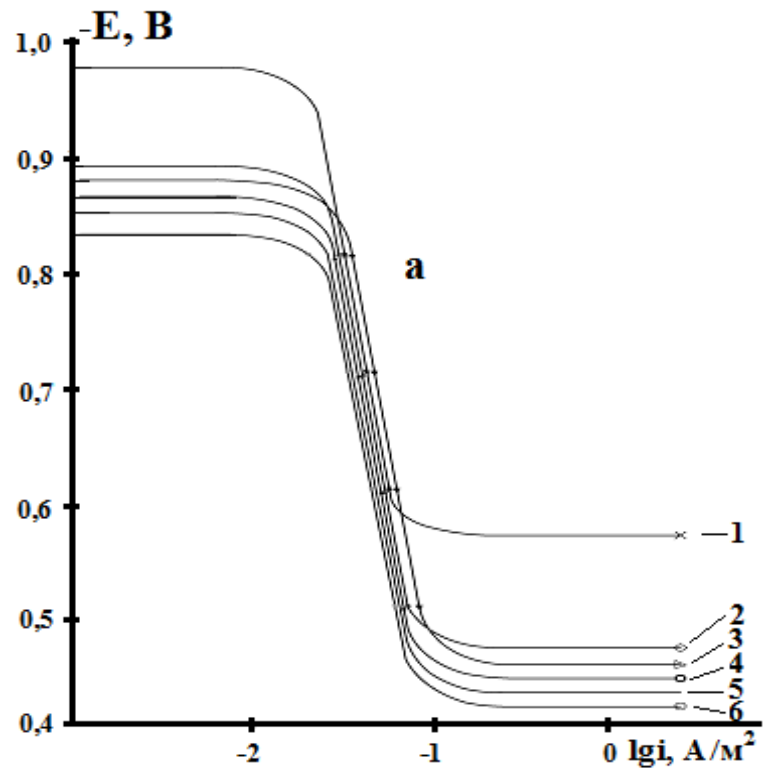


Рисунок 4.16 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава АЖ5К10(1), содержащего барий, мас.% 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного NaCl

Электрохимические потенциалы в среде NaCl смешаются в область отрицательных значений, и скорость коррозии сплавов растёт. Всё это сопровождается сдвигом в область положительных значений анодной ветви потенциодинамических кривых модифицированных барием сплавов (рисунок 4.16).

4.5. Заключение к главе 4 [5-А, 7-А, 8-А, 14-А]

Представленные в таблицах 4.4 и 4.5 результаты электрохимического исследования алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием показывают, что потенциал свободной коррозии сплавов с ростом концентрации кальция, стронция и бария изменяется в положительном направлении оси ординат. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ5К10 уменьшается от -0,750 В в среде электролита 0,03%-ного NaCl до -1,000 В, в среде электролита 3,0%-ного NaCl (таблица 4.4).

Подобная зависимость характерна также для сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами. Независимо от содержания модифицирующего компонента и концентрации раствора NaCl наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. Величины электрохимических потенциалов сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием в электролите NaCl изменяются в положительном направлении оси ординат. Рост концентрации кальция, стронция и бария способствует увеличению величины электрохимических потенциалов в изученных средах. Подобное поведение характерно для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием. По мере перехода от исходного сплава АЖ5К10 к сплавам с элементами подгруппы кальция электрохимические потенциалы уменьшаются. При этом величины потенциалов изменяются в положительном направлении оси ординат, результаты представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов систем АЖ5К10-Са (Sr, Ва), в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.750	0.645	0.750	0.645	0.750	0.645
	0.01	0.621	0.530	0.618	0.486	0.614	0.500
	0.05	0.608	0.516	0.606	0.478	0.602	0.488
	0.1	0.595	0.500	0.594	0.468	0.588	0.476
	0.5	0.584	0.488	0.580	0.456	0.575	0.462
	1.0	0.576	0.476	0.570	0.444	0.564	0.450
0.3	-	0.950	0.660	0.950	0.660	0.950	0.660
	0.01	0.776	0.588	0.764	0.558	0.760	0.564
	0.05	0.767	0.572	0.758	0.544	0.752	0.550
	0.1	0.760	0.558	0.752	0.532	0.746	0.538
	0.5	0.750	0.542	0.746	0.524	0.738	0.526
	1.0	0.742	0.530	0.738	0.512	0.732	0.514
3.0	-	1,000	0.700	1,000	0.700	1,000	0.700
	0.01	0.832	0.600	0.830	0.620	0.824	0.586
	0.05	0.820	0.586	0.816	0.606	0.812	0.572
	0.1	0.808	0.578	0.804	0.592	0.800	0.560
	0.5	0.796	0.566	0.792	0.584	0.788	0.548
	1.0	0.788	0.552	0.784	0.572	0.780	0.534

Для алюминиевого сплава АЖ5К10 характерно увеличение скорости коррозии согласно росту концентрации хлорид-иона, которая представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ5К10-Са (Sr, Ва), в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Са		сплавов со Sr		сплавов с Ва	
		$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		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	11,39	3,4	11,72	3,5	12,06	3,6
	0.05	10,05	3,0	11,05	3,3	11,39	3,4
	0.1	9,04	2,7	10,05	3,0	10,38	3,1
	0.5	8,04	2,4	9,38	2,8	9,04	2,7
	1.0	7,03	2,1	8,71	2,6	8,37	2,5
0.3	-	15,42	4,6	15,42	4,6	15,42	4,6
	0.01	12,73	3,8	14,74	4,4	14,07	4,2
	0.05	11,30	3,4	14,07	4,2	13,06	3,9
	0.1	10,05	3,0	13,06	3,9	12,39	3,7
	0.5	9,04	2,7	12,39	3,7	11,30	3,4
	1.0	8,04	2,4	11,30	3,4	10,38	3,1
3.0	-	19,43	5,8	19,43	5,8	19,43	5,8
	0.01	17,42	5,2	18,76	5,6	18,42	5,5
	0.05	16,08	4,8	17,76	5,3	17,75	5,3
	0.1	15,07	4,5	16,75	5,0	17,08	5,1
	0.5	14,07	4,2	16,08	4,8	16,08	4,8
	1.0	13,40	4,0	15,41	4,6	15,07	4,5

Кальций, стронций и барий, проявляя сильное модифицирующее действие, эффективно измельчают микроструктуру всех фаз, составляющих основу сплавов. Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их коррозионную стойкость. Из таблицы 4.5 видно, что наименьшая

скорость коррозии характерна для алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием.

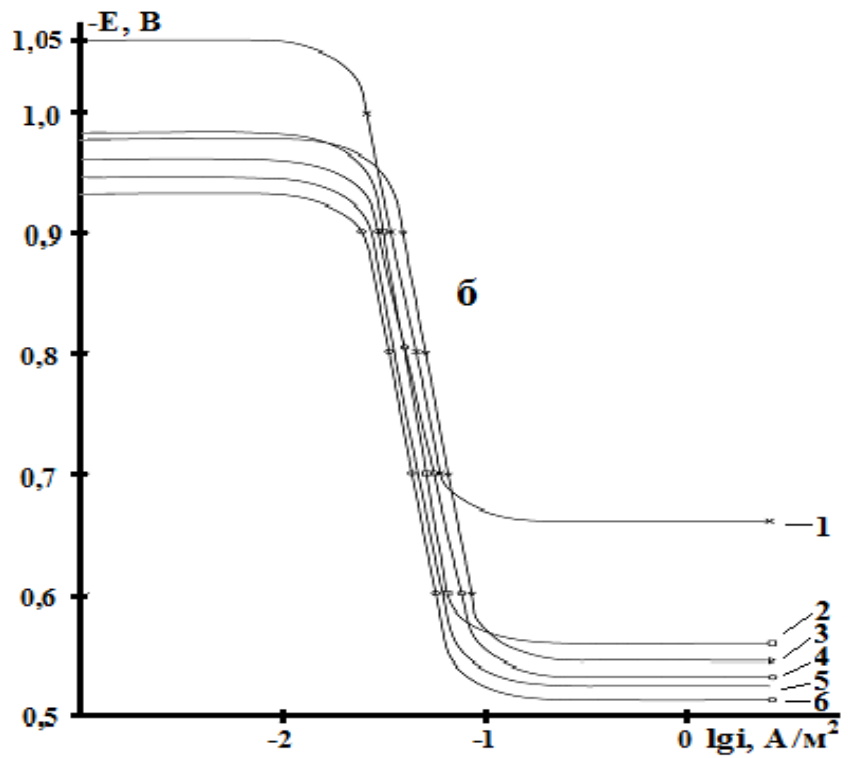
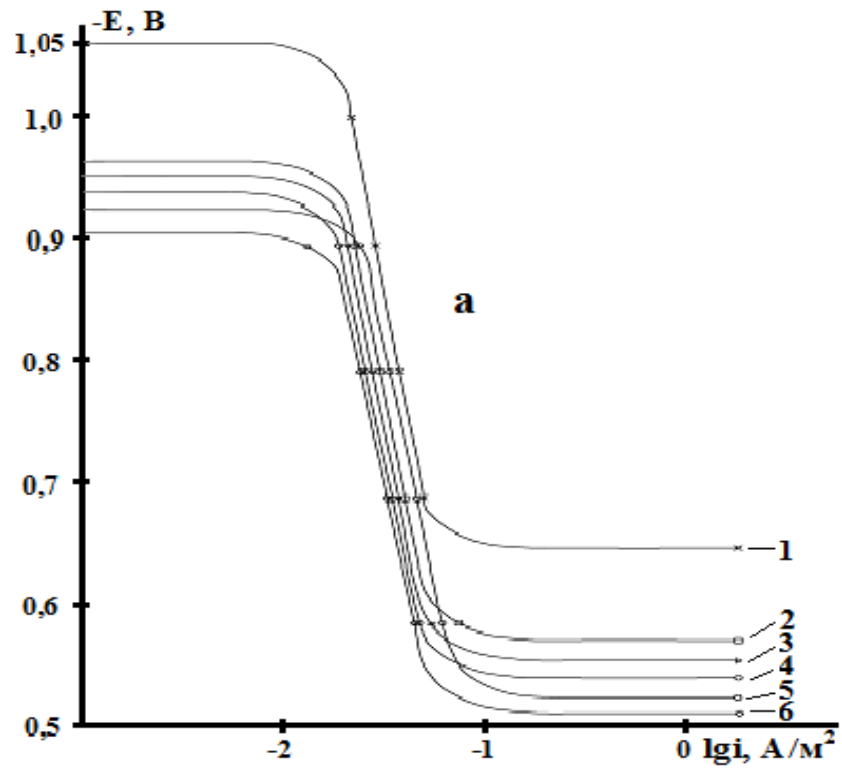
Представленные на рисунке 4.17 анодные ветви потенциодинамических кривых алюминиевого сплава АЖ5К10 с элементами подгруппы кальция показывают, что модифицированные сплавы располагаются в область левее кривой исходного сплава АЖ5К10 во всех исследованных средах.

Микроструктуры сплавов при увеличениях 250 и 500 крат представлены на рисунке 4.18. Видно, что добавки кальция и стронция значительно измельчают микроструктуру исходного сплава АЖ5К10, т.е. происходит модификация не только двойной эвтектики α -Al-Si, α -Al-Al₃Fe и тройной эвтектики α -Al+Si+FeSiAl₅, но также изменяется характер (форма) кристаллизации тройных интерметаллидов Fe₂SiAl₈ (α), FeSiAl₅ (β). Изучение микроструктур исходного сплава АЖ5К10 и сплава, модифицированного барием, показывает его слабый модифицирующий эффект по сравнению с кальцием и стронцием. Видно, что барий также эффективно измельчает микроструктуру эвтектик, но слабо действует на характер кристаллизации тройных интерметаллидов.

Существенная роль отводится к действующим факторам, определяющим благоприятное структурообразование силуминов, и методам модифицирования, где модифицирование позволяет измельчать структуры сплавов.

Нами в качестве модификатора структуры сплава АЖ5К10 выбраны щелочноземельные металлы, эффект модифицирования которых ранее нами был установлен на примере промышленных силуминов [101-104]. Щелочноземельные металлы, особенно стронций и барий, надёжно обеспечивают измельчение важнейших структурных составляющих силуминов-алюминиево-кремниевой эвтектики. Как видно из рисунка 4.18, щелочноземельные металлы не только измельчают микроструктуру

алюминиево-кремниевой эвтектики, но также благотворно влияют на характер кристаллизации тройных фаз состава Fe_2SiAl_8 (α) и FeSiAl_5 (β).



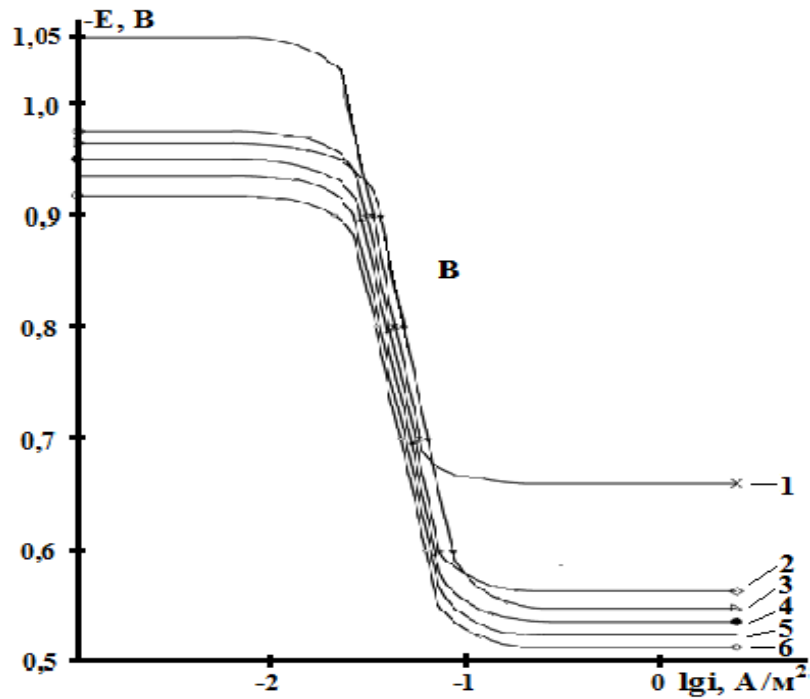


Рисунок 4.17 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых алюминиевого сплава АЖ5К10(1), содержащего кальций (а), стронций (б) и барий (в), мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в среде электролита 0.3 %-ного NaCl.

Нами в качестве модификатора структуры алюминиевого сплава АЖ5К10 выбраны щелочноземельные металлы, так как эффект модифицирования указан в работах [105, 106]. Щелочноземельные металлы надёжно обеспечивают процесс измельчения структурных составляющих силуминов-алюминиево-кремниевой эвтектики. Как видно из рисунка 4.18, щелочноземельные металлы не только измельчают микроструктуру алюминиево-кремниевой эвтектики, но также благотворно влияют на характер кристаллизации тройных фаз состава Fe_2SiAl_8 (α) и FeSiAl_5 (β). Механизм влияния щелочноземельных металлов на модифицирование микроструктуры сплава АЖ5К10 объясняется их поверхностно-активным действием. Являясь поверхностно-активными металлами, ЩЗМ изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствуют либо способствуют образованию кристаллизующейся фазы.

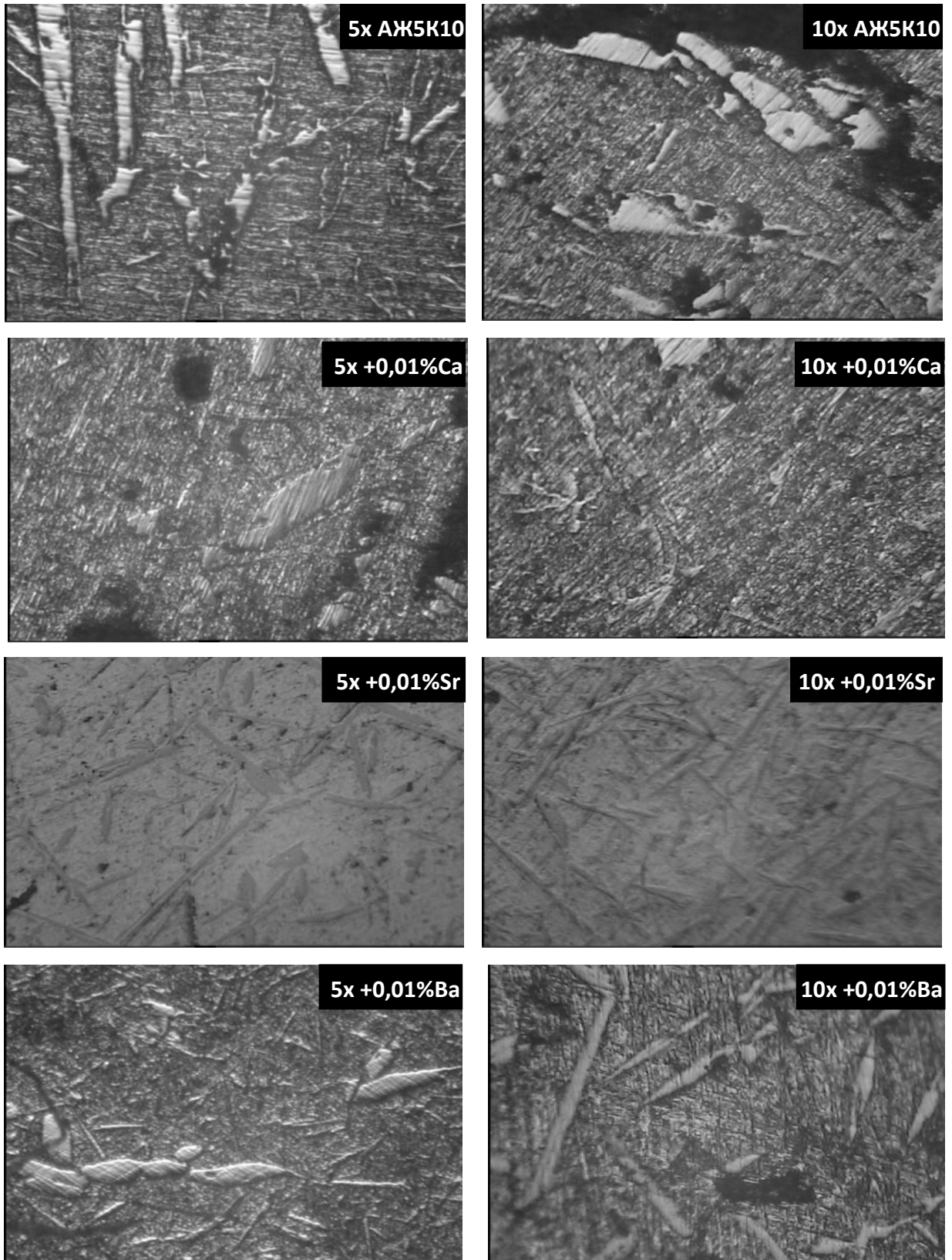


Рисунок 4.18 – Микроструктуры сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами

Модифицирование сплавов способствует сильному изменению анодных характеристик процесса коррозии сплавов в среде электролита NaCl. При этом происходит смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, что сопровождается уменьшением скорости анодной коррозии исходного сплава АЖ5К10 примерно на 50-80%. Сплав АЖ5К10 является модельным сплавом и при дальнейшем его легировании магнием, титаном и другими металлами можно существенно улучшить его эксплуатационные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты исследования.

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием. Показано, что с ростом концентрации модифицирующего компонента и температуры теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием величина теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов уменьшается [1, 2, 9, 11, 12, 13-А].

2. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 с элементами подгруппы кальция показано, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием величины энтальпии и энтропии уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, значение энергии Гиббса уменьшается [1, 2, 9, 11, 12, 13-А].

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием. Установлено, что окисление сплавов описывается гиперболой уравнения с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к сплаву АЖ5К10 с кальцием, а максимальные к сплавам со стронцием [10-А].

4. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления определяется активностью металла, входящего в состав сплава, который играет основную роль в формировании на поверхности образцов сплава оксидной пленки. Доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия [10-А].

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием. Показано, что добавки модифицирующего компонента в пределах 0.01-1.0 мас.% на 50-80% повышают коррозионную стойкость исходного

алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl [3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21-А].

6. Изучением коррозионно-электрохимического поведения алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием в среде электролита NaCl показано, что добавки модифицирующих элементов независимо от состава электролита уменьшают скорость коррозии исходного сплава. Также исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием показано, что снижение его концентрации в 10 и 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов в два раза и сдвигу электродных потенциалов в более положительную область [3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21-А].

7. На основании выполненных исследований разработаны составы новых сплавов, которые защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан. Сплавы в качестве анодов предлагаются для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений [7, 8-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. Установленные физико-химические параметры сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, стронцием и барием рекомендуются для пополнения страниц соответствующих справочников.

2. Разработанные сплавы и способы их получения также рекомендуются для использования другим предприятиями машиностроительной и хлопкоперерабатывающей промышленности, подведомственными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан;

3. Опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий» при Национальной академии наук Таджикистана с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

ЛИТЕРАТУРА

Список использованной литературы:

- [1]. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. -К.: Комитех, 2005. - 365 с.
- [2]. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы / А.Р. Луц, А.А. Суслина. - Самара: Самарского государственного технического университета, 2013. - 81с.
- [3]. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. -Душанбе: Дониш, 2007. 258с.
- [4]. Дриц, М.Е. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка применение / М.Е. Дриц. -М.: Металлургия, 1979. -679 с.
- [5]. Chen, X.G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys / X.G. Chen // Essential Readings in Light Metals. Cast Shop for Aluminum Production. -2013, -Vol. 3. -P. 460-465.
- [6]. Grange, D.A. Microstructure control in ingots of aluminium alloys with an emphasis on grain refinement / D.A. Grange // Essential Readings in Light Metals. Cast Shop for Aluminum Production. -2013, -Vol. 3. -P. 354-365.
- [7]. Geoffrey, K.S. Fundamentals of Solidification in Aluminum Castings / K.S. Geoffrey // International Journal of Metalcasting. -2014. -Vol. 8. -P. 7-20.
- [8]. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман. -М.: Наука, 1981 -472 с.
- [9]. Дриц, М.Е. Свойства элементов. Справочник под редакцией Дрица М.Е. / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко. - М.: Металлургия, 1981 -672 с.
- [10]. Hultgren, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / P. Hultgren, All Ohio. Metals park, 1973 -342 p.

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

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

[13]. Kammer, E.W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol. Data. -1972. -V. 33. -P. 1891-1898.

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

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

[16]. Глазукова, С.Г. Свойства элементов. Справочник под редакцией / С.Г. Глазукова. -М.: Металлургия, 1980. -446 с.

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

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

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

[20]. Глазов, В.М. Теплофизические свойства (теплоёмкость и термическое расширение) монокристаллического кремния / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин // ТВТ. -2001. -Т 39. -№ 3. -С. 443-449.

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

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

[23]. Глазов, В.М. Характеристики межатомной связи и температурная зависимость теплоёмкости кремния, легированного ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // ЖФХ. -1998. -Т. 72. -№ 11. -С. 1931.

[24]. Танков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Танков. -М.: Наука, 1979. -192 с.

25. Охотина, А.С. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина.- М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.

[26]. Дриц, М.Е. Свойства элементов: справочник / М.Е. Дриц. -М.: Металлургия, 1987. -540 с.

[27]. Белорусов, Н.И. Электрические кабели, провода и шнуры: справочник / Н.И. Белорусов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев. -М.: Энергия, 1979. -С. 20-21.

[28]. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium / M.H. Mitchell // J. Appl. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. -V. 8 -P. 439-497.

[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.: Металлургия, 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-Физическая химия / 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 / Л.Ф. Мондольфо. -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. -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 рН 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. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys / N. Stanford, D. Atwell, A. Beer, C. Davies, M.R. Barnett // 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 / Б.В. Старк // Журн. русского металлургического оборудования. -1926. -№. 2. -С. 184-198.

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

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

[52]. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров,

И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2018. -Т. 20. -№ 1. -С. 23-29.

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

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

[55]. Ганиев, И.Н.. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Металлы. - 2019. -№ 1. -С. 21-29.

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

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

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

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

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

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

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

[63]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок олова на изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов К. Кабутов, // Сб. материалов VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 70-летию д.х.н., проф., академика АН Республики Таджикистан. Ганиева И.Н. -2018. -С. 28-32.

[64]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 877, МПК G01N25/00. Установка для измерения теплоемкости и теплопроводности веществ / заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, Н.И. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Иброхимов, К. Кабутов, А.Г. Сафаров, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш Зокиров / заявка №1701106; заявл. 20.04.2017; опубл. 19.02.2018.

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

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

[67]. 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.

[68]. 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.

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

[70]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на кинетику окисления сплава АЖ4.5, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева // 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.

[71]. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления свинцового сплава ССу_3 с кальцием, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниезов, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов // 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.

[72]. 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 Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2018. -№ 4. -С. 130-138.

[73]. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2018. -№ 4. -С. 214-220.

[74]. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $\text{Al}+6\%\text{Li}$, 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.

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

[76]. 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.

[77]. 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.

[78]. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И.Н. Ганиев, Дж.Т. Ашурматов, С.С. Гулов, А.Э. Бердиев //

Доклады Академия наук Республики Таджикистан. -2017. -Т. 60. -№ 10. -С. 552-556.

[79]. 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.

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

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

[82]. Худойбердизода, С.У. Потенциодинамическое исследование сплава $SSu3$, легированного медью, в среде электролита $NaCl$ / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2019. -№ 1. -С. 206-212.

[83]. Худойбердизода, С.У. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплавов свинца с медью, в среде электролита $NaCl$ / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов // 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 Академия наук Республики Таджикистан, Душанбе, 24 октября). -2019. -С. 221-222.

[84]. Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцового сплава $SSu3$ с кадмием, в среде электролита $NaCl$ / И.Н. Ганиев, М.С. Аминбекова, Б.Б.

Эшов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева // Вестник Казанского технологического университета. - 2019. -Т. 22. -№ 1. -С. 42-46

[85]. Якубов, У.Ш. Влияние добавок цинка на потенциал свободной коррозии сплава $SSuZ$, в среде электролита 3%-ного $NaCl$ / У.Ш. Якубов, М.С. Аминбекова, С.У. Худойбердизода // Мат. Международной научно-практической конференции «Вопросы современной научных исследований», г.Омск. -2017. -№ 8-1(11). -С. 59-62.

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

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

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

[89]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 839. Протекторный сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, Х.Х. Муминов, У.Ш. Якубов / №1601077; заявл. 01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

[90]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 983. МПК С22 С 11/08. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов / И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Б.Б. Эшов, К. Кабутов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева / №1801244; заявл. 11.10.2018; опубл. 18.03.2019.

[91]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 987. МПК С 22 В 21/00. Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых сплавов / И.Н. Ганиев, Ф.С. Давлатзода, Н.Ф. Иброхимов, Ё.Дж. Холов, Б.Ш. Нарзиев, П.Н. Караев, Х.Я. Шарипова, У.Ш. Якубов / №1901284; заявл. 19.02.2019; опубл. 15.04.2019.

[92]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1001. МПК С22 С 11/08. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, С.У. Худойбердизода, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов, Ф.У. Обидов, Н.М. Муллоева, О.Х. Ниёзов, М.С. Аминбекова, Р.А. Исмоилов / №1801241; заявл. 05.10.2018; опубл. 14.06.2019.

[93]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1004. МПК С 22 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, А.Х. Хакимов, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева, Дж.Х. Джайлоев / №1901275; заявл. 25.01.2019; опубл. 14.06.2019.

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

[95]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы сплава АЖ 4,5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов У.Ш. // Сб. материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2016. -С. 67-68.

[96]. Бокиев, Л.А. Влияние лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl / Л.А.

Бокиев, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, А.Х. Хакимов, У.Ш. Якубов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. -2019. -№ 3 (37). - С. 79 -89.

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

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

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

[100]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2017. -№ 38. -С. 8-12.

[101]. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. -М.: Металлургия, 1984. -280 с.

[102]. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. -М.: Изд-во научно-техн. литературы, 1956. -135 с.

[103]. Вахобов, А.В. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев. -Душанбе: Дониш, 1992. -296 с.

[104]. Назаров, Х.М. Барий и его сплавы / Х.М. Назаров, А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураева. -Душанбе: Дониш, 2001. -211 с.

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

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

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

[1-А]. Ганиев, И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, **У.Ш. Якубов**, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. -2018. -Т. 21. -№ 8. -С. 11-15.

[2-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, А.Г. Сафаров, Н.И. Ганиева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. -2018. -№ 3. -С. 61-67.

[3-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl / Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Амини Р.Н. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». -2018. -Т. 18. -№ 3. -С. 5-15.

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

[5-А]. **Якубов, У.Ш.** О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Ганиева Н.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2018. -Т. 16. -№ 3. -С. 109-119.

[6-А]. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **У.Ш. Якубов**, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2017. -№ 4 (22). -С. 57-62.

[7-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 860, С 22 С 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, **У.Ш. Якубов**, М.М. Сангов, Л.А. Бокиев, М.Ш. Джураева // №1701120; заявл.01.06.2017, опубл. 01.12.2017.

[8-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1004, МПК С 22 С 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, А.Х. Хакимов, А.Г. Сафаров, Н.И. Ганиев, **У.Ш. Якубов**, Дж.Х. Джайлоев // №1901275; заявл.25.01.2019, опубл. 14.06.2019.

[9-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияние стронция на изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов // Мат. XIV Межд. науч. конф. студентов и молодых ученых «*GYLYM JANE WILIM - 2019*». ЕНУ им. Л.Н. Гумилёва, г.Астана. -2019. -С. 1051-1055.

[10-А]. **Якубов, У.Ш.** Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.И. Ганиева, Дж.Х. Джайлоев // Мат. XXI Межд. научно-прак. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество». СибГИУ, г.Новокузнецк. - 2019. -С. 260-265.

[11-А]. **Якубов, У.Ш.** Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, Н.И. Ганиева // Мат. IV Межд. науч. конф. «Вопросы

физической и координационной химии», посвяще. памяти д.х.н., профессор Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н. ТНУ, г.Душанбе. -2019. -С. 111-115.

[12-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияния кальция на температурную зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, Н.И. Ганиева // Мат. Межд. научно-прак. конф. студенты, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». ТТУ им. М.С. Осими, г.Душанбе. -2019. -С. 48-52.

[13-А]. **Якубов, У.Ш.** Удельная теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ5К10 со стронцием / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, Н.И. Ганиева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». РТСУ, г.Душанбе. -2019. -С. 365-369.

[14-А]. **Якубов, У.Ш.** Коррозия алюминиевого сплава АЖ5К10 с щелочноземельными металлами / Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Ганиев Н.И. // Мат. Респ. научно-прак. конф. (с международным участием) «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗах» и «Инновация в преподавании естественных наук», посвящ. 150-летию периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. ТНУ, г.Душанбе. -2019. -С. 207-211.

[15-А]. **Якубов, У.Ш.** Потенциодинамическое исследование сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Наука и техника для устойчивого развития», ТУТ, г.Душанбе, -2018. - С. 215-217.

[16-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияние добавок кальция на коррозионный потенциал и потенциал питтингообразования сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, Н.Р. Эсанов // Мат. VII Межд. научно-прак. конф. «Лучшая научная статья 2017», г.Пенза. -2017. -С. 19-25.

[17-А]. **Якубов, У.Ш.** Влияние бария и хлорид-иона на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, М.Ш. Джураева // Мат. XXI Межд. научно-прак. конф. «Исследование различных направлений современной науки». г.Москва. - 2017. -С. 124-126.

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

[19-А]. **Якубов, У.Ш.** Потенциодинамическое исследование сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Мат. научно-прак. семинара «Наука-производству» посвящ. 100 летию НИТУ «МИСиС». г.Турсунзаде. -2017. -С.36-38.

[20-А]. **Якубов, У.Ш.** Потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 с кальцием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, Н.Р. Эсанов, М.Ш. Джураева // Мат. Межд. конф. «Перспективы развития физической науки», посвящ. памяти (80-летию) профессора Хакимова Ф.Х. ТНУ, г.Душанбе. -2017. -С. 177-180.

[21-А]. Ганиев, И.Н. Влияние железа на потенциал коррозии алюминия в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Л.А. Бокиев, **У.Ш. Якубов** // Мат. XIII Межд. научно-прак конф. «Нумановские чтения», посвящ.70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН РТ и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан, г.Душанбе. -2016. -С. 121-124.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Яқубов У.Ш.

муаллифи ихтирои ХҶЛАИ ПРОТЕКТОРӢ ДАР АСОСИ АЛЮМИНИЙ

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 860 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи илмҳои
Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Сангов М.М., Боқиев Л.А., Чураева М.Ш.

Аввалияти ихтироъ 01.06.2017

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 01.06.2017

Аризаи № 1701120

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

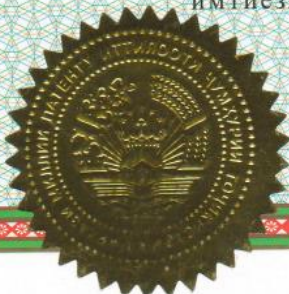
1 декабри с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 1 июни с. 2017 то 1 июни с. 2027

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

ДИРЕКТОР

Ч. Чумъахонзода





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 №TJ 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
использование (КПИ) протектора достигает значе-
ний 90-95%.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Якубов У.Ш.

муаллифи ихтирои *Хулаи протектори дар асоси алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1004 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи
илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Бокиев Л.А., Ҳакимов А.Х., Сафаров А.Ғ.,
Ғаниева Н.И., Чайлоев Ч.Х.

Аввалияти ихтироъ 25.01.2019

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 25.01.2019

Аризаи № 1901275

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 июни с. 2019 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 25 январи с. 2019 то 25 январи с. 2029

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

И.В. ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



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); Хахимов 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 № ТJ 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 саморасстворения.

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.



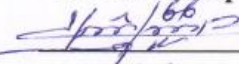


АКТ

Мы нижеподписавшиеся: Главный инженер ГУП «Коргоҳи мошинсозӣ» - Мираков Х.С., Главный технолог – Ходиев Д., Начальник алюминиевого участка – Хафизов М., заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы» - Института химии имени В.И.Никитина АНРТ, академик Ганиев И.Н., к.т.н., доцент Амонзода И.Т., к.х.н., доцент – Хакимов А.У., докторант PhD Института химии имени В.И. Никитина АНРТ – Якубов У.Ш., составили настоящий акт о том, что действительно в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве между ГУП «Коргоҳи мошинсозӣ» и Института химии имени В.И.Никитина АНРТ в период с 2017 по 2019г. проведены исследования шумовых характеристик оборудования ГУП «Коргоҳи мошинсозӣ». В период исследования были выявлены основные источники шумообразования технологического оборудования в механическом цехе завода.




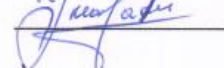
С целью снижения шума в зубчатых передачах коробки скоростей металлорежущих станков и текстильных машин из разработанных алюминиевых сплавов АЖ2.18-РЗМ (получен Евразийский патент №009889 от 28 апреля 2008 года, «Сплав на основе алюминия») были изготовлены разрезные кольца и установлены в обод зубчатого колеса, как промежуточные втулки.

В результате испытания выявлено, что при применения втулок из алюминевого сплава АЖ2.18 с неодимом уровень шума при работе металлорежущих и текстильных станков снизился на 5-6 дБА.

От ГУП «Коргоҳи мошинсозӣ»

 Мираков Х.С.
 Ходиев Д.
 Хафизов М.

От Академии Наук РТ

 Ганиев И.Н.
 Амонзода И.Т.
 Хакимов А.У.
 Якубов У.Ш.

“Утверждаю”

Директор АОЗ Джунтай (Дангара) син силу

Шеров В.
« » января 2020г.

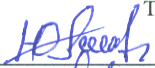

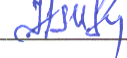


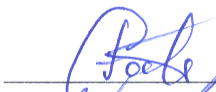



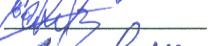

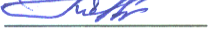
**АКТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПЫТАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЙ
«Способ повышения коррозионной стойкости алюминиево-магниевых
сплавов» по малым патентам Республики Таджикистан №ТJ 972 от
09.01.2019 и №ТJ 987 от 15.04.2019**

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

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

АОЗ Джунтай (Дангара) син силу

текстиль

 Юнусов М.

 Туманшоев М.

 Тошов Н.М.

Авторы:

 Ганиев И.Н.

 Иброхимов Н.Ф.

 Фирузи С. Д.

 Шарипова Х.Я

 Холов Ё. Дж

 Якубов У.Ш.

 Караев П.Н.