

На правах рукописи



УДК 669.017:620.197

**ОДИНАЕВ Фатхулло Рахматович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО  
СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

**02.00.04 - Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Душанбе – 2020**

Работа выполнена в Центре исследования и использования возобновляемых источников энергии (ЦИИВИЭ) при ФТИ им. С.Умарова НАНТ и лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина НАНТ.

**Научный руководитель:** **Сафаров Амиршо Гаибович** – кандидат химических наук, доцент

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

**Официальные оппоненты:** **Зарипова Мохира Абдусаломовна** доктор технических наук, доцент, кафедры «Теплофизика и теоретическая теплотехника» Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими

**Назаров Шухратджон Абдугуломович** кандидата технических наук, начальника отдела международных связей Таджикского технологического университета

**Ведущая организация:** Кафедра «Физической и коллоидной химии» Таджикского национального университета

Защита состоится: «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [dissovet@ikai.tj](mailto:dissovet@ikai.tj)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года

И. о. учёного секретаря  
диссертационного  
совета, д.х.н., профессор



Исобаев М.Дж.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Непрерывный технический прогресс в автомобилестроении, тракторостроении и других отраслях народного хозяйства требует значительного увеличения объема производства различных сплавов цветных металлов и повышения их качества. Алюминию и сплавам на его основе принадлежит особое место в выполнении этой задачи. Сравнительно небольшая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками, а также значительные сырьевые ресурсы способствуют широкому внедрению алюминия и алюминиевых сплавов в различные отрасли промышленности. Алюминиевые сплавы применяют в машиностроении вместо стали, чугуна и других материалов с целью обеспечения снижения удельной металлоемкости конструкций, т.е. отношения массы машины к ее мощности. Как следует из литературных данных, такое развитие сохранится и в будущем.

В связи с широким использованием алюминиевых сплавов в различных областях промышленности в настоящее время к ним возрос интерес исследователей.

Железо всегда присутствует в алюминии и оно является преобладающей примесью технического алюминия, а также основной примесью чистого алюминия. Оно часто попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье и при замешивании в расплаве. Железо добавляют исключительно как вспомогательный элемент для того, чтобы литейный сплав легко отлипал от стенок формы.

Технический алюминий с повышенным содержанием железа не находит применения на практике в связи с целым рядом недостатков. Прежде всего, это низкая пластичность и коррозионная стойкость, не удовлетворительная электропроводность и т.д. Поэтому такой металл не находит применения, за исключением того, что частично используется для раскисания и дегазации стали. Иногда для того, чтобы улучшить сортность такого металла проводится перемешивание с более чистым металлом из другой ванны.

Тема диссертационной работы входила в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2010 – 2015г.» и в программу «Внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.»

**Целью работы** является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и использование их при разработке состава новых композиций сплавов для нужд промышленности.

### **Задачи исследования.**

- изучение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, висмутом и свинцом;
- изучение кинетики окисления тройных сплавов систем АЖ4.5– Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления;

- экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5, в нейтральной среде электролита NaCl;

- оптимизация состава тройных сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

**Научная новизна исследований.** На основе экспериментальных исследований установлены:

- температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом;

- изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии;

- место легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, и определено их роль в механизме окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик алюминиевого АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl, различной концентрации.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке металлургического способа улучшения коррозионной стойкости алюминиевого сплава АЖ4.5 путём микролегирования добавками олова, свинца и висмута и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, а также механизмы окисления сплавов. Результаты расшифровки продуктов окисления сплавов и установлении их роли в формировании механизма окисления;

- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от концентрации легирующего компонента, в среде электролита NaCl;

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

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов решения поставленных задач;

подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Степень достоверности и апробация исследования.** Современные методы исследования, качественное соответствие полученных результатов с известными экспериментальными данными и теоретическими представлениями определяют степень достоверности диссертации.

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

**Международные:** Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019» (ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе, 2019); XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе, 2019); XXI Международной научно-практической конференции металлургия: технологии, инновации, качество («Металлургия-2019» СибГИУ); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященная 70-летию академика Илолова М. (Институт математики АН РТ, Душанбе, 2018); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (Душанбе, 2018); V Международной конференции «Современные проблемы физики, посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016).

**Республиканские:** Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан» (Технический колледж ТТУ им. М.Осими, Душанбе, 2019); Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития» (Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития естественных наук», посвященной реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на 2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в Республики Таджикистан на 2009-2019 годы» (РТСУ, Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистан» (Бустон, 2017); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук» (Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова А.В. (Душанбе 2016); Республиканской научно-практической конференции «Технология

комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» (Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, 2016);

**Публикации.** Результаты работы отражены в 26 научных публикациях, из которых 7 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации: «Металлы», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Вестник Сибирского государственного индустриального университета», «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)», «Доклады Академии наук Республики Таджикистан»; «Обработка сплошных и слоистых материалов» Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, «Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук)», Вестник Таджикского национального университета (серия естественных наук) и 16-статьи в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

**Объем и структура исследования.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 136 страницах компьютерного набора, включая 31 таблиц, 50 рисунков и 121 наименование литературных источников.

#### **Краткое содержание диссертации**

**Во введении** изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

**В первой главе** описаны структурообразование сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом и их теплофизические свойства; особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом в различных средах. На основе выполненного обзора отмечено, что теплофизические свойства двойных сплавов алюминия, железа, оловом, свинцом и висмутом хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках свойствах алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

**Во второй главе** приведены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования анодного поведения сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl .

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5, С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

В литературе имеются мало работ по исследованию теплоемкости чистых металлов, полученных в режиме «охлаждения». Монотонное изменение в режиме «нагрева» температуры объекта затруднено из-за существования ряда внешних факторов (теплопроводность окружающей среды, напряжение в сети питания печи и пр.), так как данные эксперименты являются многофакторными. Более простым и приемлемым с этой точки зрения считается исследование образцов в режиме «охлаждения» .

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др.

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 сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей .

Одним из методов, позволяющих корректно установить  $C_p^0 = f(T)$  для металлов и сплавов, в области высоких температур является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана .

В работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах. Необходимые требования для выполнения работы:

1) чтобы тела нагревались и охлаждались в строго определенных, одинаковых температурных интервалах и имели близкие коэффициенты теплоотдачи;

2) чтобы образцы имели одинаковую форму и площадь поверхности, иначе определение удельной теплоемкости будет некорректным.

Образцы изготавливаются в виде цилиндра длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставляются

термопары. Каждый из них нагревают до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, записывая температуру через определенные отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия, в которых происходит остывание образцов, должны быть одинаковыми.

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

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (1)$$

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

Величину  $\delta Q$  можно подсчитать кроме того по закону Ньютона-Рихмана:

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где  $dS$ -элемент поверхности,  $T_0$ -температура окружающей среды,  $\alpha$ -коэффициент теплоотдачи.

Приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha (T - T_0) \cdot dS \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha (T - T_0) \cdot dS \quad (4)$$

Полагая, что  $C_p^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$  не зависят от координатах точек объема, а  $\alpha, T$  и  $T_0$  не зависят от координат точек поверхности образца, может написать:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (6)$$

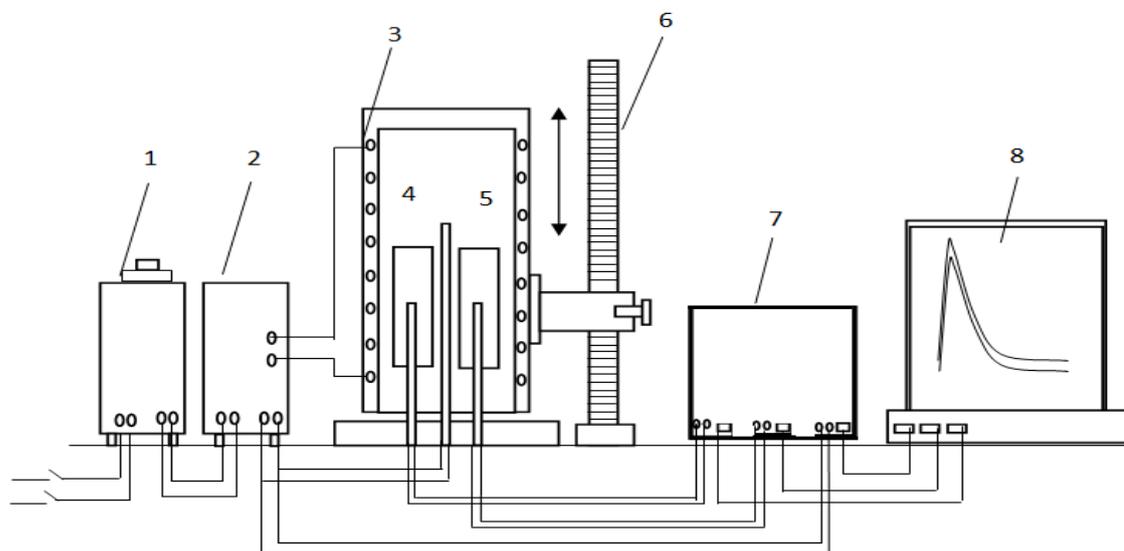
где  $V$ -объем всего образца, а  $\rho \cdot V = m$ -масса,  $S$ -площадь поверхности всего образца.

Теплоемкость сплавов определяли по соотношению (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что  $S_1 = S_2, T_1 = T_2, \alpha_1 = \alpha_2$  пишется так:

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (2.8) \quad (7)$$

где:  $C_{p_1}^0$  и  $C_{p_2}^0$  -теплоемкость неизвестного вещества и эталона,  $m_1=p_1V_1$ -масса эталона,  $m_2=p_2V_2$ -масса исследуемого образца,  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$  -скорости охлаждения из исследуемых сплавов из и эталона при данной температуре.

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована 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 многоканальному термометру (7). Цифровой многоканальный термометр подсоединен к компьютеру (8).



**Рисунок 1** – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон; 6-стойка электропечи; 7-многоканальный цифровой термометр; 8-регистрирующий прибор (компьютер).

Включаем электропечь через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8). Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра на компьютере через фиксированное время 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже  $30^{\circ}\text{C}$ .

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции  $R_{\text{корр}} \geq 0,999$  подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла  $0,1^\circ\text{C}$ , временной интервал фиксации температуры - 10 с. Относительная ошибка измерения температуры равна  $\pm 1\%$  в интервале от 40 до  $400^\circ\text{C}$  и  $\pm 2,5\%$  – выше  $400^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает  $4\%$ .

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

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (8)$$

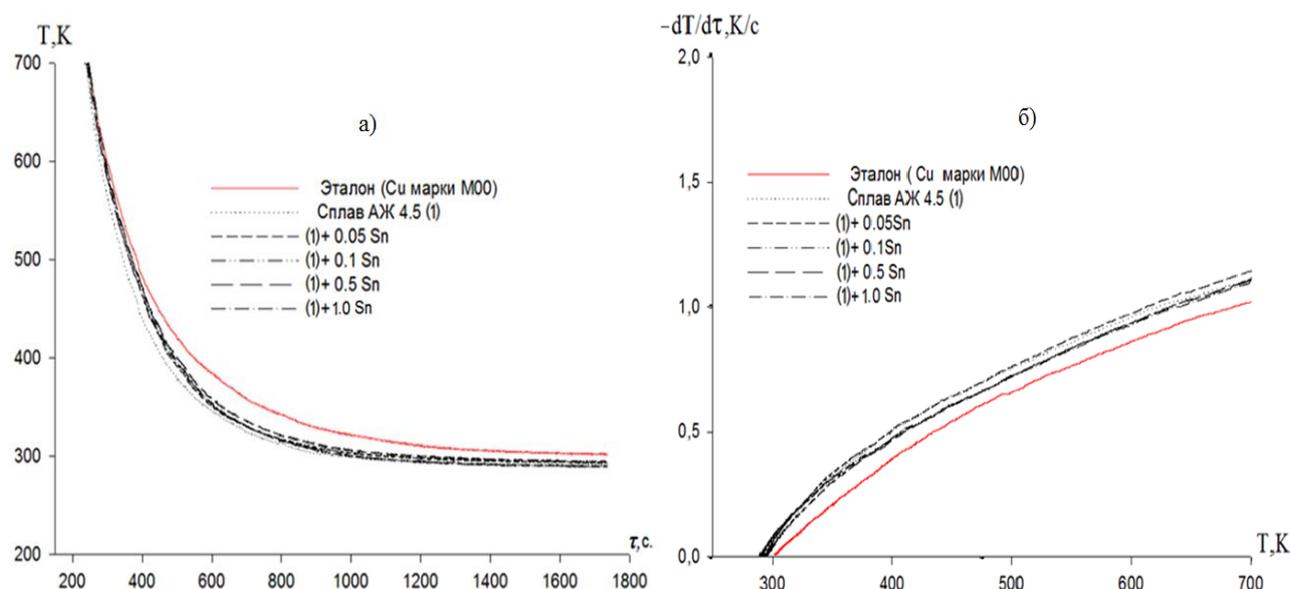
где  $a, b, p, k$  - постоянные для данного образца;  $\tau$  - время охлаждения.

Дифференцируя (8) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов систем алюминий-железо-олова (свинец, висмут).

Зависимость  $C_p^0 = f(T)$  для изучаемых сплавов представлена на рисунке 2а. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых  $T = f(\tau)$  для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.



**Рисунок 2** – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом и эталона

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (8), которые приведены в таблице 1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (9). Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2б.

Определение удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом проводилось по формулу (7). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00), описываемые уравнением типа:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (10)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем;  $T$  - температура, при которой определяют значение теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнение (10) представлены в таблице 2.

**Таблица 1** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнении (8) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%	$a$ , К	$b \cdot 10^{-3}$ , $с^{-1}$	$p$ , К	$k \cdot 10^{-12}$ , $с^{-1}$	$ab$ , $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}$ , $К \cdot с^{-1}$
Сплав АЖ4.5 (1)	728,04	3,61	281,27	2,82	2,62	7,93
(1)+0,05 Sn	752,66	3,50	282,80	3,15	2,64	8,92
(1)+0,1 Sn	746,98	3,38	278,06	3,42	2,52	9,52
(1)+0,5 Sn	754,43	3,41	283,70	3,17	2,58	9,01
(1)+1,0 Sn	730,57	3,38	278,50	3,28	2,47	9,13
Эталон (Cu марки М00)	703,64	3,15	292,68	2,58	2,21	7,54

**Таблица 2** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  уравнении (10) для сплава АЖ4.5 с оловом и эталона

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-5}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции $R^2$ , %
Сплав АЖ4.5 (1)	-4401,48	31,54	-0,0594	3,68	0,9544
(1)+0,05 Sn	-2988,39	24,24	-0,0449	2,74	0,9567
(1)+0,1 Sn	-2034,34	17,77	-0,0330	2,03	0,9613
(1)+0,5 Sn	-2563,68	20,85	-0,0382	2,32	0,9627
(1)+1,0 Sn	-2067,21	17,90	-0,0336	2,08	0,9624
Эталон (Cu марки М00)	324,454	0,28	$2.87 \cdot 10^{-4}$	142	1,00

В таблице 3 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом с ростом температуры увеличивается, а у меди – изменяется

незначительно. Легирование сплава АЖ4.5 оловом незначительно уменьшает его теплоемкость.

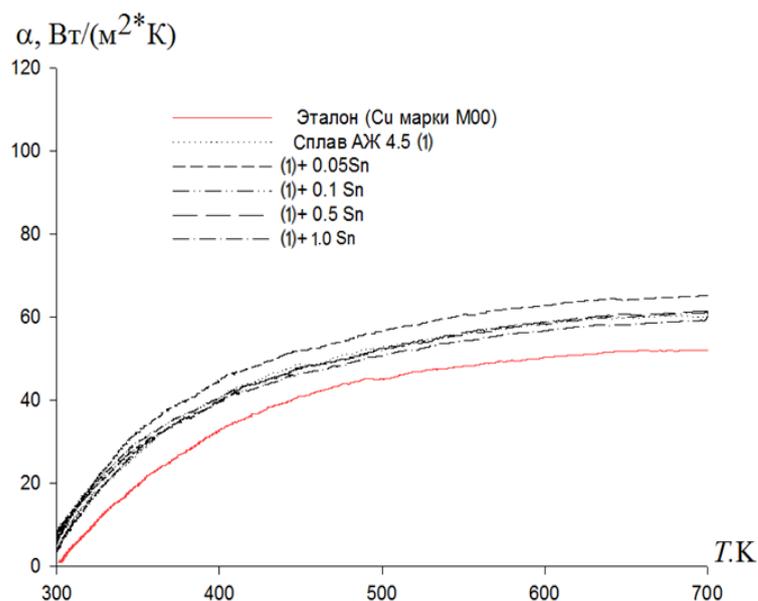
Используя вычисленные данные теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для эталона (Cu) и алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (11)$$

Для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 3.

**Таблица 3** – Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%	T, К					Рост $C_p^0$ , %
	300	400	500	600	700	
Сплав АЖ4.5 (1)	0,71	1,07	1,12	1,09	1,19	67,61
(1)+0,05 Sn	0,98	1,28	1,30	1,31	1,37	39,79
(1)+0,1 Sn	0,87	1,10	1,14	1,14	1,20	37,93
(1)+0,5 Sn	0,88	1,15	1,22	1,21	1,28	45,45
(1)+1,0 Sn	0,84	1,04	1,08	1,06	1,13	34,52
Рост $C_p^0$ , %	18,31	-2,80	-3,57	-2,75	-5,04	
Эталон (Cu марки М00)	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43	13,16



**Рисунок 3** – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (12)-(14) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (10):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (12)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (13)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (14)$$

где  $T_0 = 298,15$  К.

Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00) по уравнениям (13)-(15) через 100 К представлены в таблице 4.

**Таблица 4** – Температурные зависимости изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%	[ $H^0(T) - H^0(T_0^*)$ ], кДж/кг для сплавов				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
Сплав АЖ4.5 (1)	1,2997	93,4342	204,2437	314,2882	426,2077
(1)+0,05 Sn	1,8099	117,5107	249,3105	381,3894	514,3672
(1)+0,1 Sn	1,6169	102,2324	215,0849	328,9844	444,9209
(1)+0,5 Sn	1,6248	105,6605	225,1981	346,4778	469,6595
(1)+1,0 Sn	1,5489	97,9279	205,3869	312,8859	421,8649
Эталон (Cu марки М00)	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
	[ $S^0(T) - S^0(T_0^*)$ ], кДж/кг·К для сплавов				
Сплав АЖ4.5 (1)	0,0043	0,2669	0,5140	0,7147	0,8870
(1)+0,05 Sn	0,0061	0,3369	0,6308	0,8716	1,0765
(1)+0,1 Sn	0,0054	0,2933	0,5450	0,7527	0,9313
(1)+0,5 Sn	0,0054	0,3029	0,5693	0,7905	0,9802
(1)+1,0 Sn	0,0052	0,2810	0,5207	0,7167	0,8846
Эталон (Cu марки М00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
	[ $G^0(T) - G^0(T_0^*)$ ], кДж/кг для сплавов				
Сплав АЖ4.5 (1)	-0,0040	-13,3400	-52,7514	-114,545	-194,726
(1)+0,05 Sn	-0,0056	-17,2368	-66,0655	-141,587	-239,175
(1)+0,1 Sn	-0,0050	-15,1075	-57,4084	-122,617	-206,962
(1)+0,5 Sn	-0,0050	-15,4841	-59,4749	-127,813	-216,512
(1)+1,0 Sn	-0,0048	-14,4773	-54,9440	-117,133	-197,334
Эталон (Cu марки М00)	-0,0022	-6,10716	-22,2427	-46,5847	-77,9021

\* $T_0 = 298,15$  К.

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, которые с коэффициентом корреляции  $R_{кор.} = 0,99$  описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5 с оловом увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. От содержания олова теплоемкость исходного сплава АЖ4.5 незначительно уменьшается.

В таблицах 5, 6 приведены обобщённые результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом. Из таблицы 5. видно, что теплоемкость сплава, содержащего 1.0% третьего компонента в зависимости от температуры увеличивается. Наблюдается незначительно рост теплоемкости при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом.

**Таблица 5** – Зависимость удельной теплоёмкости для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ4.5, мас.%	Т, К				
	300	400	500	600	700
Сплав АЖ4.5 (1)	0,71	1,07	1,12	1,09	1,19
(1)+1,0%Sn	0,84	1,04	1,08	1,06	1,13
(1)+1,0%Pb	0,73	1,02	1,10	1,12	1,19
(1)+1,0%Bi	0,69	1,02	1,10	1,09	1,17
Эталон (Cu марки М00)	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43

**Таблица 6** – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом

Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ4.5, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
Сплав АЖ4.5 (1)	1,2997	93,4342	204,2437	314,2882	426,2077
(1)+1,0%Sn	1,5489	97,9279	205,3869	312,8859	421,8649
(1)+1,0%Pb	1,3531	91,5813	199,3944	311,0626	426,1158
(1)+1,0%Bi	1,2500	88,9100	195,3100	303,4200	413,3000
Эталон (Cu марки М00)	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг·К для сплавов					
Сплав АЖ4.5 (1)	0,0043	0,2669	0,5140	0,7147	0,8870
(1)+1,0%Sn	0,0052	0,2810	0,5207	0,7167	0,8846
(1)+1,0%Pb	0,0045	0,2621	0,5023	0,7059	0,8831
(1)+1,0%Bi	0,0042	0,2555	0,4944	0,6938	0,8656

Эталон (Cu марки M00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
Сплав АЖ4.5 (1)	-0,0040	-13,3400	-52,7514	-114,5450	-194,7260
(1)+1,0% Sn	-0,0048	-14,4773	-54,9440	-117,1330	-197,3340
(1)+1.0% Pb	-0,0042	-13,2601	-51,7724	-112,4749	-192,0590
(1)+1.0% Bi	-0,0105	-13,2980	-51,9140	-112,8560	-192,6450
Эталон (Cu марки M00)	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,5847	-77,9021

\* $T_0 = 298,15$  К.

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом. В целом характеристики теплофизических свойств и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) показали повышение теплоемкости, коэффициент теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов с ростом температуры, соответственно незначительный рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

При высоких температурах на процесс окисления металлов и сплавов влияют различные факторы. Кинетические параметры процесса окисления сплавов определяются с соблюдением определённых правил экспериментирования. Нами изучена кинетика окисления сплава АЖ4.5 легированного оловом, в количествах: 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. В таблицах 7, 8 и на рисунках 4-7. приведены кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов.

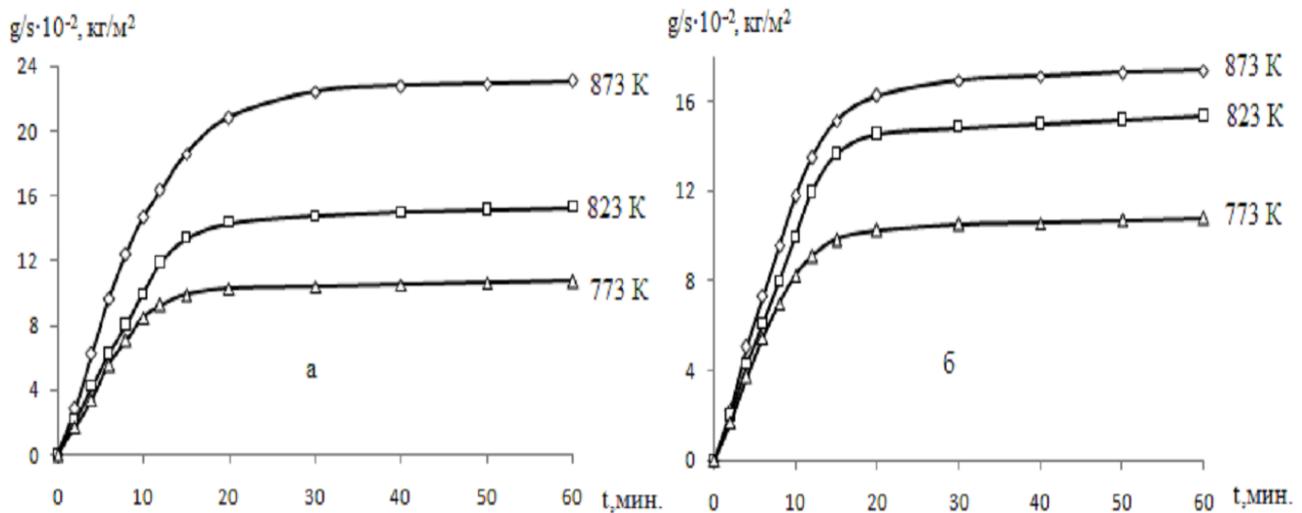
**Таблица 7** – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ4.5 с оловом

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, 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	1.62	172.2
	823	1.81	
	873	1.96	
0.05	773	1.71	168.4
	823	1.89	
	873	2.05	
0.1	773	1.90	154.0
	823	2.11	
	873	2.35	

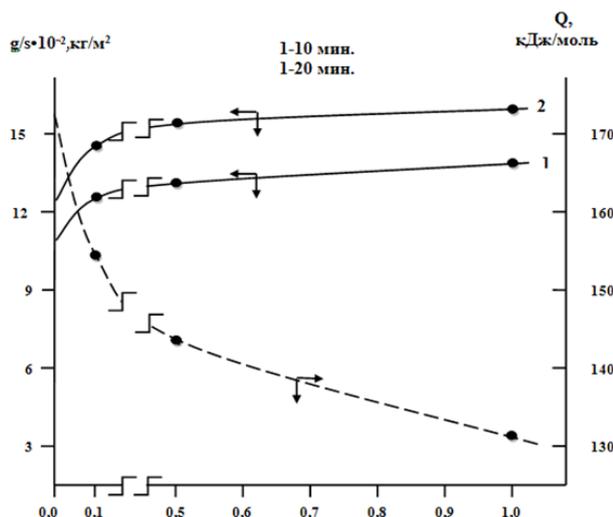
0.5	773	2.12	142.6
	823	2.33	
	873	2.56	
1.0	773	2.41	131.7
	823	2.60	
	873	2.80	

Рост величины удельной массы образцов указывает на то, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно. Истинная скорость окисления сплава АЖ4.5 в зависимости от температуры изменяется в пределах  $1.62 \cdot 10^{-4}$  до  $1.96 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  (рисунок 4а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 172.2 кДж/моль (таблица 7).

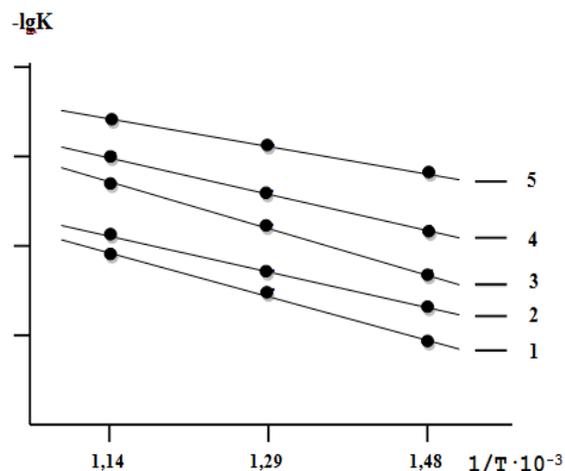
Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 мас.% олова, в твёрдом состоянии проводили при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение равное  $2.05 \cdot 10^{-2}$   $\text{кг}/\text{м}^2$  при 873К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ , составляет 168.4 кДж/моль (рисунок 4б).



**Рисунок 4** – Кинетические кривые окисления сплава АЖ4.5, легированного оловом, мас. %: 0.0 (а); 0.05(б)



**Рисунок 5** – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 873 К



**Рисунок 6** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АЖ4.5 (1) с оловом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

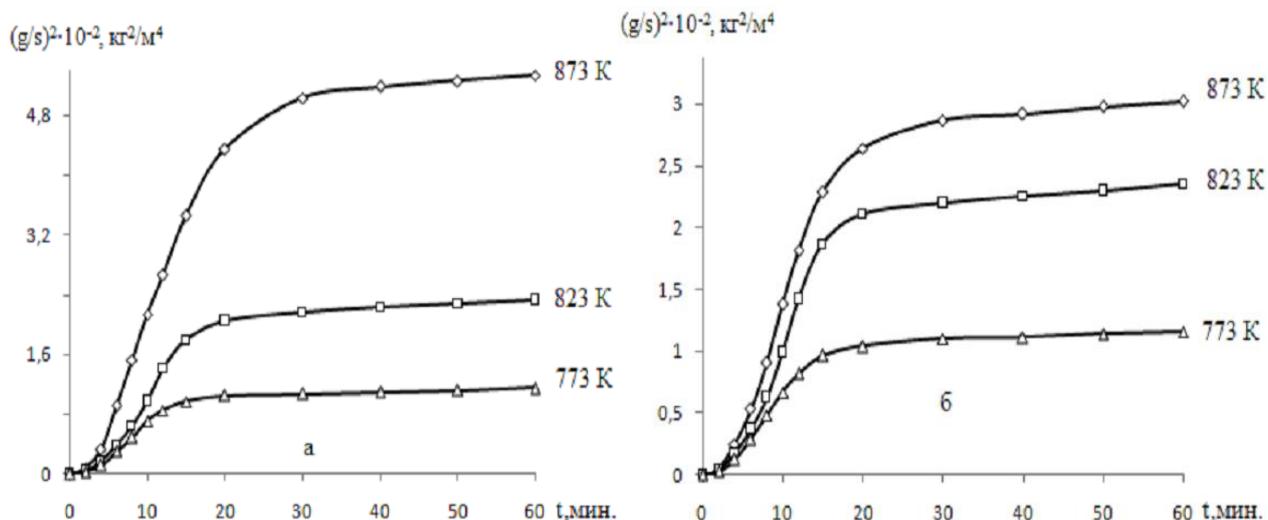
Добавки олова в пределах до 0.01 мас.% незначительно влияет на окисляемость алюминиевого сплава АЖ4.5. Дальнейшее увеличение концентрации олова повышает окисляемость исходного сплава АЖ4.5 (рисунок 5). Приведенная на рисунке 6 зависимость  $\lg K - 1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, показывает, что с ростом температуры процесс окисления сплавов растет.

В таблице 8 приведены результаты обработки кривых окисления в виде зависимости  $(g/s)^2 - \tau$  (рисунок 7) для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего от 0.05 до 1.0 мас.% олова. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

**Таблица 8** – Результаты математической обработки кинетические кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в твердом состоянии

Содержание олова в сплаве АЖ4.5 мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$	0,997
	823	$y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,362x$	0,992
	873	$y = -0,5x^4 \cdot 10 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$	0,991
0.05	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,600x$	0,994
	823	$y = -0,5x^4 \cdot 10^5 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 1,35x$	0,990
	873	$y = 0,000x^3 - 0,048x^2 + 1,203x$	0,995
0.1	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,047x^2 + 1,599x$	0,992
	823	$y = 0,000x^3 - 0,034x^2 + 1,336x$	0,993
	873	$y = 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,076x$	0,990
0.5	773	$y = 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,359x$	0,995
	823	$y = 0,000x^3 - 0,032x^2 + 1,272x$	0,988

	873	$y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,203x$	0,992
1.0	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,547x$	0,996
	823	$y = 0,000x^3 - 0,045x^2 + 1,392x$	0,993
	873	$y = 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,229x$	0,989



**Рисунок 7** – Квадратические кривые окисления сплава АЖ4.5 (а) с оловом, мас.%.: 0.05(б)

При постоянной температуре скорость окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания олова растёт и величины кажущейся энергии активации окисления легированных сплавов при этом уменьшается.

Обобщенные результаты исследования (таблица 9) показывают, что некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом различной концентрации. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации имеют сплавы с оловом.

**Таблица 9** – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии от содержания олова, свинца и висмута

Содержание компонентов в сплаве АЖ4.5, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Добавка, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
Sn	172.2	168.4	154.0	142.6	131.7
Pb		157.8	145.3	129.0	115.5
Bi		149.3	135.0	121.5	121.5

Т

На основании проведенных исследований кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в

твердом состоянии установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления: установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>; выявлено, что самые максимальные значения кажущейся энергии активации имеет алюминиевый сплав АЖ4.5 с оловом, а минимальные – относятся к сплаву, легированного свинцом.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

Для изучения электрохимических свойств сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) использован сплав АЖ4,5, который извлекался непосредственно из одной из электролизных ванн Таджикский алюминиевой компании “ГУП ТАЛКО”. Анализ состава сплавов проводился в заводской лаборатории “ГУП ТАЛКО”. Алюминиевый сплав АЖ4.5 с добавками олова, висмута и свинца получали в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ (с добавлением олово, висмута и свинца марки «чистый»). В дальнейшем исследовали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 мас.%. Из этих сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм (в графитовой изложнице). Рабочим электродом служил торцевая часть образцов.

Электрохимические исследования алюминиевых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, с использованием программатора ПР-8 и самозаписью ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

При электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{св.кор.}$  – потенциал свободной коррозии, или стационарный) до значения потенциала при котором происходит резкое возрастание плотности тока  $-2$  А/м<sup>2</sup>. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала 1,4 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении, при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ( $E_{нп}$ ).

По ходу изменения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст}$  или  $E_{св.к.}$  – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;  $E_{рп}$  – потенциал репассивации;  $E_{по.}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;  $E_{по}^1$  – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;  $E_{кор}$  – потенциал коррозии;

$E_{нп}$  – потенциал начала пассивации;  $E_{пп}$  – потенциал полной пассивации;

$i_{кор}$  – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{\text{пас}}$  – ширина пассивной области, рассчитанная по формуле

$$\Delta E_{\text{пас}} = (E_{\text{пп}} - E_{\text{по}}^1);$$

$\Delta E_{\text{по}}$  – характеристика питтингостойкости, рассчитанная по формуле

$$\Delta E_{\text{по}} = (E_{\text{по}} - E_{\text{св.к.}}^1).$$

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

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k,$$

где  $k = 0.335$  г/А · час для алюминия.

Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом от времени, в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлены в таблице 10.

Как видно, легирование алюминиевого сплава АЖ4.5 оловом в различных соотношениях смещает его потенциал коррозии в отрицательную сторону. Потенциал коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, устанавливается значительно быстрее. Процесс пассивации для данных сплавов зависит от концентрации раствора NaCl. При увеличении концентрации NaCl потенциал свободной коррозии уменьшается, что связано, по-видимому, с влиянием хлорид-иона, которая способствует растворению пассивной пленки формирующейся на поверхности образцов. Следует отметить, что во всех случаях при погружении образцов в раствор, потенциал коррозии более отрицателен и спустя некоторое время смещается в положительную сторону и далее стабилизируется. Постоянство потенциала наблюдается у алюминиевого сплава АЖ4.5 через 50 минут после погружения, а для сплавов, содержащие олова через 30-40 мин.

В таблице 10 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ4,5, легированного оловом, в среде электролита NaCl. Видно, что скорость коррозии исходного сплава АЖ4.5, в 3.0%-ном растворе NaCl равна 8.04 г/м<sup>2</sup>·ч, при концентрации 0.3%-ном растворе NaCl равна 6.03 г/м<sup>2</sup>·ч и при концентрации 0.03%-ного NaCl равна 4.02 г/м<sup>2</sup>·ч. Увеличение концентрации олова постепенно уменьшает потенциалы  $E_{\text{кор}}$ ,  $E_{\text{по}}$  и  $E_{\text{реп}}$ .

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в среде электролита NaCl показывает, что легирование оловом уменьшает скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2.0 раза, в среде электролита NaCl различной концентрации.

**Таблица 10** – Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl,	Содержание олова, мас.	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э)	Скорость коррозии
-------------	------------------------	--	-------------------

мас. %	%	$-E_{\text{св. кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}}, \text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}, \text{г/м}^{-2} \cdot \text{час}$
0.03	-	0.482	0.890	0.480	0.640	0.012	4.02
	0.05	0.600	0.930	0.520	0.650	0.0115	3.85
	0.1	0.700	0.920	0.530	0.640	0.010	3.35
	0.5	0.700	0.912	0.520	0.642	0.009	3.01
	1.0	0.680	0.900	0.520	0.636	0.010	3.35
0.3	-	0.666	0.980	0.560	0.720	0.018	6.03
	0.05	0.740	0.972	0.620	0.760	0.017	5.69
	0.1	0.710	0.964	0.606	0.680	0.015	5.02
	0.5	0.710	0.970	0.600	0.650	0.0135	4.52
	1.0	0.700	0.960	0.600	0.640	0.0125	4.19
3	-	0.738	1.020	0.610	0.784	0.024	8.04
	0.05	0.770	0.998	0.740	0.810	0.018	6.03
	0.1	0.780	0.965	0.720	0.780	0.017	5.69
	0.5	0.855	0.950	0.610	0.760	0.016	5.36
	1.0	0.970	0.990	0.610	0.750	0.013	4.36

Таким образом, увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0.03% приводит к непрерывному растворению поверхностных пленок исследуемых образцов, вызванного действием хлорид-иона, и способствует увеличению скорости коррозии сплавов.

Обобщённые результаты исследования сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 11, 12. Потенциал свободной коррозии сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) с ростом концентрации олова, свинца и висмута изменяется в отрицательном направлении оси ординат (таблица 11). С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 уменьшается от -0.482 В, в среде 0.03 % NaCl до -0.738 В, в среде 3 %- ного NaCl.

Независимо от содержания легирующего компонента величины потенциала свободной коррозии при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту уменьшается. Значение потенциала питтингообразования алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом сдвигается в более отрицательном направлении оси ордината.

При переходе от алюминиевого сплавов АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом, в среде 3%-ного электролита NaCl потенциал свободной коррозии увеличивается, а к изменяется в отрицательном направлении оси ординат. Потенциал сплавам с висмутом уменьшается, таким же образом изменяется потенциал питтингообразования (таблица 11).

**Таблица 11** – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас. %	Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		-E <sub>св.корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>
0.03	-	0.482	0.480	0,482	0,480	0,482	0,480
	0.05	0.600	0.520	0,600	0,465	0,626	0,580
	0.1	0.700	0.530	0,590	0,460	0,610	0,540
	0.5	0.700	0.520	0,585	0,445	0,600	0,520
	1.0	0.680	0.520	0,585	0,440	0,590	0,520
0.3	-	0.666	0.560	0,666	0,560	0,666	0,560
	0.05	0.740	0.620	1,646	0,555	0,720	0,570
	0.1	0.710	0.606	0,620	0,540	0,680	0,560
	0.5	0.710	0.600	0,615	0,520	0,630	0,530
	1.0	0.700	0.600	0,610	0,520	0,630	0,522
3.0	-	0.738	0.610	0,738	0,610	0,738	0,610
	0.05	0.770	0.740	0,670	0,610	0,730	0,600
	0.1	0.780	0.720	0,646	0,610	0,730	0,580
	0.5	0.855	0.610	0,670	0,580	0,726	0,600
	1.0	0.970	0.610	0,670	0,560	0,750	0,660

С ростом концентрации хлорид-иона в электролите плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом увеличивается. Для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего элементом данная зависимость характерно. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом и висмутом. Для алюминиевого сплава АЖ4.5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 12).

**Таблица 12** – Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов систем АЖ4.5- Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Sn		сплавов со Pb		сплавов с Bi	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.012	4.02	0.012	4,02	0,012	4,02
	0.05	0.0115	3.85	0.010	3,35	0,009	3,02
	0.1	0.010	3.35	0.009	3,02	0,008	2,68
	0.5	0.009	3.01	0.008	2,61	0,0076	2,54
	1.0	0.010	3.35	0.007	2,35	0,0060	2,01
0.3	-	0.018	6.03	0.015	5,03	0,018	6,03
	0.05	0.017	5.69	0.012	4,02	0,014	4,69
	0.1	0.015	5.02	0.014	4,69	0,012	4,02
	0.5	0.0135	4.52	0.012	4,02	0,011	3,69

	1.0	0.0125	4.19	0.012	3,62	0,0105	3,52
3.0	-	0.024	8.04	0.024	8,04	0,024	8,04
	0.05	0.018	6.03	0.016	5,36	0,0155	5,19
	0.1	0.017	5.69	0.015	5,03	0,014	4,69
	0.5	0.016	5.36	0.014	4,69	0,013	4,35
	1.0	0.013	4.36	0.012	4,02	0,011	3,69

Положительное действие олова, свинца, висмута на анодные свойства алюминиевого сплава АЖ4.5 не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость легированного оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики ( $\alpha$  - Al+FeAl<sub>3</sub>), которая является основной фазой сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру эвтектики ( $\alpha$  - Al+FeAl<sub>3</sub>), изменяя величину кристаллов фазы FeAl<sub>3</sub> в эвтектике.

Таким образом, установлено, что легирование оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза, в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в отрицательном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

Потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается.

## ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза новых алюминиевых сплавов на основе систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) с целью проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств и высокотемпературного окисления, изучения температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций данного сплавов и разработке состава анодных материалов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, а при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величина теплоемкости незначительно растёт, к сплавам с висмутом уменьшается

3. Исследования термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом показали, что при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом с ростом температуры происходит повышение энтальпии, энтропии и снижении энергии Гиббса.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный алюминиевый сплав АЖ4.5, а минимальные – относятся к сплаву, легированного свинцом.

5. Рентгенофазовым методом показано, что продукты окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом состоят из оксидов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, FeO<sub>2</sub>, Pb Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> и Fe<sub>1.874</sub> Sn<sub>0.096</sub> O<sub>3</sub>.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде с различным концентрацией раствора хлорида натрия. Установлено, что легирование оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза, в среде электролита NaCl.

7. На основе проведенных исследований разработаны составы новых сплавов на основе алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, которые защищены пятью малыми патентами Республики Таджикистан.

8. Разработана установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ, которая защищена малым патентом Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20; G01K17/08 и внедрена в практике исследования Института химии им. В.И. Никитина, НАНТ, Центра исследования инновационных технологии при Национальной академии наук Таджикистана и Физико-технического института им. С. Умарова НАН Таджикистана.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

#### **Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации**

1. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом. / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // *Металлы*. -2020. -№ 1. -С. 21-29 (Scopus).

Ganiev, I.N. Temperature Dependence of the Specific Heat and the Changes in the Thermodynamic Functions of a Bismuth-Bearing AZh4.5 Alloy / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, **F.R. Odinaev**, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. No. 1. pp. 17-24.

2. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Известия вузов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С. 50-57 (Scopus).

Ganiev, I.N. Temperature Dependence of Heat Capacity and the Variation in Thermodynamic Function of the AZh 4.5 Alloy Doped with Tin / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2019. -Vol. 60. -No. 2. -pp. 139-145.

3. **Одинаев, Ф.Р.** Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ4.5 легированного висмутом / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). -2017. -№ 38. -С. 8-13.

4. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина АК8, модифицированного сурьмой, в среде электролита NaCl / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, **Ф.Р. Одинаев**, Н.Р. Нуров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2017. -Т. 60. -№ 3-4. -С. 178-184.

5. **Одинаев, Ф.Р.** Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Д.С. Кучакшоев, А.А. Акобилов, И.Н. Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2015. -Т. 58. -№ 9. -С. 835-840.

6. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, К. Кабутов, К. Ботуров // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. -№ 4 (26). -С. 12-17.

7. **Одинаев, Ф.Р.** Потенциодинамическое исследования слава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // «Обработка сплошных и слоистых материалов» Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, -2016. -№2. -С. 64-68.

### Изобретения по теме диссертации

8. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 983, МПК С22С 11/08. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов / **Ф.Р. Одинаев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Б.Б. Эшов, К. Кабутов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева / №1801244; заявл.11.10.201; опубл. 18.03.2019.

9. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20;G01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ / **Ф.Р. Одинаев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, И.М. Ганиева, Н.Ф. Ибрахимов, К. Кабутов, А.Г. Сафаров, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш. Зокиров / №1701106; заявл.20.04.2017; опубл. 19.02.2018.

10. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 840, МПК С22С1/02. Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов / **Ф.Р. Одинаев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, А.Г.Сафаров, К. Кабутов, Х.Х. Муминов, И.Т. Амонов, С. Раджабалиев / №1601078; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

11. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 839, МПК С22С21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **Ф.Р.Одинаев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, К. Кабутов, Х. Муминов, У.Ш. Якубов / №1601077; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

12. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 782, МПК С22С21/00. Сплав на основе алюминия с железом / **Ф.Р. Одинаев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, К.Г. Якинов, Д.С. Кучакшоев, К. Кабутов, М.М. Сангов / №16010112; заявл.22.02.2016; опубл. 29.07.2016.

#### **Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:**

13. Ганиев, И.Н. Теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания свинца и температуры / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, К. Кабутов // Мат. Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». ТГУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-57.

14. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого – железового сплава АЖ4.5 со свинцом, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, К. Кабутов // Мат. XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», Институт химии им. В.И. Никитина. -2019. -С. 216-218.

15. Ганиев, И.Н. Влиянии добавок свинца на кинетику окисления алюминиево-железового 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. «Металлургия– 2019», СибГИУ. -2019. -С. 245-250.

16. Сафаров, А.Г. Полиномы температурной зависимости термодинамических функции сплава АЖ4.5, легированного висмутом / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, **Ф.Р. Одинаев**, Н.Ф. Ибрагимов, К. Кабутов // Мат. Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященная 70-летию академика Илолова М. Институт математики АН РТ. -2018. -С. 184-188.

17. Ганиев, И.Н. Влиянии добавок олова на изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Мат. VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика». 2018. -С. 28-32.

18. **Одинаев, Ф.Р.** Коррозионные характеристики силумина с добавкой сурьмы в среде NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, К. Ботуров, И.Н. Ганиев // Мат. V Международной конференции «Современные проблемы физики, посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан. -2017. -С. 54-56.

19. **Одинаев, Ф.Р.** Влияние висмута на анодные характеристики сплава АЖ4.5 / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Т. Норова // Мат. XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан. -2016. -С. 180-184.

20. Сафаров, А.Г. Влияние висмута на коррозионной потенциал сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl, различной концентрации / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Нуров, **Ф.Р. Одинаев**, М.Дж. Асоев // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледжа ТТУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-54.

21. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана. -2018. -С. 181-184.

22. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **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 «Государственной программы экологии в Республики Таджикистан на 2009-2019 годы», РТСУ. -2018. -С. 50-54.

23. **Одинаев, Ф.Р.** Исследование анодного поведения сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистан», Бустон. -2017. -С. 97-99.

24. **Одинаев, Ф.Р.** Влияние висмута на температурную зависимость теплоёмкости сплава АЖ4.5. / Ф.Р. Одинаев // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе. -2017. -С. 131-134

25. **Одинаев, Ф.Р.** Стационарные потенциалы сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан»

посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., профессор, академика Вахобова А.В. -2016. -С. 68-71.

26. Сафаров, А.Г. Потенциодинамическое исследования сплава АЖ4.5, легированного оловом / А.Г. Сафаров, **Ф.Р. Одинаев**, Д.С. Кучакшоев, А.А. Ақобиров, И.Н. Ганиев // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», Горно-металлургический институт Таджикистана. -2016. -С. 65-67.