

На правах рукописи

РАДЖАБАЛИЕВ САФОМУДИН САЙДАЛИЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Al+2,18\%Fe$,
ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

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

Душанбе – 2017

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» ТТУ им. академика М.С. Осими и в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель:	Ганиев Изатулло Наврузович – доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор Амонзода Илхом Темур - кандидат технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	1. Абулхаев Владимир Джалолович – доктор химических наук, профессор, зам. директора по науке и образованию Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан 2. Гафарова Абдулазиза Абдуллофизовича -доктора технических наук, и.о. профессор кафедры «Машины и аппараты пищевых производств», начальник управления научно-исследовательских работ Технологический университет Таджикистана.
Ведущая организация:	Государственного научно учреждения, Центр исследования инновационных технологии при Академии наук Республики Таджикистан.

Защита состоится 15 февраля 2018 года в ____ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-009 при Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими по адресу: 734063 , г.Душанбе, ул. академик Раджабовых 10

E-mail: www.ttu.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими

Автореферат разослан «__» ____ 2018 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,

Кандидат технических наук



Убайдуллоев А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Последние 50-60 лет алюминиевые сплавы заняли значительную позицию в качестве конструкционных материалов, взамен стальных конструкций. В результате подробного исследования диаграмм состояния металлических систем на основе алюминия были разработаны новые легкие сплавы с конструктивными характеристиками, эквивалентные или превосходящие стальные. К таким системам относятся сплавы алюминия с добавками магния, цинка, лития, меди и других элементов.

В настоящее время в алюминиевом производстве развитие научно-технического процесса происходит в условиях жесткой конкурентной борьбы на мировом рынке. При этом основным требованием является неуклонное повышение эффективности конечной продукции. В условиях действующего кризиса в металлургии главным направлением развития алюминиевой отрасли определяется тенденция увеличения в общей структуре производства металла (продукции) высокого уровня качества. Самым востребованным продуктом на мировом рынке потребления алюминия, из которого получают изделия в виде слитков, проката, профилей, упаковочных материалов, которые в конечном итоге удовлетворяют требования конечного потребителя.

Главным препятствием к широкому использованию алюминия и алюминиевых сплавов в различных отраслях производства является повышенное содержание таких примесей, как железо и кремний в нем. Образованные примесями железа и кремния фазы с алюминием в конечном итоге определяют внутренние дефекты в виде структурной неоднородности, которые отрицательно влияют на качество получаемой из них продукции.

Конструкционные материалы на основе сплавов системы Al – Fe интересны тем, что вторичный алюминий концентрации железа может значительно превосходить регламентированный для первичного алюминия. Это обстоятельство приводит к снижению коррозионной стойкости и пластичности алюминия. Затратным является удаление железа из алюминия. Взамен этих дорогостоящих и трудозатратных процессов перспективным является разработка сплавов на основе данной системы.

Изучением некоторых свойств сплавов системы Al – Fe установлено, что при повышении концентрации железа вязкость и предел ползучести и электросопротивление сплавов растет, а значение теплопроводности и предел усталости уменьшаются.

Также известно использование сплавов алюминия, содержащих железо и редкоземельные элементы в качестве носителей электрического заряда, при производстве авиационных и автомобильных двигателей, кабелей, стержней, шин и других изделий в электропромышленности.

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 сплава Al+2,18%Fe с оловом, свинцом, висмутом и использование их при разработке состава новых композиций сплавов для нужд промышленности.

Задача исследования. Изучение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом.

Изучение кинетики окисления тройных сплавов Al+2,18%Fe – Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления.

Экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение сплава Al+2,18 % Fe в нейтральной среде электролита NaCl.

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

Научная новизна исследований. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава Al+2,18 % Fe с оловом, свинцом и висмутом в зависимости от температуры и количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются. С увеличением концентрации легирующего компонента значения теплоемкости и термодинамических функций уменьшаются. При переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом теплоемкость, энтальпия и энтропия уменьшаются, к сплавам с висмутом - растут.

Показано, что с ростом температуры скорость окисления сплавов систем Al+2,18 % Fe – Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии увеличивается. Легирование оловом и висмутом до 0,05 мас.% увеличивает устойчивость исходного сплава Al+2,18%Fe к окислению, а добавки свинца снижают его. Соответственно кажущаяся энергия активации при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом - уменьшается, далее к сплавом с висмутом – растет. Константа скорости окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м². с⁻¹. Установлено, что окисление сплавов систем Al+2,18%Fe - Sn (Pb, Bi), подчиняется гиперболическому закону.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки легирующих компонентов до 0,05 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава Al+2,18 % Fe на 30-40%. При этом отмечается сдвиг потенциала коррозии исходного сплава в положительную область, а потенциалы питтингообразования и репассивации – в отрицательном направлении оси ординат. При переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с висмутом его уменьшение (для сплавов с 0,05 мас.% добавки).

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающиеся наименьшей

окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок (Sn, Pb, Bi) для повышения коррозионной стойкости исходного сплава Al+2,18%Fe.

В целом, на основе проведенных исследований отдельные составы сплавов Al+2,18%Fe с оловом, свинцом и висмутом защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служили сплавы алюминия с железом эвтектического состава Al+2,18%Fe (мас.%), металлического олова, свинца, висмута технической чистоты. Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, металлографическим, ИК-спектроскопическим, потенциостатическим методами. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel и SigmaPlot.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом.

- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2,18%Fe с оловом, свинцом, висмутом, а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

- Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии сплавов систем Al+2,18%Fe - Sn (Pb, Bi) от концентрации легирующего компонента в среде электролита 3% -ного 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 конструкции.

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: Республиканской научно-практической - конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвященной 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. (Душанбе, 2011); Республиканской научно-технической – конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», посвящённой 20-летию независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико–технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экологии» (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Проблемы

аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (Душанбе, 2013); Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве» (Душанбе, 2013); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату» (Российская Федерация, 2016); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова А.В. (Душанбе, 2016)

Публикации. По результатам исследований опубликовано 18 научных работ, из них 5 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 139 страницах компьютерного набора, включает 77 рисунков, 66 таблиц, 72 библиографических наименования.

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

В первой главе описано структурообразование сплавов алюминия с железом, свинцом и висмутом, теплофизические свойства алюминия, железа, олова, свинца и висмута, особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом в различных средах. На основе выполненного обзора можно отметить, что теплофизические свойства алюминия, железа, олова, свинца и висмута хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о физических свойствах сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплава $Al+2,18\%Fe$ 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 изменении термодинамических функций сплава $Al+2,18\%Fe$, легированного оловом, свинцом и висмутом.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплава $Al+2,18\%Fe$, легированного оловом, свинцом и висмутом.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl .

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА Al+2.18%Fe, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

В литературе имеются сведения о теплоемкости чистого алюминия и железа. Сообщается, что теплоемкость алюминия имеет обычную для простых металлов зависимость. Пересекая в области Θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоемкость алюминия несколько сильнее, чем у предыдущей подгруппы, растет при приближении температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C_p^*/3R = 1,23$. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия $\gamma_e = 1,35$ мДж/моль·К². Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e = 3,13$ мДж/моль·К². Данные о коэффициентах теплоотдачи и термодинамических функциях сплава Al+2.18%Fe со свинцом, оловом и висмутом нами в литературе не обнаружены.

Поскольку монотонные изменения температуры объекта в режиме «нагрева» крайне сложны из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения» образца.

В данной работе измерение теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения» производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон измерения - до 800 К. Погрешность измерения по данной методике не превышает 6%.

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона - Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих

образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты δQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где C_p^0 —удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты δQ_s , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau \quad (2)$$

Коэффициент теплоотдачи α при перепаде температуры на 1К измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площадке поверхности, через которую протекает α -количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Тепловой поток зависит от вида теплоносителя и его температуры; температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания; геометрии тела. Поэтому α - функция процесса теплоотдачи – величина расчётная, а не табличная, и определяется экспериментально.

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

$$C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau. \quad (3)$$

Выражение (3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (4)$$

Полагая, что C_p , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры и при одинаковой температуре окружающей среды, напишем соотношение (4) для двух образцов:

$$C_{p1}^0 m_1 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p2}^0 m_2 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (5)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталон и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплоотдачи предполагают равными $\alpha_1 = \alpha_2$):

$$C_{p1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (6)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ образцов и удельную теплоемкость C_{p1} , можно вычислить теплоёмкость другого вещества C_{p2} : Обычно при использовании формулы (7) допускается, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

$$C_{p2}^0 = \frac{C_{p1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2} . \quad (7)$$

Для оправданности такого допущения авторами экспериментально были установлены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные значения теплоемкости хорошо согласуются с литературными данными.

В рамках данной работы исследовано влияние олова, свинца и висмута на теплоемкость и термодинамические функции сплава Al+2.18%Fe. Для синтеза сплавов использовали металлы следующей марки : алюминий - марки А995 (ГОСТ 11069-2001), железо- ч.д.а., олово – металлической чистотой 99.5 % (ГОСТ 860—75), свинец - марки СЗС 99.5 % (ГОСТ 3778-98), висмут – марки ВиОО (ГОСТ10928-90).

Синтез сплавов осуществлен в лабораторных шахтных печах сопротивления марки СШОЛ при температурах 750-850⁰С с использованием лигатуры алюминий-железо (2.18% Fe). Из синтезированных сплавов с использованием графитовых изложниц отливали образцы длиной 30 и диаметром 16 мм.

Температурную зависимость теплоемкости сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 298,15-800К.

На рис.1 представлены экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, которые описываются уравнением.

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (8)$$

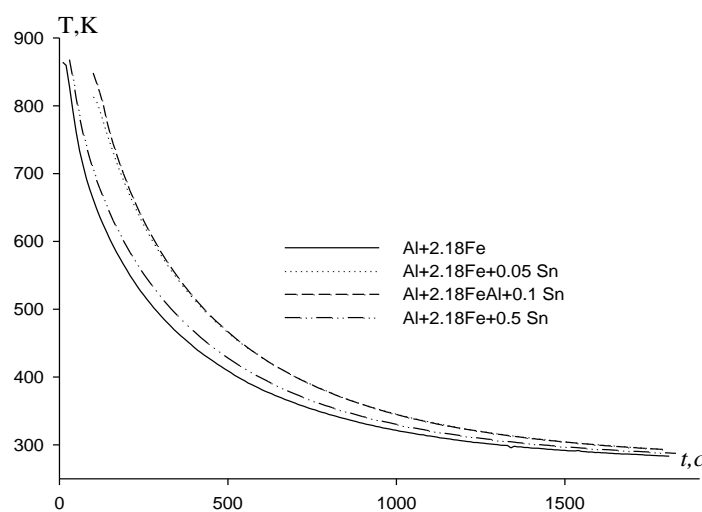


Рис. 1- Зависимость температуры образцов от времени охлаждения (τ) сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом.

Проводя дифференцирование уравнения (8) по τ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом вида :

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right)e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right)e^{-\tau/\tau_2} \quad (9)$$

По данному дифференцированному уравнению были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов, которые графически приведены на рисунке 2. В таблице 1 для исследованных сплавов представлены результаты экспериментальных значений коэффициентов $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$ из уравнения (9). Результаты эксперимента обработаны по программе MS Excel, графики построены с помощью программы SigmaPlot. При этих значениях коэффициент корреляции составлял не менее 0,998.

Таблица 1. Значения коэффициентов $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$ уравнения (9) сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом

Содержание Sn в сплаве Al+2.18Fe, мас. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
0.0	232.60	77.52	406.75	448.85	3.00	0.91	276.60
0.05	452.40	302.77	147.20	1125.51	1.49	0.13	261.04
0.1	333.99	222.33	282.02	645.49	1.50	0.44	272.98
0.5	243.37	137.28	387.54	645.49	1.77	0.60	277.10

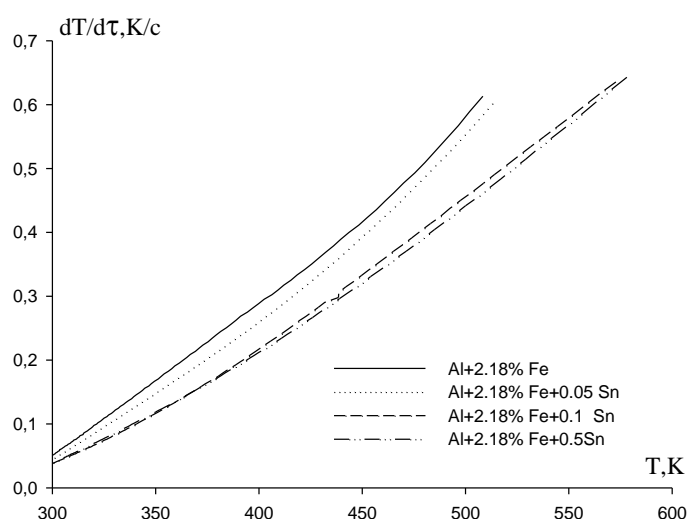


Рис. 2. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом

Для вычисления удельной теплоемкости сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, использованы значения $\alpha (T)$ для сплава Al+2.18%Fe по уравнению:

$$|\alpha(T)| = -12.5597 + 0.0605T - 7.6352 \cdot 10^{-5}T^2 + 9.4713 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (10)$$

Обработывая полученные экспериментальные и имеющиеся литературные данные по теплоемкости чистого алюминия, железа, олова, а также сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом [5], с применением программы SigmaPlot, и уравнения (9), получены нижеследующие уравнения зависимости удельной теплоемкости от температуры для сплава Al+2.18%Fe и сплавов, легированных оловом, (в скобках представлены соответствующие им коэффициенты корреляции):

$$\left. \begin{aligned} C_p^{Al+2.18Fe} &= 713.7521 + 0.7927T - 8.65 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.36 \cdot 10^{-7}T^3, (R=1,0000) \\ C_p^{Sn} &= 141.0839 + 0.5869T - 1.3885 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.3923 \cdot 10^{-6}T^3. (R=1,0000) \end{aligned} \right\} (11)$$

По экспериментально полученным значениям скорости охлаждения и по рассчитанным результатам теплоемкости легированного оловом сплавов провели расчет температурной зависимости коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$). Результаты расчёта представлены на рисунке 3.

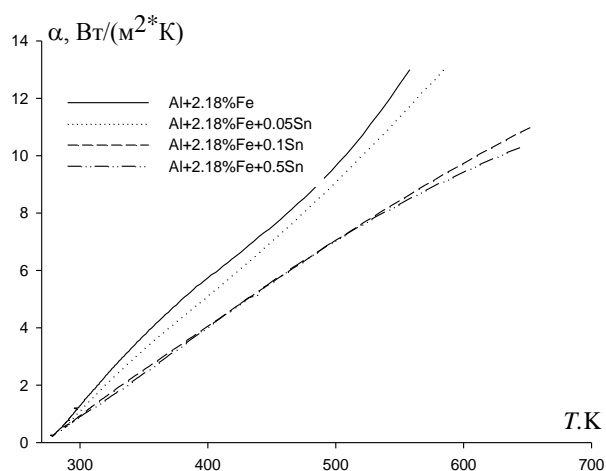


Рисунок. 3. Зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, от температуры.

Применяя уравнение (10) и используя значения коэффициента теплоотдачи, рассчитаем удельную теплоемкость легированных оловом сплавов по моделям:

$$\left. \begin{aligned} 0.05\% \quad C_p^0 &= 713.4421 + 0.7924T - 6.455 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.3564 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.1\% \quad C_p^0 &= 713.1321 + 0.792T - 8.6411 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.3427 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.5\% \quad C_p^0 &= 710.6523 + 0.7892T - 8.6054 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.3235 \cdot 10^{-7}T^3. \end{aligned} \right\} (12)$$

Рассчитанные значения удельной теплоемкости для сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, через 100 К приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Изменение удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) в зависимости от температуры сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом.

Содержание Sn в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Т, К					
	298,15	400	500	600	700	800
0.0	890.70	932.90	973.05	1014.99	1062.52	1119.46
0.05	890.51	932.76	972.96	1014.94	1062.52	1119.50
0.1	890.11	932.33	972.51	1014.47	1062.02	1118.96
0.5	887.04	929.12	969.16	1010.97	1058.32	1115.03

При вычислении температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были применены интегралы от удельной теплоемкости:

$$\left. \begin{aligned} H^0(T) - H^0(298.15K) &= + \int_{298.15K}^T C_p^0(T) dT; \quad S^0(T) - S(298.15K) = \int_{298.15K}^T \frac{C_p^0}{T} dT \\ [G^0(T) - G(298.15K)] &= [H^0(T) - H(298.15K)] - [S^0(T) - S(298.15K)]. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Используя уравнение (13) получены следующие зависимости для изменения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.05\% \quad H^0(T) - H^0(298.15K) &= -243485 + (713.4421T) + (0.3962T^2) - \\ &- (2.15 \cdot 10^{-4}T^3) + (1.58 \cdot 10^{-7}T^4); \\ 0.1\% \quad H^0(T) - H^0(298.15K) &= -241441.1367 + (713.1321T) + (0.396T^2) - \\ &- (2.88 \cdot 10^{-4}T^3) + (1.58 \cdot 10^{-7}T^4); \\ 0.5\% \quad H^0(T) - H^0(T_0) &= -240605.0798 + (710.6523T) + (0.3946T^2) - \\ &- (2.884 \cdot 10^{-4}T^3) + (1.58 \cdot 10^{-9}T^4); \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Результаты расчёта изменения энтальпии сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, через 100 К представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом

Содержание Sn в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	1.6474	92.8814	188.2071	287.6117	391.464	500.5145
0.05	1.6800	95.5682	195.2857	301.2487	414.2529	535.4731
0.1	1.6422	92.7845	187.99	287.2669	390.9431	499.7653
0.5	1.5976	92.3790	187.1961	286.0247	389.2201	497.5168

Используя уравнение (13), получены следующие зависимости изменения температурных зависимостей энтропии для сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом (масс.%),:

$$\left. \begin{aligned} 0.05\% : S^0(T) - S^0(298.15K) &= -4278.085 + (713.421 \ln T) + (0.7924T) - \\ &- (3.222 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.118 \cdot 10^{-7} T^3); \\ 0.1\% : S^0(T) - S^0(298.15K) &= -4266.471 + (713.1321 \ln T) + (0.792T) - \\ &- (4.32 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.114 \cdot 10^{-7} T^3); \\ 0.5\% : S^0(T) - S^0(298.15K) &= -4251.649 + (710.6523 \ln T) + (0.7892T) - \\ &- (4.327 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.107 \cdot 10^{-9} T^3); \end{aligned} \right\} (15)$$

Результаты расчета изменения энтропии для сплава Al+2.18%Fe с оловом по уравнениям (15) приведены на рисунке 4.

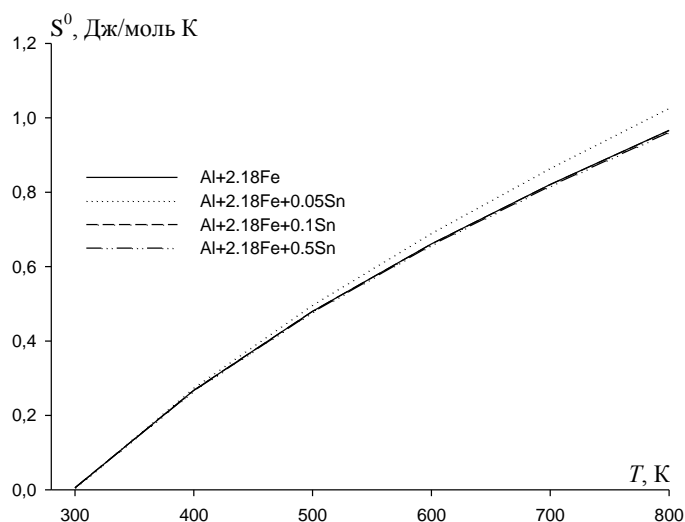


Рисунок 4 Температурная зависимость изменения энтропии для сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом.

Используя уравнение (13), получены нижеследующие модели изменений энергии Гиббса в зависимости от температуры сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.05\% : G^0(T) - G^0(298.15K) &= (-243485 + (4991.5271 \cdot T) - (0.3962 \cdot T^2) + \\ &+ (1.075 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-3}) - (5.29 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (713.4421T(\ln T - 1))); \\ 0.1\% : G^0(T) - G^0(298.15K) &= (-241441.1367 + (4979.6031 \cdot T) - (0.396 \cdot T^2) + \\ &+ (1.44 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-3}) - (5.2855 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (713.1321T(\ln T - 1))); \\ 0.5\% : G^0(T) - G^0(298.15K) &= (-240605.0798 + (4961.8172 \cdot T) - (0.394 \cdot T^2) + \\ &+ (1.434 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-3}) - (5.26 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (710.6523T(\ln T - 1))). \end{aligned} \right\} (15)$$

В таблице 4 представлены данные температурной зависимости изменений энергии Гиббса через 100 К для сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом.

Таблица 4.

Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/моль·К) для легированного оловом сплава Al+2.18%Fe

Содержание олова в сплаве Al+2.18%Fe, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	-0.00524	-14.194	-51.9154	-109.215	-183.509	-273.039
0.05	-0.00642	-14.5656	-53.5217	-113.14	-191.054	-285.726
0.1	-0.00544	-14.1793	-51.8613	-109.099	-183.307	-272.729
0.5	0.09602	-14.2264	-51.7717	-108.793	-182.714	-271.783

Проведенные исследования показали, что с увеличением количества олова в сплаве Al+2.18%Fe, его теплоемкость уменьшается, а с ростом температуры увеличиваются удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия, а энергия Гиббса уменьшается.

Аналогичным образом были исследованы теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Al+2.18%Fe со свинцом и висмутом. Как следует из таблиц 5, 6 с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия тройных сплавов увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается. Однако при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом, с ростом числа электронных оболочек, и соответственно, количества электронов в атоме, величина теплоемкости от сплавов с оловом к сплавам со свинцом уменьшается, далее к сплавам с висмутом растет (таблица 5).

Таблица 5

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава Al+2.18%Fe, легированного Sn (Pb, Bi)

Состав сплавов, мас.%	Теплоемкость Т,К					
	300	400	500	600	700	800
Al+2.18Fe	890.70	932.89	973.05	1014.98	1062.52	1119.46
Al+2.18Fe+0.5Sn	887.04	929.12	969.16	1010.97	1058.32	1115.03
Al+2.18Fe+0.5Pb	809.20	874.59	896.06	940.63	995.32	1067.15
Al+2.18Fe+0.5Bi	887.01	929.11	969.16	1010.95	1058.29	1114.98

Зависимость энтальпии (кДж/моль), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (кДж/моль·К) от температуры для сплавов систем Al+Fe+Sn (Pb, Bi)

Состав сплавов, мас. %	Энтальпия T, K					
	300	400	500	600	700	800
Al+2.18Fe	1.6474	92.8814	188.2071	287.6117	391.464	500.5145
Al+2.18Fe+0.5Sn	1.6800	95.5682	195.2857	301.2487	414.2529	535.4731
Al+2.18Fe+0.5Pb	2.5583	85.8099	173.3462	265.126	361.8104	464.7624
Al+2.18Fe+0.5Bi	1.6402	92.4801	187.3955	286.3709	389.7712	498.3416
Энтропия						
Al+2.18Fe	0.0053	0.2674	0.4798	0.6693	0.8208	0.9663
Al+2.18Fe+0.5Sn	0.0055	0.2753	0.4976	0.6908	0.8650	1.0270
Al+2.18Fe+0.5Pb	0.0050	0.2442	0.4394	0.6066	0.7555	0.8929
Al+2.18Fe+0.5Bi	0.0055	0.2665	0.4782	0.6585	0.8178	0.9627
Энергия Гиббса						
Al+2.18Fe	-0.0052	-14.1940	-51.9154	-109.215	-183.509	-273.039
Al+2.18Fe+0.5Sn	-0.0064	-14.5656	-53.5217	-113.140	-191.054	-285.726
Al+2.18Fe+0.5Pb	-1,0574	-11,8662	-46,3288	-98,8105	-167,034	-249,524
Al+2.18Fe+0.5Bi	-0,0051	-14,1299	-51,6830	-108,726	-182,685	-271,807

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

3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Al+2.18%Fe, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

В последние годы интерес к созданию и внедрению принципиально новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механическими и демпфирующими свойствами по сравнению с традиционными материалами возрастает. Поэтому разработка и исследование новых алюминиевых сплавов с различными легирующими компонентами, устойчивых к агрессивным средам и способных к рассеиванию энергии колебаний, являются весьма актуальными.

Кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe, в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления типа СШОЛ. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Для исследования влияния олова на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe, были синтезированы серии сплавов с содержанием олова от 0.005 до 0.5 мас.%. Результаты приведены на рисунках 5,6 и в таблице 7.

Кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe в твёрдом состоянии исследовали при температурах 673К, 773К и 873К (рисунок 5). Параболический характер кинетических кривых свидетельствует, что процесс взаимодействия сплава с газовой фазой лимитируется диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры для исходного сплава изменяется от $3.6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 673К до $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температуре 873К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 56.0 кДж/моль.

Окисление сплава Al+2.18%Fe, модифицированного 0.005 мас.% оловом, изучали при температурах 673К; 773К и 873К. Процесс окисления характеризуется высокими скоростями формирования оксидных пленок, который завершается к 15-20 минутам от начала окисления и заканчивается к 30-35 минутам. При высоких температурах формирование защитных оксидных пленок идет быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес при окислении равняется 0.98 кг/м^2 при 623 К и 1.32 кг/м^2 при 873К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 57.3 кДж/моль (таблице 7).

Окисление сплава Al+2.18% Fe, содержащего 0.05 мас.% олова, показывает, что небольшие его добавки способствуют некоторому уменьшению истинной скорости окисления и соответственно, увеличению кажущейся энергии активации окисления до 59.8 кДж/моль. С увеличением температуры от 673 К до 873 К, скорость окисления увеличивается от $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $4.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Таблица 7

Влияние олова на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2.18%Fe.

Содержание олова в сплаве Al+2.18%Fe, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	3.6	56.0
	773	4.1	
	873	4.8	
0.005	673	4.4	57.3
	773	5.37	
	873	5.98	
0.05	673	3.75	59.8
	773	4.08	
	873	4.42	
0.1	673	3.44	61.0
	773	3.56	
	873	4.25	
0.5	673	3.33	63.1
	773	3.66	
	873	3.95	

Кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe, содержащего 0.1 мас.% олова, исследовали при температурах 673 К, 773 К, 873 К (рисунок 5 б). Таким образом, первоначально окисление происходило по линейному закону с образованием несплошной плёнки, далее по мере образования плотного оксида процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями. Истинная скорость окисления изменяется от $3.44 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 673 К, до $4.25 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 873 К, кажущаяся энергия активации окисления исследуемого сплава составляет 61.0 кДж/моль.

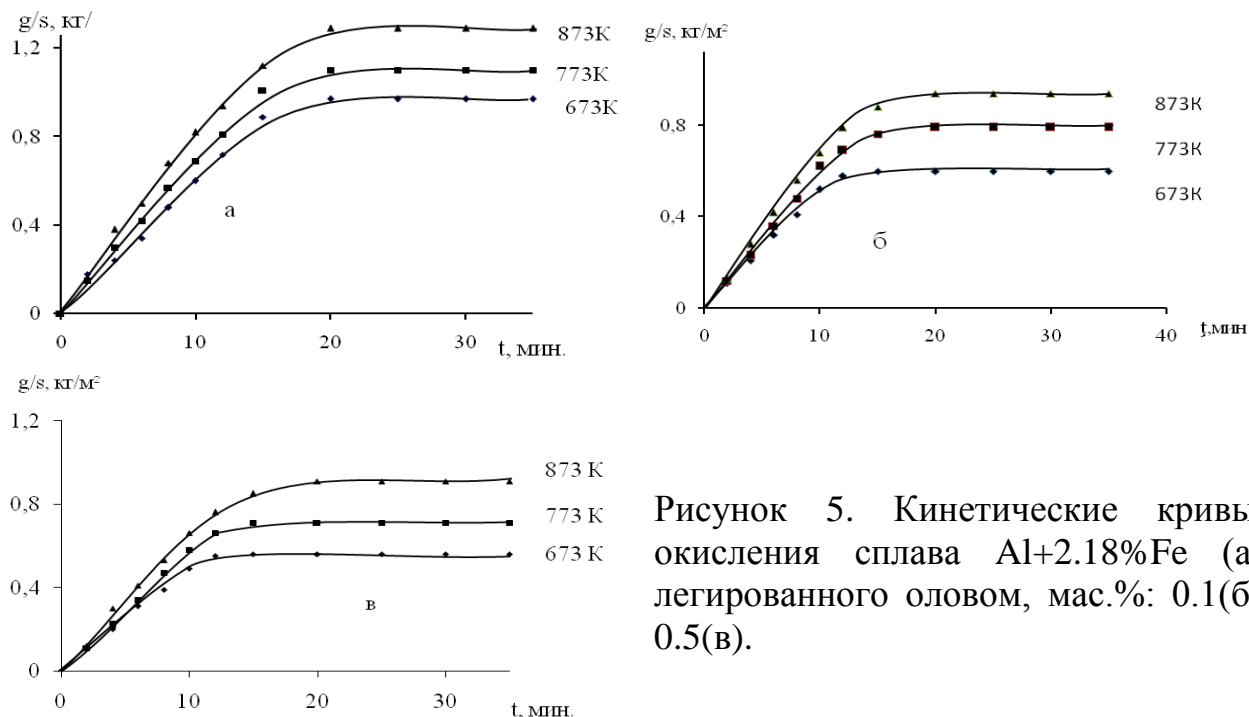


Рисунок 5. Кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe (а), легированного оловом, мас. %: 0.1(б); 0.5(в).

Окисление сплава, содержащего 0.5 мас.% олова, изучали при температурах 673 К 773К и 873 К (рисунок 5 в). Как и следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Наибольшее значение привести, равное 0.93 кг/м², достигается при температуре 873 К, а наименьшее – 0.6 кг/м² при 773 К. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону с энергий активации 63.1 кДж/моль (таблице 7) .

На рисунке 6. изображена логарифмическая зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава Al+2.18%Fe, содержащего 0.005; 0.05; 0.1; 0.5 мас.% олова, которая имеет прямолинейный характер и демонстрирует уменьшение скорости окисления сплава Al+2.18%Fe, с ростом содержания легирующего компонента.

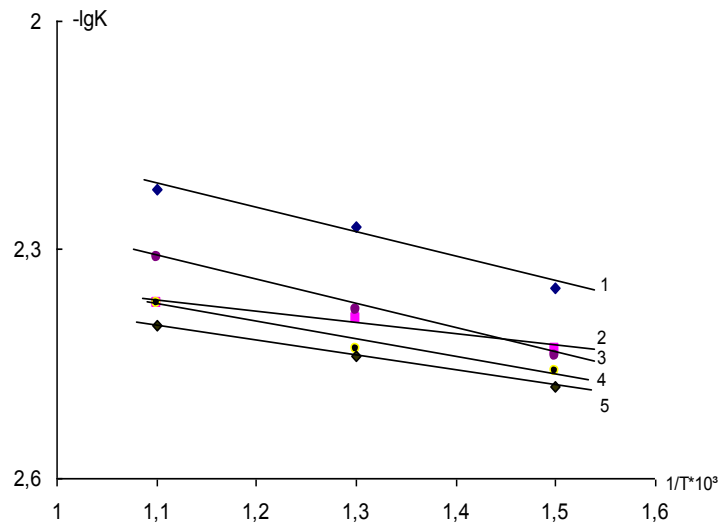


Рисунок 6. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава $Al+2,18\%Fe$ (1), легированного оловом, мас. %: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5).

Изохроны окисления сплавов, легированных оловом, представлены на рисунке 7. Видно, что с увеличением концентрации олова скорость окисления несколько уменьшается, как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 823К, о чем также свидетельствует увеличение кажущейся энергии активации с ростом концентрации олова.

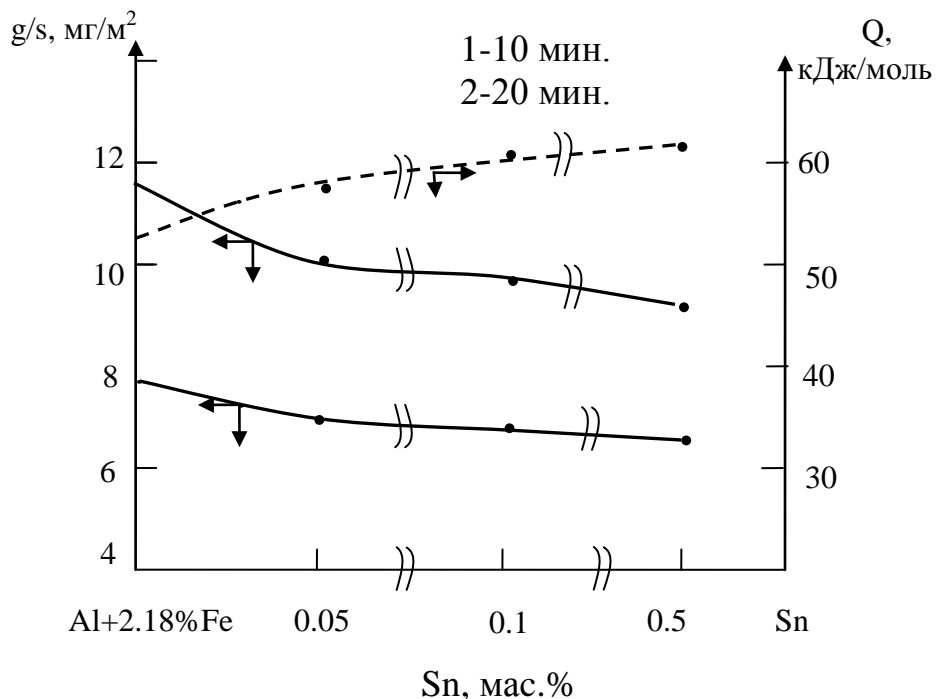


Рисунок 7. Изохроны окисления сплава $Al+2,18\%Fe$, легированного оловом при $T=823\text{ K}$

Исследование продуктов окисления твердых сплавов проводилось методом инфракрасной спектроскопии. В качестве примера на рисунке 8

приведена спектрограмма продуктов окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что при окислении сплавов образуются как простые, так и оксиды шпинельного состава

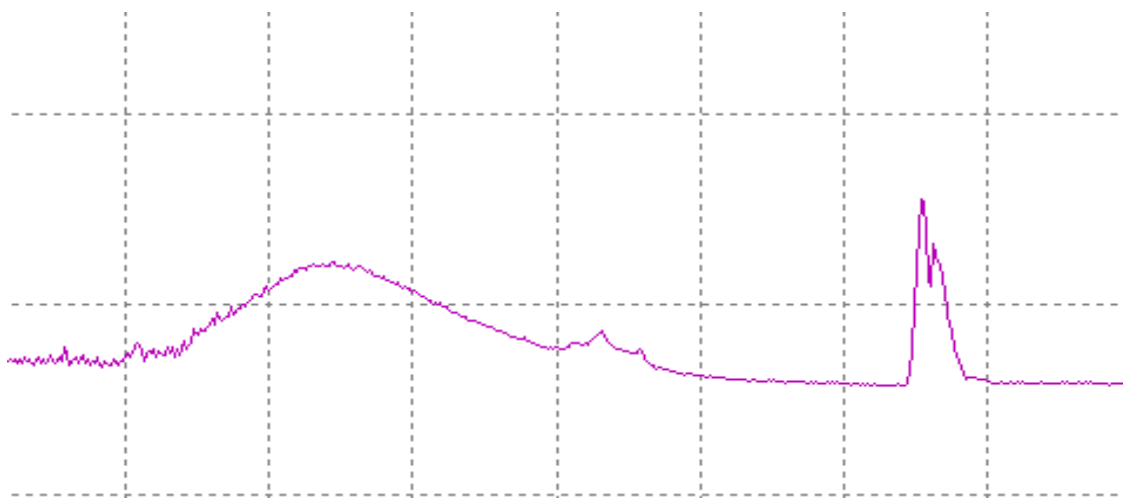


Рисунок 8. ИК-спектры продуктов окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом.

В ИК-спектрах продуктов окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, частоты поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685, 790, см^{-1} относятся к связям Al-O. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих минимальное количество (0.01-0.05 мас.%) олова. Частоты при 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495см^{-1} , по-видимому, относятся к оксидам шпинельного состава с участием оксида олова.

В целом, если проследить зависимость скорости окисления сплава Al+2.18%Fe от содержания олова, при постоянной температуре, то можно отметить его уменьшение и соответственно, небольшой рост величины кажущейся энергии активации окисления легированных сплавов.

Аналогичным образом была исследована кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe со свинцом и висмутом. В таблице 8 представлены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом различной концентрации. Среди легированных сплавов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с оловом и висмутом.

Таблица 8

Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления сплава Al+2.18% Fe легированного Sn, Pb и Bi в твердом состоянии

Содержание Sn, Pb и Bi, мас.%	0,0	0,005	0,05	0,1	0,5
Система					
Al+2.18% Fe + Sn	56.0	57.3	59.8	61.0	63.1
Al+2.18% Fe + Pb	56.0	31.8	38.2	47.8	54.3
Al+2.18% Fe + Bi	56.0	61.4	74.8	46.4	38.2

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплава Al+2.18% Fe, 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⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы Al+2.18%Fe с висмутом, а максимальные – относятся к сплавам, легированным свинцом.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА Al+2,18%Fe, С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ, В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

В данном разделе представлены результаты исследования анодного поведения сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом в среде электролита 3%-ного NaCl. Выбор исходного сплава Al+2.18%Fe, объясняется тем, что данный состав является эвтектическим и структура его в основном, состоит из включения эвтектики α -Al- Al₃Fe. Сплав эвтектического состава обладает рядом преимуществ, главным из которых является минимальное значение интервала кристаллизации и соответственно, усадочных характеристик. Полученные в данной работе результаты послужат научной основой для синтеза новых анодных сплавов для протекторной защиты стальных конструкций.

Исследование анодных свойств сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и самописца ЛКД-4-002 в среде электролита NaCl марки ч.д.а.. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным-платиновый. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ·с⁻¹. По ходу прохождения 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; E¹_{по} – потенциал питтингообразования после катодной поляризации; E_{кор} – потенциал коррозии; i_{кор.} – ток коррозии. Расчет тока коррозии, как основная электрохимическая характеристика процесса коррозии, проводился по катодной кривой с учетом тафеловской константы равной v_к = 0,12В. Скорость коррозии (K) определяли по току коррозии (i_{кор.}) по формуле:

$$K=i_{кор.} \cdot k, \quad (16)$$

где: k=0.335 г/А·ч для алюминия

Результаты коррозионно-электрохимического исследования сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, представлены в табл. 9, 10 и на рис.9, 10

При изучении анодного поведения данных сплавов была исследована зависимость электродных потенциалов от времени в течение часа выдержки в электролите. Результаты показали, что легирование сплава Al+2.18%Fe с оловом смещает электродный потенциал в отрицательную область (табл.9 и рис.10).

При погружении образцов сплавов в среду раствора электролита потенциал свободной коррозии в начальных периодах характеризуется отрицательными значениями. В интервале 5-15 минут сдвигается в положительную сторону. После часовой выдержки стационарный потенциал

приобретает постоянное значение, обусловленное образованием защитного слоя на поверхности.

Электрохимические показатели сплава Al+2.18Fe, содержащего дополнительно олово, снятые при скорости развертки потенциала 2 мВ/с представлены в таблице 9.

Таблица 9

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (- Есв.кор, В) сплава Al+2.18%Fe, от времени и содержания олова. (среда NaCl)

Время выдержки, мин	Содержание олова, мас. %				
	0.0	0.005	0.05	0.1	0.5
0	1.085	1.090	1.170	1.190	1.210
1/8	1.050	1.070	1.132	1.152	1.190
1/4	0.990	1.060	1.124	1.133	1.175
1/2	0.920	1.055	1.110	1.096	1.066
1	0.888	1.060	1.098	1.090	1.045
2	0.819	1.064	1.083	1.080	1.030
3	0.807	1.070	1.070	1.065	1.032
4	0.790	1.075	1.052	1.045	1.016
5	0.787	1.086	1.030	1.022	1.000
10	0.760	1.082	1.021	0.988	0.974
15	0.758	1.070	0.982	0.974	0.958
20	0.756	1.050	0.970	0.966	0.933
25	0.750	1.045	0.968	0.960	0.926
30	0.743	0.998	0.965	0.958	0.920
40	0.738	0.983	0.963	0.955	0.918
50	0.736	0.972	0.960	0.950	0.915
60	0.735	0.970	0.960	0.950	0.910

Видно, что добавки олова к сплаву Al+2.18%Fe несколько сдвигают в отрицательную область потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации. Небольшие добавки этого элемента вызывают уменьшение плотности тока и соответственно уменьшение скорости коррозии исходного сплава.

Из рассчитанных значений скорости коррозии можно наблюдать, что введение олова до 0.05 мас% в алюминий уменьшает скорость коррозии основного сплава Al+2.18%Fe на 20-30%.

Дальнейший рост концентрации легирующего элемента нецелесообразен, так как при этом происходит повышение скорости коррозии, что согласуется с характером расположения анодных кривых сплавов в исследованной среде.

На рисунке 9. представлены потенциодинамические кривые, характеризующие анодное поведение легированного оловом сплава Al+2.18%Fe. У легированных сплавов по сравнению с исходным на потенциодинамических кривых область активно - пассивного состояния смещена в сторону отрицательных значений потенциала и с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается увеличение плотности тока. Это, в свою очередь, сопровождается сдвигом потенциала питингообразования в отрицательную область.

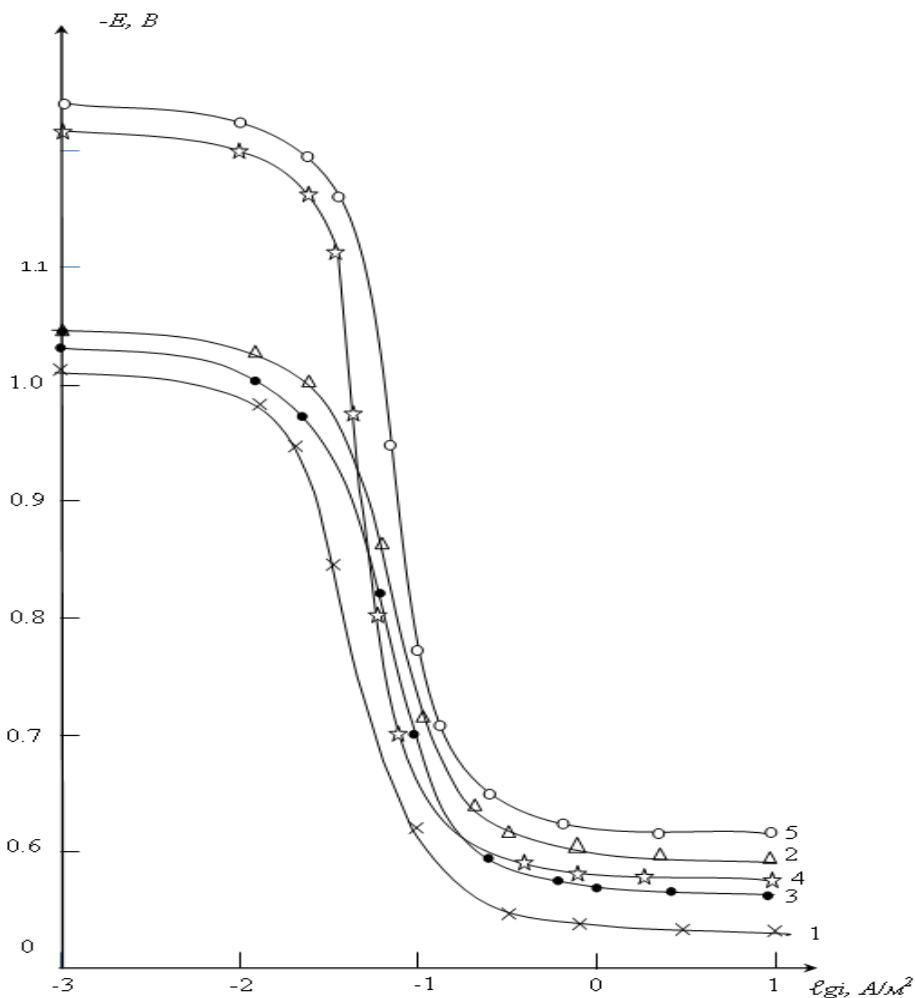


Рис.9. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава Al+2.18%Fe(1), содержащего олово, мас. %: 0.005 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.50 (5), в среде электролита 3%-ного NaCl

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что добавки легирующего компонента -олова в количествах от 0.005 до 0.05 мас.%, несколько повышают коррозионную стойкость сплава Al+2.18%Fe в нейтральной среде электролита NaCl.

Коррозионно-электрохимические характеристики
сплава Al+2.18 %Fe, легированного оловом,
свинцом и висмутом в среде электролита 3 %-ного NaCl

Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
	-Е _{св.кор.}	-Е _{кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{р.п.}	І кор.	К·10 ⁻³
					А/м ²	г/м ² ·час
0.0	0.735	1.014	0.580	0.620	0.017	5.70
0.005Sn	0.970	1.035	0.650	0.730	0.013	4.35
0.05Sn	0.960	1.030	0.630	0.720	0.012	4.02
0.1Sn	0.950	1.226	0.640	0.725	0.045	15.07
0.5Sn	0.915	1.256	0.660	0.740	0.047	15.74
0.005 Pb	0.918	1.010	0.650	0.720	0.014	4.69
0.05 Pb	0.890	1.014	0.640	0.730	0.015	5.03
0.10 Pb	0.860	1.086	0.660	0.740	0.028	9.38
0.50 Pb	0.820	1.124	0.675	0.750	0.032	10.72
0.005 Bi	0.890	1.020	0.650	0.720	0.016	5.36
0.05 Bi	0.880	1.050	0.660	0.740	0.014	4.69
0.1 Bi	0.864	1.100	0.680	0.740	0.023	7.70
0.5 Bi	0.830	1.160	0.684	0.760	0.030	10.05

Аналогичным образом были исследованы коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и висмутом. Как следует из табл. 10 исследованные сплавы систем Al+2.18%Fe – Pb (Sn, Bi) имея потенциал коррозии $-0.735 \div -0.820$ В, характеризуются защитным сдвигом потенциала – 0.220 В, что вполне могут обеспечить 90-95% уровня защиты стальных изделий от коррозии (таблица 10).

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений и технической документации сделан вывод о необходимости разработки сплавов на основе некондиционного алюминия путем модифицирования алюминиево-железowego сплава состава Al+2.18%Fe, оловом, свинцом и висмутом с целью разработки состава анодных материалов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величины теплоемкости и коэффициента теплоотдачи уменьшаются, далее к сплавам с висмутом растут.

3. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций сплава Al+2.18% Fe с оловом, свинцом и висмутом показано, что при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величины энтальпии и энтропии уменьшаются, к сплавом с висмутом растут.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, и установлено, что окисления сплавов подчиняются гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что минимальные значения скорости окисления имеет сплав Al+2.18% Fe с висмутом, а максимальные – относятся к сплавам, легированным свинцом. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущаяся энергия активации характерна для сплавов с оловом.

5. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, и показано, что продукты окисления сплавов, в основном, состоят из оксидов Al₂O₃, SnO₂, PbO, PbO₂, Bi₂O₃. При этом, доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом, висмутом, и показано, что добавки легирующих компонентов в количествах от 0.005 до 0.05 мас.%, несколько повышают коррозионную стойкость исходного сплава в нейтральной среде электролита NaCl. Исследованные сплавы систем Al+2.18%Fe – Pb (Sn, Bi) имея потенциал коррозии $-0.735 \div -0.820$ В, характеризуются защитным сдвигом потенциала – 0.220 В, что могут обеспечить 90-95% уровня защиты стальных изделий от коррозии.

На основании выполненных исследований разработан состав нового сплава на основе алюминия с железом, который защищён малым патентом Республики Таджикистан. (№ТJ 823 на «Способ повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия с железом») и (№ТJ 840 на «Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов.»).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в научных журналах, определенных ВАК при Президенте Республики Таджикистан

1. **Раджабалиев С.С.**, Влияние свинца на анодное поведение сплава Al+2,18%Fe/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т.// Вопросы материаловедения. Научно-технический журнал 2016, №2(86), Санкт – Петербург, С. 147-151.

2. **Раджабалиев С.С.**, Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18% Fe, легированного оловом и висмутом/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т.// Известия СПбГТИ (Технического университета), 2016г., №35(61), С. 22-25.

3. **Раджабалиев С.С.**, Кинетика окисления сплава Al + 2,18% Fe, модифицированного свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии / Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Т. // Вестник Таджикского технического университета, 2014, №4 (28), С. 69-72.

4. **Раджабалиев С.С.**, Анодное поведение сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом / Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т.// Вестник Таджикского технического университета, 2013, №2 (22). С. 60-63.

5. **Раджабалиев С.С.**, Кинетика окисления твёрдого сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и оловом/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Т.// Доклады АН Республики Таджикистан, 2012, №7, Том 55, Душанбе, С.582-587.

Статьи, опубликованные в материалах Международных и Республиканских конференций:

6. **Раджабалиев С.С.**, Кинетика окисления твердого сплава Al + 2,18% Fe, легированного свинцом/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Т.// Материал Респ. науч. практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвящен 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. Душанбе, 2011г. С.146-148.

7. **Раджабалиев С.С.**, Окисления кислородом газовой фазы твердого сплава Al+2.18% Fe, легированного оловом/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Т.// Материалы Республиканской научно-технической-конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико–технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология», Душанбе, 2011г. С. 90-91.

8. **Раджабалиев С.С.**, Изменение потенциала свободной коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного висмутом в нейтральной среде NaCl / Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т.// Сборник материалов Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов », Душанбе, 2013г., С. 39-40.

9. **Раджабалиев С.С.**, Изменение потенциала свободной коррозии сплава Al + 2,18% Fe, легированного висмутом в нейтральной среде NaCl / Раджабалиев С.С. Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Махсудова М.С.// Сборник материалов Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, 2013г., С. 39-40.

10. **Раджабалиев С.С.**, Влияние висмута на потенциал свободной коррозии сплава Al + 2,18% Fe/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т.// Материалы Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве», Душанбе, 2013г. С.

11. **Раджабалиев С.С.**, Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18% Fe легированного висмутом/ Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т., Ганиева Н.И.// Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2014г.

12. **Раджабалиев С.С.**, Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18% Fe, легированного свинцом / Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т.// Сборник материалов 12 Нумановские чтения. Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан. Душанбе, 2015г. С.

13. **Раджабалиев С.С.**, Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al + 2,18% Fe// Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф.// Материалы Международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату», г.Сургут, Российская Федерация, 29 февраля 2016г. С.116-118.

14. **Раджабалиев С.С.**, Анодное поведение сплава Al + 2,18% Fe, легированного оловом и висмутом/ Раджабалиев С.С., Амонов И.Т., Материалы 1 научно-практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества», Душанбе, ТТУ имени М.С. Осими, 2016г. С. 116-118.

15. **Раджабалиев С.С.**, Особенности окисления сплава Al + 2,18% Fe, модифицированного свинцом и висмутом, в твердом состоянии/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Т.// Сборник Материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова А.В. Душанбе, 2016, С 71-74

16. **Раджабалиев С.С.**, Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминия, железа и сплава Al + 2,18% Fe/ Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Иброхимов Н.Ф.// Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова А.В. Душанбе, 2016, С. 88-91.

Изобретения по теме диссертации

17. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 823, МПК С22С 21/00. Способ повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия с железом / **С.С.Раджабалиев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Амонов И.Т., Ганиева Н.И., М.Т.Норова,Х.О.Одинаев, и др. / №1601007; заявл.11.02.16; опубл. 11.01.17, Бюл.124, 2017–2с.
18. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 840, МПК С22С 1/02. Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов. /**С.С.Раджабалиев**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Муминов Х.Х., Амонов И.Т./ №1601078; заявл.01.12.17; опубл. 12.06.17, Бюл.129, 2017–2с.

АННОТАТСИЯ

ба рисолаи Раҷабалиев Сафомудин Сайдалиевич дар мазӯи «Хосиятҳои физикӣ-химиявии ҳулаи $Al+2,18\%Fe$, ки бо қалъагӣ, сурб ва висмут чавҳаронидашудааст», барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисои 05.16.09 - Масолаҳои илмӣ (дар мошинсозӣ)

Мақсади кор муқаррар кардани функсияҳои термодинамикӣ, кинетикаи оксидшавӣ ва хосиятҳои анодии ҳулаи $Al+2,18\%Fe$, ки бо қалъагӣ, сурб ва висмут чавҳаронидашудаанд, инчунин истифода намудани онҳо дар истеҳсолот ҳамчун ҳулаи мураккабтаркиб ба ҳисоб меравад.

Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда модели математикаии вобастагии ҳарорати гармиғунҷоиш, коэффитсиенти гармидиҳӣ, ва функсияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) ҳулаи $Al+2,18\%Fe$, ки бо қалъагӣ, сурб ва висмут чавҳаронидашудаанд, муайян карда шудааст; параметрҳои кинетикӣ ва энергетикаии раванди оксидшавии ҳулаи $Al+2,18\%Fe$, бо қалъагӣ, сурб ва висмут чавҳаронидашуда муайян карда шуд; таҳқиқот нишон дод, ки бо зиёдшавии ҳарорат суръати оксидшавии ҳулаҳои системаи $Al+2,18\%Fe - Sn (Pb, Bi)$, дар ҳолати сахтӣ меафзоянд. Ҳулаҳои, ки то 0,05%-и вазн бо қалъагӣ ва висмут чавҳаронида шудаанд, суръати оксидшавиро нисбат ба ҳулаи ибтидоӣ зиёд, иловаи сурб бошад паст мекунад. Дар навбати худ энергияи эҳтимолии фаъолшавӣ ҳангоми гузариш аз ҳулаи бо қалъагӣ чавҳаронидашуда ба ҳулаи бо сурб чавҳаронидашуда паст шуда ба ҳулаи бо висмут чавҳаронидашуда зиёд мешавад; бо роҳи таҷрибавӣ таъсири қалъагӣ, сурб ва висмут ба рафтори анодии ҳулаи $Al+2,18\%Fe$ дар муҳити электролити $NaCl$ муайян карда шудааст.

Аҳамияти амалии кор. Иҷроиши таҳқиқотҳо имконият дод, ки таркиби ҳулаҳои, ки бо оксидшавии паст дар ҳароратҳои баланд аз якдигар фарқ мекунанд ошкор карда шавад ва инчунин миқдори муътадили иловаҳои чавҳарӣ (Sn, Pb, Bi) барои баланд бардоштани базангзаниустувории ҳулаи ибтидоии $Al+2,18\%Fe$ интихоб карда шавад.

Рисолаи номзадӣ аз муқаддима, чор боб ва замима иборат аст, ки дар 137 саҳифаи компютерӣ ҳуруфчинӣ карда шудааст, ки дорои 77 расм, 66 ҷадвали маълумотҳо ва 79 номгӯи адабиётҳо дар бар гирифта баён карда шудааст.

Интишорот. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 1 (як) монография ва 18 мақолаҳои илмӣ нашр шудаанд, ки аз онҳо 5 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КОА -и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шуда 2 нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Калимаҳои калидӣ: ҳулаи $Al+2,18\%Fe$, қалъагӣ, сурб, висмут, гармиғунҷоиш, функсияҳои термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, кинетикаи оксидшавӣ, суръати ҳақиқии оксидшавӣ, усули патенсиостатикӣ, патенсиали озоди коррозия, питтингҳосилкунӣ, репасиватсия, суръати тобиши потенциал, суръати зангзанӣ.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию Раджабалиева Сафомудина Сайдалиевича на тему
«Физико-химические свойства сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом,
свинцом и висмутом», представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств сплава Al+2,18%Fe с оловом, свинцом, висмутом и использование их при разработке состава новых композиций сплавов для нужд промышленности.

На основе проведенных исследований получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплава Al+2,18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом; определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2,18%Fe с оловом, свинцом и висмутом; показано, что с ростом температуры, скорость окисления сплавов систем Al+2,18 % Fe – Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии увеличивается. Легирование оловом и висмутом до 0,05 мас.% увеличивает устойчивость исходного сплава Al+2,18%Fe к окислению, а добавки свинца снижают его. Соответственно кажущаяся энергия активации при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом - уменьшается, далее к сплавом с висмутом – растет; экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение сплава Al+2,18 % Fe в нейтральной среде электролита NaCl. Установлено, что окисление сплавов систем Al+2,18%Fe -Sn (Pb, Bi), подчиняется гиперболическому закону.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 139 страницах компьютерного набора, включает 79 рисунков, 66 таблиц, 79 библиографических наименований.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 18 научных работ, из них 5 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получен 2 малых патента Республики Таджикистан.

Ключевые слова: сплав Al+2,18%Fe, олово, свинец, висмут, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, термогравметрический метод, окисление, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации, потенциостатический метод, потенциалы свободной коррозии, питингообразования, репассивация, скорость коррозии.

ANNOTATION

on the thesis of Rajabaliyev Safomudin Saidalievich on the topic "Physico-chemical properties of the alloy Al + 2.18% Fe, doped with tin, lead and bismuth", submitted for the search for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.16.09 - materials science (in machine building)

The aim of this work is to establish the thermodynamic, kinetic and anodic properties of the alloy Al + 2.18% Fe with tin, lead, bismuth and their use in developing the composition of new alloy compositions for industry.

The mathematical models of the temperature dependences of the specific heat, the coefficient of heat transfer and thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of an alloy of Al + 2.18% Fe doped with tin, lead, and bismuth were obtained on the basis of the studies carried out; kinetic and energy parameters of the process of oxidation of the alloy Al + 2.18% Fe with tin, lead and bismuth were determined; It is shown that as the temperature increases, the rate of oxidation of the alloys of Al + 2.18% Fe-Sn (Pb, Bi) systems increases in the solid state. Doping with tin and bismuth to 0.05 mass% increases the stability of the initial alloy Al + 2.18% Fe to oxidation, and lead additives reduce it. Accordingly, the apparent activation energy in the transition from alloys with tin to alloys with lead decreases, and then increases to an alloy with bismuth; experimental determination of the influence of tin, lead, and bismuth on the anodic behavior of the Al + 2.18% Fe alloy in a neutral NaCl electrolyte. It was established that the oxidation of the alloys of Al + 2.18% Fe-Sn (Pb, Bi) systems obeys the hyperbolic law.

The thesis consists of an introduction, four chapters and an appendix, outlined on 139 pages of a computer kit, includes 79 figures, 66 tables, and 79 bibliographic names.

Publications. Based on the results of the research, 18 scientific papers have been published, 5 of them in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Tajikistan, received 2 small patents of the Republic of Tajikistan.

Key words: alloy Al+2.18%Fe, tin, lead, bismuth, heat capacity, coefficient of heat transfer, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermogravmetric method, oxidation, oxidation kinetics, true oxidation rate, activation energy, potentiostatic method, patent free corrosion, pitting, repassivation, corrosion rate.

