

2009-51

На правах рукописи

ОБИДОВ Зиёдулло Рахматович

**КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ
СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ
ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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



**Душанбе
2009**

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на кафедрах: «Технология электрохимических производств», «Теплотехника и теплотехническое оборудование» Таджикского технического университета им. ак. М.С. Осими.

Научные руководители: доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор **Ганиев Изатулло Наврузович** кандидат технических наук, доцент **Амонов Илхомчон Темурбоевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Усманов Рахмаджон** кандидат технических наук, доцент **Сафаров Ахрор Мирзоевич**

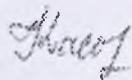
Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, кафедра «Технология и машиноведение»

Защита состоится 1 апреля 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 27 февраля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с реализацией низкосортного алюминия по низким ценам, предприятия производящие металлический алюминий с повышенным содержанием железа, терпят убытки. Разработка сплавов на основе такого металла остается актуальной задачей.

Как известно железо значительно снижает коррозионную стойкость и пластичность алюминия. Очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому в качестве альтернативного варианта использования технического алюминия с повышенным содержанием железа в работе рассматривается разработка сплавов на основе системы алюминий-железо. Для этого в качестве легирующих элементов используются рассеянные редкие металлы (галлий, индий, таллий), которые оказывают положительное влияние на электропроводность и активацию алюминия технической чистоты.

Цель работы заключается в разработке состава сплава на основе низкосортного алюминия с железом, легированного галлием, индием и таллием. Для решения поставленной задачи были исследованы кинетика и механизм процесса высокотемпературного окисления сплавов, их электрохимическое поведение в среде электролита NaCl различной концентрации, физико-механические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, индием и таллием и установлены их оптимальные концентрации.

Научная новизна. На основе экспериментальных исследований установлены закономерности и механизм процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, индием и таллием в твердом состоянии. Определены фазовые составляющие продуктов окисления и их роль в процессе окисления. Установлены электрохимические характеристики сплавов в среде электролита хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3%. Выявлены закономерности влияния легирующих добавок на теплофизические и механические свойства сплавов.

Практическая значимость работы заключается:

- в выборе оптимального содержания ингредиентов сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, индием и таллием с наименьшей скоростью коррозии;
- в установлении электрохимических характеристик сплавов систем

алюминий-железо-галлий, алюминий-железо-индий и алюминий-железо-таллий в среде электролита- 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl;
 - в определении теплофизических и механических свойств сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием.

Основные положения, выносимые на защиту:

- зависимости кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления алюминиево-железowego (2.18 мас.% Fe) сплава с галлием, индием и таллием от концентрации и температуры;
- результаты исследования продуктов окисления сплавов систем алюминий-железо-галлий, алюминий-железо-индий и алюминий-железо-таллий;
- электрохимические характеристики алюминиево-железовых сплавов с галлием, индием и таллием в среде электролита- 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl;
- результаты исследования теплофизических и механических свойств сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвященной 50-летию Таджикского технического университета им. академика М.С. Осими (Душанбе- 2007г); III Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» в Таджикском техническом университете им. академика М.С. Осими (Душанбе-2008г).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 9 работ, в том числе 5 статей в журналах включенных в списках ВАК РФ: «Доклады АН Республики Таджикистан», «Известия АН Республики Таджикистан».

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, посвященных обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 137 страницах компьютерного набора, включая 43 таблицы, 44 рисунка и списка литературы включающего 99 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе описаны особенности структурообразования сплавов систем Al-Fe, Al-Ga, Al-In и Al-Tl. Приведены особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения алюминия и элементов подгруппы галлия, а также теплофизические и механические свойства алюминиевых сплавов.

Выводы по обзору литературы и постановка задачи. Элементы III группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и сплавы с их участием находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Сплавы с участием рассеянных редких металлов (галлия, индия и таллия) применяются в полупроводниковой электронике и электротехнике, инфракрасной оптике, приборостроении и производстве некоторых сплавов. Алюминий является основой многих коррозионноустойчивых сплавов.

Обзор литературы показывает, что кинетика окисления чистых элементов III группы Периодической системы исследована, хотя информация носит ограниченный характер. Имеются данные по кинетике окисления сплавов алюминия с галлием, индием и таллием, которые находят применение при разработке протекторных сплавов.

Расширение областей применения, особенно в агрессивных средах, алюминиевых сплавов требует систематических исследований физико-химических свойств твердых сплавов с участием элементов третьей группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Литературные данные свидетельствуют, что кинетика окисления сплавов алюминия с железом и элементами третьей группы практически не исследована.

Сведения об электрохимическом поведении сплавов алюминия с железом и элементами третьей группы также недостаточны. Это несмотря на то, что алюминиево-железовые сплавы и сплавы на их основе с добавками галлия, индия и таллия и их аналоги могут находить применение как гальванические аноды при защите от коррозии металлических сооружений.

Что касается оксидных плёнок металлов и сплавов рассматриваемых групп, кроме алюминия, они также практически не изучены, в особенности это касается галлия, индия и таллия, и сплавов с их участием. Следует обратить особое внимание на изучение

продуктов реакции окисления твёрдых сплавов, так как аномальный характер окисления многих металлов и сплавов объясняется структурой фазовых составляющих продуктов реакции окисления.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что исследование кинетики окисления сплава Al+2.18% Fe с галлием, индием и таллием, изучение продуктов их окисления, а также установление электрохимических и физико-механических характеристик указанных сплавов является актуальной задачей имеющей фундаментальный и прикладной характер.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Al+2.18% Fe, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Методики исследования кинетики окисления твердых металлов и сплавов и продуктов их окисления. Кинетику окисления твердых сплавов изучали термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи Таммана прямым сплавлением компонентов. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

В качестве объекта исследования использовали: алюминий марки А7, галлий марки Ga-00, индий марки In-00 и таллий марки Тl-00.

Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли (диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм) перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200 °С в окислительной среде до постоянного веса.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгенофазового исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-1.5, а дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} - излучения.

ИК-спектроскопический метод исследования продуктов окисления. Метод ИКС, получивший в последнее время широкое распространение, позволяет с высокой точностью проводить исследование структуры оксидной пленки. ИК-спектроскопический метод анализа основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерной для каждого вещества. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области частот 400-4000 см^{-1} .

Согласно диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах

400-1000 °С фазовый состав продуктов реакции состоит из твердого раствора на основе корунда (Al_2O_3) и твердого раствора на основе гематита (Fe_2O_3). Ввиду того, что в сплавах массовая доля железа составляет 2.18%, оксидная плёнка формирующаяся на поверхности образцов сплава, в основном состоит из твердого раствора на основе корунда, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ при исследовании реакции в твердом состоянии при соотношении 50:50 моль.% при температуре 1500-1650 °С рентгенографическим методом обнаружены только фазы In_2O_3 (твердый раствор) + Al_2O_3 кубической плюс ромбоэдрической сингонии.

Окисление сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием. Нами изучены кинетические особенности окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe), легированного галлием

Содержание галлия 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, кДж/моль
0.0	673	2.0	148.0
	773	2.1	
0.005	673	2.6	131.90
	773	3.5	
0.01	673	2.8	117.34
	773	3.7	
0.05	673	2.9	103.94
	773	3.8	
0.1	673	2.9	103.94
	773	3.8	
0.5	673	3.3	79.37
	773	3.8	
1.0	673	3.5	65.95
	773	3.9	

Окисление сплава Al+2.18% Fe, легированного индием. Для исследования процесса окисления твёрдых сплавов системы алюминий-железо-индий были получены сплавы в широком интервале концентрации. Состав сплавов и результаты исследования представлены в табл. 2, которые показывают, что с увеличением содержания индия, как при одинаковой температуре, так и при увеличении температуры наблюдается рост скорости окисления основного сплава. Последнее сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации.

Результаты идентификации продуктов окисления алюминиево-железового сплава, легированного индием проведённые методом ИКС приведены в табл. 3. Как видно, в продуктах окисления алюминиево-железового сплава, содержащего 0.5 и 1.0 мас.% индия, кроме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая является основной фазой, существует также In_2O_3 . В рентгенограммах продуктов окисления всех изученных сплавов присутствуют полосы, обработка которых из-за незначительной интенсивности не представляется возможной.

Таблица 2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого алюминиево-железового сплава (2.18 мас.% Fe), легированного индием

Содержание индия в сплаве Al+2.18% Fe, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{K} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	673	2.0	148.0
	773	2.1	
0.005	673	2.1	135.4
	773	2.2	
0.01	673	2.1	115.3
	773	2.3	
0.05	673	2.2	95.7
	773	2.3	
0.1	673	2.2	95.7
	773	2.3	
0.5	673	2.3	76.4
	773	2.5	
1.0	673	2.3	70.5
	773	2.6	

Таблица 3

Продукты окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного индием по данным ИКС

Содержание индия в сплаве, мас.%	Частоты ИК спектров, см^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления
0.005	465, 470, 520, 799, 1100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ т.р.
0.01	470, 520, 610, 650, 1100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ т.р.
0.05	465, 470, 610, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ т.р.
0.1	520, 610, 799, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ т.р.
0.5	465, 470, 650, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	540, 670, 780, 1150	In_2O_3
1.0	610, 650, 799, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	670, 780, 1150, 1270	In_2O_3

Окисление сплава Al+2.18% Fe, легированного таллием. Объектом исследования был выбран сплав Al+2.18% Fe, содержащий таллий, мас. %: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0.

Кинетику окисления сплава содержащего 0.01 мас.% таллия, изучали при температурах 673К и 773К. Сплав имеет наименьшее значение скорости окисления. Истинная скорость окисления изменяется от $2.1 \cdot 10^{-4}$ до $2.3 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, кажущаяся энергия активации окисления достигает величину 123.2 кДж/моль (табл. 4).

Исследования сплава Al+2.18% Fe, содержащего 1.0 мас.% таллия проведены при вышеуказанных температурах. Сплав имеет наибольшее значение скорости окисления. Значение истинной скорости окисления данного сплава при исследованных температурах имеет величины $2.3 \cdot 10^{-4}$ и $2.6 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. При этом значение кажущейся энергии активации окисления составляет 70.0 кДж/моль (табл. 4).

Большие добавки таллия (> 1.0 мас.%) приводят к увеличению скорости окисления исходного сплава Al+2.18% Fe. Можно предположить, что дальнейший рост содержания таллия заметно повысит скорость окисления сплава Al+2.18% Fe (табл. 4).

Таблица 4

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe), легированного таллием

Содержание таллия в сплаве Al+2.18% Fe, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	673	2.0	148.0
	773	2.1	
0.005	673	2.1	132.3
	773	2.2	
0.01	673	2.1	123.2
	773	2.3	
0.05	673	2.2	95.0
	773	2.3	
0.1	673	2.2	95.0
	773	2.3	
0.5	673	2.3	76.2
	773	2.5	
1.0	673	2.3	70.0
	773	2.6	

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Al+2.18% Fe, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Методики исследования электрохимических свойств сплавов. При изучении электрохимических свойств тройных сплавов применяли потенциодинамический метод. Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ, с использованием алюминиевых лигатур. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор 3%-ного NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной - 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-железовых сплавов проводилось в среде электролита хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3% и скоростью развёртки потенциала 2мВ/сек на потенциостате ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4.

Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием в среде электролита NaCl. Учитывая питтинговой механизм коррозии алюминиево – железových сплавов особое внимание было уделено определению потенциала питтингообразования сплавов и влиянию легирующих элементов, а также концентрации электролита.

Исследование коррозионно-электрохимических свойств алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием проводилось в среде электролита хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3% и скоростью развёртки потенциала 2мВ/сек.

Нами изучены коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%, результаты которого приведены в табл. 5, соответственно в среде электролита 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl. Все характеристики, представленные в таблицах, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиево-железовых сплавов (табл. 5) свидетельствуют, что добавка галлия к сплавам в трёх исследуемых средах сдвигает потенциалы свободной коррозии и питтингообразования в положительную область.

Сравнивая потенциал свободной коррозии исходного сплава Al+2.18% Fe со сплавом содержащим 1.0 мас.% Ga после одного часа выдержки, можно отметить, что для исходного сплава Al+2.18% Fe составляет: -0.770; -0.780; -0.800 В, а у сплава с добавкой галлия: -0.720; -0.730 и -0.750 В, соответственно в среде электролита 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl.

В целом, легирование алюминиево-железового сплава галлием позволяет получить коррозионностойкие сплавы (скорость коррозии в 1.5-2 раза ниже, чем у исходных сплав) с оптимальным содержанием галлия (0.1 ÷ 1.0 мас.%).

Таблица 5
Коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+2.18% Fe,
легированного галлием в среде электролита 0.03% (x),
0.3% (xx) и 3%-ного (xxx) NaCl

Содержание Ga в сплаве, мас. %		-E _{св.к} к	-E _к к	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _к к · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
		В				A/м ²	г/м ² · ч
-	x	0.770	0.880	0.580	0.670	0.012	4.02
	xx	0.780	0.900	0.590	0.680	0.014	4.69
	xxx	0.800	0.940	0.610	0.710	0.016	5.36
0.005	x	0.765	0.875	0.575	0.665	0.013	4.36
	xx	0.775	0.890	0.585	0.675	0.015	5.03
	xxx	0.795	0.935	0.605	0.705	0.018	6.03
0.01	x	0.760	0.870	0.570	0.660	0.012	4.02
	xx	0.770	0.880	0.580	0.670	0.012	4.02
	xxx	0.790	0.930	0.600	0.700	0.017	5.69
0.05	x	0.750	0.850	0.560	0.640	0.011	3.69
	xx	0.760	0.860	0.570	0.660	0.011	3.69
	xxx	0.780	0.910	0.590	0.690	0.014	4.69
0.1	x	0.740	0.840	0.550	0.630	0.008	2.68
	xx	0.750	0.845	0.560	0.650	0.010	3.35
	xxx	0.770	0.895	0.580	0.680	0.012	4.02
0.5	x	0.730	0.825	0.545	0.625	0.006	2.01
	xx	0.740	0.830	0.555	0.645	0.008	2.68
	xxx	0.760	0.875	0.575	0.675	0.010	3.35
1.0	x	0.720	0.800	0.540	0.620	0.004	1.34
	xx	0.730	0.820	0.550	0.640	0.006	2.01
	xxx	0.750	0.850	0.570	0.670	0.009	3.02

Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием в среде электролита NaCl. Коррозионно-электрохимические исследования сплавов системы алюминий-железо, легированных индием проводились в среде электролита хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3% и скоростью развёртки потенциала 2мВ/сек. Результаты исследований показывают, что при легировании 0.005 и 0.01 мас.% индием незначительно сдвигается потенциал свободной коррозии (E_{св.к}к) исходного сплава в отрицательную область. Дальнейшее легирование индием (0.05 ÷ 1.0 мас.%) последовательно смещает E_{св.к}к в положительную сторону (табл. 6-7). Подобная тенденция поведения сплавов имеет место во всех трёх исследованных средах.

Скорость и ток коррозии имеют минимальное значение при легировании алюминиево-железовых сплавов индием 0.1 ÷ 1.0 мас.% (1.5-2 раза меньше по сравнению с исходным сплавом), следовательно, состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении (табл. 8).

В целом, сплавы с более отрицательным значением потенциала коррозии (с 0.005-0.01 мас.% In) могут быть рекомендованы в качестве анода при протекторной защите стальных изделий.

Из табл. 9 видно, что при легировании сплава Al+2.18% Fe таллием, происходит смещение потенциала коррозии в положительную область значений. С ростом концентрации таллия потенциал питтингообразования и репассивации уменьшается и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость алюминиево-железовых сплавов. Подобная тенденция имеет место во всех трёх исследованных средах.

С ростом концентрации хлор-ионов плотность тока коррозии исходного сплава Al+2.18% Fe составляет: 0.09; 0.010; 0.012 A/м², а у сплава с добавкой 1.0 мас.% таллия растёт: 0.003; 0.005 и 0.009 A/м². Установленная зависимость согласуется с изменением скорости коррозии алюминиево-железовых сплавов с различной концентрацией таллия (табл. 10-11). Исследование свидетельствует о том, что с ростом концентрации хлорида натрия, то есть с увеличением доли ионов хлора, наблюдается рост скорости коррозии в 1-2 раза.

Проведённые исследования показывают, что минимальное значение скорости коррозии 1.01 · 10⁻³ г/м² · час соответствует сплаву состава Al-Fe (2.18 мас.% Fe)- Tl (1.0 мас.%) и легирование алюминиево-железового сплава таллием в количествах 0.1 ÷ 1.0 мас.% является оптимальным в коррозионном отношении.

Таблица 6

Коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного индием в среде электролита 0.03% (x), 0.3% (xx) и 3%-ного (xxx) NaCl

Содержание In в сплаве, мас. %		-E _{св.кorr.}	-E _{кorr.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{кorr.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
		В				А/М ²	г/М ² · ч
-	x	0.770	0.880	0.580	0.670	0.012	4.02
	xx	0.780	0.900	0.590	0.680	0.014	4.69
	xxx	0.800	0.940	0.610	0.710	0.016	5.36
0.005	x	0.780	0.885	0.600	0.680	0.015	5.03
	xx	0.790	0.905	0.610	0.685	0.017	5.70
	xxx	0.810	0.945	0.630	0.715	0.019	6.37
0.01	x	0.790	0.890	0.610	0.685	0.016	5.36
	xx	0.800	0.910	0.620	0.690	0.016	5.36
	xxx	0.820	0.950	0.640	0.720	0.018	6.03
0.05	x	0.780	0.875	0.590	0.670	0.013	4.36
	xx	0.790	0.895	0.600	0.675	0.014	4.69
	xxx	0.810	0.935	0.620	0.705	0.016	5.36
0.1	x	0.760	0.855	0.570	0.650	0.010	3.35
	xx	0.770	0.875	0.580	0.655	0.011	3.69
	xxx	0.790	0.815	0.600	0.685	0.014	4.69
0.5	x	0.740	0.840	0.555	0.635	0.007	2.35
	xx	0.750	0.860	0.565	0.640	0.009	3.02
	xxx	0.770	0.800	0.585	0.665	0.012	4.02
1.0	x	0.730	0.825	0.540	0.630	0.005	1.68
	xx	0.740	0.845	0.550	0.635	0.007	2.35
	xxx	0.760	0.785	0.570	0.660	0.010	3.35

Таблица 7

Зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+2.18% Fe, легированного индием от концентрации электролита NaCl

Содержание индия в сплаве, мас. %	-E _{св.кorr.} , В		
	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
-	0.770	0.780	0.800
0.005	0.780	0.790	0.810
0.01	0.790	0.800	0.820
0.05	0.780	0.790	0.810
0.1	0.760	0.770	0.790
0.5	0.740	0.750	0.770
1.0	0.730	0.740	0.760

Таблица 8

Зависимость скорости коррозии сплава Al+2.18% Fe от содержания индия в среде электролита NaCl

Содержание индия в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
	0.03% NaCl		0.3% NaCl		3% NaCl	
	<i>i</i> _{кorr.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³	<i>i</i> _{кorr.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³	<i>i</i> _{кorr.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
	А/М ²	г/М ² · ч	А/М ²	г/М ² · ч	А/М ²	г/М ² · ч
-	0.012	4.02	0.014	4.69	0.016	5.36
0.005	0.015	5.03	0.017	5.70	0.019	6.37
0.01	0.016	5.36	0.016	5.36	0.018	6.03
0.05	0.013	4.36	0.014	4.69	0.016	5.36
0.1	0.010	3.35	0.011	3.69	0.014	4.69
0.5	0.007	2.35	0.009	3.02	0.012	4.02
1.0	0.005	1.68	0.007	2.35	0.010	3.35

Таблица 9

Коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного таллием в среде электролита 0.03% (х), 0.3% (хх) и 3%-ного (ххх) NaCl

Содержание Tl в сплаве, мас. %	-E _{св. корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
	В				A/м ²	г/м ² · ч
- х	0.770	0.880	0.580	0.670	0.012	4.02
хх	0.780	0.900	0.590	0.680	0.014	4.69
ххх	0.800	0.940	0.610	0.710	0.016	5.36
0.005 х	0.760	0.870	0.570	0.660	0.013	4.36
хх	0.770	0.890	0.580	0.670	0.015	5.03
ххх	0.790	0.930	0.600	0.700	0.018	6.03
0.01 х	0.750	0.860	0.560	0.650	0.012	4.02
хх	0.760	0.880	0.570	0.660	0.014	4.69
ххх	0.780	0.920	0.590	0.690	0.017	5.70
0.05 х	0.735	0.840	0.545	0.635	0.010	3.35
хх	0.745	0.860	0.555	0.645	0.012	4.02
ххх	0.760	0.900	0.575	0.675	0.015	5.03
0.1 х	0.725	0.825	0.530	0.620	0.008	2.68
хх	0.735	0.845	0.540	0.630	0.009	3.02
ххх	0.745	0.880	0.560	0.660	0.013	4.36
0.5 х	0.715	0.805	0.525	0.615	0.006	2.01
хх	0.725	0.830	0.535	0.625	0.007	2.35
ххх	0.735	0.860	0.555	0.655	0.011	3.69
1.0 х	0.700	0.790	0.520	0.610	0.003	1.01
хх	0.710	0.810	0.530	0.620	0.005	1.68
ххх	0.720	0.840	0.550	0.650	0.009	3.02

Таблица 10

Зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+2.18% Fe, легированного таллием от концентрации электролита NaCl

Содержание таллия в сплаве, мас. %	-E _{св. корр.} , В		
	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
-	0.770	0.780	0.800
0.005	0.760	0.770	0.790
0.01	0.750	0.760	0.780
0.05	0.735	0.745	0.760
0.1	0.725	0.735	0.745
0.5	0.715	0.725	0.735
1.0	0.700	0.710	0.720

Таблица 11

Зависимость скорости коррозии сплава Al+2.18% Fe от содержания таллия в среде электролита NaCl

Содержание таллия в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
	0.03% NaCl		0.3% NaCl		3% NaCl	
	<i>i</i> _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³	<i>i</i> _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³	<i>i</i> _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
	A/м ²	г/м ² · ч	A/м ²	г/м ² · ч	A/м ²	г/м ² · ч
-	0.012	4.02	0.014	4.69	0.016	5.36
0.005	0.013	4.36	0.015	5.03	0.018	6.03
0.01	0.012	4.02	0.014	4.69	0.017	5.70
0.05	0.010	3.35	0.012	4.02	0.015	5.03
0.1	0.008	2.68	0.009	3.02	0.013	4.36
0.5	0.006	2.01	0.007	2.35	0.011	3.69
1.0	0.003	1.01	0.005	1.68	0.009	3.02

Таким образом можно заключить, что легирование алюминиево-железowego сплава галлием, индием и таллием позволяет получить как анодные сплавы для протекторной защиты в пределах концентрации 0.005-0.01% Ga, In и Tl, так и коррозионностойкие сплавы (скорость коррозии которых в 1.5-2 раза ниже, чем у исходных сплав) с оптимальным содержанием 0.1 ÷ 1.0 мас. % Ga, In и Tl.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al+2.18% Fe, ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Для измерения теплопроводности и удельной теплоемкости сплавов системы Al+2.18% Fe, легированных индием и таллием нами использованы методы монотонного разогрева разработанные Е.С. Платуновым и выпускаемые Актюбинским заводом.

Методы монотонного теплового режима основываются на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности. При этом под монотонным тепловым режимом понимается плавный разогрев (охлаждение) тела в широком диапазоне измерения температуры со слабопеременным полем скоростей внутри образца. Эти методы являются обобщением квазистационарных методов на случай переменных теплофизических параметров [$\lambda=\lambda(t)$; $a=a(t)$; $c_p=c_p(t)$] и скорости нагревания (охлаждения) $b=f(x,\tau)$. Они позволяют из одного опыта получить температурную зависимость исследуемого образца и носят иногда название динамических методов.

Исследуемый объект размещается внутри металлического стакана (диаметром 5-15 мм и высотой 5-30 мм) и монотонно разогревается вместе с ним тепловым потоком, непрерывно поступающим к стакану через тепломер. При этом тепломер может окружать стакан со всех сторон или контактировать только с дном стакана.

Для измерения теплоемкости сплавов нами использован С-калориметр. Метод С-калориметра (контактного тепломера) основан на закономерностях монотонного разогрева исследуемого образца, когда его температурное поле остается близким к стационарному (скорость разогрева составляет от 0.02 до 0.2°K/c).

Результаты измерения теплопроводности сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием в зависимости от температуры и концентрации представлены в табл. 12.

Из табл. 12 видно, что теплопроводность таллия, меньше чем теплопроводность индия, соответственно теплопроводность сплавов, содержащих индий больше, чем теплопроводность сплавов с таллием во всем интервале температур.

Таблица 12
Температурная зависимость теплопроводности сплава Al+2.18% Fe, легированного индием (x) и таллием (xx)

Температура, К		Добавка индия и таллия, мас. %					
		0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
298	x	233.58	233.56	233.43	233.27	233.11	232.85
	xx	232.5	232.4	232.2	232.3	231.4	230.3
323	x	232.05	232.06	231.93	231.43	231.21	231.05
	xx	232.8	232.2	232.0	231.8	231.6	231.4
348	x	231.65	231.34	230.98	230.65	230.53	230.41
	xx	234.5	234.1	233.8	233.6	233.3	233.0
373	x	230.75	230.63	230.42	230.31	230.13	230.03
	xx	235.3	235.0	234.6	234.3	234.1	233.6
398	x	229.86	229.84	229.71	229.55	229.39	229.22
	xx	235.6	234.8	234.2	234.1	233.2	232.1
423	x	228.54	228.24	228.06	227.86	227.66	227.43
	xx	234.4	234.0	233.6	233.4	233.2	231.3
448	x	224.32	224.03	223.84	223.65	223.45	223.32
	xx	233.6	233.1	233.0	232.6	232.3	230.4
473	x	221.43	221.06	220.13	220.02	219.66	219.45
	xx	232.5	232.2	232.0	231.8	231.6	229.5
498	x	219.16	219.13	219.05	218.83	218.61	218.48
	xx	231.4	230.3	230.1	230.7	229.8	228.7
523	x	218.15	218.00	217.85	217.82	217.64	217.26
	xx	230.0	229.8	229.3	229.1	229.0	228.0
548	x	216.32	216.12	215.02	214.96	214.84	214.63
	xx	229.3	228.7	228.4	228.2	228.0	227.4
573	x	215.62	215.46	214.13	214.02	213.53	212.36
	xx	227.5	226.4	226.2	226.1	226.0	225.6
598	x	213.73	210.68	208.86	206.74	204.36	202.45
	xx	226.4	226.2	226.1	226.0	225.2	224.1
623	x	210.41	210.32	207.54	207.02	206.84	206.13
	xx	225.0	224.8	224.3	224.1	223.9	223.7
648	x	205.62	205.36	203.37	202.46	201.53	200.23
	xx	224.2	223.8	223.5	223.3	223.1	222.8
673	x	189.87	186.68	181.58	181.45	181.26	180.13
	xx	222.5	222.0	221.8	221.6	221.3	220.3

Нами также методом Бринелля изучена твердость сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием. Установлено, что сплавы с добавками таллия отличаются более высокой твердостью, чем сплавы содержащие индия.

ВЫВОДЫ

1. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления тройных твердых сплавов систем Al-Fe(2.18мас. %)-Ga (In, Tl) кислородом воздуха. Показано, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок: 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава изменяется для сплавов системы Al-Fe-Ga от 148.0 до 65.95 кДж/моль, для сплавов систем: Al-Fe-In от 148.0 до 70.5 кДж/моль, для Al-Fe-Tl – от 148.0 до 70.0 кДж/моль. Определено, что добавки галлия значительно увеличивают окисляемость исходного сплава Al+2.18% Fe. В сплавах системы Al-Fe-In наибольшее значение скорости окисления характерно для сплава, содержащего 1.0 мас.% индия. Сплавы системы Al-Fe-Tl при малых добавках таллия имеют наименьшее значение истинной скорости окисления.

2. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов систем Al-Fe-Ga, Al-Fe-In и Al-Fe-Tl и их роль в процессе окисления. В продуктах окисления сплава Al+2.18% Fe, содержащего до 0.5 мас.% галлия, индия и таллия преобладающей является фаза α -Al₂O₃. С ростом концентрации галлия, индия и таллия до 1% в продуктах окисления исходного сплава, кроме α -Al₂O₃, также обнаружены твердые растворы на основе α -Ga₂O₃, α -In₂O₃ и α -Tl₂O₃. Фазовый состав продуктов окисления существенно влияет на механизм окисления сплавов. Сплавы, основным продуктом окисления которых является α -Al₂O₃, характеризуется более низкой скоростью окисления.

3. Потенциодинамическим методом установлены следующие закономерности изменения электрохимических характеристик сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl с концентрацией 0.03; 0.3 и 3%:

- потенциал свободной коррозии с ростом концентрации галлия и таллия смещается в положительную область, а в случае с индием имеет экстремальный характер; увеличение концентрации хлор-ионов

способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии и росту скорости коррозии сплавов;

- потенциалы питтингообразования и репассивации с ростом концентрации легирующего элемента смещаются в положительную область, а с увеличением концентрации хлор-ионов в отрицательную область;

- скорость коррозии исходного сплава при концентрации легирующих добавок до 0.01-0.05% увеличивается, затем уменьшается в 1.5-2.0 раза при содержании галлия, индия и таллия до 1% и более.

4. Методом монотонного разогрева определены теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность и температуропроводность сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием в зависимости от температуры и концентрации. Установлено, что теплопроводность исходного сплава Al+2.18% Fe, легированного индием больше, чем теплопроводность этого же сплава с таллием во всем интервале температур 298-673К. С ростом температуры теплоемкость сплава Al+2.18% Fe, легированного индием и таллием увеличивается, а с увеличением концентрации индия и таллия уменьшается. Наименьшее значение теплоемкости при температуре 298К имеет сплав, содержащий 1% индия. Методом Бринелля испытана твердость алюминиево-железового сплава, легированного индием и таллием и установлено, что легирующие добавки увеличивают твердость исходного сплава.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Обидов З.Р., Сафаров М.М., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. Теплоемкость алюминиево-железовых сплавов с индием и таллием // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2007. - Т.50. - №1. - С.37-40.
2. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Амонов И.Т. Окисление сплава Al+2.18% Fe, легированного индием // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических и геологических наук». - 2007, №2(127). - С.35-41.
3. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Рахмонов К.А. Получение алюминиево-железистой лигатуры для синтеза сплавов // Материалы II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». - Ч.1, ТГУ, 2007. - С.285-286.