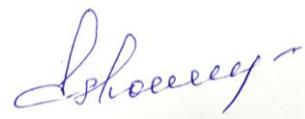


На правах рукописи



ЭШОВ БАХТИЁР БАДАЛОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ
II И III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени доктора технических наук**

Душанбе - 2016

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
Ганиев Изатулло Наврузович

**Официальные
оппоненты:** **Рохлин Лазарь Леонович** - доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Новоженев Владимир Антонович - доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Алтайского государственного университета

Хакдодов Махмадшариф Махмудович - доктор технических наук, профессор, чл.корр. АН Республики Таджикистан, профессор кафедры металлургии Филиала Национального исследовательского технологического университета «Московского института стали и сплавов» (НИТУ «МИСиС») в г.Душанбе

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
Таджикского национального университета

Защита состоится 29 июня 2016 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д047.003.02 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 и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан: www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Алюминий и его сплавы, несмотря на широкое производство изделий, конструкций и оборудования из неметаллических материалов, остаются основными конструкционными материалами. Это связано с комплексом их полезных свойств - химических, физических, механических, термических, технологических по сравнению с таковыми свойствами неметаллических материалов.

Однако металлы и сплавы, в частности алюминиевые как в стадии производства, так и при эксплуатации в виде изделий, конструкций и оборудования, подвержены окислению. Окисление приводит к преждевременному износу и разрушению конструкций и оборудования, потере их функциональных характеристик, что связано с огромными экономическими затратами. В этой связи изучение окисления алюминиевых сплавов представляется весьма актуальной как для теории металловедения, так и для практики. Также все мероприятия, обеспечивающие снижение потерь металла от окисления, могут способствовать увеличению металлического фонда.

Создание новых составов сплавов на основе алюминия с заданными свойствами становится возможным при наличии термодинамических сведений о характеристиках каждого отдельного компонента, составляющих систему в целом. В этом плане перспективен путь дальнейшего повышения физико-химических свойств, технологических и эксплуатационных характеристик за счет легирования или модифицирования алюминиевых сплавов металлами, которые мало растворяются или практически не растворимы в твердом алюминии, но образуют с алюминием различные химические соединения, в частности редкоземельные металлы (РЗМ) и щелочноземельные металлы (ЩЗМ). Однако противоречивость и отрывочность имеющихся сведений не позволяют провести систематический анализ различных свойств систем Al-РЗМ (ЩЗМ) и алюминия с элементами третьей группы периодической таблицы Д.И. Менделеева и выявить закономерности изменения их физико-химических свойств. Из вышеизложенного следует, что не менее важным является изучение термодинамических характеристик для выявления характера взаимодействия между металлами, выяснения механизмов влияния РЗМ и ЩЗМ на свойства сплавов.

Имеется огромные достижения в области разработки алюминиевых сплавов в последние полувек. С учетом требования современной техники и технологии, усовершенствование существующих и разработка новых материалов на основе алюминия с целью повышения надежности работы различного оборудования, конструкций, агрегатов, механизмов путём научно обоснованного подбора металлов, состава сплавов требует проведение комплекса исследований их физико-химических свойств и считается важной задачей современной науки. Актуальным остаётся вопрос экономного использования и сохранения металлического фонда, обусловленного ограниченностью его запасов.

Работа выполнялась в соответствии с государственными программами - «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг» (Пост. Правительство Республики Таджикистан №362 от 01.08.2006г.); «Программа внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2012гг», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №574 от 05.09.2009г.); «Перечень приоритетных направлений научных исследований в Республике Таджикистан на 2010-2012гг.», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №167 от 30.03.2010г.); «Программа инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020гг.», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №227 от 30.04.2011г.).

Цель работы - установление механизма и закономерностей изменения физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы, оптимизация и разработка новых составов сплавов.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- разработаны способы получения двойных и тройных сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы, изучены их состав и структура;

- изучены кинетика и механизмы процесса окисления двойных и тройных сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы в жидком и твердом состояниях;

- исследованы продукты окисления сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы и дана оценка их влияния на параметры процесса окисления;

- определены энтальпии растворения и образования сплавов Al-РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) и закономерности их изменения в зависимости от состава сплавов и природы РЗМ;

- определены и уточнены температуры плавления интерметаллических соединений (ИМС) систем Al-РЗМ. Проведен их сравнительный анализ с установлением закономерностей их изменения в зависимости от состава и природы РЗМ;

- определена температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов систем Al-La (Ce, Pr, Nd);

- проведено потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In).

Научная новизна работы. Экспериментальными исследованиями определен фазовый состав сплавов систем Al-РЗМ (РЗМ - La, Ce, Pr и Nd), представляющий собой твердый раствор α -Al+эвт. (α -Al+Al₁₁Ln₃).

Изучено окисление бинарных и тройных сплавов систем Al-ЩЗМ (РЗМ, Be, Mg, Zn, Cd, Ga, In) в жидком и твердом состояниях. Сплавы алюминия интерметаллического состава с ЩЗМ имеют наименьшие значения скорости окисления. Введение РЗМ к алюминию приводит к снижению его жаростойкости в атмосфере воздуха. Введение магния до 6,0 мас.% к алюминию значительно повышает его окисляемость. В продуктах окисления сплавов, богатых вторым

компонентом, доминирующей фазой является оксид на их основе. Сплавы, богатые алюминием, при окислении характеризуются образованием алюминатов различного состава. Окисления сплавов подчиняются линейно-параболическому и параболическому законам в интервале температур исследований. На окисление бинарных и многокомпонентных сплавов влияют растворимость легирующего компонента, природа компонентов сплава, их сродство к кислороду, температура, состав и структура продуктов окисления. Установлены составы продуктов окисления исследованных сплавов и выявлена их роль в процессе окисления.

Определены энтальпии растворения и образования сплавов и ИМС алюминия с РЗМ (La, Ce, Pr и Nd) при стандартных условиях. Сплавы алюминия с лантаном характеризуются двукратным увеличением значений энтальпии растворения, а сплавы систем Al-Ce (Pr, Nd) пониженными - по сравнению с чистым алюминием. По мере увеличения содержания РЗМ в составе ИМС наблюдается повышение их энтальпии растворения. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМС составам $Al_2PЗМ$. Изучение энтальпии образования ИМС указанных систем показывает повышение значений с максимумом для состава $Al_2PЗМ$ и дальнейшее их понижение по мере возрастания концентрации РЗМ в ИМС. Установлены закономерности изменения значений температуры плавления ИМС от состава и природы всего ряда РЗМ с проявлением тетрад-эффекта. Интерметаллидам состава $Al_2PЗМ$ характерна наибольшая термическая и термодинамическая устойчивость. Установлено, что изменение термодинамических характеристик происходит в соответствии с диаграммами состояния, а также с изменением атомного радиуса, потенциала ионизации в ряду РЗМ. Имеется удовлетворительное совпадение литературных и экспериментально полученных данных.

Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом, характеризующаяся снижением удельной теплоёмкости при легировании последним и повышением с ростом температуры.

Определены электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) в среде 3% раствора хлорида натрия. Показано, что потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов значительно смещается в отрицательную область при введении в них галлия и индия. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 mA/cm^2), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 mA/cm^2). В обоих случаях не наблюдается значительного увеличения плотности тока полной пассивации. Легированные малыми добавками галлия и индия (до 0,5 мас.%) алюминиево-цинковые сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов при анодной защите стальных сооружений.

Практическая значимость работы заключается в:

- определении взаимосвязи между термодинамическими данными, диаграммами состояния и физико-химическими свойствами сплавов, что способствует пониманию процесса сплавообразования в изученных системах;
- разработке оптимальных составов алюминиевых сплавов с повышенной жаростойкостью, термической и термодинамической устойчивостью;
- рекомендациях о включении в банк термодинамических величин химических веществ новых данных;
- разработке и внедрении новых составов малолегированных алюминиевых сплавов в производство;
- рекомендациях по использованию полученных результатов для термодинамических расчётов протекания металлургических процессов.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование состава и структуры сплавов системы Al-PЗМ;
- зависимость кинетических и энергетических характеристик процесса окисления двойных и многокомпонентных сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы Д.И.Менделеева от концентрации и температуры;
- совокупность термодинамических свойств двойных сплавов алюминия с PЗМ, их корреляционная зависимость от различных факторов;
- результаты определения и уточнения величин температуры плавления ИМС в системах Al-PЗМ и закономерности их изменения;
- температурная зависимость теплофизических свойств алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами;
- результаты исследования анодного поведения сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих международных и республиканских научных совещаниях, семинарах и конференциях:

- **международных:** XIX совещании «Высокоочищенные вещества и металлические материалы на их основе (Суздаль, 1993); Межд. научно-практической конференции (НПК) «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды», (Душанбе-Хужданд, 1996); Межд. НПК, посв. 80-летию А.С. Сулаймонова (Душанбе, 1998); 2 Межд. научно-техн. конф. «Современные проблемы машиностроения» (Томск, 2004); IXth International confer. on crystal. Chemistry of intermetallic compounds (Lviv, Ukraine, 2005); Межд. конф «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе, 2006); II Межд. НПК «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2007); III Межд. НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2008); Intern. Confer. on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009); I-II Inter. conf. on Materials Heat Treatment (ICMH) (Isfahan, Iran, 2010, 2011); Межд. НПК «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» (Душанбе, 2010); IV Межд. НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); 4 Межд. НПК «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенство-

вания технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); IV Межд. НПК «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Днепропетровск, 2011); Межд. научн. заочная конф. «Современная техника и технологии: исследования и разработки» (Липецк, 2011); Межд. НПК «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Караганда, 2011); XIX Межд. конф. по химической термодинамике в России (РССТ-2013) (Россия, 2013); VII Межд. НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2014); Межд. конф., посв. 1150-летию А.З.Рази, (Душанбе, 2015);

- **республиканских:** НПК, посв. памяти акад. И.У. Нуманова (Душанбе, 1994); научно-теор. конф. «Теория и практика подготовки будущих учителей общетехнических дисциплин на инженерно-педагогических факультетах» (Душанбе, 1995); юбилейной научной конф., посв. 95-летию со дня рождения академика АН РТ В.И.Никитина (Душанбе, 1997); НПК «Технический прогресс и производство» (Душанбе, 1999); научной конф. «Проблемы современной химической науки и образования» (Душанбе, 1999); НПК «16 сессия Шурои Оли Республики Таджикистан (12 созыва) и её историческая значимость в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002); НПК «Технология новейших конструкционных материалов и их применение в производстве (Душанбе, 2002); конф. «Роль г.Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана» (Душанбе, 2004); межвуз. НПК «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004); НПК «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); научной конф. «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); НПК «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); НПК «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства» (Душанбе, 2011); НПК «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан» (Чкаловск, 2014).

Публикации. Основные результаты отражены в 75 научных работах, в том числе 1 монографии, 29 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 40 работах в материалах международных и республиканских конференций и в 5 малых патентах Республики Таджикистан.

Вклад автора заключается в анализе состояния изученности свойств алюминиевых сплавов, формулировке целей и задач исследования, решении поставленных задач путем проведения экспериментальных исследований и применения расчетных методов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и их публикации. Формулировка и составление научных положений и выводов диссертации также принадлежат автору.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, общих выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 275 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 63 рисунками и содержит 53 таблиц. Список литературы включает 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, научная и практическая значимость работы.

В **первой главе** приведен анализ состояния теории окисления металлов и сплавов, практика окисления алюминиевых сплавов с s-, p-, d- и f-элементами Периодической таблицы Д.И.Менделеева. Также представлены сведения об особенностях электронного строения атомов элементов III группы Периодической таблицы Д.И.Менделеева, в том числе редкоземельных металлов, и о роли алюминия в проявлениях всех видов аналогий внутри группы. Изложены сведения о диаграмме состояния систем Al-РЗМ, о термических, термодинамических свойствах сплавов и ИМС образующихся в системах. Имеются определенные сведения о вышеуказанных свойствах. Однако, наличие противоречивых, недостаточных сведений об окисляемости, а также термических и термодинамических свойствах сплавов алюминия с элементами II и III групп Периодической таблицы Д.И.Менделеева не позволяют провести анализ указанных свойств и выявить закономерности в их изменениях.

Во **второй и третьей главы** представлены методики синтеза сплавов и результаты исследования структуры, процесса и продуктов окисления сплавов; экспериментальные результаты кинетики окисления двойных и многокомпонентных алюминиевых сплавов с элементами II и III групп Периодической таблицы в твердом и жидком состояниях, а также результаты их анализа и обобщения.

Для получения сплавов исходными материалами служили алюминий с чистотой 99,995% и редкоземельные и щелочноземельные металлы с чистотой не менее 99,8% основного металла, магний марки хч. Предварительно были получены лигатуры с содержанием 2,5-10 мас.% РЗМ. Синтез сплавов весом 100 г. осуществлен в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа в корундовых тиглях. Химическая активность использованных элементов учитывалась при синтезе. Элементный состав и структура сплавов (табл. 1, рис. 1) исследованы в технологическом центре Открытого университета г.Маджлиси на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Корея) и микроскопе Canon (Япония). Для выбора состава сплавов использовали диаграммы состояний соответствующих систем. В качестве примера на рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты химического состава сплавов алюминия с неодимом и празеодимом.

Алюминий и РЗМ имеют малую взаимную растворимость в твердом состоянии, что обусловлено отличием в упаковке их атомов и различными атомными радиусами. Последнее является главным фактором в образовании твердых растворов. Структурные исследования показали, что в области богатой алюминием диаграммы состояния Al-РЗМ существует наиболее близкое к нему по составу интерметаллическое соединение $Al_{11}PZM_3$, то есть представляется, как твердый раствор Al+эвт. (α -Al+ $Al_{11}PZM_3$).

Для исследования кинетики окисления твердых и жидких металлов и сплавов был использован метод термогравиметрии, основанный на непрерыв-

ном взвешивании образцов сплавов при определенной температуре. В печь, нагретую до заданной температуры, подавали аргон. Тигель с исследуемым образцом сплава помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление образца выполняли в атмосфере чистого аргона. Окисление сплавов проводили на воздухе при соответствующих температурах согласно диаграмме состояния соответствующих систем.

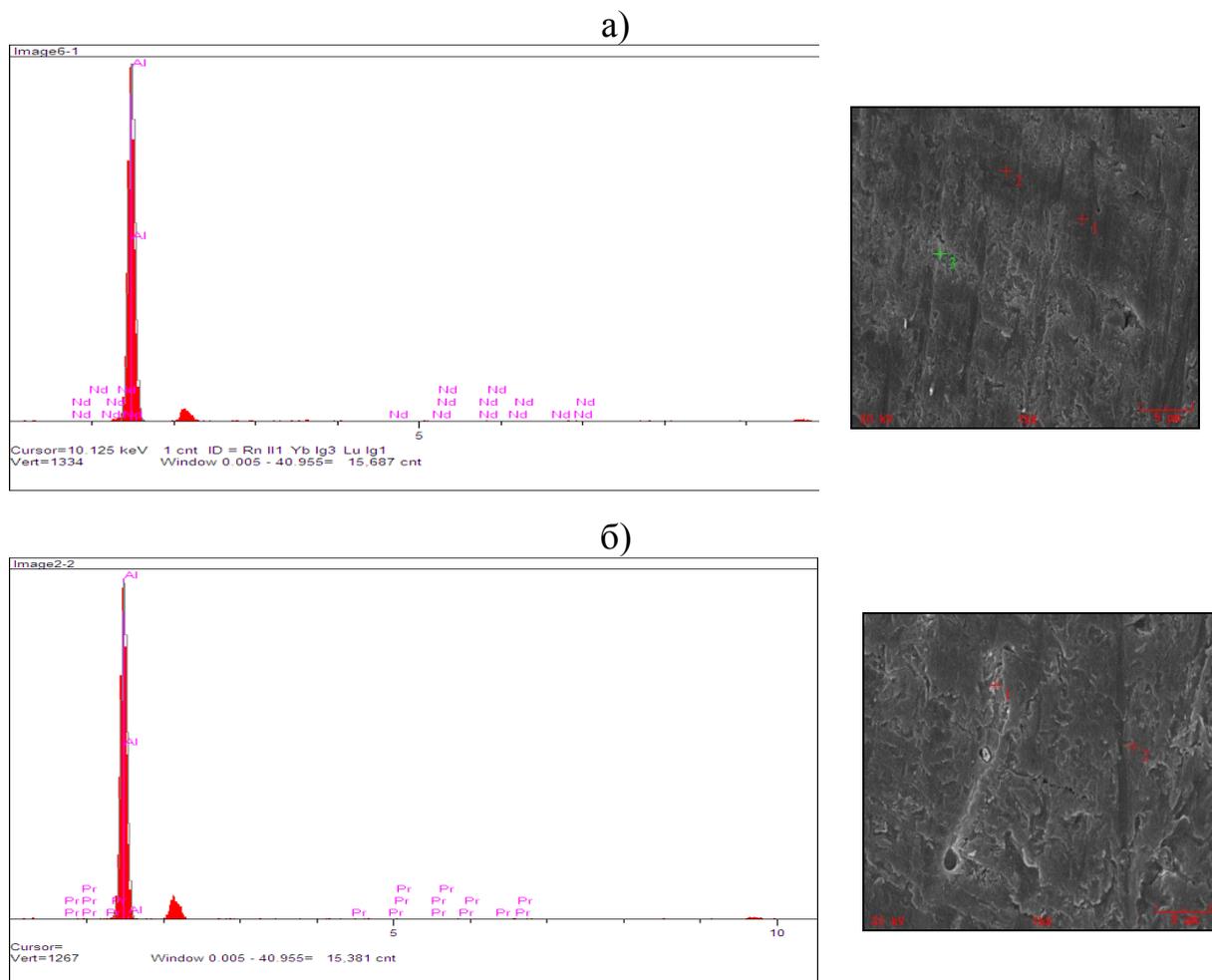


Рисунок 1. Дифракционные линии компонентов алюминиевого сплава, содержащего, мас. %: 0,5 Nd (а) и 0,1 Pr (б).

Таблица 1. Состав сплавов, содержащих 0,5 мас% Nd и 1,0 мас% Pr

	Единицы	Конц.	Ошибка	Интенсивность	Линия	Элемент
	мас. %	99,009	20,025	1.213.25	Ka	Al
	мас. %	0,991	0,754	1.18	La	Pr
Итого	мас. %	100,0				

Экспериментально измеряли увеличение массы вследствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре. На основании этих данных строили кинетические кривые окисления от состава сплава и времени

окисления. Изменение массы образца фиксировали с помощью катетометра КМ-8, температура в печи замерялась платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца сплава. Перед экспериментом образец очищали от оксидной пленки. Окисление некоторых твердых сплавов в неизотермических условиях проводили на дериватографе Q-1000. Температура печи повышалась со скоростью 0,16 К/с. Использовали порошки размером до 1 мм. Продукты окисления, образующиеся при окислении сплавов, исследовались методами ИК-спектроскопии на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 400-4000 см⁻¹ и рентгенофазовым анализом на дифрактометре по стандартной методике.

Окисление бинарных алюминиевых сплавов.

Окисление алюминия протекает по параболическому закону. Это можно объяснить, по-видимому, образованием плотной пленки на начальных стадиях процесса окисления и небольшим приращением удельного веса образца. Однако это зависит от количества и свойств имеющихся в нем примесей.

Окисляемость бинарных сплавов системы алюминий-бериллий изучена в полном концентрационном интервале при температурах от 873 до 1473 К. Процесс характеризуется тем, что небольшие добавки бериллия (до 1,0 мас.%) незначительно влияют на окисление алюминия. Заметное окисление наблюдается при концентрации бериллия более ~60 мас.% и высоких температурах (>1200 К). Такой характер процесса можно объяснить легкоплавкостью эвтектики и её влиянием, а также преобладанием β -фазы, которая является более активной.

Исследование процесса окисления сплавов системы Al-Mg показывает преобладающую роль магния, так как с ростом концентрации магния скорость окисления сильно возрастает. При переходе от сплава, содержащего 0,2 мас.% магния, к сплаву, имеющему в своем составе 6,0 мас.% магния, скорость реакции окисления возрастает в четыре раза.

Влияние состава и температуры на скорость окисления алюминиевых сплавов со щелочноземельными металлами исследовано в широком диапазоне концентраций, включая интерметаллические соединения в интервале температур 873-1173 К (табл. 2). Сплавы, содержащие 7-20 ат.% Са, до температуры 873 К, характеризуются незначительным увеличением массы. Однако у сплава с 7 ат.% кальция средняя скорость окисления при этой же температуре значительно больше. По-видимому, это связано, во-первых, с плавлением эвтектики (СаAl₂+Са) при более низких температурах, чем эвтектики, содержащей 7,0 ат.% кальция, интенсивным окислением сплавов, богатых кальцием, оксидная пленка которых отличается большой пористостью и поэтому невысокими защитными свойствами. Все это облегчает доступ кислорода к поверхности металла и ускоряет процесс окисления.

Алюминиево-стронциевые сплавы в твердом состоянии до 773 К обладают незначительными скоростями окисления. С увеличением содержания стронция до 45 ат.% и повышением температуры плавления сплавов наблюдается снижение скорости окисления. Усиление окисления начинается с 873 К, что так-

же связано с плавлением эвтектики ($\text{Al}+\text{SrAl}_4$), для которой характерны высокие значения средней скорости окисления. Минимум средней скорости окисления соответствует сплавам, содержащим 20 и 45 ат.% стронция. Увеличение концентрации стронция способствует интенсивному росту скорости окисления.

Таблица 2. Кинетические и энергетические параметры окисления порошковых сплавов систем Al-ЩЗМ

Состав сплавов, ат.%		Температура, К				Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ЩЗМ	Al	873	973	1073	1173	
		Средняя скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-12} \text{ кг}^2/\text{с}$				
		K_1	K_2	K_3	K_4	
Система Al-Ca						
7,0 Ca	93,0	0,132	1,334	1,805	3,375	84,36
14,0 Ca	86,0	0,150	0,846	2,576	4,640	106,87
20,0 Ca	80,0	0,06	0,380	1,960	0,770	138,50
33,3 Ca	66,7	0,100	0,358	0,980	3,770	144,52
73,0 Ca	27,0	6,794	7,560	13,00	13,50	66,48
86,0 Ca	14,0	1,804	3,810	11,66	10,47	47,48
Система Al-Sr						
3,2 Sr	96,8	0,079	0,547	2,080	3,680	118,71
7,1 Sr	92,9	0,079	0,181	2,645	3,120	124,65
11,6 Sr	88,4	0,079	0,280	0,952	1,736	127,84
20,0 Sr	80,4	0,039	0,243	0,877	1,773	166,20
33,3 Sr	66,7	0,070	0,290	0,986	1,811	138,05
60,0 Sr	40,0	0,037	0,218	0,799	2,893	127,84
77,0 Sr	23,0	0,330	5,250	10,07	14,02	41,55
Система Al-Ba						
2,5 Ba	97,9	0,070	0,290	0,980	1,638	116,34
4,6 Ba	95,4	0,098	0,800	2,420	5,270	127,84
7,7 Ba	92,3	0,061	0,213	0,732	2,180	132,96
20,0 Ba	80,0	0,004	0,023	0,084	0,540	199,40
33,3 Ba	66,7	0,022	0,052	0,125	0,907	166,20
50,0 Ba	50,0	1,770	3,500	7,800	10,560	127,84
66,7 Ba	33,3	6,109	3,550	9,900	9,775	72,26

Для сплавов алюминия с барием характерно увеличение скорости окисления при содержании бария до 4,6 ат.%. Дальнейшее увеличение содержания бария, вплоть до 33,3 ат.%, приводит к увеличению доли тугоплавкого интерметаллида BaAl_4 , который способствует уменьшению окисляемости. Минимум скорости окисления и максимум кажущейся энергии активации соответствует составам интерметаллических соединений BaAl_4 , BaAl_2 , которые характеризуются высокой энергией взаимодействия разноименных атомов (табл. 2).

Кинетика окисления жидких сплавов системы Al-Sr, содержащих 3,2; 20,0; 33,3 и 60,0 ат.% стронция, изучена методом термогравиметрии.

Кривые окисления сплавов приведены на рис. 2. Средние значения скорости окисления находятся в интервале $3,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,66 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с. Значения энергии активации, вычисленные по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k-1/T$, лежат в диапазоне 38,2-191,1 кДж/моль. Наиболее жаростойкими оказались сплавы с высоким содержанием алюминия. Наблюдается определенная связь между окислением и физико-химическими свойствами щелочноземельными металлами.

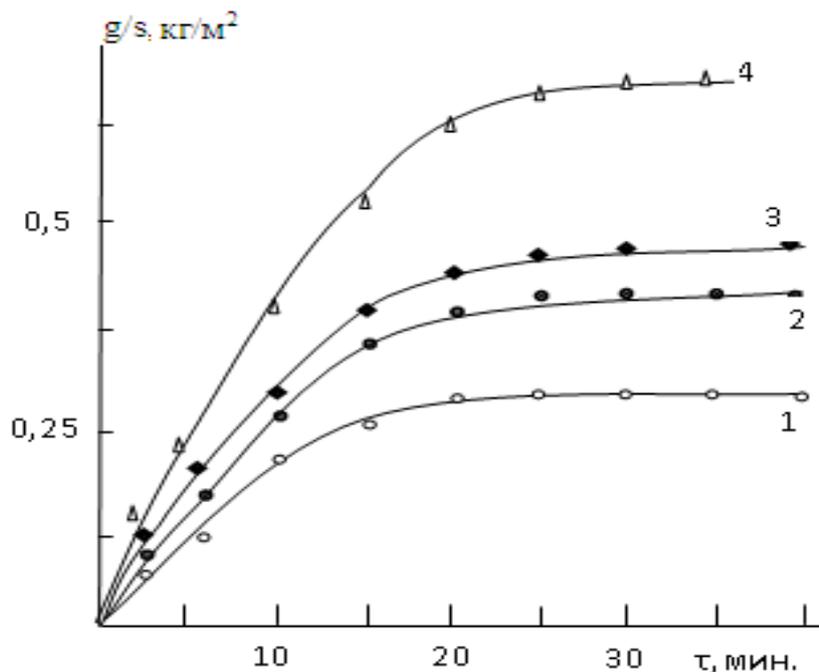


Рисунок 2. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Sr, содержащих Sr, ат.%: 1 - 3,2 (1273К); 2 - 20,0 (1373К); 3 - 60,0 (1273К); 4 - 33,3 (1373К).

Для исследования сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) на основании диаграмм состояния указанных систем были синтезированы серии сплавов с содержанием 7,5 мас.% Zn и 6,5 мас.% Cd с галлием в полном концентрационном интервале и сплавы, богатые индием и алюминием, для системы Al-In. Исследование проведено в интервале температур 573-1123 К.

Сплавы системы алюминий-цинк, содержащие до 7,5 мас.% цинка, имеют наименьшие значения скорости окисления. Введение цинка (рис. 3) выше 7,0 мас.% к алюминию приводит к значительному увеличению удельной массы, что связано с высоким давлением паров цинка.

Алюминиево-кадмиевые сплавы характеризуются более высокой устойчивостью к окислению по сравнению со сплавами алюминия с цинком.

Для сплавов алюминия с галлием и индием характерен рост массы образца в процессе окисления. В поведении данных групп сплавов прослеживается влияние химических и физических свойств второго компонента на свойства основного сплавообразующего компонента - алюминия.

Сплавы системы алюминий-кремний, окисленные при температурах 973-1853 К, характеризуются тем, что добавки кремния до 12,6 мас.% при одинаковой температуре увеличивают скорость окисления алюминия от $2,78 \cdot 10^{-4}$ до $14,16 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Это сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации окисления. Далее для сплавов, содержащих до 25 мас.% Si, жаростойкость растет и в дальнейшем снижается.

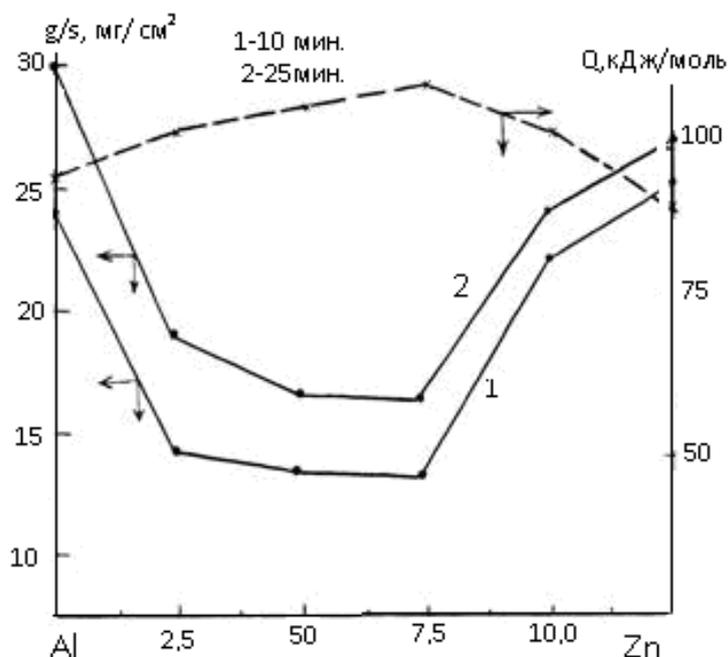


Рисунок 3. Изохроны окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк.

Окисление твердых сплавов, содержащих от 0,05 до 1,0 мас.% лантана, церия, празеодима и неодима, проведено в атмосфере воздуха при температурах 573, 673 и 773 К. Как видно (рис. 4), для всех сплавов характерно приращение веса по сравнению с алюминием.

Повышение температуры, независимо от концентрации второго компонента, приводит к росту скорости окисления. Сплавы, содержащие 1,0 мас.% легирующего компонента, при исследованных температурах характеризуются наибольшими значениями удельного веса. Однако заметное окисление твердых сплавов наблюдается при более высоких температурах. Повышение скорости окисления сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации.

Наименьшими значениями скорости окисления обладают алюминий-неодимовые сплавы. В сплавах различия скоростей диффузии разных компонентов через оксидную пленку усложняют процесс окисления металлических сплавов, что связано с обогащением внутренних слоев оксида медленно диффундирующим компонентом. В таких случаях кинетика окисления изменяется в ходе процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону.

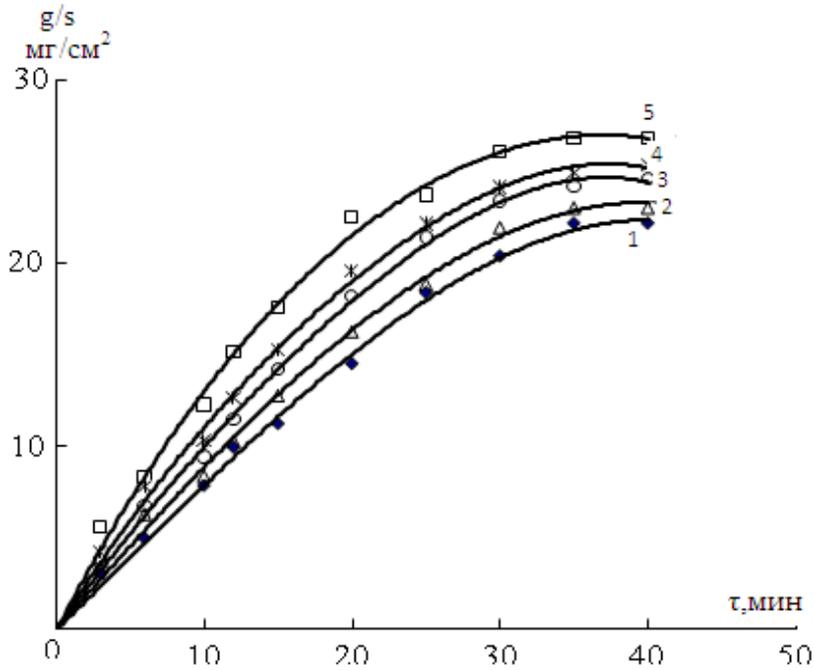


Рисунок 4. Кривые окисления алюминиевого сплава, содержащего, мас.%; 1 - 0,0; 2 - 1,0 Nd; 3 - 1,0 Pr; 4 - 1,0 Ce и 5 - 1,0 La при температуре 773 К.

С другой стороны, на окисление сплавов влияет концентрация легирующего компонента в исходном металле. Здесь возможно образование интерметаллических соединений с более прочной связью и высокой температурой плавления. Так же, если объем образующего оксида меньше, чем объем металла, то можно ожидать получения пористой пленки.

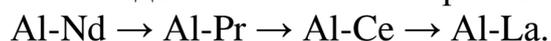
Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. В случае диффузии атомов металла сквозь оксидную пленку можно предположить, что зоной роста пленки будет внешняя поверхность образца и, наоборот, если через оксидную пленку диффундирует, главным образом, кислород, рост пленки будет происходить на границе между пленкой и металлом.

Интерметаллические соединения систем Al-Ce (Pr, Nd) имеют температуру плавления от 903 до 1753 К. С учетом этого процесс окисления проводили в интервале температур 723-1273 К.

Кривые окисления интерметаллических соединений имеют параболический вид с интенсивной скоростью окисления в начальном периоде (5-20 минут) с последующим замедлением скорости процесса. Во всех сплавах наблюдается увеличение скорости окисления с повышением температуры. Увеличение удельного веса образцов наблюдается и в случае нарастания концентрации РЗМ в интерметаллидах при одной и той же температуре. Сравнение окисляемости интерметаллических соединений систем алюминий-церий и алюминий-празеодим показывает, что металлиды последней системы обладают меньшими значениями скорости окисления. Так, если при температуре 973 К скорость окисления алюминида церия, содержащего 50 ат.% церия, составляет $5.21 \cdot 10^{-6}$ $kg/m^2 \cdot сек$, то скорость окисления такого же состава алюминида празеодима при

этой же температуре равняется $3.71 \cdot 10^{-6}$ кг/м²·сек. Значения кажущейся энергии активации составляют 44.28 и 67.42 кДж/моль, соответственно. Следовательно, интерметаллиды системы алюминий-празеодим являются более стойкими к окислению по сравнению с интерметаллидами системы алюминий-церий. Представленная зависимость изменения средней скорости окисления от состава ИМС систем Al-Ce (Pr, Nd) при одинаковых температурах (973 К) для соединений системы Al-Ce и при различных температурах для систем Al-Pr и Al-Nd показывает, что для интерметаллидов всех систем характерно повышение скорости окисления с ростом концентрации РЗМ.

Исследование кинетики окисления соединений алюминия с церием, празеодимом и неодимом кислородом газовой фазы в твердом состоянии показало, что между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости имеется определённая взаимосвязь, то есть высокотемпературные интерметаллиды характеризуются устойчивостью к окислению, вследствие прочной химической связи между разноимёнными компонентами в молекуле. По уменьшению значения кажущейся энергии активации и, следовательно, по увеличению средней скорости окисления сплавов исследованные системы располагаются в ряду:



Окисление многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Исследована кинетика окисления твердых сплавов тройной системы Al-Be-ЩЗМ в атмосфере воздуха в интервале температур 723-823 К. Сплавы синтезировались при постоянном содержании ЩЗМ (2,5 мас.%) с различными добавками бериллия (0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 мас.%). Кривые окисления имеют степенной характер с интенсивной скоростью окисления в первые 10-15 минут и с последующим замедлением процесса. Повышение температуры приводит к приращению удельного веса образцов сплавов. Введение небольших добавок бериллия незначительно снижает скорость процесса окисления основного сплава (табл. 3). Замедление скорости окисления начинается при значительной толщине оксидной пленки. В целом введение бериллия к сплавам систем Al-ЩЗМ характеризуется положительно, так как приводит к повышению жаростойкости сплавов. При этом наиболее оптимальным можно считать состав, содержащий 0,01-0,05 мас% Be.

Таблица 3. Кинетические параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be-Sr

Состав сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, (К·10 ⁻⁴) кг·м ⁻² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Sr			
97,5	-	2,5	773 (823)	9,1 (10,8)	136,70
97,495	0,005	2,5	773 (823)	8,8 (10,5)	136,77
97,49	0.01	2,5	773 (823)	8,3 (10,0)	191,44
97,45	0.05	2,5	773 (823)	7,8 (9,6)	305,80
97,40	0.1	2,5	773 (823)	8,0 (10,1)	282,90
97,00	0,5	2,5	773 (823)	8,5 (10,4)	185,30

Влияние редкоземельных металлов скандия и неодима на кинетику окисления алюминиево-стронциевых сплавов исследовано на примере сплава, содержащего 20 ат.% стронция, соответствующего интерметаллическому соединению SrAl_4 . Содержание редкоземельного металла в алюминиево-стронциевом сплаве составило от 0,004 до 0,87 ат.% скандия и 0,0135-0,33 ат.% неодима. Энергии активации сплавов указанных систем свидетельствуют о том, что при увеличении содержания легирующих добавок энергия активации повышается для скандия от 174 до 191,1 кДж/моль и для неодима от 140,1 до 143,3 кДж/моль. При этом добавка скандия от 0,01-0,33 ат.% и неодима от 0,004 до 0,8 ат.% почти в 2-2,5 раза уменьшает скорость окисления основного сплава (рис. 5). Оптимальная концентрация легирующего компонента составляет 0,43 ат.% Sc и 0,14 ат.% Nd.

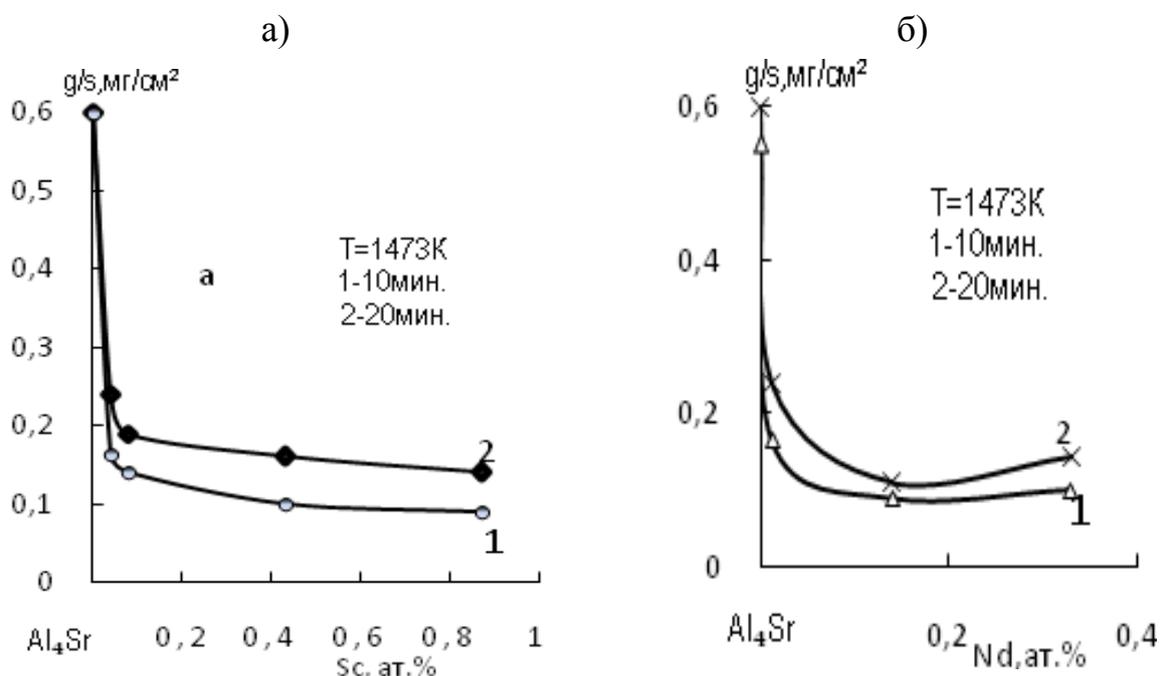


Рисунок 5. Изохроны окисления жидких сплавов систем Al-Sr-Sc (а) и Al-Sr-Nd (б).

Сплав SrAl_4 с содержанием кремния от 2 до 16 ат.% характеризуется повышенной стойкостью к окислению, а дальнейший рост концентрации кремния приводит к увеличению скорости окисления.

Добавка титана к Al_4Sr при температуре 1373 К несколько снижает скорость окисления алюминиево-стронциевых сплавов (рис. 6). При этом оптимальной является концентрация 0,4 ат.% титана. Дальнейшее увеличение содержания титана при этой температуре не приводит к уменьшению окисления, а наоборот к его росту.

Аналогичная картина наблюдается в тройных сплавах системы алюминий-стронций-магний. При этом содержание магния в сплаве Al_4Sr составляет 7,79; 12,22 и 22,11 ат.%.

Только добавка 7,79 ат.% магния к Al_4Sr уменьшает скорость его окисления. Дальнейшее увеличение содержания магния в сплавах до 22,11 ат.% приводит к увеличению скорости окисления.

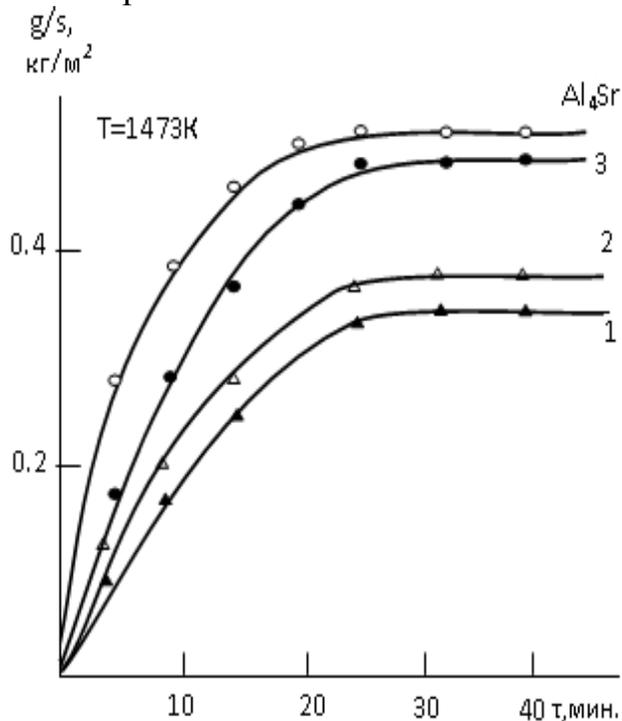


Рисунок 6. Кривые окисления Al_4Sr , легированного Ti, мас%: 1 - 0,4; 2 - 0,81; 3 - 1,46.

Для выяснения влияния РЗМ (Sc, La, Pr, Nd) на окисляемость твердых сплавов алюминия, содержащих 0,2 и 6,0 мас.% магния, были получены сплавы с содержанием РЗМ, равном 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас.%.

Кинетические кривые окисления сплава $Al+0,2\%Mg$, легированного РЗМ, характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде процесса окисления с последующим замедлением. Окисление заканчивается примерно к 35-40 минутам, так как после этого не наблюдается изменения веса образца. В качестве примера в табл. 4 представлены параметры процесса окисления сплава $Al+0,2\%Mg$, легированного скандием. Во всем интервале исследованных составов наблюдается повышение устойчивости сплавов к окислению. Легированные сплавы характеризуются пониженной окисляемостью по сравнению с исходным сплавом. Уменьшение скорости окисления сопровождается увеличением кажущейся энергии активации. Если значение энергии активации исходного сплава составляет 74,5 кДж/моль, то значение этого параметра для сплава, легированного 0,5 мас.% скандием, равняется 131,4 кДж/моль. Это свидетельство того, что для протекания процесса окисления легированного состава необходимо затратить больше энергии.

Такая закономерность влияния РЗМ на окисляемость сплава $Al+0,2\%Mg$ наблюдается для всех исследованных систем.

Наиболее подробную информацию о механизме окисления сплавов предоставляет изучение продуктов окисления, так как именно их свойства по

совокупности и определяют жаростойкость сплавов. Исследование продуктов окисления свидетельствует, что пленка, образующаяся на поверхности сплавов, в основном состоит из γ - Al_2O_3 и BeO . Сложные оксиды $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (BeAl_2O_4) образуются только над сплавами, содержащими более 20 мас.% бериллия, хотя основной фазой является BeO . В продуктах окисления сплавов системы Al-Be богатый бериллием оксид бериллия является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 520, 580, 800 и 1410 см^{-1} . Полосы поглощения при 445, 470, 610, 980, 1680 и 1640 см^{-1} в ИК-спектрах относятся, по-видимому, к сложному оксиду $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 4. Параметры процесса окисления сплава $\text{Al} + 0,2\%\text{Mg}$, легированного скандием

Содержание Sc в сплаве $\text{Al}+0,2\%\text{Mg}$, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($\text{K}\cdot 10^{-4}$), $\text{кг}/\text{см}^2\cdot\text{сек}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
-	773	4,22	74,5
	823	5,31	
	873	6,48	
0,01	773	4,031	83,2
	823	4,97	
	873	6,31	
0,05	773	3,79	102,3
	823	4,712	
	873	6,121	
0,1	773	3,43	118,9
	823	4,47	
	873	5,82	
0,5	773	3,192	131,4
	823	4,21	
	873	5,63	

Стандартная теплота образования и стандартная свободная энергия образования оксида алюминия в 3 раза, а редкоземельных металлов приблизительно в 3,5 раза выше, чем оксида магния. С этой позиции можно предположить, что доминирующей фазой в продуктах окисления будет оксид алюминия. В ИК-спектрах продуктов окисления исследованных сплавов систем Al-Mg-PЗМ частота поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685 и 790 см^{-1} обусловлена связями Al-O . Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих минимальное содержание (0.01-0.05 мас.%) редкоземельных металлов. Частоты при 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385 и 1495 см^{-1} , по-видимому, относятся к оксидам сложного состава с участием редкоземельных металлов (NdAlO_3 , PrAlO_3 , LaAlO_3).

Полосы поглощений в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов систем Al-ЩЗМ и оксидов чистых компонентов приведены в табл. 5, из которой видно, что в сплавах системы Al-Ca оксид γ - Al_2O_3 является доминирующей фазой, что

подтверждается наличием частот поглощения при 460, 464, 575 и 740 см^{-1} . Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих от 7,0 до 20 ат.% кальция. С увеличением концентрации стронция в сплавах при окислении растет доля фазы SrO, так как в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения при 400, 860 и 1070 см^{-1} , которые относятся к этому соединению. В ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Ba, содержащих 4,6-20 ат.% Ba, частоты при 643-647 см^{-1} относятся к фазе Al_2O_3 , а 860 см^{-1} – к фазе BaO. Система Al_2O_3 -BaO склонна к образованию шпинелидных фаз - BaAl_2O_4 . Видимо, остальные частоты в ИК-спектрах оксидов этих систем относятся к фазе BaAl_2O_4 , которые характеризуются минимальной концентрацией вакансий.

Таблица 5. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов систем Al-ЦЗМ

Соединения	Частота, см^{-1}
Al_2O_3	410, 435, 455-470, 590-600
CaO	858
Окисленные сплавы, содержащие ЦЗМ в ат.%	
7,0	464, 575, 740, 770
14,0	470, 575, 840
22,0	460, 576, 840
33,3	840, 1080
73,0	855, 875, 1080
86,0	855, 875, 1080
SrO	400, 425, 700+705, 860-1070
3,2	407, 450, 790, 850
33	400, 450, 790, 850
77	400, 430, 450, 505, 515, 700, 860
BaO	402, 693, 860, 1060
1	545, 830
4,6	432, 643, 772
7,7	433, 647, 810, 1090
20	430, 642, 822
50	502, 860
63,7	523, 637, 695, 765, 860

Оксидная пленка, образующаяся на поверхности расплава, в основном состоит из γ - Al_2O_3 и сложного оксида $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Сложный оксид $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ образуется и над расплавом с содержанием 2,5 мас.% цинка, хотя основной фазой является γ - Al_2O_3 . В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растет.

В системе Al-Cd установлено, что основным продуктом окисления являются γ - Al_2O_3 и CdAl_2O_4 . Добавки кадмия в рамках исследованных составов

уменьшают окисляемость алюминия, что, возможно, связано с образованием в ряду с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CdAl_2O_4 , который уменьшает дефекты оксидной пленки и, тем самым, повышают её защитную способность.

Оксид галлия имеет хорошую прилипаемость к поверхности расплава. Поэтому при образовании Ga_2O_3 в начальных стадиях процесса окисления наблюдается его защитная способность. В продуктах окисления сплавов с содержанием до 1,0 мас.% галлия обнаружен только твердый раствор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В продуктах окисления сплавов, содержащих 20,0 и 40,0 мас.% галлия, кроме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ т.р. также обнаружен оксид сложного состава GaAlO_3 . По-видимому, последний нарушает строение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к увеличению скорости окисления. В сплавах, содержащих более 60 мас.%, вплоть до 99,2 мас.% галлия, при окислении сплавов установлено образование твердого раствора GaAlO_3 .

В системе Al-In в сплавах, богатых алюминием, основным продуктом является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в сплавах богатых индием - In_2O_3 . В продуктах окисления сплавов, содержащих 10,0 и 16,0 мас.% индия, кроме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который является основной фазой, существует также In_2O_3 .

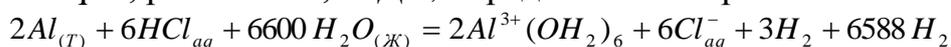
С увеличением концентрации РЗМ в сплавах частоты, характерные для их оксидов в ИК-спектрах увеличиваются. Стронций является поверхностно активным металлом, поэтому в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Sr-Sc и Al-Sr-Nd частоты 860 и 430 см^{-1} относятся к фазе SrO. Видимо, в тройной системе Al-Sr-Nd в образующейся при окислении пленке преобладает фаза SrNdAlO_4 . Согласно результатам ИК-спектроскопии продуктом окисления исследованных сплавов являются: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630 и 1090 см^{-1} , La_2O_3 – 640, 1380 и 1480 см^{-1} , CeO_2 – 1460 и 2850 см^{-1} , Pr_2O_3 – 667 и 1160 см^{-1} . Обнаружены несколько полос поглощения при 660, 680, 1080, 1100, 1390, 2348 см^{-1} , которые, по-видимому, относятся к моноалюминатам исследованных лантаноидов. Некоторые полосы из-за малой интенсивности идентифицировать не удалось.

Четвертая глава посвящена методам, расчетным и экспериментальным результатам исследования термических и термодинамических свойств сплавов и ИМС систем Al-РЗМ. Проведен сравнительный анализ температуры плавления интерметаллидов систем Al-РЗМ. Калориметрическое исследование процессов растворения сплавов систем Al-РЗМ в растворах соляной кислоты различной концентрации проводили в герметичном калориметре растворения с изотермии-ческой оболочкой. Калориметрическая установка включает в себя термостат, герметизированную калориметрическую ячейку, мост Р-329 (класса точности 0,05%), самописец EZ-2 с чувствительностью 10^{-10} А, блок калибровки и пре-цизионные стабилизаторы. Температура в термостате поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Наличие медного блока позволяло сглаживать колебания температуры в воздушной прослойке между блоком и калориметрической ячейкой до $0,005^\circ\text{C}$. Калориметрическая установка проверялась по теплоте растворения KCl в воде при 298 К. Полученные данные пересчитаны к разведению 1М KCl:200 H_2O . При этом из восьми опытов была получена средняя

величина ΔH_m^0 , равная 17631 ± 2 Дж·моль⁻¹. Полученная величина хорошо согласуется с общепринятой величиной $\Delta H_m^0 = 17577,0 \pm 33$ Дж·моль⁻¹.

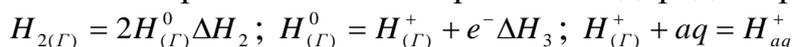
Растворения сплавов изучены в водных растворах азотной и соляной кислот. Наиболее оптимальным растворителем оказался 0,5М раствор соляной кислоты. Навески исследуемых веществ были очень малы $(1-6) \cdot 10^{-3}$ моль, по сравнению с количеством взятого растворителя (150 см³). В связи с чем после растворения навески образца сплава, состав растворителя практически мало изменялся, то есть можно считать, что процесс проходит при большом разбавлении, порядка 1:1100. При расчетах учитывалась теплота разбавления растворов кислоты согласно литературным данным. Экспериментальные величины получены при усредненных значениях из серии трех (при хорошем совпадении) и пяти опытов.

В качестве побочной реакции измерена теплота растворения алюминия, равная $4601,0 \pm 70$ Дж·моль⁻¹. Значение энтальпии образования гидратированных ионов Al_{aq}^{3+} , равное 529,6 кДж, определено по термохимическому циклу



и хорошо совпадает со справочным.

Теплота образования газообразного водорода определялась по схеме:



и равна $3(12\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -1317,75$ кДж·моль.

Для оценки термических характеристик соединений, образующихся в системе Al-РЗМ, использован полуэмпирический метод расчета. Метод учитывает влияние f-электронов (N_f), вклад спиновых (S) и орбитальных (L) угловых моментов движения основного состояния ионов лантанидов на свойства (A) исследуемого соединения. Расчет произведен по корреляционному уравнению:

$$A_{Al-РЗМ} = A_{Al-La} + \alpha N_f + \beta S + \gamma^I L_{(1-7)} \gamma^{II} L_{(8-13)}. \quad (1)$$

Энтальпия растворения сплавов систем Al-РЗМ.

Состав и результаты процесса растворения сплавов систем Al-РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) приведены в табл. 6.

Таблица 6. Теплота растворения сплавов систем Al-РЗМ

Сис-тема Al-РЗМ	$-\Delta H_{\text{раст}}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$						
	Содержание РЗМ, мас. %.						
	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
La	9561±600	8598±300	8539±300	8800±300	7978.5±600	7314±300	7320±300
Ce	1396±100	1668±100	1792±90	1804±70	-	-	-
Pr	1567±140	1966±200	1401±50	1319±30	7058±500	6679.0±100	7457.7±600
Nd	1658±90	2003±40	1280±20	1602±70	-	-	-

Добавка лантана (от 0,05 мас%) к алюминию приводит к резкому увеличению значения энтальпии растворения по сравнению с чистым алюминием, а в других системах наоборот, наблюдается двукратное уменьшение этой величины. При содержании лантаноидов более 2 мас.% энтальпия растворения сплавов остается почти на одном уровне.

Величины энтальпии растворения интерметаллидов систем Al-Ce (Pr, Nd) определены по аналогичной методике и условиям, примененных для исследова-

ния свойств сплавов. Состав и результаты процесса растворения ИС систем Al-PЗМ представлены в табл. 7 и на рис. 7.

Таблица 7. Теплота растворения ИМС систем Al-PЗМ

Система Al-PЗМ	$-\Delta H_{\text{раст.}}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$				
	Состав ИМС				
	Al ₃ PЗМ	Al ₂ PЗМ	AlPЗМ	AlPЗМ ₂	AlPЗМ ₃
Al-Ce	1504,4±50	1050,2±30	1439,8±10	3227,31 ± 5	6527,7 ± 10
Al-Pr	1463,2±40	1142,1±30	1338,1±10	2854,1±60	-
Al-Nd	-	1184,4±40	1354,3±30	2879,2±12	4359,4±8

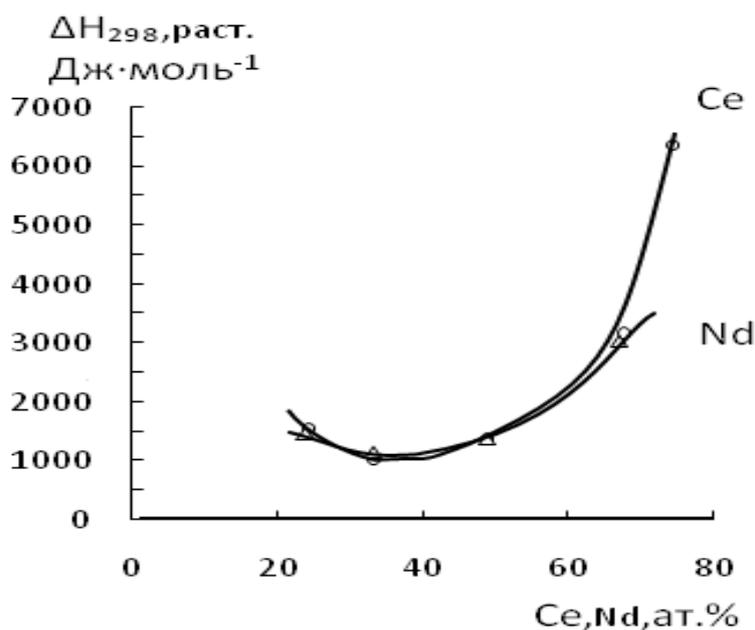


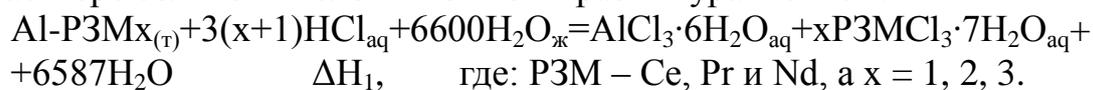
Рисунок 7. Зависимость энтальпии растворения ИС PЗМ от состава.

Из данных табл. 7 и рис. 7 можно обнаружить, что наименьшее значение энтальпии растворения имеет ИМС состава Al₂PЗМ. С увеличением концентрации PЗМ в ИМС свыше эквимолярного состава AlPЗМ наблюдается резкое повышение величины их энтальпии растворения.

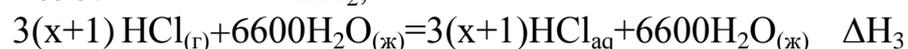
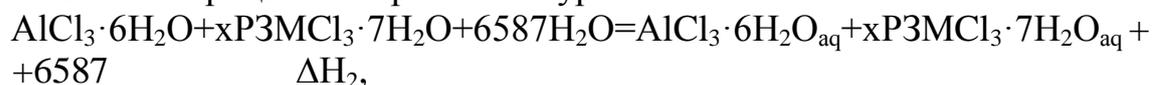
Энтальпия образования ИМС систем Al-Ce (Pr, Nd).

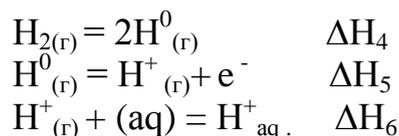
Сведения, полученные об энтальпии растворения исследованных ИМС систем Al-PЗМ, позволили рассчитать по составленному термохимическому циклу величины энтальпии образования интерметаллических соединений, погрешность которых оценена с учетом возможных ошибок.

Процесс растворения исследуемых интерметаллидов систем Al-PЗМ в 0,5 М в растворе соляной кислоты можно выразить уравнением:

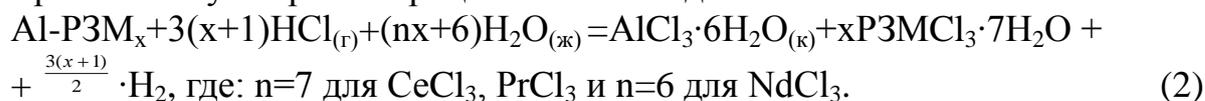


Побочные процессы выражаются уравнениями:





Уравнение суммарного процесса имеет вид:



Значения теплоты растворения смеси кристаллогидратов хлоридов алюминия и интерметаллидов, определенные в условиях наших экспериментов, приведены в табл. 8.

Таблица 8. Теплота растворения смеси кристаллогидратов хлоридов

- $\Delta\text{H}_{298,\text{sol}}^0$, кДж /моль	Смеси хлоридов						
	AlCe	AlCe ₂	AlCe ₃	AlPr	AlNd	AlNd ₂	AlNd ₃
	38,0 ± 2	56,3 ± 1	75,0 ± 2	31,2 ± 2	28,3 ± 2	55,6 ± 2	75,3 ± 2

Значения энтальпии процесса разбавления соляной кислоты определены графически и по справочным данным.

Значения энтальпии процессов превращения водорода равны:

$$3(1+x)(1/2 \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6) = -1317,75(1+x) \text{ кДж}$$

и не зависят от природы лантаноида.

Используя значения вышеприведенных величин, рассчитаны энтальпии образования изученных интерметаллидов.

Расчет произведен по термохимическому циклу:

$$\begin{aligned} {}_0\Delta_f\text{H}_{298}^0 \text{ Al-PЗМ}_x &= \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 + \Delta_f\text{H}_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^0 + x\Delta_f\text{H}_{\text{PЗМCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^0 + \\ &+ 3(x+1)\left(\frac{1}{2}\Delta\text{H}_4 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6\right) - 3(x+1)\Delta_f\text{H}_{\text{HCl}_{(\text{r})}}^0 + 6\Delta_f\text{H}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0. \quad (3) \end{aligned}$$

Значения опорных величин стандартной энтальпии образования $\text{HCl}_{(\text{r})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заимствованы из справочника. Значения опорных величин энтальпий образования $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равные -3173,4; -3174,7 и -2860,1 кДж·моль⁻¹, соответственно, взяты из справочника.

В качестве примера ниже приведен расчет энтальпии образования ИС состава AlCe по термохимическому циклу (3) и уравнению суммарного процесса (2):



Стандартная теплота растворения данного общего процесса (2) равна

$$\Delta\text{H}_4^0 = -1439,8 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя значения опорных величин по стандартной энтальпии образования компонентов системы и экспериментально определенное значение энтальпии растворения соединения AlCe, нами рассчитано значение энтальпии его образования по следующей схеме:

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}_{298}^0 \text{ AlCe}_{(\text{к})} &= -\Delta\text{H}_1^0 + \text{H}_2^0 + 6\Delta\text{H}_3^0 - 6\Delta_f\text{H}_{\text{HCl}_{(\text{r})}}^0 - 13\Delta_f\text{H}_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 + \Delta_f\text{H}_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^0 + \\ &+ \Delta_f\text{H}_{\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^0 + 6\left(\frac{1}{2}\Delta\text{H}_4 + \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6\right). \end{aligned}$$

Значение стандартной энтальпии образования ИМС состава AlCe равно

$$\Delta_f H_{AlCe(\kappa)}^0 = -72,09 \pm 12 \text{ кДж/моль.}$$

Обобщенные результаты экспериментов и литературных данных по энтальпии образования ИМС систем Al-РЗМ приведены в табл. 9.

Таблица 9. Значение $-\Delta_f H_{298}^0$ образования ИМС систем Al-РЗМ

Состав ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль		$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль-атомов	
	литература	эксперимент	литература	эксперимент
Система Al-Ce				
Al ₁₁ Ce ₃	186,1		39,60	
	163,22	-	34,65	-
Al ₃ Ce (α)	189,94		40,43	
	163,74	-	40,92	-
Al ₃ Ce (β)	153,82	140,72±10	38,45	35,18±3
Al ₂ Ce	147,93		49,31	
	159,63	154,35±12	53,24	51,45±1
AlCe	163,24		54,46	
	65,01		32,51	
AlCe ₂	94,42	72,09±12	47,23	36,05±6
	63,65	64,10±15	21,29	21,37±4
AlCe ₃ (α)	66,45		16,62	
	63,14		15,78	
AlCe ₃ (β)	112,41	-	28,17	-
	92,05		23,04	
AlCe ₃ (β)	60,05	58,05±11	15,01	14,51 ±3
Система Al-Pr				
Al ₄ Pr	218,02	-	43,65	31,40
Al ₁₁ Pr ₃	145,63	-	31,08	34,14
Al ₃ Pr	-	136,8±11	-	41,20
Al ₂ Pr	188,31	170,4±10	-	56,88
AlPr	-	76,0±10	-	37,97
AlPr ₂	-	73,05±10	-	24,53
AlPr ₃	-	-	-	16,97
Система Al-Nd				
Al ₄ Nd	157,32	-	31,46	-
Al ₁₁ Nd ₃	169,60	-	36,08	
	182,41	-	38,81	
β- Al ₃ Nd	152,21	-	38,05	
	182,24		45,56	
α- Al ₃ Nd	154,84	-	38,71	-
	161,10		53,70	
AlNd	79,19	79,70±6	39,60	39,85±3
	103,62		51,81	
AlNd ₂	79,98	81,06±13	26,66	27,07±4
	111,33		37,11	
AlNd ₃	107,72	93,07±10	26,93	23,27±3
	108,40		27,16	

Определение температуры плавления ИМС систем Al-PЗМ и их сравнительный анализ.

Известно, что в системе Al-PЗМ образуются интерметаллические соединения следующих составов: AlPЗМ₃, AlPЗМ₂, Al₂PЗМ₃, AlPЗМ, Al₃PЗМ, Al₂PЗМ, α -Al₁₁PЗМ₃ и β -Al₁₁PЗМ₃. В литературе сведения о температуре плавления ($T_{пл}$) этих соединений отличаются или отсутствуют. Поэтому трудно провести сравнительный анализ указанной характеристики соединений и установить закономерность их изменения в пределах всего ряда схожих соединений.

В работе использован полуэмпирический метод, который учитывает вклад 4f-электронов (N_f), спинового (S) и орбитального (L) угловых моментов количества движений L_n^{3+} в рассматриваемое свойство (A) соединения. Для расчетов использовано корреляционное уравнение (1).

Значения коэффициентов уравнения приведены в табл. 10.

Таблица 10. Значения коэффициента корреляционного уравнения (1)

Коэффици- цент	ИМС							
	α -Al ₁₁ PЗМ ₃	β -Al ₁₁ PЗМ ₃	Al ₃ PЗМ	Al ₂ PЗМ	AlPЗМ	Al ₂ PЗМ ₃	AlPЗМ ₂	AlPЗМ ₃
A	-6,43	-7,14	-6,43	8,93	28,71	26,86	34,14	22,85
B	0	1,43	0	16,41	0,31	0	0	11,41
γ	12,01	3,48	-8,31	5,47	-9,72	-11,38	-12,22	-5,16
γ	12,01	3,48	-2,99	-7,79	-12,41	-11,38	-13,26	-5,16

Полные сведения о температуре плавления соединений систем Al-PЗМ, приведенные в табл. 11, позволили установить закономерности в их изменениях в зависимости от состава (рис. 8) и от природы редкоземельных металлов (рис. 9) в пределах всей группы PЗМ.

Кривые зависимости температуры плавления соединений от их состава имеют идентичный характер (рис. 8). С увеличением концентрации PЗМ в системе температура плавления соединений повышается (за исключением β -Al₁₁PЗМ₃) и принимает максимальное значение для соединений состава Al₂PЗМ. В области более высоких концентраций PЗМ в исследуемых системах наблюдается понижение температуры плавления соединений. При этом во второй области происходит разделение ИМС на две подгруппы. Первая - состоящая из PЗМ цериевой подгруппы, имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - состоящая из PЗМ иттриевой подгруппы.

Кривые зависимости изменения температуры плавления соединений от природы редкоземельных металлов имеют различные закономерности. Для соединений составов Al₃PЗМ, α -Al₁₁PЗМ₃ и β -Al₁₁PЗМ₃, то есть с низким содержанием редкоземельного металла, с повышением порядкового номера PЗМ наблюдается понижение величины температуры плавления.

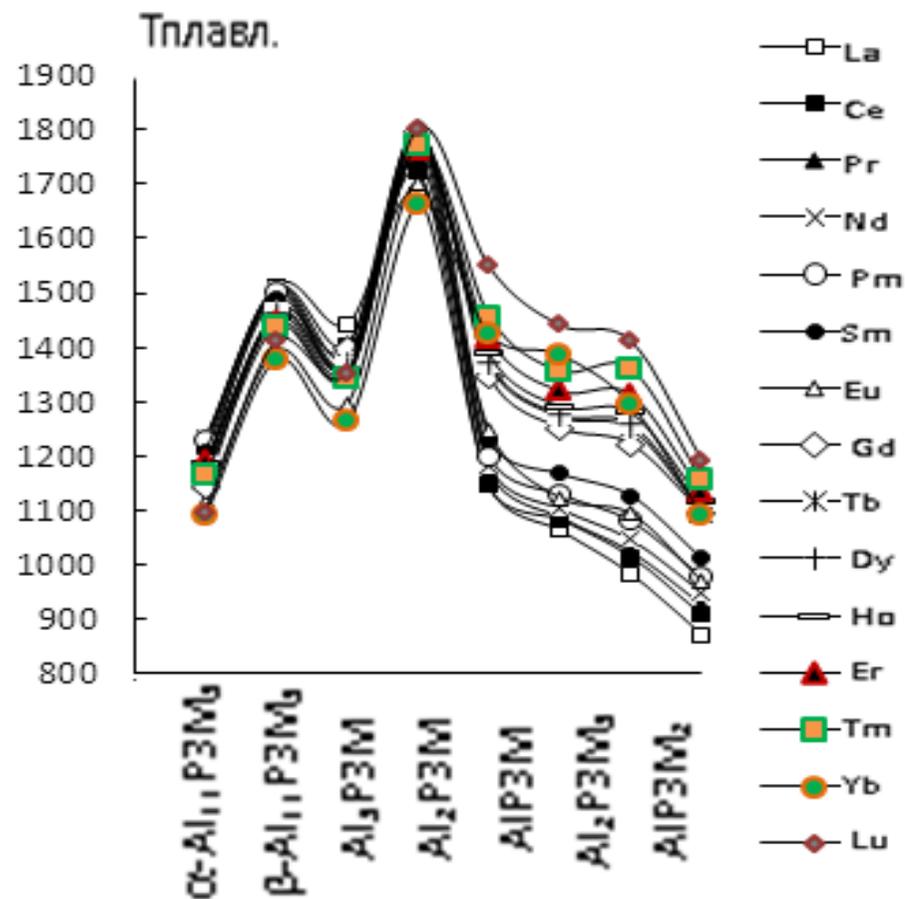


Рисунок 8. Зависимость $T_{\text{плавл.}}$ ИМС от их состава.

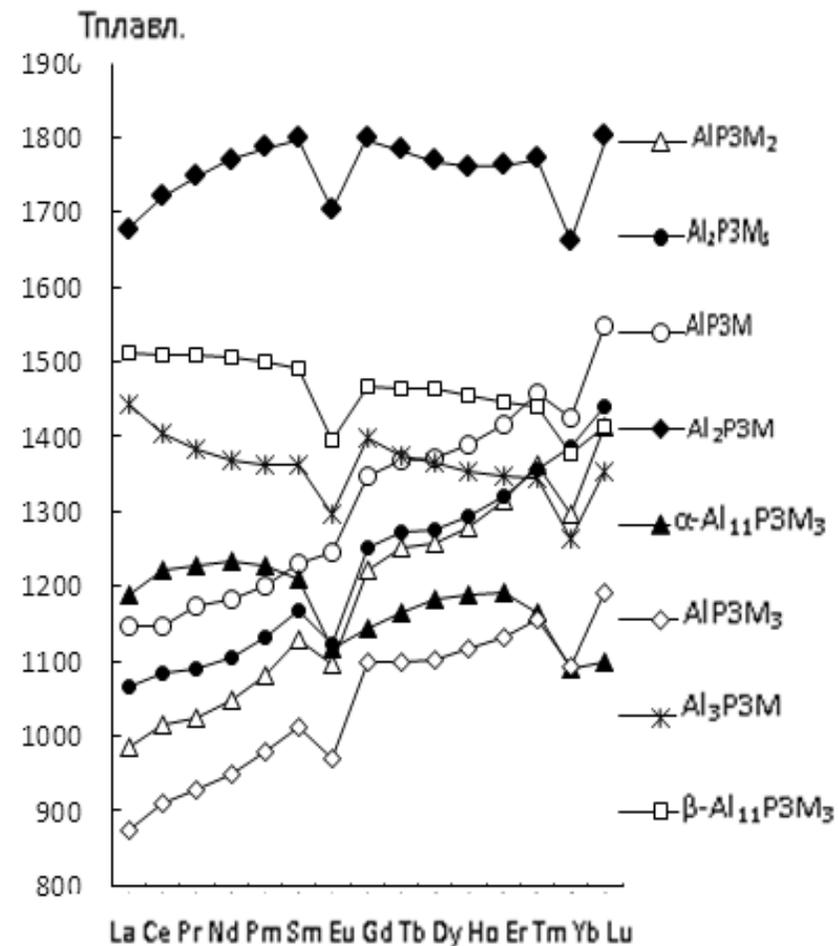


Рисунок 9. Зависимость $T_{\text{плавл.}}$ ИМС от природы составляющих их компонентов.

Таблица 11. Температура плавления (К) ИМС систем Al-PЗМ

PЗМ	Состав ИМС										
	α - Al ₁₁ PЗМ ₃	β -Al ₁₁ PЗМ ₃	Al ₃ PЗМ		Al ₂ PЗМ		AlPЗМ		Al ₂ PЗМ ₃	AlPЗМ ₂	AlPЗМ ₃
	расч.	расч.	лит.	расч.	лит.	расч.	лит.	расч.	расч.	расч.	расч.
La	1188	1513	1443	1443	1678	1678	1146	1146	1065	984	873
Ce	1221	1510	1408	1405	1753	1721	1118	1146	1085	1016	909
Pr	1229	1510	1348	1382	1753	1749	1178	1174	1089	1025	927
Nd	1234	1507	1478	1368	1733	1771	1213	1184	1104	1047	950
Pm	1228	1501	-	1361	-	1788	-	1202	1131	1081	978
Sm	1209	1491	1393	1363	1773	1800	-	1232	1169	1128	1012
Eu	1116	1394	-	1297	-	1703	-	1246	1124	1095	971
Gd	1143	1468	1398	1398	1798	1798	1348	1348	1253	1223	1098
Tb	1166	1465	-	1373	-	1784	-	1368	1273	1251	1098
Dy	1184	1463	1363	1364	1773	1769	-	1372	1277	1259	1103
Ho	1189	1456	1360	1354	1803	1762	1388	1388	1292	1280	1116
Er	1193	1447	1343	1348	1718	1763	1338	1417	1320	1314	1133
Tm	1164	1439	-	1344	-	1772	-	1457	1357	1361	1156
Yb	1090	1378	1253	1263	1633	1663	-	1424	1387	1295	1092
Lu	1098	1413	1353	1353	-	1803	-	1548	1441	1412	1193

Для соединений богатых РЗМ ($AlPR_3M$, $Al_2PR_3M_3$, $AlPR_3M_2$ и $AlPR_3M_3$) характерно повышение температуры плавления соединений с возрастанием порядкового номера редкоземельного металла. Для соединений состава Al_2PR_3M при переходе от лантана к лютецию значительное изменение температуры плавления не наблюдается.

Исследование теплоемкости алюминиевых сплавов систем Al-Ce (Pr, Nd).

Температурная зависимость теплоемкости сплавов исследована методом «охлаждения» в интервале температур 293-873 К. Обработка полученных результатов исследований производилась с помощью программы MS Excel. Графики строились с использованием программы Sigma Plot. Значения коэффициента регрессии в среднем составляли 0,998.

Общий вид уравнений температурной зависимости кривых охлаждения, коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости выражается:

$$T=A \cdot \exp(-B\tau)+C \cdot \exp(-D\tau) \text{ - кривые охлаждения;} \quad (4)$$

$$\alpha(T)=-A+BT+CT^2-DT^3 \text{ - коэффициент теплоотдачи;} \quad (5)$$

$$c_p=A+BT+CT^2+DT^3 \text{ - удельная теплоемкость.} \quad (6)$$

В качестве примера в табл. 12 приведены значения коэффициентов в уравнениях (4-6) для алюминия и его сплава с 0,05 мас% церия. Температурная и концентрационная зависимость теплоемкости сплавов системы Al-Ce представлена в табл. 13.

Таблица 12. Значения коэффициентов в уравнениях температурной зависимости теплофизических свойств сплавов системы Al-Ce ($T < 900$ К)

Сис-тема	Содержание церия	Уравнение	Значения коэффициентов			
			A	B	C	D
Al		(4)	555,4775	-0,0028	340,1132	$-9,9815 \cdot 10^{-5}$
		(5)	-11,5583	0,0396	$1,2468 \cdot 10^{-5}$	$-1,6252 \cdot 10^{-8}$
		(6)	822,4000	0,5000	0,0002	$2,4310 \cdot 10^{-7}$
Al-Ce	0,05	(4)	556,6776	-0,0031	345,5207	$-1,0545 \cdot 10^{-4}$
		(5)	822,0445	0,4999	$1,9973 \cdot 10^{-4}$	$2,4306 \cdot 10^{-7}$
		(6)	-8,4270	0,0202	$5,2914 \cdot 10^{-5}$	$-3,8848 \cdot 10^{-8}$

Определены аналогичные значения коэффициентов уравнений (4)-(6) для сплавов систем Al-Pr (Nd) при концентрациях РЗМ 0,05; 0,1 и 0,5 мас%. Коэффициент теплоотдачи алюминиево-цериевых сплавов в зависимости от температуры выражается следующими уравнениями:

$$Al \quad |\alpha(T)| = -11,5583 + 0,0396T + 1,2468 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,6252 \cdot 10^{-8}T^3;$$

$$Al + 0,05\%Ce \quad |\alpha(T)| = -8,4270 + 0,0202T + 5,2914 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,8848 \cdot 10^{-8}T^3;$$

$$Al + 0,1\%Ce \quad |\alpha(T)| = -12,9123 + 0,0496T - 5,6418 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,7685 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$Al + 0,5\%Ce \quad |\alpha(T)| = -13,0248 + 0,0514T - 1,1800 \cdot 10^{-5}T^2 - 8,6997 \cdot 10^{-10}T^3.$$

Таблица 13. Температурная и концентрационная зависимость теплоемкости сплавов системы Al-Ce

T, °C	C _p , Дж/кг·К						
	Al		0.05 Ce		0.1 Ce		0.5 Ce
618.2	1623.541	615.7	1594.666	618.1	1593.2312	618.2	1592.209
550.2	1526.152	553.5	1508.891	547.5	1500.324	548.5	1493.251
479.0	1432.664	474.1	1408.37	470.8	1403.818	471.9	1398.231
431.4	1374.183	434.6	1361.905	432.9	1359.394	428.5	1349.891
390.4	1326.739	389.3	1311.362	387.8	1309.197	386.2	1303.159
337.6	1269.166	340.8	1260.35	340.5	1259.527	341.3	1256.203
292.7	1223.183	292.8	1212.863	287.5	1207.301	288.5	1204.302
234	1166.96	235.9	1160.212	233.7	1157.781	235.4	1155.513
188.7	1126.417	188.2	1118.934	187.2	1117.641	185.2	1112.336
114.6	1065.06	116.3	1061.273	114.6	1059.542	116.1	1057.242
57.6	1021.732	56.8	1017.361	56.3	1016.592	57.5	1014.136
25.8	998.9093	25.0	995.1891	25.2	994.9209	25.0	991.5444

Наблюдается повышение теплоёмкости с ростом температуры для всех сплавов. Исследованные системы характеризуются незначительным снижением удельной теплоемкости при введении легирующих добавок (табл. 13).

В **пятой главе** изложены методика и результаты потенциостатического исследования сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In). Проведена теоретическая интерпретация полученных результатов.

Алюминиево-цинковые сплавы широко применяются для литья протекторов, предназначенных для систем электрохимической защиты изделий, конструкций и сооружений на стальной основе, эксплуатирующихся в агрессивных природных средах. Сущность электрохимической защиты заключается в том, что при изменении потенциала металла процесс его коррозии замедляется или прекращается. Разновидностью такого метода является протекторная защита, осуществляемая катодной поляризацией металла путём подключения к нему другого металла, имеющего более отрицательный потенциал. В связи с этим исследования электрохимического поведения указанных систем представляют определенный научно-практический интерес.

На основании диаграмм состояния указанных систем для исследования были получены сплавы, содержащие до (мас.%): 7 - Zn, 7 - Cd, 20 - Ga и 12 - In.

Для оценки коррозионно-электрохимических свойств из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки чда (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Электрохимические исследования легированных сплавов алюминия цинком, кадмием, галлием и индием проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки 10 мВ/с с выходом на

программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянно (20°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый электрод.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала 1600 мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава, наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении.

Увеличение концентрации цинка в алюминий приводит к смещению стационарного потенциала в более отрицательные значения (табл. 14). Потенциалы коррозии алюминиево-цинковых сплавов незначительно отличаются друг от друга. С увеличением содержания цинка в алюминии в область отрицательных потенциалов смещаются также потенциалы питтингообразования и репассивации.

Таблица 14. Анодные характеристики сплавов системы Al-Zn

Содержание Zn в Al, мас.%	Электрохимические потенциалы					Плотность тока	
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,750	1,400	0,680	0,730	0,80	0,20
0,005	1,021	1,750	1,300	0,780	0,770	0,88	0,28
0,01	1,025	1,750	1,300	0,720	0,770	0,90	0,30
0,05	1,035	0,750	1,300	0,720	0,770	0,92	0,32
0,1	1,048	0,750	1,300	0,890	0,910	0,94	0,33
0,4	1,068	0,750	1,300	0,900	0,920	0,96	0,33
0,8	1,071	1,750	1,300	0,900	0,930	1,03	0,36
1,0	1,075	1,750	1,300	1,020	1,150	1,11	0,36
2,5	1,078	1,750	1,300	1,030	1,150	1,19	0,36
5	1,082	1,750	1,300	1,030	1,200	1,24	0,38
7	1,085	1,750	1,300	1,030	1,200	1,27	0,38

Стационарные потенциалы алюминиево-цинковых сплавов находятся в области между потенциалами полной пассивации и потенциалами питтингообразования, то есть в пассивной области. Уменьшение величины $\Delta E_{п.о.}$ для исследованных сплавов системы Al-Zn в среде 3% -ного раствора хлорида натрия от 0,311 В для чистого алюминия до 0,055 В для сплава с 7% цинка свидетельствует об ухудшении способности сплавов к самозалечиванию, возникающего в результате коррозии питтинговых поражений. Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов систем Al-Cd, Al-Ga и Al-In, как и чистый алюминий, характеризуются наличием активно-пассивной области, пассивной области и областью транспассивной активности. У сплавов, по сравнению с алюминием, протяжённость пассивной области на потенцио-

динамических кривых значительно меньше (рис. 10). С ростом концентрации легирующего элемента происходит рост величины плотностей токов начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$). Это сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область, и как следствие этого наблюдается значительное сужение протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых. Всё это свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Зависимость стационарного потенциала от содержания легирующих компонентов (рис. 11) проявляется по-разному. Так, если добавки галлия и индия смещают стационарный потенциал в отрицательную область, то добавки кадмия – в область положительных потенциалов. Это, несмотря на то, что стандартные электродные потенциалы галлия (-0,53 В) и индия (-0,34 В) более положительны, чем у алюминия (-1,66 В). В плане разработки протекторных сплавов на основе алюминия с кадмием, индием и галлием, два последних представляют практический интерес.

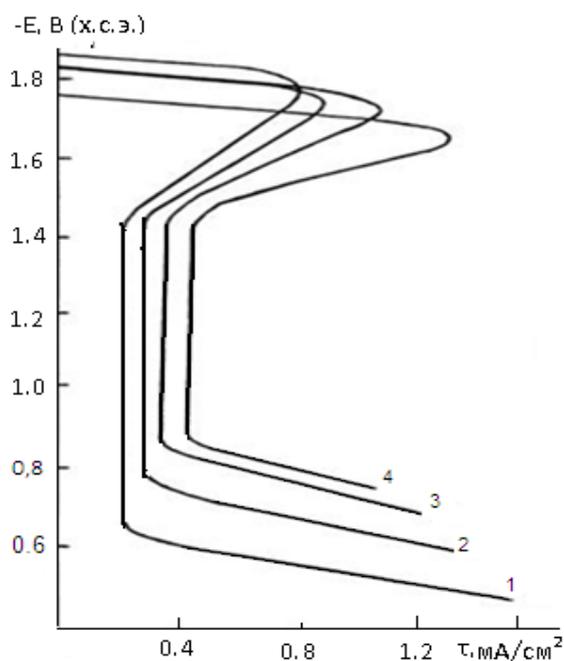


Рисунок 10. Потенциодинамические кривые сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga, мас. %: 0,0 (1); 0,6 (2); 2,0 (3); 10,0 (4) в среде 3% раствора NaCl.

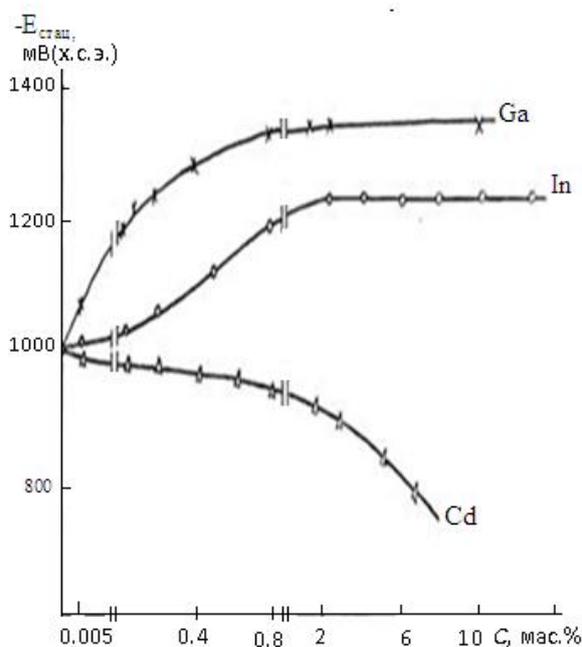


Рисунок 11. Зависимость стационарного потенциала ($-E_{стационар}$, мВ, х.с.э.) от содержания (C , мас.%) Ga, In, Cd в Al.

При протекторной защите имеем два сопряжённых процесса: катодную поляризацию металла конструкции и анодную поляризацию протектора токов, возникающих при их соединении и погружении в электролит. Сила тока зависит от многочисленных факторов, определяющих зону защитного действия протектора и скорость его растворения, то есть срок службы.

Эффективность и применимость протекторных материалов определяется следующими критериями и предъявляемыми к этим материалам техническими требованиями: невысокой анодной поляризуемостью, стабильными во времени и малоизменяющимися при широких режимах анодной поляризации отрицательными потенциалами; высокими и стабильными величинами токоотдачи, выходом полезного тока, коэффициентом полезного действия.

Влияние легирующих элементов представляет практический интерес для установления требований к регламентируемому их содержанию в сплавах.

В связи с этим для активации алюминий-цинковых сплавов нами были выбраны такие известные активизирующие металлы, как галлий и индий, содержание которых в сплавах составляло 0,005; 0,05 и 0,5 мас. %.

Методика исследования аналогична для бинарных сплавов. В табл. 15 приводятся электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn-Ga и Al-Zn-In в среде 3%-ного раствора хлорида натрия.

Таблица 15. Электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn-Ga и Al-Zn-In в среде 3%-ного раствора хлорида натрия

Хим. состав сплавов (Al - остальное), мас. %			Электрохимические характеристики					
			-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
Zn	Ga	In	В				мА/см ²	
0,05	0,005	-	1,106	1,720	0,800	0,810	0,52	0,10
0,5	0,05	-	1,236	1,720	0,980	0,983	1,35	0,16
1,0	0,5	-	1,319	1,720	0,990	0,996	1,36	0,20
0,05	-	0,005	1,018	1,730	0,980	0,990	0,56	0,16
0,5	-	0,05	1,286	1,750	0,988	0,997	0,78	0,60
1,0	-	0,5	1,323	1,770	0,998	0,999	1,30	0,64
Al			1,274	1,750	0,680	0,730	0,80	0,20
Al+0,05 мас. % Zn			1,275	1,750	0,720	0,770	0,92	0,32
Al+1,0 мас. % Zn			1,275	1,750	1,020	1,150	1,11	0,36

Из табл. 15 видно, что добавки галлия и индия значительно смещают в отрицательную область потенциал коррозии алюминий-цинковых сплавов в среде 3% раствора хлорида натрия. При этом разница стационарных потенциалов легированных галлием и индием сплавов незначительна. Так, если стационарный потенциал сплава алюминия с 1,0 мас. % цинка равен -1,274 В, то при добавке 0,5 мас. % галлия к этому сплаву он составляет -1,319 В, а при добавке 0,5% индия равняется -1,323 В. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 мА/см²), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 мА/см²). В обоих случаях не наблюдается значительного увеличения плотности тока полной пассивации.

Легированные галлием и индием алюминиево-цинковые сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов для анодной защиты стальных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алюминиевые сплавы, обладая комплексом полезных свойств, являются перспективными материалами для современной техники. Литературный обзор свидетельствует о том, что продолжают исследования структуры, физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных алюминиевых сплавов. Однако расширение сферы применения алюминиевых сплавов требует уточнения и систематизации имеющихся сведений и проведения систематических исследований. Анализ полученных сплавов на электронном микроскопе показал достаточно хорошее соответствие их состава с составом сплавов по шихте. Структура двойных сплавов в пределах исследованных составов представляется $Al+эвт. (\alpha-Al+Al_{11}PZM_3)$.

Окисления металлов и сплавов широко распространены, что определяет актуальность исследований кинетики, механизмов процесса и формирования фазового состава продуктов окисления. При взаимодействии газов с металлами и сплавами образуются оксиды, отличающиеся по составу, структуре и другим свойствам, совокупность которых определяет их защитную способность. Практическое решение задач по созданию жаростойких сплавов в значительной степени связано с развитием экспериментальных исследований и теоретических представлений в области высокотемпературного окисления металлов и сплавов.

Установлены температурная и концентрационная зависимости процессов окисления бинарных и многокомпонентных сплавов алюминия с элементами II и III групп Периодической таблицы в твердом и жидком состояниях.

Процесс окисления алюминиево-бериллиевых сплавов характеризуется небольшой скоростью окисления при минимальном содержании бериллия и интенсивностью при содержании бериллия более 60 мас.%, что можно объяснить легкоплавкостью эвтектики и её влиянием, а также преобладанием β -фазы, которая является более активной. Анализ продуктов окисления указывает на образование оксидов $\gamma-Al_2O_3$ и BeO . Сложные оксиды $3BeOAl_2O_3$ и $BeOAl_2O_3$ ($BeAl_2O_4$) образуются только над сплавами, содержащими более 20 мас.% бериллия, хотя основной фазой является BeO . Добавки магния от 0,2 до 6,0 мас.% усиливают скорость окисления алюминия в 4 раза. В системе Al -ЩЗМ минимальной скоростью обладают интерметаллические составы, а максимальной – сплавы с повышенным содержанием ЩЗМ. Поведение сплавов системы Al -ЩЗМ (Ca , Sr , Ba) при высоких температурах объясняется тем, что, во-первых, ЩЗМ сами по себе являются химически активными металлами с высоким сродством к кислороду. Отношение Полинга-Бедворса, оценивающее защитную способность оксидов, для ЩЗМ меньше единицы, то есть оксидная пленка, образующаяся на поверхности образцов, рыхлая, что не может тормозить процесс окисления. С другой стороны, на диаграммах состояния систем Al -ЩЗМ имеется несколько эвтектик ($CaAl_2+Ca$), ($Al+SrAl_4$), которые характеризуются пониженными температурами плавления, и металлиды с высокой тем-

пературой плавления, обусловленные высокой энергией межатомного взаимодействия разноименных атомов. Также при переходе от кальция к стронцию и барию атомные и ионные радиусы увеличиваются, а потенциалы ионизации, теплота испарения и образования оксидов снижаются, что позволяет заключить, что при переходе от кальция к стронцию и барию скорость окисления уменьшается. Все это в совокупности и объясняет окисляемость указанных сплавов. Сплавы систем Al-Zn (Cd, Ga, In) в процессе окисления в зависимости от концентрации и температуры ведут себя по-разному. Цинк и кадмий в интервале до 7,0 мас.% уменьшают окисление алюминия. Дальнейшее увеличение цинка приводит к резкому повышению скорости окисления, что связано с высоким давлением паров цинка. Продукты окисления представляют собой γ - Al_2O_3 , In_2O_3 и оксиды сложных составов на основе Zn, Al, Ga. Малые добавки РЗМ к алюминию снижают стойкость последнего к окислению, что связано с разницей в коэффициентах объемного расширения частиц, которая способствует образованию трещин и, тем самым, создает дополнительную поверхность для реакции окисления.

Исследование кинетики окисления кислородом газовой фазы соединений алюминия с церием, празеодимом и неодимом в твердом состоянии показало, что между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости имеется определённая взаимосвязь, то есть высокотемпературные ИМС характеризуются устойчивостью к окислению, вследствие прочной химической связи между разноимёнными компонентами в молекуле (рис. 12). По уменьшению значения кажущейся энергии активации и, следовательно, по увеличению средней скорости окисления сплавы исследованных систем располагаются в ряду Al-Nd \rightarrow Al-Pr \rightarrow Al-Ce, что соответствует активности по сродству к кислороду и изменению энтальпий образования и температур плавления соединений, атомных радиусов и потенциалов ионизации РЗМ.

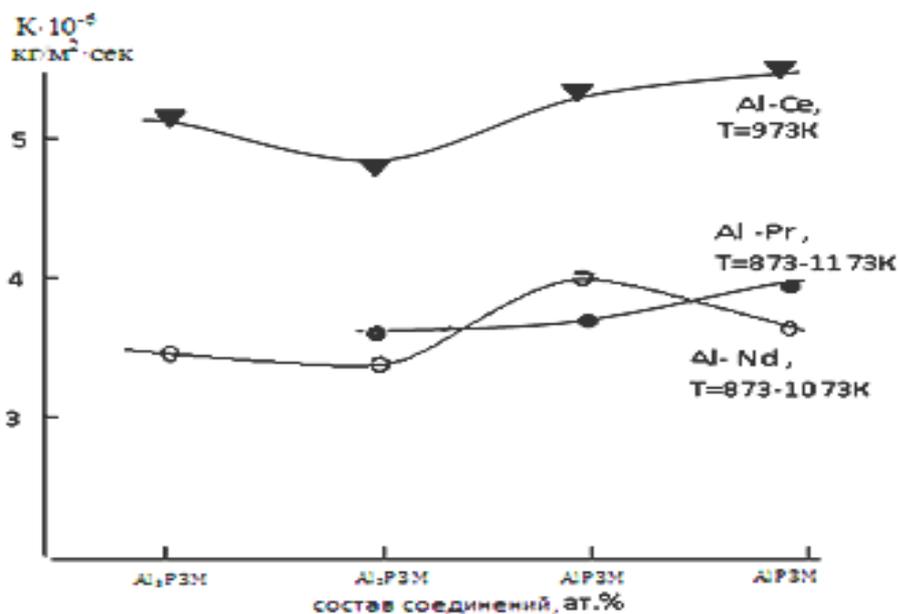


Рисунок 12. Зависимость изменения средней скорости окисления от состава ИМС систем Al-Ce (Pr, Nd).

Введение Be, Ce, Pr, Nd и Ti к сплавам алюминия с ЦЗМ приводит к повышению жаростойкости последних. Окисления сплавов в зависимости от температуры и состава подчиняются линейно-параболическому, параболическому законам. Продукты окисления исследованных составов в пределах исследованных составов и температур представляются оксидами металлов и оксидами сложного состава.

В целом процессы окисления сплавов описываются основными теориями жаростойкого легирования, согласно которых в некоторых случаях оксид легирующего элемента, растворяясь в оксиде металла, уменьшает число дефектов и, тем самым, уменьшает скорость диффузии в оксиде. В других случаях образуется оксид второго компонента с отношением $V_{ок}/V_{ме} > 1$ и большей энергией образования, который в определенной мере затормаживает окисление основного металла. Также в некоторых случаях установлено образование оксидов типа шпинели с возможно меньшими параметрами кристаллической решетки.

Влияние концентрации лантаноидов и температуры на процесс окисления твердых сплавов характеризуется тем, что с ростом температуры независимо от состава наблюдается повышение скорости окисления твердых сплавов. Добавки лантаноидов в пределах исследованных составов до 0,05 мас.% незначительно снижают, а в дальнейшем увеличивают окисляемость алюминия. Наиболее подвержены окислению сплавы алюминия с лантаном и церием. Во всех случаях наблюдается влияние таких факторов, как растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, природа компонентов, составляющих сплав, их сродство к кислороду, свойства оксидной плёнки, нарушение в кристаллической структуре, температура, концентрация и др.

Методом калориметрии определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем Al-La (Ce, Pr и Nd). Исследование процесса растворения проведено для сплавов указанных систем с малыми добавками РЗМ (до 6,0 мас.%). При малых добавках лантана (от 0,05 мас.%) к алюминию наблюдается двукратное увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием, а в других системах наоборот. По мере увеличения содержания РЗМ в составе интерметаллических соединений наблюдается повышение их энтальпии растворения. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует интерметаллическому соединению состава $Al_2РЗМ$.

На основании экспериментальных и литературных значений энтальпий растворения интерметаллических соединений и образования других компонентов системы, по термохимическому циклу определены энтальпии образования соединений систем Al-Ce (Pr, Nd). Обобщенные и наиболее полные сведения об энтальпии образования этих интерметаллидов приведены в табл. 9. Эти сведения позволили провести системный анализ и установить закономерности в изменениях этой термодинамической характеристики от состава и природы РЗМ для всех соединений.

Обобщая литературные и экспериментальные значения энтальпии образования соединений систем Al-РЗМ проведен анализ концентрационной зависимости этой величины в пределах системы. На рис. 13 приведена зависимость изменения энтальпии образования ИС систем Al-РЗМ от состава соединений.

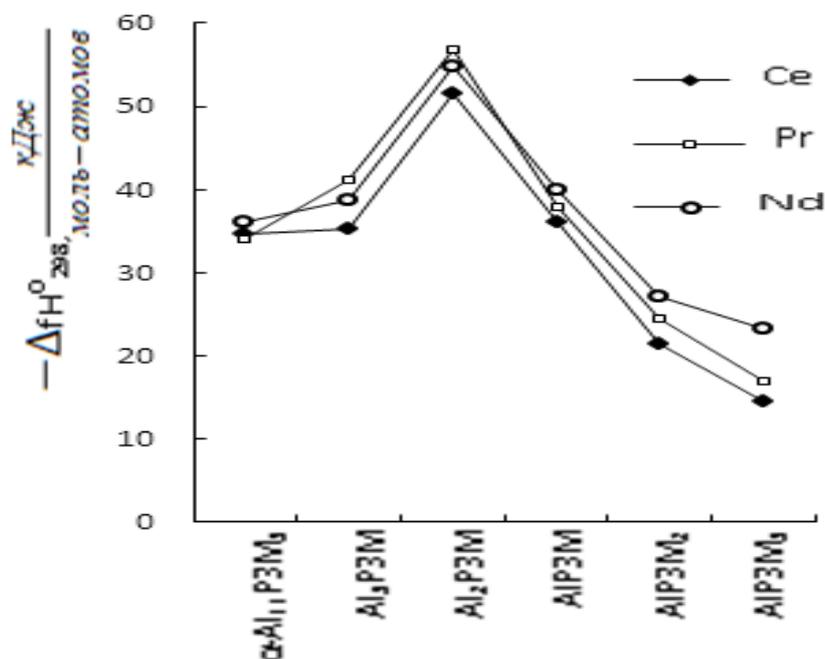


Рисунок 13. Зависимость энтальпии образования ИМС систем Al-РЗМ от состава.

Из рис. 13 видно, что площадь концентрационной зависимости энтальпии образования соединений делится на две зоны. Точка разделения с максимальным значением энтальпии образования соединений систем Al-РЗМ соответствует составу Al₂P₃M при концентрации РЗМ, равной 33,3 ат. %.

Обработка литературных и экспериментальных данных по энтальпии образования ИМС соединений систем Al-РЗМ для каждой зоны в отдельности, проведенная на компьютере в программе MS Excel, позволила составить тип уравнений концентрационной зависимости этой величины

Характер кривых зависимости изменения энтальпии образования ИМС от состава (рис. 13) позволяет выявить следующие закономерности. Интерметаллические соединения состава Al₂РЗМ имеют максимальные значения энтальпии образования и разделяют соединения на две подгруппы:

1) Для первой подгруппы соединений, содержащих РЗМ меньше, чем соединения Al₂P₃M, характерно увеличение энтальпии образования соединений по мере нарастания в них концентрации РЗМ.

2) Для соединений, богатых РЗМ по сравнению с составом Al₂P₃M, наблюдается асимптотная зависимость между концентрацией РЗМ и энтальпией образования интерметаллических соединений. С повышением концентрации РЗМ в соединениях прослеживается заметное понижение их энтальпии образования. Среди сходных по составу соединений наблюдается почти линейное повышение энтальпии образования.

Полученные полные и достоверные сведения о термических характеристиках сплавов позволили провести их сравнительный анализ и выявить закономерности их изменениях среди сходных соединений.

Для проведения системного анализа термических характеристик соединений систем Al-РЗМ использован полуэмпирический метод, который учиты-

вает особенности электронного строения лантаноидов и их влияние на исследуемые свойства сходных соединений.

Таким образом, определенные и уточненные величины температур плавления соединений, образующихся в системах Al-РЗМ, позволили установить следующие закономерности в изменениях этой важной характеристики:

- зависимости изменения температуры плавления всех соединений от их состава являются идентичными. Кривые изменения делятся на две области с пиком термостабильности для состава Al_2PZM (рис. 8). В области концентраций соединений с низким содержанием РЗМ по мере увеличения концентрации РЗМ в системе температура плавления соединений повышается (за исключением $\beta-Al_{11}PZM_3$) и принимает максимальное значение для соединений состава Al_2PZM . В области более высоких концентраций РЗМ в исследуемых системах наблюдается понижение температуры плавления соединений. Область с высокой концентрацией РЗМ, в свою очередь, делится на две зоны. Первая зона соединений РЗМ цериевой подгруппы имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - состоящая из соединений РЗМ иттриевой подгруппы;

- кривые зависимости изменения температуры плавления соединений от природы редкоземельных металлов имеют различный характер. Для соединений составов Al_3PZM , $\alpha-Al_{11}PZM_3$ и $\beta-Al_{11}PZM_3$, то есть с низким содержанием редкоземельного металла, с повышением порядкового номера РЗМ наблюдается понижение температуры плавления. Для соединений, богатых РЗМ ($AlPZM$, Al_2PZM_3 , $AlPZM_2$ и $AlPZM_3$), характерно повышение температуры плавления соединений с возрастанием порядкового номера редкоземельного металла. Для соединений состава Al_2PZM при переходе от лантана к лутецию значительное изменение температуры плавления не наблюдается. На всех кривых наблюдается проявление тетрад-эффекта.

При легировании алюминия церием, празеодимом и неодимом наблюдается снижение удельной теплоемкости. С ростом температуры наблюдается повышение теплоёмкости для всех сплавов. Необходимо отметить, что исследование теплофизических свойств является многофакторным экспериментом, и при незначительных изменениях концентрации компонентов сплава больших изменений в значениях не наблюдается.

Потенциодинамическим исследованием сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) установлены основные электрохимические характеристики сплавов в среде 3% -ного раствора NaCl. Добавки легирующих элементов приводят к росту величины плотностей токов начала и полной пассивации. Последняя сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область и, как следствие этого, наблюдается значительное сужение протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых. Введение галлия и индия смещают потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов в отрицательную область, при этом не отмечается резкого увеличения плотности тока полной пассивации. Алюминиево-цинковые сплавы, легированные галлием и индием, рекомендуются в качестве протекторов для анодной защиты стальных сооружений.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы двойные и многокомпонентные сплавы алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы. Сканирующим электронным микроскопом определено химический состав и структура сплавов и интерметаллических соединений систем Al-РЗМ. Установлено, что химический состав сплавов соответствует заданному. Микроструктура представляет собой твердый раствор алюминия +эвтектику (α -Al+Al₁₁РЗМ₃).

2. Изучением окисления бинарных и тройных сплавов систем Al-ЩЗМ (РЗМ, Be, Mg, Zn, Cd, Ga, In) в жидком и твердом состояниях установлено, что окисления сплавов подчиняются линейно-параболическому и параболическому законам в интервале температур исследований. С ростом температуры независимо от состава сплавов скорость окисления увеличивается. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов в бинарных и тройных системах. Процесс окисления сплавов в зависимости от природы компонентов сплавов и температуры контролируется во многом диффузией. Сплавы алюминия с ЩЗМ и РЗМ интерметаллического состава имеют наименьшие значения скорости окисления, в частности, состава РЗМА₁₂. Изменение энергетических параметров по ряду РЗМ удовлетворительно коррелирует с изменением энтальпий образования и температур плавления ИМ соединений. Легирование алюминия магнием до 6,0 мас.% значительно повышает его окисляемость. В продуктах окисления сплавов, богатых вторым компонентом, доминирующей фазой является оксид на их основе, тогда как сплавы, богатые алюминием, при окислении характеризуются образованием алюминатов различного состава. Выявлено, что на окисляемость бинарных и многокомпонентных сплавов влияют растворимость легирующего компонента, природа компонентов сплава, их сродство к кислороду, температура, состав и структура продуктов окисления.

3. Определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем Al-РЗМ (La, Ce, Pr и Nd). Введение РЗМ \leq 1,0 мас.% к алюминию по-разному влияет на значения энтальпии растворения. При добавке лантана просматривается увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. В других системах при концентрациях РЗМ \leq 1,0 мас.% наблюдается двукратное уменьшение величины энтальпии растворения сплавов по сравнению с чистым алюминием. Интерметаллические соединения систем Al-РЗМ (Ce, Pr и Nd) имеют близкие величины энтальпии растворения. Увеличение концентрации РЗМ в соединениях приводит к росту их энтальпии растворения. Минимум значения энтальпии растворения характерен соединению Al₂РЗМ.

4. Определены величины энтальпии образования металлидов систем Al-РЗМ с установлением закономерностей их изменений от состава и природы РЗМ, заключающихся в том, что:

- максимум значений энтальпии образования соответствует составу Al_2P_3M . По изменению энтальпии образования в зависимости от концентрации, соединения делятся на две подгруппы;

- в соединениях, расположенных левее Al_2P_3M , по мере роста концентрации РЗМ происходит симбатное увеличение энтальпии образования. Незначительное повышение энтальпии образования отмечено среди сходных по составу соединений;

- в соединениях, расположенных правее Al_2P_3M , рост концентрации РЗМ уменьшает энтальпии их образования. Линейное повышение энтальпии образования наблюдается для сходных по составу соединений. Составлены уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования ИС каждой подгруппы.

5. Выявлены закономерности в изменении температуры плавления соединений систем Al-РЗМ от состава соединений и природы РЗМ, в частности:

- зависимость изменения температуры плавления от состава соединений характеризуется разделением на две области. Соединения Al_2P_3M имеют наибольшую термическую стойкость. В соединениях, богатых алюминием, по мере увеличения концентрации РЗМ температура плавления повышается, а в богатых РЗМ - снижается. В последней области наблюдается повышение температуры плавления соединений РЗМ иттриевой подгруппы над цериевой;

- кривые зависимости изменения температуры плавления соединений от природы РЗМ имеют различный характер. На всех кривых наблюдается проявление тетрад-эффекта.

В целом, проявляется высокое соответствие изменения физико-химических свойств алюминиевых сплавов Al-РЗМ с физико-химическими свойствами чистых металлов и их диаграммами состояний.

6. Зависимость удельной теплоёмкости алюминия, легированного церием, празеодимом и неодимом, характеризуется незначительным понижением по мере роста концентрации легирующего компонента в сплаве и, соответственно, повышением при увеличении температуры. Следует отметить, что исследования теплофизических характеристик являются многофакторными экспериментами, и при незначительных изменениях концентрации компонентов сплава больших изменений в значениях не наблюдается.

7. Установлены закономерности изменения электрохимических свойств сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) в среде 3%-ного раствора NaCl при скорости развертки потенциала 10 мВ/с заключающихся в:

- изменения стационарного потенциала сплавов во времени в положительную область значений;

- смещения стационарного потенциала алюминия в отрицательную область при добавках цинка, галлия и индия, в положительную - кадмия;

- сдвиг потенциалов питтингообразования и репассивации к более отрицательным значениям, увеличении плотностей токов начала и полной пассивации при легировании алюминия Zn, Cd, Ga и In.

Алюминиево-цинковые сплавы, легированные галлием и индием, обладают высокими значениями отрицательного потенциала коррозии, рекомендуются в качестве протекторов для защиты стальных конструкции и сооружений.

8. Разработанные новые составы алюминиевых сплавов, которые защищены пятью патентами Республики Таджикистан. Один из них (сплав на основе алюминия, Малый патент № TJ 212) внедрен на ГУП «Душанбиское троллейбусное управление» в качестве токосъёмных вставок для троллейбусов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М. Шукроев, **Б.Б. Эшов** // Журнал прикладной химии, 1993, т. 66, №7, с.1636-1638.

2. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиево-цинковых сплавов в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, М. Шукроев, **Б.Б. Эшов** // Журнал прикладной химии, 1995, т. 68, №6, с.1030-1032.

3. Ganiev, I.N. Potentiodynamic study of alloys in the systems Al-Ga, Al-In and Al-Cd / I.N. Ganiev, M. Shukroev, **B.B. Eshov** // Russian journal of applied chemistry, 66(7), 1993, p. 1291-1292

4. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с щелочноземельными металлами / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, **Б.Б. Эшов** // Металлы, 1995, №2, с.38-42.

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

6. Ганиев, И.Н. Окисление жидких сплавов Al-Sn / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, **Б.Б. Эшов** // Металлы, 2001, №4, с.33-38.

7. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление алюминиево-стронциевых лигатур / И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Х.М. Мухитдинов // Литейное производство, 2001, №5, с.16-18.

8. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1М2, легированного скандием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, **Б.Б. Эшов**, М.Т. Норова // Известия Самарского научного центра РАН, 2012, т.14, №4, с.112-115.

9. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление Al-Sr-лигатур / И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Х.М. Мухитдинов // Литейное производство, №3, 2004, с.28-37.

10. Ганиев, И.Н. Коррозия жидких сплавов системы Al-Si / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, **Б.Б. Эшов** // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1994, №1, с.41-47.

11. Курбанова, М.З. Кинетика окисления твёрдых алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами, легированных бериллием / М.З. Курбанова, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан, 2001, т.XL, №1-2, с.41-45.

12. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-цинк / И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2002, т. XLV, №11-12, с.50-55.

13. Ганиев, И.Н. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде 3% NaCl / И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Ф.У. Обидов, Т.М. Умарова // Доклады АН Республики Таджикистан, 2003, т.46, №1-2, с.53-57.

14. Бадалов, А.Б. Термодинамические характеристики процессов плавления и полиморфного превращения интерметаллидов состава $Al_{11}Ln_3$ / А.Б. Бадалов, **Б.Б. Эшов**, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2005, т.XLVIII, №9-10, с.86-90.

15. Бадалов, А.Б. Анализ термических свойств интерметаллидов системы медь-лантаниды / А.Б. Бадалов, **Б.Б. Эшов**, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2005, т.48, №9-10, с. 91-94.

16. Маркаев, А.Г. Исследования влияния добавок некоторых редкоземельных металлов на микроструктуру и микротвёрдость интерметаллида $BaAl_4$ / А.Г. Маркаев, Ф.У. Обидов, И.Н.Ганиев, **Б.Б. Эшов** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008, т.51, №5, с. 372-376.

17. Нарзиев, Б.Ш. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава AMg_6 , легированного скандием / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008, т.50, №7, -с.541-543.

18. **Эшов, Б.Б.** Термодинамические свойства интерметаллидов системы алюминий-неодим / Б.Б. Эшов, М. Раззози, А.М. Сафаров, А.Б. Бадалов // Вестник Таджикского технического университета, 2010, №1(9), с.25-28.

19. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного церием с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, **Б.Б. Эшов**, М. Халимова // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010, т.53, №7, с.561-564.

20. Бадалов, А. Закономерности изменения термических свойств интерметаллидов систем $Cu-Ln$ / А.Б. Бадалов, **Б.Б. Эшов**, Б.Ш. Нуриддинов, М.Б. Разази, Х.И. Эшонкулов // Вестник Таджикского технического университета, 2010, №2(10), с.56- 61.

21. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010, т.54, №1, с. 53-59.

22. **Эшов, Б.Б.** Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов систем алюминий-лантан и алюминий-церий / Б.Б. Эшов, М.Б. Разази, А.Б. Бадалов // Изв. АН РТ. Отд.физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2012, №1(146), с.92-99.

23. Разази, М.Б. Структура и термодинамические свойства алюминиевых сплавов с лантаном / М.Б. Разази, **Б.Б. Эшов**, А.Б. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012, №4, с.89-96.

24. Razazi, M.B., Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / M.B. Razazi, R. Amini, **B.B. Ishov**, A.B. Badalov // J. Materials science research India, 2012, №1, v.9, p.158-163.

25. Razazi, M.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / M.B. Razazi, **B.B. Ishov**, A.B. Badalov // J. Innova ciencia (USA), 2012, v.4, iss.7, p.48-54.

26. Razazi, M.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys with cerium, praseodymium and neodymium / M.B. Razazi, R.Amini, **B.B. Ishov** A. Badalov // Oriental journal of chemistry (USA), 2012, №4, v.28, p.1625-1629.

27. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, **Б.Б. Эшов**, Х.О. Одинаев // Цветные металлы, 2012, №12, с.82-85.

28. Иброхимов, С.Ж. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава АМг4, легированного скандием / С.Ж. Иброхимов, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013, т. 56, №6, с. 472-475.

29. Иброхимов, С.Ж. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / С.Ж. Иброхимов, **Б.Б. Эшов**, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Самарского научного центра РАН, 2014, т.16, №4, с. 256-260.

Статьи, опубликованные в материалах конференции:

30. **Эшов, Б.Б.** Влияние галлия и индия на электрохимическую коррозию Al-Zn сплавов в нейтральной среде / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, И.Н. Ганиев // Материалы науч. конф., посв. памяти акад. И.У. Нуманова, Душанбе, Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, 1994, с.41-42.

31. **Эшов, Б.Б.** Влияние галлия и индия на электрохимическую коррозию алюминия в нейтральной среде / Б.Б. Эшов, М.Ш. Шукроев, И.Н. Ганиев // Материалы науч. конф., посвящ. памяти акад. И.У. Нуманова, Душанбе, Институт химии им.В.И. Никитина АН РТ, 1994, с.42-43.

32. Мухиддинов, Х.М. Особенности высокотемпературного окисления алюминиево-германиевых сплавов / Х.М. Мухиддинов, **Б.Б. Эшов**, Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев // Тезиси докл. респ. научно-теор. конф. «Теория и практика подготовки будущих учителей общетехнических дисциплин на инженерно-педагогических факультетах». –Душанбе: ДГПИ, 1995, с.45-46.

33. **Эшов, Б.Б.** Окисление жидких сплавов алюминия с индием кислородом воздуха / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев// Тез. докл. Межд. научно-практ. конф. «Научно-техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды». -Душанбе-Хужданд, 1996, с.50-51.

34. **Эшов, Б.Б.** Взаимодействие жидких металлов подгруппы галлия с кислородом газовой фазы / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Тез. докл. Межд. научно-практ. конф. «Научно-техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды». -Душанбе-Хужданд, 1996, с. 51-52.

35. **Эшов, Б.Б.** Кинетика окисления жидких алюминиевых сплавов с цинком и кадмием / Б.Б. Эшов, А.Э. Бердиев // Матер. юбилейной науч. конф., посв. 95-летию со дня рождения акад. АН РТ В.И.Никитина. -Душанбе, 1997, с. 36-37.

36. **Эшов, Б.Б.** Окисление сплавов системы алюминий-галлий / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова // Матер. респ. научно-практ. конф. «Технический прогресс и производство». -Душанбе, 1999, с. 50-52.

37. Ганиев, И.Н. Новые литейные алюминиевые сплавы, не требующие модифицирования / А.В. Вахобов, Х.М. Махмадуллоев, **Б.Б. Эшов** // Тр. 5-го Съезда литейщиков России. –Москва, Радуница, 2001, с. 215-217.

38. Курбанова, М.З. Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий-бериллий / И.Н. Ганиев. **Б.Б. Эшов** // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «16 сессия Шурои Оли Республики Таджикистан (12 созыва) и её историческая значимость в развитии науки и образования». -Душанбе, 2002, с.110-111.

39. Ганиева, Н.И. Кинетика высокотемпературного окисления литейного алюминиевого сплава АК7, модифицированного сурьмой / Н.И. Ганиева, **Б.Б. Эшов**, Н.К. Каримов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Технология новейших конструкционных материалов и их применение в производстве. –Душанбе: ДГПУ, 2002, с.8-9.

40. **Эшов, Б.Б.** Разработка протекторов для защиты подземных коммуникаций г.Душанбе / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов // Матер. конф. «Роль г.Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана». -Душанбе, 2004, с.39-40.

41. Курбанова, М.З. Высокотемпературная коррозия сплавов системы Al-Be-Sa / М.З. Курбанова, **Б.Б. Эшов**, И.Н. Ганиев // Матер. межвуз. научно-практ. конф. «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». -Душанбе, 2004, с.67-68.

42. Badalov, A.V. Thermal properties of intermetallic compounds of the system aluminum-lanthanides / A.V. Badalov, **B.B. Eshov**, Sh. I. Mirzoev // IXth Inter. conter. on crystal. chemistry of intermetallic compounds, September 20- 24, Lviv, Ukraine, 2005, p.125-126.

43. **Эшов, Б.Б.** Высокотемпературное окисление сплавов систем Al-Bi, Al-Si-Bi / **Б.Б. Эшов**, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров // Мат. Межд. конф. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». -Душанбе, 2006, с. 92-94.

44. Курбонова, М.З. Влияние бериллия на окисление сплава Al-2,5%Ba / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, **Б.Б.Эшов** // Матер. Межд. конф. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». -Душанбе, 2006, с. 115-117.

45. **Эшов, Б.Б.** Разработка токосъемников троллейбусных линий на основе алюминиевых сплавов / **Б.Б. Эшов**, А.Г. Маркаев, Р.А. Исмоилов, Ф.У. Обидов // Матер. Межд. конф. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». -Душанбе, 2006, с.179-181.

46. **Эшов, Б.Б.** Оценка термических свойств интерметаллических сплавов, образующихся в системах Al-Ln и Al-Cu / **Б.Б. Эшов**, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев, А.Б. Бадалов // Матер. II Межд. научно-практ. конф. посв. 50-летию ТТУ им. М. Осими. -Душанбе, 2007, с. 295-297.

47. **Эшов, Б.Б.** Окисление интерметаллидов систем Al-PЗМ / **Б.Б. Эшов**, Ш.И. Мирзоев, А.Б. Бадалов // Матер. III Межд. научно-практ. конф. «Перспек-

тивы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2008, с. 214-216.

48. **Эшов, Б.Б.** Полуэмпирический метод определения температуры плавления интерметаллидов системы медь-лантаниды / **Б.Б. Эшов**, Б.Ш. Нуриддинов, А.Б. Бадалов // Матер. III Межд. научно-практ. конф «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2008, с.217-219.

49. **Эшов, Б.Б.** Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава, легированного лантаном / **Б.Б. Эшов**, Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе: Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, 2009, с.162-164.

50. Бадалов, А.Б. Оценка температуры плавления интерметаллидов систем алюминий-лантаниды составов Al_3Ln , Al_2Ln и $AlLn$ / А.Б. Бадалов, **Б.Б. Эшов**, А.Э. Бердиев, Ш.И. Мирзоев // Матер. VI Нумановских чтений. – Душанбе: Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, 2009, с. 166-168.

51. Мирзоев, Ш.И. Системный анализ и определение температуры плавления интерметаллидов систем алюминий-лантаниды составов $Al-Ln$, Al_3Ln , Al_2Ln и $AlLn_3$ / Ш.И. Мирзоев, **Б.Б. Эшов**, А.Б. Бадалов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2009, с.168-169.

52. **Eshov V.B.** Semitheoretical method for calculating thermal and thermodynamic characteristic intermetallic compounds / **V.B. Eshov**, Sh.I. Mirzoev, A.B. Badalov // Intern. Confer. on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, 2009, p.116.

53. Ганиев, И.Н. Влияние добавок иттрия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Al-0,2\% Mg$ / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Б.Ш. Нарзиев, **Б.Б. Эшов** // Мат. Межд. научно-практ. конф. «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств». – Душанбе, 2010, с.15-16.

54. Курбонова, М.З. Электрохимическое поведение сплавов системы алюминий-бериллий-стронций / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов** // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2010, с.147-148.

55. **Эшов, Б.Б.** Калориметрическое определение энтальпии образования интерметаллидов системы алюминий-церий / Б.Б. Эшов, М.Б. Разази, Ш.И. Мирзоев, А.Б. Бадалов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2010, с.142-144.

56. Badalov, A.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / A.B. Badalov, M.B. Razazi, R. Amini, **V.B. Eshov** // Abst. book 1st International conf. on «Materials Heat Treatment», Islamic Azad University, Isfahan, Iran, 2010, p.51-52.

57. Махсудова, М.С. Влияние стронция на кинетику окисления сплава $Al+0.2 Mg$ / М.С. Махсудова, И.Н. Ганиев, **Б.Б. Эшов**, М.Т. Норова // Матер.

респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе: ТТУ им. М.Осими, 2011, с.148-150.

58. Разази, М.Б. Синтез и окисление интерметаллидов цериевой подгруппы / М.Б. Разази, **Б.Б. Эшов**, А.Б. Бадалов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Проблемы современной координационной химии». –Душанбе: Таджикский национальный университет, 2011, с.180-181.

59. Разази, М.Б. Энтальпия образования интерметаллидов систем алюминий-церий / М.Б. Разази, Р.Н. Амини, **Б.Б. Эшов**, А.Б. Бадалов // Тез. докл. XVIII Межд. конф. «Химическая термодинамика в России». -Самара, 2011, ч.11, с.75-76.

60. Badalov, A.B. Thermochemical properties of intermetallic compounds of aluminium-lanthanides and lanthanides-antimonide / A.B. Badalov, M.B. Razazi, R. Amini, **B.B. Ishov** // Abst. book 2th International conf. on «Materials Heat Treatment», Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Iran, 2011, p.79-80.

61. Разази, М.Б. Получение, температура плавления и энтальпия образования интерметаллидов системы алюминий-неодим / М.Б. Разази, **Б.Б. Эшов**, А. Бердиев, Ш. Мирзоев // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», «Абишевские чтения-2011». –Караганда: ХМИ им. Ж. Абишева, 2011, с.86-87.

62. Разази, М.Б. Структура алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами / М.Б. Разази, **Б.Б. Эшов**, П.Р. Пулатов // Матер. респуб. научно-техн. конф., посв. 50-летию механико-технологического факультета ТТУ им. М.Осими. -Душанбе, 2011, с.79-80.

63. Разази, М.Б. Температура плавления и термодинамические характеристики интерметаллидов систем Al-Nd с богатым содержанием неодима / М.Б. Разази, **Б.Б. Эшов**, Р. Амини // Матер. 4 Межд. научно-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Душанбе, ТТУ им. М. Осими, ч.2, 2011, с.130-133.

64. Badalov, A.B. Thermochemical Properties of Intermetallic Compounds of aluminium-lanthanides and lanthanides-antimonide / A.B. Badalov, M. Razzazi, **B.B. Ishov**, R. Amini // Abst.book 2th International conf.on Materials Heat Treatment «ICMH-2011», Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran, p.79-84.

65. Низомов, З. Температура плавления и термодинамические характеристики интерметаллидов систем Al-Nd с богатым содержанием неодима / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, **Б.Б. Эшов** // Сб. матер. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». -Днепропетровск, 2011, с.165-170.

66. Бадалов, А.Б. Получение, температура плавления и энтальпия образования интерметаллидов системы алюминий-неодим / А.Б. Бадалов, **Б.Б. Эшов**, М.Б. Разози, Ш.И. Мирзоев // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». -Караганда, 2011, с.162-164.

67. **Эшов, Б.Б.** Энтальпия растворения сплавов систем алюминия с добавками лантана, церия, празеодима и неодима / Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, С.Т. Рустамов // Мат. XIX Ежегодной. конф. по химической термодинамике в России (РССТ-2013). –М.: 2013, с.96-97.

68. Иброхимов, С.Ж. Теплоемкость сплава АМг4, легированного скандием / С.Ж. Иброхимов, **Б.Б. Эшов**, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Мат. научно-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». –Чкаловск: Горно-металлургический институт Таджикистана, 2014, с.63-65.

69. Иброхимов, С.Ж. О влиянии скандия и иттрия на теплофизические свойства сплава АМг4 / С.Ж. Иброхимов, **Б.Б. Эшов**, И.Н. Ганиев, // Матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе, ТТУ им. М.Осими, 2014, ч.1, с.164-166.

Патенты:

70. Сплав на основе алюминия [Текст]: Малый патент № ТЈ 212. Респ. Тадж. Бюллетень изобретений 54(2), 2009 / Обидов Ф.У., Ганиев И.Н., **Эшов Б.Б.**, Маркаев А.Г., Исимоилов Р.А., Норова М.Т.

71. Сплав на основе алюминия [Текст]: Малый патент № ТЈ 311. Респ. Тадж. Бюллетень изобретений 58, 2010 / Ганиев И.Н., Нарзиев Б.Ш., **Эшов Б.Б.**, Норова М.Т., Обидов З.Р.

72. Сплав на основе алюминия [Текст]: Малый патент № ТЈ 312. Респ. Тадж. Бюллетень изобретений 58, 2010 / Ганиев И.Н., Нарзиев Б.Ш., **Эшов Б.Б.**, Обидов З.Р., Норова М.Т.

73. Низколегированный алюминиевый сплав [Текст]: Малый патент № ТЈ 451. Респ. Тадж. Бюллетень изобретений 64, 2011 / Ганиев И.Н., Обидов Ф.У., **Эшов Б.Б.**, Обидов З.Р., Норова М.Т., Маркаев А.Г., Исимоилов Р.А.

74. Низколегированный алюминиевый сплав [Текст]: Малый патент № ТЈ 465. Респ. Тадж. Бюллетень изобретений 65, 2011/ Разази М., Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Обидов Ф.У., **Эшов Б.Б.**, Амини Р.

Другие издания

75. Мирзоев, Ш.И. Физико-химические свойства алюминидов цериевой подгруппы / Ш.И. Мирзоев, **Б.Б. Эшов**, А.Б. Бадалов / Монография, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012, 96 с.

Разрешено к печати 04.03.2016.

Сдано в набор 05.03.2016

Подписано в печать 07.03.2016.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № 190

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».

734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.

E-mail: andaleb.r@mail.ru