

**ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И.НИКИТИНА
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**

На правах рукописи



ВАЗИРОВ НАЗИР ШАМИРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА
НА СВОЙСТВА СПЛАВА АМг6**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

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

Душанбе -2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ (Обзор литературы)	9
1.1. Структурообразование сплавов алюминия с магнием и церием, празеодимом и неодимом.....	9
1.2. Теплофизические свойства алюминия, магния, церия, празеодима и неодима.....	15
1.3. Особенности окисления легированных алюминиево-магниевых сплавов.....	27
1.4. Влияние легирующих компонентов на анодное поведение алюминиево-магниевых сплавов.....	30
1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи.....	34
ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АМг6 С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ	
2.1. Синтез, химический анализ и микроструктурное исследование сплавов.....	36
2.2. Установка и методика измерения теплоёмкости твёрдых тел.....	37
2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМг6.....	43
2.4. Влияние церия на температурную зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМг6.....	48
2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМг6 с празеодимом.....	56
2.6. Теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АМг6, легированного неодимом.....	64
2.6. Заключение к главе 2.....	71

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6

3.1. Получение сплавов и методика исследования кинетики их окисления.....	73
3.2. Влияние церия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг6 в твёрдом состоянии.....	77
3.3. Влияние празеодима на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг6 в твёрдом состоянии.....	84
3.5. Обсуждение результатов.....	97

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	100
4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АМг6 с церием.....	103
4.3. Влияние празеодима на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АМг6.....	109
4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АМг6 с неодимом.....	115
4.5. Обсуждение результатов.....	121

ВЫВОДЫ.....	124
--------------------	------------

ЛИТЕРАТУРА.....	126
------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	137
--------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	138
--------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	139
--------------------------	------------

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	140
--------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сплавы на основе алюминия и магния обладают высокой вязкостью, средней прочностью и являются бинарными однофазными сплавами. Однофазность алюминиево-магниевых сплавов определяет такие их свойства, что они при термической обработке не повышают свою прочность.

Алюминиево-магниевые сплавы носят название магналий и отличаются содержанием магния в качестве легирующей добавки. Содержание магния в магналиях составляет от 2 до 6 процентов. Все алюминиево-магниевые сплавы отличаются хорошей коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью и прочностно-механическими свойствами. В группе алюминиево-магниевых сплавов чётко прослеживается следующая зависимость: чем выше содержание легирующей добавки магния, тем выше коррозионная стойкость и прочность, но снижается эластичность и повышается стоимость материала.

Одной из их основных особенностей указанных сплавов является их высокая коррозионная стойкость, которая также поддерживается в морской атмосфере и морской воде. Известно, что коррозионная стойкость повышается и достигает максимальных значений при минимуме в сплавах твёрдых и газообразных примесей. Поэтому при изготовлении указанных сплавов требуются высококачественные металлы и особая тщательность при их плавке и разливке. Алюминиево-магниевые сплавы хорошо поддаются сварке, поэтому их часто используют в качестве декоративных отделок в строительстве. Также указанные сплавы достаточно легко режутся и после анодирования имеют привлекательный вид [1].

Среде легирующих элементов важное место отводится редкоземельным металлам, так как они значительно улучшают коррозионную стойкость алюминия и его сплавов с магнием [1].

В литературе нет сведений о физико-химических и теплофизических свойствах алюминиево-магниевых сплавов с редкоземельными металлами. К теплофизическим свойствам относятся теплопроводность, термическое расширение и теплоёмкость. При различных внешних воздействиях физико-химические свойства

материалов определяют закономерности поведения различных материалов. Для алюминиево-магниевого сплава, особенно с участием редкоземельных металлов, до настоящего времени такие сведения крайне малы и разрозненны.

Цель работы заключается в разработке и оптимизации состава конструкционного алюминиевого сплава АМг6, легированного редкоземельными металлами, и разработке новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками.

В связи с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- исследованы температурные зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АМг6 с РЗМ и изменение их термодинамических функций;
- с применением термогравиметрического метода изучены механизмы и кинетические параметры процесса окисления для алюминиевого сплава АМг6 с РЗМ, установлены энергетические характеристики данного процесса;
- исследованы коррозионные и электрохимические характеристики алюминиевого сплава АМг6, содержащего РЗМ, и показано влияние их малых добавок на электрохимическое поведение алюминиевого сплава АМг6 в средах 3,0; 0,3 и 0,03% NaCl;
- выявлено влияние концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость алюминиевого сплава АМг6 в среде электролита NaCl.

Научная новизна работы:

- на основании выполненных исследований для сплава АМг6 с РЗМ проведена разработка математических моделей зависимостей теплоёмкостей и термодинамических характеристик (энергии Гиббса, энтропии и энтальпии) от температур процесса;
- установлены кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АМг6, легированного РЗМ, в твердом состоянии;
- определён механизм окисления сплавов;
- определены механизмы влияния РЗМ, в качестве результативных анодных добавок на увеличение коррозионностойкости алюминиевого сплава АМг6 в сре-

дах электролита NaCl различных концентраций;

- изучено влияние концентрации ионов хлора электролита на изменение скорости коррозии сплавов.

Практическая значимость работы: экспериментально полученные данные по температурным зависимостям теплоёмкости и термодинамическим функциям алюминиевого сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом пополняют страницы соответствующих справочников; разработанные составы коррозионно-стойких сплавов представляют практический интерес.

Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования

Исходными материалами в данном исследовании являлись: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-01); металлический магний, гранулированный, марки «х.ч.» (ТУ-112-40); неодим НМ-2 (ТУ 48-40-205-72); церий марки Це ЭО (ТУ 48-295-83) и празеодим ПрМ-1 (ТУ 48-40-215-72). В алюминиевых лигатурах содержание указанных металлов составляло 10 мас%. Алюминиевые лигатуры с включениями РЗМ получали с использованием вакуумной печи сопротивления СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ, в которой создавалось избыточное давление 0.5 мПа в атмосфере гелия. Полученные лигатуры сплавлялись с алюминием в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в температурном интервале от 750 до 850°C, плавление проводили в тиглях из оксида алюминия. Для взвешивания шихты использовали весы аналитические АРВ-200 (точность весов составляла $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг). Химические составы сплавов определялись спектральным атомно-эмиссионным методом анализа на дифракционном спектрографе ДФС-452 и регистрирующем оптическом многоканальном приборе МОРС-9.

Методология и методы исследования:

- метод исследования теплоёмкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;

- потенциостатический метод исследования анодных свойств алюминиевого сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом в потенциодинамическом режиме (на потенциостате ПИ-50-1.1).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования зависимостей теплоёмкости и изменения термодинамических характеристик сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом, от температуры;

- полученные энергетические и кинетические данные процесса высокотемпературного окисления сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом в твёрдом состоянии;

- установленный механизм окисления сплавов;

- эффективность добавок церия, празеодима и неодима к сплаву АМгб в качестве легирующей добавки, улучшающей его коррозионную стойкость, в среде электролита NaCl.

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: Республиканской научно-практической конференции, посвящённой 35-летию кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» (Душанбе, 2009); Республиканской научно-практической конференции, посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, образованию Механико-технологического факультета и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология» (Душанбе, 2011); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», ХМИ им. Ж.Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвящённой 70-

летию доктора химических наук, профессора О.А. Азизкуловой (Душанбе, 2011); Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве» (Душанбе, 2013); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2014); Научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённой 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции, посвящённой 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, 2015); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 60-летию ТТУ имени академика М.С.Осими (Душанбе, 2016).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 7 в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации – «Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Политехнический Вестник ТТУ им. М.С.Осими», «Вестник Технологического университета Таджикистана», и 13 публикаций в материалах международных и республиканских конференций, получен один малых патент Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 54 рисунков, 48 таблиц, 103 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МАГНИЕМ И ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

(Обзор литературы)

1.1. Структурообразование сплавов алюминия с магнием и церием, празеодимом и неодимом

Исследования двойных и тройных алюминиевых сплавов с различными химическими элементами, в частности, с магнием, приводятся во многих фундаментальных трудах [2-9], а также в работах [10-21].

Как отмечается в [3], для сплавов типов «магналий» в качестве легирующего компонента часто используют магний, сплавы после легирования магнием и холодной деформации приобретают высокую коррозионностойкость, пластичность, свариваемость, а также усиливаются их прочностные качества. Добавки магния в сплавы Al-Mg₂Si способствуют упрочнению при термической обработке свариваемости и коррозионностойкости; для сплавов системы Al-Zn-Mg добавки магния также повышают прочностные характеристики сплава, его свариваемость и коррозионную стойкость. При введении в сплавы системы Al-Cu незначительных количеств магния снижают свойства старения указанных сплавов, а при введении магния в сплавы системы Al-Mn происходит усиление прочности с сохранением свойств пластичности сплавов и их коррозионной стойкости; добавки магния в систему Al-Si упрочняют сплавы после термической обработки [3].

Со стороны алюминия при 450°C и 35% Mg происходит эвтектическая реакция $J \rightarrow Al + Mg_5Al_8$. Наиболее вероятные значения растворимости магния в твёрдом алюминии приведены в таблице 1.1 [3].

Авторами работы [3] также указывается, что растворимость Mg в Al снижается при снижении температуры и давления. Так, при давлении 1 гН/м² значения растворимости магния в алюминии составляют: при температуре 450°C - 11%; при 427°C - 10.3%; при 327°C - 6.3% и при 227°C – растворимость Mg в Al составляет всего 3%. Также для сплавов алюминия с магнием отмечается переход магния из твёрдого состояния сразу в газообразное в связи с деформированностью

структуры сплава алюминия с магнием. Изучены скорости кристаллизации сплавов, их структура и свойства, пластичность, а также эвтектические структуры, которые получены в результате зонной перекристаллизации [3].

Таблица 1.1- Некоторые значения растворимости магния в твёрдом алюминии [3]

Температура, °С	450	427	377	327	277	227	177	127	127
Растворимость Mg в Al									
% (по массе)	17.4	15.3	11.5	8.1	5.5	3.7	2.6	2.0	1.9
% (ат.)	18.5	16.4	12.5	9.0	6.4	4.5	3.3	2.7	2.3

В сплавах β -фаза, которая имеет вид Mg_2Al_3 (с содержанием магния 37.3%), находится с твёрдыми алюминиевыми растворами в равновесии, однако по своему составу β -фаза находится частично за пределами гомогенных областей (содержание магния от 34.8 до 37.1%), а β -фаза с формулой Mg_5Al_8 и содержанием магния 36%, по своему составу находится в гомогенной области и для него подтверждены большинство данных, которые характеризуют кристаллическую структуру сплава [3].

Растворимость магния в твёрдом алюминии в процессе кристаллизации может увеличиваться и достигать 37% при сверхбыстрых скоростях охлаждения сплавов, при этом возможно подавление образования некоторых соединений, а сама система при этом может переходить в состояние квазиустойчивого равновесия. При кристаллизации в неравновесных условиях с более низкими скоростями охлаждения происходит дендритная ликвация, при которой даже в сплавах с незначительными содержаниями магния (от 4 до 5%) наблюдается появление фазы Mg_5Al_8 [3].

Параметры решётки алюминия при увеличении содержания магния на 0.1% увеличиваются ~на 0.05 нм, достигая значений 0.4129 нм, что соответствует предельной равновесной концентрации, и при содержании магния 37% достигают

значений 0.42155 нм в твёрдом растворе. С увеличением в твёрдом растворе количества магния на каждый 1% отмечается уменьшение плотности на 0.47%, а с увеличением в фазе Mg_5Al_8 количества магния на каждый 1% - уменьшение плотности на 0.5% [3].

При добавлении к алюминию незначительных количеств магния отмечается небольшая усадка при кристаллизации, а также увеличение термического коэффициента линейного расширения на несколько процентов, при этом происходит увеличение вязкости расплавов и энергия активации вязкости находится в пределах от 0.15 до 0.18 эВ. На границе раздела фаз жидкость-газ происходит резкое снижение поверхностного натяжения, и при содержании магния 1-2% оно в 3-4 раза меньше значений поверхностного натяжения для чистого алюминия, затем отмечается плавное снижение поверхностного натяжения. Следовательно, добавки Mg способствуют снижению поверхностного натяжения. На границе раздела фаза Mg_5Al_8 - твёрдый раствор отмечается очень низкие значения энергии, поэтому выделившиеся частицы быстро коагулируют между собой.

Магний является химическим элементом, который снижает для алюминия модуль упругости, при этом наблюдается линейное понижение упругости – для сплава с содержанием магния 15% величина упругости ϵ составляет 58 ГН/м². При увеличении содержания магния в составе алюминиевых сплавов происходит снижение демпфирующей способности, а также резкое снижение скорости ползучести сплавов. Для ползучести величины энергии активации составляют от 1.4 до 2.4 эВ.

В работах [3, 12] показано, что ползучесть сплавов значительно снижается при облучении, и изучены процессы ползучести в зависимости от развития анизотропии, свойства сверхпластичности при высоких температурах и прерывистой текучести. Отмечается, что для сплавов алюминия с магнием характерна замедленная текучесть в твёрдых растворах. Добавки магния в алюминиевые сплавы приводят к механическому двойникованию и снижению энергии дефектов упаковки алюминия. Авторами [3, 4] также показано, что на температуру рекристал-

лизации магний в виде грубых частиц фазы Mg_5Al_8 не оказывает влияния, а растворенный магний повышает её.

Для сплавов алюминия с РЗМ по сравнению с элементами 3В подгруппы двойные диаграммы состояния менее изучены. Фазовые границы в системах в основном были построены более 30 лет назад и не всегда отражают фактический характер взаимодействующих компонентов указанных систем. Кроме того, в обзорных работах последних лет о числе построенных диаграмм приводятся противоречивые сведения. Так, авторами [23] исследованы 14 систем полностью и система с самарием исследована частично, а авторы [24, 25] сообщают об изучении 11 и 12 систем. Большое количество данных по исследованию диаграмм состояния алюминия с РЗМ приводится К. Бушовым в работе [26]. В настоящее время данные работы [26] уточнены и в соответствии с ними установлено, что в системах алюминия с неодимом, самарием, празеодимом и иттрием имеется по 7 химических соединений, в системах со скандием – по 4 соединения, в системах с церием и лантаном – по 6 соединений, в системах с европием – по 2 соединения.

В настоящее время многими исследователями для систем алюминия с РЗМ более подробно изучены кристаллические структуры химических соединений, уточнены диаграммы состояния систем, и для исследования стали применяться более чистые металлы, по сравнению с предыдущими годами.

Достаточно изучены системы алюминия со скандием, неодимом, празеодимом, церием лантаном и иттрием. Однако для систем алюминия с лантаном и церием для температур систем, полученных в независимых опытах для одинаковых составов сплавов, имеются большие различия в десятки и сотни градусов.

Во всех системах алюминия с РЗМ имеются соединения состава R_3MA_2 с кубическими кристаллическими решётками, а соединения R_3MA_3 , имеющие гексагональные решётки, имеются также во всех системах алюминия с РЗМ, за исключением систем с иттербием и европием. Показано, что в сплавах алюминия с РЗМ цериевой подгруппы происходит образование большего числа соединений по сравнению с РЗМ иттриевой подгруппы. Данный факт объясняется недоста-

точностью исследований сплавов алюминия с РЗМ иттриевой подгруппы, а также тем, что гексагональная структура РЗМ цериевой подгруппы более сложная. Для соединений РЗМА_2 показано, что они кристаллизуются непосредственно из расплавов и температуры плавления у них более высокие. Авторы [25] изучили образованные в системах алюминия с РЗМ остальные соединения и показали, что их плавление происходит перитектически. Авторами работы [27] показано, что плавление интерметаллидов состава Y_2Al , La_3Al , LaAl_4 , Ce_3Al и ScAl происходит без разложения.

В алюминиевых системах с Ce и Pr (R) для фаз соединений R_3Al не установлены границы существования, а температуры реакций для празеодимовой диаграммы отличаются до 150 К и для цериевой диаграммы - до 80 К [28].

Для иттрия растворимость в жидком алюминии при температурах 1000 и 1100 К составляет, соответственно, 4.18 и 8.16 ат.%, для церия значения растворимости, определённые при тех же температурах, составили, соответственно, 3.59 и 5.86 ат.% [29]. Авторы [30] растворимости (x, ат.%) празеодима и иттрия определяли по следующим уравнениям:

$$\text{растворимость празеодима: } \lg x = 1.097 - 2552 T^{-1};$$

$$\text{растворимость иттрия: } \lg x = 1.821 - 3197 T^{-1}.$$

В работах [28, 30, 31] изучены и составы равновесных фаз в алюминиевых твёрдых растворах, максимальные растворимости РЗМ в твёрдом алюминии (мас%) при температуре эвтектики, а также эвтектические составы алюминия. Результаты исследования приведены в таблице 1.2.

Как видно из таблицы 1.2, самые низкие эвтектические составы среди редкоземельных элементов (РЗЭ) имеет Sc (0.55%), далее по увеличению следуют иттрий и эрбий (не более 10%), сплавы, имеющие в своём составе гадолиний, неодим и диспрозий, имеют наиболее высокие эвтектические составы. Также данные таблицы 1.2 подтверждают повышение в твёрдом растворе растворимости только для таких РЗЭ, как неодим и скандий. Однако в работах [24, 25] имеются разногласия, связанные с растворимостью элементов в сплавах, а также с соста-

вами фаз, находящихся в равновесных условиях с твёрдыми растворами Al.

Таблица 1.2 - Характеристики эвтектических составов и твёрдых растворов в системах алюминия с РЗМ [28, 30, 31]

Состав (мас%) и температура эвтектики, К	Растворимость РЗМ (мас%) в твёрдом алюминии при эвтектической температуре, К	Фаза, находящаяся в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором
0.55 Sc при 928	0.4 при 823	ScAl ₃
9.5 Y при 911	0.17 при 906	YAl ₄
12 La при 915	0.05 при 913	LaAl ₄
12 Ce при 910	0.05 при 911	CeAl ₄
12 Pr при 927	0.10 при 913	PrAl ₄
30 Nd при 910	0.40 при 911	Nd ₃ Al ₁₁
15 Sm при 910	0.10 при 906	SmAl ₃
Eu при 837	-	EuAl ₄

Авторами [25] проведены исследования растворимости РЗМ в алюминии и показано, что для неодима и скандия растворимость при комнатной температуре равна 0, 2 и 0,85 мас%, соответственно, а для иттрия - около 0.1 мас%, при 573 К и при температуре эвтектики – около 0.2-0.3 мас%. В более поздних работах [31, 32] авторами для указанных соединений показаны более низкие величины растворимости. Найдена зависимость значительного снижения растворимости при снижении температуры. Так, в [32] авторы отмечают, что при температуре 773 К растворимость скандия в твёрдом алюминии составляет 0,05 мас%, а при 913 К – от 0,05 до 0.4 мас%. Низкая растворимость РЗЭ в алюминии зависит от электроотрицательности РЗЭ и различий в их кристаллографических характеристиках. Авторы [27] показали, что образование соединения алюминия с РЗЭ - LnAl₃ не зависит от малого атомного радиуса, а образование Ln₃Al₁₁ не зависит от большого радиуса РЗЭ.

1.2. Теплофизические свойства алюминия, магния, церия, празеодима и неодима[33]

Алюминий. Согласно исследованиям, проведённым в [34], структура алюминия является структурой г.ц.к., которая сохраняется до температуры плавления 933,61 К и нормальном давлении, в [35] для г.ц.к. структуры определён период a , который при 298 К равен 0.40496 нм.

На рисунке 1.1 и в таблице 1.3 приводятся сведения по теплоёмкости алюминия [1, 35]. Как видно, теплоёмкость алюминия выше, чем у предыдущей подгруппы элементов, и классическое значение $3R$ пересекается с (θ_D^0) , при приближении температуры к точке плавления теплоёмкость увеличивается, затем происходит незначительный скачок.

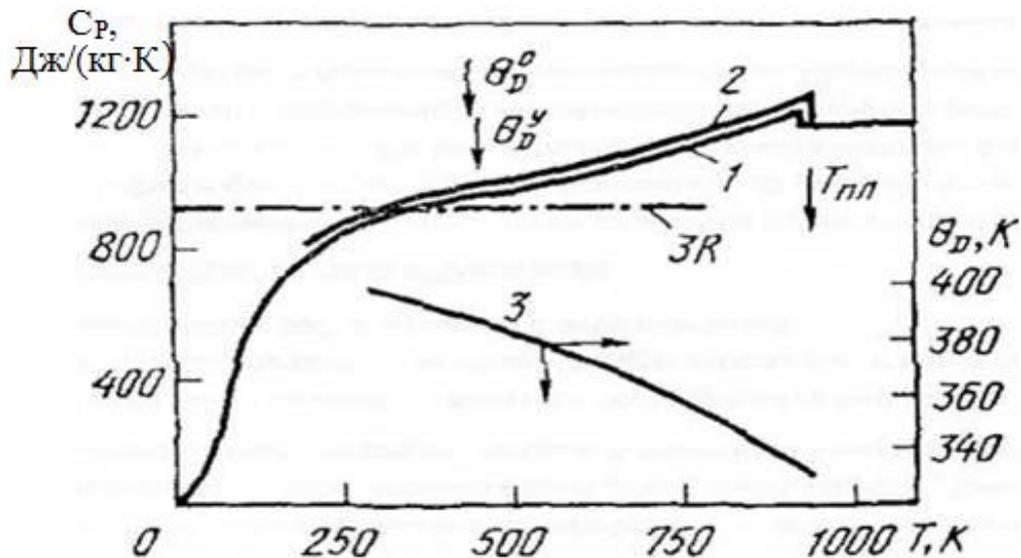


Рисунок 1.1 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) алюминия: 1 - [1], 2 - [34]; 3 - данные [36] о температуре Дебая (θ_D) и $C_p^*/3R=1.23$.

Таблица 1.3 - Теплофизические свойства алюминия [33-37]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	a · 10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт, (м·К) ²	ρ · 10 ⁸ , Ом·м ³	L/L ₀
50	-	-	358 *	1350	0,0478/0,047	-
100	2,725	483,6	228 *	300,4/302	0,442/0,440	—
200	2,715	800,2	109 *	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	991,8	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
933,61 _s	2,550 * ¹	1255,8	68,0* ¹	217,7* ¹ /208 * ¹	10,74 /10,565*	1,0 * ^{жс}
933,61 _l	2,368	1176,7	35,2	98,1	-24,77	1,06
1000	2,350	1176,7	36,4 * ¹	100,6	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5 * ¹	106,4	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4 * ¹	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8 * ¹	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8 * ¹	-	-36,93	-

*¹ Требуют уточнения. *² Числитель - данные получены из произведения $\lambda=adC_p$, знаменатель - рекомендованы [37, 40]. *³ Числитель - рекомендованы [41], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель -то же, скорректированные.

В работе [3] авторами для алюминия определён коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e), который составляет 1,35 мДж/(моль·К²). Необходимо уточнить, что представленные в таблице 1.3 данные относятся к чистому алюминию (чистота 99.999%), при температуре менее 400 К погрешность составляет 1%, в

интервале от 400 К до температуры плавления – 2%, для жидкого алюминия погрешность составляет около 3% [37].

Авторы работы [42] считают, что при температуре 800 К погрешности решётчного вклада составляют не более 2%.

Для алюминия коэффициенты температуропроводности имеют высокие абсолютные значения, для твёрдого алюминия при 150 К и выше температурные коэффициенты имеют отрицательные значения, а для жидкой фазы коэффициенты характеризуются положительными значениями.

На рисунке 1.2 приводятся данные, относящиеся к алюминию с остаточным относительным сопротивлением (r), равным 1600, погрешностью в температурном интервале от 700 до 900 К, составляющей 4%, а за пределами температурного интервала – 8% [39].

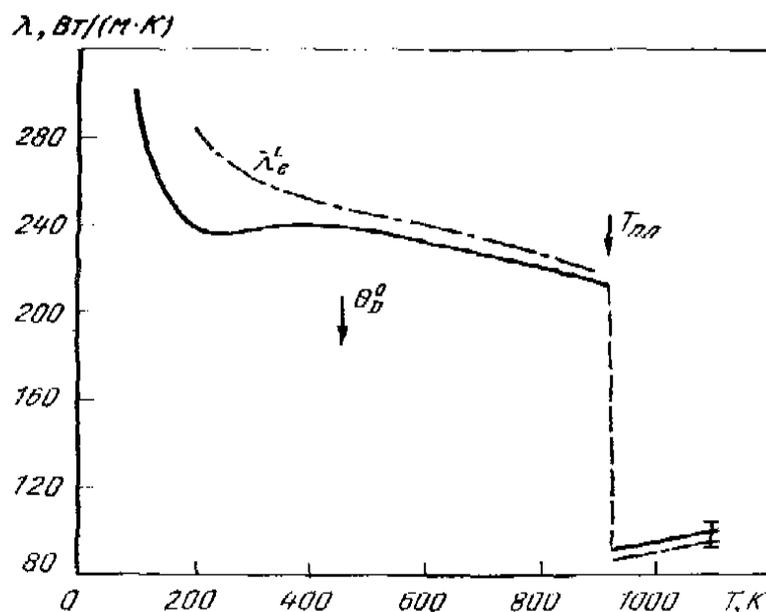


Рисунок 1.2 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) алюминия [33].

Для алюминия в твёрдом и жидком состояниях высокие значения теплопроводности обеспечиваются его электронной составляющей.

Магний. Для магния при нормальном давлении до температуры плавления (923 К) характерна структура кристаллической решётки г.п.у., в которой период: a

составляет 0,32094 мм, а при 298 К $c=0,52103$ нм [33, 38].

На рисунке 1.3 и в таблице 1.4 приводятся основные сведения по теплоёмкости магния. Для магния отмечается, что C_p пересекает классическое значение $3R$ рядом в Θ_D^{298K} , а далее происходит незначительный рост, как и для других металлов, что зависит от свойств колебаний, обусловленных отклонением от гармонического колебания, то есть происходит ангармонизм.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства магния [1, 34, 35, 38, 43, 44]

T, K	d, г/см ²	C_p , Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт, (м·К) ²	$\rho \cdot 10$, Ом·м ³	L/L ₀
50	-	-	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	483,6	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	800,2	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	991,8	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
933,61 _s	2,550	1255,8	68,0	217,7/208	10,74/10,565	1,00
933,61 _l	2,368	1176,7	35,2	98,1	-24,77	1,06
1000	3,350	1176,7	36,4	100,6	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5	106,4	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8	-	-36,93	-
Числитель – данные, полученные из произведения $\lambda=adC_p$						

Авторы [39] считают, что величина C_p для жидкой фазы магния характеризуется отрицательным температурным коэффициентом.

Коэффициент электронной теплоёмкости магния (γ_c)=1,3 Дж/(моль·К²).

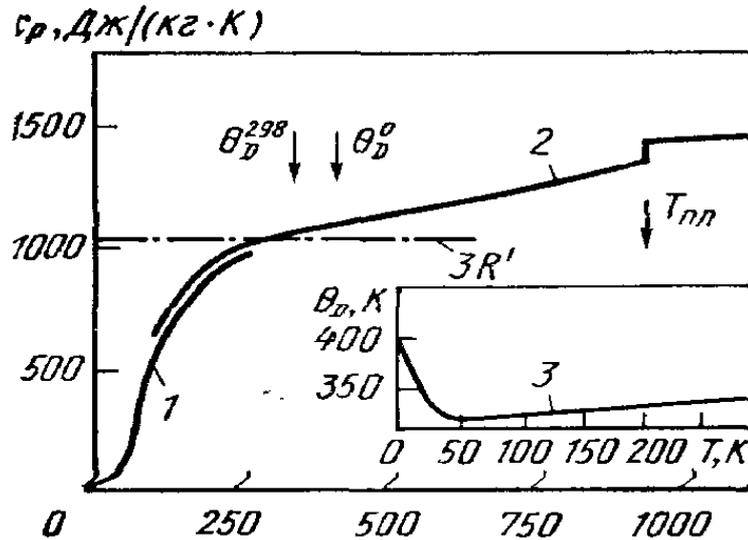


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость коэффициента удельной теплоёмкости (C_p) магния: 1 - [33]; 2 - [34]; 3 - данные [33] о температуре Дебая (θ_D).

Церий. При нормальном давлении представлен несколькими полиморфными модификациями. Согласно [1], для низкотемпературной фазы (α -Ce) при $T_{\alpha-\beta}$, равной 143 К, характерна структура г.ц.к. со следующими параметрами: при температурах 77 и 297 К значения a составляют, соответственно, 0,485 и 0,158 нм; $d = 8,16$ г/см; $V = 17,2$ см³/моль. При температуре свыше 143 К происходит формирование β -фазы с двойной г.п.у. структурой, которая при переохлаждении низкими температуры не теряет своих свойств, а при 12,8 К в β -фазе происходят магнитные превращения.

β -фаза церия при температуре 297 К имеет следующие параметры решётки: $a = 0,36810$ нм; $c = 1,1857$ нм, $d = 6,689$ г/см³, $V = 20,947$ см³/моль. При увеличении температуры до 412 К отмечается, что происходит переход β -фазы в γ -фазу со структурой решетки г.ц.к., которая имеет склонность к переохлаждению. γ -фаза при температуре 297 К представлена следующими параметрами: $a = 0,51610$ нм; $d = 6,770$ г/см³, $V = 20,696$ см³/моль. Отмечается, что при температурах от 140 до

190 К данная фаза снова переходит в α -фазу. При понижении температуры для γ -фазы церия происходят магнитные превращения. Необходимо отметить, что при переходе церия из γ - в α -фазу симметрия кристаллической решетки не изменяется, происходит переход электронов с переменной валентностью. Далее при увеличении температуры до 989 К для церия наблюдается переход от γ - в δ -фазу, которая представлена о.ц.к. структурой с периодом $a = 0,412$ нм при максимуме 1030 К. Также отмечается, что приведённые выше, а также в таблице 1.5 значения температур для фазовых переходов находятся в большой зависимости от термической обработки образцов и содержания в образцах различных примесей [33].

На рисунке 1.4 и в таблице 1.5 представлены сведения о теплоёмкости церия. В работе [44] методом плоских температурных волн изучены теплофизические свойства церия с суммарным содержанием примесей около 0,045%, изучение проводилось в атмосфере инертного газа с лазерным модулированным нагревом. Отметим также, что теплоёмкость слабо изменяется при структурных переходах, происходящих при высоких температурах, для церия в жидком состоянии значение теплоёмкости в два раза больше классического значения $3R'$. Из работы [45] видно, что для γ -формы церия значение коэффициента электронной теплоемкости (γ_e) составляет 7,5 мДж/(моль·К²).

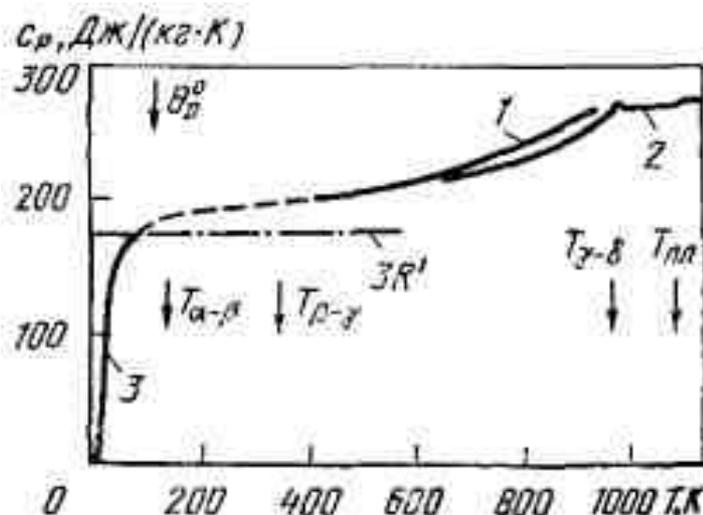


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость теплоёмкости (C_p) церия: 1 – [43]; 2 – [1]; 3 – [46].

На рисунке 1.5 для церия приводятся зависимости коэффициента температуропроводности от температуры, приведённые в различных источниках. Результаты, полученные в работе [38] дополнены значениями результатов, полученных при проведении комплексных экспериментов в [43]. Видно, что имеются различия этих немногочисленных значений, в частности, полученных при температурах ниже 800 К, однако для церия в жидком состоянии и в α - и γ -фазах при температурах более 800 К средние значения температуропроводности составляют $\sim 13 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

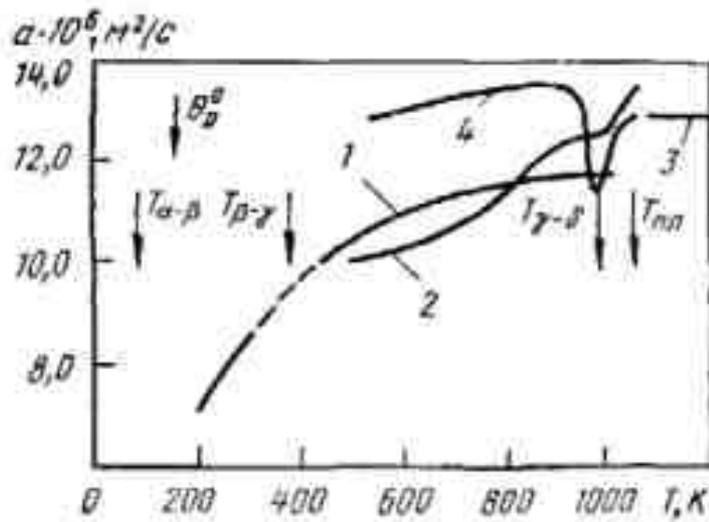


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности α -фазы церия: 1 - [33]; 2 - [47]; 3- [48]; 4 - [45].

Таблица 1.5 - Теплофизические свойства церия [1, 35, 38, 43, 44]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		α · 10 ⁶ , м ² /с		λ, Вт, (м·К) ²		ρ · 10 ⁸ , Ом·м ³	L/L ₀
		[35]	[43]	[38]	[43]	[38]	[44]		
100	-	-	-	-	-	-	-	30	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70	-
300	6,770	292	-	8,6	-	11,18	-	77	1,17
348 _β	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 _γ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6,757	202	-	9,7	-	13,2	-	82	1,11
500	6,747	212	-	10,5	-	15,0	-	91	1,11
600	6,735	228	218	11,0	13,2	16,9	20,0	98	1,13
700	6,724	234	226	11,4	13,5	17,9	20,7	103	1,07
800	6,707	246	240	11,8	13,7	19,5	22,1	108	1,07
900	6,674	258	260	12,3	13,9	21,2	24,1	112	1,07
983 _γ	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 _δ	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6,653	268	240	-	13,7*	-	22,1*	-	-
1077 _s	6,644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077 ₁	6,687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6,617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6,527	-	-	-	-	-	-	-	-

* Данные обобщены без учёта результатов [44]

Как видно из работы [33], для церия характерна электронная теплопроводность с положительными температурными коэффициентами.

Празеодим. Имеет 2 полиморфные модификации при нормальном давлении: низкотемпературная α -фаза, которая при температуре 293 К представлена двойной г.п.у. структурой решётки с параметрами: $a=0,36721$ нм, $c=1,18326$ нм, $d=6,773$ г/см³, $V=20,803$ см³/моль. В работах [33, 38] отмечается, что при повышении температуры до 1065 К происходит переход α -фазы в о.ц.к. фазу с параметрами решётки: $a=0,413$ нм. При температурах ниже 25-24 К в структуре празеодима происходят магнитные превращения и он приобретает антиферромагнитную синусоидальную структуру.

Упругие модули празеодима с понижением температуры от 300 до 120 К ведут себя нормально. Резкое уменьшение модулей ниже 80 К указывает на размягчение решётки, предшествующее антиферромагнитному упорядочению при 25 К [45].

Теплофизические характеристики празеодима приведены в таблице 1.6. Данные таблицы 1.6 согласуются с калориметрическими данными, приведёнными в работе [1], ошибка их абсолютных величин составляет $\sim 5\%$, но имеют отличие в том, что в интервале температур от 600 до 800 К имеют нелинейный характер. При более высоких температурах наблюдается быстрое увеличение значений теплоёмкости, которые для жидкого празеодима почти в два раза больше классических значений. В [33] для празеодима вычислен коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e), который равен 7,28 мДж/(моль·К).

Для поликристаллического празеодима в твёрдом состоянии температуропроводность изучалась в [47, 50], а для жидкого празеодима - в [51].

На рисунках 1.6 и 1.7 для празеодима приводятся температурные зависимости общей (λ) и электронной теплопроводности, а также зависимость коэффициента теплопроводности (α) от температуры [43, 49]. Необходимо отметить, что полученные значения согласуются с оценками, приведёнными в [38, 47] и предварительными данными [51] с ошибкой в пределах 10%, что подтверждает в области температур 800 К наличие слабой аномалии и отсутствие ярко выраженных минимумов [51].

Таблица 1.6 - Теплофизические свойства празеодима [1, 33, 38, 43-49]

T, K	d г/см ³	Cp, Дж/(кг·K)		a·10 м ² /с	l, Вт(м·K)	ρ·10, Ом·м	L/L ₀
		[1]	[33, 43]				
100	-	-	-	-	-	40.2	-
200	-	-	-	-	-	55.5	-
300	6,77	184	-	-	12.0	69.1	1.12
400	6,76	202	-	-	13.2	78.4	1.08
500	6,75	211	210	10.5	14.9	89.0	1.08
600	6,74	224	215	11.0	15.6	97	1.05
700	6,72	238	226	11.3	17.0	104	1.04
800	6,71	253	226	11.2	18.6	11	1.05
900	6,69	269	260	11.1	19.7	117	1.05
1000	6,68	287	270	11.0	20.2	-	-
1073 _a	6,67	297	275	-	-	-	-
1073 _p	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208 _l	-6,44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

Данные [1] для плотности жидкого празеодима.

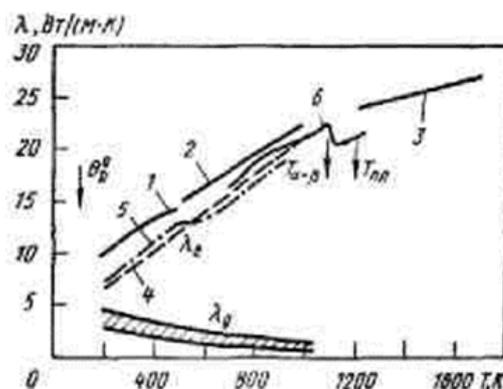


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость общей и электронной теплопроводности (λ) празеодима.

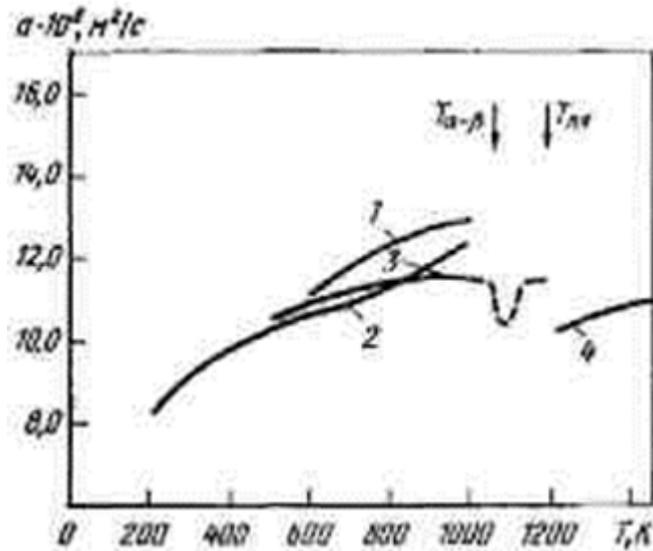


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (α) празеодима.

Неодим. Как видно из работ [1, 33-40], неодим при нормальном атмосферном давлении представлен в двух полиморфных модификациях: α -фаза, имеет структуру кристаллической решётки г.п.у. с параметрами при температуре 293 К $a=0,36582$ нм; $c=1,17966$ нм; $d=7,008$ г/см³ и $V=20,583$ см³/моль, α -фаза является низкотемпературной фазой. Вторая фаза неодима – имеет о.ц.к. структуру кристаллической решётки, $a=0,413$ нм, эта фаза является высокотемпературной. с структурой. Разница температур для перехода указанных фаз неодима составляет 1136 К. При температурах ниже 19,55 К в структуре неодима происходит упорядочение магнитной структуры, аналогично празеодиму.

В таблице 1.7 и на рисунке 1.8 приведены сведения о теплоёмкости неодима [1, 33, 45]. Кривая 2 соответствует результатам комплексного исследования теплофизических характеристик неодима методом плоских температурных волн в инертной среде с использованием модулированного лазерного нагрева содержания примесей, % (по массе): кислорода - 0,014, меди - 0,008, железа - 0,012, углерода - 0,02, фтора - 0,04, церия - 0,1. Эти результаты в целом совпадают с калориметрическими данными [1, 33], хотя в области 900 К проявляется небольшая аномалия. Отметим, что выше 400 К теплоёмкость растёт с повышением температуры

над классическим значением $3R$ и для жидкого состояния превышает его почти вдвое.

Таблица 1.7 - Теплофизические свойства неодима [1, 33, 45]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		a · 10 ⁶ , м ² /с	λ ² , Вт/(м·К)	ρ · 10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
		[7]	[33, 45]				
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-16,1	49	-
300	7,00	190,1	-	12,1	16,3	68	1,4
400	6,99	199,7	-	11,7	16,9	81	1,34
500	6,97	210,1	217	11,3	18,0	90	1,24
600	6,95	223,3	233	11,2	19,2	98	1,21
700	6,94	236,2	250	11,1	20,5	107	1,18
800	6,92	252,8	272	11,1	22,0	115	1,18
900	6,90	271,1	288	11,1	21,5	123	1,21
1000	6,88	291,1	285	10,7	-	129	1,10
1168 _a	6,86	318,9	-	-	-	134	-
1168 _p	-	309,1	282	-	-	140	-
1200	-	309,1	282	-	-	142 ^{*1}	-
1297 _s	-	309,1	-	-	-	146 ^{*1}	-
1297 _l	6,57 ^{*1}	338,4	-	-	-	155 ^{*1}	-
1400	-	338,4	-	-	-	156 ^{*1}	-

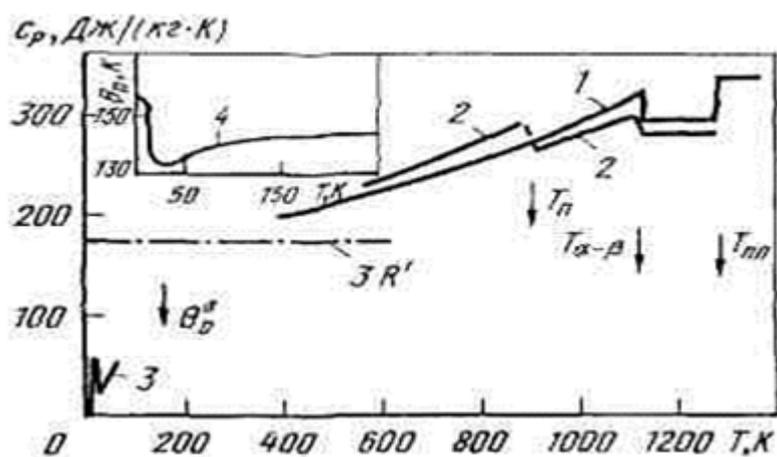


Рисунок 1.8 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) неодима: 1 - [1], 2 - [45], 3 - [38], 4 - данные о температуре Дебая (θ_D) [33].

В работах [33-40] были изучены λ -аномалии, которые наблюдались на температурных зависимостях теплоёмкостей, определяемых для чистого неодима температурном интервале ниже 10 К. Авторы считают, что указанные λ -аномалии отмечаются только для чистого неодима, так как в них происходит изменение магнитного упорядочения, а в образцах неодима, имеющих незначительный процент примесей, данные аномалии не отмечаются. Согласно [35], для неодима коэффициент электронной теплоёмкости неодима (γ_e) составляет 8,57 мДж/(моль·К²).

1.3. Особенности окисления легированных алюминиево-магниевых сплавов

Работы [3, 52, 53] посвящены изучению кинетики окисления твердых сплавов алюминия и влияние на кинетические параметры легирующих добавок, в частности, неодима, празеодима и скандия. В составе твердых сплавов алюминия содержались добавки магния в количестве от 0.2 до 6.0 мас%. На основании проведённых исследований были синтезированы сплавы алюминия с легирующей добавкой скандия 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас%.

При окислении легированного скандием сплава алюминия с магнием (Al+0.2Mg) на начальных стадиях процесса окисления происходит скачкообразное увеличение удельного веса образца, на следующих стадиях увеличение веса происходит более плавно и медленно. Как показано в работах [3, 52, 53], окончание процесса окисления происходит примерно через 30-35 минут после начала окисления образца и характеризуется тем, что вес образца в течение определённого промежутка времени не изменяется и остаётся постоянным. Для сплава, легированного скандием (Sc=0.01 мас%) отмечается снижение окисляемости по сравнению с чистым сплавом алюминия. Для указанных образцов отмечается снижение скорости окисления и рост значений кажущейся энергии активации окисления. Для исходного алюминиевого сплава вычисленная величина энергии активации равна 74.5 кДж/моль, а для сплава алюминия, легированного скандием (Sc=0.01

мас%) данная величина увеличивается и составляет 83.2кДж/моль, что свидетельствует о том, что процесс окисления легированного скандием алюминиевого сплава является более энергозатратным по сравнению с исходным сплавом. Выявленная зависимость окисления сплава Al+0.2 Mg от содержания легирующей добавки – скандия, отмечалась для всех изученных образцов с различным содержанием скандия (0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас%).

Авторами [3, 52, 53] также изучили окисление промышленного сплава состава Al-Mg с содержанием магния 6.0 мас%, легированного добавками скандия. Сплав AMг6 подвергали окислению при 773 и 873 К и показано, что окисление при указанных температурах протекает более интенсивно, чем в сплаве с содержанием магния 0.2 мас%. Для исследуемого сплава в зависимости от температуры окисления значения истинной скорости окисления находились в пределах от $0.61 \cdot 10^{-3}$ до $0.89 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек. Было вычислено значение кажущейся энергии активации процесса окисления сплава AMг6 со скандием, равное 68.56 кДж/моль. После проведённых исследований было констатировано, что окисляемость исходного сплава снижается при добавлении в него скандия с содержанием до 0.5 мас%.

Добавки скандия больших концентраций в сплав AMг6 нецелесообразны, потому что показано, что уже при концентрации скандия 0.5 мас% и более происходит увеличение скорости окисления указанного сплава. Отмечается [3, 52, 53], что при температуре 773 К для сплава AMг6, легированного скандием (Sc=0.05 мас%) наблюдается снижение скорости окисления до $0.48 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек, однако при тех же температурах и легировании исходного сплава скандием с содержанием 0.5 мас%, скорость окисления начинает повышаться до значений скорости окисления исходного сплава, что нецелесообразно. Данная зависимость отмечается и для величины кажущейся энергии активации, поскольку энергия активации находится в обратной зависимости от скорости окисления.

Влияние празеодима и неодима на кинетику окисления сплава Al+0.2%Mg.

В [3] изучалась влияние незначительных добавок празеодима и неодима на окисляемость алюминиево-магниевый сплав и показано, что данные добавки по-

ложительно влияют на окисляемость указанного сплава. Для сплава с содержанием 0.1 мас% празеодима при температуре 873 К скорость окисления была равна $5.85 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек, а для сплава с содержанием 0.1 мас% неодима при тех же условиях (873 К) скорость окисления была незначительно ниже и составляла $5.78 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек. При обобщении полученных результатов, таким образом, можно констатировать, что при легировании алюминиево-магниевого сплава различными содержаниями редкоземельных металлов происходит снижение окисляемости исследованных сплавов, как в твёрдом состоянии, так и в атмосферном воздухе. Данное утверждение будет способствовать рациональному использованию редкоземельных металлов, проведению экономной плавки, а также получению сплавов с заранее заданными свойствами и составами. В работе [3] также отмечается, что для исследования и подтверждения составов сплавов и составов продуктов окисления применялся метод ИК-спектроскопии, с помощью которого показано, что в процессе окисления легированных сплавов происходит образование простых и более сложных оксидов.

На образование простых оксидов и их взаимодействие между собой оказывают влияние различные физико-химические факторы, в частности, температура процесса окисления, химическая активность компонентов сплава, стандартная теплота образования, стандартная свободная энергия образования оксидов и другие факторы. Как известно, для оксида магния по сравнению с оксидом алюминия стандартная свободная энергия и стандартная теплота образования оксида меньше в 3 раза, а по сравнению с указанными величинами редкоземельных металлов – в 3.5 раза. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в продуктах окисления сплава будет доминировать оксид алюминия. В работе [3] указывается, что для продуктов окисления изученных алюминиево-магниевого сплава с добавками РЗМ сняты ИК-спектры, на которых чётко проявляются линии 455, 470, 598, 680, 640, 685 и 790 см⁻¹, которые, как считают авторы, относятся к связям Al-O. Данные полосы поглощения характеризуют в основном оксиды алюминиево-магниевого сплава с минимальными содержаниями редкоземельных металлов (от 0.01 до 0.05 мас%).

Полосы поглощения 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385 и 1495 см^{-1} характеризуют наличие в сплавах оксидов сложных составов, в составе которых кроме атомов алюминия и кислорода также присутствуют атомы редкоземельных металлов (NdAlO_3 , PrAlO_3).

1.4. Влияние легирующих компонентов на анодное поведение алюминиево-магниевого сплава

В литературных источниках информация об электрохимических свойствах алюминия с легирующими добавками редкоземельных металлов представлена недостаточно. При взаимодействии алюминия с редкоземельными металлами происходит образование интерметаллических соединений с различными фазами, из которых фазы с составом RAl_4 (где R- РЗМ) находятся в равновесии с твёрдым раствором алюминия.

Авторами [54-57] были построены диаграммы состояния для систем алюминия, легированного редкоземельными металлами. Для исследования были получены сплавы Al-РЗМ, в которых учитывались области твёрдых растворов РЗМ в алюминии, неравновесные системы, первичные выделения твёрдого раствора алюминия, эвтектические сплавы составов ($\alpha\text{-Al}+\text{R}_3\text{Al}_{11}$) и равновесные системы твёрдых и жидких фаз сплавов. В работах [54-57] для исследованных сплавов были сняты анодные потенциодинамические кривые при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с.

В [58-60] авторы исследовали коррозионные свойства алюминия, легированного церием с различным содержанием Се. Однако результаты, полученные при исследованиях, являются достаточно противоречивыми – имеются сведения, как о повышении коррозионной стойкости при легировании церием, так и о её понижении.

В [61] для алюминиевых сплавов с добавками церия изучено изменение электродных потенциалов в среде электролита NaCl с концентрацией 3% и найдены зависимости изменения электродных потенциалов от времени выдержки. От-

мечается, что значения стационарных электродных потенциалов при выдержке в течение 20 суток изменяются незначительно.

В [62] исследованы электрохимические и коррозионные свойства алюминиевых сплавов с легирующими добавками празеодима и неодима. Также изучены зависимости электродных потенциалов сплавов от времени выдержки, которое варьировали в пределах от 10 минут до 1 часа, и концентраций электролита. Отмечается, что при выдержке алюминиевого сплава, легированного празеодимом или неодимом, в течение 1 часа в растворе электролита происходит смещение электродных потенциалов указанных сплавов в области более положительных значений.

Коррозионные и электрохимические свойства для алюминиевого сплава с содержанием 0,2% магния ($Al+0.2\% Mg$) с легирующими добавками празеодима и неодима были изучены при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. В результате исследований были изучены характерные особенности коррозионных и электрохимических свойств указанных сплавов, а также их изменения в зависимости от различных физико-химических параметров процессов окисления. Известно, что коррозионные характеристики сплавов находятся в зависимостях от электрохимических характеристик этих сплавов. Авторы работ [63, 64] изучали электрохимические характеристики и потенциалы свободной коррозии алюминиевых сплавов с легирующими добавками неодима и празеодима и показали, что в зависимости от времени испытаний могут быть получены важные сведения, характеризующие коррозионные свойства алюминиевых сплавов с легирующими добавками редкоземельных элементов и зависимости от времени и других условий проведения процесса окисления.

В работах [63, 64] проведены исследования потенциалов свободной коррозии для указанных сплавов и показано, что они смещаются в область более положительных значений с увеличением времени окисления и увеличением концентрации в сплаве легирующих компонентов. Для всех сплавов, независимо от составов, потенциалы свободной коррозии через 40–60 минут стабилизируются и

не пеняют своих значений. Например, для нелегированного сплава, выдержанного в течение 60 минут в растворе электролита NaCl с концентрацией 3% потенциал свободной коррозии был равен -0.940 В, а для алюминиево-магниевого сплава (Al+0.2% Mg), легированного 0.5% празеодима данное значение было равно -0.730 В. Подобная зависимость наблюдалась для всех исследованных сред.

Изучены электрохимические и коррозионные свойства сплавов в зависимости от концентрации электролита хлорида натрия. Результаты исследования приводятся в таблице 1.8, из которой видно, что такие электрохимические характеристики сплавов, как потенциалы питтингообразования и потенциалы коррозии смещаются в области более положительных значений при снижении в электролите концентрации хлорид-ионов, то есть сплавы становятся более устойчивыми против питтинговой коррозии.

Таблица 1.8 - Изменение потенциала питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава Al+0.2% Mg, легированного редкоземельными металлами, в среде 3% NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ, мас%				
	0.0	0.01	0.05	0.10	0.50
скандий	0.725	0.710	0.610	0.620	0.660
иттрий	0.725	0.645	0.615	0.610	0.610
празеодим	0.725	0.722	0.722	0.720	0.720
неодим	0.725	0.700	0.680	0.680	0.660

В работах [63, 64] при проведении исследований зависимости коррозионных свойств сплавов от концентрации электролита показано, что коррозионные показатели при снижении концентрации хлорида натрия в 10 раз снижаются незначительно. Показано положительное влияние легирующей добавки неодима с содержанием Nd до 0.05 мас%. Исследователями сделан вывод, что легирование алюминиево-магниевого сплавов (Al+0.2% Mg) добавками неодима до 0.05 мас% в средах электролита от 0,3 до 3,0% NaCl увеличивает противокоррозионные ха-

рактеристики указанных сплавов.

В работах [63, 64] скорости коррозии, которые рассчитаны из катодных ветвей потенциодинамических кривых, показывают, что для алюминиево-магниевого сплава (Al+0.2% Mg), легированного 0,01- 0.05 мас.% неодима, снижают скорость коррозии указанного сплава в два раза. Однако при дальнейшем увеличении концентрации неодима скорость коррозии увеличивается, что видно из характера расположения анодных кривых для указанного сплава.

Из проведенных исследований в работах [63, 64] можно констатировать, что коррозионная стойкость исследуемых сплавов увеличивается при снижении концентрации электролита NaCl. Так, показано, что значения такой наиболее воспроизводимой характеристики, как потенциала репассивации для сплава, легированного неодимом (0.5 мас.% Nd) в растворах электролита с концентрациями 0,3 и 3,0% NaCl, составляют, соответственно, -0,650 и -0,720 В.

При исследовании потенциалов питтингообразования ($E_{п.о.}$) указанных сплавов показано, что адсорбция анионов-активаторов увеличивается при анодной поляризации, и при достижении определённых значений $E_{п.о.}$ происходит образование точечной коррозии из-за пробоя образующейся пленки и местного нарушения пассивности. Таким образом, показателем склонности исследуемых сплавов к точечной коррозии являются значения потенциала питтингообразования и выявлена зависимость, свидетельствующая, что точечная коррозия усиливается при наиболее отрицательных величинах потенциалов питтингообразования.

Увеличение в исследуемых сплавах с легирующими добавками редкоземельных металлов (до 0,05 мас.% РЗМ) коррозионной стойкости сплавов, можно объяснить растворимостью легирующих добавок в сплаве с образованием на поверхности сплавов защитных плёнок, которые обладают устойчивостью к хлорид-ионам и снижают коррозионные характеристики сплавов.

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи

Как видно из представленного обзора литературных источников, в достаточной мере не решены вопросы, которые связаны с изучением теплофизических свойств, свойств высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов, легированных различными содержаниями РЗМ, а также с изучением коррозионной стойкости, хотя получение информации о коррозионной стойкости сплавов необходимо для решения вопросов применения сплавов в различных отраслях промышленности.

Информация, представленная в литературных источниках о теплофизических свойствах, коррозионных характеристиках и окислении сплавов двойных систем (Al+РЗМ) при высоких температурах, также недостаточна. Имеются незначительные сведения об исследованиях коррозионных свойств алюминиево-магниевого сплава (Al+0.2% Mg) с низким содержанием легирующих добавок РЗМ, в то время, как для тройных систем сплавов (Al+Mg+РЗМ) электрохимические характеристики не изучены.

Исходя из вышеизложенного, проблемы изучения для алюминиевых сплавов процессов окисления, коррозионной стойкости и условий плавления являются актуальными, так как для металлов и сплавов их эксплуатационные рабочие характеристики зависят от чистоты металлических и неметаллических добавок и их влияния на прочностные характеристики сплавов. Легирование алюминиевых сплавов различными добавками позволяет создать качественно-новые сплавы для нужд промышленного комплекса.

В литературе достаточно работ, посвящённых изучению окислительных процессов, протекающих в алюминиевых сплавах, имеются незначительные сведения об изучении процессов окисления сплавов с добавками редкоземельных металлов и магния. Показано, что кинетические характеристики окисления исследованных сплавов подчиняются параболическому закону, установлено значение в процессах окисления легирующих компонентов и изучены характеристики продуктов окисления алюминиевых сплавов.

Сведения, представленные в литературных источниках, в основном приводятся для широко применяемых промышленных сплавов на основе алюминия, в частности, для сплавов двойных систем Al+Mg с добавками магния различных концентраций в средах различных электролитов. Сплавы тройных систем - алюминиево-магниевые сплавы с легирующими добавками редкоземельных металлов изучены недостаточно, изучены лишь их отдельные физико-механические характеристики, почти нет сведений об их коррозионных характеристиках.

В связи с вышеизложенным, необходимо усилить исследовательские работы по изучению физико-химических, теплофизических и коррозионных характеристик алюминиево-магниевых сплавов, в частности сплава АМгб, в различных агрессивных средах и высоких температурах, соответствующих условиям металлургических производств.

Поэтому нами поставлена задача исследования электрохимических характеристик коррозионных процессов, теплофизических свойств и характеристик процессов высокотемпературного окисления, для алюминиевого-магниевоего сплава АМгб с легирующими добавками редкоземельных металлов - церия, празеодима и неодима с дальнейшим использованием полученных результатов исследований для создания новых конструкционных материалов для металлургической промышленности.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АМг6 С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

2.1. Синтез, химический анализ и микроструктурное исследование сплавов

Синтез сплавов алюминия с легирующими добавками щелочноземельных или редкоземельных металлов является сложным процессом, так как легирующие компоненты указанных групп металлов обладают высокой химической активностью, а их введение в состав алюминиевых сплавов сопровождается высокими температурами, однако температуры плавления двойных или тройных сплавов алюминия с РЗМ или ЩЗМ значительно выше по сравнению с температурами плавления чистых сплавов. Для получения двойных и тройных алюминиевых сплавов на основе РЗМ или ЩЗМ необходимы специальные условия и специальная аппаратура - вакуумные печи, инертная атмосфера (гелиевая или аргоновая).

Для определения в составе исследуемых сплавов содержания редкоземельных металлов наиболее подходящим является метод гравиметрических исследований, так как соединения редкоземельных металлов, в частности оксалаты РЗМ имеют слабую растворимость в разбавленных растворах сильных кислот. Для исследования, согласно [4, 91], в раствор с РЗМ добавляли соляную кислоту с концентрацией 5н, нагревали, прибавляли насыщенный раствор щавелевой кислоты, выдерживали 12 часов на водяной бане при температуре не более 50-60°С до выпадения осадка. Осадок фильтровали, промывали 2% раствором щавелевой кислоты, затем добавляли соляную кислоту, которой доводили рН раствора до значений от 0,4 до 0,6. Были получены оксалаты редкоземельных металлов, которые прокаливали при температуре 973 К с получением оксидов - Me_2O (где М – редкоземельные металлы, кроме празеодима), с празеодимом происходит образование оксидов с формулой Pr_6O_{11} .

В лигатурах алюминия содержащих 2мас.% РЗМ потери РЗМ составляло ~1% от исходной массы, а у лигатур с содержанием 5-10 мас.% РЗМ – потери составляли не более 3%. Исходя из этого, перед сплавлением брали небольшой из-

быток лигатур из расчёта на потери РЗМ.

Микроструктурные исследования проводили на металлографическом микроскопе марки Биомед ММР-1 при увеличениях $\times 250$ и $\times 500$. В приложениях 1-3 приведены микроструктуры сплава АМг6 с церием, празеодимом и неодимом при различных увеличениях. Видно, что добавки РЗМ к сплаву АМг6 значительно измельчают микроструктуру исходного сплава. Это в свою очередь существенно влияет на физико-химические свойства сплава АМг6.

2.2. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

В настоящее время исследованию алюминиевых сплавов посвящено много работ, однако среди них почти нет сведений об изучении физико-химических и теплофизических характеристик алюминиево-магниевого сплава, легированного РЗМ. Не исследованы теплофизические свойства легирующих добавок редкоземельных металлов, полученных в режиме «нагрева», что связано с трудностями учёта большого количества внешних факторов, как чистота металлов, ошибки при взвешивании образцов, изменения напряжения в электросети, теплопроводность окружающей среды и др. Поэтому в исследованиях теплоёмкости твёрдых тел часто используют не режим «нагрева», а режим «охлаждения» [65].

В работе [66] изучение теплоёмкости и зависимости удельной теплоёмкости от температуры проводили на установке ИТС-400.

Наши исследования проводились согласно рекомендациям [67, 68] на установке, представленной на рисунке 2.1. Образцы для измерения на установке, приведённой на рисунке 2.1, готовили следующим образом: отливались цилиндры высотой 30 мм и диаметром 16 мм, с одной стороны которых в просверленное отверстие вставлялась термопара. Концы термопары соединялись с измерителем Digital Multimeter UT71B, который передавал полученные в процессе опыта результаты измерений на компьютер. Температура измерялась с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$.

Испытуемый образец помещаем в печь, нагреваем до определённой температуры и ведём контроль температуры. После того, как образец убираем из печи,

снижение его температуры отмечаются на компьютере через каждые 10 секунд до охлаждения образца до комнатной температуры. На компьютере полученные результаты приводятся в виде таблицы, выполненной в программе MSExcel.

Зависимости температуры охлаждения образцов от времени выполнены в виде графиков в программе SigmaPlot, в которых ось абсцисс – это время охлаждения образца, а ось ординат – температура охлаждения в градусах Кельвина. При определении зависимости скорости охлаждения образцов от температуры коэффициент регрессии составлял $\sim 0,998$.

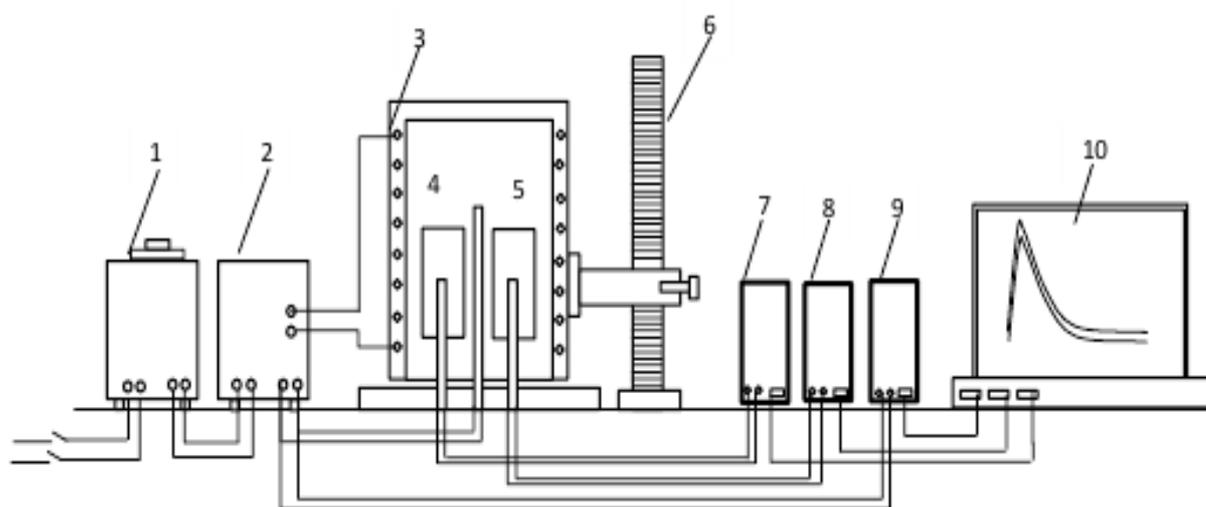


Рисунок 2.1 - Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1 - автотрансформатор; 2 - терморегулятор; 3 - электропечь; 4 – измеряемый образец; 5 - эталон; 6 - электропечь; 7 - цифровой термометр измеряемого образца; 8 - цифровой термометр общего назначения; 9 - цифровой термометр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

На основании полученных при различных температурах значений теплоёмкости определяются термодинамические характеристики отдельных веществ, соединений и сплавов. Изменения энтропии и энтальпии веществ при стандартной комнатной температуре ($\sim 298,15$ K) вычисляют через интегралы теплоёмкости:

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = \int_{298.15K}^T C_p(T) dT; \quad S^0(T) - S^0(298.15K) = \int_{298.15K}^T \frac{C_p}{T} dT; \quad (2.1)$$

Энергия Гиббса равна:

$$|G^0(T) - G^0(298.15K)| = |H^0(T) - H^0(298.15K)| - |S^0(T) - S^0(298.15K)| \quad (2.2)$$

Значения теплоёмкости получали следующим образом: тепловой поток при пересечении центрального сечения тепломера разогревает ампулу с исследуемым образцом. Величина теплового потока, поступающего на образец, вычисляется по тепловой проводимости образца, в качестве эталона используют медный образец. Измерения проводятся в температурном интервале до 400°C, погрешность значений данной методики составляет ~5%.

Удельную теплоёмкость металлов измеряли согласно закону охлаждения Ньютона [33, 69], согласно которому предметы с температурами выше окружающей среды, стремятся охладиться до температуры окружающей среды, а скорости охлаждения предметов зависят от величин теплоёмкостей предметов и их коэффициентов теплоотдачи.

Тело массой m , ранее разогретое до определённой температуры, при охлаждении на dT градусов теряет количество теплоты δQ , которое рассчитывается по формуле:

$$\delta Q = c_p^0 m dT, \quad (2.3)$$

где C_p^0 – удельная теплоёмкость вещества, из которого состоит тело.

Так как потеря энергии происходит через поверхность тела, то отдаваемое через поверхность количество теплоты δQ_s за определённый период времени $d\tau$ рассчитывается по формуле:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau, \quad (2.4)$$

где: T – температура тела, °C;

T_0 - температура окружающей среды, °C;

T – время охлаждения тела, мин;

S - площадь поверхности тела, м².

Коэффициент теплоотдачи α (Вт/м²·К) находится в зависимости от разно-

сти температур, измеряется при их перепадах на 1 К, и является изменяемой приблизительной величиной. Тепловой поток в векторном изображении проходит перпендикулярно к площади поверхности образца, а через поверхность образца через каждые 1 К проходит такое количество теплоты, которое отдаётся с 1 м² поверхности за определённый промежуток времени. На значения величины теплового потока оказывают влияние различные физико-химические факторы, как геометрическое строение и вид тела, состояние поверхности тела; виды конвекции и режимы течения теплового потока, температура теплоносителя и др. Следовательно, величины теплоотдачи не являются постоянными табличными значениями, а рассчитываются экспериментально для каждого отдельного соединения.

Количество теплоты, выделяемое равномерно из всех точек тела и имеющих одинаковую температуру, рассчитывают по формуле:

$$\delta Q = \delta Q_S \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau . \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) можно представить в виде:

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

Когда принимают, что значения C , ρ , α , T и T_0 в незначительных интервалах температур не находятся в зависимости от координат точек, расположенных на поверхности образцов и имеющих одинаковую температуру с окружающей средой, соотношение (2.6) для двух образцов можно представить в следующем виде:

$$C_{P1}^0 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{P2}^0 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 . \quad (2.7)$$

Получив соответствующие уравнения согласно (2.7) для двух образцов (исследуемого и эталонного), которые имеют одинаковые физические параметры (равные размеры и состояния поверхностей), показано, что их коэффициенты теплоотдачи равны $\alpha_1 = \alpha_2$ и в этом случае справедливо выражение:

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

Используя уравнение (2.8), имея рассчитанные величины удельной теплоёмкости эталонного образца - C_{p1}^0 , скорость охлаждения эталонного образца - $(\frac{dT}{d\tau})_1$, массу эталона и испытуемого образцов m_1 и m_2 , находят значения теплоёмкости испытуемого образца - C_{p2}^0 и скорость его охлаждения - $(\frac{dT}{d\tau})_2$ по формуле:

$$C_{p2}^0 = \frac{C_{p1}^0 \cdot m_1 (\frac{dT}{d\tau})_1}{m_2 (\frac{dT}{d\tau})_2}, \quad (2.9)$$

где: m_1 и m_2 - соответственно, массы эталона и образца, г,

S_1 и S_2 - их площади поверхности, м²,

α_1 и α_2 – их коэффициенты теплоотдачи.

Согласно уравнению (2.7) можно предположить, что коэффициенты теплоотдачи эталона и испытуемого образца равны ($\alpha_1 = \alpha_2$).

В работах [65, 68, 70] для алюминия и меди изучались зависимости температуры образцов от времени охлаждения и рассчитаны значения данных зависимостей, в которых учитывается допущение, что коэффициенты теплоотдачи эталонов и испытуемых образцов равны ($\alpha_1 = \alpha_2$). Полученные авторами работ результаты хорошо согласуются с литературными табличными и справочными данными [33], а также результатами других исследований [70].

Значения теплоёмкости для алюминия в интервале температур от 300 до 800, согласно работам [70, 72], приведены в таблице 2.1. Авторами работ измерения теплоёмкости алюминия марки А5N проводились калориметрическим методом в температурных пределах от 303 до 371 К. Как видно из таблицы 2.1, значения средней удельной теплоемкости у разных авторов отличаются друг от друга. Так, при температуре 300 К удельная теплоёмкость составляет 854,62 Дж/кг·К [84], а вычисленная в работе [79] при той же температуре - 985 Дж/кг·К, что характерно для всего изученного интервала температур.

Авторы [71] считают, что значения удельной теплоёмкости алюминия увеличиваются с увеличением его степени чистоты. Как видно из таблицы 2.1, для особо чистого алюминия в составе марки А5N удельная теплоёмкость высокая и составляет 1256,92 Дж/(кг·К).

В таблице 2.2 приведены сравнительные данные термодинамических характеристик алюминия марки А5N и алюминия марки ОСЧ [71]. Как видно, чем меньше примесей в составе алюминиевого сплава, тем ниже значения термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Удельная теплоёмкость (Дж/кг·К) алюминия марки А5N по данным [70, 72]

Т, К	Данные для алюминия марки А5N	
	по [84]	по [79]
300	854.62	985
400	949.48	1020
500	1044.58	1085
600	1132.48	1140
700	1205.74	-
800	1256.92	-

В работе для получения сплавов использовались: магний гранулированный металлический марки «х.ч.» (ТУ-112-40), алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74), церий марки Це ЭО (ТУ 48-295-83), празеодим марки ПрМ-1 (ТУ 48-40-215-72), неодим марки НМ-2 (ТУ48-40-205-72). Сплавы были получены в печи сопротивления типа СШОЛ. Шихтовка сплавов лигатурой проводилась с учётом угара металлов.

Таблица 2.2 - Сравнительные значения термодинамических величин для алюминия марки А5N и марки ОСЧ [71]

Т, К	$[H_{(T)}-H_{(0)}]$, Дж/моль·К		$S_{(T)}$, Дж/моль·К		$G_{(T)}$, Дж/моль·К	
	Al [71]	Al марки А5N	Al [71]	Al марки А5N	Al [71]	Al марки А5N
300	4.610	6.098	28.501	103.81	13.134	-23.20
400	7.117	8.397	35.703	110.77	17.911	-31.21
500	9.738	11.089	41.547	116.74	22.072	-38.07
600	12.473	14.030	46.531	122.07	25.743	-43.28
700	15.340	17.190	50.948	126.91	29.033	-46.32
800	18.365	20.520	54.984	131.31	32.028	-46.71

Количество РЗМ контролировалось в сплавах микроскопом микроанализатором AIS-2100 (производство Южная Корея). Объекты исследования были представлены в форме цилиндра высотой 30 мм и диаметром 16 мм. Для дальнейших исследований отбирались образцы сплавов, у которых вес до плавления и после изменялся не более чем на 2%.

2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМгб

Для изучения термодинамических характеристик и температурных зависимостей теплоёмкости сплава АМгб использовали методики, предложенные авторами в работах [65, 70-72], а также описанные в разделе 2.1.

Для сплава АМгб изучены температурные зависимости от времени охлаждения (рисунок 2.2), которые можно описать уравнением:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.10)$$

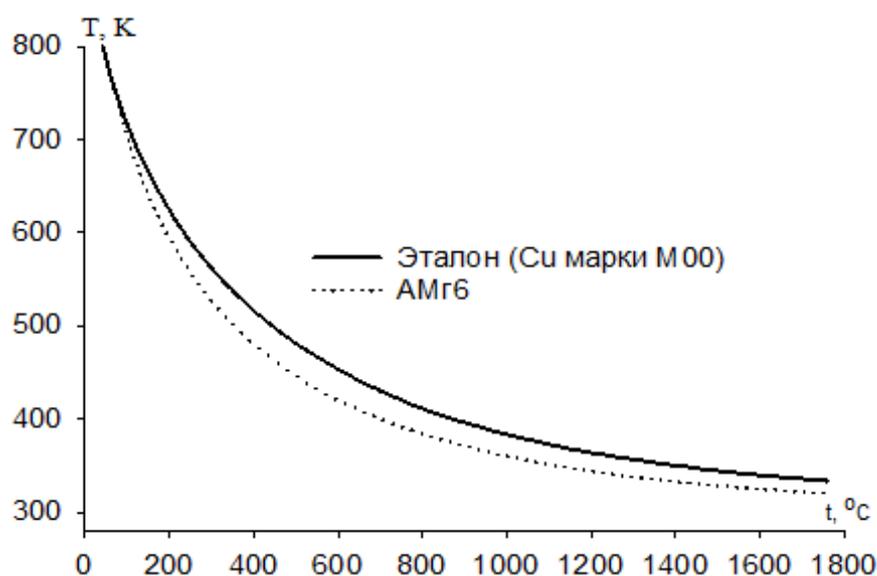


Рисунок 2.2 - График зависимости температуры образца (T) из сплава АМгб от времени охлаждения, температура (T) вычислена по (2.10) [73, 74].

Для вычисления скорости охлаждения образца сплава АМгб дифференцируем по времени уравнение (2.10):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right)e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right)e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.11)$$

Скорость охлаждения для образцов сплава рассчитываем согласно уравнению (2.11), полученные результаты приводятся на рисунке 2.3 в виде графиков.

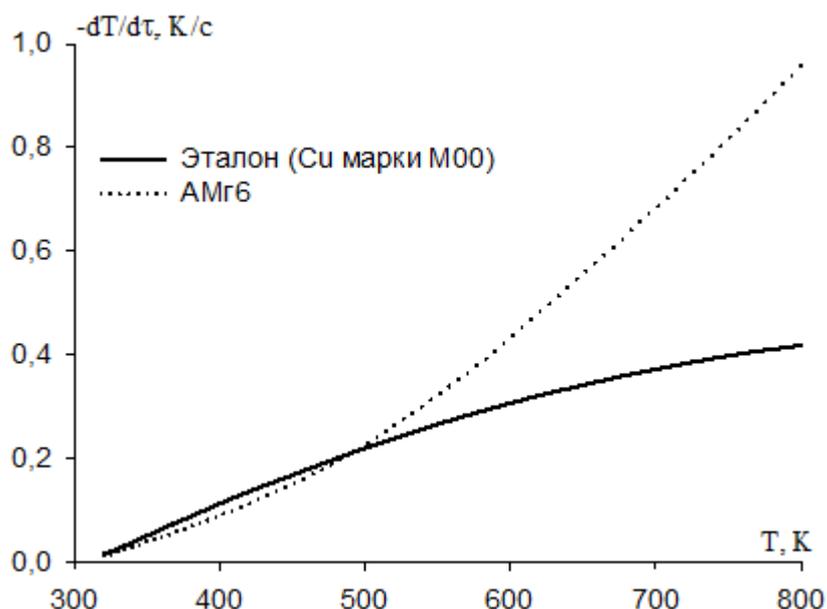


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АМг6 [73, 74].

С использованием рассчитанных данных по теплоемкости сплава АМг6 и полученных экспериментально величин скорости охлаждения нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) для сплава АМг6 по формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.12)$$

где: T_0 и T – температуры окружающей среды и образца, °С, соответственно, m – вес образцов, г; S - площадь поверхности образцов, м².

Расчёт зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры образцов АМг6 проводили по уравнению (2.13) с построением по полученным значениям графика зависимости, представленном на рисунке 2.4:

$$|\alpha(T)|^{AMg6} = -6,6976 - 0.0153 T + 1.4524 \cdot 10^{-7} T^2 - 6.2035 \cdot 10^{-8} T^3. \quad (2.13)$$

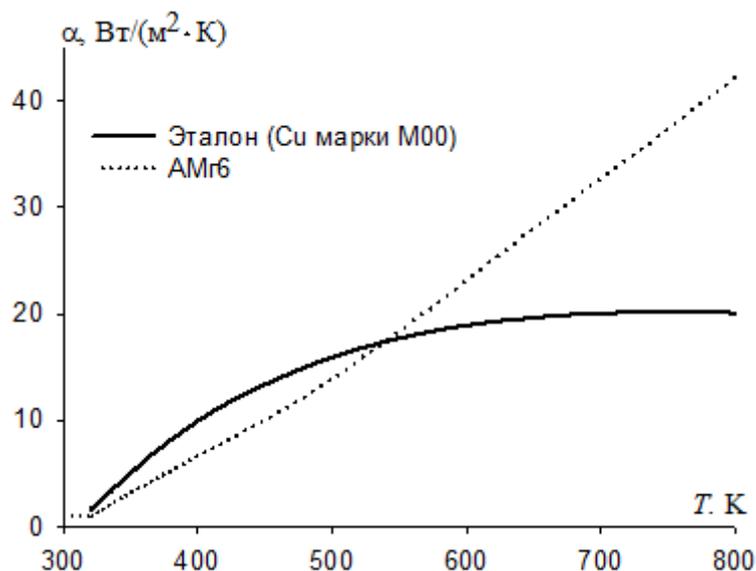


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг6, вычисленная по формуле (2.12) [73, 74].

На рисунке 2.5 приводится температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АМг6. При дальнейшем расчёте с учётом скорости охлаждения образцов для температурной зависимости (в температурном интервале от 300 до 800 К) удельной теплоёмкости сплава АМг6 получили уравнение следующего вида:

$$C_p^0 = 738.1644 + 0.7444T - 7.619 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.6731 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (R=0.9991) \quad (2.14)$$

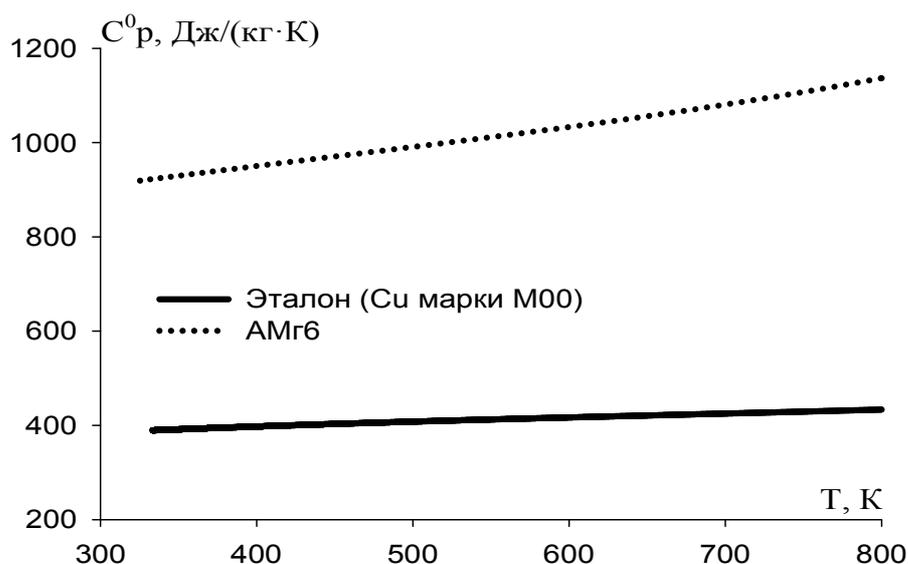


Рисунок 2.5 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг6, согласно (2.9) [73, 74].

Значения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) и их температурные зависимости вычисляли согласно интегралов от удельной теплоёмкости, по уравнениям:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + d^{-8}T^3, \quad (2.15)$$

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.16)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (2.17)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)] \quad (2.18)$$

На рисунках 2.6-2.8 для сравнения представлены температурные зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для сплава АМг6 и эталонного медного образца марки М00.

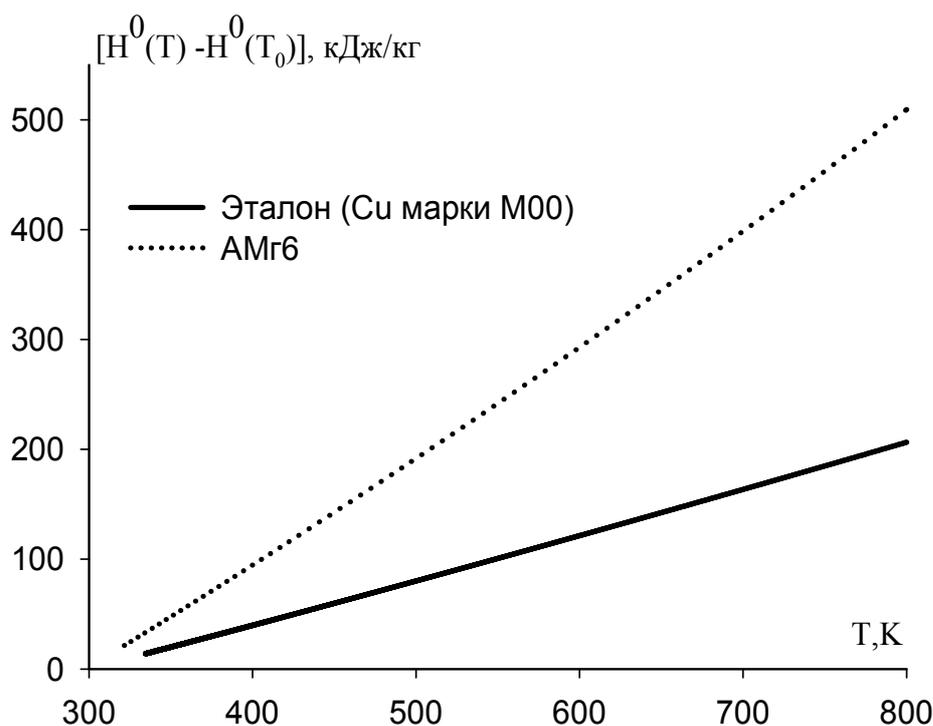


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) эталона (медь марки М00) и сплава АМг6, вычисленная по формуле (2.16) [73, 74].

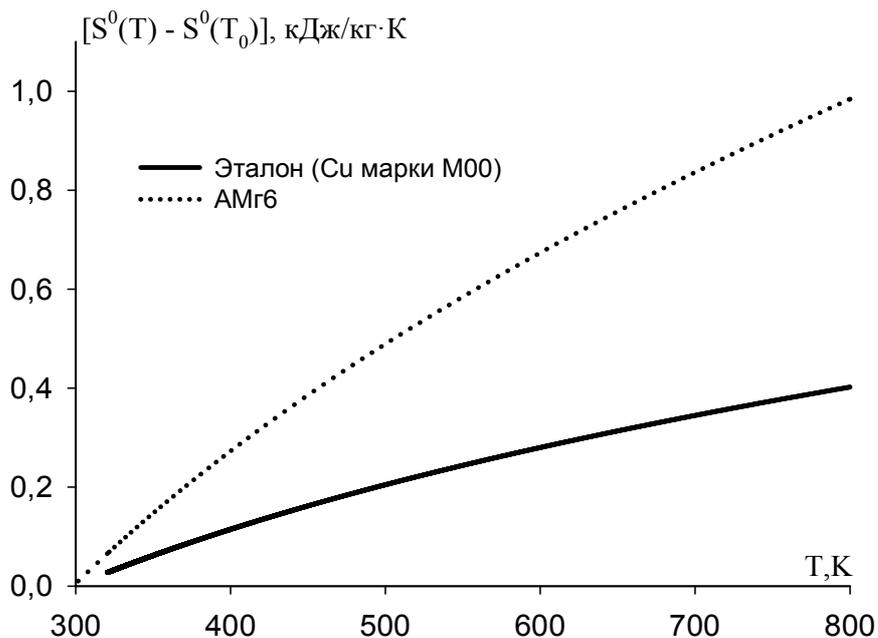


Рисунок 2.7 - Температурная зависимость изменения энтропии (кДж/(кг·К)) для эталона (медь марки М00) и сплава АМг6, вычисленная по формуле (2.17) [73, 74].

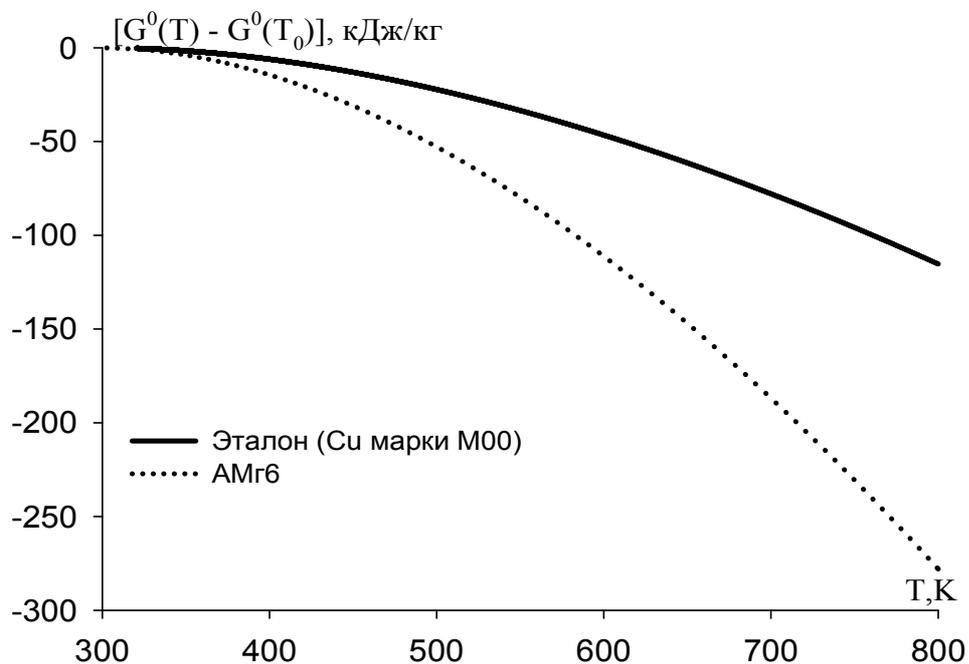


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/кг) для эталона (Cu марки М00) и сплава АМг6, вычисленная по формуле (2.18) [73, 74].

Как видно из рисунков 2.5-2.7, с ростом температуры для сплава АМГ6 происходит увеличение таких характеристик, как удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, а также энтальпии и энтропии, для энергии Гиббса наблюдается наоборот, снижение значений. Можно констатировать, что полученные уравнения, характеризующие зависимости изменения термодинамических и теплофизических характеристик от температуры, с достаточной точностью описывают указанные свойства сплава АМГ6 ($R_{\text{корр.}} = 0.999$).

2.4. Влияние церия на температурную зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМГ6 [73, 74]

Изучены температурные зависимости образцов из сплава АМГ6 с церием (рисунок 2.9).

Проводя дифференцирование уравнения (2.10) по времени (τ), получено уравнение, по которому мы определяли скорости охлаждения исследуемых образцов сплава АМГ6 с церием вида (2.11):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} \right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2} \right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.17a)$$

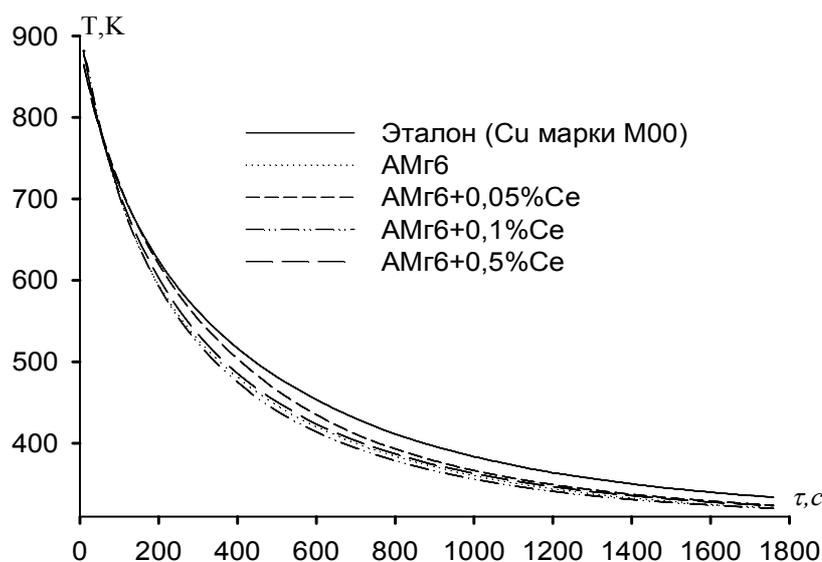


Рисунок 2.9 – Температурная зависимость образцов эталона (Cu марки M00) и сплава АМГ6 с церием от времени охлаждения.

По уравнению (2.10) была рассчитана скорость охлаждения образцов, представленная графически в виде зависимости $dT/d\tau$ - T на рисунке 2.10 (графики строили в программе SigmaPlot). Для исследованных сплавов согласно уравнению (2.11) в программе MSExcel рассчитаны значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 , которые приводятся в таблице 2.3. Для расчётов в данном исследовании коэффициент регрессии равен $\sim 0,998$.

Для вычисления удельной теплоёмкости сплава АМг6 с церием использованы значения скорости охлаждения образца эталонного и сплава АМг6 с церием.

По имеющимся литературным данным и данным, полученным в результате эксперимента по теплоёмкости сплава АМг6 и церия, согласно уравнению (2.15), для сплава АМг6 и церия найдены полиномы зависимости удельных теплоёмкостей от температуры, а также их коэффициенты регрессии):

$$C_p^{0\text{AMg6}} = 197.8304 - 0.7362T + 5.38 \cdot 10^{-3}T^2 + 4.4 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (R=0.9991) \quad (2.19)$$

$$C_p^{0\text{Ce}} = 113.4286 + 0.3276T - 3.3571 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.6667 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (R=0.9997)$$

Таблица 2.3 – Коэффициенты уравнения (2.17а) для скорости охлаждения сплава АМг6, легированного церием. [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_1/\tau_1$, К/с	$\Delta T_2/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Сплав АМг6 (1)	240.2345	132.1231	340.9267	528.4574	1.8183	0.6451	308.7166
(1)+0.05 Ce	134.7867	110.7174	433.2288	467.1587	1.2174	0.9274	315.2344
(1)+0.1 Ce	242.1490	122.5490	354.1016	477.9201	1.9759	0.7409	311.9374
(1)+0.5 Ce	231.8924	142.9572	342.0510	526.0113	1.6221	0.6503	311.5098
Эталон (Cu марки М00)	176.1173	99.0099	404.2012	561.1987	1.7788	0.7202	315.4805

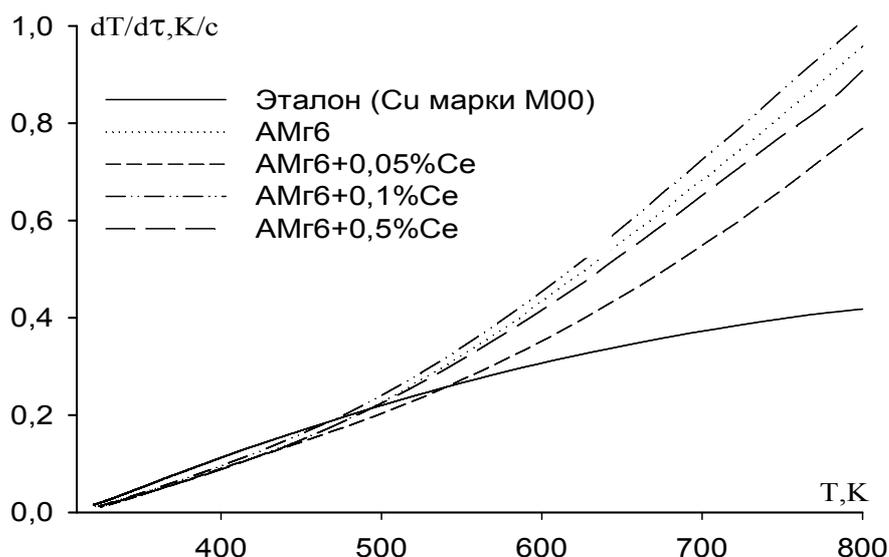


Рисунок 2.10 - Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (Cu марки М00) и сплава АМг6 с церием [73, 74].

Затем по полученным экспериментально величинам скорости охлаждения образцов и значениям теплоёмкости для сплава АМг6, легированного церием, вычислили зависимости коэффициентов теплоотдачи (α , Вт/К·м²) от температуры. Полученные результаты приводятся на рисунке 2.11 и в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1.04	6.65	13.72	23.43	33.01	42.57
(1)+0.05 Ce	1.04	6.48	13.64	22.43	30.70	40.16
(1)+0.1 Ce	0.82	6.59	13.98	22.87	32.92	41.07
(1)+0.5 Ce	1.04	6.82	12.87	19.04	27.32	37.21

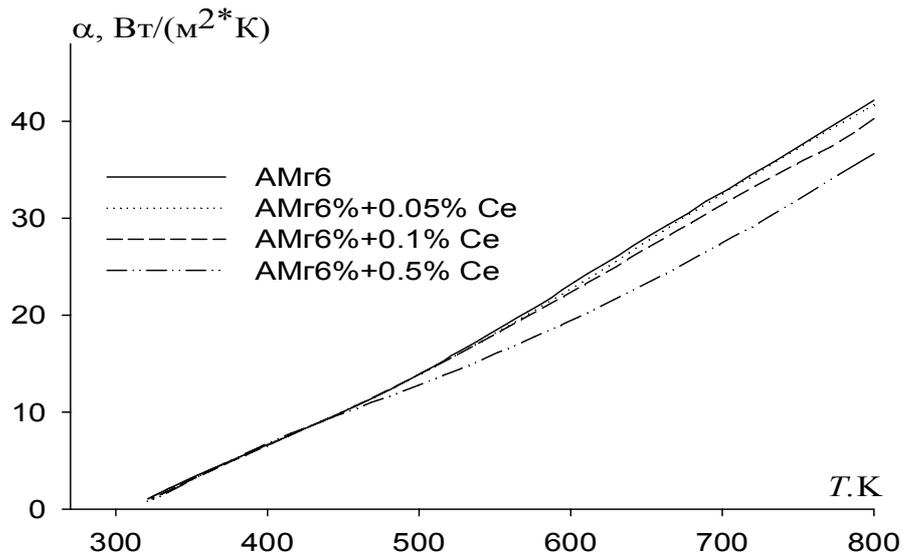


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг6, легированного церием [73, 74].

Применив уравнение (2.15) с использованием значения скорости охлаждения сплавов, была рассчитана удельная теплоёмкость образцов сплава АМг6, легированного церием (мас%). Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$ приведены в таблице 2.5.

Рассчитанные значение теплоёмкости для сплава АМг6 с церием с интервалом температуры 100 К приводятся на рисунке 2.12 и в таблице 2.6.

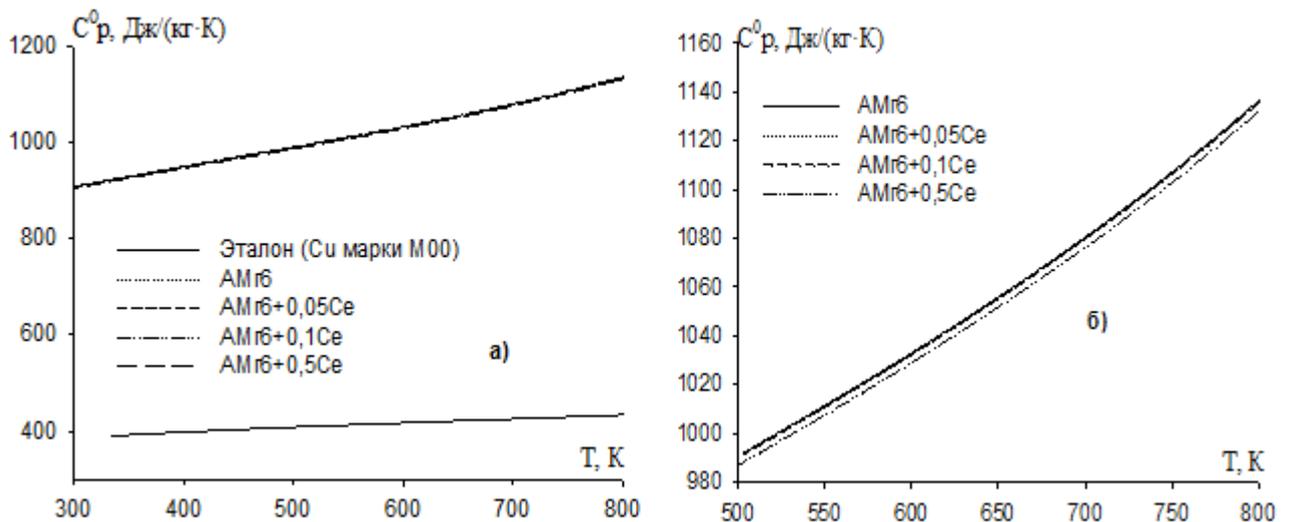


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг6 с церием – (а), в температурном интервале от 500 до 800 К – (б).

Таблица 2.5 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.15) для сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг К ²	$c \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент регрессии R, %
Сплав АМг6 (1)	738.1644	0.7444	-7,6190	5.6731	0.99
(1)+0.05 Ce	737.8520	0.7442	-7,6169	5.6711	0.99
(1)+0.1 Ce	737.8779	0.7421	-7,5821	5.6510	0.98
(1)+0.5 Ce	735.0407	0.7423	-7.5977	5.6531	0.99
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	2.87	1.42	1.00

Таблица 2.6 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	908.2307	950.3282	990.8032	1033.059	1080.501	1136.531
(1)+0.05 Ce	908.2308	950.3282	990.8032	1033.059	1080.501	1136.531
(1)+0.1 Ce	907.8697	949.9538	990.4148	1032.655	1080.078	1136.086
(1)+0.5 Ce	907.5085	949.5793	990.0265	1032.251	1079.656	1135.641
Эталон (Cu марки М00)	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

Значения температурных зависимостей термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) вычисляли согласно интегралов от удельной теплоёмкости.

Для сплава АМг6 с церием зависимости изменения энтальпии от температуры вычисляли по уравнению (2.16). Результаты расчёта изменения энтальпии сплава АМг6 с церием с интервалом через каждые 100 К приводятся в таблице 2.7 и на рисунке 2.13.

Таблица 2.7 - Зависимости изменения энтальпии (кДж/моль) от температуры сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1.6795	94.6351	191.6910	292.8551	398.4757	509.2416
(1)+0.05 Ce	1.6775	94.5279	191.4772	292.5334	398.0443	508.6985
(1)+0.1 Ce	1.6782	94.5605	191.5389	292.6227	398.1603	508.8393
(1)+0.5 Ce	1.6728	94.2601	190.9340	291.7013	396.9079	507.2391
Эталон (Cu марки М00)	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190	206.4466

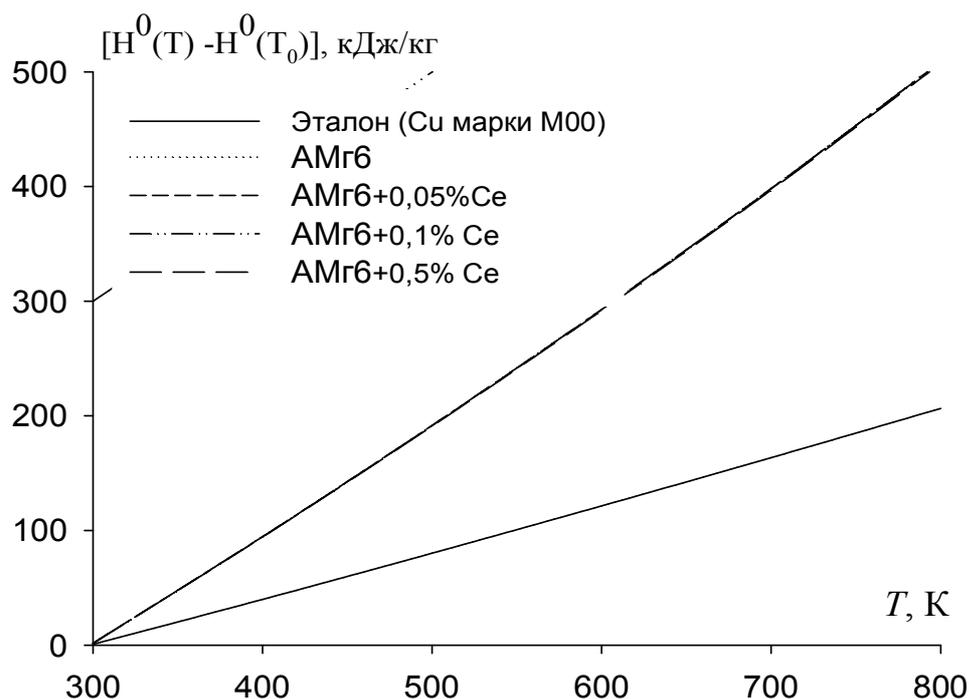


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость изменения энтальпии сплава АМг6 с церием.

Используя уравнение (2.17), для сплава АМг6, легированного церием, определяли температурные зависимости изменений энтропии, расчёты проводили в

температурном интервале через каждые 100 К. Результаты расчётов приводятся на рисунке 2.14 и в таблице 2.8.

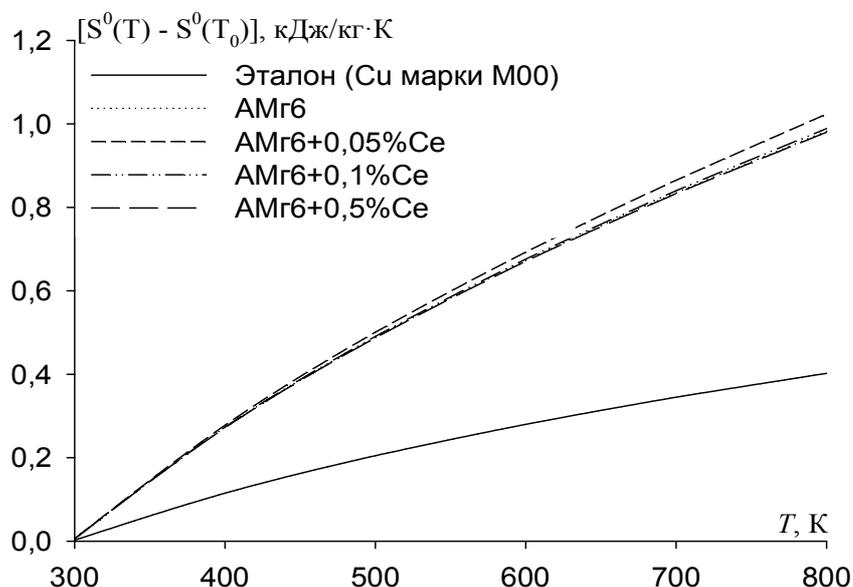


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость изменения энтропии для сплава АМг6 с церием.

Таблица 2.8 - Рассчитанные значения изменения энтропии (кДж/кг·К) для сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас%	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	0,0056	0,2726	0,4887	0,6728	0,8352	0,9826
(1)+0.05 Ce	0,0056	0,2726	0,4890	0,6732	0,8359	0,9836
(1)+0.1 Ce	0,0056	0,2733	0,4905	0,6758	0,8397	0,9888
(1)+0.5 Ce	0,0056	0,2717	0,4872	0,6708	0,8329	0,9801
Эталон (Cu марки М00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449	0,4022

Для сплава АМг6 с церием в следующей серии опытов исследовалась зависимость изменения энергии Гиббса от температуры, температура варьировалась в

интервале через каждые 100 К. Полученные результаты оформлены в виде таблицы 2.9 и графически приведены на рисунке 2.15.

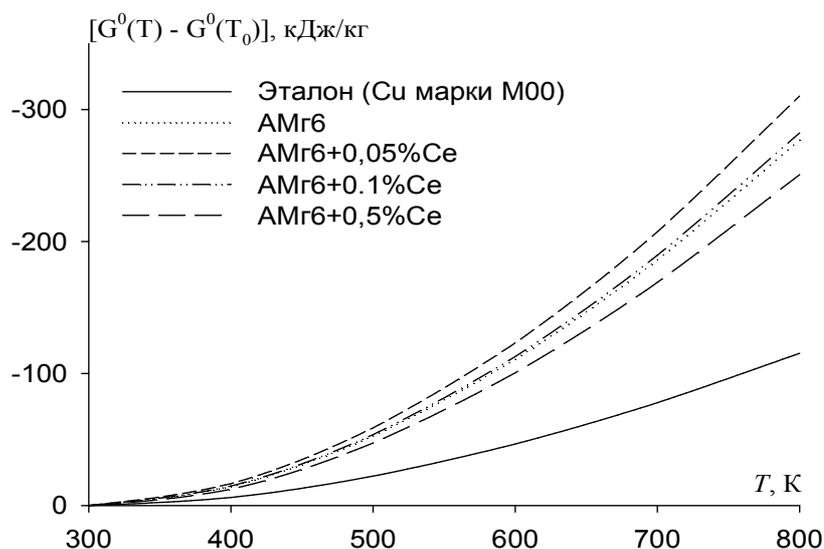


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг6 с церием.

Таблица 2.9 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/кг) для сплава АМг6 с церием [73, 74]

Содержание церия в сплаве, мас.%	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	-0,0044	-14,3908	-52,6821	-110,8239	-186,1605	-276,8733
(1)+0.05 Ce	-0,0305	-16,5853	-58,8331	-123,1706	-207,3923	-310,1299
(1)+0.1 Ce	-0,0092	-14,7760	-53,7279	-112,8772	-189,6335	-282,2433
(1)+0.5 Ce	-0,0216	-12,3788	-47,3529	-100,5536	-169,0264	-250,6509
Эталон (Cu марки М00)	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,5847	-77,9021	-115,3107

По результатам проведённых исследований можно констатировать, что для указанного сплава АМг6, легированного церием, с увеличением доли церия вели-

чины удельной теплоёмкости, энтальпии и энтропии при увеличении температуры также увеличиваются, а для энергии Гиббса наблюдается обратная зависимость – при росте температуры её значения снижаются.

2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АМг6 с празеодимом [73, 74]

Для изучения термодинамических характеристик и температурных и временных зависимостей теплоёмкости сплава АМг6, легированного празеодимом, использовали методики, предложенные авторами в работах [65, 70-72], а также описанные в разделе 2.1.

На рисунке 2.16 графически приводятся результаты расчётов, выполненных при исследовании временных и температурных зависимостей скоростей охлаждения образцов сплава АМг6, легированного празеодимом, согласно уравнению (2.11).

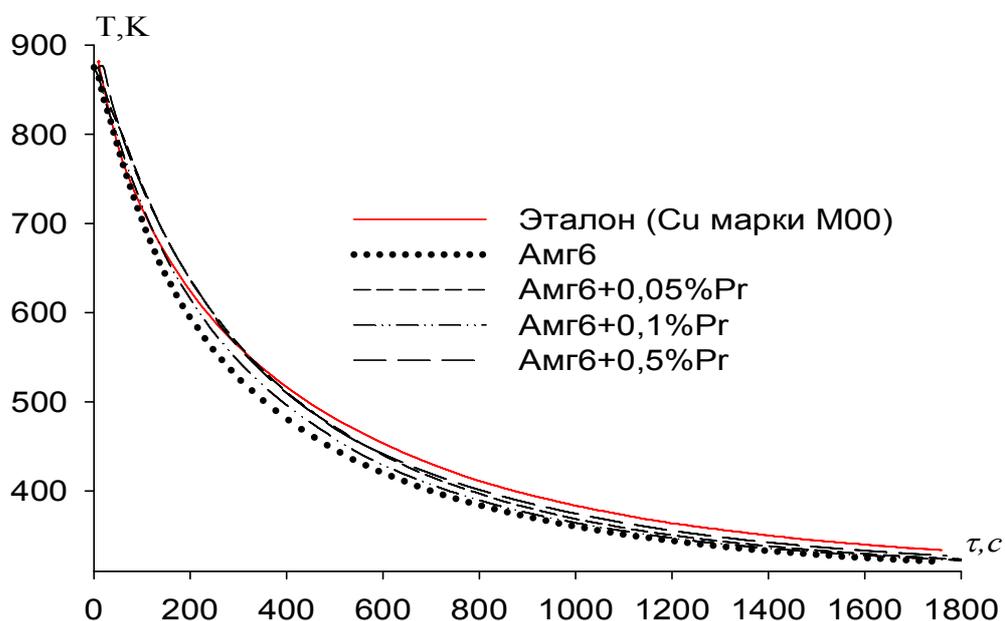


Рисунок 2.16 - График зависимости температуры охлаждения образцов сплава АМг6 с празеодимом от времени охлаждения.

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов были использованы значения скорости охлаждения образца из сплава АМг6.

На рисунке 2.17 приведены температурные зависимости скоростей охлаждения образцов сплава АМг6, легированного празеодимом в температурном интервале от 0 до 800 К.

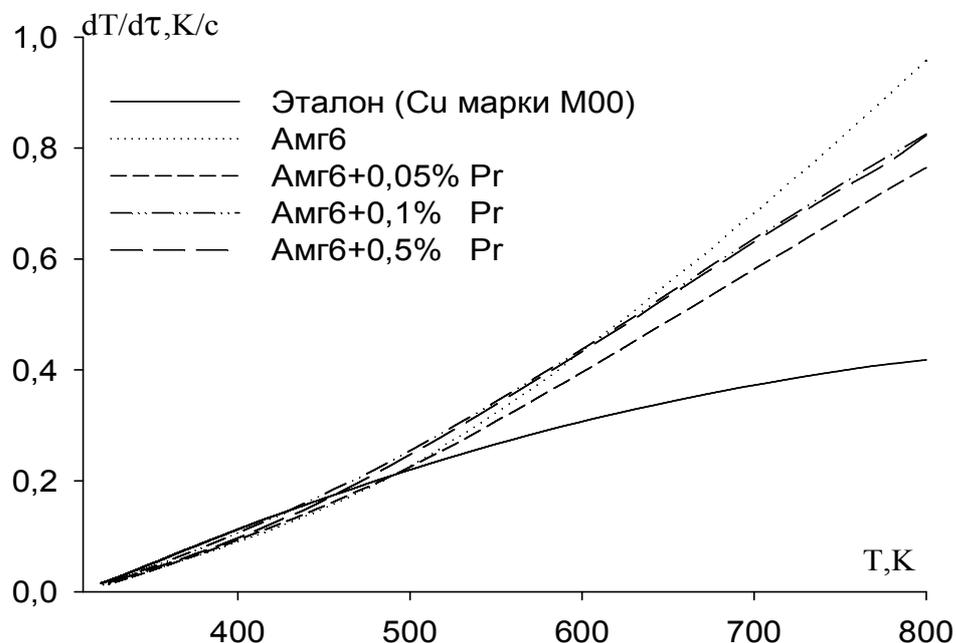


Рисунок 2.17 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АМг6 с празеодимом.

Расчёты скоростей охлаждения образцов проводили согласно уравнению (2.11). Также были рассчитаны значения $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$ в уравнении:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} \right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2} \right) e^{-\tau/\tau_2} \right],$$

которые приведены в таблице 2.10.

Далее для сплава АМг6, легированного празеодимом, изучались зависимости коэффициентов теплоотдачи сплавов (α , Вт/К·м²) от температуры, которые рассчитывались по полученным значениям скоростей охлаждения образцов и значениям теплоёмкостей указанных сплавов. Результаты исследования отражены в таблице 2.11 и на рисунке 2.18.

Таблица 2.10 - Значения коэффициентов в уравнении (2.11) для сплава АМг6 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Сплав АМг6 (1)	240.2345	132.1231	340.9267	528.4574	1.8183	0.6451	308.7166
(1)+0.05 Pr	200.4815	149.6558	372.8785	508.0526	1.3396	0.7339	311.8577
(1)+0.1 Pr	281.3576	191.7877	313.1389	632.9915	1.4670	0.4947	308.2360
(1)+0.5 Pr	218.3570	190.6905	363.5149	543.4192	1.1451	0.6689	310.2428
Эталон (Cu марки М00)	176.1173	99.0099	404.2012	561.1987	1.7788	0.7202	315.4805

Таблица 2.11 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи ($Вт/К \cdot м^2$) сплава АМг6 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	T, K					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1.04	6.65	13.72	23.43	33.01	42.57
(1)+0.05 Pr	0.83	6.3	13.63	21.18	28.68	36.27
(1)+0.1 Pr	0.90	6.64	13.18	19.77	26.72	33.86
(1)+0.5 Pr	0.91	5.90	12.94	19.75	25.91	31.96

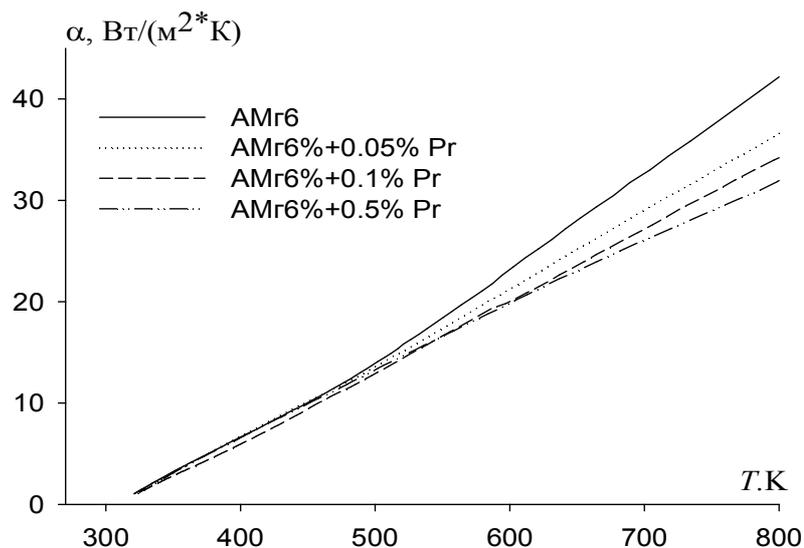


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг6 с празеодимом.

Используя правило аддитивности Неймана-Коппа и уравнение (2.9), определяли температурную зависимость теплоемкости для сплава АМг6 с празеодимом. Вычисленные значения C_p^0 для сплава АМг6 с празеодимом в температурном интервале через каждые 100 К представлены в таблице 2.12 и на рисунке 2.19.

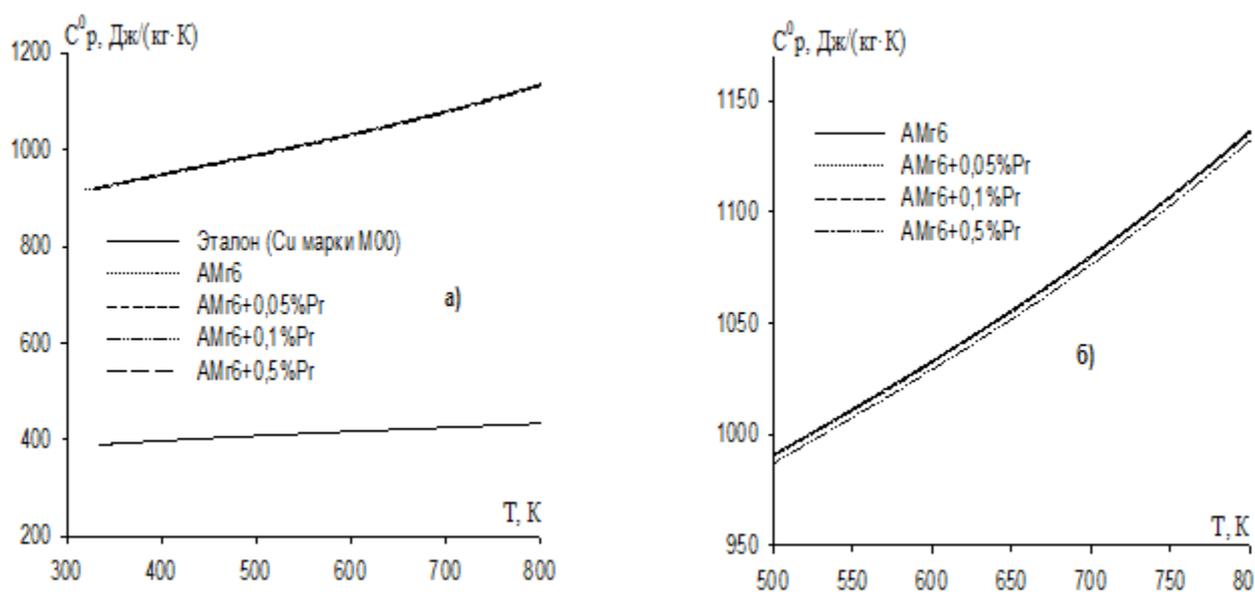


Рисунок 2.19 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг6 с празеодимом – (а), в температурном интервале от 500 до 800 К – (б).

Таблица 2.12 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг6 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	908.2307	950.3282	990.8032	1033.059	1080.501	1136.531
(1)+0.05 Pr	907.8619	949.9309	990.3679	1032.575	1079.954	1135.907
(1)+0.1 Pr	907.4805	949.5295	989.9465	1032.134	1079.493	1135.426
(1)+0.5 Pr	904.6119	946.5739	986.8999	1028.986	1076.228	1132.022
Эталон (Cu марки М00)	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

Значения температурных зависимостей термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) вычисляли согласно интегралов от удельной теплоёмкости и уравнения (2.15). Значения коэффициентов для вычисления изменения термодинамических характеристик сплава АМг6 с празеодимом приводятся в таблице 2.13.

Таблица 2.13 - Коэффициенты a , b , c , d из уравнения (2.11) для расчёта термодинамических характеристик сплава АМг6 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг К ²	$c \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент регрессии R , %
Сплав АМг6 (1)	738.1644	0.7444	-7.6190	5.6731	0.99
(1)+0.05 Pr	737,8429	0,7443	7,6183	5,6722	0.98
(1)+0.1 Pr	737.5215	0.7441	-7.6176	5.6712	0.97
(1)+0.5 Pr	734.9499	0.7429	-7.6118	5.6637	0.99
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	2.87	1.42	1.00

Используя и интегрируя уравнение (2.15), определяли температурную зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) для сплава АМг6 с празеодимом. Результаты расчёта изменения энтальпии сплава АМг6 с празеодимом в интервале температур через каждые 100 К отображены на рисунке 2.20 и в таблице 2.14.

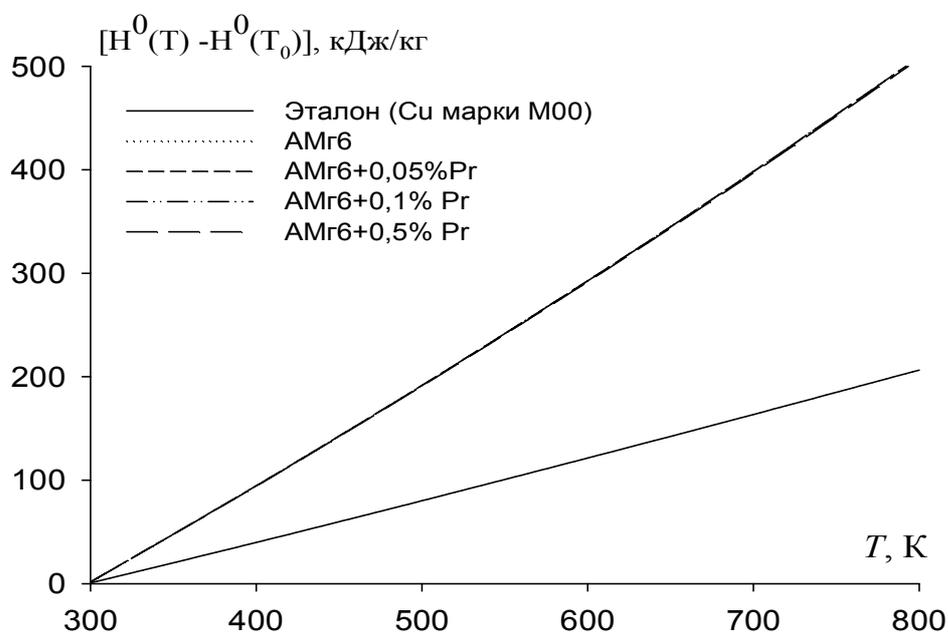


Рисунок 2.20 - Температурные зависимости изменений энтальпии для сплава АМг6 с празеодимом.

Таблица 2.14 – Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) для сплава АМг6, легированного празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1.6795	94.6351	191.6910	292.8551	398.4757	509.2416
(1)+0.05 Pr	1.6788	94.5962	191.6106	292.7288	398.2980	509.0054
(1)+0.1 Pr	1.6781	94.5564	191.5296	292.6047	398.1287	508.7890
(1)+0.5 Pr	1.6728	94.2599	190.9330	291.6985	396.9021	507.2291
Эталон (Cu марки М00)	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190	206.4466

Результаты расчета температурной зависимости изменения энтропии сплава АМг6, легированного празеодимом, вычисленные в температурном интервале через каждые через 100 К отображены на рисунке 2.21 и в таблице 2.15.

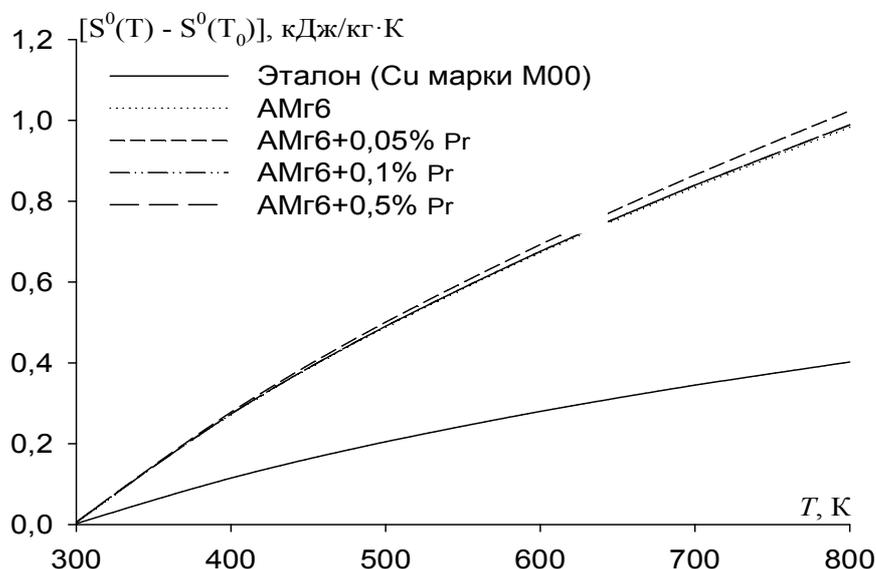


Рисунок 2.21 - Зависимости изменений энтропии от температуры для сплава АМг6 с празеодимом.

Таблица 2.15 – Температурная зависимость изменений энтропии (Дж/моль·К) для сплава АМг6, легированного празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	0.0056	0.2726	0.4887	0.6728	0.8352	0.9826
(1)+0.05 Pr	0.0056	0.2726	0.4889	0.6732	0.8358	0.9836
(1)+0.1 Pr	0.0056	0.2725	0.4887	0.6729	0.8355	0.9832
(1)+0.5 Pr	0.0056	0.2717	0.4872	0.6708	0.8329	0.9801
Эталон (Cu марки М00)	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022

Результаты расчета температурной зависимости изменения энергии Гиббса для сплава АМг6 с празеодимом в температурном интервале через каждые 100 К отображены на рисунке 2.22 и в таблице 2.16.

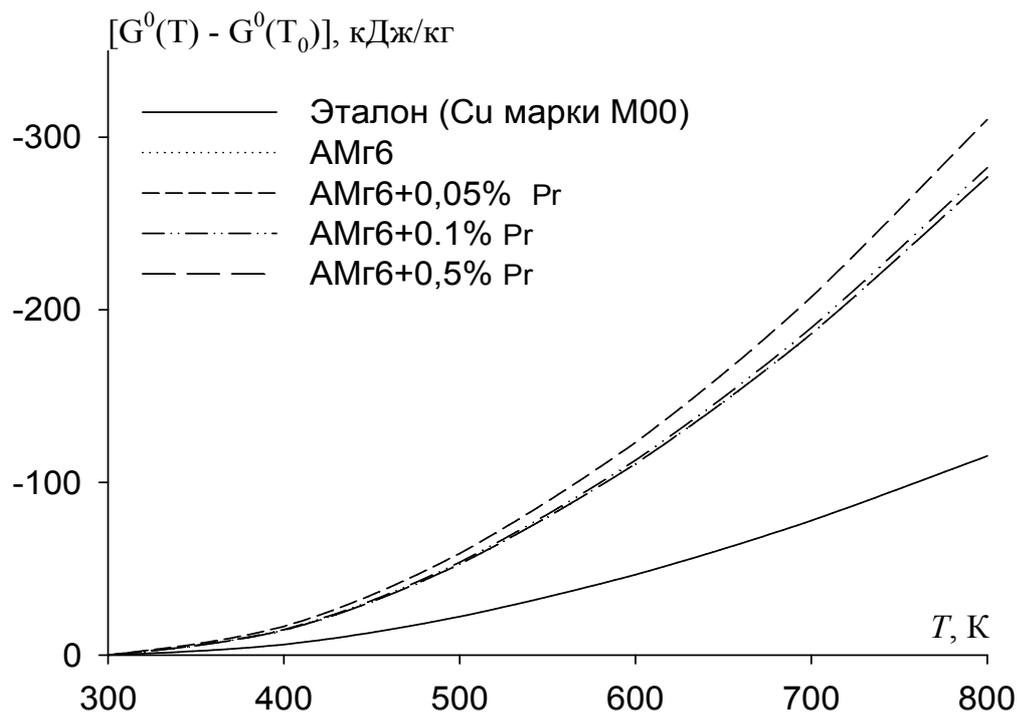


Рисунок 2.22 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг6 с празеодимом.

Таблица 2.16 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/кг) для сплава АМг6 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас%	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	-0,0044	-14,3908	-52,6821	-110,8239	-186,1605	-276,8733
(1)+0.05 Pr	-0,0052	-14,4560	-52,8616	-111,1840	-186,7831	-277,8556
(1)+0.1 Pr	-0,0052	-14,4499	-52,8393	-111,1371	-186,7040	-277,7379
(1)+0.5 Pr	-0,0052	-14,4045	-52,6739	-110,7903	-186,1233	-276,8764
Эталон (Cu марки М00)	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,5847	-77,9021	-115,3107

По результатам проведённых исследований и на основании рисунков 2.18-2.22 можно констатировать, что для указанного сплава АМг6, легированного пра-

зеодимом, с увеличением доли празеодима величины удельной теплоёмкости, энтальпии и энтропии при увеличении температуры также увеличиваются, а для энергии Гиббса наблюдается обратная зависимость – при росте температуры её значения снижаются.

2.6. Теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АМг6, легированного неодимом [73, 74]

На рисунке 2.23 графически приводятся результаты расчётов, выполненных при исследовании временных и температурных зависимостей скоростей охлаждения образцов сплава АМг6, легированного неодимом, согласно уравнению (2.11).

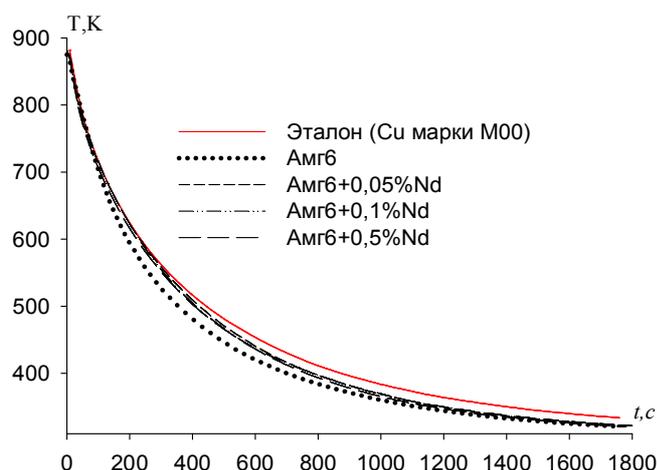


Рисунок 2.23 – Зависимость температуры образцов от времени охлаждения для сплава АМг6 с неодимом.

На рисунке 2.24 приведены температурные зависимости скоростей охлаждения образцов сплава АМг6, легированного празеодимом в температурном интервале от 0 до 800 К.

Расчёты скоростей охлаждения образцов проводили согласно уравнению (2.11). Также были рассчитаны значения $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$ в, которые приведены в таблице 2.17.

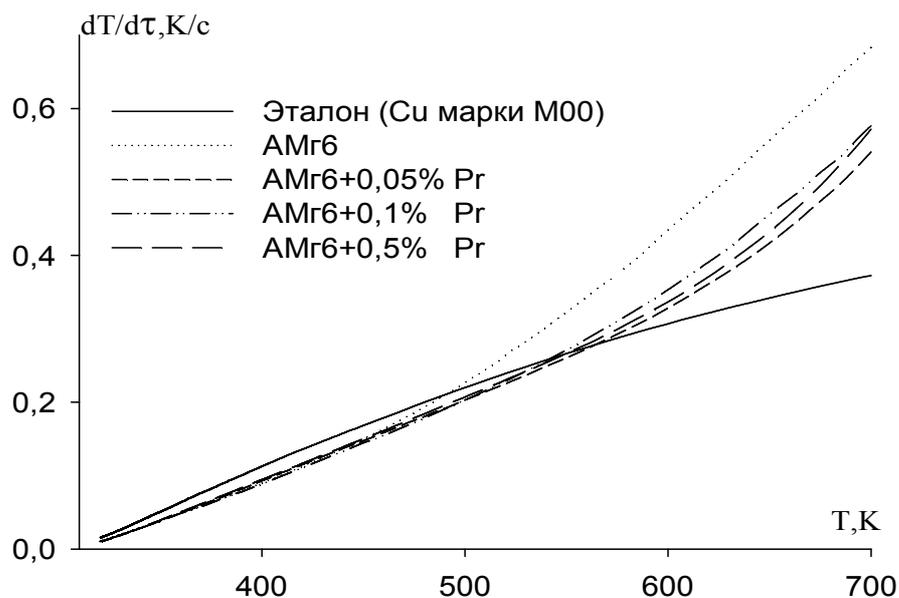


Рисунок 2.24 – Зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АМг6 с неодимом.

Таблица 2.17 – Значения коэффициентов уравнения (2.11) для сплава АМг6 с неодимом

Содержание неодима в сплаве, мас%	$\Delta T_1, K$	τ_1, cC	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Сплав АМг6 (1)	240.2345	132.1231	340.9267	528.4574	1.8183	0.6451	308.7166
(1)+0.05 Nd	108.5169	67.5676	464.3330	467.2242	1.6061	0.9938	313.0402
(1)+0.1 Nd	149.4723	112.3381	422.6080	499.7751	1.3306	0.8456	311.2659
(1)+0.5 Nd	117.3592	64.5161	457.6098	459.7490	1.8191	0.9953	312.6579
Эталон (Cu марки M00)	176.1173	99.0099	404.2012	561.1987	1.7788	0.7202	315.4805

Для определения удельной теплоемкости сплава АМг6 с неодимом использовали правило адитивности Наймана-Коппа и уравнение (2.9). Результаты расчёта для образцов сплава АМг6 с неодимом представлены в таблице 2.18 и на рисунке 2.25.

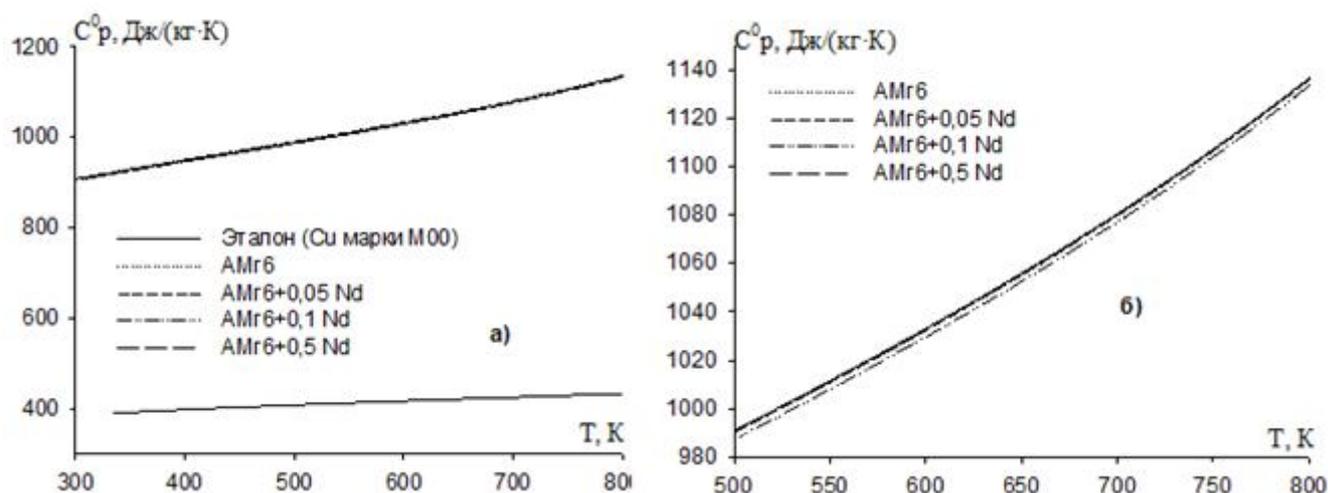


Рисунок 2.25 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг6 с неодимом – (а), в температурном интервале от 500 до 800 К – (б).

Таблица 2.18 – Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг6 с неодимом от температуры

Содержание неодима в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	908.230	950.328	990.803	1033.059	1080.501	1136.531
(1)+0.05 Nd	907,836	949,885	990,302	1032,489	1079,848	1135,781
(1)+0.1 Nd	907,519	949,598	990,065	1032,322	1079,771	1135,814
(1)+0.5 Nd	904,715	946,744	987,221	1029,548	1077,127	1133,360
Эталон (Cu марки М00)	384.988	397.662	408.004	416.866	425.100	433.558

Значения температурных зависимостей термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) вычисляли согласно интегралов от

удельной теплоёмкости и уравнения (2.15). Значения коэффициентов для вычисления изменения термодинамических характеристик сплава АМг6 с неодимом приводятся в таблице 2.19.

Таблица 2.19 - Коэффициенты a , b , c , d из уравнения (2.11) для расчёта термодинамических характеристик сплава АМг6 с неодимом

Содержание неодима в сплаве, мас%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент регрессии R, %
Сплав АМг6 (1)	738.1644	0.7444	-7.6190	5.6731	0.99
(1)+0.05 Nd	737.8776	0.7441	-7.6153	5.6732	0.98
(1)+0.1 Nd	737.5907	0.7437	-7.6115	5.6734	0.99
(1)+0.5 Nd	735.2960	0.7411	-7.5817	5.6744	0.99
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	2.87	1.42	1.00

Далее для сплава АМг6, легированного неодимом, изучались зависимости коэффициентов теплоотдачи сплавов (α , Вт/К·м²) от температуры, которые рассчитывались по полученным значениям скоростей охлаждения образцов и значениям теплоёмкостей указанных сплавов. Результаты исследования отражены в таблице 2.20 и на рисунке 2.26.

Таблица 2.20 – Зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМг6 с неодимом

Содержание неодима в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1.04	6.65	13.72	23.43	33.01	42.57
(1)+0.05 Nd	1.00	6.65	13.86	19.48	28.47	41.62
(1)+0.1 Nd	0.97	6.66	12.64	19.06	28.40	38.14
(1)+0.5 Nd	0.82	6.08	12.60	18.26	27.11	40.90

Используя и интегрируя уравнения (2.16)-(2.18), определяли температурные зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) энтальпии (кДж/кг) для сплава АМг6 с неодимом. Результаты расчёта изменения термодинамических характеристик сплава АМг6 с неодимом в интервале температур через каждые 100 К отображены на рисунке 2.27-2.29 и в таблице 2.21.

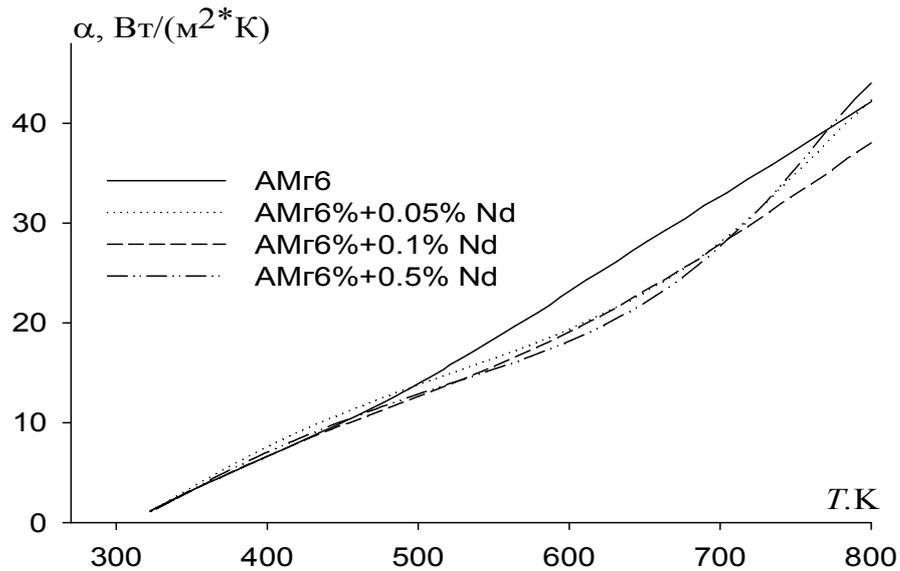


Рисунок 2.26 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг6 с неодимом.

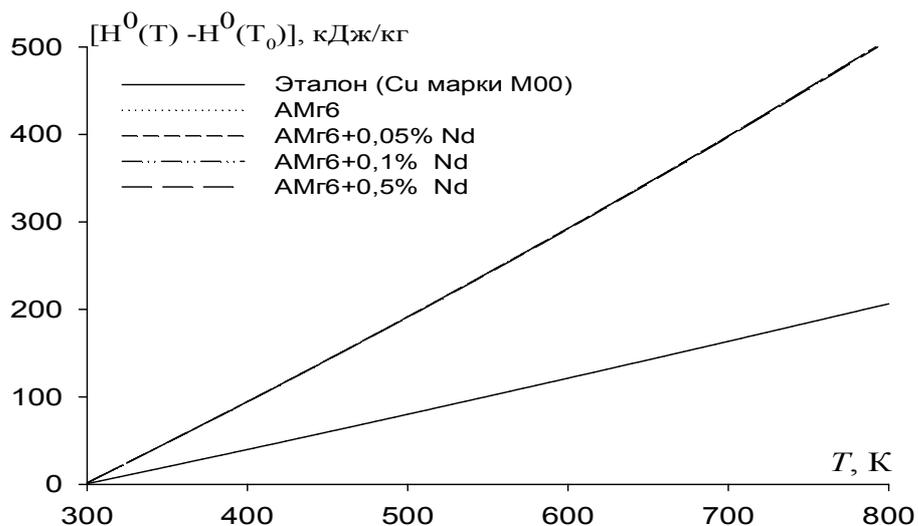


Рисунок 2.27 - Температурные зависимости изменений энтальпии для сплава АМг6 с неодимом.

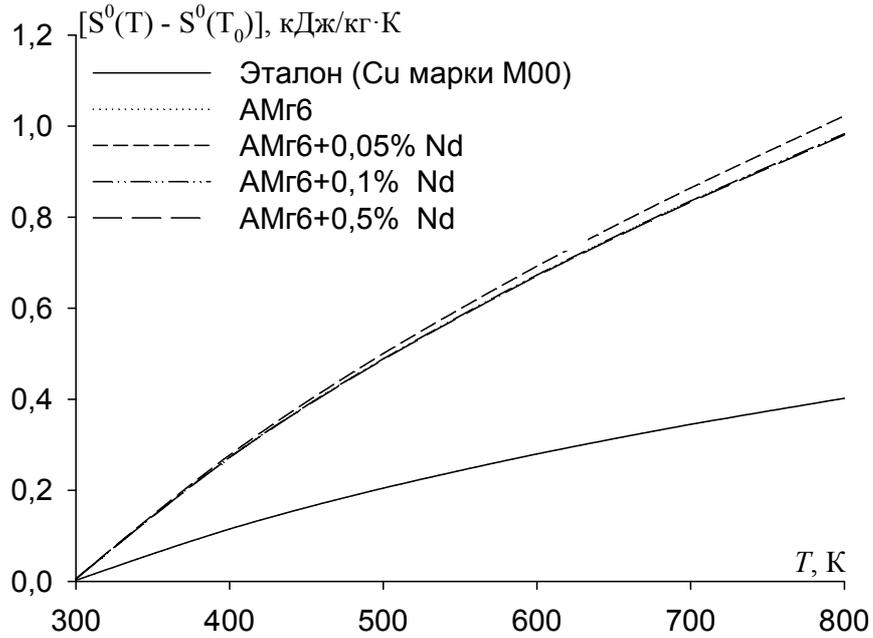


Рисунок 2.28 - Зависимости изменений энтропии от температуры для сплава АМг6 с неодимом.

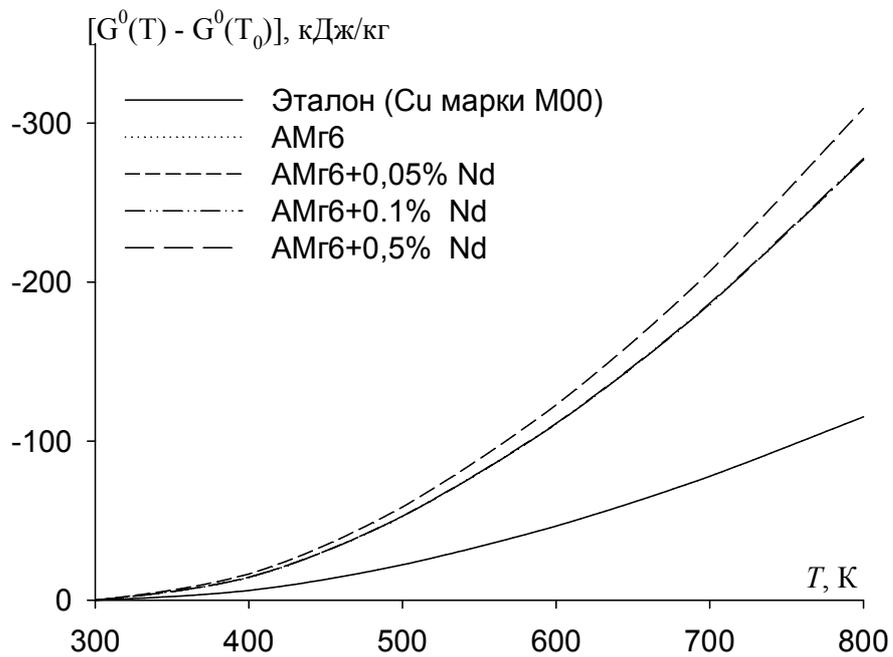


Рисунок 2.29 - Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава АМг6 с неодимом.

Таблица 2.21 – Температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АМг6 с неодимом

Содержание неодима в сплаве, мас. %	Энтальпия, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	1,6795	94,6351	191,6910	292,8551	398,4757	509,2416
(1) +0,05	1,6787	94,5926	191,6015	292,7121	398,2718	508,9677
(1)+0,1	1,6782	94,5617	191,5442	292,6345	398,1818	508,8753
(1)+0,5	1,6730	94,2730	190,9700	291,7789	397,0547	507,4928
Эталон (Cu марки М00)	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190	206,4466
Энтропия, кДж/кг·К						
Сплав АМг6 (1)	0,0056	0,2726	0,4887	0,6728	0,8352	0,9826
(1) +0,05	0,0056	0,2726	0,4889	0,6732	0,8358	0,9835
(1)+0,1	0,0056	0,2725	0,4888	0,6730	0,8356	0,9833
(1)+0,5	0,0056	0,2717	0,4873	0,6710	0,8332	0,9806
Эталон (Cu марки М00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449	0,4022
Энергия Гиббса, кДж/кг						
Сплав АМг6 (1)	-0,0044	-14,3908	-52,6821	-110,8239	-186,1605	-276,8733
(1) +0,05	-0,0052	-14,4555	-52,8595	-111,1790	-186,7737	-277,8404
(1)+0,1	-0,0052	-14,4506	-52,8425	-111,1452	-186,7202	-277,7661
(1)+0,5	-0,0052	-14,4063	-52,6819	-110,8110	-186,1661	-276,9542
Эталон (Cu марки М00)	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,5847	-77,9021	-115,3107

2.6. Заключение к главе 2

В таблицах 2.22–2.23 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и изменения термодинамических характеристик сплава АМг6 с церием, празеодимом и неодимом, содержащих от 0,05 до 0,5 мас% РЗМ. Показано, что при увеличении температуры значения теплофизических (коэффициенты теплоотдачи, теплоемкости) и таких термодинамических характеристик, как энтальпия и энтропия исследованных сплавов также возрастают, а величины энергии Гиббса, наоборот, имеют тенденцию к снижению. При переходе от церия к празеодиму величины коэффициента теплоотдачи, теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов увеличиваются, далее у сплавов с празеодимом и неодимом уменьшаются, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы.

Таблица 2.22 - Температурные зависимости удельной теплоёмкости сплавов АМг6 с церием, празеодимом и неодимом

Т, К	Теплоемкость, Дж/кг·К					РЗМ		
	Эталон (Cu марки М00)	АМг6	+0,5 Ce	+0,5 Pr	+ 0,5 Nd	Ce	Pr	Nd
300	384.99	908.23	907.50	904,62	904,71	292	184	190,1
400	397.66	950.32	949.57	946,58	946,74	202	202	199,7
500	408.00	990.80	990.02	986,92	987,22	212	211	210,1
600	416.87	1033.05	1032.25	1029,02	1029,54	228	224	223,3
700	425.10	1080.50	1079.65	1076,28	1077,12	234	238	236,2
800	433.56	1136.53	1135.64	1132,08	1133,36	246	253	252,8

Таблица 2.23 – Температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АМг6 с церием, празеодимом и неодимом

Содержание РЗМ в сплаве, мас.%	Энтальпия, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АМг6 (1)	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190	206.4466
(1)+0,5 Ce	1.6728	94.2601	190.9340	291.7013	396.9079	507.2391
(1)+0,5 Pr	1.6728	94.2599	190.9330	291.6985	396.9021	507.2291
(1)+0,5 Nd	1.6730	94.2730	190.9700	291.7789	397.0547	507.4928
Эталон (Cu марки М00)	0.71	39.87	80.17	121.42	163.52	206.45
Энтропия, кДж/кг·К						
Сплав АМг6 (1)	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
(1)+0,5 Ce	0.0056	0.2717	0.4872	0.6708	0.8329	0.9801
(1)+0,5 Pr	0.0056	0.2717	0.4872	0.6708	0.8329	0.9801
(1)+0,5 Nd	0.0056	0.2717	0.4873	0.6710	0.8332	0.9806
Эталон (Cu марки М00)	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
Энергия Гиббса, кДж/кг						
Сплав АМг6 (1)	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.3107
(1)+0,5 Ce	-0.0052	-14.4045	-52.6740	-110.7908	-186.1246	-276.8790
(1)+0,5 Pr	-0.0052	-14.4045	-52.6739	-110.7903	-186.1233	-276.8764
(1)+0,5 Nd	-0.0052	-14.4063	-52.6819	-110.8110	-186.1661	-276.9542
Эталон (Cu марки М00)	-0.0022	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

Таким образом, проведены исследования температурных зависимостей теплофизических свойств (коэффициента теплоотдачи и удельной теплоёмкости) и термодинамических характеристик (энергии Гиббса, энтропии и энтальпии) для сплавов АМг6+РЗМ, где РЗМ – церий, празеодим и неодим.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6

3.1. Получение сплавов и методика исследования кинетики их окисления

В данном разделе приводятся результаты исследования кинетических параметров процессов окисления алюминиевых сплавов с различными содержаниями редкоземельных металлов. Исследования проводились термогравиметрическим способом на установке, разработанной и усовершенствованной в [75, 76, 77] (рисунки 3.1).

Кинетические процессы, протекающие в сплавах, изучены на установке, представленной на рисунке 3.1, в комплект которой входят: печь Таммана (1), вокруг которой для поддержания необходимой атмосферы с заданными параметрами находится чехол из оксида алюминия (2). На верхней части чехла находятся водоохлаждающие крышки (7) с отверстиями, в которые устанавливаются термопары (5), газопроводящие трубки (3), а также тигель (4), в котором находятся исследуемые образцы. Тигель висит внутри печи Таммана на пружине из молибденовой проволоки (12).

Принцип работы установки подробно описан в работах [75, 76, 77]. Изменения веса образцов проводили катетометром КМ-8 с пределами измерения от 0.0 до 0.5 м. Тигли использовали из оксида алюминия с параметрами – высота 25 мм, диаметр 20 мм. Перед использованием тигли предварительно прокаливали при температуре 1173 К в течение 90 минут до постоянного веса. В печи поддерживалась инертная атмосфера (аргоновая). Увеличение температуры проводили со скоростью 2-3°C в минуту.

Тиристоры, которые регулировали нагрузку печи, поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Результаты фиксировали милливольтметром. По окончании опыта проводили определение состояния и свойств реакционных поверхностей образцов.

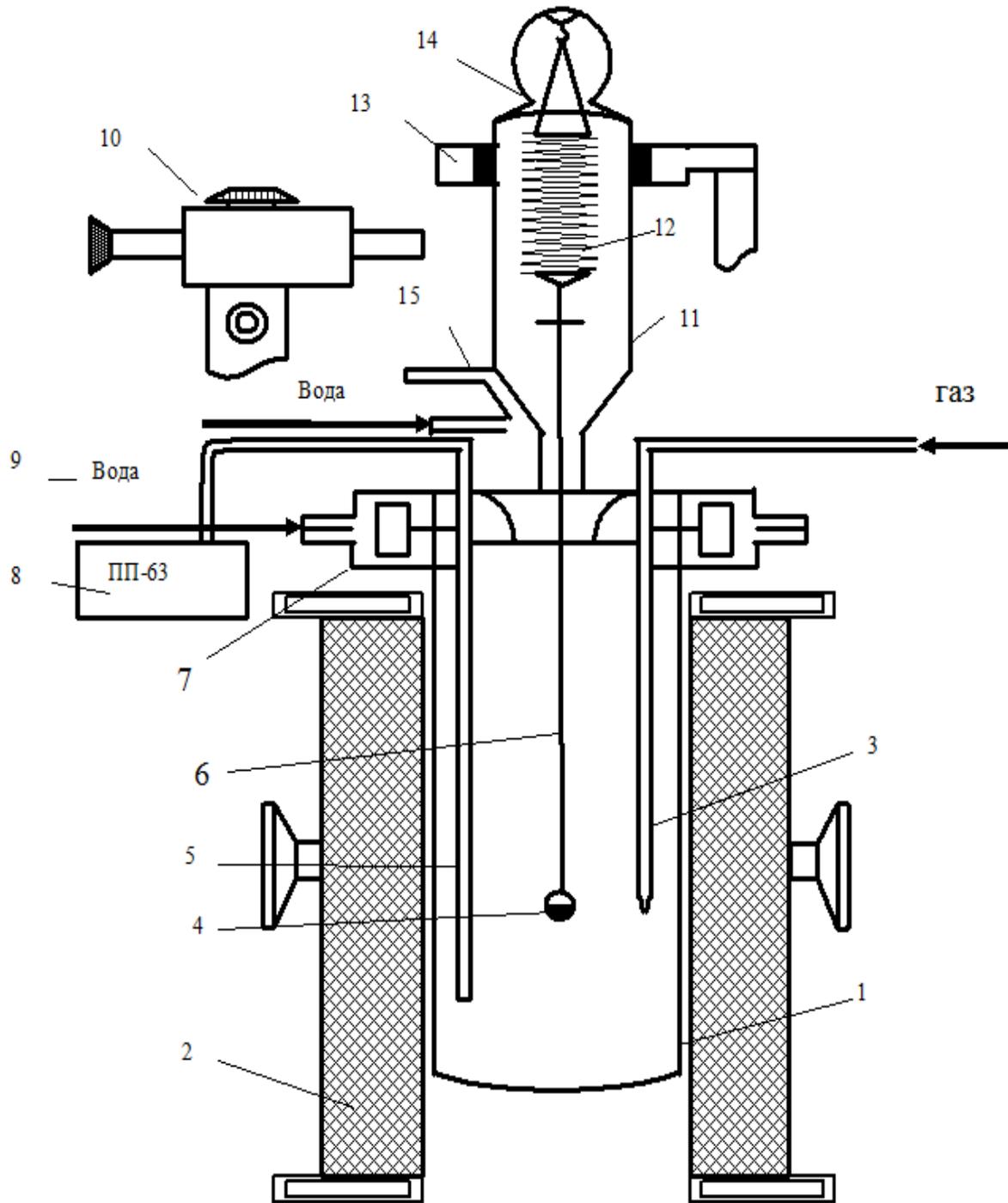


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана, 2 - чехол из оксида алюминия, 3 - газопроводящая трубка, 4 - тигель, 5 - термопара, 6 - платиновая нить, 7 - водоохлаждаемая крышка, 8 - потенциометр, 9 - вода, 10 - катетометр, 11 - чехол из молибденового стекла, 12 - пружина из молибденовой проволоки, 13 - подставка, 14 - крышка, 15 - трон и холодильник [75, 76, 77].

В данном исследовании для эксперимента погрешность рассчитывали на основании исходной формулы, характеризующей константу скорости окисления (K):

$$K = (g - s)^2 / t, \quad (3.1)$$

где: g – вес металла, г;

s – площадь поверхности, мм;

t – время, мин.

Для расчёта общей относительной ошибки эксперимента находили сумму относительных ошибок для каждого слагаемого по формуле:

$$\Delta K / K = \Delta g / g = (\Delta s / s)^2 + \Delta t / t. \quad (3.2)$$

Для выражения (3.2) каждое слагаемое рассматривается отдельно. Для определения точности взвешивания образцов ($\Delta g/g$) применима формула:

$$\Delta g/g = \Delta G / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}} / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}} / 100 + \Delta L. \quad (3.3)$$

В выражении (3.3) числителем второго и третьего слагаемых является величина $0.0001_{\text{ТВ}}$. – это ошибка взвешивания образцов до и после взвешивания. Величина Δg характеризует точность взвешивания и чувствительность аналитических весов, определяется калибровкой прибора. Для аналитических весов также определялся такой параметр, как постоянство модуля упругости пружин. Весы, используемые нами в исследовании, соответствовали следующим параметрам: дискретность показаний в интервале взвешивания (D) = $3.8 \cdot 10^2$ м, количество витков (W) = 20.

Для калибровки аналитических весов использовали следующую схему, согласно [75, 76, 77]:

$$\begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \} \Delta h, \quad (3.6)$$

где: m – общий вес системы; k – постоянное значение, составляющее $0.020 \cdot 10^{-3}$ кг; Δh – растяжение пружины, фиксируемое катетометром КМ-8 (цена деления составляет $0.10 \cdot 10^{-3}$ м)

Значения начинали учитывать согласно указателя на нижней части пружины. Чувствительность (ΔG) согласно уравнениям (3.4)-(3.6) составила $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг. В процессе опытов учитывалось испарение металла и ошибка этого значения (ΔL) для магния составила 2.2%. Следовательно, значение погрешности опытов ($\Delta g/g$), согласно уравнению (3.3), было равно 2.24%.

Величины поверхностей реагирования исследуемых образцов учитывали катетометром КМ-8 (с пределами измерения от 0.0 до 0.5 м). Учитывая шероховатость поверхностей и точность измерений, составляющую в наших опытах ± 0.000030 м, величина погрешности была равна 1.9%. Величина ($\Delta t/t$) из уравнения (3.2):

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

не учитывалась при расчётах, так как составляла очень малые значения, не влияющие на результаты опыта.

Температуру опытов фиксировали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Ошибку разницы температур принимали равной:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (3.8)$$

Таким образом, для экспериментов по уравнению (3.2) было рассчитано значение относительной ошибки, составившее:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.61 \quad (3.9)$$

В процессе исследования образующиеся на поверхности сплавов плёнки и их фазовый состав изучался методом ИК-спектроскопии. Сущность данного метода исследования заключается в том, что каждое индивидуальное вещество способно поглощать энергию в строго определённой инфракрасной области спектра. Нами для проведения ИК-спектрометрии использовался инфракрасный двулучевой спектрофотометр UR-20, показания снимались в области от 400 до 3000 см^{-1} с использованием рекомендаций, приведённых в работах [75, 76, 77].

Оксидные плёнки предварительно измельчали в вибраторе. Отбиралась навеска оксидной плёнки массой $0.02 \cdot 10^{-3}$ кг, тщательно перемешивалась с бромистым калием марки «о.с.ч.», и из полученной массы в вакуумной пресс-форме под давлением $1500 \cdot 10^{-3}$ кг/м² готовилась таблетка диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м², которая помещалась в спектрофотометр. Для определения фазовых составов изучаемых оксидных плёнок проводили сравнение полученных нами экспериментальных спектров с эталонными, стандартными спектрами.

3.2. Влияние церия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг6 в твёрдом состоянии [78, 79]

В литературе сведения о поведении легированных алюминиевых сплавов в окислительных средах при различных температурах крайне ограничены. В работах [80-84] исследованы процессы окисления сплавов систем Al+PЗМ (PЗМ = La, Ce, Y, Pr, Nd) до температуры 1673 К в жидком состоянии. Авторы отмечают, что при решении вопроса об устойчивости сплавов к окислению большую роль играет прочность образующейся на поверхности образцов оксидной плёнки.

В данной серии опытов были изучены кинетические параметры окисления синтезированных твёрдых сплавов на основе алюминиево-магниевых сплавов АМг6+Mg (6.0 мас% магния), легированных различными добавками церия (0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас%). Для окисления указанных сплавов применяли метод термогравиметрии в атмосфере обычного воздуха. После образования оксидной плёнки образцы сплавов взвешивали и по разнице массы образцов до и после проведения опыта определяли рост оксидной плёнки. В опытах температура была постоянной, а время окисления варьировалось в широких пределах [76, 85].

Для определения скорости окисления проводили касательные линии к точкам, расположенным на кривых линиях окисления, кажущаяся энергия активации скорости окисления указанных сплавов была рассчитана согласно тангенса угла наклона зависимости $\lg K$ от обратной температуры. Полученные результаты исследования отображены на рисунках 3.2-3.4 и в таблицах 3.1 и 3.2.

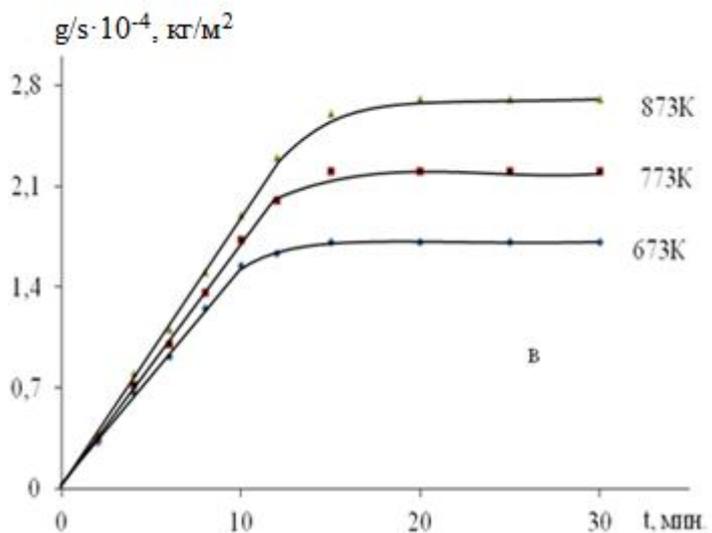
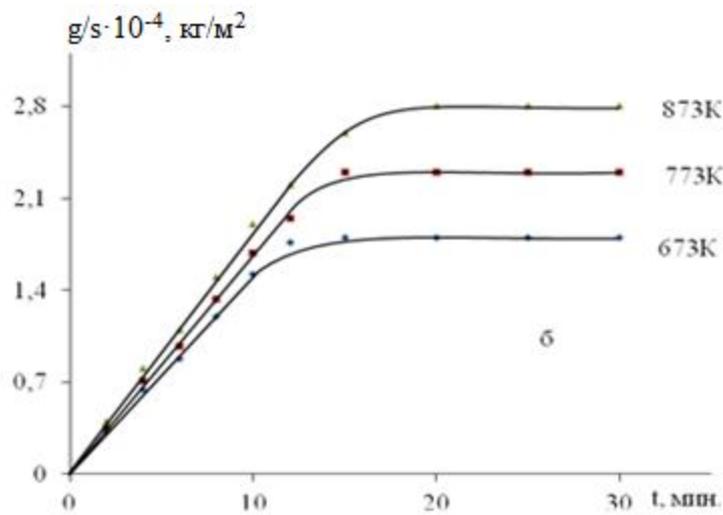
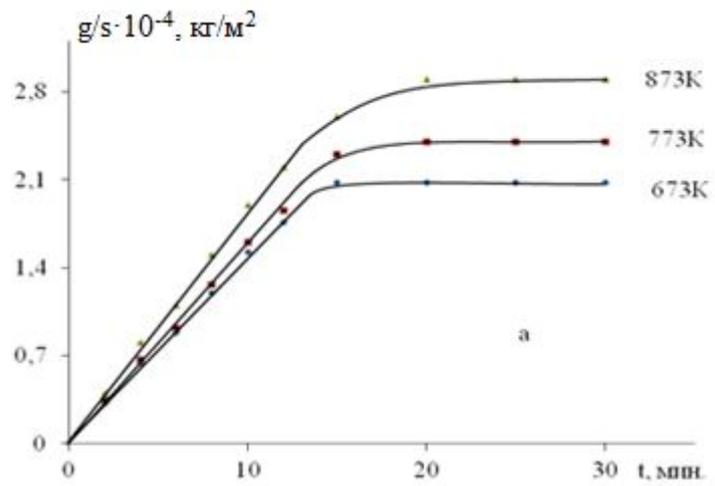


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АМг6 (а) с церием, мас. %: 0.01(б); 0.05(в) в твёрдом состоянии [78, 79].

Исследование кинетических параметров процесса окисления твёрдого сплава АМг6 проводили в температурном интервале 673, 773 и 873 К. Как видно из рисунка 3.2а, на начальных стадиях процесса наблюдается резкое увеличение скорости окисления, что, по-видимому, связано с тем, что защитная плёнка на поверхности сплава только начинает своё формирование и ещё не обладает достаточно сильными защитными свойствами. При указанных температурах процесса скорости окисления для твёрдого сплава АМг6 составили, соответственно, $3.04 \cdot 10^{-4}$, $3.56 \cdot 10^{-4}$ и $4.12 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·сек⁻¹ (таблица 3.1) [78, 79].

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твёрдого алюминиевого сплава АМг6, легированного церием [78, 79]

Содержание церия в сплаве АМг6, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	3.04	37.8
	773	3.56	
	873	4.12	
0.01	673	3.00	41.7
	773	3.43	
	873	4.06	
0.05	673	2.87	47.4
	773	3.23	
	873	3.76	
0.1	673	2.54	59.7
	773	2.96	
	873	3.46	
0.5	673	2.33	68.2
	773	2.71	
	873	3.13	

На рисунке 3.2б для примера приведены кинетические кривые окисления сплава АМг6, легированного церием (0.01 мас%), из которых видно, что в начале процесса происходит резкое увеличение удельного веса образца, далее процесс окисления значительно замедляется и заканчивается через 15-20 минут от начального отсчёта времени. В следующие 10 минут вес образца остаётся стабильным, что характеризует окончание процесса окисления.

Для сплава АМг6, содержащего легированную добавку церия (0.01 мас%), отмечается меньшая окисляемость в сравнении с исходным сплавом АМг6. Как видно из таблицы 3.1, при снижении скорости окисления происходит рост значений кажущейся энергии активации процесса. Величины энергии активации для исходного сплава АМг6 и сплава, легированного церием (0,01 мас%) составляют, соответственно, 37.8 и 41.7 кДж/моль. Исходя из полученных результатов можно констатировать, что на окисление легированных сплавов затрачивается большее количество энергии.

Также изучалось окисление сплава АМг6 с легирующими добавками церия (0.05 мас%) в температурном интервале 673, 773 и 873 К. Как видно из кинетических кривых, приведённых на рисунке 3.2в, для указанного процесса окисления минимальное значение величины $\Delta g/s$ составило 1.71 кг/м², а максимальное - 2.7 кг/м². Как видно из таблицы 3.1, кажущаяся энергия активации указанного процесса составляет 47.4 кДж/моль

Для сплавов АМг6 с легирующими добавками церия (0.1 и 0.5 мас%) кинетические кривые окисления построены на рисунках 3.3а, б, а их математические модели приводятся в таблице 3.2. Непрямолинейный характер кривых и изменение значения n в уравнении $y=x^n$ от 2 до 5 свидетельствует о гиперболическом механизме окисления сплавов.

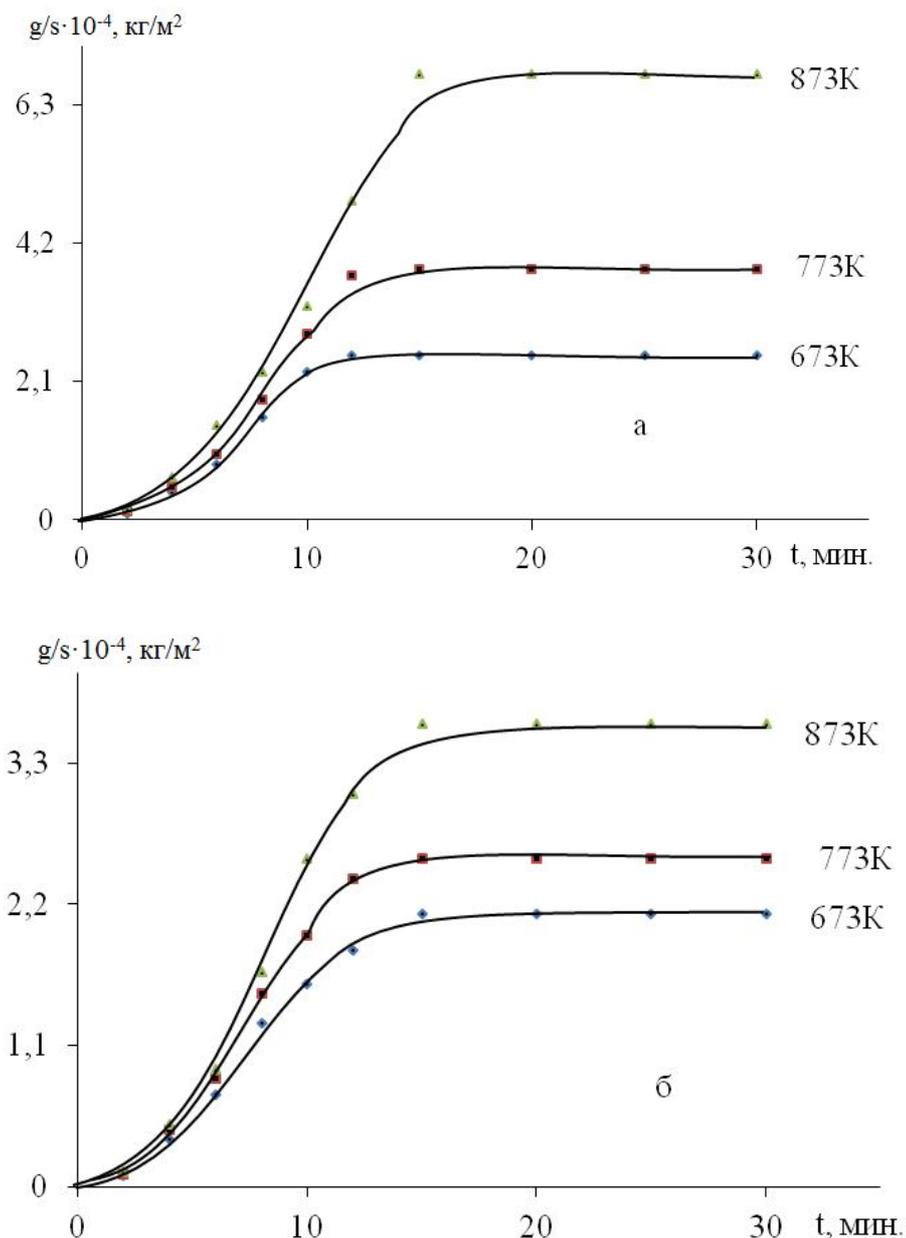


Рисунок 3.3 - Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АМг6 с церием, мас%: 0.1 (а); 0.5 (б), в твёрдом состоянии [78, 79].

На рисунке 3.4 для алюминиевого сплава АМг6, легированного добавками церия, приводятся изохроны окисления, полученные при 773 К, которые также подтверждают тенденцию, согласно которой при увеличении содержания в сплаве легирующих добавок церия скорость окисления сплава снижается. На всех приведённых кривых отчётливо проявляется минимум скорости окисления для сплава, содержащего 0.5 мас% Се. Отчётливо прослеживается тенденция увели-

чения кажущейся энергии активации с ростом содержания церия в сплаве [78, 79].

Таблица 3.2- Математические модели кривых окисления твёрдого сплава АМгб, легированного добавками церия [78,79]

Содержание церия в сплаве АМгб, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент корреляции R, %
0.0	673	$y=1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0091x^2 + 0,1243x$	0.995
	723	$y=1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,01x^2 + 0,1246x$	0.996
	873	$y=1E-05x^4 - 0,0007x^3 + 0,0082x^2 + 0,1646x$	0.998
0.1	673	$y=-4E-06x^5+0,0003x^4-0,0092x^3+0,1041x^2-0,1891x$	0.989
	723	$y = 7E-05x^4 - 0,0042x^3 + 0,071x^2 - 0,0922x$	0.981
	873	$y=3E-06x^5-0,0002x^4+7E-05x^3+0,054x^2-0,0711x$	0.988
0.5	673	$y=-2E-06x^5+0,0001x^4-0,0046x^3+0,0557x^2-0,0658x$	0.998
	723	$y=-2E-06x^5+0,0002x^4-0,0066x^3+0,0786x^2-0,119x$	0.996
	873	$y=-2E-06x^5+0,0002x^4-0,0065x^3+0,0892x^2-0,1589x$	0.994

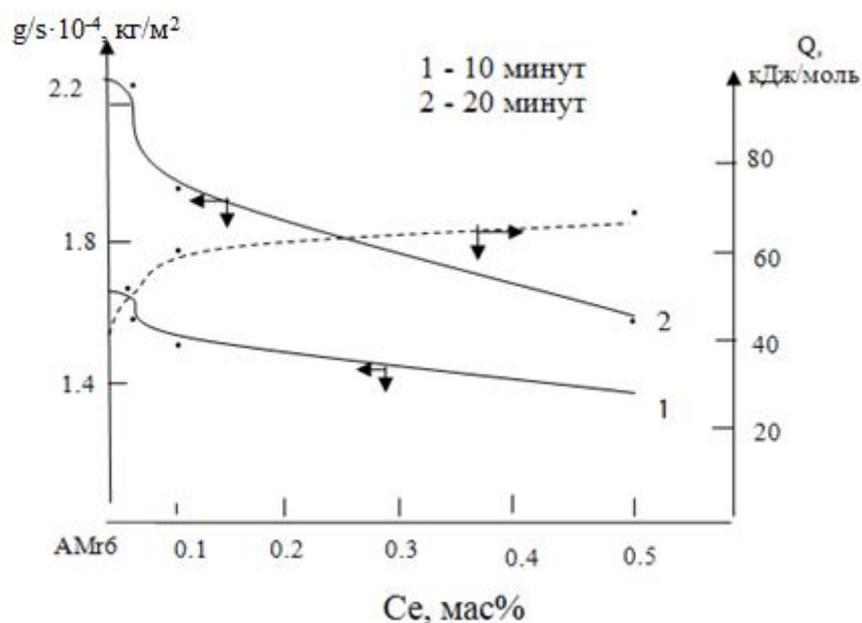


Рисунок 3.4 - Изохроны окисления алюминиевого сплава АМгб с церием при 773К [78, 79].

На рисунке 3.5 для наглядности приведены интенсивности линий для магния и церия в алюминиевом сплаве, которые показывают соответствие состава шихты и полученных сплавов.

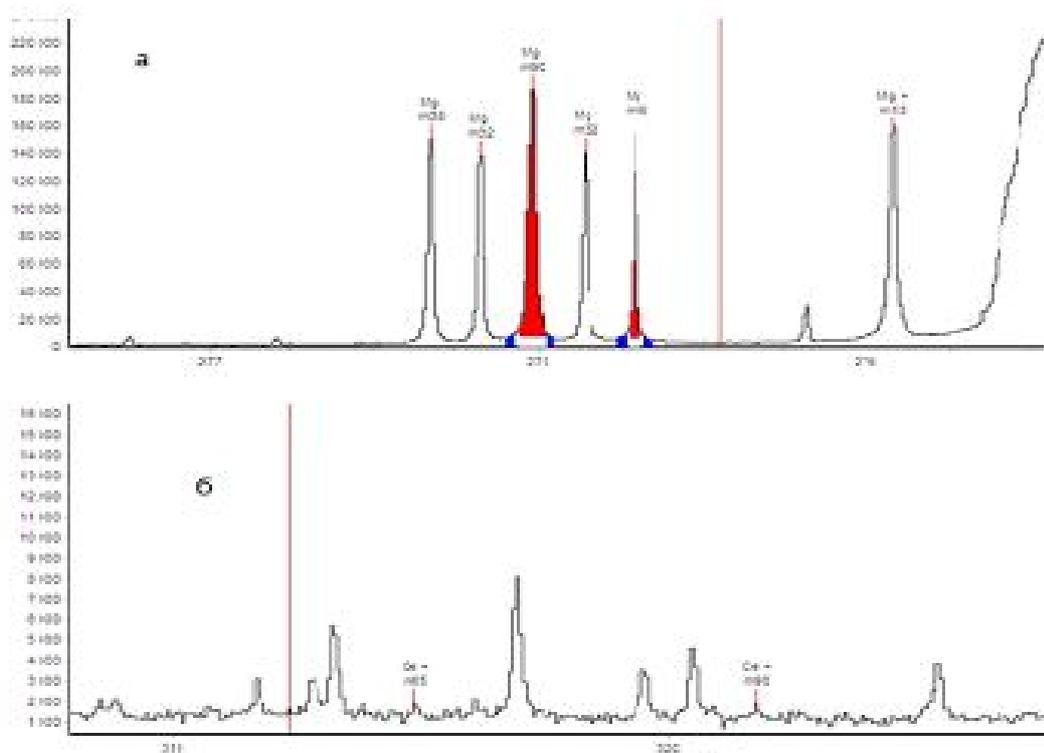


Рисунок 3.5 - Интенсивность линий, относящихся к магнию (а) и церию (б) в сплаве АМг6.

Сплав АМг6, легированный церием, менее склонен к окислению, что связано, как с относительно невысокой активностью церия, так и с хорошим защитным действием плёнки его оксида вместе с оксидом алюминия. Защитные оксидные плёнки на сплаве АМг6, легированном церием, исследовались нами на инфракрасном спектрометре UR-20. На ИК-спектрах оксидов, которые были образованы при окислении указанного сплава с содержанием церия 0.5 мас.% церия, отчётливо проявилась полоса поглощения в области от 590 до 630 см^{-1} , которую мы отнесли к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При изучении ИК-спектров продуктов окисления указанного сплава также показано, что имеются полосы поглощения при 525, 635, 1090 см^{-1} , которые относятся к связям в оксидах CeO и CeO₂ [78, 79].

Следовательно, по данной серии опытов можно констатировать, что при легировании алюминиевого сплава АМг6 наиболее рациональной концентрацией добавок церия в сплав является концентрация в пределах от 0.05 до 0.5 мас. %.

3.3. Влияние празеодима на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг6 в твёрдом состоянии [86]

Сведения о процессе коррозии двойных алюминиево-магниевых сплавов приведены в работе [87]. Отмечается, что влияние третьего компонента на процесс коррозии алюминиево-магниевых сплавов изучено недостаточно.

Двойные сплавы состава (Al+Mg) нашли широкое применение в промышленном комплексе. С ростом содержания магния в алюминиевых сплавах вида «магналий» твёрдость и усталостная прочность повышается, а пластичность понижается.

Кинетические процессы, протекающие при окислении алюминиево-магниевых сплавов, легированного празеодимом, изучались с использованием термогравиметрического способа на установке, разработанной и описанной в [76]. Содержание празеодима в исследуемом сплаве изменяли в пределах: 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас. %.

В данной серии опытов было исследовано влияние различных содержаний легирующего компонента – празеодима (от 0.01 до 0.5 мас. %) на кинетические параметры окисления изучаемого сплава. Процесс окисления твёрдых сплавов проводили в атмосферном воздухе, по увеличению массы образцов, которая увеличивалась за счёт роста оксидной плёнки. В опытах температура была постоянной, а время окисления варьировалось в широких пределах. Результаты данной серии опытов отражены на рисунках 3.6-3.8 и в таблицах 3.3 и 3.4.

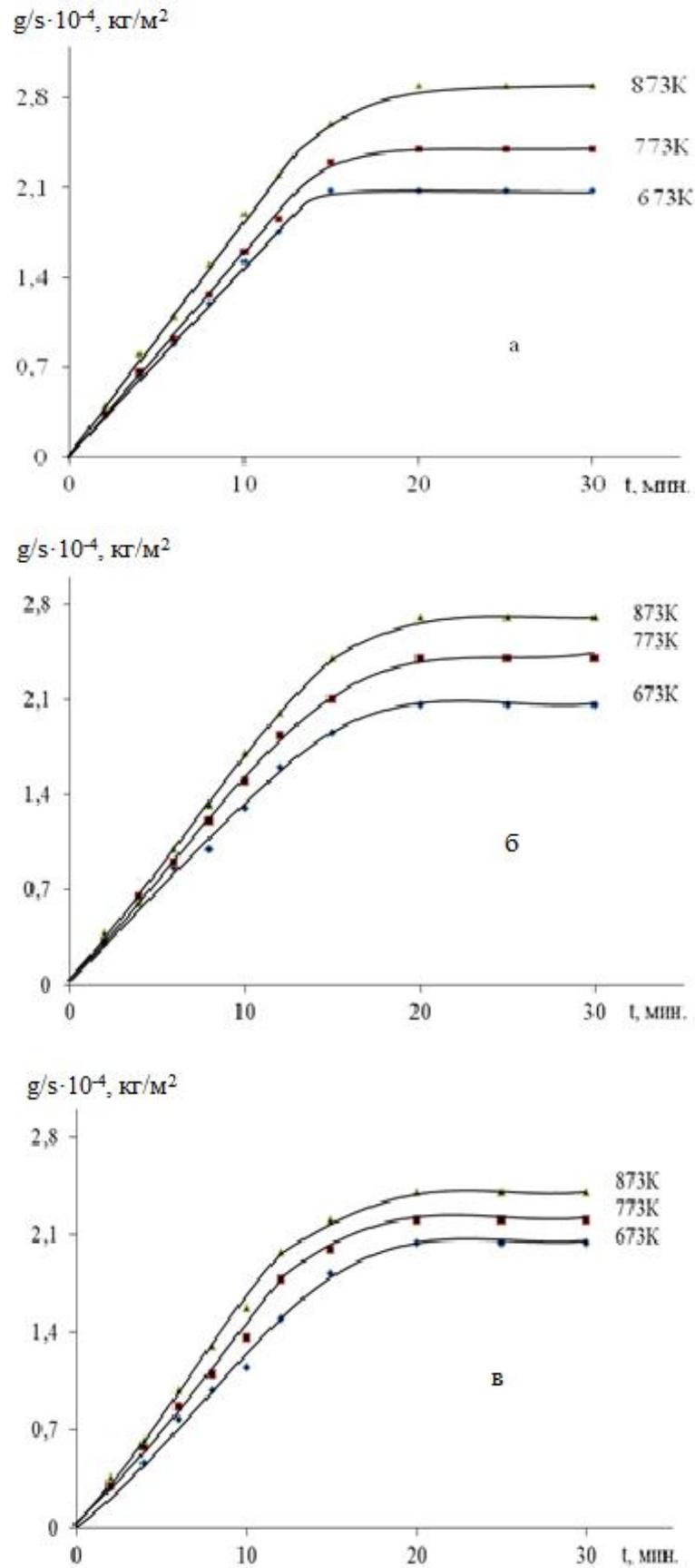


Рисунок 3.6 - Кинетические кривые окисления сплава АМгб (а) с празеодимом, мас%: 0.01 (б); 0.05 (в) в твёрдом состоянии [86].

Как видно из рисунка 3.6а, изучались кинетические процессы окисления исходного сплава в температурном интервале 673, 773 и 873 К. Для определения скорости окисления проводили касательные линии к точкам, расположенным на кривых линиях окисления, кажущаяся энергия активации скорости окисления указанных сплавов была рассчитана согласно тангенса угла наклона зависимости $\lg K$ от обратной температуры. Отмечается, что на начальных стадиях процесса наблюдается резкое увеличение скорости окисления, что, по-видимому, связано с тем, что защитная плёнка на поверхности сплава только начинает своё формирование и ещё не обладает достаточно сильными защитными свойствами. Величины скорости окисления составили: при 673 К - $3.04 \cdot 10^{-4}$, при 773 К - $3.56 \cdot 10^{-4}$ и при 873 К - $4.12 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·сек⁻¹ (таблица 3.3).

На рисунке 3.6б для примера приведены кинетические кривые окисления сплава АМгб, легированного празеодимом (0.01 мас%), из которых видно, что в начале процесса происходит резкое увеличение удельного веса образца, далее процесс окисления значительно замедляется и заканчивается через 15-20 минут от начального отсчёта времени. В следующие 10 минут вес образца остаётся стабильным, что характеризует окончание процесса окисления.

Для сплава АМгб, содержащего легированную добавку празеодима (0.01 мас%), отмечается меньшая окисляемость в сравнении с исходным сплавом АМгб. Как видно из таблицы 3.3, при снижении скорости окисления происходит рост значений кажущейся энергии активации процесса. Величины энергии активации для исходного сплава АМгб и сплава, легированного празеодимом (0,01 мас%) составляют, соответственно, 37,8 и 39,5 кДж/моль. Исходя из полученных результатов можно констатировать, что на окисление легированных сплавов затрачивается большее количество энергии [86].

Как видно из рисунка 3.6, закономерности, полученные для окислённых сплавов АМгб

с различными содержаниями празеодима имеют место во всех вариантах данной серии опытов. Можно констатировать, что сплав с максимальным содер-

жанием легирующей добавки – празеодима (0.5 мас%) наиболее устойчив против окисления по сравнению с нелегированным исходным сплавом [86].

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМгб с празеодимом в твёрдом состоянии [86]

Содержание празеодима в сплаве АМгб, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	3.04	37.8
	773	3.56	
	873	4.12	
0.01	673	2.92	39.5
	773	3.23	
	873	3.86	
0.05	673	2.66	44.6
	773	3.00	
	873	3.45	
0.1	673	2.13	60.7
	773	2.52	
	873	3.11	
0.5	673	1.89	73.4
	773	2.06	
	873	2.76	

Для сплавов АМгб с легирующими добавками празеодима (0.1 и 0.5 мас%) кинетические кривые окисления построены на рисунках 3.7а, б, соответственно, а их математические модели приводятся в таблице 3.4. Непрямолинейный характер кривых и изменение значения n в уравнении $y=x^n$ от 2 до 5 свидетельствует о ги-

перболическом механизме окисления сплавов [86]. По значениям скорости окисления сплавов и величинам кажущейся энергии активации, которые представлены в таблице 3.3, можно констатировать, что в исследованных интервалах температур и содержаниях празеодима отчётливо прослеживается тенденция снижения скорости окисления с ростом кажущейся энергии активации.

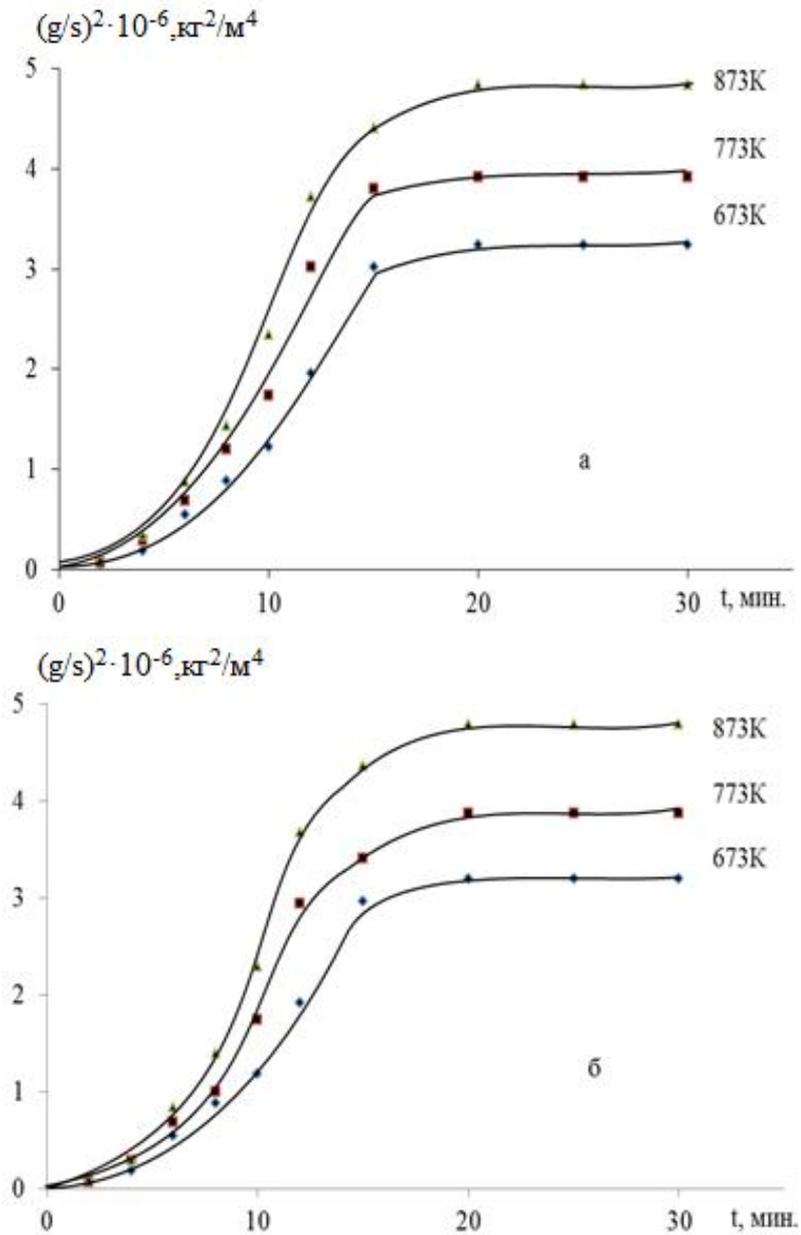


Рисунок 3.7 - Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АМг6 с празеодимом мас. %: 0.1(а); 0.5(б) в твёрдом состоянии [86].

На рисунке 3.8 изображена логарифмическая зависимость $\lg K-1/T$ для сплава АМг6, содержащего 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас% празеодима. Для кривых, построенных на рисунке 3.8 отмечается прямолинейность и можно заключить, что скорость окисления растёт с повышением температуры процесса.

Таблица 3.4 - Математические модели кривых окисления сплава АМг6 с празеодимом в твёрдом состоянии [86]

Содержание празеодима в сплаве АМг6, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии R, %
0.0	673	$y = 1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0091x^2 + 0,1243x$	0.995
	723	$y = 1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,01x^2 + 0,1246x$	0.996
	873	$y = 1E-05x^4 - 0,0007x^3 + 0,0082x^2 + 0,1646x$	0.998
0.1	673	$y = 3E-05x^4 - 0,0024x^3 + 0,0487x^2 - 0,1344x$	0.985
	723	$y = 6E-05x^4 - 0,0037x^3 + 0,0712x^2 - 0,1893x$	0.984
	873	$y = 6E-05x^4 - 0,0043x^3 + 0,0822x^2 - 0,2035x$	0.990
0.5	673	$y = 3E-05x^4 - 0,0023x^3 + 0,0471x^2 - 0,1291x$	0.984
	723	$y = 5E-05x^4 - 0,0032x^3 + 0,063x^2 - 0,1617x$	0.986
	873	$y = 6E-05x^4 - 0,0043x^3 + 0,0835x^2 - 0,2173x$	0.990

Таким образом, в выполненной серии исследований изучены кинетические характеристики и механизмы окисления для твёрдого алюминиево-магниевого сплава АМг6, легированного добавками празеодима различных концентраций. Показано, что процесс окисления подчиняется гиперболическому закону, а легирование изученного сплава добавками празеодима значительно снижает скорости окисления исходного сплава и увеличивает его коррозионностойкость.

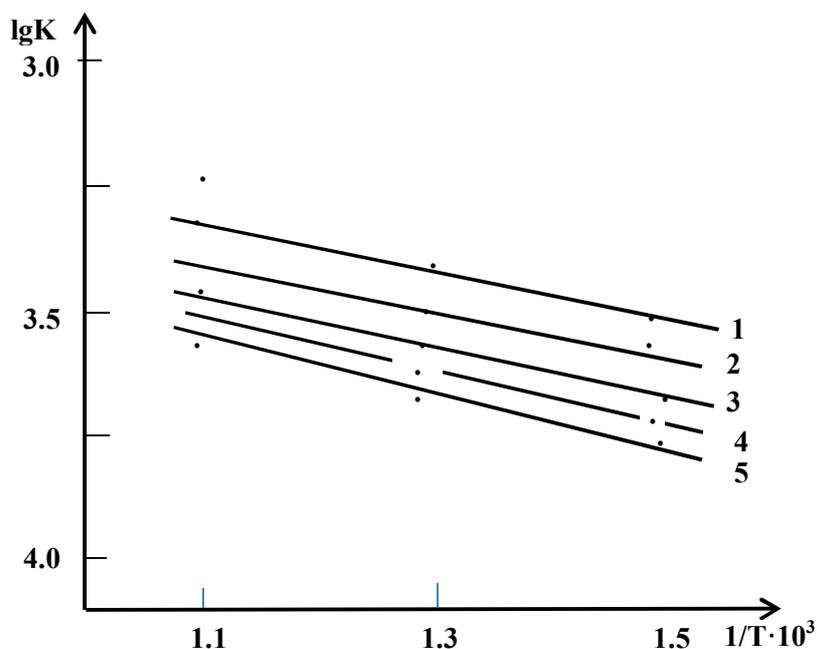


Рисунок 3.8 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АМгб (1) с празеодимом, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) в твёрдом состоянии.

3.4. Влияние неодима на кинетику окисления алюминиевого сплава АМгб, в твёрдом состоянии

Максимальная растворимость магния в алюминии в твёрдом состоянии составляет 17,4% при температуре 451°C, с понижением температуры она падает до 1,4%. Существование области твёрдого раствора указывает на возможность применения к сплавам термической обработки.

Выделяющиеся при старении сплава химические соединения алюминия с магнием незначительно увеличивают прочность сплава. Алюминиево-магниевые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью. Магний повышает прочность и твёрдость сплавов.

При добавлении в сплавы алюминия различных содержаний магния способствуют лучшей плавкости сплавов, такие сплавы можно сплавлять при температурах не более 650°C. Кроме того, указанные сплавы имеют высокую электро- и теплопроводность, вследствие чего их сваривают концентрированными мощными тепловыми источниками. Магний плавится с меньшим потреблением тепла по

сравнению с алюминием, кроме того, в связи с незначительными разницей температур начала и окончания плавления и легкоплавкостью при их сварке возможны прожоги и проплавления. Также их сварке препятствуют оксидные плёнки, образующиеся на поверхностях указанных металлов, а скорость окисления металлов в жидком состоянии является значительной, что отрицательно влияет на качество сварочных швов на металлах. Образующиеся на поверхности сплавов оксидные плёнки алюминия (Al_2O_3) и магния (MgO) характеризуются высокой температурой плавления, низкой электропроводностью и слабой растворимостью в жидком алюминии и магнии, поэтому эти оксидные плёнки в процессе сварки удаляют [87, 88].

В данной серии опытов были изучены кинетические параметры окисления синтезированных твёрдых сплавов на основе алюминиево-магниевых сплавов AlMg6+Mg (6.0 мас.% магния), легированных различными добавками неодима (0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.%) в температурных пределах 673, 773 и 873 К. Для окисления указанных сплавов применяли метод термогравиметрии в атмосфере обычного воздуха. После образования оксидной плёнки образцы сплавов взвешивали и по разнице массы образцов до и после проведения опыта определяли рост оксидной плёнки. В опытах температура была постоянной, а время окисления варьировалось в широких пределах.

Кинетические кривые имеют вид гипербол, что свидетельствует о протекании процесса взаимодействия сплавов и газовых фаз под диффузионным контролем.

По построенным кривым окисления для исследуемых сплавов были вычислены константы истинной скорости окисления (K), которые учитывали время (τ), вес (g) окисляемого сплава, а также поверхность реагирования (S), исходя из чего константу истинной скорости окисления рассчитывали по формуле: $K = \frac{g/S}{\tau}$.

Результаты данной серии опытов отображены на рисунках 3.9-3.11 и в таблицах 3.5 и 3.6.

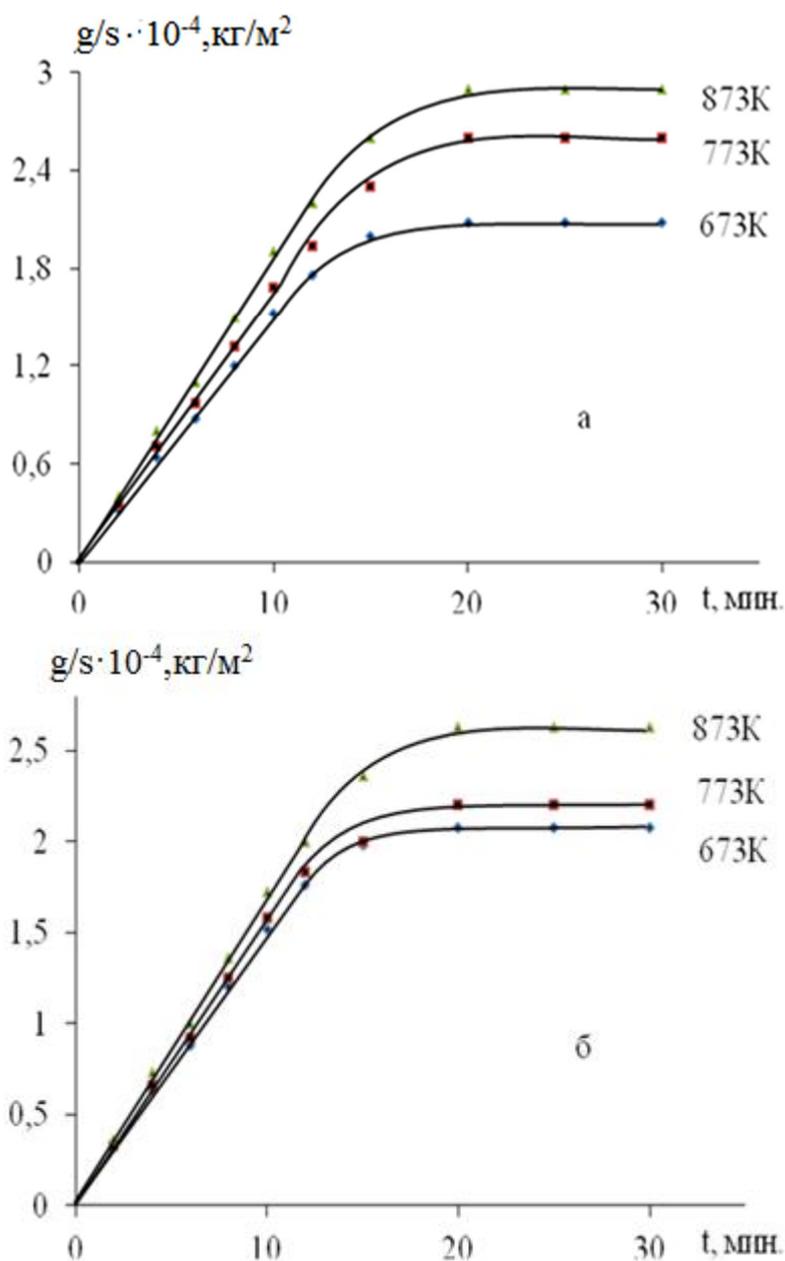


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые окисления сплава АМгб с неодимом, мас%: 0.01 (а); 0.05 (б), в твёрдом состоянии.

Исследование кинетических параметров процесса окисления твёрдого сплава АМгб проводили в температурном интервале 673, 773 и 873 К, добавки легирующего компонента – неодима варьировали в пределах 0.01 и 0.05 мас.%.

Как видно из рисунка 3.9а, на начальных стадиях процесса наблюдается резкое увеличение скорости окисления, что, по-видимому, связано с тем, что защитная плёнка на поверхности сплава только начинает своё формирование и ещё не обла-

дает достаточно сильными защитными свойствами. Однако через 15-25 минут формирование плёнки стабилизируется и через 30-35 минут формирование защитной плёнки полностью завершается. После окончания опыта были определены максимальные привесы сплавов, которые составили: при температуре 673 К - 2.25 кг/м²; при 773 К - 2.95 кг/м² и при 873 К - 3.00 кг/м². В зависимости от содержания неодима в сплавах, значения кажущейся энергии активации процесса находились в пределах от 37.8 до 81.4 кДж/моль (таблица 3.5).

В данной серии опытов определено, что скорость окисления указанного сплава растёт с увеличением температуры процесса, а для сплавов с более высокими содержаниями легирующей добавки – неодима (0,1 мас.%) процесс формирования защитной плёнки более растянут по времени, чем для нелегированного сплава или легированного меньшими количествами неодима. Найденная закономерность объясняется образованием на поверхности изучаемых сплавов защитной плёнки, в составе которой находятся оксиды более сложных составов, что значительно увеличивает коррозионностойкость этих сплавов.

Неодим, как легирующая добавка к сплаву АМгб, снижает истинную скорость окисления и увеличивает значения кажущейся энергии активации, таким образом, минимальные значения энергии активации отмечены для сплава с 0,01 мас.% неодима – 40,1 кДж/моль, а максимальные – для сплава с содержанием неодима 0,5 мас.% - 81,4 кДж/моль (таблица 3.5, рисунок 3.10).

При окислении сплава АМгб, легированного 0.5 мас.% неодима, отмечается, что незначительные добавки легирующего компонента неодима снижают значения истинной скорости окисления. Как видно из таблицы 3.6, при легировании сплава неодимом (0,01 мас.%) истинная скорость окисления составляет в зависимости от температуры (температура от 673 до 873 К) от $3,00 \cdot 10^{-4}$ до $3,66 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно. При легировании сплава неодимом (0,5 мас.%) истинная скорость окисления заметно снижается, составляя, соответственно, при температурах от 673 до 873 К величины от $1,94 \cdot 10^{-4}$ до $2,51 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, то есть добавки неодима способствуют повышению коррозионностойкости исследуемого сплава.

Таблица 3.5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АМг6 с неодимом, в твёрдом состоянии

Содержание неодима в сплаве АМг6, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	3.04	37.8
	773	3.56	
	873	4.12	
0.01	673	3.00	40.1
	773	3.45	
	873	3.66	
0.05	673	2.96	48.7
	773	3.20	
	873	3.15	
0.1	673	2.33	68.3
	773	2.72	
	873	2.87	
0.5	673	1.94	81.4
	773	2.46	
	873	2.51	

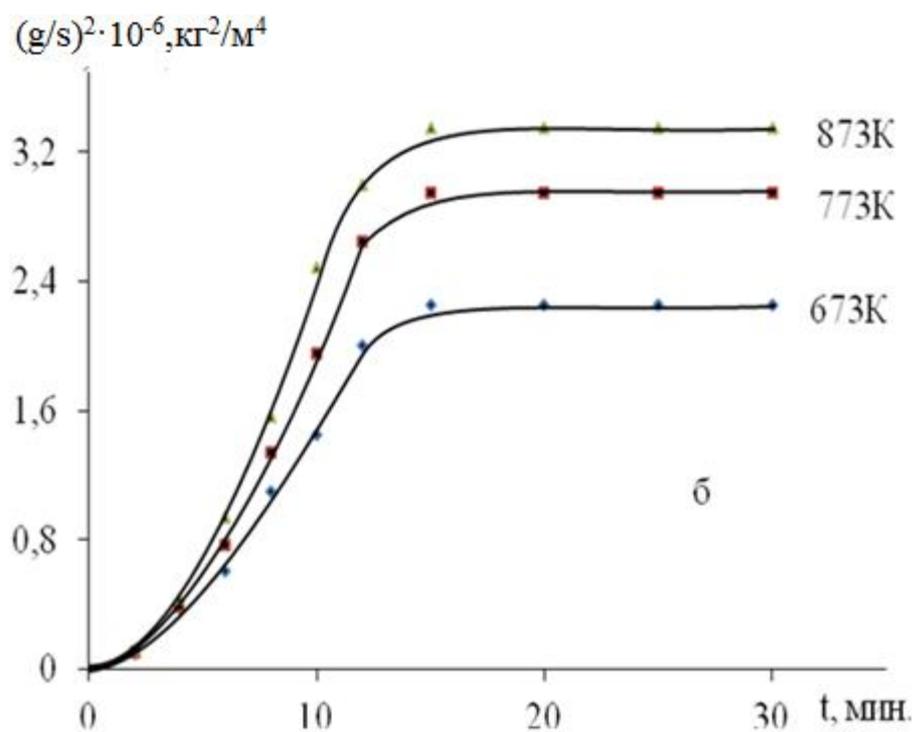
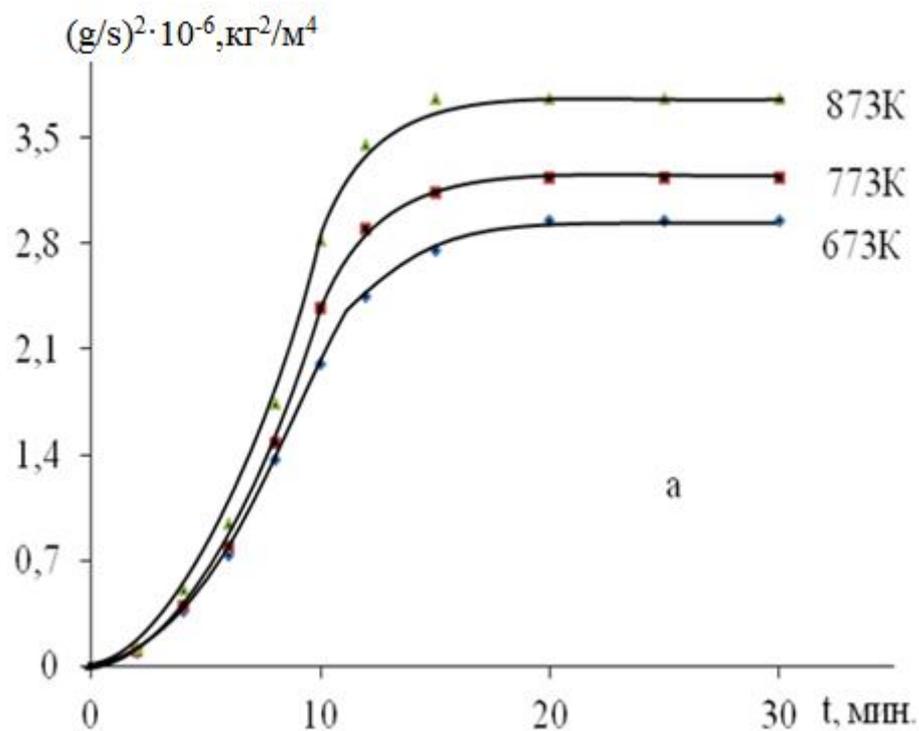


Рисунок 3.10 - Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АМг6 с неодимом, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б), в твёрдом состоянии.

На рисунке 3.11 для алюминиевого сплава АМг6, легированного добавками неодима, приводятся изохронны окисления, полученные при 873 К и выдержке 20 минут, которые также подтверждают тенденцию, согласно которой при увеличе-

нии содержания в сплаве легирующих добавок неодима скорость окисления сплава снижается. На всех приведённых кривых отчётливо проявляется минимум скорости окисления для сплава, содержащего 0.5 мас.% Nd. Отчётливо прослеживается тенденция увеличения кажущейся энергии активации с ростом содержания неодима в исследуемом сплаве.

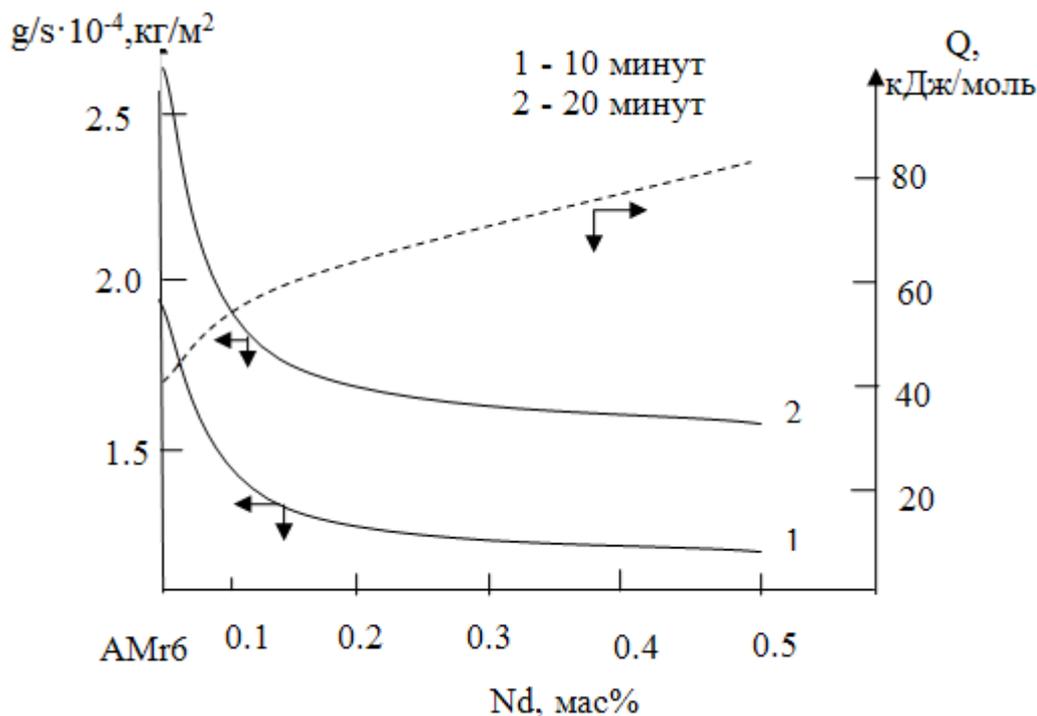


Рисунок 3.11 - Изохроны окисления сплава АМг6 с неодимом при 873К, в твёрдом состоянии.

Для сплавов АМг6 с легирующими добавками неодима (0.1 и 0.5 мас%) по кривым окисления, построенным на рисунках 3.10а, б, разработаны их математические модели (таблица 3.6). Непрямолинейный характер кривых и изменение значения n в уравнении $y=x^n$ от 2 до 5 свидетельствует о гиперболическом механизме окисления сплавов.

Таким образом, по результатам данной серии опытов окисления алюминиево-магниевого сплава АМг6 с легирующими добавками неодима можно констатировать, что добавки неодима существенно улучшают указанный сплав по всем исследованным показателям.

Таблица 3.6 - Математические модели кривых окисления сплава с неодимом, в твёрдом состоянии.

Содержание неодима в сплаве АМг6, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент корреляции R, %
0.0	673	$y=1E-05x^4-0,0008x^3+ 0,0091x^2 + 0,1243x$	0.995
	723	$y=1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,01x^2 + 0,1246x$	0.996
	873	$y=1E-05x^4-0,0007x^3+ 0,0082x^2 + 0,1646x$	0.998
0.1	673	$y=4E-05x^4-0,0026x^3+ 0,0446x^2 - 0,0427x$	0.993
	723	$y=5E-05x^4- 0,0033x^3 + 0,0565x^2 - 0,073x$	0.986
	873	$y=7E-05x^4- 0,004x^3 + 0,0682x^2 - 0,0897x$	0.985
0.5	673	$y=3E-05x^4- 0,002x^3 + 0,0345x^2 - 0,0254x$	0.991
	723	$y=5E-05x^4-0,0029x^3+ 0,0509x^2 - 0,0671x$	0.990
	873	$y=5E-05x^4-0,0034x^3+ 0,0573x^2 - 0,0615x$	0.988

3.5. Обсуждение результатов

Редкоземельные металлы имеют значительную массу, плотность, сравнимую с плотностью стали и высокие температуры кипения, однако при модифицировании металла не весь введённый модификатор усваивается в полном объёме. Интересно также отметить, что сравнительно легкоплавкие РЗМ характеризуются высокими температурами кипения, то есть являются трудно испаряемыми.

Необходимо отметить, что редкоземельные металлы являются переходной группой химических элементов, и на их физические свойства оказывает влияние их электронное строение. При изучении свойств РЗМ методом ИК-спектроскопии показано, что электроны в электронных оболочках РЗМ находятся в *s*-, *p*-, *d*-гибридных состояниях, что подтверждает их переходное состояние. Для РЗМ характерны такие физико-химические свойства, как высокая прочность, высокое электросопротивление и тугоплавкость, так как, согласно [89], в межатомных хи-

мических связях задействованы не только s-электроны внешних оболочек, но и электроны, находящиеся на внутренних уровнях.

Авторы [90] считают, что физико-химические свойства РЗМ в основном характеризуются в основном расположением электронов на внешних оболочках атомов, эти электроны определяют валентность РЗМ, а также способности указанных элементов участвовать в химических реакциях с другими элементами. Химические свойства РЗМ являются особенными, потому что электроны этих элементов, которые находятся на 4f-уровнях, закрыты от внешних воздействий внешними слоями электронов, и не оказывают значительных влияний на химические активности РЗМ. Одним их характерных свойств РЗМ является электроотрицательность, проявление которой зависит от расположения химических элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

Таким образом, процессы окисления алюминиево-магниевого сплава АМг6 с различными добавками церия, празеодима и неодима, имеют свои особенности.

Все изученные сплавы с добавками указанных легирующих РЗМ имеют общую тенденция к росту скорости окисления с увеличением температуры процесса, то есть добавки церия, празеодима и неодима, судя по величине энергии активации, увеличивают устойчивость исходного сплава АМг6 к окислению; величины привеса оксидной плёнки сплава АМг6 с редкоземельными металлами близки между собой и составляют 1.6-2.8 кг/м², а величины кажущихся энергий активации процессов окисления сплавов АМг6 с легирующими добавками РЗМ от 0.01 до 0.05 мас.% имеют тенденцию к снижению в ряду от церия к празеодиму. Для сплавов, легированных РЗМ с содержаниями от 0,1 до 0.5 мас.% РЗМ, значения энергии активации от церия к неодиму увеличиваются (таблица 3.7). Механизм окисления сплава АМг6 с церием, празеодимом и неодимом подчиняется гиперболическому закону.

Таблица 3.7 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АМг6 с Ce, Pr, Nd, в твёрдом состоянии

Содержание, РЗМ, мас%	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
Система					
АМг6+Ce	37.8	41.7	47.4	59.7	68.2
АМг6+Pr	37.8	39.5	44.6	60.7	73.4
АМг6+Nd	37.8	40.1	48.7	68.3	81.4

Таким образом, на основании проведённых исследований можно сделать вывод, что легирование алюминиево-магниевого сплава АМг6 различными содержаниями РЗМ (церием, празеодимом и неодимом) значительно улучшает свойства исходного сплава и его теплофизические и коррозионностойкие характеристики.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали цилиндрические стержни диаметром 8-10 и длиной 100-140 мм, боковую часть которых изолировали, а торцевую часть подвергали шлифовке и полировке тонкой наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой, спиртом и после сушки в эксикаторе использовали в качестве рабочего электрода.

Исследования проводили с использованием приборов: потенциостат ПИ-50-1.1, самописец ЛКД-4-002. В качестве электролита использовали NaCl «ч.д.а.» ГОСТ 4233-77. Поляризационные кривые для исследуемых сплавов снимались при скорости развёртки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, а для сравнения – хлорсеребряный.

Для электрохимических испытаний выбранного алюминиево-магниевого сплава АМг6 с легирующими добавками Ce, Pr и Nd различных содержаний использовали потенциодинамический метод.

В результате испытаний для исходного сплава были получены поляризационные кривые в среде электролита хлорида натрия (рисунок 4.1). Кривая I характеризует питтингообразование, когда в процессе опыта исследуемые образцы сплавов потенциодинамически поляризуют в положительном направлении, а исходной точкой служил начальный потенциал, отмечающийся при помещении в электролит образца сплава. При резком увеличении тока опыт считался оконченным, так как происходило питтингообразование. Кривая II характеризует следующий этап поляризации образцов, когда образцы поляризуются в обратном направлении до начальных значений потенциалов, в результате происходит почелачивание поверхностей сплавов. Кривая III характеризует поляризацию образцов в катодной области после снятия с них оксидных плёнок, кривая IV – поляризация образцов в положительном направлении и окончание эксперимента.

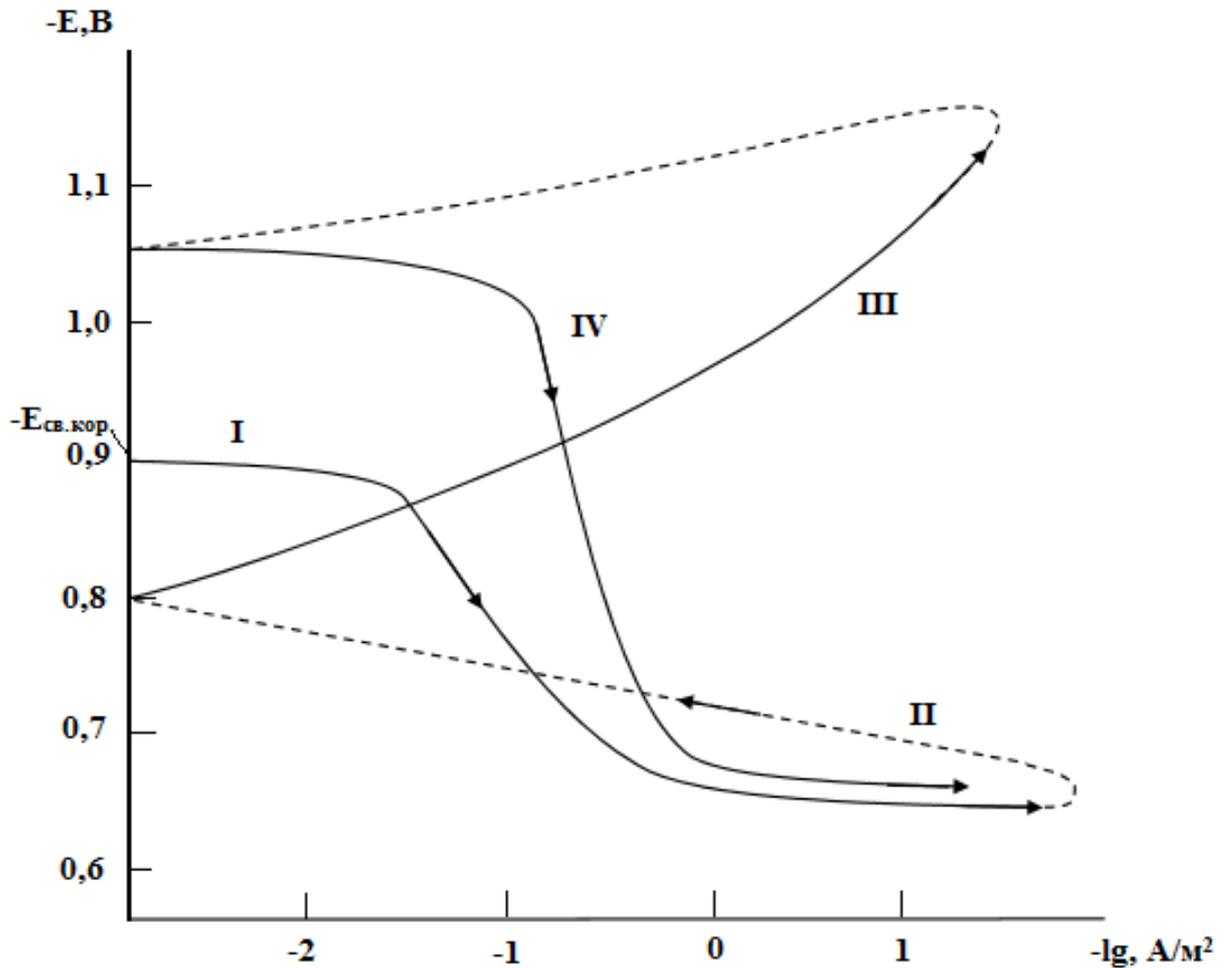


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АМг6 в среде 3% электролита NaCl.

На полученных потениодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии $E_{кор.}$ и ток коррозии $i_{кор.}$, потенциалы питтингообразования $E_{по.}$ и репассивации $E_{реп.}$. Потенциалы репассивации графически определяли по [92] – ими являлись первые из пиков на обратном ходе анодных кривых. Ток коррозии $i_{кор.}$, рассчитывали по катодным кривым, учитывая значение тафелевской константы ($b_k=0.12$ В). Скорость коррозии определяли по формуле согласно формуле [93]:

$$K=i_{кор.} \cdot k,$$

где: $k=0.335 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ для алюминия,

$i_{кор.}$ - ток коррозии.

Гравиметрический метод определения скорости коррозии сплавов.

Коррозионные испытания исследуемых образцов сплавов проводили согласно методики, описанной в ГОСТ 9.017-74. Были подготовлены образцы, имеющие одинаковые формы и размеры, поверхности образцов предварительно подготавливались также одинаково. Поверхности образцов при температуре 50°C обрабатывали ацетоном для обезжиривания поверхностей, затем в течение 1-2 минут - 10% раствором NaOH. Затем избыток NaOH смывали проточной водой и образцы обрабатывали 30% азотной кислотой, затем промывали последовательно горячей (70-90°C) проточной и дистиллированной водой, затем высушивали.

Коррозионную стойкость исследуемых сплавов определяли взвешиванием образцов на аналитических весах (погрешность весов ≤ 0.0001 г), продукты коррозии предварительно удаляли. Продукты коррозии удаляли, нагревая образцы до температуры 95°C в растворе: 945 мл дистиллированной воды + 20 г хромового ангидрида + 35 мл 85% фосфорной кислоты, выдерживая в нём образцы в течение 10-30 минут. Затем образцы сплавов промывали последовательно в проточной и дистиллированной воде, подсушивали 5 минут при 100-105°C в сушильном шкафу, затем выдерживали 1 сутки в эксикаторе и взвешивали.

Далее для образцов рассчитывали потери при коррозии (г/м^2) по следующей формуле:

$$\Delta m = m_0 - m / S,$$

где: m_0 – масса образца до испытания, г;

m – масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S - поверхность образца до испытания, м^2 .

Скорость коррозии (K) в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ вычисляли по формуле:

$$K = \Delta m / t \cdot S,$$

где: t – продолжительность испытаний, час.

Характер коррозии определялся визуально.

4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АМгб с церием

Электрохимические характеристики алюминиево-магниевого сплава, легированного различными содержаниями РЗМ изучены недостаточно, о чём свидетельствует незначительное количество литературных источников, посвящённых данной теме. Авторы [4, 97] считают, что в реакциях взаимодействия $Al+PЗМ$ образуются интерметаллические соединения, в частности, соединения состава RAI_4 (где R – редкоземельный металл).

Выбор материала для той или иной детали конструкции основан на экономической целесообразности его применения. Стоимость технического материала связана с затратами на его производство и уровнем запасов его в промышленном и государственном резервах, с содержанием в земной коре минералов, необходимых для его производства. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективным элементом для использования в технике является алюминий [3, 4]. Это совпадает с общемировой тенденцией развития машиностроения.

Алюминий и его сплавы, как конструкционный материал используют в самых различных областях техники [3, 4]. Сплавы алюминия в определённом состоянии и в жёстких условиях эксплуатации могут подвергаться опасным видам коррозионных разрушений. Особый интерес представляет коррозия алюминия в растворах, близких к нейтральным ($6 < pH < 8$). К ней относятся коррозия в природных средах, как морская, озёрная или речная вода, питьевая вода и атмосферные осадки. В этих условиях при обычных температурах скорость ионов H^+ или молекул H_2O с выделением водорода пренебрежимо мала [4, 5].

В нашем исследовании электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМгб с легирующей добавкой церия изучались согласно ГОСТ 9.017-74, в растворах NaCl различных концентраций по методическим рекомендациям [94- 96].

Как известно, легирование алюминиевых сплавов церием приводит к увеличению электропроводности и теплопроводности, улучшению способности сплава

к прокатке в горячем состоянии. В связи с этим рассматривалось изучение влияния церия на коррозионное поведение алюминиевого сплава АМгб. Содержание церия в сплаве АМгб составляло 0.01, 0.05, 0.1; 0.5 мас.% [94-96]. Полученные результаты отображены в таблицах 4.1-4.3 и на рисунке 4.2.

Различные электрохимические характеристики свидетельствуют о склонности сплавов или металлов к коррозии. Свойства сплавов и металлов в коррозионных средах определяет такой показатель, как потенциал свободной коррозии, а также его временные зависимости. Известно, что значительные смещения потенциалов коррозии в области более положительных значений свидетельствуют о снижении скоростей анодных реакций за счёт пассиваций. Исходя из этого, можно заранее знать, какая система в естественных условиях эксплуатации окажется более коррозионностойкой.

В данной серии опытов изучено изменение потенциалов свободной коррозии сплавов АМгб, легированных различным содержанием церия (рисунок 4.2). В качестве эталона использовали исходный сплав АМгб. Как видно из рисунка 4.2, резкий сдвиг потенциалов в область более положительных значений происходит в первые минуты взаимодействия электролита со сплавом.

При погружении сплава в электролит NaCl происходит образование на его поверхности защитной оксидной плёнки, о чём свидетельствует изменение значений потенциалов свободной коррозии ($E_{св.кор.}$). Для исходного эталонного сплава стабилизация $E_{св.кор.}$ происходит в течение одного часа, а для сплавов с легирующими добавками церия стабилизация наступает спустя 40-50 минут, то есть можно констатировать, что процесс образования защитной оксидной плёнки на поверхности легированных церием сплавов по сравнению с исходным сплавом ускоряется. Наиболее положительное значение потенциала (-0.580 В) характерно для сплава АМгб, легированного 0.5 мас% церия, в среде электролита 0.03 % NaCl. Данная зависимость отмечается во всех исследованных средах электролита NaCl (3.0; 0.3 и 0.03 мас%).

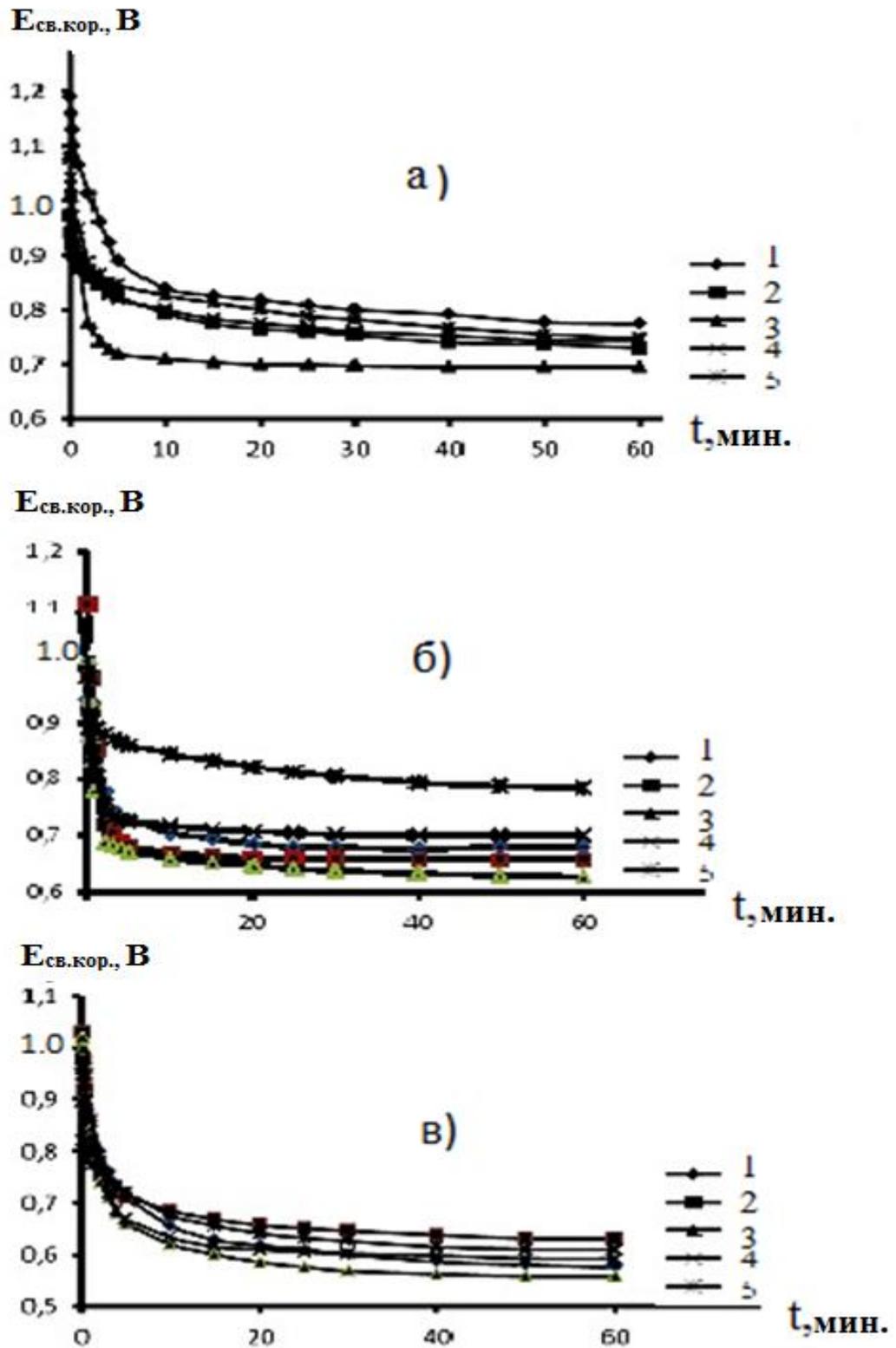


Рисунок 4.2 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{корр.}$, В) во времени сплава АМг6 (1), содержащего церий, мас%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) 0.5 (5). Электролит - раствор NaCl, мас%: а - 3.0; б - 0.3; в - 0.03 мас% [94-96].

Таблица 4.1 - Потенциал (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава АМгб с церием в среде электролита NaCl [94- 96]

Содержание церия, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
-	1.040	1.104	1.124
0.01	0.920	1.065	1.098
0.05	0.880	1.035	1.025
0.10	0.960	1.052	1.075
0.50	1.000	1.062	1.088

Прежде чем анализировать полученные данные, необходимо отметить, что присутствие церия в сплаве незначительно измельчает зерна алюминия. Церий, аналогично магнию, подавляет вредное влияние железа, присутствующего в сплаве в виде примеси. Как видно, отмечается общая тенденция смещения потенциалов свободной коррозии в более положительные области, то есть для исходного сплава $-E_{\text{корр.}}$ в средах электролита с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0 мас% равна 1,040; 1,104 и 1,124 В, соответственно. Из данной зависимости исключение составляет сплав, легированный добавкой церия (0,05 мас%), его значения $-E_{\text{корр.}}$ составляют в указанных средах электролита, соответственно, 0,880; 1,035 и 1,025 В, что несколько ниже по сравнению с другими величинами.

Дальнейшее увеличение в исходном сплаве содержания легирующей добавки – церия снижает величину потенциала коррозии, то есть коррозионная стойкость изученных сплавов снижается с увеличением концентрации электролита и, соответственно, с возрастанием агрессивности коррозионной среды, что видно из поляризационных анодных кривых рисунка 4.3.

Также в нашем исследовании изучены зависимости изменения скорости коррозии и потенциала питтингообразования ($-E_{\text{п.о}}$, В) сплава АМгб легирующими добавками церия (содержание церия варьировали в пределах от 0,01 до 0,5 мас%) в среде электролита NaCl различных концентраций (от 0,03 до 3,0 мас%) (таблицы 4.2 и 4.3).

Как видно из таблицы 4.2, для сплава с содержанием легирующей добавки – церия (0,05 мас%) в среде электролита 0,03 мас% NaCl отмечена минимальная скорость коррозии ($0.013 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$), что является исключением из общего ряда зависимости, когда при увеличении содержания церия $i_{\text{кор}}$ также увеличивается и, следовательно, коррозионностойкость сплавов снижается. Данную тенденцию можно объяснить тем, что на микроструктуру исходного сплава АМг6 добавки церия оказывают модифицирующее действие.

Для исследуемых сплавов АМг6 с легирующими добавками церия также определены потенциалы питтингообразования ($-E_{\text{п.о}}$, В) в средах с различной концентраций NaCl. В данной серии опытов выявлена обратная зависимость потенциалов питтингообразования от содержания церия в сплавах: с увеличением в сплаве содержания легирующей добавки потенциалы питтингообразования снижаются. Минимальное значение потенциала питтингообразования (0,316 В) отмечено для сплава с содержанием церия 0,05 мас% в среде электролита с концентрацией 0,03 мас.% NaCl, а максимальные – 0,600 В - для сплавов с содержанием церия 0,01 и 0,5 мас.% в среде электролита с концентрацией 3,0 мас.% NaCl.

Таблица 4.2 – Расчёт скоростей коррозии для сплава АМг6 с различным содержанием церия в среде электролита NaCl [94- 96]

Содержание церия, мас%	Концентрация NaCl, мас%					
	0.03		0.3		3.0	
	$i_{\text{кор}},$ $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$	$k\cdot 10^{-3},$ $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$	$i_{\text{кор}},$ $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$	$k\cdot 10^{-3},$ $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$	$i_{\text{кор}},$ $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$	$k\cdot 10^{-3},$ $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$
-	0.017	5,69	0.026	8.71	0.038	12.73
0.01	0.016	5.36	0.024	8.04	0.036	12.06
0.05	0.013	4.36	0.022	7.37	0.029	9.71
0.10	0.020	6.70	0.025	8.38	0.031	10.38
0.50	0.031	10.38	0.028	9.38	0.037	12.39

Таблица 4.3 - Потенциал питтингообразования ($-E_{п.о}$, В) сплава АМг6 с церием при различных концентрациях NaCl [94-96]

Содержание церия, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0,03	0,3	3,0
-	0.352	0.450	0.630
0.01	0.322	0.434	0.600
0.05	0.316	0.424	0.580
0.10	0.332	0.448	0.590
0.50	0.340	0.490	0.600

Для сплава АМг6, легированного добавками церия, построены анодные ветви поляризационных кривых в среде электролита хлорида натрия (с концентрацией 3,0%) (рисунок 4.3).

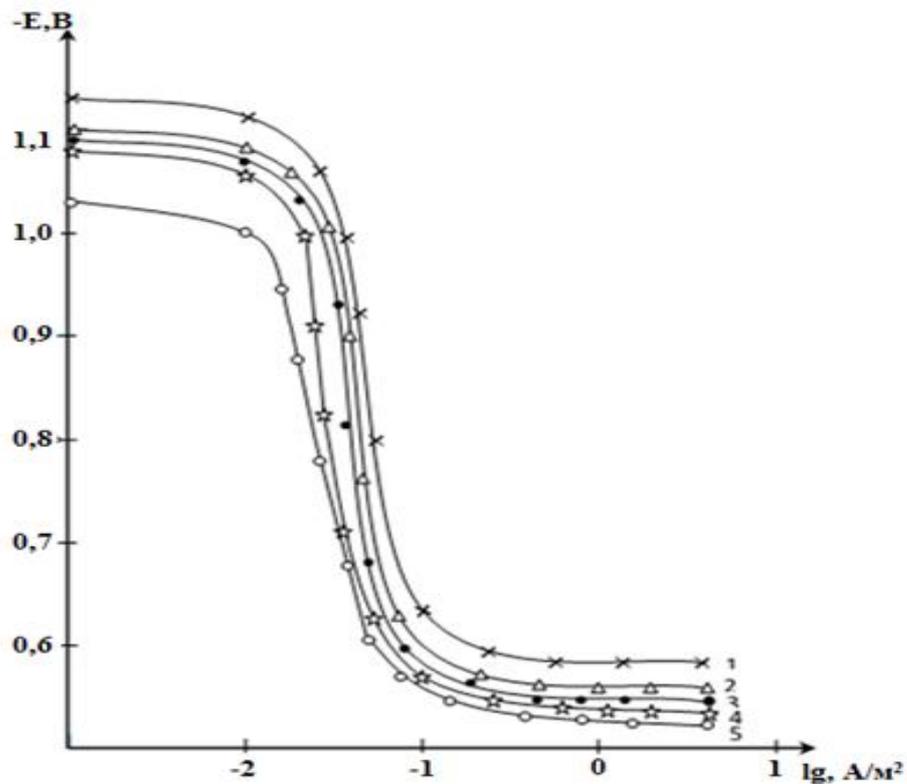


Рисунок 4.3 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава АМг6 (1), содержащего церий, мас%: 0,01 - (2); 0,1 - (3); 0,5 - (4); 1,0 - (5) в среде электролита 3,0% NaCl.

Как видно из рисунка 4.3, при введении в сплав легирующих добавок церия на анодных кривых значения токов коррозии снижаются, а потенциалы коррозии увеличиваются.

Таким образом, по данной серии опытов можно заключить, что при снижении концентрации электролита изученные образцы сплавов, легированные различными содержаниями церия, становятся более стойкими против коррозии, то есть за счёт ослабления влияния хлорид-ионов электролита изученные сплавы становятся более пассивными.

4.3. Влияние празеодима на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АМг6 [98, 99]

Для нужд промышленности необходимо постоянно совершенствовать технологии производства различных металлов, сплавов, а также повышать качество исходных материалов. Одним из самых применяемых в производстве металлов является алюминий ввиду его особенных физико-химических свойств, а также различные сплавы на его основе.

Среди алюминиевых сплавов лёгкие алюминиево-магниевые сплавы отличаются целым рядом уникальных свойств. С целью создания новых улучшенных сплавов на основе сплавов Al+Mg нами проведены исследования по изучению электрохимических и коррозионных свойств исходного сплава АМг6, легированного добавками празеодима различных содержаний. В литературе и в сети Интернета нами не обнаружены подобные сведения.

Содержание празеодима в сплаве АМг6 составляло 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 масс%. Для сплава АМг6 с празеодимом были изучены потенциалы свободной коррозии и их зависимости от времени выдержки в агрессивной среде электролита NaCl с концентрациями от 0,3 и 3,0 мас% (таблица 4.4).

Как видно из таблицы 4.4, содержание празеодима в сплавах варьировали в пределах от 0,01 до 0,5 мас%, концентрация электролита составляла 0,3 и 3,0 мас%, а время выдержки сплава в электролите составляло от 0,15 до 60 минут. В качестве эталона использовали исходный сплав АМг6.

Таблица 4.4 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) сплава АМг6 от содержания празеодима в среде электролита 3% (числитель) и 0.3% (знаменатель) NaCl [98, 99]

Время, мин.	Содержание празеодима, мас%				
	-	0.01	0.05	0.10	0.50
1	2	3	4	5	6
0	1,190	0,880	0,820	0,850	0,810
	1,080	0,800	0,780	0,836	0,810
0,15	1,180	0,860	0,800	0,810	0,790
	1,050	0,780	0,740	0,820	0,790
0,30	1,172	0,840	0,790	0,800	0,780
	1,022	0,775	0,710	0,815	0,776
0,45	1,160	0,833	0,784	0,790	0,772
	1,000	0,762	0,690	0,790	0,762
1	1,144	0,815	0,777	0,782	0,760
	0,970	0,750	0,677	0,777	0,750
2	1,080	0,800	0,758	0,775	0,750
	0,940	0,744	0,654	0,760	0,742
3	1,042	0,786	0,740	0,768	0,744
	0,900	0,737	0,648	0,750	0,730
4	1,004	0,770	0,733	0,760	0,736
	0,882	0,722	0,636	0,725	0,722
5	0,973	0,755	0,724	0,753	0,730
	0,840	0,715	0,630	0,715	0,710
10	0,829	0,740	0,700	0,745	0,726
	0,800	0,700	0,622	0,710	0,700

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
15	0,806	0,736	0,680	0,740	0,720
	0,785	0,684	0,618	0,705	0,690
20	0,795	0,732	0,676	0,736	0,715
	0,766	0,675	0,615	0,700	0,680
30	0,790	0,728	0,668	0,730	0,710
	0,750	0,666	0,610	0,695	0,670
40	0,786	0,725	0,666	0,720	0,706
	0,745	0,650	0,605	0,690	0,665
50	0,780	0,722	0,660	0,720	0,704
	0,742	0,645	0,600	0,680	0,660
60	0,780	0,722	0,660	0,720	0,700
	0,740	0,644	0,600	0,680	0,660

Как видно из данных таблицы 4.4, минимальные величины потенциала свободной коррозии отмечаются у эталонного сплава и составляют 1,190 и 1,080 В, соответственно в средах 3,0 и 0,3% электролита. Как видно, на начальном этапе выдержки сплавов в средах электролита происходит сдвиги потенциалов свободной коррозии в более положительные области значений, не зависимо от концентрации электролитов и времени выдержки образцов в электролитах [98, 99]. Также видно, что при легировании сплава добавками празеодима (более 0.1 мас%) происходит сдвиг потенциалов свободной коррозии в области более отрицательных значений. А при выдержке образцов в среде электролита в течение одного часа $E_{\text{св.корр.}}$ стабилизируется, что можно объяснить ростом на поверхности исследуемых сплавов защитных оксидных плёнок.

Выявлено, что для эталонного образца стабилизация $E_{\text{св.корр.}}$, и следовательно образование защитной плёнки происходит в течение 1 часа. Для сплавов, легированных празеодимом различных содержаний, указанный процесс завершается

гораздо быстрее – за 40-50 минут. Наиболее сформированная и устойчивая оксидная плёнка образуется на образцах сплавов с добавками празеодима (0,05 мас% Pr) в среде электролита с концентрацией NaCl – 0,3%, что соответствует наиболее положительному значению потенциала свободной коррозии (-0,660 В). Также отмечается, что данная зависимость характерна для всех исследованных сред электролита [98, 99].

В следующей серии опытов для сплавов, легированных различными содержаниями празеодима были изучены такие электрохимические характеристики, как электрохимические потенциалы – потенциалы коррозии, свободной коррозии, питтингообразования и репассивации, а также скорость коррозии и ток коррозии (таблица 4.5 и рисунок 4.4).

При проведении исследований показано смещение потенциалов коррозии в области более отрицательных значений с увеличением концентрации электролита, и можно констатировать, что с увеличением агрессивности среды (увеличением концентрации электролита) коррозионная стойкость сплавов снижается.

Как видно из таблицы 4.4, исследования проводились в средах электролита с концентрациями от 0,03 до 3,0%, а содержание празеодима в сплаве варьировали от 0,01 до 0,5 мас.%. Эталонном служил исходный не легированный сплав АМГб. Для всех исследованных сред показано повышение коррозионной стойкости сплавов с добавками празеодима до 0.05 мас.%, При увеличении содержания празеодима в сплаве 0.5 мас.% скорость коррозии эталонного сплава повышается незначительно, но значения скорости коррозии ($i_{\text{корр.}}$) в среде электролита с концентрацией 3% ниже (11.01 г/м²·час), чем в эталонном сплаве (12.73 г/м²·час).

Также в легированных празеодимом сплавах отмечается смещение электродных потенциалов в области более положительных значений во всех растворах электролитов (таблица 4.5), а потенциалов коррозии и питтингообразования – в области более отрицательных значений при увеличении агрессивности сред (при увеличении концентрации растворов NaCl).

Таблица 4.5 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМг6 с празеодимом в среде электролита NaCl

Среда NaCl мас. %	Содержание празеодима, мас%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость корро- зии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.}	K·10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² ·ч
0,03	-	0,680	1,040	0,420	0,480	0,017	5,69
	0.01	0,600	0,980	0,420	0,480	0,014	4,69
	0.05	0,580	0,900	0,400	0,450	0,013	4,36
	0.10	0,620	0,950	0,410	0,460	0,015	5,19
	0.50	0,640	0,980	0,430	0,470	0,016	5,34
0,3	-	0,674	1,104	0,450	0,520	0,026	8,71
	0.01	0,644	1,050	0,440	0,640	0,022	7,37
	0.05	0,600	1,020	0,420	0,580	0,020	6,70
	0.10	0,680	1,044	0,450	0,610	0,023	7,71
	0.50	0,660	1,060	0,480	0,620	0,024	8,04
3,0	-	0,780	1,124	0,630	0,680	0,038	12,73
	0.01	0,722	1,076	0,620	0,680	0,032	10,72
	0.05	0,660	1,026	0,560	0,600	0,028	9,38
	0.10	0,720	1,060	0,570	0,620	0,030	10,05
	0.50	0,700	1,070	0,580	0,630	0,033	11,01

Как видно из результатов исследования электрохимических потенциалов – потенциала коррозии, питтингообразования и репассивации, при легировании исходного алюминиево-магниевого сплава добавками празеодима, значения этих потенциалов смещаются в области более положительных значений. Таким образом, по проведённой серии исследований можно заключить, что наиболее коррозионноустойчивыми сплавами являются сплавы в слабых растворах электролитов, что подтверждается сдвигом значений потенциалов питтингообразования

($E_{п.о.}$) в области более положительных значений в зависимости от снижения концентрации электролитов [98, 99].

Авторами [4, 5] показано, что коррозионные процессы в металлах начинают происходить на участках поверхности металлов или сплавов, имеющих структурные или кристаллические несовершенства, которые происходят из-за наличия инородных атомов с диаметрами, отличающихся от диаметров основных атомов сплавов. Кроме того, зёрна твёрдых растворов располагаются на границах взаимодействия кристаллических решёток, имеющих различные ориентации, именно места расположения зёрен твёрдых растворов являются основными точками питтинговой коррозии.

Для алюминиево-магниевого сплава АМг6, легированного различными содержаниями празеодима, изучено анодное поведение в среде 3,0% NaCl и показано расположение потенциодинамических анодных кривых (рисунок 4.4).

Для поляризационных кривых, полученных для сплава с празеодимом в электролите с концентрацией NaCl = 3,0% изучен повторный ход после катодной поляризации поверхностей исследуемых образцов, для более подробного изучения электрохимических характеристик сплавов и влияния на них оксидных защитных плёнок. Показано, что легирование сплава празеодимом способствует сдвигу величин плотности тока и потенциалов питтингообразования в области более положительных значений. Между указанными электрохимическими характеристиками и концентрациями празеодима определена прямая зависимость, то есть при увеличении концентрации празеодима до 0,05 мас% значения указанных электрохимические характеристики исследуемых сплавов также увеличиваются.

Таким образом, по проведённой серии опытов можно отметить, что легирование исходного сплава АМг6 добавками легирующего компонента – празеодима улучшает коррозионные свойства сплавов и их электрохимические характеристики.

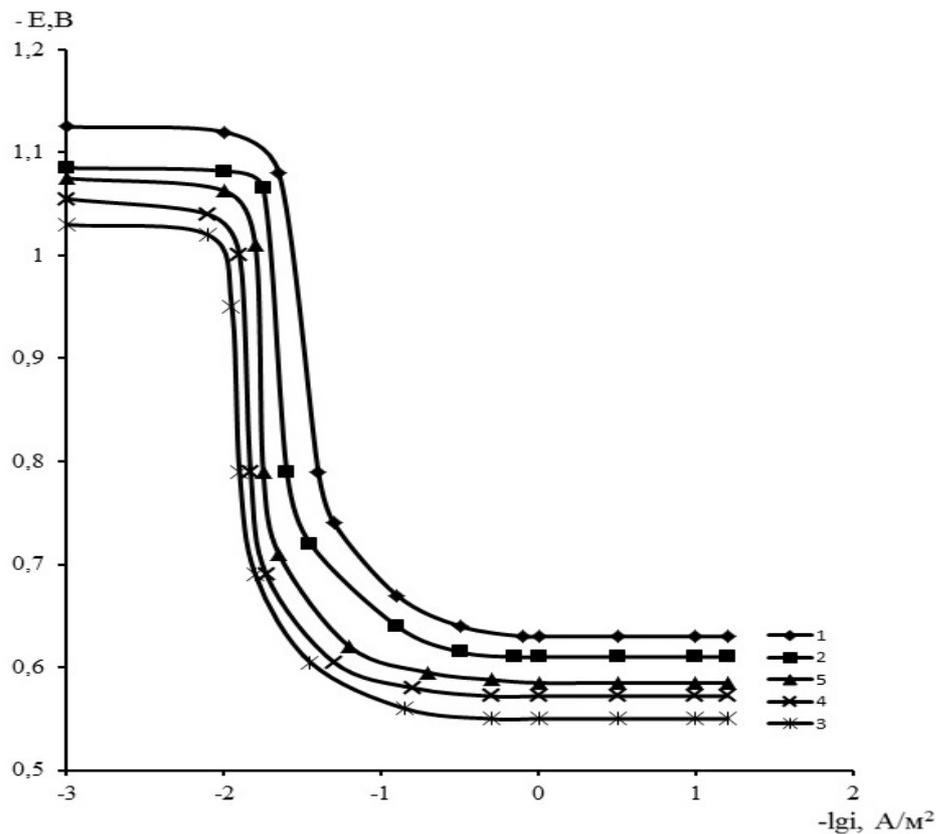


Рисунок 4.4 - Анодные ветви поляризационных (2 мВ/с) кривых сплава АМг6 (1), содержащего празеодим, мас%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) в среде электролита 3% NaCl. E - потенциал (В), i - плотность тока (A/m^2).

4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АМг6 с неодимом [100-102]

В настоящее время новые коррозионностойкие сплавы разрабатываются на основании, как теоретических знаний, так и практических рекомендаций со стороны пользователей этих сплавов в различных отраслях промышленности. Исследователями разработаны различные химические и электрохимические методы, позволяющие раскрыть механизмы коррозии и установить влияние различных добавок к используемым в производственном секторе экономики различным сплавам, с целью снижения и предотвращения в них коррозионных процессов.

Исследования коррозионных свойств алюминия и сплавов на его основе являются актуальными в связи с использованием алюминия в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, строительстве. В частности, необходимо

получить как можно больше информации о коррозионных свойствах алюминия в условиях атмосферного воздуха.

В настоящее время алюминий и его сплавы стали широко использоваться в строительстве и архитектурных оформлениях зданий. Поэтому выбор алюминия основан на его физико-механических свойствах. Здесь необходимо изучение коррозионных свойств, как чистого алюминия, так и его сплавов, так как коррозионные свойства являются определяющими для металлов, от них зависят возрастные, декоративные и эксплуатационные характеристики зданий. При строительстве зданий необходима предварительная тщательная проверка основных материалов и защитных покрытий на коррозионноустойчивость. Известно, что алюминиево-магниевые сплавы подвержены коррозионному растрескиванию при воздействии на них электрохимических факторов.

В связи с изложенным, нами проведены исследования электрохимических свойств сплава АМг6, легированного различными содержаниями неодима, с целью улучшения его коррозионностойкости.

Для исходного алюминиево-магниевого сплава с различным содержанием неодима (от 0,01 до 0,5 мас%) проведена серия опытов по исследованию изменения потенциала свободной коррозии в растворах электролита NaCl с различными концентрациями (от 0,03 до 3,0% NaCl). По результатам серии опытов построены графики зависимости исследованных сплавов с различными содержаниями неодима от времени выдержки в агрессивных средах электролитов различных концентраций (рисунок 4.5).

Как видно, при погружении исследуемого сплава в электролит происходит ярко выраженный резкий сдвиг потенциалов коррозии в более положительные области значений. Для эталонного образца – не легированного исходного сплава стабилизация значений потенциала свободной коррозии происходит в течение 40-50 минут в 3% растворе NaCl, для легированных образцов данный процесс протекает намного быстрее и заканчивается через 20-40 минут, то есть можно констатировать, что для легированных неодимом сплавов образование защитных оксид-

ных плёнок протекает намного быстрее по сравнению с эталонным образцом – исходным сплавом АМгб.

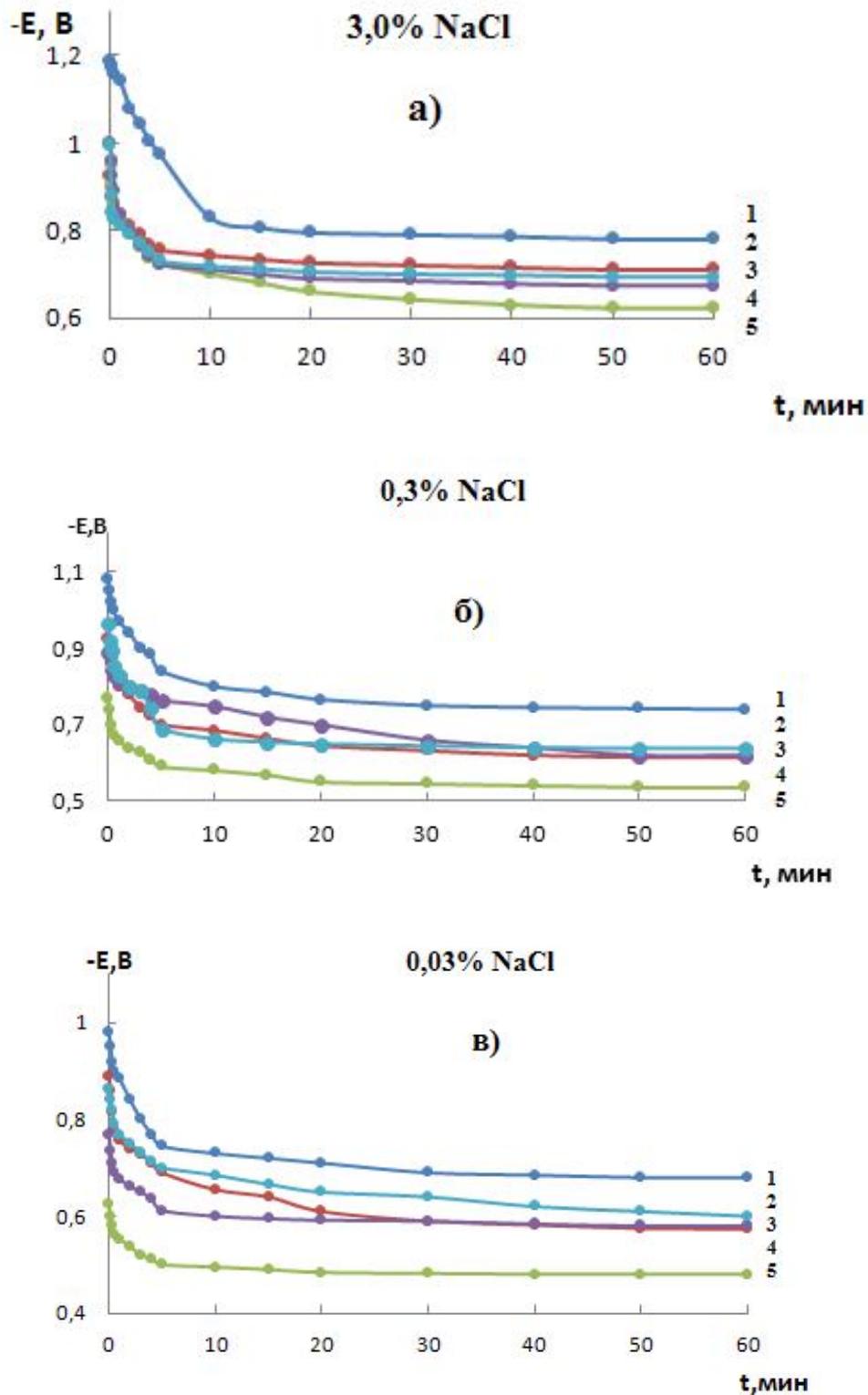


Рисунок 4.5 - Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$) во времени сплава АМгб (1), содержащего неодим (2-5). Электролит - раствор NaCl, мас%: 3.0; 0.3; 0.03. Содержание Nd (мас%): 2 - 0.01; 3 - 0.05; 4 - 0.10; 5 - 0.50.

В следующей серии опытов было проведено изучение потенциалов коррозии, потенциалов питтингообразования и скорости коррозии для сплавов с различными содержаниями легирующей добавки - неодима (от 0,01 до 0,5 мас%) в среде электролита с концентрациями от 0,03 до 3,0% NaCl (таблицы 4.6-4.8).

Таблица 4.6 - Потенциал свободной коррозии ($-E_{св.корр}$, В) сплава АМг6 с неодимом при различных концентрациях электролита NaCl

Содержание неодима, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3,0
-	1,040	1,104	1,124
0.01	0,975	1,000	1,028
0.05	0,950	-	1,000
0.10	0,980	1,010	1,040
0.50	1,000	1,020	1,050

Как видно из таблицы 4.6, легирование сплава неодимом с содержаниями от 0.01 до 0.05 мас.% способствует сдвигу потенциалов коррозии в области более отрицательных значений. Если для исходного эталонного сплава значения ($-E_{св.корр}$) составляли 1,040; 1,104 и 1,124 В, соответственно в средах электролита с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0% NaCl, то для сплавов, легированных неодимом (0,1 мас%), указанные значения составили 0,980; 1,010 и 1,040 В, соответственно, а для сплавов с содержанием неодима (0,5 мас%) – 1,000; 1,020 и 1,050 В, соответственно, что свидетельствует об ослаблении коррозионных свойств с увеличением концентрации электролита. При легировании сплава неодимом до 0,05 мас.% во всех исследованных средах 3% NaCl коррозионная стойкость исходного сплава усиливается, что зависит от образования на поверхности образцов защитных плёнок, устойчивых к хлорид-ионам, плёнки образуются бездефектными и более устойчивыми.

Также для указанных сплавов были изучены потенциалы питтингообразования и их влияние на коррозионную устойчивость образцов (таблица 4.7).

Таблица 4.7 - Потенциал питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава АМгб с неодимом в среде электролита NaCl

Содержание неодим в сплаве, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3,0
-	0,420	0,450	0,630
0.01	0,410	0,450	0,600
0.05	0,380	0,420	0,550
0.10	0,390	0,430	0,556
0.50	0,400	0,440	0,560

Потенциалы питтингообразования исследуемых сплавов зависят от содержания в сплавах легирующих добавок неодима, а также от концентрации электролита. Значения потенциалов питтингообразования ($E_{п.о.}$) свидетельствуют о начале процесса питтингообразования и росте образования питтингов. Показано, что увеличение значений потенциалов питтингообразования происходит при снижении концентрации электролита, то есть снижения содержания в электролите ионов хлора. Данная зависимость характеризует большую стойкость исследуемых сплавов к коррозии. Таким образом, по проведенной серии экспериментов можно констатировать, что введение в сплав АМгб в качестве легирующей добавки неодима различных содержаний (от 0,01 до 0,5 мас%) значительно замедляет процессы питтингообразования.

В следующей серии экспериментов изучены скорости коррозии сплава АМгб, а также влияние на скорость коррозии изученного сплава легирующих добавок неодима различных содержаний (таблица 4.8).

По результатам, полученным в исследовании и представленным в таблице 4.8 также можно констатировать, что по сравнению с исходным сплавом, для сплавов с легирующими добавками неодима происходит снижение значений $i_{кор.}$, если для исходного сплава в среде 0,03% электролита $i_{кор.}$ было равно 0,017 А·м⁻², то при легировании этого сплава неодимом с содержанием 0,01 мас% $i_{кор.}$ было

равно $0,016 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а при содержании $0,5 \text{ мас.}\% \text{ Nd}$ – $0,014 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Отмечено, что при увеличении концентрации электролита значения скорости коррозии увеличиваются. Так, для сплава с неодимом ($0,5 \text{ мас}\% \text{ Nd}$) в среде электролита $0,03\% \text{ NaCl}$ значение $i_{\text{кор.}}$ было равно $0,014 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а для того же сплава в среде $3,0\% \text{ NaCl}$ – значение $i_{\text{кор.}}$ составляло $0,031 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, то есть агрессивная среда оказывает значительное влияние на скорость коррозии изученных сплавов, а добавки неодима в качестве легирующих добавок к указанному сплаву способны замедлять скорость коррозии.

Таблица 4.8 - Скорость коррозии сплава АМгб с неодимом в среде электролита NaCl

Содержание неодим в сплаве, мас.%	Концентрация NaCl, мас%					
	0.03		0.3		3.0	
	$i_{\text{кор.}}$, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	$\text{К} \cdot 10^{-3}$, $\text{Г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	$i_{\text{кор.}}$, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	$\text{К} \cdot 10^{-3}$, $\text{Г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	$i_{\text{кор.}}$, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	$\text{К} \cdot 10^{-3}$, $\text{Г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
-	0,017	5,69	0,026	8,71	0,038	12,73
0.01	0,016	5,36	0,022	7,37	0,030	10,05
0.05	0,012	4,02	0,020	6,70	0,025	8,38
0.10	0,013	4,36	0,023	7,71	0,027	9,045
0.50	0,014	4,69	0,024	8,04	0,031	10,39

Для исследуемого сплава с добавками неодима (от $0,1$ до $0,5 \text{ мас.}\% \text{ Nd}$) в среде NaCl (3%), после катодной обработки были сняты поляризационные анодные кривые, приведённые на рисунке 4.6. Катодную обработку проводили, чтобы исключить влияние оксидной плёнки. Показано, что добавки неодима в сплав смещают потенциалы коррозии сплавов в области более положительных значений, а легирование сплава добавками до $0,5 \text{ мас.}\% \text{ Nd}$ увеличивает значения потенциала питтингообразования. Можно констатировать, что со снижением концентрации агрессивной среды активность образцов снижается и они становятся более коррозионноустойчивыми.

Таким образом, по проведённой серии исследований можно констатировать, что добавки неодима к алюминиево-магниевому сплаву улучшают его свойства и он становится более устойчивым к коррозии.

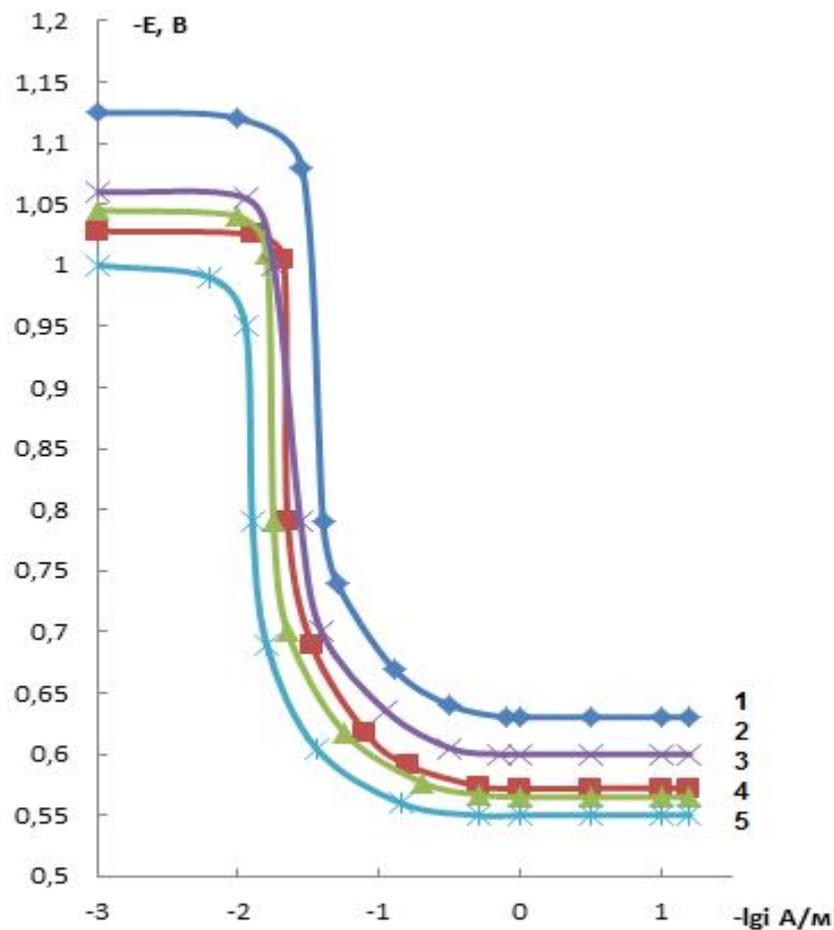


Рисунок 4.6 - Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые сплава АМг6 (1), содержащего неодим (2-5). Электролит - 3% раствор NaCl. E – потенциал (В), i – плотность тока (А·м⁻²).

4.5. Обсуждение результатов

Результаты, приведённые в таблице 4.9, показывают, что с увеличением в сплаве АМг6 концентрации легирующих элементов до 0,05 мас% происходит увеличение питтингоустойчивости данного сплава, то есть происходит смещение потенциалов питтингообразования в области более положительных значений. Устойчивость к питтинговой коррозии для исследуемых сплавов максимально проявляется в средах электролитов с концентрациями 0,3 и 0,03% NaCl.

Таблица 4.9 - Потенциалы питтингообразования ($-E_{п.о.}$) сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом в среде электролита NaCl [94-102]

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в сплаве мас. %	$-E_{п.о.}$		
		0,03% NaCl	0,3% NaCl	3% NaCl
Ce	0,00	0.352	0.450	0.630
	0,01	0.322	0.434	0.600
	0,05	0.316	0.424	0.580
	0,10	0.332	0.448	0.590
	0,50	0.340	0.490	0.600
Pr	0,01	0,420	0,440	0,620
	0,05	0,400	0,420	0,560
	0,10	0,410	0,450	0,570
	0,50	0,430	0,480	0,580
Nd	0,01	0,410	0,450	0,600
	0,05	0,380	0,420	0,550
	0,10	0,390	0,430	0,556
	0.5	0,400	0,440	0,560

В таблице 4.10 обобщены результаты изучения скорости коррозии алюминиево-магниевого сплава АМгб легирующими добавками РЗМ - церия, празеодима и неодима, в среде электролита NaCl с концентрациями от 0,03 до 3,0%.

Таблица 4.10 - Влияние церия, празеодима и неодима на скорость коррозии алюминиевого сплава АМг6, в среде электролита NaCl [94-102]

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, мас. %	Концентрация NaCl, мас%					
		0.03		0.3		3.0	
		$i_{кор.},$ А·м ⁻²	$K \cdot 10^{-3},$ Г·м ⁻² ·ч ⁻¹	$i_{кор.},$ А·м ⁻²	$K \cdot 10^{-3},$ Г·м ⁻² ·ч ⁻¹	$i_{кор.},$ А·м ⁻²	$K \cdot 10^{-3},$ Г·м ⁻² ·ч ⁻¹
Ce	-	0.017	5,69	0.026	8.71	0.038	12.73
	0.01	0.016	5.36	0.024	8.04	0.036	12.06
	0.05	0.013	4.36	0.022	7.37	0.029	9.71
	0.10	0.020	6.70	0.025	8.38	0.031	10.38
	0.50	0.031	10.38	0.028	9.38	0.037	12.39
Pr	0.01	0.014	4.69	0.022	7.37	0.032	10.72
	0.05	0.013	4.36	0.020	6.70	0.028	9.38
	0.10	0.015	5.19	0.023	7.71	0.030	10,05
	0.50	0.016	5.34	0.024	8.04	0.033	11.01
Nd	0.01	0.016	5.36	0.022	7.37	0.030	10.05
	0.05	0.012	4.02	0.020	6.70	0.025	8.38
	0.10	0.013	4.36	0.023	7.71	0.027	9.045
	0.50	0.014	4.69	0.024	8.04	0.031	10.39

Приведённые данные показывают, что с ростом концентрации церия, празеодима и неодима до 0,05% в исследуемом сплаве скорость коррозии резко снижается, однако при концентрациях РЗМ 0,1 и 0,5 мас.% скорость коррозии незначительно увеличивается. По характеру влияния на скорость коррозии исследуемого алюминиевого-магниевого сплава АМг6 легирующие компоненты можно представить в виде: Ce → Pr → Nd, то есть по мере увеличения заряда ядра РЗМ увеличивается коррозионная стойкость сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Для алюминиево-магниевого сплава АМгб, легированного добавками церия, празеодима и неодима в режиме «охлаждения» изучены зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) от температуры процессов. Выявлено, что теплоемкости и коэффициенты теплоотдачи увеличиваются при увеличении содержания легирующих компонентов и роста температуры. При переходе от сплавов с церием к сплавам с неодимом величины теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов уменьшаются, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы.

2. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических характеристик сплава АМгб с церием, празеодимом и неодимом показано, что энтальпия и энтропия сплавов в ряду Ce → Pr → Nd увеличиваются, а энергия Гиббса снижается.

3. Кинетика окисления сплава АМгб, легированного РЗМ изучена методом термогравиметрии и выявлено, что в твердом состоянии для окисления сплавов наблюдается гиперболическая зависимость. Величины кажущейся энергии активации процессов окисления сплава АМгб, легированных добавками РЗМ до 0.05 мас.% при переходе от сплавов с церием к сплавам с празеодимом уменьшаются. У сплавов с 0.1-0.5 мас.% РЗМ (Ce, Pr, Nd) энергия активации от сплавов с церием к сплавам с неодимом увеличивается. Максимальная кажущаяся энергия активации процесса окисления отмечается у сплава АМгб, легированного неодимом.

4. Основные электрохимические и коррозионные характеристики сплавов АМгб с добавками церия, празеодима и неодима изучены потенциодинамическим способом в средах электролита NaCl с концентрациями от 0.3 до 3.0%. Показано, что легирующие компоненты (Ce, Pr и Nd) с содержаниями до 0.05 мас.% существенно снижают скорость коррозии, независимо от концентраций электролита. При содержании легирующих добавок выше 0,05 мас.% скорость коррозии увеличивается.

5. Исследованы электрохимические характеристики сплава АМг6, легированного Се, Pr и Nd, и влияние ионов хлора на электрохимические характеристики. Установлено, что снижение содержания ионов хлора в составе электролита уменьшает скорость коррозии сплавов и сдвигает электродные потенциалов в области более положительных значений.

6. Разработаны оптимальные составы новых сплавов на базе сплава АМг6 с церием, празеодимом и неодимом, которые составляют предмет для защиты их малым патентом Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park. 1973. -165 p.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т. - Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. -С.992.
3. Нарзиев, Б.Ш. Физико-химические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиево-магниевых сплавов: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук / Нарзиев Бахтиер Шамсиевич. – Душанбе, 2015. -25 с.
4. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Metallurgia, 1979. –48 с.
5. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот. -М.: Metallurgia, 1970. –Т.1. -456 с.; -Т.2. – 472 с.
6. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. -М.: Metallurgizdat, 1962. -Т.1. - 1188 с.
7. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк. -М.: Metallurgia, 1973. –760 с.
8. Massalski, T.V. Binary alloy phase diagrams / T.V. Massalski // American society for metals. Metals park. Ohio. -1987. -V.1,2. -2224 p.
9. Pearson, W.B. A handbook of little spacings and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. –Oxford, Pergamon press, 1967. -1446 p.
10. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-La при 400°C / Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В. Кинжибало, А.Т. Тыванчук // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. -1988. - №2. -С.81-85.
11. Murray, J. L. The aluminum - magnesium system / J. L. Murray // Ibed. –V.3. - №1. -P.60-74.
12. Совместная растворимость компонентов системы Mg-Al-Sr в области, богатой магнием и алюминием / М. Махмудов, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, И.Н. Ганиев // Доклады АН ТаджССР. - 1980. -Т.23. -№1. -С.25-28.
13. Диаграмма состояния системы Mg-Al-Sr / Диаграммы состояния металличе-

- ских систем / И.Н. Ганиев, М. Махмудов, А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев // IV Всесоюзное совещание: Тезисы докладов. - М.: Наука, 1982.
14. Ганиев, И.Н. Влияние состава и микролегирования стронцием на структуру и свойства сплавов системы Al-Si-Mg / И.Н. Ганиев, О.Н. Семёнова, А.В. Вахобов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* -1983. -№3. -С.52-53.
 15. Махмудов, М. Влияние добавок магния и стронция на свойства алюминия / М. Махмудов, А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев // *Доклады АН ТаджССР.* -1984. -Т.27. -№10. -С.587-589.
 16. Ганиев, И.Н. Совместное влияние магния и стронция на свойства сплава Al₂ / И.Н. Ганиев, М. Махмудов, А.В. Вахобов // *Передовой опыт (ДСП).* -1984. -№7. -С.8.
 17. Диаграммы фазовых равновесий систем Mg-Al-Y, La, Ce, Pr, Nd при 673 К / И.Н. Ганиев, О.Х. Одинаев, В.В. Кинжибало, А.Т. Тыванчук // II Всесоюзное совещание по исследованию разработок и применению магниевых сплавов в народном хозяйстве. -М., 1988. -368 с.
 18. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Nd при 673 К / О.Х. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В. Кинжибало, А.Т. Тыванчук // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* -1988. -№4. -С.94-97.
 19. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Ce при 673 К / И.Н. Ганиев, О.Х. Одинаев, В.В. Кинжибало, А.Т. Тыванчук // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* -1988. -№2. -С.75-78.
 20. Ганиев, И.Н. Диаграммы состояния систем Al-Mg-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd) / И.Н. Ганиев, О.Х. Одинаев // V Всесоюзное совещание «Диаграммы состояния металлических систем»: Тезисы докладов. -М., 1989. -С.134.
 21. *Энциклопедия неорганических материалов: В 2-х томах / Под ред. И.М. Федорченко и др. -Киев: Украинская Советская Энциклопедия, 1977. -С.1652.*
 22. Филиппов, С. Физико-химические исследования металлургических процессов / С. Филиппов и др. М.: Металлургия.1969.-С.166.

23. Физика и химия редкоземельных металлов: Справочник. -М: Metallurgy, 1982. –336 с.
24. Дриц, М.Е. Фазовые равновесия в металлических сплавах / М.Е. Дриц. -М.: Наука, 1981. - С.11-22.
25. Савицкий, Е.Н. Metallovedenie redkozemelnykh metallor / Е.Н. Савицкий, В.А. Терехова. - М.: Наука, 1975. -С.272.
26. Buschow, K.J. Lantanyum – Aluminium System / K.J. Buschow // Philips. Res. Repts. – 1965. –V.20. -№3. -P.337-348.
27. Яценко, П. Редкоземельные металлы. Взаимодействие с Р-металлами / П. Яценко, Е.Г. Фёдорова. - М.: Наука, 1990. -С.280.
28. Синельникова, В.С. Аллюминиды / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин. -Киев: Наукова думка. -1965. –С.240.
29. Ямщиков, Л.Ф., Лебедев, В.А. [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. -1980. -№5. -С.50-54.
30. Термодинамические свойства насыщенных растворов европия с алюминием / В.А. Дубнин, В.И. Кобер [и др.] // Журнал физической химии. -1985. -Т.59. -№4. -С.1041-1042.
31. Дриц, М.Е. Растворимость редкоземельных металлов в алюминии в твёрдом состоянии / М.Е. Дриц, Э.С.Каданер, Н.Д. Шоа // Известия АН СССР. Металлы. -1969. -№1. -С.219-223.
32. Физико-химические и теплофизические свойства металлов / Л.Н. Борзяк, М.Е. Дриц, И.Б. Михайлов, Е.М. Поддёжнева. - М.: Наука, 1976. -С.37-41.
33. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgy, 1989. -384 с.
34. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1982. -559 с.
35. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М. Е. Дрица. -М.: Metallurgy, 1985. -671 с.
36. Pathak, P. D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures.

- Some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // *Phys. Stat. Sol.* -1979. -V.55. -№2. -P.159-162.
37. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // *J. Phys. Chem. Rev. Data.* -1974. -V.3. -№1.
38. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgy, 1984. -200 с.
39. Thermal properties of matter. Thermal diffusivity ed by Touloukan Y. S – N, Y, W IFI / Plenum, 1973. -V.10. -649 p.
40. Теплопроводность твёрдых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотина. -М.: Энергоатомиздат, 1984. -321 с.
41. Desal, P.D. Electrical resistivity of aluminium and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C. Ho // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* -1984. -V.13. -№4. -P.1131-1172.
42. Williams, R.K. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys / R.K. Williams, W.Fulkerson. // *Thermal Conductivity Proc. 1-th Conf. W. Laf. -USA, 1968.* -P.1-180.
43. Куриченко, А.А. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева / А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // *Теплофизика высоких температур.* – 1986. –Т.24. -№3. –С.493-499.
44. Температуропроводность и теплопроводность 3d-переходных металлов в твёрдом и жидком состояниях / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц [и др.] // *Физика металлов и металловедение.* –1986. –Т.61. –С.1128-1135.
45. Klemens, R.Y. Thermal diffusivity of metals and alloys / R.Y. Klemens, R.K. Williams // *Metals Rev.* –1986. –V.31. –№5. –P.197-215.
46. Финлянд, М.А. Свойства редких элементов. Справочник: Изд. 2-е, перераб. и доп. / М.А. Финлянд, Е.И. Семенова. -М.: Metallurgy, 1964. –912 с.
47. Зиновьев, В.Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ: –Ч.1. Обзор экспериментальных данных.* –М.: ИВТ АН

- СССР, 1978. –№4. –С.121; -Ч.П. Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов. -М.: ИВТ АН СССР. – 1979. –№4. –119 с.
48. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства жидкого церия / И.П. Мардыкин, А.А. Вертман // Известия АН СССР. Металлы. –1972. –№1. –С.95-98.
49. О переносных свойствах редкоземельных металлов при высоких температурах / В.И. Костюков, Л.П. Филиппов, И.И. Новиков, С.Н. Банчила // Теплофизика высоких температур. -1982. -Т.30. -№5. -С.986-988.
50. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства празеодима в твёрдом и жидком состояниях / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин // Известия АН СССР. Металлы. - 1973. -№4. -С.77-80.
51. Ивлиев, А.Д. Высокотемпературный фазовый переход в неодиме и празеодиме / А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // Физика твёрдого тела. -1981. -Т.23. -С.1190-1192.
52. Окисление твёрдого алюминиево-магниевого сплава АМг6, легированного скандием / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.50. -№7. -С.541-543.
53. Нарзиев, Б.Ш. Кинетика окисления сплава Al+0.2Mg, легированного скандием / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Республиканская научно-практическая конференция «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством». - Душанбе: Деваштич, 2008. -С.194-196.
54. Ганиев, И.Н. Влияние рН-среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. -1986. -№1. -С.79-81.
55. Коррозионные свойства иттрия / Р.М. Альтовский, Д.С. Горный, А.А. Ерёмин, А.С. Панов. -М.: Атомиздат. 1969. –432 с.
56. Ганиев, И.Н. Исследование анодного поведения сплавов системы алюминий-скандий (итрий, празеодим, неодим) в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, И. Юнусов, В.В. Красноярский // Журнал прикладной химии. -1987. -

- Т.60. -№9. -С.2119-2123.
57. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лантана на анодное поведение алюминия в нейтральной среде / И.Н. Ганиев [и др.] // Журнал прикладной химии. - 1985. -№10. -С.2366-2368.
 58. Умарова, Т.М. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде / Т.М. Умарова [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан.2003. -Т.46. -№1-2. -С.53-56.
 59. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. -М.: Металлургия, 1981. -216 с.
 60. Юнусов, И. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Cu-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd): автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. Юнусов. – Душанбе, 1994. –24 с.
 61. Ганиев, И.Н. Влияние циркония, кальция и бария на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия / И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М.Б. Иноятов // Журнал прикладной химии. - 2004. -Т.77. -№6. -С.1815-1818.
 62. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – Германия, Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. -198 с.
 63. Умарова, Т.М. Коррозия двойных сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. -Душанбе, 2007. – 258 с.
 64. Умарова, Т.М. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. –Т.46. -№1-2. -С.53-58.
 65. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. -153 с.
 66. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. –М.: Энергия, 1973. - 144 с.
 67. Малый патент № ТЈ 510 Республики Таджикистан. Установка для измере-

- ния теплоёмкости твёрдых тел / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Ф. Мирзоев, З. Аvezов, Н.Ф. Иброхимов. Приоритет изобретения от 03.10.2011.
68. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. –Вып.3(59). -С.136-140.
69. Brooks, R.E. Bingham the specific heat of aluminum from 330 to 890 K and contributions from the formation of vacancies and anharmonic effects Original Research Article / R.E. Brooks // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1968. –V.29. – Is.9. -P.1553-1560.
70. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2% Cu / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета. -2011. -Вып.3 .-С.123-130.
71. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марки ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.
72. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып.3(59). -С.136-141.
73. Температурная зависимость теплофизических свойств сплавов АМг6 и АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев [и др.] // VII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе: Изд-во Таджикского технического университета им. ак. М.С. Осими, 2014. -Ч.1. -С.212-214.
74. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминия сплавов АМг2, АМг4 и АМг6 / Н.Ф. Иброхимов, С.Ж. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.Ш. Вазиров // Международная конференция по физике конденсированного состояния, посвящ. 85-летию академика А.А. Адхамова. - Душанбе: Дониш, 2014. -С.121-123.

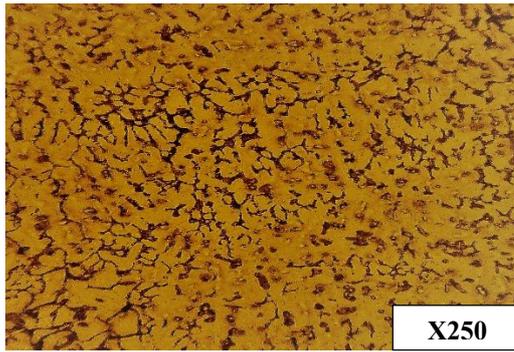
75. Лепинских, Б.М. Исследование кинетики окисления сплавов Al-Mg в жидком состоянии / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Рукопись деп. в ВИНТИ. №554.
76. Бердиев, А.Э. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов. - Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. -152 с.
77. Нарзиев, Б.Ш. Анодное поведение и окисление сплава Al+0.2%Mg с PЗМ / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев. -Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. -100 с.
78. Влияния церия на кинетику окисление сплава AMг6 в твёрдом состоянии / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т.Норова, М.З. Курбонова // Вестник Таджикского национального Университета. Серия естественных наук. – 2018. –Вып.2. -С.156-161.
79. Кинетика окисления сплава AMг6, легированного церием / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Республиканская научно-практическая конференция «Стратегия обеспечения здорового питания в условиях деятельности Республики Таджикистан в ВТО». –Душанбе, Технологический университет Таджикистана, 2014. -С.13-16.
80. Влияние Sc, La и Sm на окисление алюминия / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, Н.А. Неуймина [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1986. -Т.22. -№2. -С.241-244.
81. Джураева, Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-лантан / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Расплавы. -1990. -№5. -С.86-90.
82. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1990. -№6. -С.87-90.
83. Джураева, Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Расплавы. -1995. -№4. -С.35-40.
84. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-церий / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1995. -№4. -С.41-46.

85. Кинетика окисления твёрдого сплава АК1М2, легированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // Известия ВУЗов. Цветные металлы. -2012. -№12. -С.82-85.
86. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг6 в твёрдом состоянии / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2015. -Т.58. -№9. -С.840-844.
87. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. -М.: Металлургия, 1984. -400 с.
88. Андреев, Н.Х. Новые материалы в технике / Н.Х. Андреев, А.И. Малахов, Л.С. Фуфаев. -М.: Высшая школа, 1968.
89. Савицкий, Е.М. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. – М.: Наука, 1975.
90. Сплавы редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В. Буров [и др.]. -М.: Изд-во АН СССР, 1962. -269 с.
91. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.II / Г. Шарло. -М.: Химия, 1969. -С.952-955.
92. Лепинских, В.М. Об окислении жидких металлов и сплавов из газовой фазы / В.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. Металлы. -1974. -№5. -С.51-54.
93. Рэмзден, Э.Н. Начала современной химии: Справочное изд. / Э.Н. Рэмзден / Пер. с нем. -Л.: Химия, 1989. - 874 с.
94. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава АМг6, легированного церием / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, М.С. Махсудова // Известия АН Республики Таджикистан. -2013. -№3(152). -С.91-97.
95. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6% Mg, легированного церием / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова [и др.] // Республиканская научно-техническая конференция, посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, образованию механико-технологического факультета и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология». - Душанбе, 2011. –С.71-73.

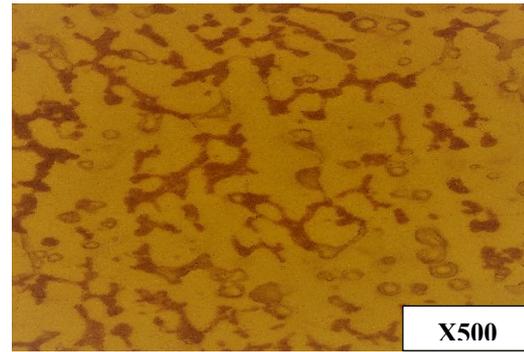
96. О коррозионном потенциале сплава АМг6, легированного церием, в среде электролита NaCl / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, М.С. Махсудова // Республиканская научно-техническая конференция, посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, образованию механико-технологического факультета и 20-летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология». - Душанбе, 2011. –С.50-51.
97. Бодак, О.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы: Справочник / О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский. -Львов: Высшая школа, 1985. - 325 с.
98. О коррозионном потенциале сплава АМг6, легированного празеодимом, в среде электролита NaCl / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова [и др.] // Республиканская конференция «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов»: Сборник докладов. - Душанбе, 2013. -С.33-35.
99. Анодное поведение сплавов Al+6%Mg, легированного празеодимом, в среде 0,03%-ного NaCl / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, М.С. Махсудова // Республиканская научно-практическая конференция «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производстве». -Душанбе, 2013. -С.11-12.
100. Влияние неодима на электрохимическое поведение сплава АМг6 / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, М.С. Махсудова // Международная научно-практическая конференция, посвященная 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. -Душанбе, 2015. –С.136-137.
101. Вазиров, Н.Ш. Анодное поведение сплава АМг6, легированного неодимом, в среде электролита NaCl / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова // XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвящённые 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан М.А. Куканиева. -Душанбе, 2015. –С.89-91.

102. Вазиров, Н.Ш. Влияние неодима на анодное поведение сплава АМг6 / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова // VIII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования», посвященная 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 60-летию ТТУ имени академика М.С.Осими. -Душанбе, 2016. -Ч. 2. –С.77-80.
103. Вазиров, Н.Ш. Влияние неодима на анодное поведение сплава АМг6 / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, Шарипова Х.Я. // Политехнический Вестник Таджикский технический университет имени акад. М.С.Осими - 2018. -№4 (44), Душанбе 2018г.–С.52-55.

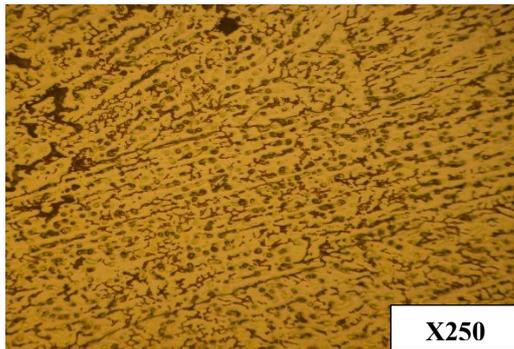
ПРИЛОЖЕНИЕ 1



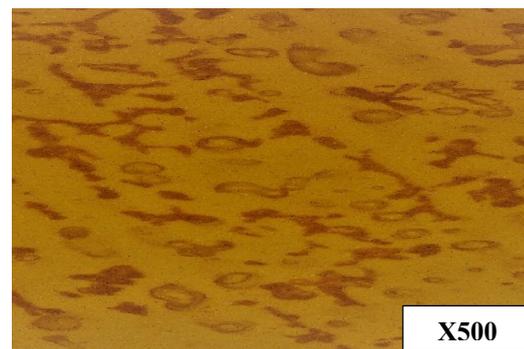
а)



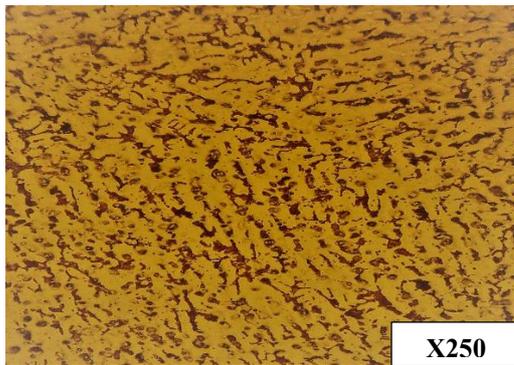
а)



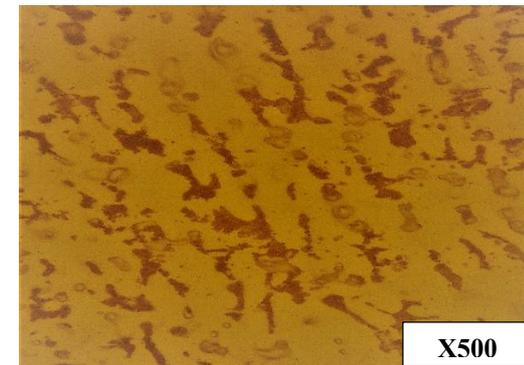
б)



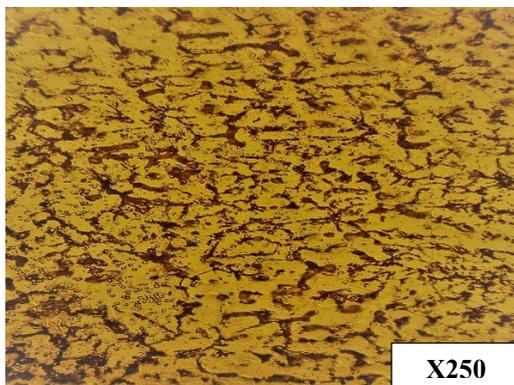
б)



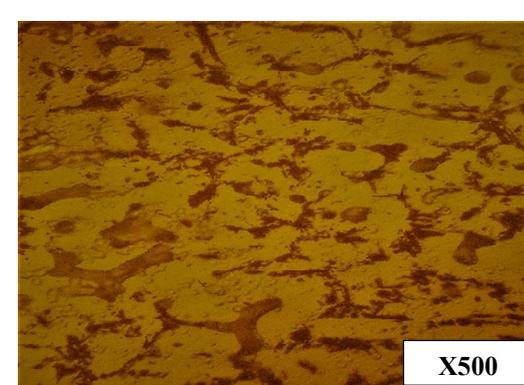
в)



в)



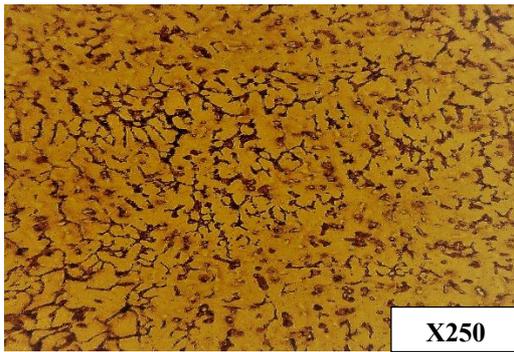
г)



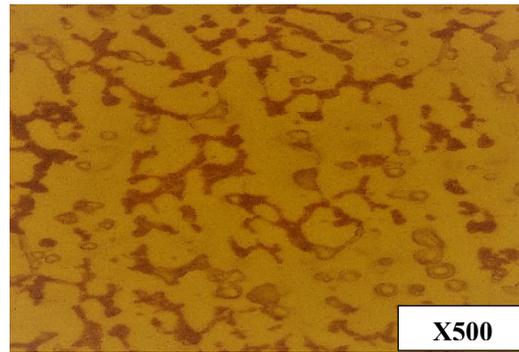
г)

Микроструктуры сплава АМг6 (а), содержащего церий мас. %: 0,01 (б); 0,1 (в) и 0,5 (г).

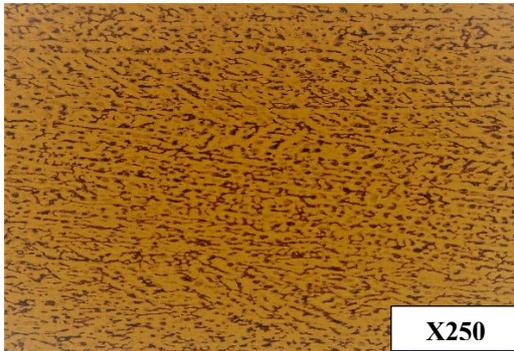
ПРИЛОЖЕНИЕ 2



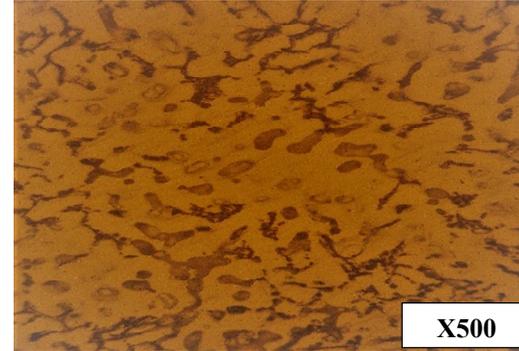
а)



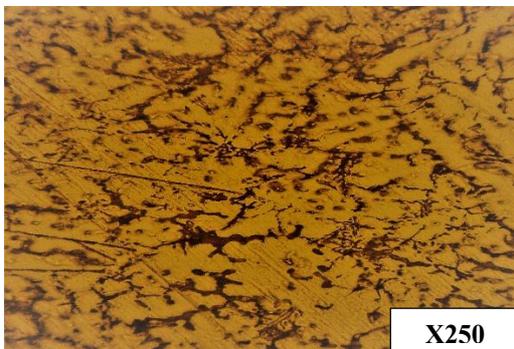
а)



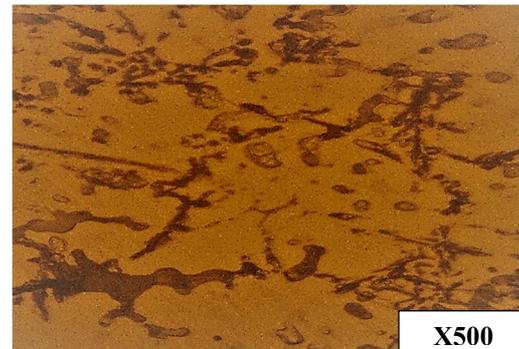
б)



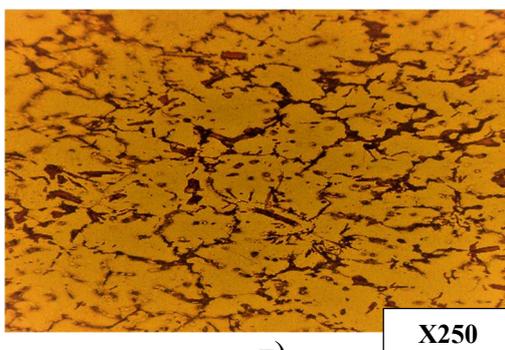
б)



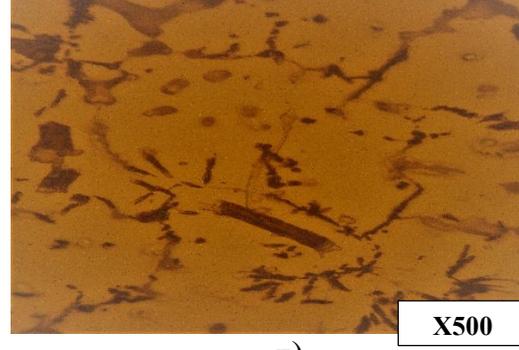
в)



в)



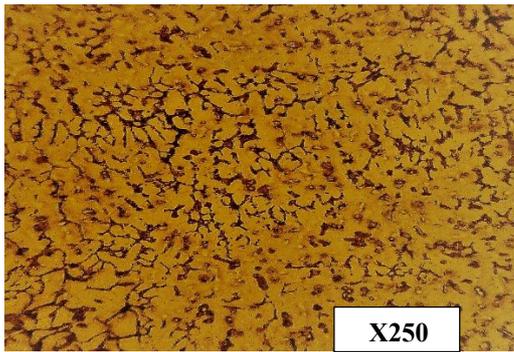
г)



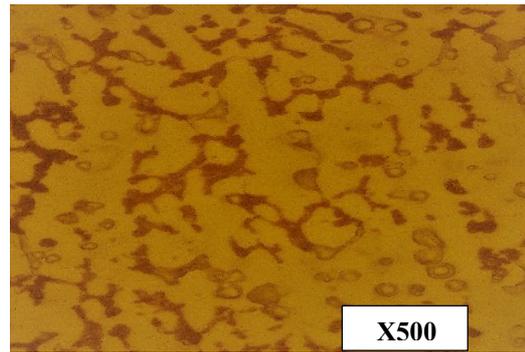
г)

Микроструктуры сплава АМг6 (а), содержащего празеодим мас. %: 0,01 (б); 0,1 (в) и 0,5 (г).

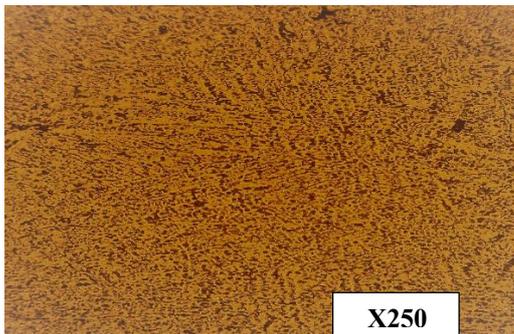
ПРИЛОЖЕНИЕ 3



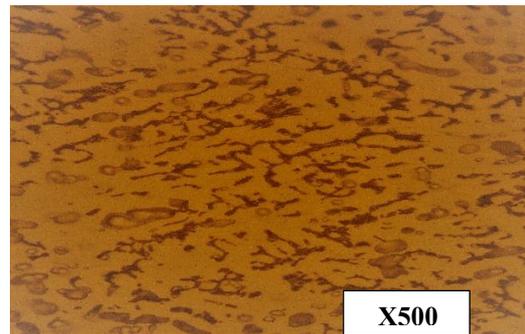
а)



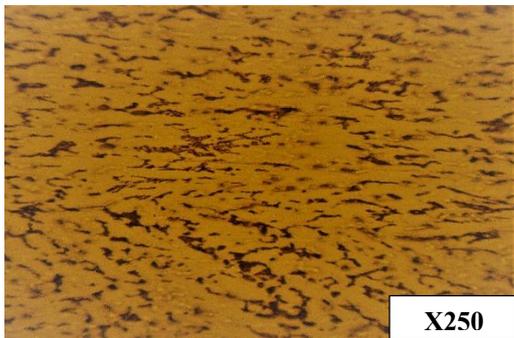
а)



б)



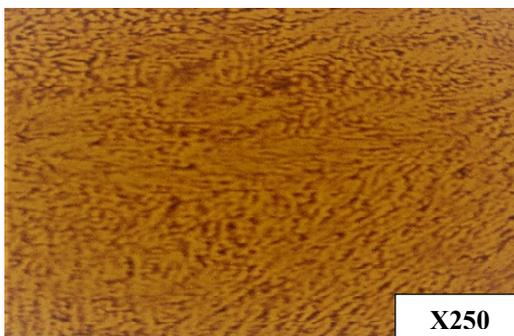
б)



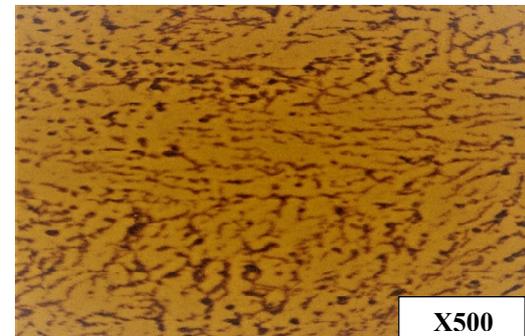
в)



в)



г)



г)

Микроструктуры сплава АМг6 (а), содержащего неодим мас. %: 0,01 (б); 0,1 (в) и 0,5 (г).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Вазиров Н.Ш.**Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной стойкости
алюминиево-магниевых сплавов**На изобретение выдан малый патент №ТJ **972**Патентообладатель **Таджикский технический университет
имени академика М.С. Осими**Страна **Республика Таджикистан**Соавторы **Ганиев И.Н., Одинаев Х.О., Норова М.Т., Иброхимов Н.Ф.,
Шарипова Х.Я., Ф.С. Давлатзода**Приоритет изобретения **17.10.2018**Дата подачи заявки **17.10.2018**Заявка № **1801245**Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **9 января 2019**Малый действителен с **17 октября 2018** г. по **17 октября 2028** г.
ПатентНастоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством