

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи

*ХАКИМОВ АБДУВОХИД ХАМИДОВИЧ*

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ**  
**АЛЮМИНИЕВО - ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ**  
**С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

*02.00.04 - Физическая химия*

*Диссертация на соискание ученой степени*  
*кандидата химических наук*

**Научный руководитель:** доктор технических наук, доцент  
**Умарова Татьяна Мухсиновна**

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

Душанбе - 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>9</b>
1.1. Структурообразование сплавов в системе Al- Fe.....	9
1.2. Структурообразование сплавов в системах Al- Fe-редкоземельный металл.....	13
1.4. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов алюминия с редкоземельными металлами.....	17
1.5. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с редкоземельными металлами.....	23
1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	30
<b>ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА Al+2.18%Fe .....</b>	<b>34</b>
2.1. Химический и микроструктурный анализ сплавов.....	34
2.2. Апаратура, методика исследования кинетики окисления сплавов.....	37
2.3. Влияния церия на кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe.....	42
2.4. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe .....	47
2.5. Кинетика окисления Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом.....	50
2.6. Обсуждение результатов.....	57
<b>ГЛАВА III. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ.....</b>	<b>63</b>
3.1. Методики исследования электрохимических и протекторных свойств сплавов.....	63

3.2. Влияние железа на анодное поведение алюминия в нейтральной среде.....	66
3.3. Влияние редкоземельных металлов на анодное поведение алюминиево-железовых сплавов.....	68
3.4. Влияние концентрации хлорид-ионов на анодное поведение алюминиево-железового сплаваAl+2.18%Fe.....	78
3.5. Разработка состава анодных сплавов на основе алюминия с повышенным содержанием железа.....	93
3.6. Обсуждение результатов.....	104
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>106</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>108</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>109</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>117</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Алюминиевые сплавы широко применяются в машиностроении в качестве материала для деталей машин и механизмов самых разных назначений - от бытовой техники до летательных аппаратов. Постоянно расширяется область применения алюминия и его сплавов в авиационной технике, транспорте, для передачи электроэнергии на большие расстояния. Особое место занимает замена дорогостоящих и дефицитных материалов кабельной техники на более доступные и дешевые из алюминиевых сплавов. Алюминиевые сплавы являются проводниковым материалом, способным выдерживать большие токовые нагрузки. Большим недостатком алюминиевых сплавов является недостаточно высокая коррозионная стойкость. Поэтому улучшение физико-химических свойств алюминиевых сплавов, по-прежнему остается важнейшей задачей повышения сроков эксплуатации металлических материалов. Решение данной задачи возможно путем изучения влияния малоизученных легирующих добавок на кинетику окисления и электрохимические свойства сплавов. Поэтому разработка и исследование новых алюминиевых сплавов с различными легирующими компонентами, в том числе редкоземельными металлами (РЗМ), устойчивых к агрессивным средам и способных к рассеиванию энергии колебаний, являются весьма актуальной.

В области защиты металлов от коррозии одним из кардинальных методов в решении данной проблемы остается электрохимическая защита. Актуальность широкого применения электрохимической защиты заключается в: высокой эффективности, доступности, простоте исполнения и экономичности, неограниченном сроке службы, безопасности для окружающей среды, использовании экономно модифицированных металлов взамен дефицитных и дорогостоящих. Особое место в данном вопросе отводится применению алюминиевых анодов (протекторов). Использование анодов из алюминиевых сплавов невозможно без знания процессов их высокотемпературного окисления, особенно у сплавов, содержащих РЗМ. Знание закономерностей окисления сплавов позволяют по-научному подойти к вопросам синтеза, плавки и литья

отливок из указанных сплавов. Таким образом, в данной диссертационной работе кроме основной задачи повышения стойкости алюминиевых сплавов к окислению, выявлении закономерностей электрохимической коррозии сплавов путем их модифицирования, решается вторая задача- защита стальных конструкций разработанными составами протекторов на основы алюминия с повышенным содержанием железа.

**Цель исследования** заключается в разработке состава новых анодных сплавов на основе низкосортного алюминия с повышенным содержанием железа, модифицированных редкоземельными металлами для эффективной защиты стальных конструкций от коррозионного разрушения.

**Задачами** настоящего исследования были:

- исследование кинетики окисления сплава Al+2,18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом термогравиметрическим методом;
- установление основных кинетических и энергетических характеристик процесса окисления алюминиево-железовых сплавов с РЗМ;
- изучение продуктов окисления тройных сплавов и их роль в определении механизма окисления сплавов;
- установление модифицирующего влияние РЗМ на структуру и физико-механические свойства алюминиево-железовых сплавов;
- изучение анодного поведения алюминиево-железовых сплавов с концентрацией последнего до 3 мас.% в среде раствора хлористого натрия различной концентрации;
- изучение влияния хлорид-ионов на анодное поведение алюминиево-железового сплава эвтектического состава, модифицированного РЗМ;
- разработка составов протекторов на основе модифицированных алюминиево-железовых сплавов с максимальным значением КПИ; проведение их опытно-промышленных испытаний и внедрение в практику протекторной защиты.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

- установлены концентрационные и температурные зависимости основных кинетических характеристик процесса окисления алюминиево-железовых сплавов с церием, празеодимом и неодимом;
- определены продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;
- выявлены зависимости между структурой, составом и анодными свойствами сплава Al+2,18%Fe с РЗМ в нейтральной среде;
- установлены закономерности влияния РЗМ на анодное поведение и механические свойства алюминиево-железового сплава Al+2,18%Fe.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке состава новых анодных алюминиевых сплавов на основе некондиционного металла для эффективной защиты стальных конструкций от коррозионного разрушения и внедрении их в производство АООТ «Душанбинский спиртзавод» и ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС Республики Таджикистан.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2,18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом;
- механизм окисления сплавов и роль продуктов окисления в протекании процесса;
- установленные анодные характеристики алюминиевых сплавов с железом в нейтральной среде;
- установленные зависимости анодных параметров алюминиево-железового сплава эвтектического состава Al+2,18%Fe, модифицированного РЗМ от концентрации хлорид - ионов;
- состав новых анодных алюминиево-железовых сплавов защищенных малыми патентами Республики Таджикистан.

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 4 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, в том числе 2 малых патента Республики Таджикистан.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации обсуждались:

на Международной конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006); II-ой Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2007 г.); Международной конференции, посвященной 100-летию ак. Умарова С.У. (Душанбе, 2008 г.); Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведениях» (Душанбе, 2009 г.); Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011 г.); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. Аминджанова А.А. (Душанбе, 2011 г.); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011 г.); Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства» (Душанбе, 2011 г.); Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство» (Душанбе, 2013 г.); Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2013); Международной научно-технической конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» ГТУ им.акад. М.С. Осими» (Душанбе, 2014 г.).

**Вклад автора** состоит в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных и промышленных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация представляет собой рукопись, объемом 120 страниц, состоит из введения, 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их

обсуждению, выводам. Работа иллюстрирована 44 рисунками, 1 схемой и 25 таблицами. Список использованной литературы включает 90 наименований.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Структурообразование сплавов в системе Al-Fe

Обстоятельный анализ исследованной диаграммы состояния Al-Fe приведен в работах [1-4]. В целом, представленные обзоры коррелируются между собой, но в определенных деталях не совпадают. Диаграмма состояния характеризуется наличием в ней нескольких интерметаллических соединений  $Fe_3Al$ ,  $\epsilon$ ,  $FeAl_2$ ,  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_3$  и ограниченных твёрдых растворов, как со стороны железа, так и алюминия (рис. 1.1). Со стороны железа имеется значительная по протяженности область твердых растворов алюминия в  $\alpha$ -Fe с объёмно-центрированной решёткой - ( $\alpha$ -Fe). Область твердых растворов на основе  $\gamma$ -Fe с гранецентрированной решёткой - ( $\gamma$ -Fe) является замкнутой и ограниченной по протяжённости. На основании проведенных ранее исследований предельная растворимость алюминия в  $\gamma$ -Fe при температуре  $1150^{\circ}C$  составляет 1.28% (ат.). В части диаграммы, соответствующей максимальному содержанию алюминия на границе двухфазной области ( $\gamma$ -Fe) + ( $\alpha$ -Fe) со стороны  $\alpha$ -Fe при той же температуре, концентрация алюминия равна 1.95 (ат. %). В более ранних работах для предельной растворимости алюминия в  $\gamma$ -Fe сообщалось о значении 2.4 ат.% [1].

Принято, что упорядочение твердого раствора на основе ( $\alpha$ -Fe) с образованием фазы  $\alpha_2$  (FeAl) происходит как реакция упорядочения второго порядка и в следствии чего области существования ( $\alpha$ -Fe) и  $\alpha_2$  разделяются одной линией. Существует мнение, что фаза  $\alpha_2$  может быть образована из расплава по перитектической реакции:  $Ж+(\alpha-Fe)=\alpha_2(FeAl)$ , которая протекает при температуре порядка  $1310^{\circ}C$  [3]. В то же время, упорядоченная фаза  $\alpha_2$  может существовать в модификациях:  $\alpha_2(BT)$  – высокотемпературной и  $\alpha_2(HT)$  - низкотемпературной. Превращение первой во вторую связано с упорядочением вакансий в решётке типа CsCl. Высокотемпературная модификация при понижении температуры претерпевает вторичное упорядочение  $\alpha_2(BT) \rightarrow \alpha'_2$  по типу  $CsCl \rightarrow CsCl'$ , которое

предположительно связывается с изменением типа дальнего порядка [4]. Границы областей существования фаз:  $\alpha_2(\text{ВТ})$ ,  $\alpha_2(\text{НТ})$  и  $\alpha'_2$  даны на диаграмме (рис. 1.1).

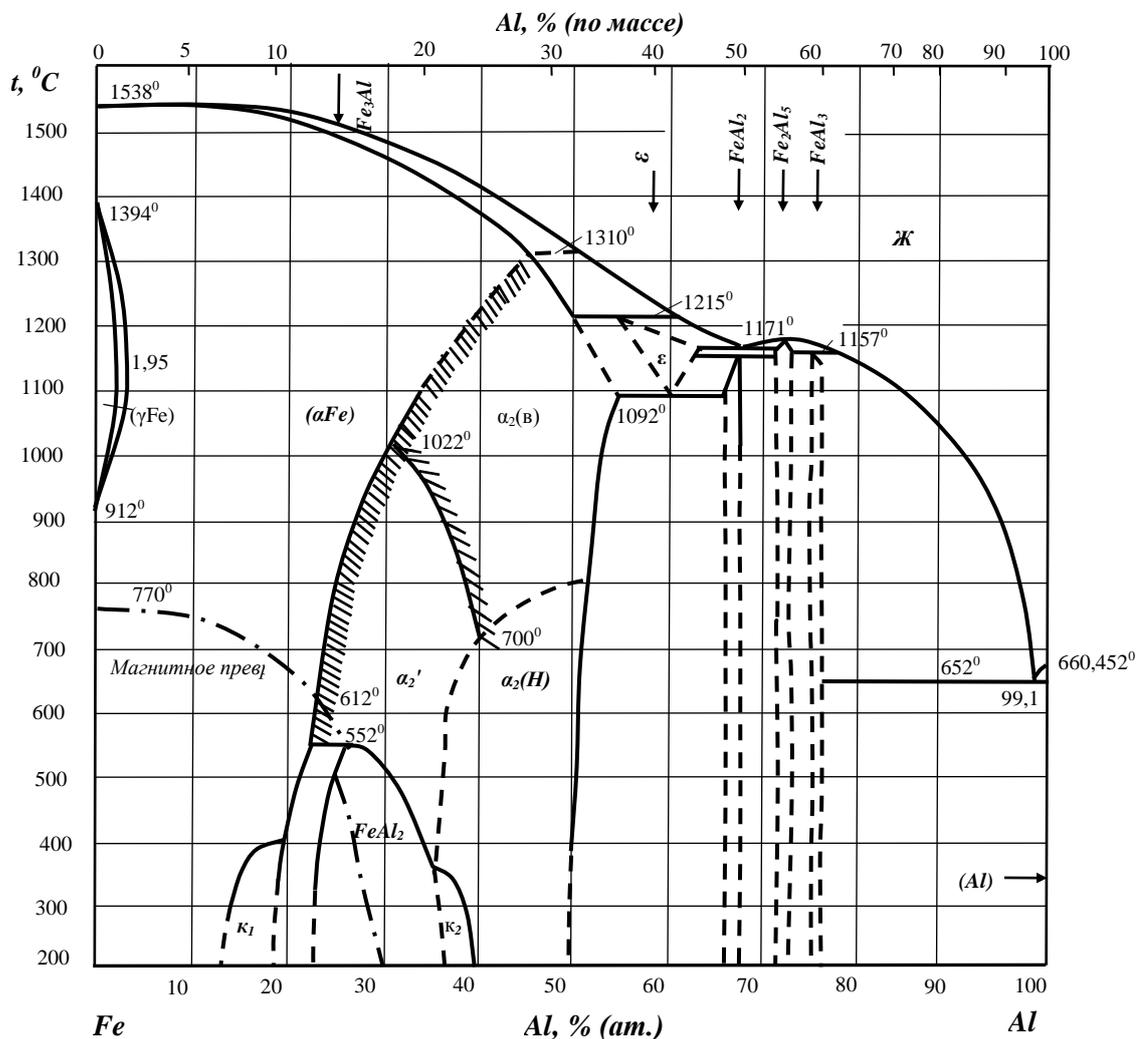


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Al- Fe [4].

При 552 $^\circ\text{C}$  и более низких температурах в области образования твердых растворов на основе железа с решеткой ОЦК образуется фаза  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , для которой характерна кристаллическая решетка, производная от объёмно-центрированной решётки Fe, и широкая область гомогенности, растущая с падением температуры. Авторами [4] показано, что образование фазы  $\text{Fe}_3\text{Al}$  при 552 $^\circ\text{C}$  происходит по вырожденному перитектоидному превращению:  $(\alpha\text{-Fe}) + \alpha'_2 = \text{Fe}_3\text{Al}$  с концентрацией фазы  $\alpha'_2$  - 26,8% (ат.) Al. Для максимальной точки области существования фазы  $\text{Fe}_3\text{Al}$  указываются также следующие координаты:  $\sim 520^\circ\text{C}$  и

25% (ат.)Al; 520°C и 26% Al; 530°C и 25% (ат.)Al; 560°C и ~27% (ат.) Al; 565°C и ~28% (ат.) Al [2].

В концентрационном интервале области существования интерметаллида Fe<sub>3</sub>Al имеются две области K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> (рис. 1.1), которые можно охарактеризовать как области расслаивания твердого раствора (своеобразное K-состояние), протекающие при температуре менее 400°C [3,4].

Авторы в работах [2, 6] подвергают сомнению образование двух соединений Fe<sub>13</sub>Al<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>Al в области близкой к Fe<sub>3</sub>Al, в работах [3, 4] при построении они также не приводятся. Из фаз, существующих в области диаграммы состояния алюминий-железо 50-100% (ат.) алюминия, лишь одна фаза Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> плавится конгруэнтно. При 1171<sup>0</sup>С по данным работ [3,4] для температуры перитектического превращения были определены также значения 1230, 1207, 1232, 1210°C [2], температуры эвтектоидного превращения: порядка 1100,61080 и 1103<sup>0</sup>С [4].

Температура эвтектики между фазами ε и Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> равная 1164<sup>0</sup>С, принята по данным работы [3]. В то время как в работе [1] приведена температура 1165°C. Температура перитектоидной реакции образования FeAl<sub>2</sub>(ε+Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>=FeAl<sub>2</sub>) принята равной 1158°C по данным работы [2]. Согласно авторам [1,3,4] соединение FeAl<sub>3</sub> образуется по перитектической реакции, температура протекания которой составляет 1157°C по [3]. В работе [2], она принималась равной 1160°C. Области гомогенности фаз FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> и FeAl<sub>2</sub> приведены согласно данным обзоров [3, 4].

В области богатой алюминием система Al-Fe характеризуется наличием эвтектического равновесия Ж=(Al)+FeAl<sub>3</sub> с температурой, близкой к температуре плавления алюминия, и незначительной растворимостью железа в твердом (Al), уменьшающейся с понижением температуры. Эвтектическая температура по данным различных авторов находится в районе 646-655°C с концентрациями точки эвтектики в пределах 1.7-2.5 мас.% железа [7, 8]. Согласно мнениям авторов [3,9, 10] более надежными значениями температуры эвтектического превращения

являются 654-655°C и концентрации эвтектической точки 0.9% (ат.) [1.8% (по массе)] Fe.

Максимальная растворимость железа в Al по данным различных авторов составляет около 0,03% (ат.). В работе [3] отмечено, что она составляет 0,03% (ат.) Fe при температуре 625°C, в этой же работе приведён также график зависимости растворимости железа в твёрдом алюминии от температуры. Значения растворимости определенные из графика, приведены ниже.

Температуры, °С.....	625	600	500	450
Растворимость Fe,% (ат.).....	0.021	0.016	0.01	0.0025

Кристаллическая структура соединений представлена в табл. 1.1 [1,3, 7, 8].

Таблица 1.1

Кристаллическая структура соединений системы Al-Fe [3, 9, 10]

Соединение	Структурный тип	Пространственная группа	Параметры решетки, нм			Примечание
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Fe <sub>3</sub> Al	BiF <sub>3</sub>	<i>cF16, Fm3m</i>	0,57923	-	-	При концентрации 22,2-36,5 % (ат.)Al [9]. При концентрации 22,0-54,5 % (ат.)Al [9]. Предположительно кубическая сингония с 16 атомами в ячейке либо близкая к гексагональной $\alpha = 91.75^{\circ}$ $\beta = 73.29^{\circ}$ $\gamma = 96.89^{\circ}$
Fe <sub>3</sub> Al	CsCl	<i>cP2, Pm3m</i>	0,2909	-	-	
$\epsilon$ , Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-	<i>cI16,</i> -	-	-	-	
FeAl <sub>2</sub>	FeAl <sub>2</sub>	<i>aP18, P1</i>	0,4787	0,6461	0,880	При концентрации 65,5-67 % (ат.)Al, При концентрации 71,0-72,5 % (ат.)Al [10], $\beta = 107,72^{\circ}$ , при концентрации 76.5% (ат.)Al.
FeAl <sub>2</sub> *	-	-	0,7675	0,6403	0,4203	
FeAl <sub>3</sub>	-	<i>mC100,</i>	1,549	0,808	1,248	

\* Ромбическая сингония

## 1.2. Структурообразование сплавов в системах Al-Fe-редкоземельный металл

Система алюминий-железо-иттрий. Автором [11] изучено фазовое равновесие в системе Al-Fe-Y. Анализ результатов рентгенофазового исследования позволил авторам [12, 13] построить диаграмму фазового равновесия системы Al-Fe-Y, в области 0÷33.3% (ат.) иттрия при температуре 773 К и выявить образование тройных соединений  $YFe_2Al_{10}$ , (1)  $YFe_{5,8...4,0}Al_{6,2...8,0}$  (2) и  $YFe_{1,2...1,0}Al_{0,8...1,0}$  (рис.1.2).

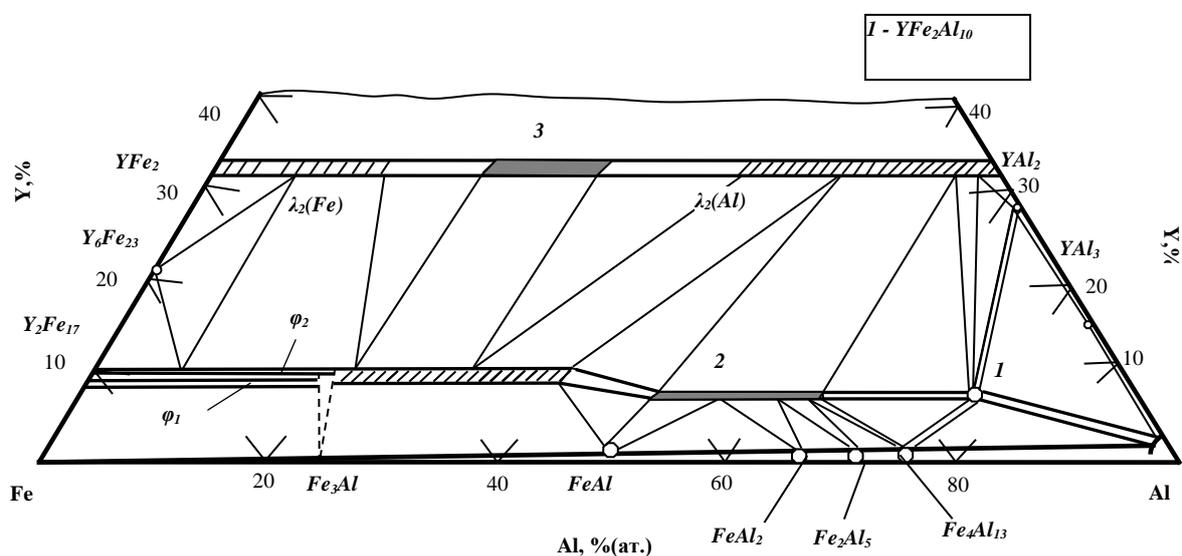


Рис 1.2. Изотермический разрез части системы Fe-Al-YAl<sub>2</sub>-YFe<sub>2</sub> при 500<sup>0</sup>C [11].

Структура тройного соединения  $YFe_{5,8...4,0}Al_{6,2...8,0}$  принадлежит к тетрагональной сингонии и структурному типу  $ThMn_{12}$ . Периоды решетки данного соединения равны,  $a=0,876...0,872$   $c=0,491...0,504$ . Структура тройного интерметаллида  $YFe_{1,2...1,0}Al_{0,8...1,0}$  принадлежит к структурному типу  $MgZn_2$  и имеет периоды:  $a=0,536...0,541$  нм,  $c=1,874...881$  нм [14, 15].

Состав фазы (1) выражается формулой  $YFe_2Al_{10}$ , ее структура не определена. От тройного соединения  $YFe_2Al_{10}$  двухфазные равновесия исходят к двойным интерметаллидам  $Fe_4Al_{13}$ ,  $YAl_3$ ,  $YAl_2$  и тройным соединением

$\text{YFe}_{5,5}\text{Al}_{6,5}$  (2). Тройная фаза  $\text{YFe}_{5,5}\text{Al}_{6,5}$  (2) находится, также, в равновесии с двойными интерметаллидами  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}$  и  $\text{YAl}_2$ .

Соединение  $\text{YFe}_{17}$  (стр. тип  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ) растворяет 0.20 ат. доли Al ( $a = 0,846\dots 0,860$  нм,  $c = 0,831\dots 0,830$  нм),  $\text{YFe}_{17-x}$  (стр. тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ) - 0,45 Al ( $a = 0,851\dots 0,881$  нм,  $c = 1,238\dots 1,277$  нм),  $\text{YFe}_2 - 0,17\text{Al}$ ,  $\text{YAl}_2 - 0,25\text{Fe}$ . Остальные бинарные соединения незначительно растворяют третий компонент. Система в дальнейшем подвергалась физико-химическим исследованиям опираясь на фазовое равновесие, представленное на рис. 1.2 [16,17]. В систему входят восемь полей первичных фаз кристаллизации. Значительную часть проекции ликвидуса занимают поля кристаллизации  $\text{YAl}_2$  и  $\text{YFe}_{5,5}\text{Al}_{6,5}$ . В системе обнаружено семнадцать линий моновариантного равновесия, три седловидные точки  $e_2, e_3, e_6$ , а также трехфазные и четырехфазные точки эвтектики ( $E_1 \div E_3$ ) и перитектики ( $p_2, P_1, P_2, P_3, P_4$ ).

*Система алюминий-железо-гадолиний* (рис. 1.3). В системе обнаружены три тройные фазы: (1)  $(\text{GdFe}_4\text{Al}_8)$ , (2)  $(\text{Gd}_2\text{Fe}_{17 \rightarrow 14,5}\text{Al}_{10})$  и  $\lambda_1$   $(\text{GdFe}_{1\dots 1,4}\text{Al}_{1\dots 0,6})$ , ограниченные области твердых растворов на основе фаз  $\varphi_1$   $(\text{Gd}_2\text{Fe}_{17\dots 14,5}\text{Al}_{0\dots 2,5})$ ,  $\varphi_2$   $(\text{Gd}_2\text{Fe}_{6,0\dots 8,0}\text{Al}_{11\dots 9})$ , соединений  $\text{GdFe}_2$   $(\text{GdFe}_{2\dots 1,7}\text{Al}_{0\dots 0,3})$  и  $\text{GdAl}_2$   $(\text{GdAl}_{2\dots 1,15}\text{Fe}_{0\dots 0,85})$  со структурными фазами Лавеса  $\text{MgCu}_2$  ( $\lambda_2$ ) [15, 18].

Фаза (1) имеет тетрагональную решетку типа  $\text{ThMn}_{12}$  с периодами  $a=0,875$ ;  $c=0,501$ ;  $c/a=0,57$ . Фаза  $\lambda_1$  имеет решетку типа  $\text{MgZn}_2$  с периодами  $a=0,541$ ;  $c = 0,881$ ;  $c/a = 1,63$  для состава  $\text{GdFeAl}$ , а для состава  $\text{GdFe}_{1,4}\text{Al}_{0,6}$   $a = 0,535$ ;  $c = 0,865$ ;  $c/a = 1,62$ . Фазы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  относятся к гомеотектическим структурным типам  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  и  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Кристаллическая решетка (2) - фазы не установлена. В работе [19] исследовали сплавы разреза  $\text{GdAl}_2 - \text{GdFe}_2$ . Отжиг сплавов проводился в условиях вакуума при  $800^0$  С в течение 100-300 ч, с последующей закалкой в воде. Дифрактометр позволил изучить фазовый состав. Остальные бинарные соединения не обладают заметной растворимостью третьего компонента.

*Система алюминий-железо-церий*. На основе результатов рентгенофазового, термического и микроструктурного анализов изучена и

построена диаграмма фазового равновесия системы Al-Fe-Ce, в области 0...0.333 ат. доли церия при температуре 770 К.

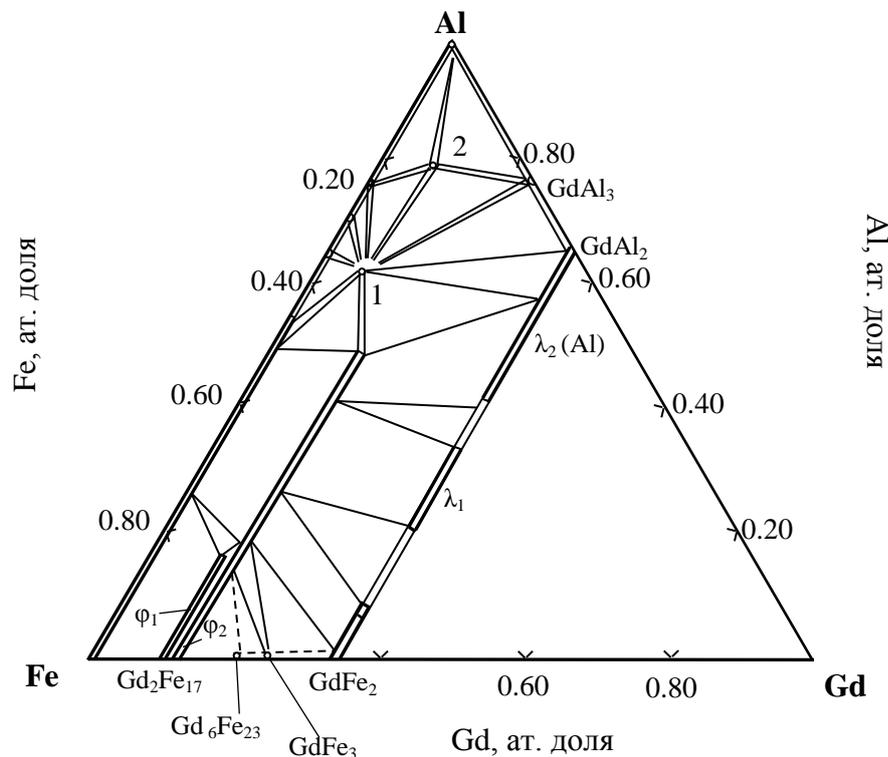


Рис. 1.3. Изотермический разрез части системы Al-Fe-Gd при 500<sup>0</sup>С [11,18].

*Система алюминий-железо-эрбий.* Исследование сплавов системы проводили [20] рентгеновским методом. При приготовлении сплавов использовали железо карбонильной чистотой 99.98%, алюминий марки АВ000 чистотой 99.8% и эрбий чистотой 99.7%. Построен изотермический разрез системы при 500<sup>0</sup>С в области сплавов, содержащих до 33.35 ат.% Er. Выявлено образование четырех тройных промежуточных фаз: 2 (ErFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>), 1 (ErFe<sub>4,0→5,6</sub>Al<sub>8,0→6,4</sub>), 3 (~ErFe<sub>1,2</sub>Al<sub>0,8</sub>), 4(Er<sub>2</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>8</sub>). Некоторые двойные соединения в системе имеют широкие области гомогенности: Er<sub>2</sub>Fe<sub>17...10</sub>Al<sub>0...7</sub>(S), Er<sub>6</sub>Fe<sub>23...14,5</sub>Al<sub>0...8,5</sub> (T<sub>1</sub>), ErAl<sub>2,0...0,6</sub>Al<sub>0...1,4</sub> (λ<sub>2</sub>). Фаза 1 имеет структуру типа ThMn<sub>12</sub> с периодами: a = 0,873 ÷ 0,868 нм, c = 0,504 ÷ 0,499 нм. Фаза ψ<sub>2</sub> кристаллизуется в структурном типе Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> и имеет периоды: a = 0,879 нм, c = 1,268 нм, c/a = 1,440. Соединение ErFe<sub>1,2</sub>Al<sub>0,8</sub> относится к фазам Лавеса со структурой MgZn<sub>2</sub> (3) и имеет периоды: a=0,540, c=0,872 нм. Соединение Er<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> растворяет ~0,27 ат. доли Al (a=0,844...0,863; c=0,827...0,845 нм), соединение

$\text{Er}_6\text{Fe}_{23-0,30}\text{Al}$  ( $a=1,203\dots1,213$  нм), соединение  $\text{ErFe}_2$   $0,07\text{Al}$  и  $\text{ErAl}_2$   $-0,20$  Fe. Остальные бинарные соединения незначительно растворяют третий компонент [15, 20].

[21]. В данном диапазоне концентрации установлено образование тройных соединений  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$ ,  $\text{CeFe}_{1,4\dots1,0}$   $\text{Al}_{0,6\dots1,0}$ . Двухфазные равновесия от тройного соединения  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$  исходят к двойным интерметаллидам боковых систем Al-Fe, Al-Ce, а от тройного соединения  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$  к двойным интерметаллидам  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  и  $\text{CeAl}_3$ .  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$  также находится в равновесии с тройными соединениями  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$  и  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ . Тройное соединение  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ , в свою очередь, находится в равновесии с алюминиевым твердым раствором и от него двухфазные равновесия исходят к двойным интерметаллидам  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  и  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ [21]. В результате исследований подтверждено наличие следующих двухфазных равновесий в системе Al-Fe-Ce: Al- $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ - $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$ - $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$ ,  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$ - $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Установлено, что температура плавления тройных соединений  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$ ,  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$  составляют 1080, 1050, и 1570°C, соответственно. Анализ исследования сплавов данного разреза методами РФА и ДТА показал, что взаимная растворимость компонентов в данной системе незначительна, а структуры сплавов состоят из двух фаз. При 1100°C (1373K) и -10 мол%  $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$ . Таким образом, установлено, что разрез  $\text{CeFe}_2\text{Al}_8$ - $\text{CeFe}_4\text{Al}_8$  является квазибинарным сечением системы Al-Fe-Ce и относится к перитектическому типу [22].

*Система алюминий-железо-неодим.* Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Fe-Nd, в области 0-33.3 ат. % неодима ранее изучена и описана в работе [20]. Построено изотермическое сечение при температуре 770K. В исследованной области концентраций выявлено образование тройных соединений  $\text{NdFe}_{4-3,3}\text{Al}_{8-8,7}$ ,  $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{NdFe}_{1,65-1,2}\text{Al}_{0,35-0,8}$ , структура тройного соединения  $\text{NdFe}_{4-3,3}\text{Al}_{8-8,7}$  является тетрагональной сингонией и относится к структурному типу  $\text{ThMn}_{12}$ , периоды решетки данного соединения равны  $a=0.8884$ ,  $c=0.505$  нм [22].

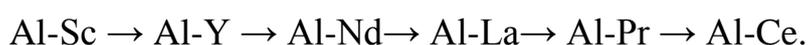
### ***1.3. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов алюминия с редкоземельными металлами***

Влияние РЗМ на физико-механические свойства алюминия и его сплавов в литературе освещено хорошо [23, 24], чего нельзя сказать о физико-химических свойствах алюминия, модифицированного РЗМ. Имеются ограниченные сведения об окислении твёрдых алюминиевых сплавов с РЗМ. При изучении кинетики окисления жидких сплавов авторами [25-29] использован термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании расплавленного металла. Окисление алюминиевых сплавов с РЗМ подчиняются параболическим законам. С повышением температуры наблюдается рост скорости окисления. Скорость окисления сплава эвтектического состава, содержащего 2.13 ат.% La, характеризуется интенсивным ростом на начальных участках кинетических кривых. Кинетические кривые окисления соединений  $AlLa$  и  $AlLa_3$  свидетельствуют о том, что увеличение температуры незначительно влияет на скорость окисления. Кривые окисления имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 5-15 минут с последующим замедлением процесса. Окисление протекает по механизму тонких плёнок и уже при незначительных толщинах оксидной плёнки начинают проявляться её защитные свойства, обусловленные минимальной концентрацией вакансий в поверхностном слое, по которым происходит перенос окислителя к поверхности реагирования. Данные истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации окисления, рассчитанные по начальным участкам кривых окисления сплавов, приведены в табл. 1.2-1.3. Модифицирование алюминия РЗМ (табл. 1.2), способствует росту истинной скорости окисления и соответственно уменьшению величины кажущейся энергии активации окисления. Исключением является скандий, добавки которого уменьшают скорость окисления сплавов. Модифицирование алюминия 0.3 ат. % скандием почти в два раза увеличивает величину кажущейся энергии активации.

Установлено, что модифицирование РЗМ алюминием в пределах до 2 ат.% улучшает структуру защитного оксидного слоя над жидкими сплавами, в результате чего отмечается уменьшение истинной скорости окисления сплавов и соответственно, увеличение величины кажущейся энергии активации окисления (табл. 1.3). Дальнейший рост содержания алюминия в составе сплавов приводит к росту скорости окисления. Кажущуюся энергия активации и истинная скорость окисления вычислена по методике, приведённой в работе [30], полученные результаты сопоставляли с рассчитанными по методике [31], где получена удовлетворительная сходимость.

Исследованием кинетики окисления алюминиевых сплавов с РЗМ в жидком и твёрдом состояниях установлена определённая взаимосвязь между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости сплавов, т.е. устойчивость к окислению характерна для высокотемпературных ИМС, отличающиеся довольно прочной химической связью между разноимёнными компонентами в молекуле.

Ввиду того, что церий и празеодим отличаются высоким сродством к кислороду  $\Delta G_{\text{Ce}} = 1461.4$  и  $\Delta G_{\text{Pr}} = 1481.05$  кДж/моль и повышенными значениями теплот образования оксидов, сплавы с их участием характеризуются относительно низкими значениями кажущейся энергии активации и высокой скоростью окисления (табл. 1.3). Вычисленные значения истинной скорости окисления для исследованных сплавов систем Al-РЗМ имеют порядок  $10^{-3} - 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·с. Значение энергии активации окисления жидких сплавов ИМС в два-пять раза больше, чем для твёрдого состояния, что является закономерным. По уменьшению значения кажущейся энергии активации и, следовательно, по увеличению средней скорости окисления, сплавы исследованных систем располагаются в ряд: Ценную информацию о механизме окисления сплавов дают исследования образующихся при окислении сплавов оксиды. Сплавы системы Al-Sc характеризуются минимальной окисляемостью, чем сплавы с другими РЗМ.



Кинетико-энергетические характеристики процесса окисления жидких сплавов системы Al-PЗМ, богатых алюминием [25, 26, 31]

Содержание РЗМ в алюминии, ат. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, кг/м <sup>2</sup> ·с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0	1073	$4.44 \cdot 10^{-4}$	70.45
	1173	$1.16 \cdot 10^{-3}$	
0.006 % Sc	1173	$3.33 \cdot 10^{-4}$	70.61
	1273	$5 \cdot 10^{-4}$	
0.06 % Sc	1173	$3.3 \cdot 10^{-4}$	76.45
	1273	$4.4 \cdot 10^{-4}$	
0.30 % Sc	1223	$3.3 \cdot 10^{-4}$	114.6
	1273	$5 \cdot 10^{-4}$	
0.006 % Y	1023	$1.48 \cdot 10^{-3}$	27.30
	1273	$2.16 \cdot 10^{-3}$	
0.01 % Y	1023	$1.11 \cdot 10^{-3}$	21.23
	1273	$1.60 \cdot 10^{-3}$	
0.03 % Y	1023	$1.0 \cdot 10^{-3}$	19.11
	1273	$1.33 \cdot 10^{-3}$	
3.45 % Y	1023	$1.0 \cdot 10^{-3}$	23.6
	1173	$1.3 \cdot 10^{-3}$	
	1273	$1.5 \cdot 10^{-3}$	
0.1 % La	1073	$1.16 \cdot 10^{-3}$	27.30
	1173	$1.83 \cdot 10^{-3}$	
1.0 % La	1073	$9.72 \cdot 10^{-3}$	63.70
	1173	$1.11 \cdot 10^{-3}$	
2.13 % La	1073	$2.65 \cdot 10^{-3}$	76.45
	1173	$1.33 \cdot 10^{-3}$	
0.02 % Pr	1223	$4.08 \cdot 10^{-4}$	55.42
	1273	$4.10 \cdot 10^{-3}$	
0.10 % Pr	1173	$3.33 \cdot 10^{-3}$	69.70
	1273	$6.66 \cdot 10^{-3}$	

Это объясняется тем, что скандий в сплавах с алюминием является инактивным элементом, и концентрация его на поверхности расплава ниже, чем в объёме, поэтому при формировании оксидной плёнки алюминию отводится

основная роль. Низкая окисляемость алюминиевых сплавов со скандием, связано не только с относительно невысокой активностью скандия, а также с тем, что оба компонента сплава образуют оксидные пленки, которые предположительно будут обладать хорошими защитными свойствами.

Таблица 1.3

Кинетико- энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-РЗМ, богатые РЗМ [25, 26, 31]

Химический состав сплавов, ат.%		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, кг/м <sup>2</sup> .с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
РЗМ	Al			
100 Pr	-	1323 1373	$2.91 \cdot 10^{-3}$ $3.08 \cdot 10^{-3}$	106.21
97.44 % Pr	2.51	1273 1373	$1.66 \cdot 10^{-3}$ $3.33 \cdot 10^{-3}$	109.21
94.88 % Pr	5.12	1373 1473	$2.50 \cdot 10^{-3}$ $2.08 \cdot 10^{-3}$	99.85
100 % Ce	-	1173 1273 1373	$1.66 \cdot 10^{-3}$ $3.33 \cdot 10^{-3}$ $6.66 \cdot 10^{-4}$	95.56
99.50 % Ce	0.5	1073 1273	$3.75 \cdot 10^{-3}$ $5.0 \cdot 10^{-3}$	131.8
97.50 % Ce	2.5	1073 1273	$2.31 \cdot 10^{-3}$ $5.4 \cdot 10^{-3}$	87.9
95.0 % Ce	5.0	1073 1173 1273	$3.0 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-3}$ $2.1 \cdot 10^{-3}$	79.9
100 % La	-	1223 1373 1473	$8.8 \cdot 10^{-4}$ $2.0 \cdot 10^{-3}$ $4.6 \cdot 10^{-3}$	109.21
99.5 % La	0.5	1473 1573	$1.66 \cdot 10^{-3}$ $2.4 \cdot 10^{-4}$	114.67
97.5 % La	2.5	1473 1573	$2.0 \cdot 10^{-3}$ $2.1 \cdot 10^{-3}$	114.80
95.0 % La	5.0	1473 1573	$2.2 \cdot 10^{-3}$ $2.4 \cdot 10^{-3}$	75.45

При окислении алюминиево-иттриевых сплавов на первом этапе образуются  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Далее, начиная с 923К, эти два оксида взаимодействуют между собой и образуют ряд сложных соединений. Кинетика протекания реакций в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  сложная, не зависит от мольного состава исходных смесей и протекает в три этапа. На первой стадии образуется  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , затем  $\text{YAlO}_3$  и, наконец, иттрий-алюминиевый гранат состава  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [31]. Моноалюминат иттрия при температурах ниже 2108К неустойчив и разлагается на  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Так как окисление жидких сплавов проведено при температурах выше 923К, то в продуктах окисления, вероятно, присутствуют вышеуказанные соединения. В ИК-спектрах продуктов окислений сплава, содержащего 60 ат.% Y в интервале температур 1375-1475 полосы поглощения при  $425\text{ см}^{-1}$ , отнесены к оксиду иттрия, что подтверждается литературными данными ( $415, 435, 540\text{ см}^{-1}$ ) [32], а полосы при  $465$  и  $560\text{ см}^{-1}$  к  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $436, 465, 512, 569, 698, 726, 789\text{ см}^{-1}$ ). В продуктах окисления сплава, содержащего 75 ат.% Y, имеются полосы, относящиеся к  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $400, 425\text{ см}^{-1}$ ) и к  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $465, 560\text{ см}^{-1}$ ). Исследование продуктов окисления сплавов, содержащих – 50 и 66,7 ат.% Y, методом РФА показало, что продукты окисления в основном состоят из  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; на сплаве эвтектического состава (75 ат. % Y) наряду с  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  при окислении образуются фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Отсюда данный сплав характеризуется минимальными значениями скорости окисления.

В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуются два типа соединений:  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ). На ИК- спектрах продуктов окисления сплавов, содержащих 25-50 ат. % La, имеются полосы поглощения, относящиеся к ф-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В спектрах продуктов окисления сплава, содержащегося 75 ат.% La имеются полосы поглощения, относящиеся к  $\text{LaAl}_2\text{O}_3$  ( $469, 650\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Эти же оксиды образуются, также, при окислении сплава эвтектического состава, содержащего 78.7 ат.% La [34].

Анализ литературных данных по окислению церия свидетельствует, что при окислении образуется два оксида –  $\text{CeO}_2$  и  $\text{C}_2\text{O}_3$ , полуторный оксид церия

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  на воздухе неустойчив. Двуокись церия устойчива на воздухе в интервале температур до 2873К. Белый цвет характерен очень чистому состоянию двуокиси церия, однако высокая температура меняет окрас на желтый. Оксид церия с оксидом алюминия не образует химических соединений определённого состава или твёрдых растворов при нагреве вплоть до 1943 К. Выше этой температуры образуются два соединения  $\text{CeAlO}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  [34].

Температура окисления сплавов в проводимых опытах не превышала 1773 К и образующаяся плёнка должна была в основном состоять из смеси оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . И в действительности, образующиеся порошкообразные оксиды, при окислении сплава, содержащего 21,4 ат.% Ce, имеют белый цвет с желтоватой окраской. Однако, в случае окисления сплавов, содержащих 25 и 50 ат.%Ce, имеет место образование сложного оксида состава  $\text{CeAlO}_3$  и при температурах окисления ниже 1943К. Образование подобного оксида при окислении сплавов подтверждено, также, методом рентгенофазового анализа.

Анализ результатов ИК спектроскопического исследования продуктов окисления сплавов системы алюминий - неодим, а также литературные данные по спектрам  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  показывает, что при окислении чистого неодима доминирующей фазой является  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  и соответственно, полосы поглощения при 427, 675, 3605  $\text{cm}^{-1}$ , относящийся к связям Nd-OH [32]. Полоса при 3608  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена к валентному ( $\gamma_{\text{OH}}$ ), а полоса при 675  $\text{cm}^{-1}$  – к маятниковому деформационному ( $\delta_{\text{OH}}$ ) колебанию гидроксида неодима. Таким образом, при окислении неодима при температурах 1373-1473К образуется C-форма оксида неодима, в действительности представляющая собой гидрат состава  $3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [34].

Далее, обобщая вышеприведённые данные, необходимо отметить, что в сплавах, богатых алюминием, продукты окисления последнего преимущественно состоят из оксида алюминия, с увеличением содержания РЗМ до 66.7 ат.% основным продуктом окисления сплавов является моналюминат состава  $\text{RAlO}_3$  (где R-РЗМ) с сопутствующими фазами. В сплавах, богатых РЗМ, образуется оксид РЗМ и встречается моноалюминат РЗМ [34,35].

## **1.4. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с редкоземельными металлами**

РЗМ с алюминием взаимодействует с образованием ряда интерметаллических соединений, из которых с алюминиевым твёрдым раствором в равновесии находятся фазы состава  $RAl_4$  (где R-РЗМ).

Исходя из диаграмм состояния Al-РЗМ сплавы для исследования были получены авторами [36-39] с учётом охвата области твёрдого раствора РЗМ в алюминии, доэвтектических сплавов, в которых первичные выделения алюминиевого твёрдого раствора, эвтектики состава  $(\alpha-Al+R_3Al_{11})$  и самой эвтектики составляют структуру сплава. Исследования проводились по методике, описанной в работе [31]. Потенциодинамические кривые при разных скоростях развёртки (5, 10 и 20 мВ/с) показали, что при скоростях развёртки 5 и 10 мВ/с ввиду быстрой пассивации рабочей поверхности электрода слабо выявляется область активного растворения.

*Сплавы системы алюминия с иттрием* (табл. 1.4.). На диаграмме состояния Al-Y со стороны алюминия образуется эвтектическая реакция  $Z \rightarrow Al + YAl_3$  при концентрации 9.5 % Y и температуре 637<sup>0</sup> С. Растворимость иттрия в твёрдом алюминии 0.17 % при эвтектической температуре [7, 40].

Таблица 1.4

Электрохимическое поведение сплавов системы Al-Y  
в среде 3%-ного раствора хлористого натрия [11,42]

Y, мас. %	-E <sub>пп</sub>	-E <sub>нп</sub>	-E <sub>по</sub>	i <sub>нп</sub>	i <sub>пп</sub>
	В(х.с.э.)			мА/см <sup>2</sup>	
0	1.60	1.42	0.60	0,90	0,22
0.01	1.72	1.54	0.69	0,49	0,18
0.10	1.75	1.63	0.67	0,45	0,17
0.50	1.74	1.63	0.68	0,47	0,17
1.0	1.77	1.60	0.68	0,83	0,20
3.0	1.77	1.52	0.70	0,83	0,20
5.0	1.75	1.55	0.70	0,86	0,18
10.0	1.74	1.56	0.70	0,91	0,18

Модифицирование иттрием приводит к смещению потенциала питтингообразования алюминия (- 0.60 В) отрицательную область. Так, у сплава с 10% иттрием потенциал питтингообразования составляет (-0.70 В). Добавка иттрия, равно, как и добавка скандия, интенсивно уменьшает величину тока начала пассивации алюминия в 3%-ном растворе NaCl (рис. 1.4). Скорость развёртки потенциала 10 мВ/с.

*Сплавы алюминия с лантаном.* Диаграмма состояния Al-La, в области богатой алюминием эвтектического типа, растворимость лантана в твердом алюминии составляет 0.05% при эвтектической температуре. Физические свойства (твердость, прочность и относительное удлинение) алюминия практически не меняются от введения лантана [42].

Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплавов системы Al-La в среде 3% - ного NaCl выявило, что электродные потенциалы данных сплавов при выдержке их в течение 400 часов стабильны и существенно не меняются.

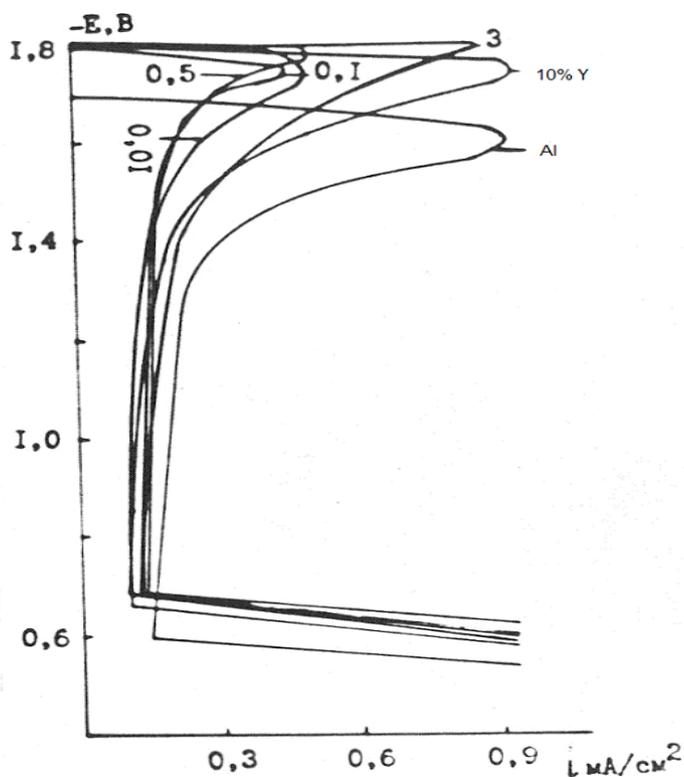


Рис.1.4. Анодные потенциодинамические (10 мВ/с) кривые сплавов системы Al-Y и алюминия марки А995 [42].

Исследования зависимости стационарных потенциалов алюминиево-лантановых сплавов от времени выдержки показывают, что добавки лантана к алюминию смещают его электродный потенциал в более положительную область (табл.1.5). Снижение электродного потенциала наблюдается при модифицировании алюминия до 1 мас.% La. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента с 4 до 10% наблюдается устойчивое снижение, а затем (в сплавах, содержащих 12-15 % La) постепенный рост величины потенциала свободной коррозии.

В целом потенциалы коррозии сплавов, содержащих максимальное количество лантана (12-15%), на 0.15-0.20 В меньше, чем у алюминия.

Таблица 1.5

Изменение потенциала коррозии сплавов системы Al-La во времени [43]

La, мас. %	Электродный потенциал –E, В при времени выдержки (час)			
	1	100	200	400
-	1.040	1.050	1.030	1.040
0,05	0.970	0.950	0.960	0.960
0,10	0.860	0.860	0.880	0.870
0,4	0.740	0.720	0.720	0.720
1,0	0.740	0.800	0.790	0.730
4,0	0.840	0.880	0.850	0.850
7,0	0.850	0.830	0.840	0.850
10	0.820	0.790	0.800	0.860
12	0.800	0.840	0.840	0.800
15	0.790	0.840	0.900	0.800

Из данных табл. 1.5 видно, что значения потенциалов алюминиевых сплавов, содержащих различное количество лантана, существенно не зависят от времени выдержки в растворе 3%- ного NaCl.

Анодные кривые алюминиево-лантановых сплавов, снятые в растворе - 3 %-

ного NaCl при скоростях развёртки потенциала 5 и 10 мВ/с показывают, что модифицирование алюминия 0.05% лантаном приводит к некоторому снижению плотности токов пассивации, полной пассивации и растворения из пассивного состояния. С ростом содержания лантана в алюминии от 1 до 7 мас.% плотности токов пассивации и полной пассивации заметно увеличиваются, а ток растворения из пассивного состояния, при этом в два раза превышает таковой для немодифицированного металла. При дальнейшем увеличении концентрации легирующего металла до 12 % плотность токов пассивации и  $i_{p.n.c.}$  растут незначительно. Скачкообразный рост токов пассивации, полной пассивации и  $i_{p.n.c.}$  наблюдается при пересечении точки эвтектики (сплав, содержащий 15% La).

Зависимость изменения плотности тока  $i_{p.n.c.}$  от состава алюминий-лантановых сплавов приведена на рис. 1.5.

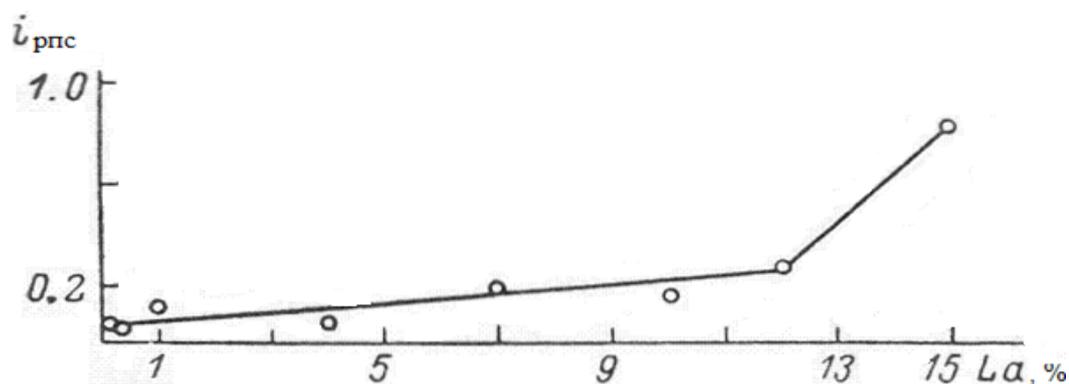


Рис. 1.5. Зависимость плотности тока растворения из пассивного состояния ( $\text{мА/см}^2$ ) от содержания лантана (мас.%) в алюминии [5, 43].

Вероятно, рост концентрации лантана в доэвтектических сплавах не оказывает существенного влияния на плотность тока, при которой происходит коррозионное разрушение. Лишь при пересечении точки эвтектики на диаграмме Al-La происходит интенсивный рост плотности тока коррозии [44].

Установлено, что добавки лантана к алюминию практически не влияют на потенциал коррозии; плотности тока пассивации и коррозии при этом увеличиваются. Показано, что стационарный потенциал алюминия при

модифицировании его до 1.0 мас.% La сдвигается в положительную область и с дальнейшим с ростом концентрации лантана практически не изменяется.

*Сплавы системы алюминий-церий.* Диаграмме состояния Al-Ce также эвтектического типа. Эвтектика  $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{CeAl}_4$  кристаллизуется при 12% Ce и  $637^\circ\text{C}$ . Литературные данные относительно коррозии алюминия, модифицированного церием весьма противоречивы. Так, одни из авторов утверждают о незначительном снижении коррозионной стойкости, другие – о его повышении [45,46]. Исследование зависимости изменения электродных потенциалов алюминиево-цериевых сплавов в среде 3% раствора NaCl от времени показало, что стационарный потенциал в течение 500 часов изменяется незначительно (табл.1.6). Некоторый сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону наблюдается с ростом концентрации церия в алюминии (до 1.0,) затем при 12 % Ce наблюдается увеличение потенциала до уровня немодифицированного металла. Незначительное уменьшение величин плотностей токов начала и полной пассивации (табл.1.7) является следствием сдвига потенциала в положительную область.

Таблица 1.6

Изменение потенциала коррозии (-E, В) сплавов системы Al-Ce во времени в среде 3% - ного раствора NaCl [5, 42]

Ce, мас.%	время выдержки, час.					
	1	100	200	300	400	500
-	1.04	1.05	1.03	1.04	1.04	1.04
0.05	0.735	0.85	0.86	0.85	0.85	0.84
0.1	0.74	0.79	0.79	0.79	0.80	0.80
0.4	0.74	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
1.0	0.70	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
7.0	0.86	0.84	0.72	0.73	0.74	0.74
10.0	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99
12.0	1.01	1.01	1.02	1.00	1.00	1.01

Возможность использования сплавов системы Al-Ce в качестве протекторного материала для защиты стали от коррозионного разрушения в водных средах рассматривается в работе [47]. Скорость растворения алюминия, находящегося в контакте со сталью Ст 3 составляет  $0.8 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ . При добавлении в него 0.2 мас.% церия скорость растворения сплава в контакте со сталью марки Ст 3 увеличивается, чем объясняется возрастающий протекторный эффект. Авторами [47, 48] установлено, что защитный ток пары «сталь-протектор» составляет  $0.15 \text{ А/м}^2$ .

*Сплавы систем алюминий-празеодим и алюминий-неодим.* На диаграммах состояния Al-Pr и Al-Nd со стороны алюминия образуется в обоих случаях эвтектика:  $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{PrAl}_4$  при концентрации 12% Pr и температуре  $654^\circ \text{C}$ ,  $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{Nd}_3 \text{Al}_{11}$  при концентрации 30 % Nd и  $637^\circ \text{C}$ . Растворимость празеодима в твердом алюминии 0.05% , а неодима 0.4% при эвтектических температурах [7].

Таблица 1.7

Электрохимическое поведение (х.с.э.) сплавов системы Al-Ce в среде 3%-ного раствора NaCl ( $\nu = 5 \text{ мВ/с}$ ) [42]

Ce, мас.%	$-E_{\text{н.п.}}$	$-E_{\text{п.п}}$	$-E_{\text{по}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п.}}$
	В			$\text{мА/см}^2$	
-	1.60	1.40	0.600	0.16	0.18
0.05	1.20	1.00	0.600	0.12	0.14
0.1	1.10	1.01	0.600	0.10	0.14
0.4	1.10	1.10	0.610	0.11	0.14
1.0	1.20	1.10	0.610	0.12	0.12
7.0	1.30	1.20	0.610	0.10	0.12
10.0	1.30	1.20	0.620	0.12	0.12
12.0	1.30	1.18	0.650	0.20	0.14

Модифицирование алюминия неодимом и празеодимом смещают его электродный потенциал в положительную область, это выявило изучение коррозионно-электрохимического поведения сплавов данных систем. Были исследованы зависимости электродных потенциалов в течение 1 часа выдержки в электролите, результаты которых показали, что (табл.1.8).

Таблица 1.8

Электродные потенциалы сплавов систем Al-Pr (числитель) и Al-Nd (знаменатель) в течение часа выдержки в 3%-ном растворе NaCl [5, 44]

РЗМ, мас.%	0	0.01	0.05	0.1	0.5	2.0	5.0	10	12
- E,В	1.04	$\frac{0.91}{1.00}$	$\frac{0.86}{1.01}$	$\frac{0.78}{0.74}$	$\frac{0.90}{0.97}$	$\frac{0.99}{0.97}$	$\frac{1.00}{0.98}$	$\frac{1.02}{1.00}$	$\frac{1.03}{1.05}$

Электрохимические параметры сплавов системы Al-Nd сняты при скорости развёртки потенциала 10мВ/с и приведены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Электрохимические параметры сплавов системы Al-Nd в среде 3%-ного раствора NaCl [5, 42]

Nd, мас.%	-E <sub>н.п.</sub>	-E <sub>п.п.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	i <sub>н.п.</sub>	i <sub>н.п.</sub>
	(В)			(мА/см <sup>2</sup> )	
-	1.600	1.42	0.60	0.90	0.22
0.01	1.650	1.45	0.58	0.33	0.13
0.05	1.650	1.48	0.60	0.38	0.12
0.1	1.640	1.47	0.60	0.35	0.14
0.5	1.660	1.50	0.60	0.38	0.14
2.0	1.680	1.49	0.62	0.47	0.12
5.0	1.620	1.42	0.63	0.54	0.12
12.0	1.610	1.39	0.62	0.56	0.18

Несколько сдвигают в отрицательную область потенциал питтингообразования алюминия добавки неодима и празеодима, как и других РЗМ. Небольшие добавки этих элементов вызывают интенсивное уменьшение плотности тока коррозии. Таким образом, результатом незначительной добавки РЗМ является заметное снижение плотности токов начала пассивации и полной пассивации. Однако потенциал питтингообразования при этом не меняется, но в отдельных случаях сдвигается в отрицательную область.

### ***1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи***

Катодная защита является наиболее простым и доступным среди известных на сегодняшний день электрохимических способов защиты металлов от коррозии. Смещение потенциала в более электроотрицательную сторону и создание поверхности, являющейся по отношению к протектору катодом-таким образом достигается коррозионная защита металла. Акимов Г.В., Люблинский Е.Я., Францевич И.Н., Кечин В.А. и др. [49-54] первыми заложили основополагающие закономерности катодной защиты.

Защита от коррозии с помощью протекторных материалов охватывает подземные водо-, газо- и нефтепроводы, кабели с металлической оболочкой, различные резервуары, речные и морские суда, портовое оборудование, танки нефтеналивных судов, установки питьевой воды и различные аппараты химической промышленности. Несомненным преимуществом протекторной защиты является то, что ее можно применять в районах, где отсутствуют источники энергии. Оптимальные сочетания максимального и стабильного значения потенциалов в условии анодной поляризации; невысокая анодная поляризуемость при изменении внешних факторов, например, физико-химических свойств среды существенно влияющих на плотность токов поляризации протектора; высокая токоотдача при минимальном расходе металла на получаемое количество электричества; высокое значение КПИ анода - это необходимое сочетание свойств материала при изготовлении протектора. Протекторные материалы на основе трех металлов: Zn, Mg и Al, обладают перечисленными свойствами, они широко применяются, однако имеют и определенные недостатки: к примеру у цинковых протекторов это смещение потенциала в положительную область значения потенциалов. Высокий отрицательный потенциал, стабильный во времени, но для них характерна высокая скорость саморастворения, соответственно этому низкий КПИ (50-60%) и относительно небольшой срок службы (до пяти лет) у магниевых протекторов. Удачным сочетанием свойств для изготовления протекторов обладает алюминий

имеющий наибольшим выходом тока на единицу веса (2980 А·ч/кг), благодаря которому он имеет повышенные электрохимические характеристики (КПИ, удельную емкость по току, срок службы до 20 лет). Несмотря на их достаточно отрицательные электродные потенциалы, как магний (-2.263В), так и алюминий (-1.633 В) в чистом виде не используются в качестве протекторов. Это объясняется вышеуказанным недостатком магния, а алюминий легко пассивируется. Образование  $\text{Al}(\text{OH})_3$  вблизи поверхности анода происходит при достаточно высокой скорости анодных реакций с последующим формированием защитной пленки на поверхности анода:  $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  [55,56], что приводит к пассивации анода и он становится низкоэффективным.

В последнее время уделяется большое внимание поиску сплавов с заранее заданными свойствами. Сравнительный анализ физико-химических свойств различных элементов в сопоставлении с аналогичными свойствами алюминия с учетом диаграмм состояния металлических систем - несомненно важная задача. Для алюминия полезны будут элементы, которые практически не изменяют отрицательный потенциал алюминия или повышают его. Однофазная структура будет благоприятной для получения гомогенного сплава (в электрохимическом отношении). К примеру, твердый раствор или твердый раствор с другой фазой (химическим соединением, другим по составу твердым раствором  $\beta$ ), которые имеют близкие отрицательные потенциалы по отношению к потенциалу основы твердого раствора [56,57].

После отсеивания элементов по токсичности, дефицитности и экономичности останутся в ряду легирующих следующие: Zn, Mg, Mn, Cd, In, Sn, Ca, Si, Cu. Последующий отсев по величине стандартного электродного потенциала сократит ряд до: Zn, Mg, Mn, In, Sn и Ca. Mg, имея высокий электроотрицательный потенциал (- 2.37В) в качестве легирующего компонента к алюминию не активирует сплав тогда как введение Zn, In и Sn в алюминий снижает удельное сопротивление окисной пленки.

Учёт удельного электросопротивления позволяет корректировать группу активирующих добавок в таком виде: Sn, Zn, In, Ga, Nb и V, хотя по последним

двум металлам данные отсутствуют. Для получения сплавов повышенной анодной активности могут быть рассмотрены элементы: Be, Ti, Mg и La по отношению к алюминию, термодинамическая активность которого отвечает потенциалу -1.66В [58]. Учитывая близость электрохимических свойств с магнием перспектива использования бериллия в пределах концентраций до 0.05 % может оказаться приемлемой.

Все рассмотренные выше модифицирующие добавки являются катодами по отношению к алюминию, в связи с чем следует ожидать изменения электрохимических параметров, как за счет измельчения структуры, так и в результате изменения химического состава сплавов. К числу ранее известных композиций алюминиевых протекторов принято относить Zn, Mg, In, Sn и Zr, в то же время Be, Ga, Ti, La, V, Nb, Cd. следует считать перспективными элементами в новых композициях алюминиевых протекторных материалов. В практическом отношении многокомпонентные системы относятся к наиболее распространенным и важным системам. Технология производства сплавов из цветных металлов и деформированных полуфабрикатов разрабатывается на основании диаграмм состояния данных систем. В связи с этим изучение таких систем и установление общих закономерностей является необходимой как в научном, так и в практическом отношении.

Сплавы системы алюминий-железо широко используются в качестве конструкционных, магнитных, тепловых и электрических материалов. Литературные данные по физико-химическим свойствам свидетельствуют о их важном техническом значении. В связи с чем изучение коррозионно-электрохимических и механических свойств сплавов данной системы, в области богатой алюминием представляет не только научный, но и практический интерес.

Влияние РЗМ (например церия или цериевого мишметалла) в сплавах алюминия увеличивают защитный эффект и приводит к сдвигу рабочего потенциала в сторону больших отрицательных значений. Так, увеличение содержания мишметалла в алюминии снижает защитный эффект. Процесс

активации поверхности сплава усиливается при повышении содержания РЗМ в сплаве. Ослабление защитных свойств оксидной плёнки на алюминии, нарушение её сплошности (благодаря РЗМ), что приводит к более лёгкому доступу электролита, содержащего хлорид-ион – в этом заключается механизм влияния добавок РЗМ.

Поведение сплавов алюминия с отдельным РЗМ объясняется тем, что при больших скоростях охлаждения сплавов, заметно увеличивается растворимость РЗМ в алюминии и пересыщенный твёрдый раствор алюминия характеризуется более положительным потенциалом коррозии и невысокой скоростью электрохимической коррозии. Помимо структурного фактора большое влияние оказывает образующаяся в результате модифицирования алюминия оксидная плёнка. Итак, введение добавок к основе позволяет получить сплавы с более отрицательными потенциалами, чем у основного металла, оставаться активными, равномерно корродировать. То, что поиску сплавов с ранее заданными свойствами заслуженно уделяется большое внимание, показывает анализ известных методов защиты металла от коррозии. Растворимость легирующих элементов в основе сплава тесно связана с электрохимическими характеристиками протекторных сплавов и с природой их связи с алюминием.

При синтезе сплавов и процессе литья особое место отводится вопросам кинетики их окисления, определению параметров характеризующих процесс окисления и разработка мер по их снижению.

Анализ литературы позволяет сформулировать основные задачи, направленные на решение следующих народно-хозяйственных проблем:

1. Разработка новых конструкционных сплавов на основе системы Al-Fe с добавками редкоземельных металлов с повышенными антикоррозионными свойствами.
2. Получение новых протекторных сплавов на основе алюминия с железом и редкоземельными металлами с повышенными анодными свойствами, обеспечивающими эффективную защиту стальных конструкций от коррозионного разрушения.

## ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА Al+2.18%Fe

### *2.1. Химический и микроструктурный анализ сплавов*

*Синтез сплавов.* Высокая химическая активность редкоземельных и щелочноземельных металлов вводимых в алюминий при получении сплавов затрудняет синтез из-за компонентов, когда температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Это делает невозможным получение сплавов в атмосфере воздуха и вызывает необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащенной алюминием лигатуры.

Для получения сплавов были использованы металлический алюминий марки А95, алюминиево-железная лигатура (2.18 мас.% Fe) и церий металлический марки ЦеМ 1, промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая 2.5 мас.% скандия марки СтМ-1 (ТУ48-4-208-72), празеодим металлический - ПрМ-1(ТУ 48-40-215-72), неодим металлический - НМ-2 (ТУ48-40-205-72). Алюминиевые лигатуры были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ под давлением 0.5 мПа в атмосфере гелия. Учитывался угар металлов при заготовке шихты. Модифицирование сплавов лигатурой осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Химический анализ сплавов проводился на микроанализаторе сканирующего электронного микроскопа SEM в Свободном университете Исламской Республике Иран (г. Маджлиси).

Сплавы для исследования выплавляли из алюминия марок - 99.995, А7 (ГОСТ 11069-74), железа - ЧДА и иттрия - 99.87 (ИтМ-1 ТУ 48-295-85) прямым сплавлением компонентов с использованием алюминиевых лигатур в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ. Использование лигатур позволяет уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при

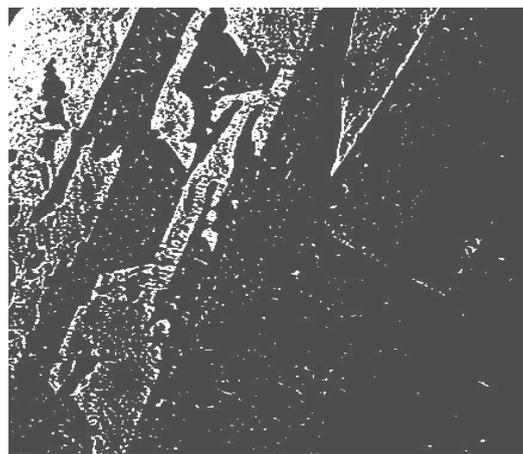
более низких температурах. Из полученных сплавов отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм в графитовую изложницу. Нерабочая часть образцов покрывали смолой (смесь канифоли с парафином в равном соотношении). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в рабочий раствор 3%-ного NaCl. При помощи термостата МЛШ-8 поддерживалась постоянная температура раствора в электрохимической ячейке 20°C.

*Микроструктурный анализ (МА) сплавов.* При изготовлении микрошлифов образцы помещались в цилиндрические формы и заливались полистиролом. Шлифовка поверхности темплеты осуществляли на наждачной бумаге с крупнозернистой 50Н до завершающей стадии на мелкодисперсной М20/Н-1 (ГОСТ 3647-80). В связи с достаточно высокой чувствительностью редкоземельных металлов на воздухе и в воде, во избежании переноса частиц абразивного материала при работе с мелкодисперсной наждачной бумагой в качестве шлифовальной жидкости использовали керосин.

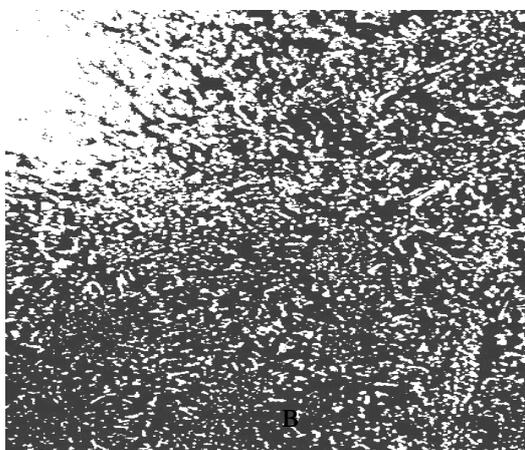
Полировка поверхности шлифа осуществлялось механически на вращающемся круге с использованием полировального материала - наждачной бумаги марки М10/Н-0, затем на сукне с применением оксида хрома (0.3 мкм), заведомо смешанном в керосине. Затем темплет полировали вручную на хлопчатобумажной ткани с алмазной пастой. По завершении данного вида обработки поверхность шлифа очищалась спиртом. Отполированные образцы травили в специально приготовленном водном растворе 5-55% NaOH, длительность травления составляла 5 - 30 сек., с учетом состава образца. По завершении травления поверхность микрошлифа обрабатывали спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Микроструктурный анализ образцов осуществляли при 400-кратном увеличении с помощью металлографического микроскопа «Neophot-31». Для выявления микроструктуры использовали специальные особоконтрастные фотопленки типам М-200, М-300 (рис 2.1).



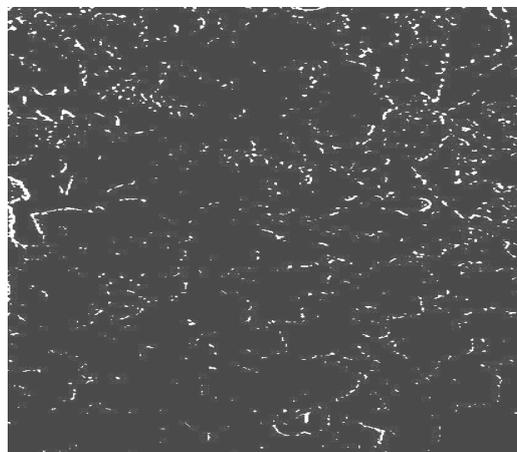
а)



б)



в)



г)

Рис. 2.1. Микроструктуры сплавов системы Al-Fe-Y  
(при 400-кратном увеличении):

а) 20%  $YFe_2Al_{10}$

80% эвт.(Al +  $YFe_2Al_{10}$ )

в) 35%  $YFe_{5,5}Al_{6,5}$

65%  $Fe_2Al_5$

б) 60%  $Fe_2Al_5$

40%  $YFe_{5,5}Al_{6,5}$

г) 80%  $Fe_4Al_{13}$

20%  $YFe_2Al_{10}$

Химический анализ полученных алюминиевых сплавов проводили с помощью гравиметрического метода - наиболее простого и доступного метода аналитического определения РЗМ. Известно, что в разбавленных растворах сильных кислот оксалаты редкоземельных металлов малорастворимы. С учетом этого в исследуемый раствор предварительно вносили соляную кислоту концентрацией не более чем 5Н. Далее раствор нагревали, добавляя к 150 мл

исходного раствора 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, отстаивали в течении 12 часов на водяной бане. Осадок фильтровали и промывали 2% раствором  $H_2C_2O_4$  (pH 0.5) с добавлением HCl. Согласно источнику [59] оксалаты редкоземельных металлов рекомендуется прокаливать при температуре порядка 973K, что приводит к образованию оксидов трехвалентных редкоземельных металлов с общей формулой  $Me_2O_3$ .

## ***2.2. Апаратура, методика исследования кинетики окисления сплавов***

Изучение вопроса кинетики окисления металлов и сплавов проводилось термогравиметрическим методом при помощи установки, принцип работы которой подробно отражен в работах [60-62], на рис. 2.2 показана схема установки.

Установка состоит из (1) - печи Таммана с чехлом из оксида алюминия (2) для обеспечения контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с образцом для исследования, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12).

Пружину, предварительно откалиброванную помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Во избежание вибрации, чехол с пружиной укреплялся на стационарной подставке (13). С целью обеспечения защиты весов от теплового излучения печи использован трон и холодильник (15), установленный на нижнем конце стеклянного баллона. По растяжению пружины фиксировали изменение веса с помощью катетометра КМ-8 с пределами измерения 0.0-0.5м. В эксперименте использовались тигли из оксида алюминия ( $d = 20$  мм,  $h = 25$  мм). Тигли предварительно прокаливались при 1173 К в окислительной среде в течение 1.5 час. по достижении постоянного веса.

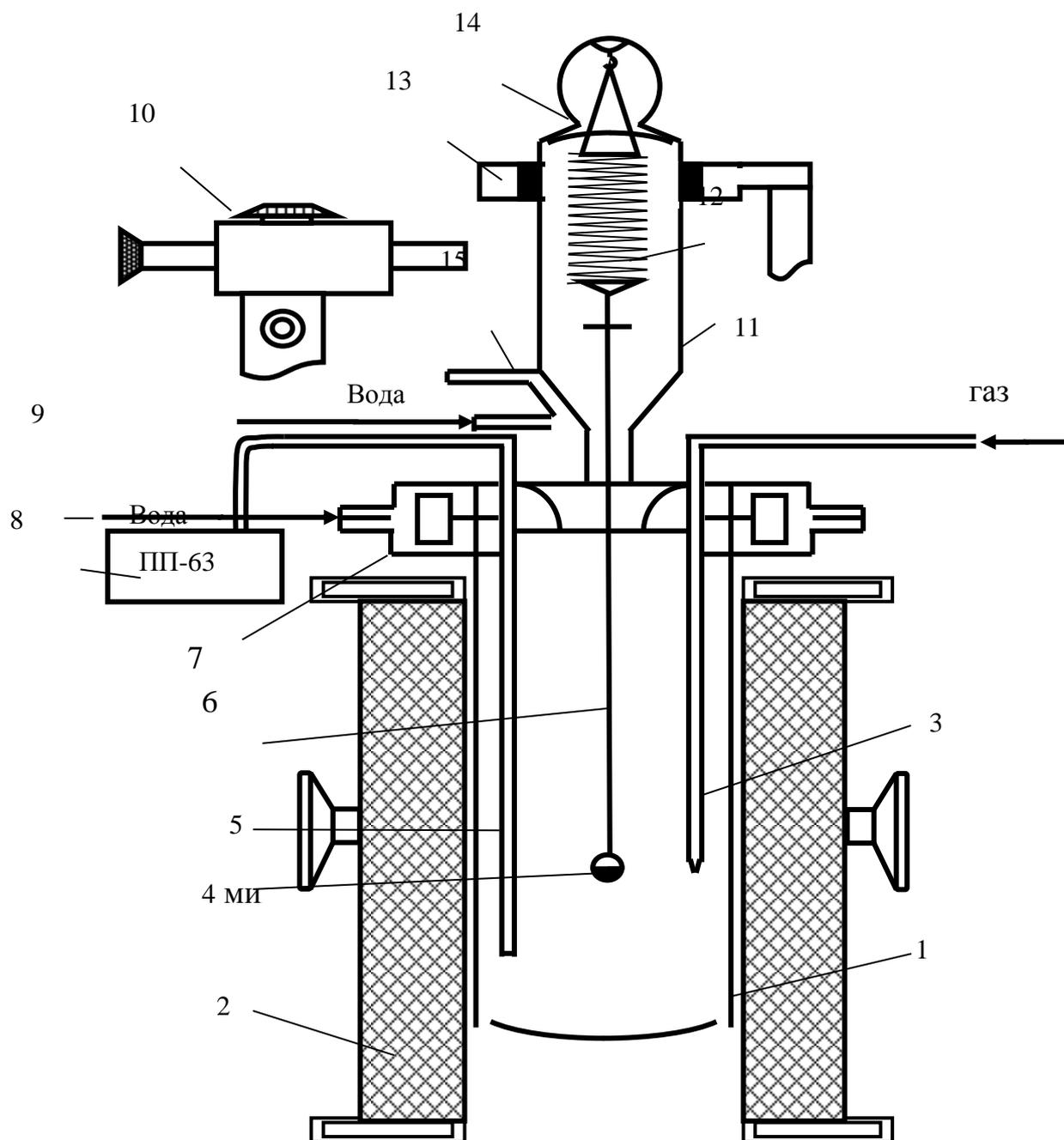


Рис. 2.2. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов [59, 61,62]:

- |                             |                                     |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| 1-печь Таммана,             | 8-потенциометр,                     |
| 2-чехол из оксида алюминия, | 9-вода,                             |
| 3-газопроводящая трубка,    | 10-катетометр,                      |
| 4-тигель,                   | 11-чехол из стекла (молибденового), |
| 5-термопара,                | 12-пружина из (молибденовая)        |
| 6-платиновая нить,          | 13- подставка,                      |
| 7- крышка водоохлаждаемая,  | 14-крышка притертая,                |
|                             | 15-трон и холодильник[60-62].       |

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермическую зону печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Увеличение температуры осуществлялся со скоростью 2-3<sup>0</sup>С в минуту. По достижению разогрева печи катетометр настраивали на указатель пружины, фиксировали на шкале точку отсчёта и на протяжении нагрева производился контроль изменения веса. Достигнув заданный режим записывалась новая точка отсчёта.

Исследование проводили в атмосфере воздуха. Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекслея с концентрированной серной кислотой и склянки Тищенко с гранулированным КОН. Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку.

С целью очистки аргона от кислорода был использован серноокислый раствор с цинковой амальгамой. По показаниям реометра регулировали расход газа. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай, который находился в пределах уровня поверхности образца. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Для достижения стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0<sup>0</sup>С с помощью нуль – термостата марки “Нуль-В” [60- 62].

Благодаря тиристорам регулировалась нагрузка печи, это дало возможность поддерживать заданную температуру с точностью ±5<sup>0</sup>С. В качестве прибора, регистрирующей температуру был использован милливольтметр. По завершении эксперимента систему охлаждали, взвешивали тигель с исследуемым образцом, определяли реакционную поверхность.

Ошибка эксперимента определялась из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = (g - s)^2 / t, \quad (2.1)$$

где: g – это масса металла, s – площадь поверхности, t – время.

Относительную ошибку в оценке находили как сумму относительных ошибок по формуле:

$$\Delta K / K = \Delta g / g + (\Delta s / s)^2 + \Delta t / t \quad (2.2)$$

Остановимся на каждом слагаемом. Точность взвешивания определяем таким образом:

$$\Delta g/g = \Delta G/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}}/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}}/100 + \Delta L \quad (2.3)$$

где числитель второго и третьего слагаемого ( $0.0001_{\text{ТВ}}$ ) представляет собой ошибку при взвешивании исследуемого образца до- и после эксперимента,  $\Delta g$  – точность взвешивания пружинных весов в ходе эксперимента, их чувствительность, которую находили калибровкой весов с подвеской, Pt- нитью и тиглем с навеской. Попутно весы инспектировали на постоянство модуля упругости пружин. Весы, используемые при данной методике характеризуются приведенными ниже параметрами:

$$\begin{aligned} D &= 3.8 \cdot 10^2 \text{ м,} \\ W &= 20 \text{ витков,} \\ w &= 0.05 \cdot 10^{-2} \text{ м.} \end{aligned}$$

Схема калибровки:

$$\begin{aligned} m + a \\ m + a + k \quad \} \Delta h, \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} m + 3a \\ m + 3a + k \quad \} \Delta h, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} m + na \\ m + na + k \quad \} \Delta h, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где:  $m$  – вес всей системы,

$k$  – систематическая добавка ( $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг),

$\Delta h$  – увеличение длины пружины, которая регистрируется катетометром КМ-8 (при цене деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м).

По перемещению указателя, закреплённого на нижнем конце пружины осуществляли отсчёт. Чувствительность ( $\Delta G$ ) от градуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг компилирует  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг. Величина  $\Delta L$  – есть ошибка, с учетом испарения металла в процессе исследования, которая имеет свою величину для каждого исследуемого образца.

Данная величина принималась таким образом: металл подлежал нагреву до необходимой температуры, выдерживался в атмосфере инертного газа (свободного от  $O_2$  и влаги), после этого находили потерю массы металла исходя из разности веса металла до- и после нагрева. Величина  $\Delta L$  для Fe – 2.2%. В итоге, полученная по уравнению 2.3 величина погрешности ( $\Delta g/g$ ), равна 2.24%.

Как оговаривалось выше, использование катетометра КМ-8 (предел измерения 0.0-0.5м) позволило произвести вычисление поверхности реагирования. Погрешность эксперимента равна 1.9% при точности измерений  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  м, с учётом шероховатости, [59, 61, 62].

Третье слагаемое уравнения 2.2 член  $\Delta t/t$ - мал по величине:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (2.7)$$

поэтому им можно пренебречь.

Точность измерения температуры составляет  $\pm 5^0$ , ошибка измерения компилирует:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\% \quad (2.8)$$

Рассчитанная по уравнению 2.2 относительная ошибка эксперимента равна:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.61 \quad (2.9)$$

Используя метод ИК- спектроскопии было проведено исследование фазового состава образующихся плёнок. Данный метод анализа основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, специфичной для каждого вещества. Используя двулучевой инфракрасный спектрофотометр UR-20, снимались ИК-спектры в диапазоне  $400-3000 \text{ см}^{-1}$ .

Исследуемую оксидную плёнку предварительно тщательно истирали в порошок, затем навеску массой 0.02г смешивали с KBr (марки ОСЧ), таблетку необходимого размера ( $d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ ) подвергали прессованию в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением  $1500 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2$ . Готовую к исследованию таблетку вместе с оболочкой помещали в спектрофотометр. Полученные в результате эксперимента спектры сравнивали

со спектрами стандартных образцов, в результате чего находили фазовый состав оксидной плёнки [60-62].

### **2.3. Влияния церия на кинетику окисления сплава $Al+2.18\%Fe$**

Из синтезированных сплавов в графитовую изложницу отливались образцы, диаметром 10 мм и длиной 140 мм. Полученные сплавы были подвергнуты химическому анализу по выше описанной методике. Определение железа в сплавах проводилось атомно-адсорбционным методом, описание которой приводится в [63].

С целью изучения влияния церия на кинетику окисления сплава эвтектического состава  $Al+2.18\%Fe$ , был синтезирован ряд сплавов с содержанием церия от 0.01 до 0.50% (по массе).

Кинетика окисления сплава эвтектического состава  $Al+2.18\%Fe$ , в твёрдом состоянии изучена при температурах 673, 773 и 873 К (рис.2.3а). Особенность кинетических кривых (в виде параболы) свидетельствует о том, что процесс взаимодействия исследуемого сплава с газовой фазой, сводится к диффузионным процессам. В зависимости от температуры скорость окисления будет меняться от  $2.00 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при 673 К до величины  $2.41 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при температуре 873К. Кажущаяся энергия активации окисления компилирует 148.0 кДж/моль (табл. 2.1) [62].

Окисление сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного 0.01 мас.% церием изучали при температурах 673, 773 и 873 К (рис.2.3 б). Оксидная пленка в процессе окисления имеет высокую скорость формирования, которая начинается к 10-13 минутам от начала процесса окисления и заканчивается к 30-35-и минутам. Высокие температуры ускоряют формирование защитных оксидных пленок и с минимальным количеством кислородных вакансий.

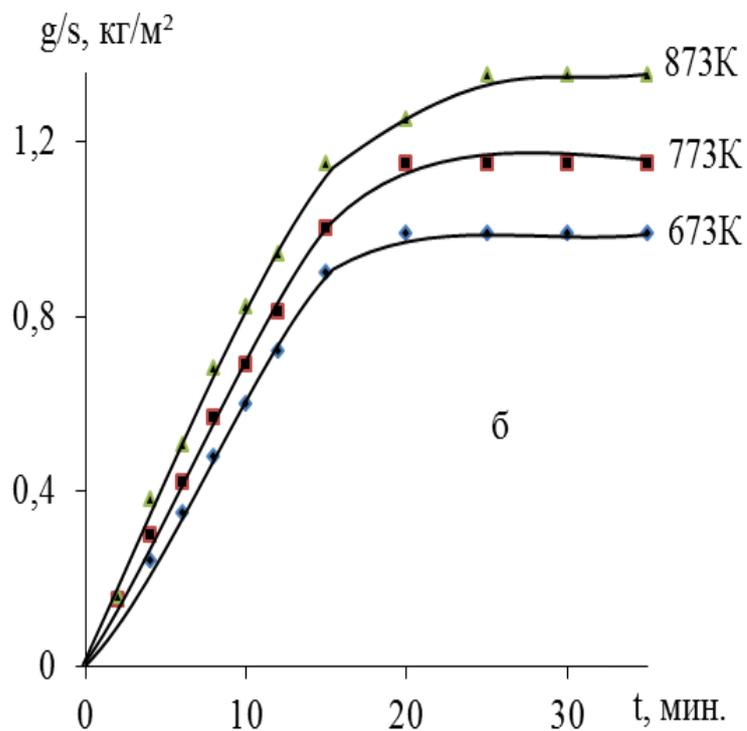
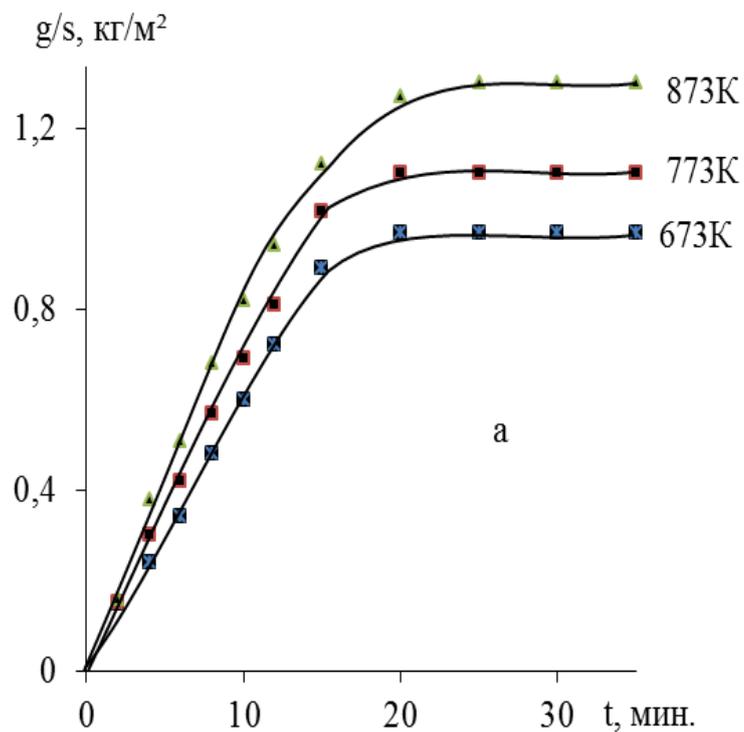


Рис.2.3. Кинетические кривые окисления твердого алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe) (а) с 0.01 мас.% Се (б) [62].

Кинетико- энергетические параметры процесса окисления твердого сплава  
Al+2.18%Fe, модифицированного церием [62]

Содержание церия в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	2.05	134.2
	773	2.38	
	873	3.00	
0.05	673	2.17	107.4
	773	2.56	
	873	3.20	
0.10	673	2.35	98.7
	773	2.77	
	873	3.39	
0.20	673	2.44	75.6
	773	2.83	
	873	3.40	
0.50	673	2.58	54.2
	773	3.12	
	873	3.68	

Максимальный привес при окислении равняется 1.18 кг/м<sup>2</sup> при 673 К и 14.5 кг/м<sup>2</sup> при 873К. В зависимости от количества церия кажущаяся энергия активации окисления составляет 134.2 кДж/моль [62].

Небольшие добавки модификатора способствуют некоторому увеличению истинной скорости окисления и соответственно, уменьшению кажущейся энергии активации окисления до 107.4 кДж/моль, что наглядно показано на примере окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного 0.05 мас.% церием (рис. 2.4 а).

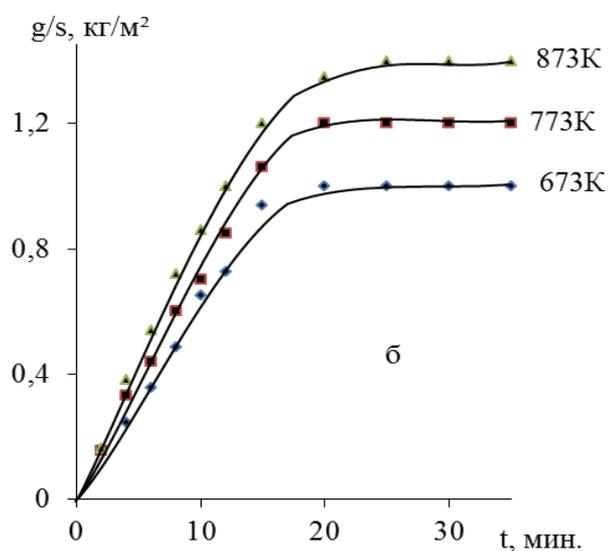
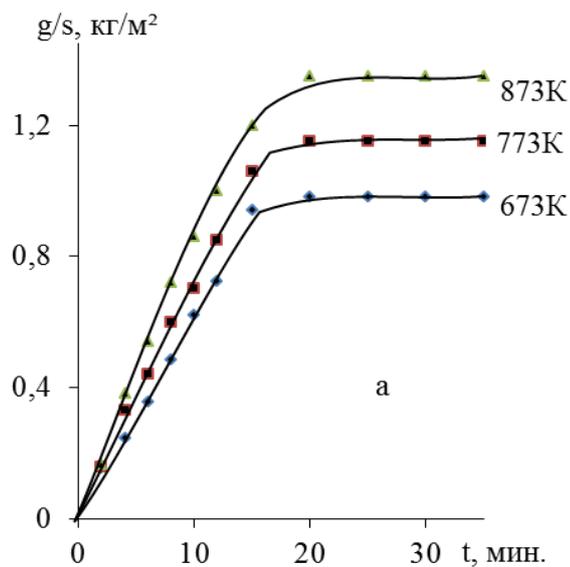


Рис.2.4. Кинетические кривые окисления твердого алюминиево-железowego (2.18 мас.% Fe) сплава, модифицированного церием, мас.‰: 0.05(а); 0.10(б) [62].

Прирост температуры от 673 до 873Кувеличивает скорость окисления от  $2.17 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $3.20 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [62]. Кинетика окисления сплава Al+2.18% Fe, содержащего 0.10 мас.‰ церием, изучена при температурах 673 до 873К (рис. 2.5 б).

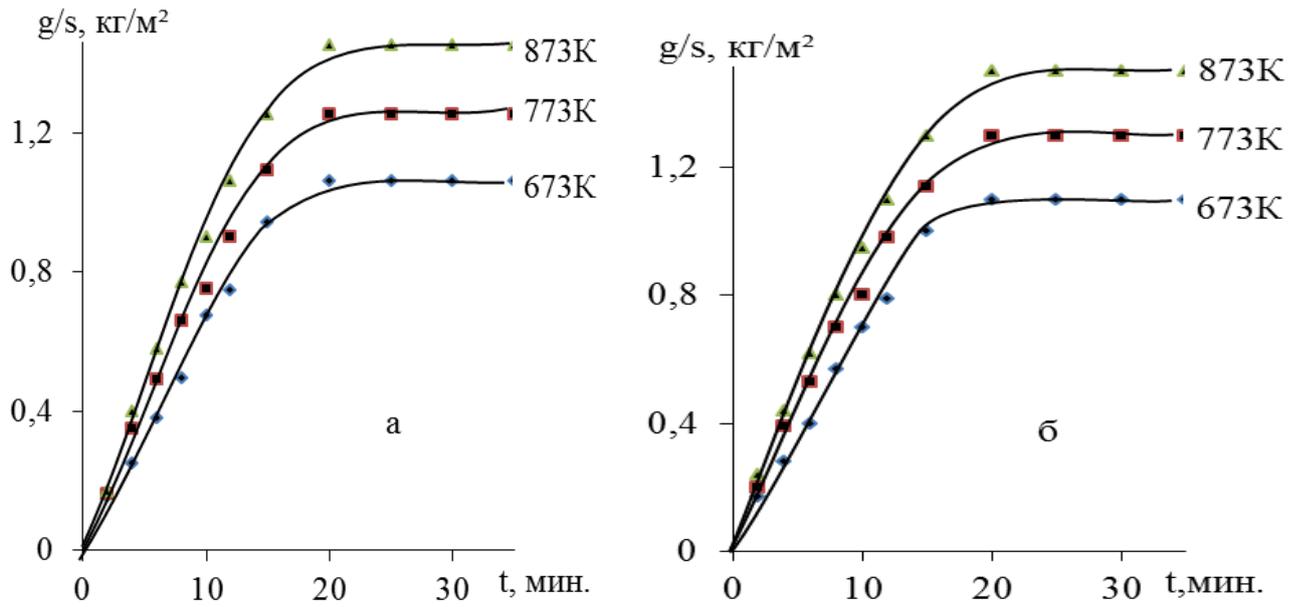


Рис.2.5. Кинетические кривые окисления твердого алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe), модифицированного церием, мас.%.: 0.20(а); 0.50(б) [62].

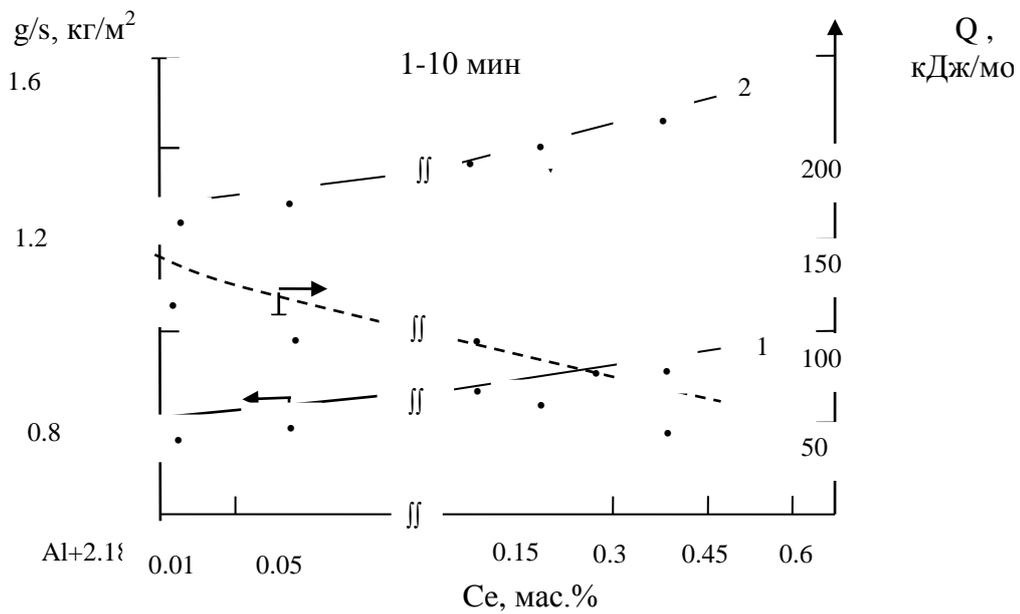


Рис. 2.6. Изохроны окисления алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe), модифицированного церием при 873К [62].

Начальная стадия окисления сопровождалась не сплошной плёнкой, далее по мере образования плотного оксида процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями. Скорость окисления изменяется от  $2.35 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , при 673К до  $3.39 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , при 873К, кажущаяся энергия активации окисления исследуемого сплава 98.7 кДж/моль (табл. 2.1) [62].

Изохроны окисления сплавов при 873К приведены на рис. 2.6. Как видно добавки церия увеличивают скорость окисления исходного сплава Al+2.18%Fe, что сопровождается снижением кажущейся энергии активации.

#### 2.4. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe

Окисление сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом проводилось при температурах 673К, 773К и 873К в атмосфере воздуха.

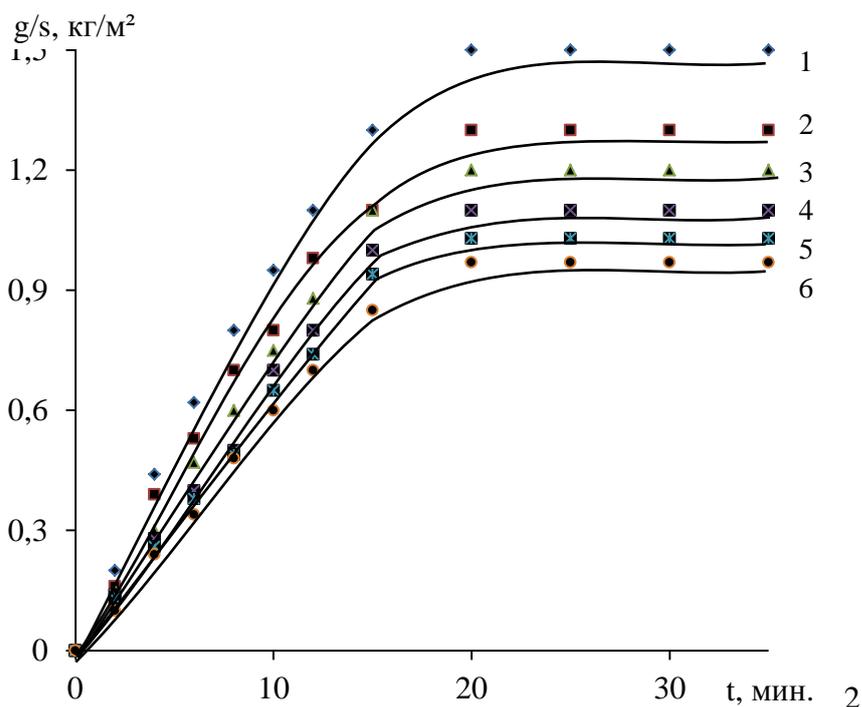


Рис. 2.7. Кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe, (1), содержащего празеодим, мас. %: 2-0.01; 3-0.05; 4- 0.10; 5-0.20; 6-0.50 при T=673 К [64,65].

Содержание модифицирующего компонента - празеодима варьировалось от 0.01 до 0.50 мас.%. Результаты исследования представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.7. Кинетические кривые окисления приведенные в качестве примера на рис. 2.7 соответствуют сплаву Al+2.18%Fe (1), содержащего празеодим, мас. %: 2-0.01, 3-0.05, 4- 0.10, 5-0.20, 6-0.50 при температуре 673К.

Начало процесса окисления характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. Параболический вид характерен для всех кинетических кривых. Кинетико-энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, модифицированного празеодимом, представлены в табл.2.2.

Таблица показывает что, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Рост количества легирующего элемента приводит к увеличению скорости окисления. Сплав, модифицированный 0.50 мас.% празеодимом обладает наименьшей окисляемостью. Если скорость окисления сплава, модифицированный 0.01 мас.% празеодимом при температуре 873К составляет  $2.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , то при аналогичной температуре скорость окисления сплава, модифицированный 0.50 мас.%, равняется  $1.92 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Более растянутый характер кинетических кривых окисления свойственны сплавам, содержащим 0.10 и 0.50 мас.% празеодима, чем сплавам, содержащим на порядок меньше того же элемента. Наименьшее приращение удельного веса соответствует сплаву Al+2.18%Fe, модифицированный максимальным количеством празеодима (0.50 мас.%), чем все остальные, и соответственно этот сплав имеет наименьшую окисляемость.

Приблизительно к 20-30 минутам завершается процесс взаимодействия сплавов с окислительным компонентом. В разделе 2.2, было отмечено, что исследование продуктов окисления твердых сплавов проводилось методом инфракрасной спектроскопии.

Кинетико-энергетические параметры процесса окисления  
твёрдого сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом [64, 65].

Содержание Pr в сплаве Al+2.18%Fe,	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации,
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	1.99	148.5
	773	2.11	
	873	2.40	
0.05	673	1.97	153.4
	773	2.03	
	873	2.36	
0.10	673	1.86	159.2
	773	1.98	
	873	2.13	
0.20	673	1.54	167.1
	773	1.72	
	873	2.00	
0.50	673	1.38	184.2
	773	1.66	
	873	1.92	

Анализ продуктов окисления исследованных систем показало, что при окисления сплавов образуются как простые, так и сложные оксиды.

В ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Fe-Pr частоты поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685, 790  $\text{см}^{-1}$  относятся к связям Al-O. Чаще всего эти полосы поглощения встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих минимальное содержание (0.01-0.05 мас.%) редкоземельных металлов. Скорее всего, частоты 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495  $\text{см}^{-1}$ ,

соответствуют оксидам сложного состава с участием празеодима ( $\text{PrAlO}_3$ ). Аналогичный механизм образования оксидов характерен и для других сплавов с участием РЗМ.

Активность металла определяет степень участия второго компонента в формировании оксидной пленки. Алюминий и железо, относятся к подобным металлам и образуют при малых концентрациях их в сплаве гетерогенные по структуре плёнки, а после определённого предела их концентрации они играют основную роль в образования оксидной пленки.

### **2.5. Кинетика окисления $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}$ , модифицированного неодимом**

Неодим окисляется при комнатной температуре и этот процесс медленно увеличивается с повышением температуры до 473 К. Выше температуры 523 К скорость окисления резко возрастает. Окислению неодима на воздухе, как при комнатной температуре, так и при нагревании до 673К приводит к образованию оксида С-формы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}$ . Было синтезировано серия сплавов с содержанием неодима от 0.01% до 0.50% по массе для исследования влияния неодима на кинетику окисления сплава. Сплавы исследовались в атмосфере воздуха при температурах 673К, 773К и 873К. Полученные результаты представлены на рис 2.8-2.12 и в таблица 2.3.

При температурах 673 К, 773 К и 873 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.01 мас.% неодима, изменяется от  $1.98 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $2.13 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $2.39 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 2.8 б). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 149.2 кДж/моль.

Кривые окисления процесса сплава  $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}$ , содержащего 0.05 мас.% неодима приведены на рис. 2.9 а. Сплав подвергался окислению при температурах 673 К, 773 К и 873 К. Скорость окисления составляет величину  $1.96 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $2.04 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $2.27 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Влияние добавок неодима на кинетико-энергетические  
параметры процесса окисления сплава Al+2.18%Fe [66]

Содержание неодима в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Температура окисления, K	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	1.98	149.2
	773	2.13	
	873	2.39	
0.05	673	1.96	157.1
	773	2.04	
	873	2.27	
0.10	673	1.88	165.8
	773	1.96	
	873	2.15	
0.20	673	1.60	177.4
	773	1.71	
	873	2.01	
0.50	673	1.42	190.7
	773	1.65	
	873	1.87	

Кажущаяся энергия активации составляет 157.1 кДж/моль [66]. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону.

Кинетику окисления исходного сплава Al+2.18%Fe в твердом состоянии исследовали при температурах 673 К, 773 К и 873 К (рис.2.8 а). На рис. 2.9 б приведены кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe, с содержанием неодима 0.10 мас.%. .

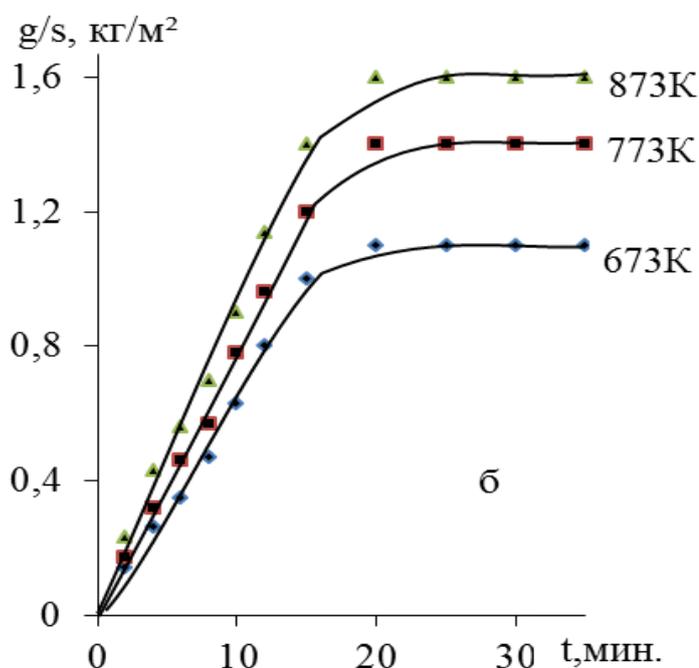
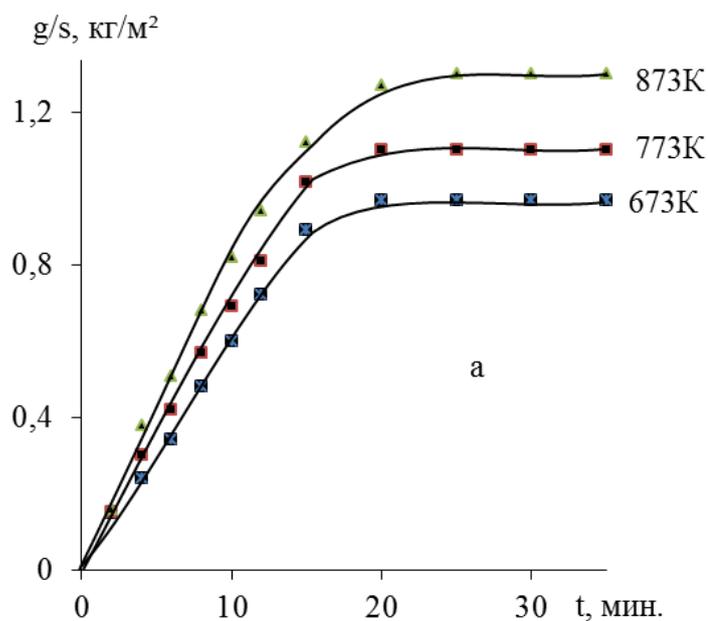


Рис.2.8. Кинетические кривые окисления твердого сплава Al+2,18%Fe (а), содержащего неодим 0.01 мас.% (б) [66].

Температуры при которых проводились исследования составляли 673К, 773 К и 873 К. Величина истинной скорости окисления данного сплава при исследованных температурах составляет  $1.88 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $1.96 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Значение кажущейся энергии активации при этом составляет 165.8 кДж/моль (табл.2.3) [66].

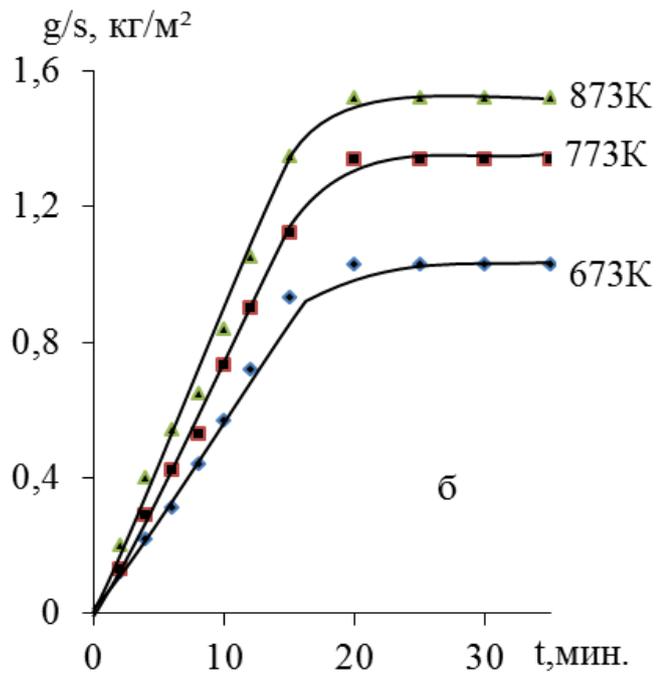
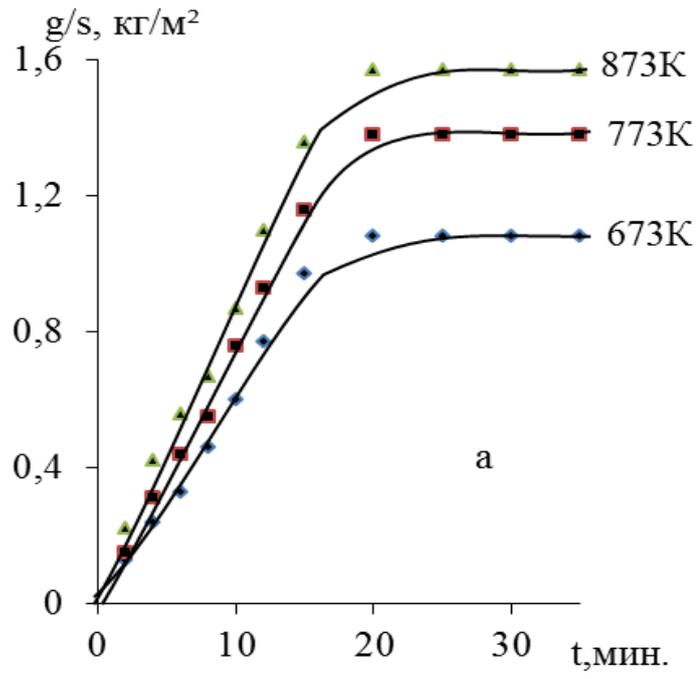


Рис. 2.9. Кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом, мас. %: 0.05 (а); 0.10 (б) [66].

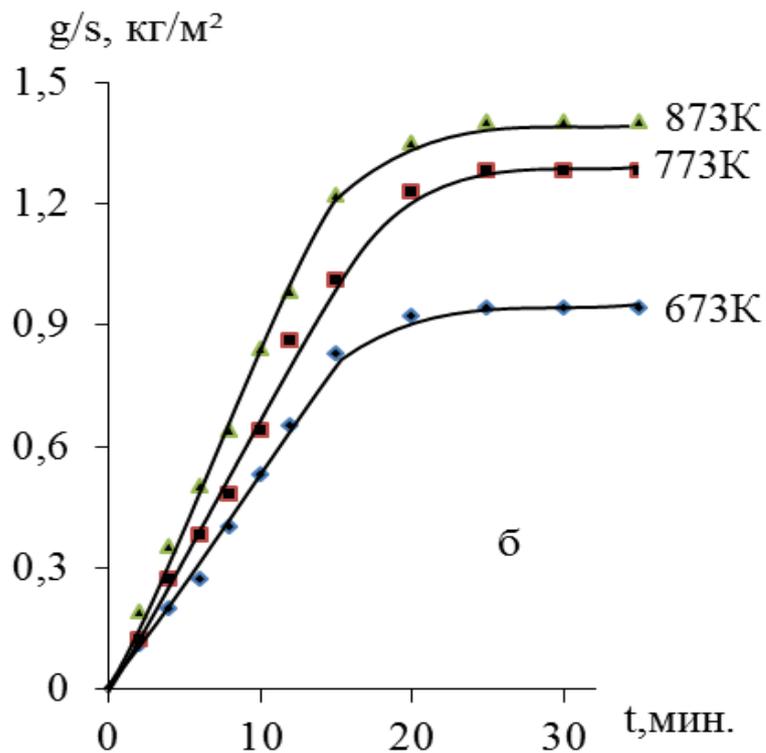
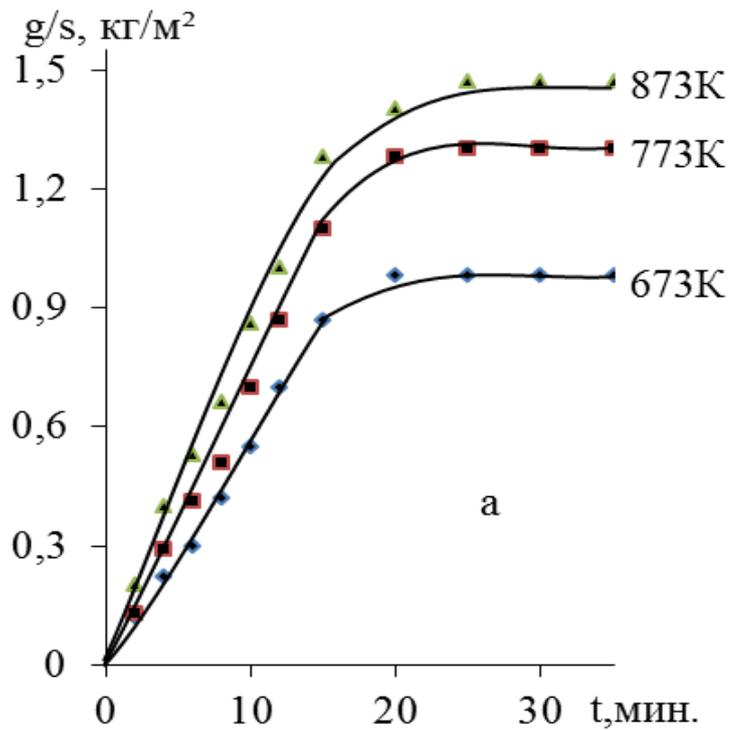


Рис. 2.10. Кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом, мас. %: 0.20 (а); 0.50(б) [66].

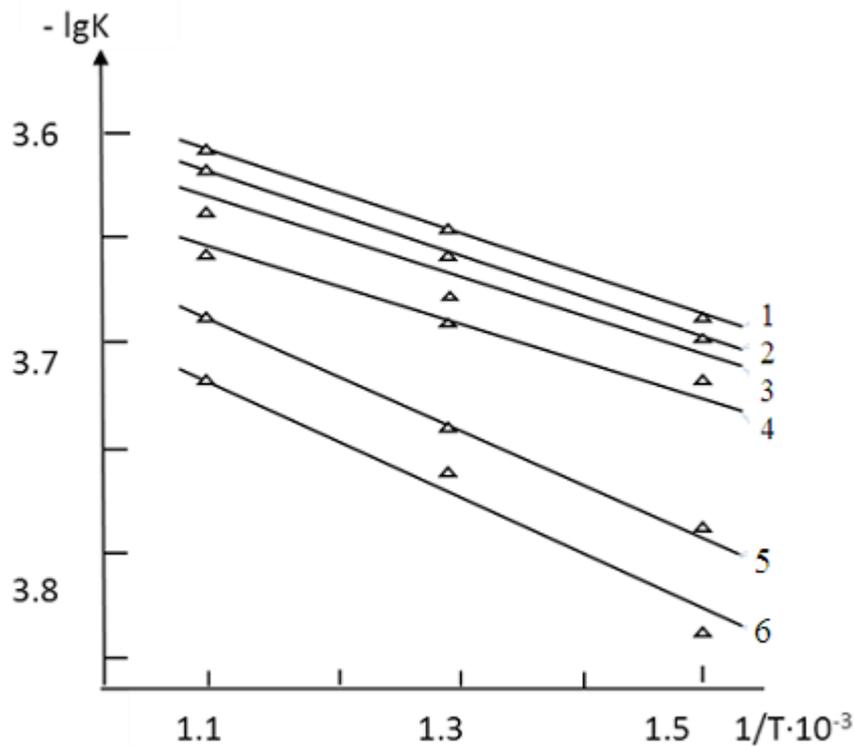


Рис. 2.11. Зависимость  $\lg K - 1/T$  для сплава  $Al+2.18\%Fe$  (1), модифицированного неодимом, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.10 (4); 0.20(5); 0.50 (6) [66].

Кинетические кривые окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , содержащего 0.20 мас. % неодима полученные при температурах 673К, 773К, и 873К, приведены на рис. 2.10а. Скорость окисления составляет  $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $2.01 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , кажущаяся энергия активации достигает 177.4 кДж/моль [66].

На рис. 2.10б приведены кинетические кривые окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного 0.50 мас. % неодимом. Начальный этап окисления, особенно при низких температурах очень высок. Формирование оксидных плёнок начинается с 15-20-и минут от начала и заканчивается к 30-35-и минутам процесса окисления. При более высоких температурах процесс формирования защитных оксидных плёнок ускоряется и с минимальным кислородных вакансий. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 190.7 кДж/моль (табл. 2.3). Максимальный привес при окислении равняется  $1.4 \text{ кг/м}^2$ , минимальный  $0.94 \text{ кг/м}^2$ .

На рис. 2.11 изображена логарифмическая зависимость  $\lg K - 1/T$  для сплава Al+2.18%Fe, содержащего 0.01; 0.05; 0.10; 0.20; 0.50 мас.% неодима, который имеет прямолинейный характер.

С повышением температуры увеличивается скорость окисления - это показывает динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для алюминиево-железовых сплавов с неодимом (рис.2.8-2.10) показывает. По сравнению с маломодифицированными сплавами, сплавы, содержащие более высокие концентрации неодима, т.е. 0.10 и 0.50 мас.%, характеризуются относительно растянутым процессом формирования оксидной пленки. Подобное окисление объясняется образованием оксидов сложного состава на поверхности сплавов, имеющие более высокие защитные свойства [66].

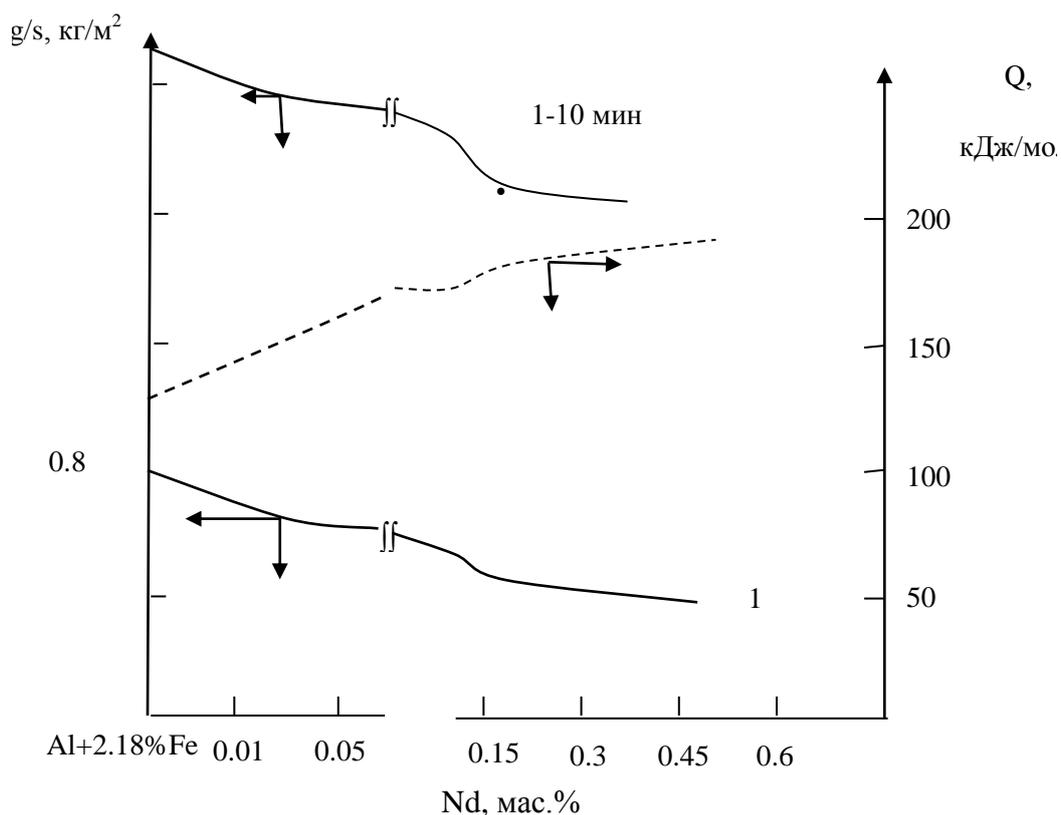


Рис. 2.12. Изохроны окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом при 773К [66].

Сравнение параметров процесса окисления модифицированных сплавов с исходным сплавом показывает, что модифицирование увеличивает более стойкость к высокотемпературной коррозии почти 1.5 раза. Проведенные исследования свидетельствуют, что добавки неодима, как модификатора алюминиево-железowego сплава уменьшают окисляемость твердых сплавов практически в два раза. Объяснением этому эффекту является повышение защитных способностей оксидного слоя формирующегося над поверхностью сплава при его окислении. Неодим, как модификатор способствует уменьшению размера зерна в структуре, изменяет её фазовый состав, свидетельством чему являются результаты исследований [66].

Модифицирование алюминий-железowego сплава неодимом в количестве 0.5 мас.% способствует некоторому уменьшению скорости окисления и естественно увеличению кажущейся энергии активации (рис.2.12). Детальное исследование с использованием рентгенофазового анализа, продуктов окисления алюминий-железowego сплавов с неодимом дает полную информацию о механизме его окисления. Данная система характеризуется наличием в продуктах окисления фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{NdAlO}_3$ . Доля последнего, по мере увеличения содержания неодима в сплавах несколько возрастает [66].

Резюмируя, необходимо отметить, что добавки неодима к алюминий-железвому сплаву эвтектического состава значительно улучшают жаростойкость, свидетельством чему является уменьшение величины скорости окисления сплавов, содержащих неодим [66].

## ***2.6. Обсуждение результатов***

Скандий и все РЗМ в виде простых веществ серебристо-белые металлы, тускнеют во влажном воздухе. Скандий и иттрий являются самыми легкими из обсуждаемых простых веществ и одновременно наиболее тугоплавкими. По температуре плавления их превосходят лишь лантаноиды тулий и лютеций. В целом, в характере изменения температур плавления лантаноидов четко

проявляется внутренняя периодичность. Минимальными температурами плавления обладают европий и иттербий, у которого реализуются устойчивые  $4f^7 5d^0 6s^2 - 4f^{14} 5d^0 6s^2$  электронные конфигурации. Для этих же элементов наблюдаются повышенные значения атомных радиусов (табл.2.4) [67]. Интересно также отметить, что сравнительно легкоплавкие лантан, церий и празеодим характеризуются, высокими температурами кипения, т.е. являются трудноиспаряемыми (аналогия с галлием). В то же время те же европий и иттербий в ряду лантаноидов имеют наименьшие температуры кипения, наиболее легколетучи (табл.2.4).

Скандий и РЗМ по химической активности сравнимы с щелочноземельными металлами. Стандартные электродные потенциалы меняются от  $-2.08$  (Sc)  $-2.52$  В (La). Скандий не растворяется в воде вследствие наличия пленки прочного оксида, образующегося в атмосфере воздуха. Остальные металлы подгруппы скандия и лантаноиды энергично разлагают воду. Скандий и РЗМ растворяются в разбавленных кислотах, за исключением плавиковой и фосфорной, из-за образования нерастворимых фторидов и фосфатов. Эти элементы взаимодействуют с большинством неметаллов и металлов.

Авторами [68] в системе алюминий-скандий окислению подвергались сплавы, содержащие 0,006; 0,05; 0,3; 43,0; 50,0; 66,7; 87,0 ат.% скандия. Исследования проведены в интервале температур 1173~1673 К в зависимости от температуры плавления сплавов данных составов. Кривые окисления жидких сплавов имеют параболический вид. Константы скорости окисления в зависимости от состава составляют  $2,22 \cdot 10^{-4} - 1,66 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>·с, а значение энергии активации  $-50,90 - 344,03$  кДж/моль. Полученные данные показали, что добавки скандия в исследованном диапазоне составов уменьшают скорость окисления алюминия. Образующейся продукты окисления в основном состоят из Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сплавах, соответствующих составам интерметаллических соединений из двойных оксидов Sc<sub>2</sub>AlO<sub>3</sub> [68].

Некоторые свойства элементов подгруппы скандия и РЗМ [67]

Элементы и простые вещества	Содержание в земной коре, мас.доли %	Плотность г/см <sup>3</sup>	t <sub>пл</sub> <sup>оС</sup>	t <sub>кип</sub> <sup>оС</sup>	Атомный радиус, нм	Ионный радиус Э <sup>3+</sup> , нм	Потенциал ионизации, В			E <sup>о</sup> <sub>Э<sup>3+</sup>/Э<sup>2+</sup></sub>
							Э <sup>3+</sup> → Э <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup>	Э <sup>2+</sup> → Э <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	Э <sup>+</sup> → Э <sup>0</sup> + e <sup>-</sup>	
Sc	6,0·10 <sup>-4</sup>	2,99	1539	2832	0,161	0,068	6,54	12,80	24,75	-2,077
Y	2,8·10 <sup>-3</sup>	4,72	1509	3357	0,181	0,088	6,38	12,23	20,51	-2,372
La	1,8·10 <sup>-3</sup>	6,17	920	3454	0,187	0,106	5,61	11,43	19,17	-2,522
Ce	4,5·10 <sup>-3</sup>	6,66	795	3257	0,183	0,103	6,54	12,31	19,87	-2,483
Pr	7,0·10 <sup>-4</sup>	6,78	935	3212	0,182	0,101	5,76	11,54	20,96	-2,462
Nd	2,5·10 <sup>-3</sup>	7,00	1024	3127	0,182	0,099	6,31	12,09	21,51	-2,462
Pm	-	7,22	1027	2730	0,181	0,098	5,9	11,7	22,0	-2,431
Sm	7,0·10 <sup>-4</sup>	7,54	1072	1752	0,181	0,096	5,6	11,4	24,0	-2,414
Eu	1,2·10 <sup>-4</sup>	5,26	826	1597	0,202	0,095	5,67	11,24	24,56	-2,407

В системе алюминий – иттрий исследованию выявления малых добавок подвергались сплавы, содержащие 0,005–3,45<sub>ат.</sub>% иттрия. Константы скорости окисления иттрия, имеют порядок 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> кг/м<sup>2</sup>·с. Значение энергия активации находится в интервале 12,11–159,27 кДж/моль. Малые добавки иттрия увеличивает скорости окисления алюминия, минимум скорости окисления приходится на доли сплавов интерметаллического состава.

Кривые окисления имеют параболический вид, и скорость окисления увеличивается с ростом температуры. Продукты окисления сплавов алюминия с иттрием состоят в основном из Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а оксидная плёнка интерметаллидов состоит из сложных оксидов алюминия с иттрием состава Y<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [69, 70].

В системе алюминий–лантан по данным [71, 72] минимум скорости

окисления относится к составам интерметаллических соединений. Константы скорости окислений сплавов, содержащих 21, 42; 25, 00 и 50,00 ат.% лантана, составляют  $1,00 \cdot 10^{-3}$ – $1,33 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,65 \cdot 10^{-4}$ – $1,13 \cdot 10^{-3}$  и  $4,66 \cdot 10^{-4}$ – $6,66 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>.с, и значения энергии активации, соответственно, составляют 152,9; 196,1 и 95,5 кДж/моль. Продукты окисления сплавов системы Al–La состоят из C-модификации La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69].

В системе алюминий церий–повторяется тот же закономерность, которая свойственна для сплавов системы алюминий-лантан. Малые добавки церия увеличивают скорость окисления алюминия. Добавки алюминия к церию уменьшают скорость его окисления. Константы скорости окисления имеют порядок  $10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>.с. Окисление исследованных сплавов подчиняется параболическим законам. В координатах  $(g/s)^2$  –t кривые укладываются на прямой линии. Исследование продуктов окисления рентгенофазовым методом показало, что окисление сплавов системы алюминий-церий в отличие от других системы алюминий-церий в отличие от других систем алюминий–РЗМ заканчивается образованием двуокиси церий CeO<sub>2</sub>. Продукты окисления интерметаллидов также характеризуется образованием сложных соединений состава CeAlO<sub>3</sub> [69, 72, 73].

В системе алюминий–празеодим минимум скорости окисления и максимум энергии активации относятся к составам сплавов, характеризующейся высокой температурой плавления, т.е. интерметаллическим соединениям. Продукты окисления исследованных сплавов состоят из C-модификации Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на сплавах, соответствующих составам интерметаллических соединений, продукты окисления наряду с C–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также содержат A-модификацию C–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69, 74].

В системе алюминий–неодим авторами [69, 75] исследованы сплавы, содержащие 3,5; 25,0; 65,7; 75,0 и 82,0 ат.% неодима. Установлено, что сплавы эвтектических составов характеризуются минимальными значениями энергии активации (47,7 и 63,7 кДж/моль). Константа скорости окисления имеет значение  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>.с.

Для твердых порошкообразных сплавов системы алюминий с РЗМ в твердом состоянии минимум скорости окисления приходится на сплавы интерметаллического состава. В табл.2.5 приведены значения кажущейся энергии активации процесса окисления твердых (порошкообразных) сплавов системы Al–РЗМ.

Таблица 2.5

Значение кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления порошкообразных сплавов систем Al–РЗМ [68-75]

Содержание РЗМ в алюминия, ат%	Эвтектика со стороны алюминия	21	25	33	50	75	90
		Система					
<b>Al-Sc</b>	-	-	166,20	199,40	141,10	-	162,2
<b>Al-Y</b>	81,43	-	90,02	94,90	78,90	-	-
<b>Al-La</b>	44,32	66,48	67,22	71,22	62,32	66,43	53,18
<b>Al-Ce</b>	22,02	54,01	65,64	38,02	22,85	21,60	19,94
<b>Al-Pr</b>	-	66,48	48,19	47,36	41,55	24,90	23,21
<b>Al-Nd</b>	74,72	132,27	75,54	83,10	99,72	66,48	49,86

По уменьшению значения кажущейся энергии активации и следовательно, по увеличению скорости окисления исследованные системы находятся в ряду Al–Sc, Al–Y, Al–Nd, Al–La, Al–Pr и Al–Ce [68-75].

Таким образом, определены кинетические характеристики зависимости процесса окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом в интервале температур 673К, 773К и 873К от концентрации РЗМ (от 0.01 до 0.50 мас.%) (табл. 2.6). Установлено, что введение церия в исходный сплав Al+2.18%Fe несколько снижает его устойчивость к окислению в атмосфере воздуха, а добавки празеодима и неодима наоборот

увеличивают кажущуюся энергию окисления, что свидетельствует о повышении устойчивости модифицированных сплавов к окислению.

Известно, что образующиеся при окислении сплавов продукты определённым образом влияют на механизм процесса окисления.

В системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  отсутствуют химические соединения сложного состава до температуры 1940К.

Таблица 2.6

Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплава  $\text{Al+2.18\%Fe}$ , модифицированного РЗМ (Ce, Pr, Nd) в твердом состоянии [62-66]

Содержание РЗМ в сплаве, мас.%	0.0	0.01	0.05	0.10	0.20	0.50
Система						
$\text{Al+2.18\%Fe + Ce}$	148.0	134.2	107.4	98.7	75.6	54.2
$\text{Al+2.18\%Fe + Pr}$	148.0	148.5	153.4	159.2	167.1	184.2
$\text{Al+2.18\%Fe + Nd}$	148.0	149.2	157.1	165.8	177.4	190.7

Выше этой температуры имеет место кристаллизация фаз.  $\text{CeAlO}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . В условиях наших опытов, где температура окисления сплавов не превышает 773К, продукты окисления сплавов в основном состоят из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . Как выше отмечалось (раздел 1.3) между оксидами лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) и алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образуются сложные оксиды типа  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Анализ ИК-спектров оксидов образующихся при окислении тройных сплавов свидетельствуют об образовании оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaAl}_2\text{O}_3$  ( $469,650\text{см}^{-1}$ ) при окислении сплавов системы  $\text{Al-Fe-La}$ . В сплавах, модифицированных неодимом также при окислении образуются гидратные формы оксидов типа  $\text{Nd(OH)}_3$  (полосы поглощения при  $427, 675, 3605\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.

## ГЛАВА III. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

### 3.1. Методики исследования электрохимических и протекторных свойств сплавов

Электрохимические исследования алюминиевых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме [76- 78] со скоростью развертки 2 мВ/с с программатором ПР-8. Образцы при электрохимических испытаниях поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{св.к}$  – потенциал свободной коррозии) до значения потенциала 2 мВ/с, при котором происходит резкий рост плотности тока растворения из пассивного состояния ( $i_{рпс}$ ). Образцы затем поляризовали в обратном направлении до потенциала -1.6 В. Завершающей стадией явилось повторная поляризация образцов в положительном направлении, при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ( $E_{пп}$ ). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:  $E_{рп}$  – потенциал репассивации  $E_{св.к}$  – потенциал свободной коррозии  $E_{по}$  – потенциал питтингообразования (потенциал пробоя);  $E'_{по}$  – потенциал питтингообразования, снятый после катодной поляризации;  $E_{пп}$  – потенциал начала пассивации;  $E_{пп}$  – потенциал полной пассивации;  $i_{рпс}$  – ток растворения из пассивного состояния;  $i_{кор}$  – ток коррозии.

Основной показатель коррозионной устойчивости скорость коррозии (K), рассчитывался по формуле:  $K = i_{кор} \cdot k$ , где  $k = 0.335$  г/ А· ч для алюминия с учетом таффелевской касательной  $b_k = 0.12$  В [78].

Графическое изображение методики снятия поляризационных кривых на примере особочистого алюминия показано на рис. 3.1.

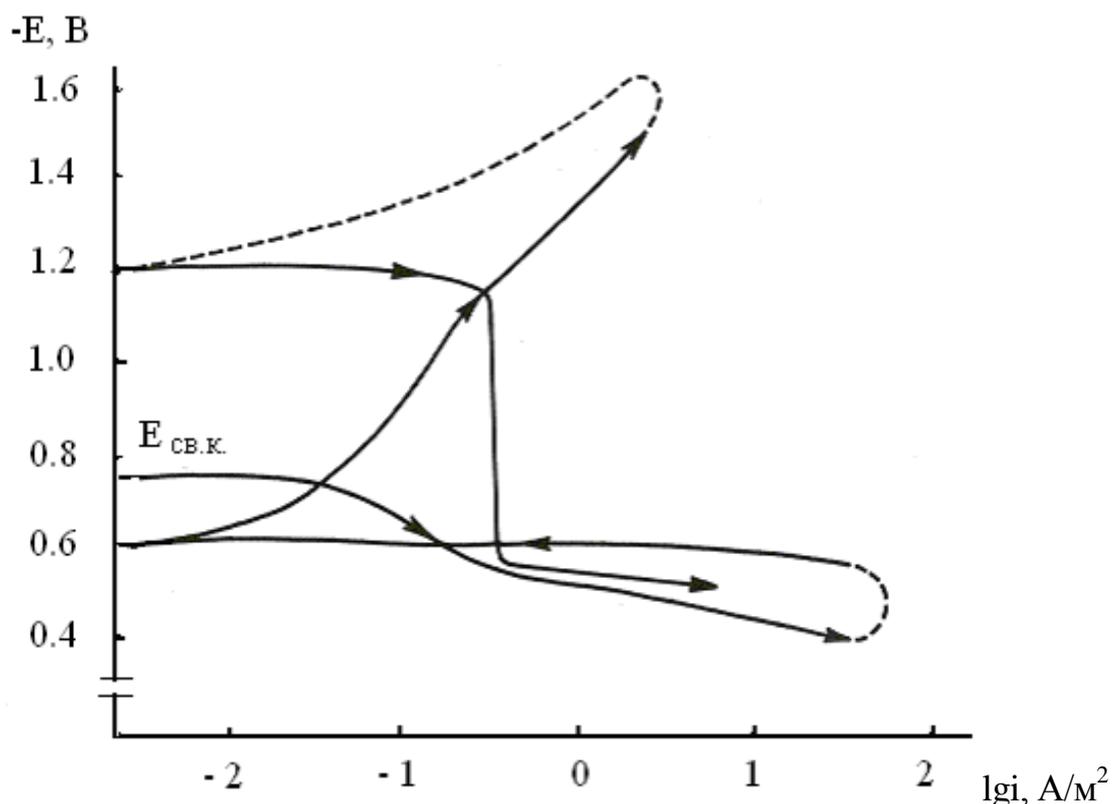


Рис.3.1. Кривая поляризации (2 мВ/с) алюминия марки А995 в среде 3%-ного раствора NaCl [77].

В случае если находясь в активном состоянии, пассивирующийся сплав подвергается коррозии, то скорость его коррозии можно снизить за счет смещения потенциала как в отрицательную, так и в сторону положительных значений (анодная защита). В свою очередь катодная защита, может происходить за счет катодной поляризации защищаемых конструкций от внешнего источника тока и за счет искусственного контакта катода с анодом (из более отрицательного металла) без источника тока.

Протекторная защита (катодная) металлоконструкций от электрохимической коррозии осуществляется по принципу работы гальванического элемента. Металл, как известно, при погружении в электролит приобретает электрохимический потенциал. В случае образования гальванического элемента из двух различных металлов, анодом служит тот, который имеет более отрицательное значение потенциала. Алюминий обладает высоким значением нормального потенциала -1.66

В, однако ввиду образования плотных оксидных пленок на его поверхности, с последующей поляризацией и смещением его примерно до потенциала незаполяризованной стальной конструкции, пока не представляется возможным применять протектор из чистого алюминия. Из алюминиевых сплавов, в том числе и ИМС, были изготовлены цилиндрические образцы – аноды при соотношении площадей поверхности протектор – защищаемый материал (сталь марки Ст.3) 1:10. Образец перед опытом шлифовали и обезжировали спиртом. Схема установки, на которой проводились испытания протекторов представлена на рис. 3.2.

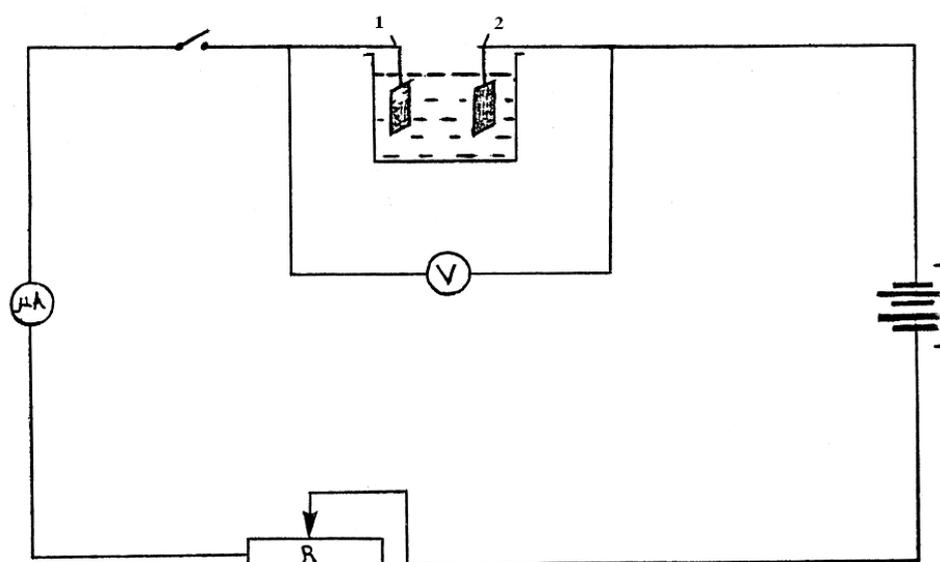


Рис. 3.2.Схема испытаний протекторов, где  
1- протектор (анод), 2- сталь (катод).

В качестве рабочего раствора служил 3%-ного хлористый натрий (в лабораторных исследованиях). Лабораторные испытания проводились в течении 15 суток. Стационарный потенциал измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Продукты коррозии по окончанию испытаний удаляли путем травления протектора в течение 10÷30 мин в растворе, содержащим 35 мл 65%-ой фосфорной кислоты, 20 мг хромового ангидрида и 945 мл воды при температуре 95<sup>0</sup>С (согласно ГОСТ 9.017074).

КПИ (%) - коэффициент полезного использования протектора рассчитывали по формуле:

$$\text{КПИ} = \frac{\Delta m_{\text{теор.}}}{\Delta m_{\text{практ}}} \cdot 100\% , \text{ где}$$

$$\Delta m_{\text{теор.}} = \Delta m_{\text{q}} = \tau \cdot I \cdot Q ; I = S \cdot j$$

$\Delta m_{\text{практ}} = (m - m^1)$ , потеря массы исследуемого образца после работы протектора, г;  $I$  – сила тока в цепи протектор-защищаемая конструкция, А;  $\tau$  – время испытания протектора ч;  $S$  – площадь протектора;  $Q$  – теоретический электрохимический эквивалент материала протектора, (г/А·ч);  $n$  - валентность металла. Плотность тока  $j = 1.5 \text{ А/м}^2$  (в лабораторных условиях) максимально приближенная к природным (речная вода).

### ***3.2. Влияние железа на анодное поведение алюминия в нейтральной среде***

Данный раздел посвящен исследованию влияния чистоты алюминия на его коррозионное поведение в зависимости от марки алюминия, при этом железо рассматривалось в качестве основной примеси.

В табл. 3.2 представлены результаты электрохимических исследований алюминия, модифицированных железом, полученных по методике, описанной в работе [80], значения потенциалов пересчитаны на нормальный водородный электрод (нвэ). Рост содержания железа в алюминии закономерно сдвигает потенциалы коррозии, репассивации, питтингообразования и свободной коррозии в положительную область значений. Анализ данных таблицы 3.1 показывает, что с увеличением содержания железа в алюминии происходит следующее:

- значения потенциалов свободной коррозии и коррозии (после прохождения анодной области) сдвигаются в более положительную область;

Влияние содержания железа на анодные  
характеристики алюминия в среде 3%-ного раствора NaCl [77]

Содержание Fe, в алюминий, мас. %	Электрохимические потенциалы (н.в.э.)					Скорость коррозии	
	В					А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> .ч
	-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>рп</sub>	-E <sub>по</sub>	-E' <sub>по</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>кор</sub>	К·10 <sup>-3</sup>
1.0·10 <sup>-5</sup>	0.78	0.55	0.48	0.46	0.38	0.0030	1.00
1.5·10 <sup>-3</sup>	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0.0033	1.11
5·10 <sup>-3</sup>	0.75	0.55	0.48	0.46	0.36	0.0035	1.17
0.01	0.70	0.54	0.46	0.45	0.35	0.0040	1.34
0.15	0.54	-	0.40	0.45	0.35	0.0050	1.67
0.20	0.53	0.50	0.36	0.42	0.35	0.010	3.35
0.30	0.52	-	0.37	0.41	0.35	0.012	4.69
1.0	0.53	-	0.42	0.42	0.33	0.020	6,7
1.5	0.50	0.52	0.40	0.40	0.30	0.027	9,0
2.18	0.57	0.54	-	0.41	0.44	0.008	2,6
3.00	0.51	0.52	0.42	0.40	0.35	0.050	16.7

- сплавы системы алюминий-железо репассивируются в области значений потенциалов -0.50 ÷ - 0.55 В;
- питтингообразование наступает в интервале - 0.36 ÷ - 0.48 В;
- для всех исследованных сплавов характерна пассивация, которая происходит в интервале 0.33-0.38 В, исключением можно считать лишь сплав с 1.5% Fe (с минимальной пассивной областью 0.30 В); эвтектическому составу принадлежит наиболее широкая пассивная область;

- скорость коррозии алюминия находится в прямой зависимости от содержания железа (до 1%), дальнейшее увеличение которого снижает коррозионную стойкость в два-три раза по сравнению со сплавом Al-1%Fe.

Таким образом, при высоких содержаниях железа (1 ÷ 3%) наиболее коррозионностойким сплавом является сплав эвтектического состава Al+2.18%Fe, (по массе). Резюмируя необходимо отметить, алюминий наиболее перспективен благодаря высокому теоретическому коэффициенту токоотдачи на единицу массы. Изучение сплавов системы Al-Fe представляет большой практический интерес, поскольку перспективно использовать вторичный алюминий в качестве анода-протектора.

### ***3.3. Влияние редкоземельных металлов на анодное поведение алюминиево-железовых сплавов***

Алюминиевые сплавы с повышенным содержанием железа отличаются высокой твердостью, жаропрочностью, и с успехом могут использоваться для изготовления отливок, работающих при высоких температурах. Тенденцией современного производства стало использование в качестве легирующих и модифицирующих добавок к алюминиевым сплавам редкоземельных металлов. Естественно актуальным представляется изучение структуры и свойств отдельных РЗМ.

К примеру, автором [24] показано, что модифицирование РЗМ улучшает структуру поверхностной оксидной пленки, что сопровождается значительным возрастанием жаростойкости и коррозионной стойкости сплава

Знание физико-химических закономерностей процессов окисления и механико-технологических свойств, значительно упростят выбор оптимального содержания РЗМ. Учитывая преимущество этих уникальных металлов в представленной работе в качестве модифицирующих добавок к алюминиево-железовому (2.18мас.% Fe) сплаву использовали РЗМ [82].

В табл. 3.2 представлены результаты исследования влияние иттрия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-железowego сплава эвтектического состава, из которой видно, что добавка иттрия сдвигало потенциалы свободной коррозии и репассивации исходного сплава в положительную область значений.

Потенциалы  $E_{нп}$ ,  $E_{по}$ ,  $\Delta E_{пас}$ - представляют собой величины, снятые после катодной поляризации исследуемого образца, тогда как  $E_{по}$ - до катодной поляризации фиксировать практически не возможно, что можно объяснить нахождением последнего в области значения стационарного потенциала.

Потенциал репассивации, алюминиево-железовых сплавов модифицированных иттрием, смещается в положительную область значений и соответствует величине - 0.65 В, что подтверждает пассивируемость сплавов коррозионному разрушению в нейтральных средах. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с.

Таблица 3.2

Электрохимическое поведение алюминий-железowego  
(2.18мас.% Fe) сплава, модифицированного иттрием [81-84]

Иттрий, мас.%	Электрохимические параметры					Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{рп}$	$-E_{нп}$	$-E_{по}$	$-\Delta E_{пас}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В					$A/m^2$	$г/м^2 \cdot ч$
-	0.780	0.720	0.980	0.610	0.360	4.0	13.4
0,005	0.760	-	0.825	0.650	0.300	3.0	10.1
0,05	0.750	0.650	0.825	0.650	0.300	2.5	8.4
0,10	0.720	0.650	0.825	0.620	0.500	2.5	8.4
0,50	0.710	0.650	0.825	-	-	3.5	11.7

Исследования выявили, что все четыре сплава системы Al-Fe, модифицированных иттрием имеют меньшее значение тока коррозии в сравнении с образцом сплава, не содержащего иттрий. Минимальное значение

скорости коррозии  $8.4 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$  соответствует сплавам, составов  $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}-\text{Y}$  ( $0.05\%$ ) и  $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Y}(0.1\%)$ , т.е. добавка ( $0.05\div 0.10$ )Y в коррозионном отношении является оптимальной.

Представленные поляризационные кривые на рис. 3.3 алюминиево-железовых ( $2.18\text{мас.}\% \text{Fe}$ ) сплавов, модифицированных иттрием в среде 3%-ного раствора  $\text{NaCl}$ , показывают, что кривые сплавов с добавками иттрия смещены в область более положительных значений потенциалов по сравнению с кривой, соответствующей исходному сплаву.

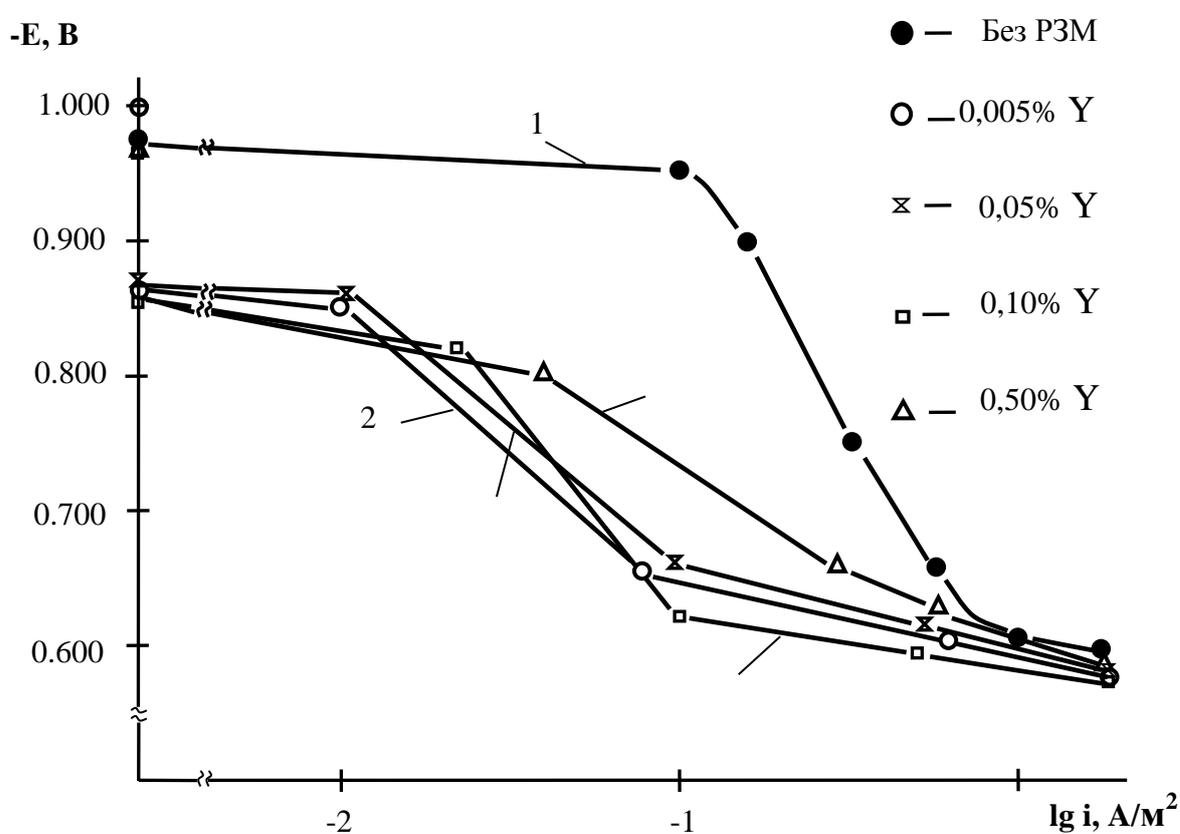


Рис.3.3. Анодные поляризационные кривые сплава  $\text{Al}+2.18 \text{ мас.}\% \text{Fe}$ , модифицированного иттрием в среде 3%-ного раствора [80, 83].

В табл. 3.3 приведены данные по исследованию влияния гадолиния и эрбия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминий-железового сплава. Результаты исследований сплава  $\text{Al}+2.18 \text{ мас.}\% \text{Fe}$ , содержащего гадолиний позволяют отметить следующее: в отличие от сплавов системы  $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Er}$ , сплавы с

гадолинием являются репассивируемыми (в области  $-0.74$  В); с увеличением концентрации гадолия потенциал свободной коррозии сдвигается в положительную область (от значений  $-0.79$  до  $-0.75$  В); потенциал начала пассивации алюминий-железовых (2.18%) сплавов, модифицированных гадолинием находится в области  $-0.95 \div -0.97$  В [81, 84].

Таблица 3.3

Электрохимическое поведение алюминий-железового (2.18 мас. % Fe) сплава, модифицированного гадолинием и эрбием [81, 84]

Содержание Gd в сплаве Al+2.18 Fe, мас. %	Электрохимические параметры					Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{рп}$	$-E_{нп}$	$-E_{по}$	$-\Delta E_{пас}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В					$A/m^2$	$г/м^2 \cdot ч$
-	0.780	0.720	0.98	0.61	0.36	4.0	13.4
0.005 Gd	0.790	0.740	0.96	0.60	0.33	1.0	3.4
0.05 Gd	0.780	0.740	0.96	0.60	0.35	1.5	5.0
0.10 Gd	0.770	-	0.97	0.63	0.29	2.2	7.4
0.50 Gd	0.750	0.745	0.95	0.62	0.32	3.4	11.4
0.005 Er	0.820	-	1.00	0.65	0.32	1.8	6.0
0.05 Er	0.800	-	0.98	0.64	0.33	2.5	8.4
0.10 Er	0.760	-	0.97	0.61	0.36	3.0	10.1
0.50 Er	0.745	-	0.97	0.60	0.37	3.6	12.1

При добавке гадолия 0.005% плотность тока коррозии имеет минимальное значение и дальнейшее его увеличение до 0.10 мас. % не приводит к значительному росту скорости коррозии. Так, можно заключить, что сплав Al+2.18%Fe являются наиболее коррозионностойкими при модифицировании его гадолинием, в интервале значений 0.005- 0.10% (табл. 3.3).

Анодные поляризационные кривые алюминий-железовых сплавов, модифицированных гадолинием показаны на рис. 3.4 .

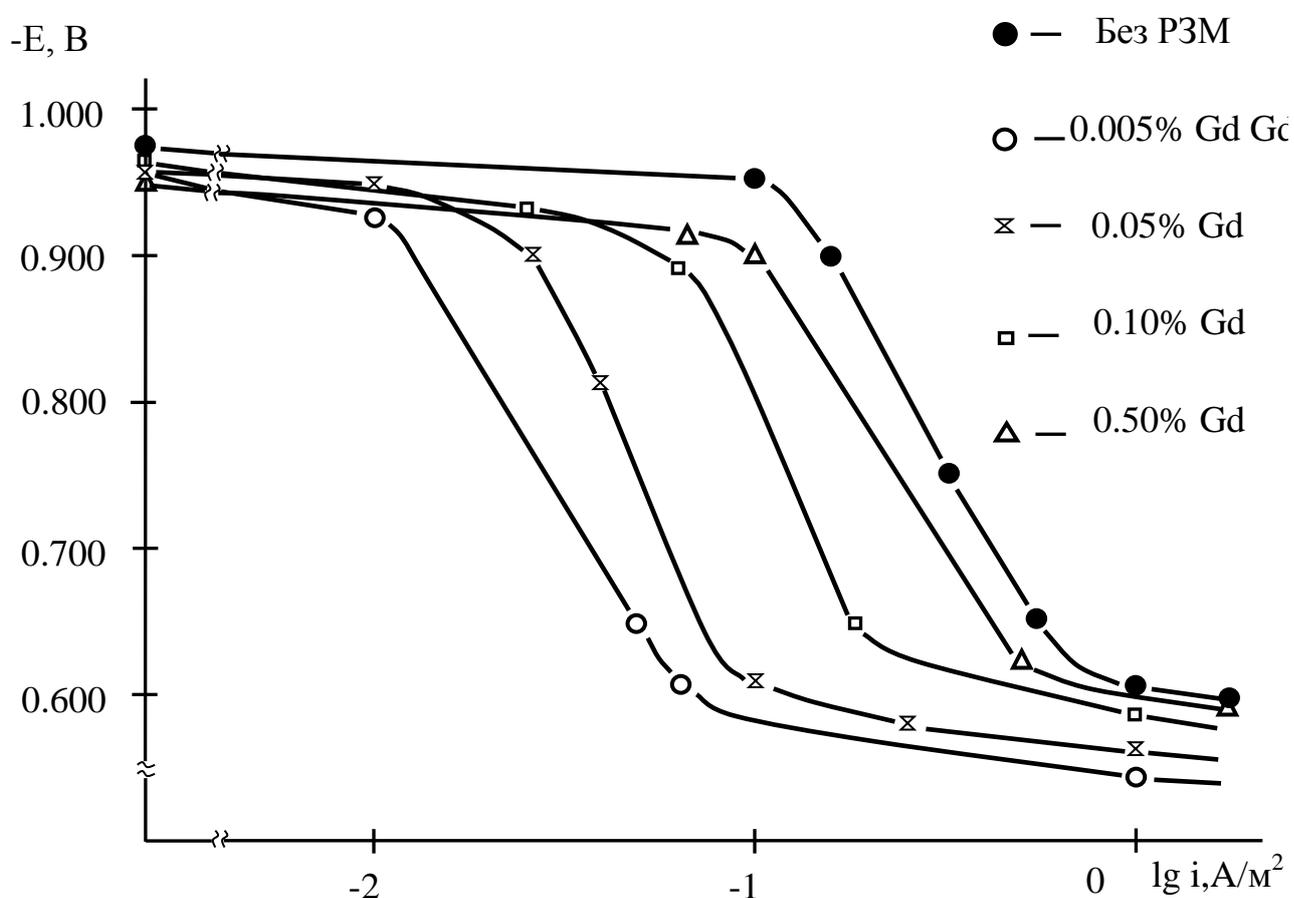


Рис.3.4. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18мас.% Fe, модифицированного гадолинием в среде 3%-ного раствора [83,84].

С увеличением концентрации гадолиния от 0.005 до 0.5 % происходит смещение кривых поляризаций в более положительную область [81, 84]. Коррозионно-электрохимические исследования алюминиево-железовых сплавов, модифицированных эрбием показывают, что модифицирование 0.005% эрбием сдвигает потенциал свободной коррозии ( $E_{св.к}$ ) в более отрицательную область значений до - 0.82 В, дальнейший рост концентрации эрбия смещает  $E_{св.к}$  в положительную сторону. Все остальные значения потенциалов (начальной пассивации и питтингообразования) имеют наиболее отрицательные параметры в составе с минимальным содержанием эрбия [ 81, 84]. Необходимо отметить, что

для коррозионно-электрохимических свойств сплавов систем Al-Fe-Gd и Al-Fe-Er оптимальным является состав с 0.005% РЗМ (Gd и Er), тогда как в системе Al-Fe-Y, оптимальным составом будет Al-Fe-Y (0.05%), поскольку ему соответствует минимальное значение тока коррозии. В рассмотренных системах наиболее минимальные значения скорости коррозии соответствуют сплавам системы Al-Fe-Gd. Результаты исследований обобщенные в табл. 3.4. показывают, что потенциал начала пассивации достигает максимального значения  $-1,0$ . В при содержании эрбия 0.005%. Скорость коррозии (соответственно ток коррозии) имеет минимальное значение при модифицировании алюминий - железových сплавов эрбием 0.005% (по сравнению с исходным сплавом более чем в два раза меньше), следовательно в коррозионном отношении данный состав является оптимальным [77, 85, 86].

На рис.3.5 представлены анодные поляризационные кривые алюминий-железовых (2.18 мас.% Fe) сплавов, модифицированных эрбием в среде 3%-ного раствора NaCl.

Модифицирование алюминиево-железового сплава редкоземельными металлами, конкретно иттрием, гадолинием и эрбием позволяет получить высококоррозионностойкие сплавы с оптимальным составом РЗМ (0.005 ÷ 0.50%) [86].

В связи с вышеизложенным, можно заключить, что эффект модифицирования сплавов системы алюминий-железо, модифицированных РЗМ проявляется в пределах концентрации эрбия 0.005 ÷ 0.50%, что дает возможность считать данные составы наиболее коррозионностойкими сплавами. Церий при модифицировании алюминия нейтрализует влияния железа и кремния, повышает прочность без потери проводимости, измельчает зерна и улучшает обрабатываемость резанием [77].

Присадки церия, в отличие от иттрия, в качестве третьего компонента смещают все значения потенциалов ( $E_{св.к.}$ ,  $E_{по}$ ,  $E_{рп}$ ,  $E_{нп}$ ) в более отрицательную область (рис. 3.6).

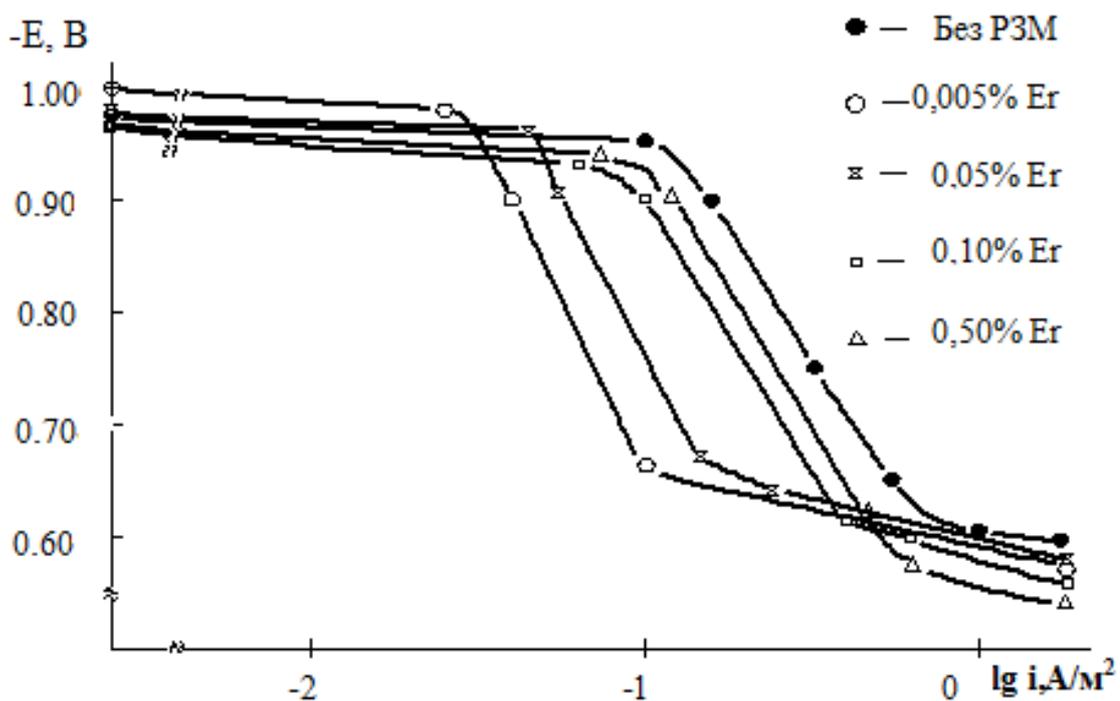


Рис. 3.5. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18 мас.%Fe, модифицированного эрбием в среде 3%-ного раствора NaCl [77, 81,84].

Увеличение концентрации церия в сплаве приводит к росту величин плотности токов ( $i_{\text{pnc}}$ ,  $i_{\text{кор}}$ ). Оптимальными составами в коррозионном отношении можно считать сплавы с наименьшими добавками церия (0.005- 0.050 %), при которой скорость коррозии минимальна [81,84,87].

Изучено влияние таких РЗМ, как празеодим и неодим на коррозионно-электрохимическое поведение алюминий-железового сплава эвтектического состава. Результаты данных исследований обобщены в табл. 3.4. Можно заметить, что наиболее отрицательные значения электрохимических потенциалов ( $E_{\text{св.к.}}$ ,  $E_{\text{по}}$ ,  $E_{\text{рп}}$ ,  $E_{\text{нп}}$ ) принадлежат сплаву Al+2.18%Fe с наименьшей добавкой празеодима (0.005%). То же можно самое отнести и к неодиму [81,87].

Таким образом, наилучшими модификаторами алюминиево-железистой эвтектики, способными снизить скорость коррозии сплавов данной системы в 4 раза являются Pr, Nd, Gd и Er в среде 3%-ного раствора NaCl.

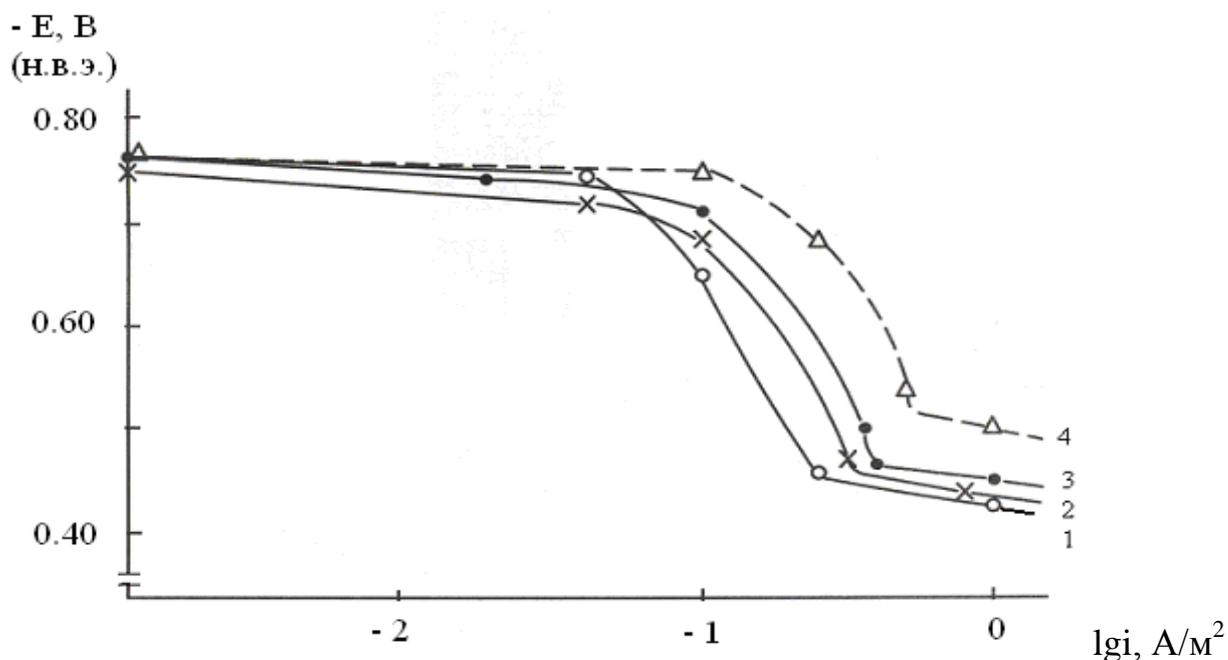


Рис.3.6. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием, мас. %: 1-0.005; 2-0.05; 3-0.10; 4-0 в среде 3%-ного раствора NaCl [81,84,87].

Таблица 3.4

Коррозионно-электрохимические параметры сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом и неодимом, в среде 3%-ного раствора NaCl [81, 85,88]

Содержание РЗМ, мас. %		Потенциалы, В (по нвэ)					Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		
		-E <sub>св.к</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>рп</sub>	-E <sub>нп</sub>	-E <sup>1</sup> <sub>по</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>рпс</sub>	i <sub>кор</sub>
-		0.58	-	0.52	0.78	0.41	0.36	0.40	0.040
Pr	0.00	0.65	0.44	0.540	0.79	0.42	0.35	0.05	0.010
	0.05	0.64	0.42	0.535	0.77	0.41	0.32	0.20	0.020
	0.10	0.62	0.40	0.535	0.75	0.40	0.31	0.30	0.020
	0.20	0.61	0.40	0.535	0.75	0.40	0.30	0.30	0.022
	0.50	0.60	0.41	0.530	0.75	0.41	0.30	0.30	0.028
Nd	0.00	0.60	0.48	0.530	0.77	0.40	0.34	0.06	0.012
	0.05	0.57	0.40	0.530	0.76	0.39	0.34	0.02	0.022
	0.10	0.58	0.38	0.530	0.76	0.39	0.32	0.02	0.035
	0.20	0.59	0.53	0.530	0.76	0.39	0.35	0.02	0.040
	0.50	0.60	0.40	0.530	0.75	0.38	0.36	0.03	0.044

Сравнительный анализ результатов исследований двух систем можно показать, что электрохимические потенциалы у сплавов, модифицированных празеодимом меняются прямолинейно, тогда как для сплавов с добавкой неодима значения  $E_{св.к.}$ ,  $E_{по}$ , характеризуются сначала понижением, а затем ростом на диаграмме «потенциал, В – состав, мас. %». Чем выше концентрация РЗМ (Pr или Nd), тем больше токи растворения из пассивного состояния и коррозии.

В сравнении с алюминий-железистой эвтектикой у сплавов состава Al- Fe (2.18) –Pr (0.005) и Al- Fe (2.18) –Nd (0.005) скорость коррозии в четыре раза ниже, что можно объяснить модифицирующим действием данных РЗМ, когда происходит измельчение структуры, за счет чего повышается коррозионная стойкость [81, 88].

На рис. 3.7, 3.8 приведены анодные поляризационные кривые сплавов системы Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом и неодимом.

В общем, характер влияния празеодима и неодима на электрохимические свойства алюминиево-железистого сплава эвтектического состава во многом аналогичны, но по значениям плотности тока коррозии, сплавы модифицированные празеодимом являются более коррозионноустойчивыми [81,82,84].

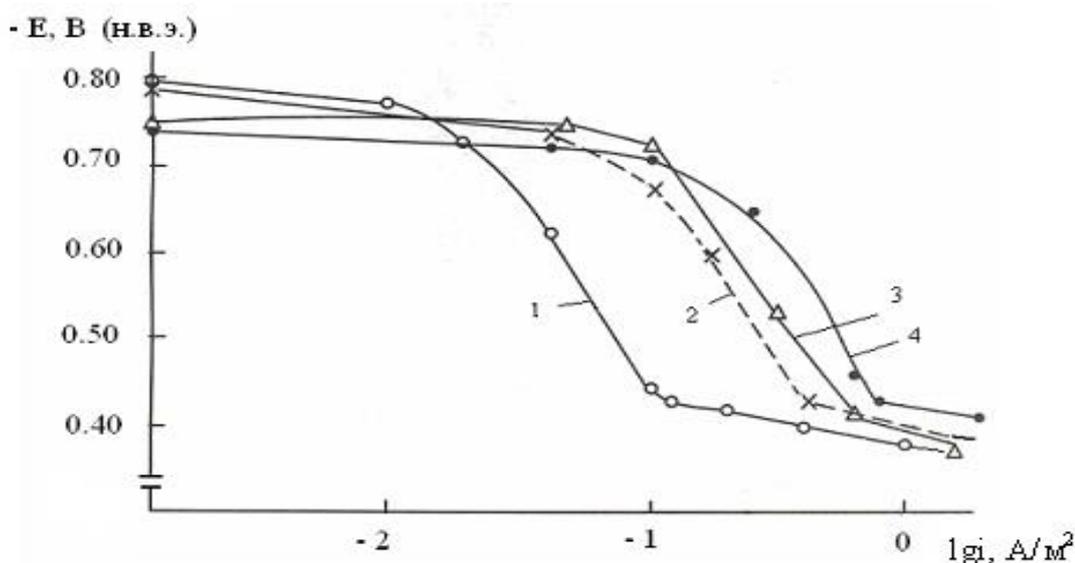


Рис.3.7. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом, мас. %: 1 – 0.005; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.5 в среде 3%-ного раствора NaCl [80,81,83].

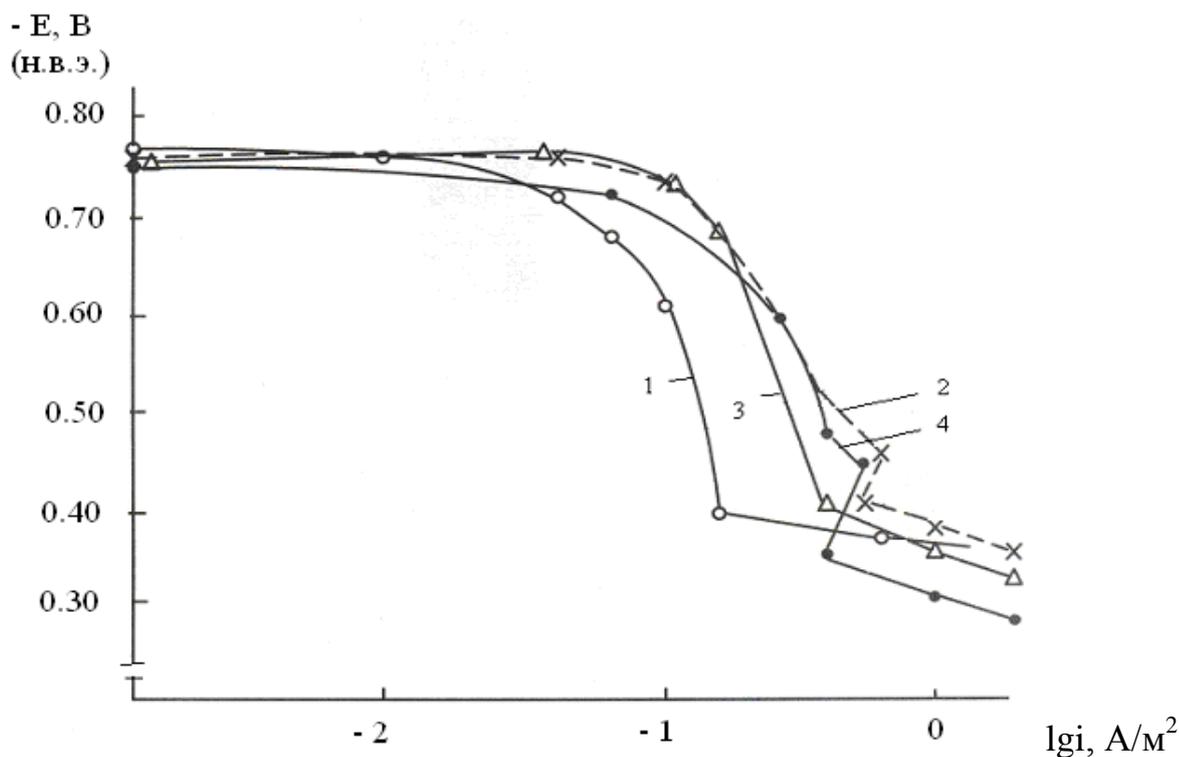


Рис.3.8. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом, мас.‰: 1 – 0.005; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.5 в среде 3%-ного раствора NaCl [81,82,84].

Анализ результатов, представленных в табл. 6 показывает, что для достижения минимальных значений скорости коррозии алюминиево-железистой эвтектики необходимо неодинаковое содержание РЗМ:

⇒ 0,01 % Pr, Nd и Gd,

⇒ от 0,01 до 0,05 % Er,

⇒ 0.05 % Ce,

⇒ 0,10 % Y.

Таким образом, наилучшими модификаторами алюминиево-железистой эвтектики, способными снизить скорость коррозии сплавов данной системы в 4 раза являются Pr, Nd, Gd и Er в среде 3%-ного раствора NaCl.

### 3.4. Влияние концентрации хлорид-ионов на анодное поведение алюминиево-железовых сплава Al+2,18%Fe

Изучено влияние концентрации хлорид-ионов среды на электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe. Результаты коррозионно-электрохимических исследований в среде электролита NaCl различной концентрации представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe,  
в среде NaCl различной концентрации [81,82]

Среда NaCl, %	Потенциалы (по н.в.э.)					Плотность тока	
	-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>рп</sub>	-E <sub>нп</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>рпс</sub>	i <sub>кор</sub>
	В (по нвэ)					А/м <sup>2</sup>	
3.0	0.580	-	0.52	0.78	0.36	0.40	0.0400
0.3	0.435	0.29	0.50	0.76	0.40	0.12	0.0200
0.03	0.440	0.13	-	0.60	0.31	0.05	0.0026

Сравнительный анализ электрохимических параметров алюминий-железистой эвтектики показывает, что по мере роста концентрации хлорид-ионов все представленные значения электрохимических потенциалов смещаются в отрицательную область. Скорость коррозии сплавов при этом увеличивается.

В табл. 3.6, и 3.7 представлены результаты коррозионно-электрохимического поведения сплава Al+2.18%Fe, модифицированного РЗМ (Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Er) в средах 3.0% и 0.3% раствора хлористого натрия. На рис. 3.10-3.15 представлены анодные поляризационные кривые сплавов систем Al-Fe-Y (Ce, Pr, Nd, Gd и Er) в среде 0.3% раствора NaCl (значения потенциалов пересчитаны на н.в.э.).

Таблица 3.6

Электрохимические параметры сплава Al+2.18%Fe,  
модифицированного Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er в среде 3% раствора NaCl [81-84]

Содержание РЗМ, мас. %		Потенциалы, В (по н.в.э.)					Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>рп</sub>	- E <sub>нп</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>рнс</sub>	i <sub>кор</sub>
		0.58	-	0.52	0.78	0.36	0.40	0.040
Y	0.01	0.56	0.275	-	0.76	0.35	0.40	0.030
	0.05	0.55	-	0.445	0.78	0.34	0.40	0.026
	0.10	0.52	-	0.460	0.77	0.38	0.30	0.020
	0.20	0.52	-	-	0.75	0.35	0.30	0.025
	0.50	0.51	0.29	-	0.73	0.32	0.30	0.036
Ce	0.01	0.58	0.44	0.525	0.75	0.35	0.25	0.022
	0.05	0.60	0.42	0.535	0.75	0.38	0.40	0.020
	0.10	0.64	0.40	0.540	0.76	0.35	0.40	0.024
	0.20	0.64	0.43	0.545	0.76	0.33	0.30	0.025
	0.50	0.65	0.48	0.550	0.77	0.30	0.20	0.027
Pr	0.01	0.65	0.44	0.540	0.79	0.35	0.05	0.010
	0.05	0.64	0.42	0.535	0.77	0.32	0.20	0.020
	0.10	0.62	0.40	0.535	0.75	0.31	0.30	0-0.020
	0.20	0.61	0.40	0.535	0.75	0.30	0.30	0.022
	0.50	0.60	0.41	0.530	0.75	0.30	0.30	0.028
Nd	0.01	0.600	0.48	0.530	0.77	0.34	0.06	0.012
	0.05	0.570	0.40	0.530	0.76	0.34	0.025	0.022
	0.10	0.580	0.38	0.530	0.76	0.32	0.025	0.035
	0.20	0.590	0.539	0.530	0.76	0.35	0.027	0.040
	0.50	0.600	0.400	0.530	0.75	0.36	0.030	0.044
Gd	0.01	0.590	0.475	0.540	0.760	0.36	0.06	0.010
	0.05	0.580	0.460	0.540	0.755	0.35	0.07	0.015
	0.10	0.580	0.450	0.545	0.750	0.33	0.10	0.022
	0.20	0.565	0.440	0.545	0.760	0.34	0.12	0.025
	0.50	0.560	0.400	0.545	0.780	0.36	0.16	0.035
Er	0.01	0.580	0.410	-	0.79	0.30	0.10	0.013
	0.05	0.560	0.380	-	0.78	0.30	0.20	0.010
	0.10	0.540	-	-	0.77	0.40	0.32	0.020
	0.20	0.540	-	-	0.76	0.40	0.36	0.021
	0.50	0.540	-	-	0.75	0.41	0.40	0.025

Таблица 3.7

Электрохимические параметры сплава Al+2.18%Fe, модифицированного  
Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er в среде 0.3% раствора NaCl [81-84]

Содержание РЗМ, мас. %		Потенциалы, В (по н.в.э.)					Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>рп</sub>	- E <sub>нп</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>рпс</sub>	i <sub>кор</sub>
		0.435	0.290	0.50	0.760	0.40	0.12	0.020
Y	0.0	0.460	0.200	-	0.750	0.45	0.12	0.013
	0.0	0.450	0.195	-	0.745	0.45	0.08	0.008
	0.1	0.440	0.190	-	0.740	0.40	0.08	0.012
	0.2	0.435	0.190	-	0.740	0.40	0.08	0.013
	0.5	0.440	0.185	-	0.740	0.40	0.08	0.014
Ce	0.0	0.440	0.280	0.51	0.770	0.42	0.14	0.020
	0.0	0.410	0.270	-	0.790	0.44	0.16	0.016
	0.1	0.420	0.270	-	0.780	0.45	0.10	0.016
	0.2	0.420	-	-	0.770	0.44	0.20	0.018
	0.5	0.430	-	-	0.760	0.44	0.30	0.023
Pr	0.0	0.450	0.280	0.50	0.730	0.40	0.04	0.011
	0.0	0.520	0.285	0.50	0.750	0.42	0.08	0.012
	0.1	0.560	0.290	0.49	0.760	0.41	0.09	0.013
	0.2	0.580	0.300	0.48	0.770	0.40	0.10	0.012
	0.5	0.630	0.320	0.48	0.780	0.36	0.12	0.012
Nd	0.0	0.440	0.250	-	0.765	0.54	0.07	0.007
	0.0	0.430	0.240	-	0.750	0.47	0.10	0.013
	0.1	0.430	0.215	-	0.740	0.45	0.14	0.014
	0.2	0.425	0.200	-	0.740	0.45	0.18	0.022
	0.5	0.425	0.175	-	0.740	0.45	0.21	0.034
Gd	0.0	0.470	0.230	-	0.765	0.40	0.20	0.020
	0.0	0.440	-	-	0.770	0.40	0.20	0.018
	0.1	0.430	0.150	-	0.780	0.41	0.22	0.022
	0.2	0.450	0.130	-	0.790	0.42	0.23	0.022
	0.5	0.500	0.120	0.500	0.800	0.50	0.25	0.023
Er	0.0	0.440	0.280	0.500	0.780	0.42	0.17	0.011
	0.0	0.470	0.210	0.495	0.750	0.41	0.15	0.007
	0.1	0.530	0.210	0.480	0.770	0.40	0.10	0.010
	0.2	0.520	-	0.480	0.740	0.38	0.08	0.012
	0.5	0.510	-	0.475	0.730	0.35	0.06	0.017

Разбавленная в 10 раз концентрация хлорид-ионов приводит к следующим изменениям электрохимических параметров сплавов в зависимости от содержания РЗМ: модифицирование иттрием приводит к смещению электрохимических потенциалов ( $E_{св.к.}$ ,  $E_{по}$ ,  $E_{нп}$ ) в сторону положительных значений по сравнению со сплавом - основой, наиболее заметно это влияние проявляется на величине потенциала питтингообразования [82].

Пассивная область наилучшим образом увеличивается при микромодифицировании сплава иттрием (0.005 – 0.050%). Влияние иттрия на ширину пассивной области при увеличении его содержания не наблюдается, она остается на уровне исходного сплава. Чем выше концентрация иттрия в сплаве, тем меньше плотность тока растворения из пассивного состояния, так, при максимальном значении РЗМ можно добиться снижения  $i_{pnc}$  в два раза. Повышение концентрации иттрия приводит к изменению плотности тока коррозии по параболическому закону с точкой минимума соответствующей оптимальному составу Al+2.18%Fe-0.05%Y сплава [81, 82].

Церий также как и иттрий смещает значения электрохимических потенциалов в положительную сторону, что делает сплавы более коррозионностойкими. На протяжении всего концентрационного интервала церия в сплаве, пассивная область стабильна, лишь модифицированием 0.1% церия возможно снижение тока растворения из пассивного состояния, все остальные концентрации РЗМ в алюминий- железовой эвтектике приводят к более высоким значениям  $i_{pnc}$ , чем у исходного сплава [81, 82].

Ток коррозии, при минимальной добавке церия остается без изменений, при более высоких концентрациях (в интервале концентраций 0.05 – 0.20 мас.%) незначительно падает.

Присутствие празеодима в сплаве сдвигает потенциалы свободной коррозии и питтингообразования в отрицательную сторону, следовательно теоретически пассивная область должна уменьшаться или в лучшем случае остаться на уровне сплава-основы, что находит свое подтверждение на практике.

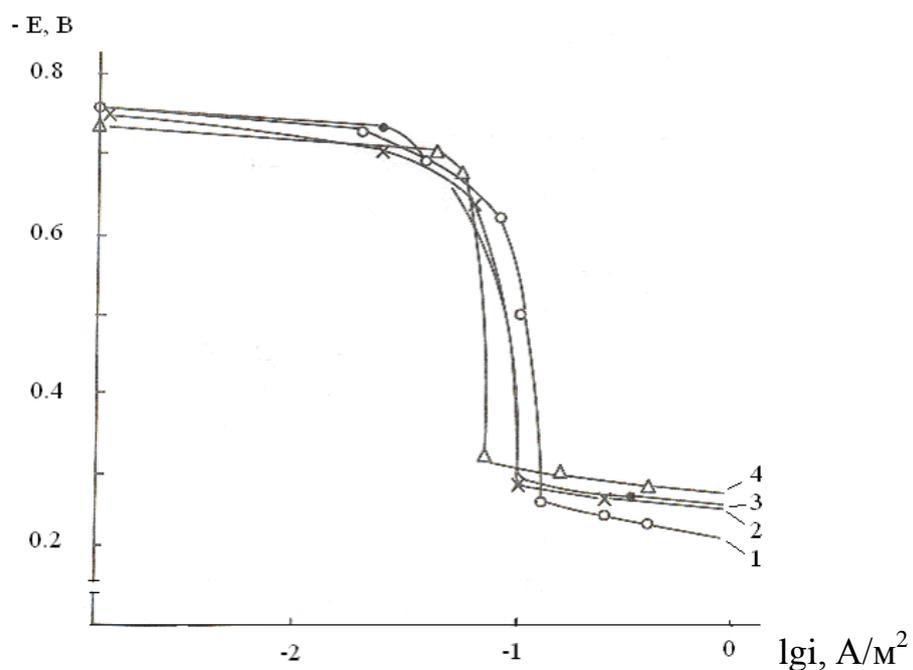


Рис.3.9. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного иттрием, мас.‰: 1- 0.005; 2-0.05; 3- 0.10; 4- 0.50 в среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

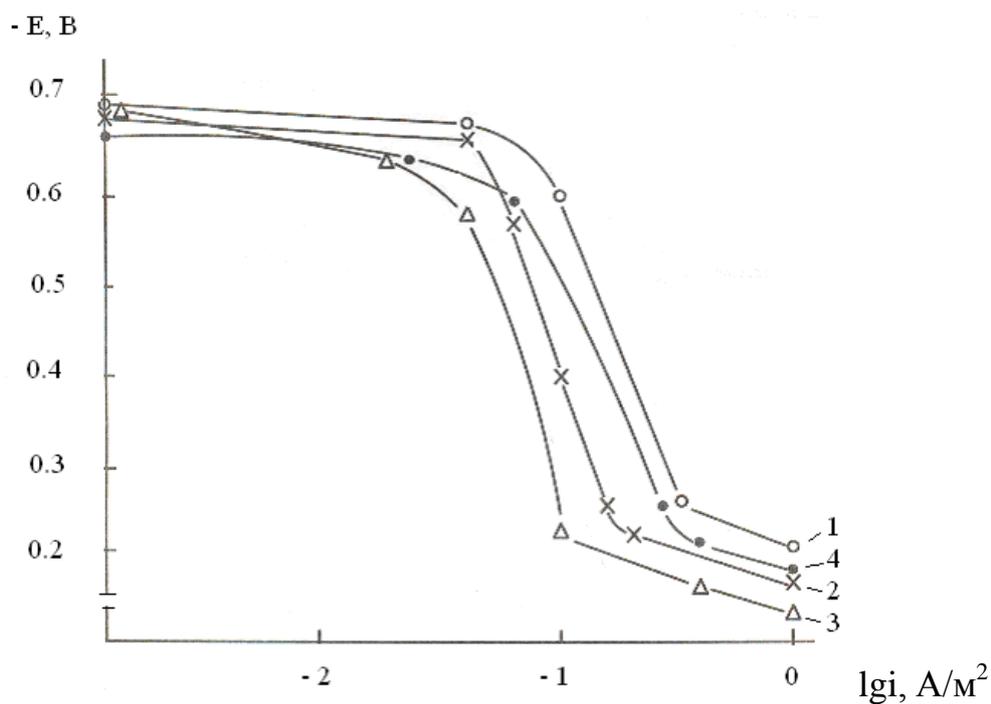


Рис.3.10. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием, мас.‰: 1– 0.005; 2– 0.05; 3– 0.10; 4– 0.50 в среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

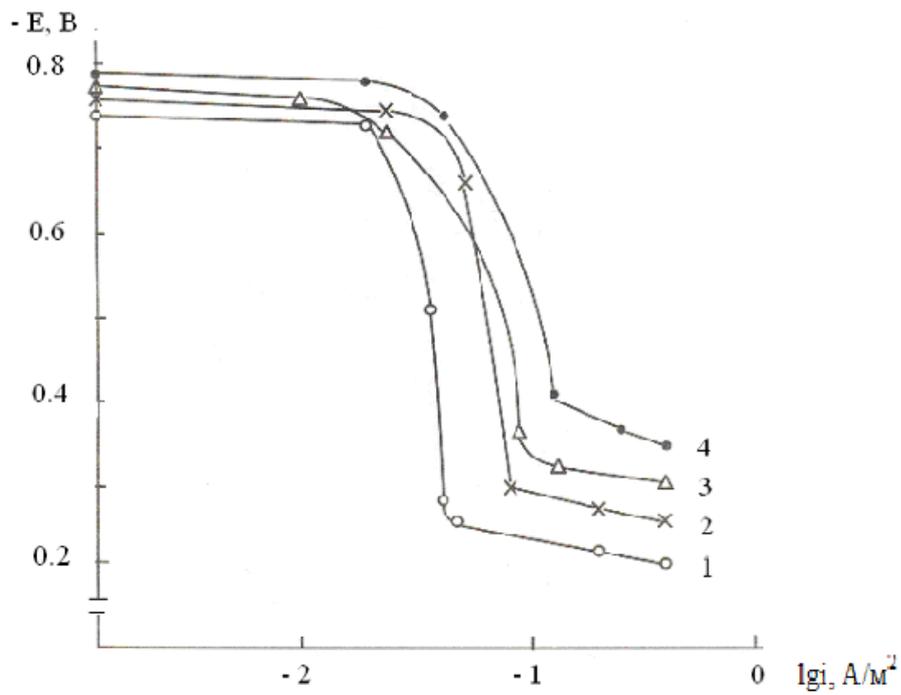


Рис.3.11. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом, мас. %: 1–0.005; 2–0.05; 3–0.10; 4–0.50 среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

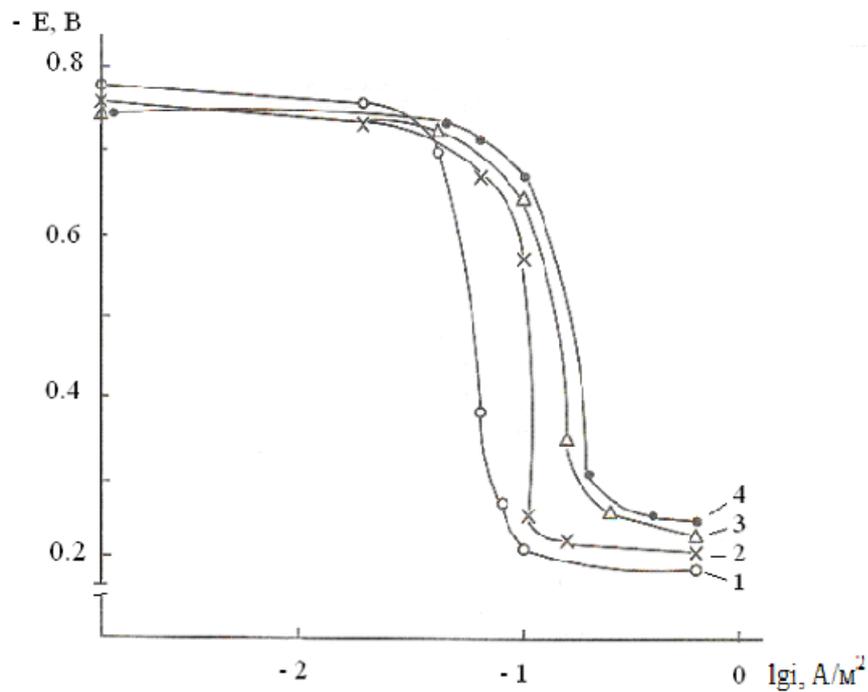


Рис.3.12. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом, мас. %: 1- 0.005; 2- 0.05; 3- 0.10; 4- 0.50 в среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

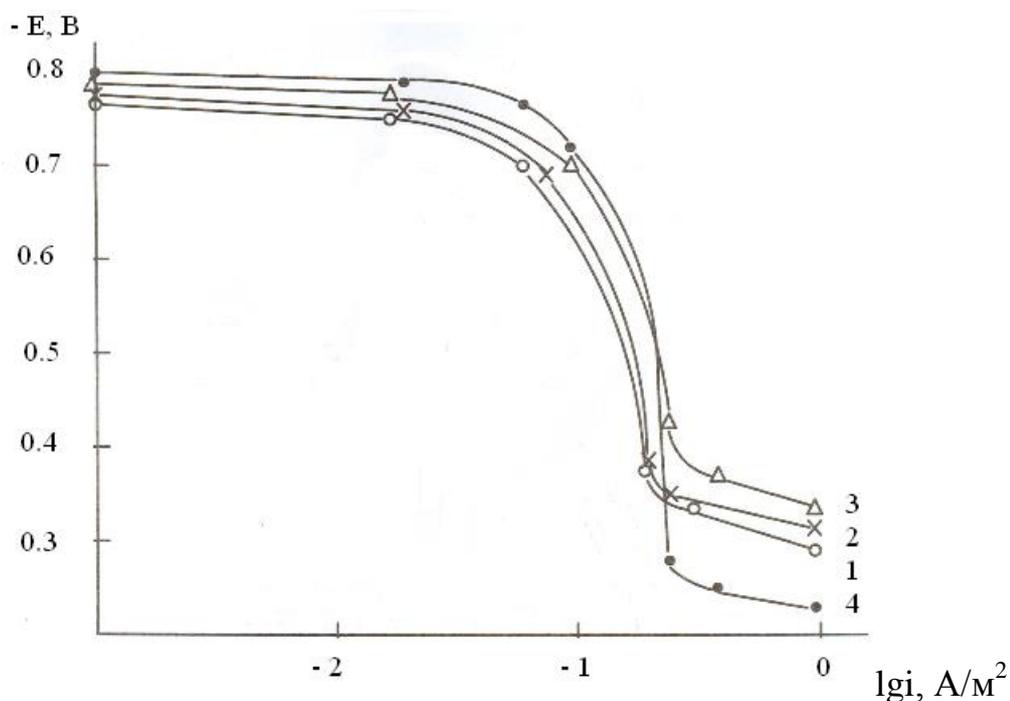


Рис.3.13. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного гадолинием, мас. %: 1-0.005; 2- 0.05; 3- 0.10; 4- 0.50 в среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

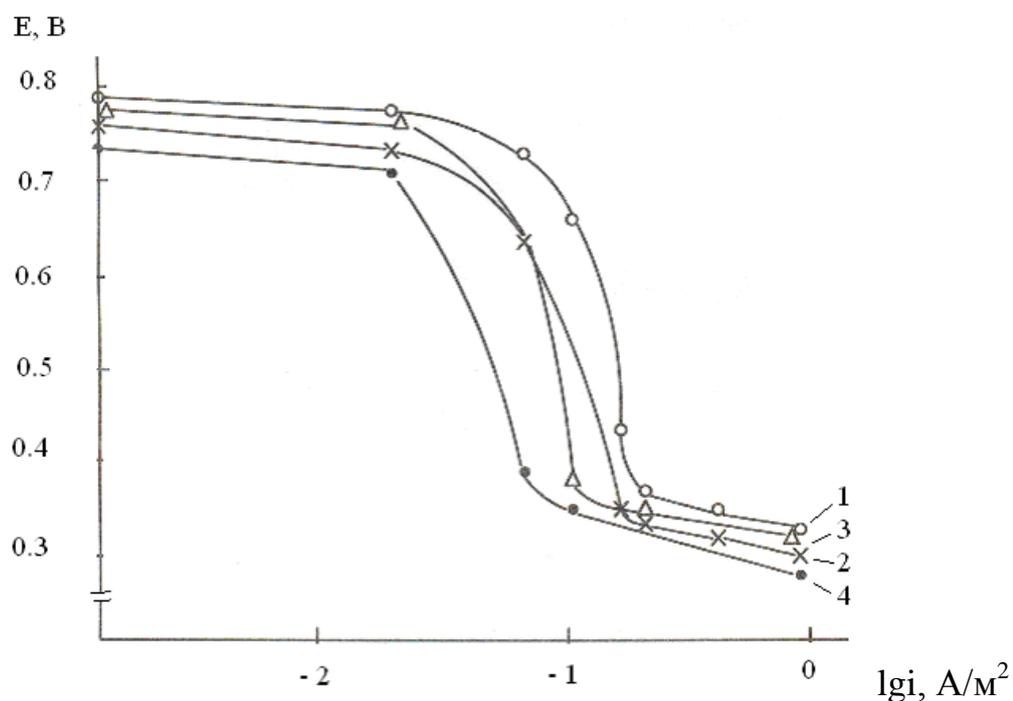


Рис.3.14. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного эрбием, мас. %: 1- 0.005; 2- 0.05; 3- 0.10; 4- 0.50 в среде 0.3%-ного раствора NaCl [81, 82, 84].

В связи с этим влияние празеодима на коррозионно-электрохимическое поведения сплава Al+2.18% Fe, в ряд ли можно считать аналогичным остальным РЗМ. Сплавы данной системы характеризуются областью репассивации в  $-0.50 \div -0.48$  В, причем с ростом концентрации празеодима потенциал репассивации незначительно увеличивается [77, 81, 82, 84].

Чем ниже концентрация празеодима тем меньше плотность тока растворения из пассивного состояния, так содержание 0.005% празеодима в сплаве снижает значение  $i_{\text{pnc}}$  в три раза. Присадки празеодима к алюминий-железовому сплаву эвтектического состава понижает плотность тока коррозии в два раза и неизменна во всем концентрационном интервале [5, 81, 82, 84].

Неодим как модификатор закономерно сдвигает рабочий потенциал исходного сплава, а также потенциалы питтингообразования и начала пассивации в положительную сторону, что в целом благоприятно влияет на коррозионные свойства сплава. В сплавах, модифицированных неодимом пассивная область более широкая и устойчивая, чем в аналогичном сплаве с добавкой празеодима. К примеру, минимальная добавка неодима в количестве 0.005 мас.% к сплаву Al+2.18%Fe расширяет пассивную область до 0.54- 0.50В. Плотность токов растворения из пассивного состояния и коррозии чем меньше, тем ниже содержания РЗМ (неодима) в сплаве. Достаточно содержания неодима в сплаве 0.005–0.10 мас.% чтобы сплав приобрел коррозионную стойкость [77, 81, 82, 84].

Введение гадолиния в качестве третьего компонента к сплаву Al+2.18%Fe изменяет значение потенциала свободной коррозии на 0.3-0.5В. Более заметно изменение потенциала питтингообразования. К примеру,  $E_{\text{по}}$  сплава без гадолиния, соответствует величине - 0.29В, в то время как сплаву с максимальным содержанием Gd (0.50%), значение потенциала  $E_{\text{по}}$  становится более положительным и соответствует - 0.12В. С ростом Gd потенциал начала пассивации сплава смещается в отрицательную область, что приводит к увеличению пассивной области. Плотность токов коррозии и растворения из пассивного состояния алюминиево-железовой эвтектики с добавкой гадолиния

имеют более высокие значения, чем у сплава-основы, поэтому, гадолиний в меньшей степени проявляет модифицирующие свойства в данной группе сплавов [81, 82, 84].

При добавке эрбия к сплаву системы  $Al+2.18\%Fe$  приводит к более отрицательным значениям потенциала свободной коррозии  $v$ , в тоже время такие электрохимические параметры, как  $E_{по}$ ,  $E_{рп}$ ,  $E_{нп}$  смещены в более положительную область значений. Ширина пассивной области алюминиево-железовых сплавов, модифицированных 0.50% эрбием снижается лишь на 0.05 В. Изменения  $i_{кор}$  в зависимости от содержания эрбия таковы, что наименьшее значение тока присуще сплаву с 0.05%Er, т.е. к оптимальным составам, обладающим наилучшими коррозионно-электрохимическими параметрами относятся сплавы с 0.005- 0.10 мас.% эрбия [81, 82, 84].

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиево-железового сплава эвтектического состава, легированного РЗМ (Ce, Y, Pr, Nd, Gd и Er) в среде 0.03% раствора NaCl показаны в табл. 3.8. Данные таблицы свидетельствуют о наличии пассивной области у сплавов данной системы независимо от того, каким конкретно металлом группы РЗМ он легирован, что лишней раз подчеркивает присущую данным сплавам коррозионную стойкость [81, 82, 84].

Сдвиг электрохимических потенциалов (кроме  $E_{нп}$  и  $E_{по}^1$ ) в более электроотрицательную область происходит при модифицировании иттрием в среде 0.03%-ного раствора хлористого натрия. Ярким примером является потенциал питтингообразования, когда в отсутствии иттрия он равен - 0.13В, а при добавке 0.10% Y – 0.31В. Пассивная область при модифицировании данным РЗМ расширяется и достигает максимума при содержании иттрия 0.05 мас.% [81, 82]. Так, все модифицированные иттрием составы сплавов  $Al+2.18\%Fe$ , имеют низкую скорость коррозии, в сравнении со сплавом-основой. Итак, оптимальной в коррозионном отношении концентрацией иттрия в сплаве  $Al+2.18\%Fe$ , является интервал 0.005- 0.05 мас%.

Электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe, модифицированного  
РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er) в среде 0.03% раствора NaCl [81, 82, 84]

Содержание РЗМ, мас. %		Потенциалы, В (по н.в.э.)				Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>рп</sub>	- E <sub>нп</sub>	ΔE <sub>пас</sub>	i <sub>рнс</sub>	i <sub>кор</sub>
-		0.44	0.13	-	0.600	0.31	0.055	0.0026
Y	0.01	0.48	0.23	-	0.560	0.32	0.050	0.0015
	0.05	0.50	-	0.435	0.560	0.38	0.045	0.0014
	0.10	0.50	0.31	0.440	0.565	0.30	0.040	0.0018
	0.20	0.51	-	0.445	0.570	0.32	0.040	0.0019
	0.50	0.51	-	0.445	0.575	0.34	0.040	0.0020
Ce	0.01	0.44	0.16	-	0.590	0.38	0.060	0.0026
	0.05	0.46	-	-	0.580	0.37	0.050	0.0023
	0.10	0.47	0.26	0.450	0.540	0.34	0.050	0.0020
	0.20	0.45	-	-	0.550	0.34	0.050	0.0030
	0.50	0.40	-	-	0.550	0.34	0.040	0.0054
Pr	0.01	0.48	0.03	0.425	0.580	0.43	0.060	0.0026
	0.05	0.46	-	0.450	0.575	0.41	0.040	0.0016
	0.10	0.44	0.20	-	0.560	0.33	0.060	0.0013
	0.20	0.45	0.20	-	0.550	0.33	0.050	0.0015
	0.50	0.47	0.20	-	0.550	0.35	0.045	0.0028
Nd	0.01	0.44	0.15	-	0.550	0.44	0.060	0.0018
	0.05	0.43	0.11	-	0.560	0.44	0.060	0.0012
	0.10	0.43	-	-	0.580	0.40	0.050	0.0015
	0.20	0.42	-	-	0.580	0.40	0.050	0.0015
	0.50	0.41	-	-	0.580	0.42	0.050	0.0016
Gd	0.01	0.48	0.11	0.430	0.54	0.32	0.060	0.0020
	0.05	0.52	-	-	0.57	0.31	0.060	0.0012
	0.10	0.54	-	0.445	0.56	0.30	0.040	0.0010
	0.20	0.54	-	0.450	0.57	0.32	0.040	0.0010
	0.50	0.55	-	0.460	0.57	0.33	0.040	0.0010
Er	0.01	0.44	0.07	-	0.480	0.32	0.070	0.0010
	0.05	0.44	-	-	0.480	0.32	0.040	0.0008
	0.10	0.45	0.09	-	0.485	0.35	0.040	0.0010
	0.20	0.45	-	-	0.485	0.34	0.038	0.0010
	0.50	0.46	-	-	0.485	0.33	0.036	0.0010

Присадки церия к сплаву Al+2.18%Fe в начальной стадии снижают потенциал свободной коррозии, затем в зависимости от роста концентрации РЗМ растет в более положительную область [81, 82, 84].

Более предпочтительным является добавка празеодима, чем церия, поскольку разница между значениями потенциалов питтингообразования и свободной коррозии достаточно велика, в зависимости от содержания празеодима она составляет - 0.22- 0.45В.

Незначительно растет в обратную сторону потенциал коррозии в зависимости от концентрации РЗМ (празеодима), в сравнении с потенциалом свободной коррозии. Заметно увеличивается пассивная область лишь при малых добавках празеодима (до 0.05%), при более высоких значениях она составляет 0.33-0.35 В [81, 82].

Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, (модифицированного Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er (соответственно), снятые в среде 0.03% раствора NaCl показаны на рис. 3.15 –3.20.

При увеличении концентрации РЗМ плотность тока растворения из пассивного состояния снижается. Добавка празеодима в максимальном так и минимальном значении не оказывает существенного влияния на скорость коррозии алюминиево-железистой эвтектики, но при концентрации празеодима (0.05–0.20 мас.%) скорость коррозии снижается в два раза. Аналогично поведения алюминиево-железистых сплавов с иттрием и церием, празеодим приводит к изменению скорости коррозии в зависимости от концентрации последнего по параболическому закону с минимумом, соответствующего составу Al+2.18%Fe - Pr (0.10%) [81].

Присадки неодима в качестве третьего компонента в алюминиево-железистой эвтектике сдвигает потенциал свободной коррозии в положительную область значений. Потенциал коррозии остается неизменным, независимо от того, присутствует неодим в сплаве или нет, репассивация при этом не наблюдается.

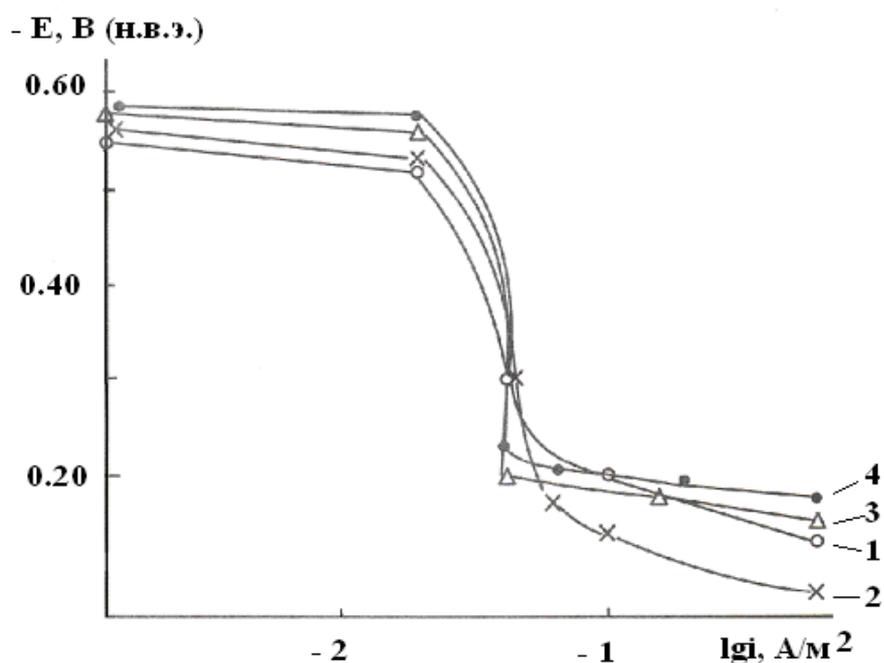


Рис.3.15. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного иттрием, мас. %: 1–0.005; 2– 0.05; 3–0.10; 4–0.50 в среде электролита 0.03%-ного NaCl [77, 81, 82, 84]

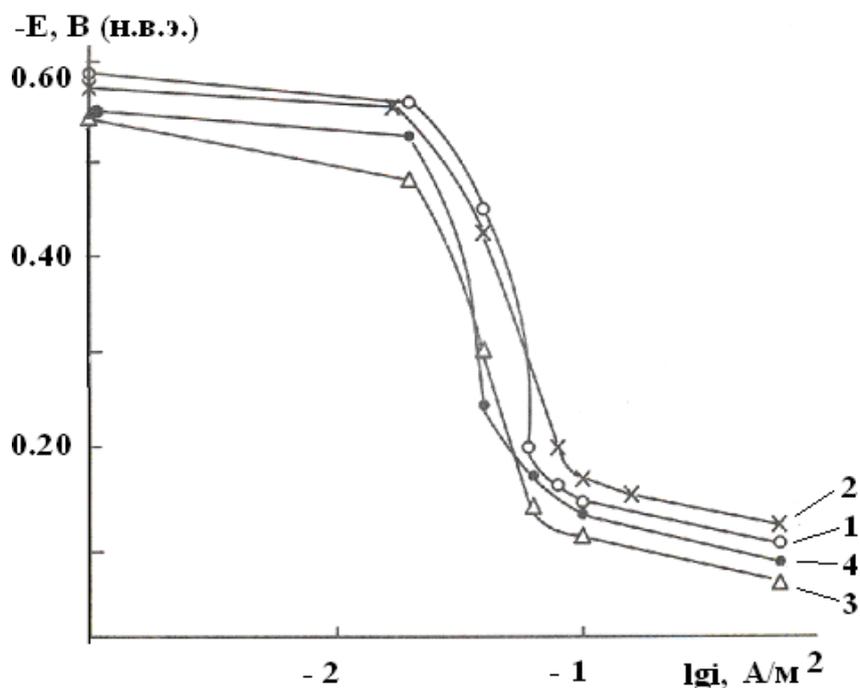


Рис.3.16. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием, мас. %: 1–0.005; 2– 0.05; 3– 0.10; 4– 0.50 в среде электролита 0.03% -ного NaCl [5, 77, 81, 82, 84].

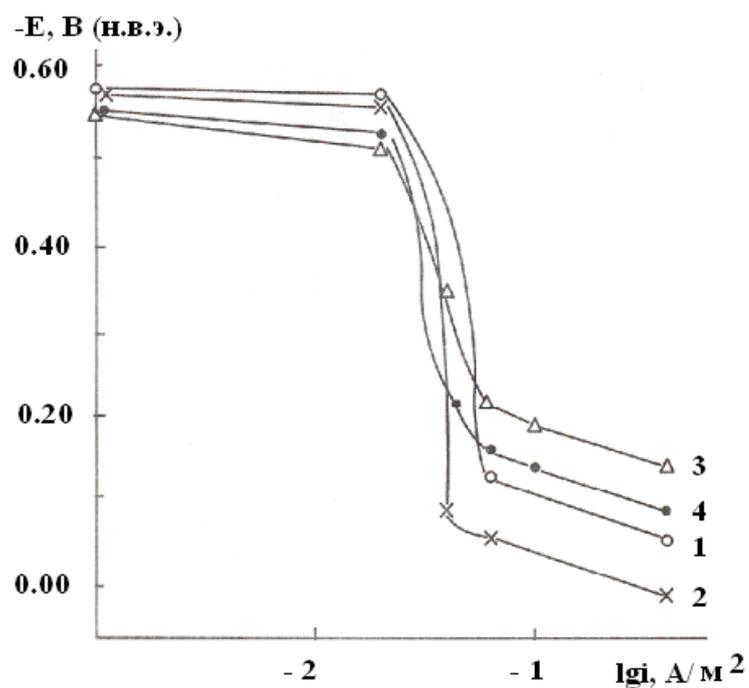


Рис.3.17. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, добавкой празеодима, мас.‰: 1–0.005; 2–0.05;3–0.10; 4–0.50 в среде электролита 0.03% - ного NaCl [77, 81, 82, 84].

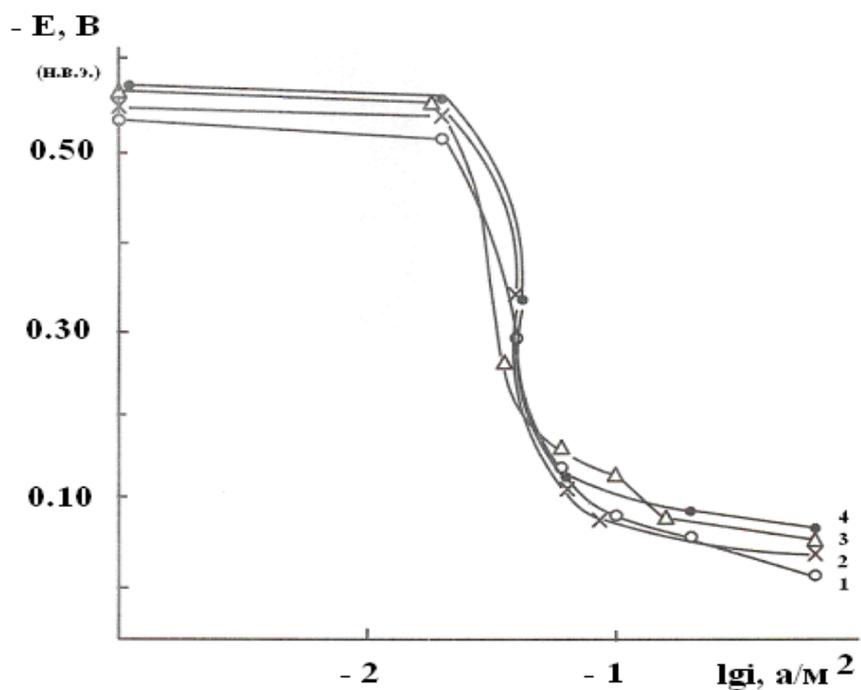


Рис.3.18. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом, мас.‰: 1–0.005; 2– 0.05; 3– 0.10; 4– 0.50 в среде электролита 0.03%-ного NaCl [77, 81, 82, 84].

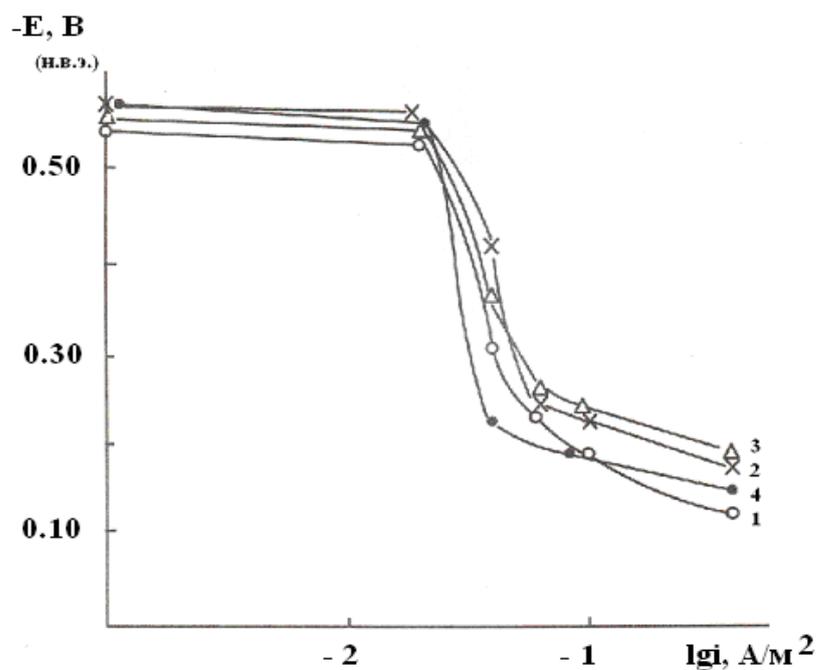


Рис.3.19. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного гадолинием, мас. %: 1–0.005; 2– 0.05; 3– 0.10; 4– 0.50 в среде электролита 0.03%-ного NaCl [77, 81, 82, 84].

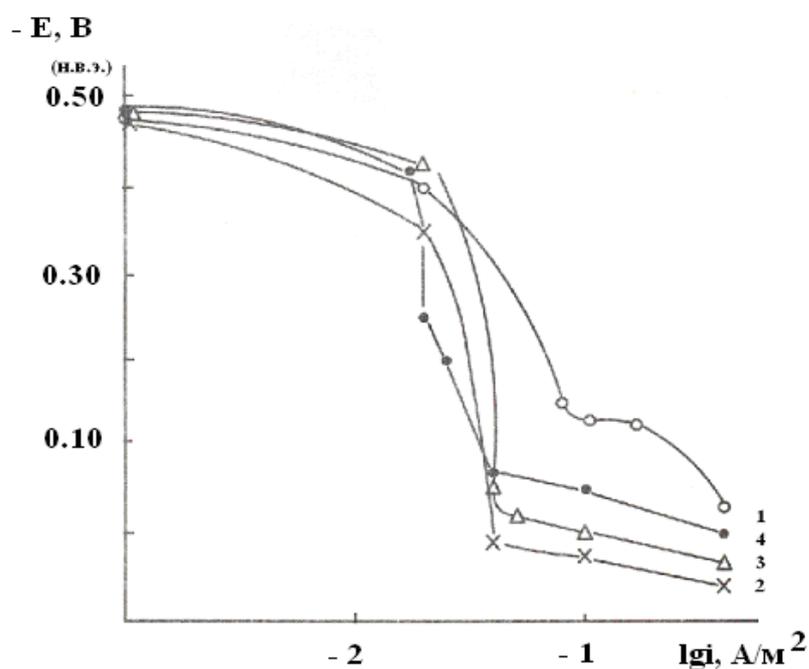


Рис.3.20. Анодные поляризационные кривые сплава Al+2.18%Fe, модифицированного эрбием, мас. %: 1–0.005; 2– 0.05; 3– 0.10; 4– 0.50 в среде электролита 0.03%-ного NaCl [77, 81, 82, 84].

Присутствию неодима расширяет пассивную область сплавов данной системы и она достаточно устойчива 0.40-0.44 В [81].

Неодим в сплаве не оказывает значительного влияния на плотность тока растворения из пассивного состояния, однако оказывает существенное действие на скорость коррозии. Достаточно 0.05% неодима для того, чтобы добиться его минимального значения, при этом  $i_{кор.} = 0.0012 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$  [81].

В случае модифицирования сплава Al+2.18%Fe гадолинием, последний в меньшей степени, чем в ситуации с неодимом сдвигает потенциал свободной коррозии в отрицательную сторону. С гадолинием потенциал питтингообразования более положителен, чем без него, но не всегда определим по той же причине, что и в случае с вышеперечисленными редкоземельными металлами. Потенциалы начала пассивации сплавов системы Al+2.18%Fe–Gd не высоки, пассивная область находится на уровне сплава-основы. Минимальное значение тока коррозии алюминиево-железового сплава модифицированного гадолинием соответствует  $0.0010 \text{ А/м}^2$  при содержании РЗМ 0.10 мас.%, при большем содержании РЗМ значение  $i_{кор}$  остается постоянным, соответственно и зависящая напрямую от тока коррозии скорость коррозии имеет минимальные значения в этих параметрах. В данной системе плотность тока растворения из пассивного состояния сплавов мало чем отличается от плотности тока сплава-основы ( $0.04\text{-}0.06 \text{ А/м}^2$ ). В результате, наиболее оптимальным составом в коррозионном отношении можно считать сплав Al+2.18%Fe – Gd (0.10%) [81, 82, 84].

В ряду РЗМ эрбий незначительно смещает рабочий потенциал на 0.02 В в более отрицательную область значений, пассивная область в присутствии гадолиния незначительно выше и хорошо определяется, чем у сплава-основы.

Результаты исследований свидетельствуют, что в отличие от рассмотренных выше РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Gd), сплавы с эрбием после катодной поляризации заметно отличаются более положительными значениями потенциалов начала пассивации и питтингообразования. Сплав состава

Al+2.18%Fe - Er (0.05%), является наиболее коррозионностойким сплавом с добавкой эрбия.

Резюмируя необходимо отметить, что из рассмотренного ряда РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er) наилучшими добавками к алюминиево-железистой эвтектике будут гадолиний и эрбий. Минимальными значениями скорости коррозии и стабильностью электрохимических параметров обладают сплавы с эрбием.

По результатам исследований сплавов систем Al-Fe-РЗМ опубликованы работы [79, 82-84].

### ***3.5. Разработка состава анодных сплавов на основе алюминия с повышенным содержанием железа***

Известно, что такие переходные металлы, как марганец и хром подавляют влияние железа в алюминиевых сплавах [44,92]. Поэтому, с целью улучшения электрохимических свойств алюминиевых сплавов, предполагаемых для работы в качестве анодов для защиты стали от коррозии, в качестве легирующих элементов вводили марганец, индий, олово, галлий и другие элементы. Вышеперечисленные металлы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к протекторам, а именно: отсутствие токсичности, высокое значение КПД, высокоотрицательный потенциал, сравнительно невысокая стоимость [90].

Отрицательное значение равновесного потенциала ( $E = -1.1$  В) характерно марганцу как легирующему компоненту. Индий является эффективным активатором к алюминиевым сплавам, используемых в качестве протектора. Олово является элементом, наиболее благоприятным в электрохимическом отношении, нашедшим практическое применение в качестве добавки к протекторным материалам. Целью введения олова, также как и индия в состав анодов является повышение их анодной активности, причем содержание металлов ограничивают таким образом, чтобы одновременно повысить КПД протектора. Электрохимические характеристики сплавов с оловом не уступают аналогичным составам сплавов с индием [77].

Известно, что церий в присутствии железа незначительно повышает прочность алюминиевого сплава, а также способен нейтрализовать вредное влияние железа на коррозионную стойкость алюминия [77]. В случае работы анода на основе алюминия с повышенным содержанием железа предполагается, что присадка церия препятствует быстрому растворению протектора. В алюминиевый расплав, с целью удешевления материала протектора вместо церия в чистом виде вводился цериевый мишметалл в содержании до 0.10 мас.% [82].

Перед опытно-промышленными пробами образцы алюминиевых сплавов цилиндрической формы сначала испытывали в лабораторных условиях. В табл. 3.8. представлены составы алюминиевых сплавов, модифицированные оловом в качестве активатора, содержащие дополнительно цериевый мишметалл, которые были подвергнуты лабораторным испытаниям при плотности тока  $1.5 \text{ А/м}^2$ , которая поддерживалась аккумулятором [82].

В качестве рабочего раствора служил 3%-ный хлористый натрий. Анализируя характер поведения потенциалов во времени заключили, что в отсутствие активирующей добавки потенциалы изменяются незначительно в положительную область на 0.10 – 0.30 В в первые сутки, а затем возвращаются к исходному значению. Олово медленно сдвигает значения потенциалов в отрицательную область на те же 0.30 В [5].

Характер поведения анодов с равным содержанием железа и марганца (по 1%) таково, что добавка цериевого мишметалла в присутствии железа оказывает более благоприятный эффект, чем в его отсутствие, так как данное соотношение концентраций марганца и железа обеспечивает высокое значение КПИ (98%) и без введения олова. Данный эффект открывает возможность использования технического алюминия с высоким содержанием железа с микродобавкой РЗМ в качестве активного анода. Более высокие значения КПИ достигаются при введении в сплав до 0.20% олова.

Характеристики алюминиевых сплавов с добавкой олова,  
используемых в качестве протекторов [77]

№	химический состав, мас. %				характеристики	
	Fe	Mn	Ce-миш-металл	Sn	- E <sub>раб</sub> , В	КПИ, %
1	1.0	1.0	-	-	0.530	68
2	1.0	1.0	0.1	-	0.580	98
3	1.0	1.0	0.1	0.05	0.600	99
4	1.0	1.0	0.1	0.20	0.640	99
5	1.0	1.0	0.1	1.00	0.720	89
6	1.5	-	-	-	0.505	84
7	1.5	-	0.1	-	0.525	98
8	1.5	-	0.1	0.05	0.555	99
9	1.5	-	0.1	0.20	0.600	96
10	1.5	-	0.1	1.00	0.690	91

Анализируя данные табл. 3.9 видно, что сплавы системы Al-Fe-Mn-Ce-Sn обладают высоким значением КПИ, высоко электроотрицательные значения рабочих потенциалов сплавов данной системы прямо зависят от содержания активатора, то есть олова, необходимого компонента алюминиевого протектора для надежной защиты стальных сооружений от коррозионного разрушения.

Результаты электрохимических испытаний позволяют рекомендовать в качестве протектора состав низкомодефицированного анода, полученного на основе вторичного алюминия с добавкой церия до 0.10% и олова в интервале 0.05 ÷ 0.20 мас.%, который обеспечит надежную защиту стальных сооружений от коррозионного разрушения.

Сплавы с высоким содержанием железа (1.5%) (несмотря на отсутствие марганца), характерно достижение высоких значений показателей рабочего потенциала и КПИ протекторов. Наиболее действенным составом в данной группе можно считать сплав Al-1.5% Fe-0.1Ce-0.1% In. Высокое КПИ

(достигает 96%) имеет также аналогичный состав с содержанием индия 0.2 мас.%, при  $E_{\text{раб}} = -0.84 \text{ В}$ .

Резюмируя необходимо отметить, что наиболее перспективной группой сплавов, предлагаемых в качестве анода следует считать вторую группу сплавов содержащие индий 0.01-0.10 мас.%.

Проведены лабораторные испытания алюминиевых сплавов на основе технического алюминия, с добавками Mn, Mg, Sn, цериевого мишметалла в среде 3%-ного раствора NaCl. Составы данных сплавов представлены в табл. 3.10.

Испытания протекторных свойств проводились в течении 15 суток в среде 3%-ного раствора хлористого натрия, плотность тока составляла 0.45 мА. Результаты испытаний показали, что первый сплав в отсутствие цинка, олова, индия, а также цериевого мишметалла, несмотря на высокое значение КПИ, не может обеспечить эффективной защиты стали от коррозионного разрушения, поскольку имеет недостаточно электроотрицательный рабочий потенциал, следовательно разница между потенциалом катода и анода незначительна. КПИ последующих двух сплавов незначительно падает, но рабочий потенциал сдвигается на 0.06 -0.10 В в отрицательную область благодаря наличию цинка. Результаты исследований сплавов последних двух составов (табл. 3.10) свидетельствуют, что более благоприятной в отношении протекторной защиты оказывается использование индия в качестве активатора анода.

Анализ полученных данных параметров протекторной защиты, а также состояние поверхности анода по завершении испытаний, позволяет заключить, что наилучшим составом протекторного сплава на основе системы Al-1.9% Mn-1% Mg (Fe в виде примеси) является сплав с добавкой 1%Zn, 0.05% Се-мишметалла и 0.02 мас.% In. Состав может быть рекомендован для защиты стальных сооружений в водных хлорид-содержащих средах против коррозионного разрушения [81, 84, 88]. Опытно-промышленные испытания алюминиевых сплавов, прошедших предварительно лабораторные испытания проведены на двух предприятиях Республики Таджикистан: Душанбинского

спиртового завода и на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС (акты внедрения прилагаются в приложении) [90].

Таблица 3.10

Параметры протекторной защиты сплава Al-1.9%Mn-1.0Mg, Модифицированного Zn, Sn и In в среде 3%-ного раствора NaCl [77]

Состав, мас.%				- E <sub>нач</sub>	- E <sub>раб</sub> ,	КПИ, %
Zn	Се- мишмет	Sn	In	В (по свЭ)		
-	-	-	-	0.48	0.670	89.4
1.0	-	-	-	0.60	0.730	82.0
1.0	0.05	-	-	0.64	0.735	79.0
1.0	0.05	0.02	-	0.64	0.720	84.0
1.0	0.05	0.05	-	0.64	0.700	75.4
1.0	0.05	-	0.02	0.80	0.850	80.0
1.0	0.05	-	0.05	0.75	0.700	80.0

***Опытно-промышленные испытания протекторов из алюминиевого сплавов в условиях Душанбинского спиртового завода***

Для начала необходимо было выявить наиболее уязвимые в коррозионном отношении места (оборудование, стальные конструкции). Так, например, брагоректификационный цех сооружен из стальных конструкций (черного металла), который подвергается разрушению в виду необходимости использования в производстве спирта пара высокого давления (3-6 атм.), а также влияние углекислого газа, как продукта переработки брожения газа CO [81,84].

Наиболее уязвимой частью стальных конструкций на спиртовом заводе является каркас здания, размерами 9 х 9 х 30 м (общей площадью 2430м<sup>3</sup>). Внутри каркаса смонтирована брагоректификационная установка, следовательно, имеются значительные испарения, усиленное влиянием

атмосферы в различное время года, что неминуемо приводит к ускоренной коррозии конструкции. На рис.3.21 представлен внешний вид колонны бражной, где соединительными фланцами выполнены из черного металла, что в свою очередь оказывает негативное влияние на состояние поверхности колонны в целом [81,84].



Рис.3.21. Колонна бражная.

Из фото видно, что несмотря на то, что корпус колонны выполнен из нержавеющей (модифицированной) стали, поверхность его подвержена коррозионному разрушению [81,84].

В производстве спирта одним из основных циклов является процесс осахаривание, суть которого заключается в расщеплении крахмала на сахар ферментом альфа – амилазы. Процесс расщепления происходит в ёмкости объёмом 5 м<sup>3</sup> снабженной механической мешалкой, имеющей водяную рубашку для быстрого охлаждения сваренной массы. Поскольку процесс осахаревания происходит при высоких температурах в интервале от 100 до 55°C, соответственно корпус осахаревателя, включая водяную рубашку подвержен коррозии. На рис.3.22 и 3.23 показан затор-осахареватель и поверхность затора (соответственно).



Рис.3.22. Затор-осахареватель.

Из рис.3.22 видно, что нижняя часть затора больше подвержена коррозии, чем ее верхняя часть. Кроме температурного фактора необходимо отметить высокую влажность цеха (присутствие пара котельной) [81,84].

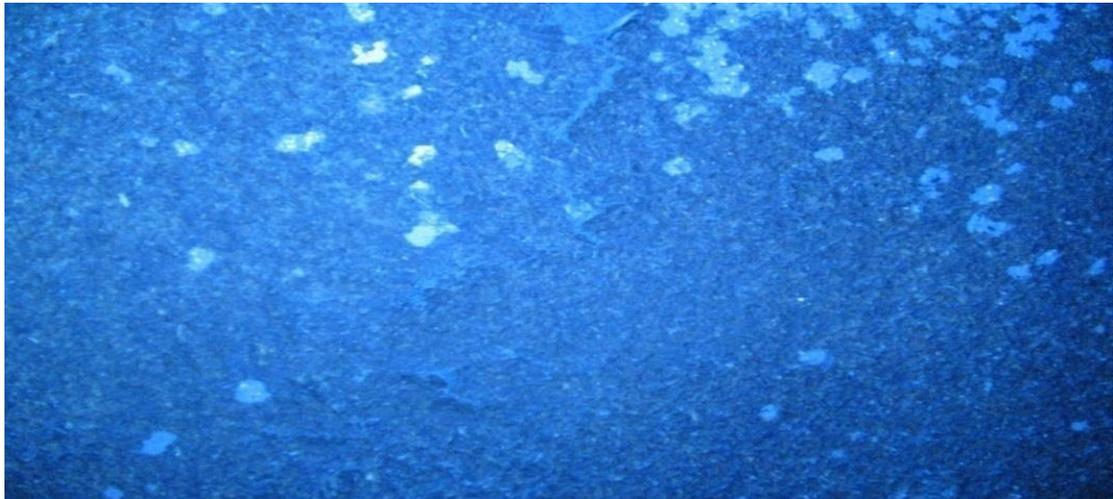


Рис.3.23. Поверхность затора (осахареватель).

Ни рас. 3. 23 отчетливо видны очаги коррозионного разрушения по всей поверхности затора. Еще одним уязвимым оборудованием спиртового завода (в

плане коррозионного повреждения) является пароприемник ректификационной колонны, показанный на рис. 3.24. Из рисунка видно, что пароприёмник ректификационной колонны подвержен коррозионному разрушению особенно в местах соединения в виду присутствия пара высокого давления (3-5 атм в колонне) [81,84].



Рис.3.24. Пароприёмник ректификационной колонны.

В целом, учитывая вышеизложена можно заключить, что оборудование спиртового завода нуждается в эффективной защите от коррозионного разрушения, что было предпринято на отдельных видах конструкций и оборудований, таких как, каркас здания и поверхность затора-осахаревателя. Ослабить процесс коррозионного разрушения бражной колонны можно путем замены материала (черного металла на алюминиевый сплав) соединительных фланцев, что и было выполнено. В остальных случаях защита от коррозионного разрушения производилась путем электрохимической защиты стальной поверхности с помощью протекторов, изготовленных из алюминиевого сплава. Составы литых алюминиевых протекторов для защиты отдельных частей

конструкции и оборудования спиртового завода и гидроэлектростанция одинаковы [81,84].

На рис. 3.25 приведена схема монтажа протектора

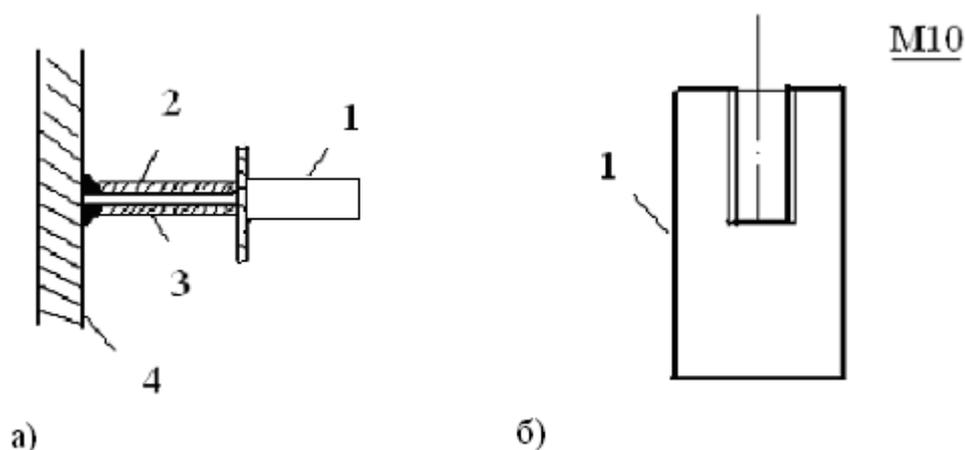


Рис. 3.25. Монтаж протектора к стальной конструкции,

- 1 – протектор, 2 – проводник (шпилька),
- 3 – изоляция,
- 4 – защищаемая конструкция (сталь).

Протектор представляет собой цилиндрическую отливку из алюминиевого сплава с добавками легирующих элементов - марганца, железа, цериевого мишметалла, олова и др. Поддерживающие шпильки (марки стали Ст.3) являются одновременно проводниками, по которым проходит ток к защищаемой конструкции, часть которой без резьбы изолировалась, остальная - с резьбой для протектора [81, 84].

### ***Опытно-промышленные испытания протекторов алюминиевожелезовых сплавов в условиях ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС***

До начала внедрения протекторов на конструкциях гидроэлектростанций был проведен тщательный визуальный осмотр для выявления уязвимых участков гидротехнических сооружений ГЭС-3. На рис. 3.26 представлен снимок состояния внутренней части водовода гидроэлектростанции Варзобского каскада

ГЭС, который свидетельствует об обширном коррозионном поражении стального трубопровода и необходимости его защиты. Учитывая вышеизложенное, следует отметить, что выбранные объекты стальных конструкций являются потенциально опасной в коррозионном отношении и нуждаются в ее защите [81, 84].



Рис. 3.26. Внутренняя часть водовода ГЭС-3  
Варзобского каскада ГЭС.

На рис. 3.27 видно, что щит шугасброса подвержен неравномерной коррозии в своей верхней (а) и центральной (б) частях; на третьем фрагменте рисунка показан монтаж протекторов на щите [77, 90].

Контроль за работой электрохимической защиты щита с применением протекторов осуществляли проверкой потенциалов щита и протектора, а также расчетом КПИ по потере массы одного из протекторов.

Проведенный контроль показал, что несмотря на разницу в температурах в разное время года, результаты протекторной защиты алюминиевых сплавов в речной воде Варзоб ГЭС-3 свидетельствуют об эффективной защите стальной конструкции ГЭС от коррозионного разрушения [77, 90].



а)



б)

Рис. 3.27. Щит шугасброса на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС [77, 90].

а) вид поверхности щита,

б) монтаж протекторов.

Указанные составы алюминиевых сплавов, прошедшие испытания удовлетворяют требованиям, предъявляемым к анодам – протекторам для защиты стальных конструкций от коррозионного разрушения в хлоридсодержащих водных средах, из которых два защищены патентами Республики Таджикистан [77, 90]. Разработанные и защищенные патентами (патент на изобретение № ТЈ 43 и № ТЈ 114 Республики Таджикистан) составы протекторного материала на основе алюминия были внедрены для защиты от

коррозионного разрушения на двух предприятиях Республики Таджикистан: Душанбинского спиртового завода и на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС.

### ***3.6. Обсуждение результатов***

Изучены коррозионно-электрохимические и протекторные свойства сплавов системы Al-Fe, модифицированных РЗМ, а именно Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er. Исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов данной системы в средах 3, 0.3 и 0.03%-ного растворов хлористого натрия, показали, что любой из исследованных РЗМ может быть использован в качестве модификатора сплава алюминия с высоким содержанием железа с целью достижения повышенной коррозионной стойкости. Для достижения данной цели достаточно в среде 3%-ного раствора NaCl – минимального содержания Pr, Nd и Gd (0.01 мас.%), при котором скорость коррозии алюминиево-железистой эвтектики снижается в четыре раза, церий и эрбий по 0.05% , и Y 0.10%. В среде 0.3%-ного раствора NaCl достаточно любого из рассмотренных в экспериментах РЗМ в количестве 0.05 мас.%, при этом скорость коррозии тройного сплава снижается в два раза. Из выбранных РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er) наилучшими модификаторами можно считать: Y, Nd и Er, обеспечивающие минимальные значения скорости коррозии. В среде 0.03%-ного раствора NaCl, когда влияния хлорид-ионов среды минимально, полученные значения плотности тока коррозии указывают на то, что для достижения максимальной коррозионной стойкости алюминиево-железистой эвтектики необходимо более высокое содержание третьего компонента (РЗМ) в сплаве, а именно 0.1%.

Таким образом, можно сделать вывод, что чем ниже концентрация хлорид-ионов в растворе электролита, тем больше содержание РЗМ необходимо затратить для достижения высокой коррозионной стойкости сплава против питтинговой коррозии. Во всех трех (нейтральных) средах наилучшими модификаторами, обеспечивающими максимальную коррозионную стойкость

сплава  $Al+2.18\%Fe$ , являются РЗМ, находящиеся в конце данного ряда, то есть с более высоким значением порядкового номера (неодим, гадолиний и эрбий).

В ряду РЗМ от иттрия до эрбия выявляется следующая закономерность: чем больше заряд ядра редкоземельного металла, тем выше коррозионная стойкость алюминиевого сплава, модифицированного редкоземельным металлом в нейтральных средах.

В процессе синтеза алюминиево-железовых протекторных сплавов необходимо учитывать влияние таких технологических факторов, как температура литья и пресс-формы. Практика показывает, что условия литья оказывают влияние в большей степени на КПИ и в меньшей степени на потенциал сплава. Не маловажным фактором является скорость заливки сплава в пресс-форму. Практика литья показывает, что нижняя часть протектора предпочтительнее отливать быстрее, а верхнюю часть несколько замедлить. В целом, учет особенностей условий литья протекторных сплавов позволяет избежать, литейные дефекты и получить более высокие значения КПИ алюминиевого протектора.

С одной стороны, протекторы должны иметь низкое предельно-допустимое содержание вредных примесей для обеспечения улучшенных протекторных характеристик, с другой стороны, железо рассматривается не только как примесь, но и в качестве добавки к алюминиевому сплаву, который играет роль катода по отношению к алюминию, что приведет к изменению электрохимических параметров. Так, наличие железа до 1% в алюминиевом протекторном сплаве в присутствии марганца и цериевого мишметалла подавляющего его влияние, а также олова или индия в качестве активатора, позволило получить алюминиевый протекторный анод с электрохимическими параметрами, удовлетворяющими требованиям протекторов широко используемых на практике.

## ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости модифицирования алюминиево-железовых сплавов редкоземельными металлами с целью разработки состава анодных материалов для защиты от коррозии стальных конструкций.
2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного церием, празеодимом и неодимом и показано, что добавки церия увеличивают окисляемость исходного сплава, а празеодима и неодима повышают устойчивость исходного сплава к окислению.
3. Установлены основные кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного церием, празеодимом и неодимом в зависимости от температуры и содержания РЗМ. Установлен параболический механизм окисления сплавов.
4. Изучением коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы  $Al-Fe$  в среде электролита  $NaCl$  и показано, что модифицирование их редкоземельными металлами ( $Y$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Gd$  и  $Er$ ) до 0.1 мас.% позволяет повысить их коррозионную стойкость в два-четыре раз. Наилучшими модификаторами для повышения коррозионной стойкости сплава эвтектического состава  $Al+2.18\%Fe$  являются гадолиний и эрбий. При этом установлено, чем ниже концентрация хлорид-ионов в растворе электролита, тем меньшее содержание РЗМ требуется для повышения стойкости к питтинговой коррозии.
5. Разработаны составы анодов-протекторов на основе сплавов алюминия, железом, марганцем, индием, оловом, цериевого мишметалла, которые прошли опытно-конструкторские испытания в условиях ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС Республики Таджикистан и Душанбинского спиртового завода с рабочим потенциалом  $-0.90$  В и коэффициентом

полезного использования (КПИ) протектора 88.5%. Сплавы защищены малыми патентами Республики Таджикистан (№ ТЈ 43 и № ТЈ 114) и внедрены на Душканбинском спиртзаводе и Варзобском Каскаде ГЭС.

## Список сокращений:

ПК – питтинговая коррозия

х.э.с.-хлорсеребряный электрод сравнения

с.в.э.- стандартный водородный электрод

$E_{\text{св.к.}}$  – потенциал свободной коррозии

$E_{\text{рп}}$  – потенциал репассивации

$E_{\text{по}}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя)

$E_{\text{кор}}$  – потенциал коррозии

$E_{\text{нп}}$  – потенциал начала пассивации

$E_{\text{пп}}$  – потенциал полной пассивации

$\Delta E_{\text{пас}}$  – ширина пассивной области

$i_{\text{кор}}$  – ток коррозии

$i_{\text{рпс}}$  – ток растворения из пассивного состояния

$i_{\text{нп}}$  – ток начала пассивации

$i_{\text{пп}}$  – ток полной пассивации

КПИ – коэффициент полезного использования

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов- М.: Metallurgizdat. 1962. - Т.1.2. - 188с.
2. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов. - М.: Metallurgiya. 1970. - Т.1. – 456с.
3. Кубашевский, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа - М.: Metallurgiya. 1985. -184с.
4. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица -М.: Metallurgiya. 1986. -440с.
5. Хакимов А.Х, Ганиев И.Н., Умарова Т.М. Анодные сплавы алюминия с железом и редкоземельными металлами. Монография. -2012. -101с.
6. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов - М.: Metallurgiya.1973.-760с.
7. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов–М.: Metallurgiya. -1979. – 639с.
8. Palenzona, A. // Less-Common met. -1972.-V.29. -№3. – P.289-292
9. Massalcki, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams ASM: Metals Park. Ohio 1986/1987. v.1,2. -p.22-24. 10. №1. 44-46.
10. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем.: Справочник в 3-хт.: Т 1- М.: Машиностроение. 1996. - 922с.
11. Рахмонов, К.А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и РЗМ иттриевой подгруппы.: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: - Душанбе,. 2006. -22с.
12. Заречнюк,О.С. Потрійні полускі з надструктурою до типу  $\text{ThMn}_{12}$  в системах итрій - перехідній металл- алюміній. // ДАН УССР. №6. С.767-769.
13. Рыхаль, Р.М. Крісталічні структури потрійних сполук  $\text{YFeAlmaYCoAl}$ . // Вісн. Львів. ун-ту, сер- хім. 1972. вип. 13.- С.11-14.
14. Elliot R.P., Shnk F.A. The systems Al-Fe. Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V.2.- p. 215-217.

15. Бодак О.Н., Гладышевский Е.Н. Тройные системы, содержащие РЗМ. Справочник. Львов: Высш. школа. Изд. при Львов ун-те. 1985.-328с.
16. Заречнюк,О.С.Потрійнісполускі 3 надструктурою до типу  $\text{ThMn}_{12}$  всистемахитрій- перехідній металл- алюміній. // ДАНУССР. №6. С. 767-769.
17. Рыхаль, Р.М. Крісталічні структури по трійніх сполук  $\text{YFeAl}$  та  $\text{YCoAl}$ . // Вісн. Львів. ун-ту. Сер- хім. 1972. вип. 13. -С. 11-14.
18. ВівчарО.І., ЗаречнюкО.С., РябовВ.Р. Дослідження системі  $\text{Gd-Fe-Al}$  в області невисокого вмісту гадолінію. //ДАНУССР. 1973. № 11.С.1040-1042.
19. Бузов И.В., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Фазовые диаграммы состояния с участием гадолия. // В сб. «Вопросы применения РЗМ.» М.: Наука. 1964. - 197с.
20. Заречнюк О.С., Вівчар О.І., Рябов В.Р. Рентгеноструктурне дослідження системи ербій-залізо-алюміній в області вмісту Ер до 33,3 ат. %. // Вісн. Львівж. ун-ту. сер- хім. 1972.- вип. 14.- С. 16-19.
21. Заречнюк О. С., Крипякович П. И., Крипякович П. Н. Кристаллические структуры соединений в системах церий переходный металл- алюминий. // Кристаллография. -1962. №4. - С. 543-553.
22. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, церием и неодимом: автореферат дис. на соиск. уч. ст. к.т.н.—Душанбе. 1998.- 21с.
23. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Наумкин О. П. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия. // Успехи физических наук. АН СССР. -1963. - Т. LXXIX.- вып. 2.- С. 263-293.
24. Савицкий Е.И., Терехова В.С. Редкоземельные металлы и сплавы -М.: Наука. 1971.- С. 125.
25. И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева. Окисление сплавов системы алюминий – церий. // Расплавы. -1995. №4. С. 35-40.
26. И.Н.Ганиев, Л.Т. Джураева. Окисление сплавов системы алюминий – неодим. // Расплавы .-1995. -№4.-С. 41-46.

27. Т.С. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, А.Д. Шамсидинов. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии. // Доклады АН Республики Таджикистан. -2001.- Т. 44.- №1-2.- С. 71-75.
28. И.Н. Ганиев, Т.С. Убайдуллоев, А.Э. Бердиев. Особенности растворения скандия и иттрия в жидком алюминии. // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геолог.наук. -2001.- №1.-С. 37-41.
29. И.Н. Ганиев, Т.С. Убайдуллоев, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева. Особенности растворения скандия и иттрия в жидком алюминии. / Генезис, теория и технология литых материалов: Материалы 1 междунар. научно-техн. конф.- Владимир. -2002.- С. 129-130.
30. Горо, И. Коррозия алюминия и его сплавов. // Босекугидаюзу. 1978.-286 с.
31. Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев, А.Б. Бадалов. Окисление интерметаллидов систем Al – редкоземельный металл. / Перспективы развития науки и образования: Материалы III междунар. научно-практ. конф.- Душанбе. -2008.- С. 68.
32. Альтовский Р.М., Горный Д.С., Еремин А.А., Панов А.С. Коррозионные свойства иттрия.- М.: Атомиздат. 1969. - 128с.
33. Гшнейднер К.А. Сплава РЗМ. М.: Мир. 1965.- 426с.
34. И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами - Душанбе: Маориф. 2004. -191с.
35. Синельникова В.С., Подогрин В.А., Речкин В.Н. Алюминиды. Под ред. Самсонова Т.В. Киев: Наукова думка. 1965.- 240с.
36. Кулифеев В.К., Станолевич Г.П., Козлов В.Г. Диаграмма состояния Al-Yb. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -1971. №4. С. 108-110.
37. Кононенко В.И., Голубев С.В. О диаграммах состояния двойных систем алюминия с La-Ce-Pr-Nd-Sm-Zn-Yb-Sc и Y. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1990. №2. С. 197-199.

38. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Добаткина Т.В., Туркина Н.И. О характере взаимодействия скандия с алюминием, в богатой алюминии в части системы Al-Sc. // Изв. АН СССР. Металлы. №4.- с. 213-215.
39. Gschneidner, Jr., K.A. Calderwood F.W. Bull. Alloy Phase Diagrams. -1989. V.10. №1.-p. 44-46.
40. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Нгуен Динь Шоа. Диаграммы состояния алюминия с РЗМ. // Изв. АН СССР. Металлы. -1969. №1.- С., 519-223.
41. Юнусов, И. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Cu-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd): Автореферат диссертации на соискание уч. ст. к.х.н. -Душанбе. 1994.- 24с.
42. Ганиев И.Н., Юнусов И., Красноярский В.В. Исследование анодного поведения сплавов систем Al-Sc (Y, Pr,Nd) в нейтральной среде. // ЖПХ. - 1987.- С. 219-223.
43. Ганиев, И.Н. и др. Влияние добавок лантана на анодное поведение алюминия в нейтральной среде. // ЖПХ. -1985.- №10.- С. 2366-2368.
44. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах.-Душанбе: Дониш. 2007.- 257с.
45. Mahajan L.M. etc., Met. A 1, 311041.
46. R. Sharan etc., Met A2, 350299.
47. Крипякевич П.И., Залуцкий И.И. Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей- М.: Наука. -1964. -С. 144-145.
48. Пленкова Л.С., Бундже В.Г., Заботин П.И. Коррозия некоторых алюминиевых сплавов в водных растворах. // Изв. ВУЗов. Серия химия и хим. технология. 1985.- №1.- С. 19.
49. Акимов, Г.В. // Докл. АН СССР. 1952.- Т.84.- № 4. -С. 745.
50. Кечин, В.А. Основные принципы создания протекторных сплавов. // Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. -1986.- №5.- С. 97-102.

51. Люблинский Е.Я., Кечин В.А., Демидо Н.М. О создании новых композиционных алюминиевых протекторных сплавов. // Вопросы судостроения. -1980.- Вып. 26.- С. 41-45.
52. Люблинский, Е.Я. и др. Влияние модифицирования на электрохимические характеристики алюминиевых протекторных сплавов. // Сборник Технология судостроения. 1976.- №5.- С. 49.
53. Кечин, В.А. Физико-химические основы создания литейных протекторных сплавов. // Деп. в Сев.-Осет. унив., Орджоникидзе. 1985.-№5.-С. 63.
54. Францевич И.Н., Жаленко Н.А., Иващенко Ю.Н. и др. Избирательное растворение алюминиевого сплава при анодной поляризации. // Доклады АН Укр. ССР. Серия А. -1985.- №7.- С. 84-87.
55. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение. Под ред. Дриц М.Е.М.: Металлургия. 1979.- 679с.
56. Алюминий, свойства и химическое металловедение. // Справочник под ред. ХэтчаОж., пер с англ. М.: Металлургия. 1989.- 423с.
57. Результаты исследовательской программы «Коррозия и защита от коррозии». // Werkst. UndKorros. 1984. Bd 35. №12. – S. 565-583(нем).
58. Ahmad Z. Mechanismenbeidei der Pittingbildung in Aluminium und seinenLigierugen. // Aluminium. 1985. 61. №2 – P.128-129.
59. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.2.- М.: Химия. 1969.- 952с.
60. Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Гулов С.С. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция. Германия: LAPLAM-BERTA cademic Publishing. 2011. -152 с.
61. Лепинских Б.М., Киташев А., Белоусов А. Окисление жидких металлов и сплавов.– М.: Наука. 1973. –106 С.
62. Хакимов А.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Э. Влияния церия на кинетику окисления твердого сплава Al+2.18%Fe. // Известия АН РТ. -2012.- № 3(148). -С.87-91

63. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-адсорбционный анализ.- Л.: Химия,-1983. с.108-111.
64. Хакимов А.Х., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe Материалы респ. научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство» ТУТ. - Душанбе. -2013. -С.30-31
65. Хакимов А.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Э. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами Материалы международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень, -2013. С.107-110.
66. Хакимов А.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом. Сборник международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе, ТНУ, -2013. С.29-30
67. Угай, Я.А. Неорганическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов.-М.: Выш. школа. 1989. -463с.
68. Джураева Л.Т., Ганиев И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-скандий. // Докл. АН Тадж. ССР. -1989. Т.32, № 8. С.533-536.
69. Джураева, Л. Т. Окисление алюминиевых сплавов с редкоземельными и щёлочноземельными металлами: Автореферат. Дис. канд. хим. наук. / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Тадж. ССР. - Душанбе. 1988. -16 с.
70. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий. // Расплавы. -1990. № 6. С.87-90.
71. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-лантан. // Расплавы.- 1990.- № 5.- С. 86-90.
72. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном. // Литейное производство. 1989.-№ 3.-С.90.
73. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-церий. // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 35-40.

74. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-празеодим. // Изв. АН Тадж.ССР. Деп. ВИНТИ № 4558-B89 от 11 июля 1989.
75. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-неодим. // Расплавы. -1995. -№ 4. -С. 41-46.
76. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите.– Л.: Химия. Ленинград отд. 1972.- 238с.
77. Умарова, Т.М. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами: Автореф. дисс. доктор.хим. наук. / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Тадж. ССР. –Душанбе, 2008. -45 с.
78. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия.1986. -С. 23.
79. Умарова Т.М., Хакимов А.Х., Ганиев И.Н. Анодное поведение модифицированных алюминиево-железовых сплавов. // Доклады АН РТ. - 2007. -№11-12. -С. 869-875.
80. Каримова Т.М., Ганиев И.Н., Красноярский В.В. Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-марганцевых сплавов в нейтральных средах. // ЖПХ., -1988.- №1. -С. 51-54.
81. Умарова Т.М., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х. Влияние редкоземельных металлов (Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er) на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-железовых сплавов. // Доклады АН РТ. -2008. -Т. 51. -№ 11. -С. 829-835.
82. Умарова Т.М., Хакимов А.Х., Ганиев И.Н. Влияние церия на электрохимические и механические свойства алюминиево-железных сплавов. // ЖПХ. -2008. -Т.81. -№1. -С. 71-74.
83. Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Амонов И.Т. Потенциодинамическое исследование алюминиево-железовых сплавов, модифицированных эрбием  
Материалы Республиканской научной конференции «Проблемы современной

- координационной химии», посвящ. 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. Аманджанова А.А.- Душанбе, -2011. - С. 60-61.
84. Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Амонов И.Т., Обидов З.Р. Протекторные алюминиевые сплавы, содержащие железа и редкоземельные металлы. Материалы Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства» ТТУ им. М.Осими, -2011, - с.58-59.
85. Елагин, В.И. Модифицирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами.- М.: Металлургия, 1975. - 246с.
86. Заботин П.И., Васильева Л.С., Морозова О.И. Сплавы на основе алюминия для защиты стали от коррозии. / Всесоюз. научно-техническая конференция «Прогрессивные методы и средства защиты металлов от коррозии». Москва. 1988. -Ч.3. - С. 112.
87. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья.- М.: Металлургия.1979. - 258с.
88. Умарова Т.М., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Джалолова З.С. Малый патент Республика Таджикистан ТД № 43. Протекторный сплав на основе алюминия. / Приоритет изобретения от 13.02. 2006 г.
89. Умарова Т.М., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Джалолова З.С. Малый патент Республика Таджикистан ТД № 114. Протекторный сплав на основе алюминия. / Приоритет изобретения от 22.05.2007г.
90. Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Маджидов Б.Б., Ганиев И.Н. Защита стальных конструкций ГЭС протекторами на основе алюминиевых сплавов. / Материалы конфер., посвящ. 75-летию Каримова Н.К. Душанбе, 3-5 января 2009.-С. 160-162.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Каскада Варзоб ГЭС

 Каримов Б.Х.

« 2008 г.



### АКТ

внедрения протекторного сплава на основе алюминия (Патент на изобретение № ТЈ 114, заявка № 0700105, приоритет изобретения 22.05. 20007) на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС

Комиссия в составе: Маджидов Б.Б. – председатель, главный инженер  
Варзобского Каскада ГЭС

Джононов М.М. - нач. ГЭС-2, ГЭС-3

Джононов А.М. - деж. инженер ГЭС-3

Холов Ш. К. - нач. производства ГЭС-3

Ганиев И.Н. – научный консультант, академик АН РТ

Умарова Т.М. – ответственный исполнитель, к.х.н., с.н.с.  
института химии АН РТ;

Хакимов А.Х. – аспирант лаб. «Коррозионностойких  
материалов института химии АН РТ

составили настоящий акт о том, что на ГЭС -3 принят к промышленной эксплуатации алюминиевый сплав состава: Al-Mn (1.0%)- Fe (до 1.5%)- In (0.2%) с микродобавкой цериевого мишметалла 0.05 мас.%.

Протектору данного состава, работающего в речной воде Варзоб ГЭС-2 в. можно характеризовать: не токсичен; достаточно отрицательный рабочий потенциал (- 0.875В) и высокую разницу между собственным потенциалом и потенциалом защищаемого материала (стали) равной – 0.430 В; малорасходуемый, о чем свидетельствует низкая потеря массы за проработанное время, поэтому может быть рассчитан на длительный срок службы; экономически доступен, т. к. получен на основе алюминия

технической чистоты (может быть получен из отходов алюминиевого производства). Алюминиевый протектор имеет высокое значение коэффициента полезного использования (КПИ=94%), обеспечивающий надежную защиту стальной конструкции ГЭС от коррозионного разрушения в водной среде реки Варзоб.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения алюминиевого протектора составит 5363,56 \$ США, срок окупаемости предлагаемого способа защиты стальной конструкции (щит) от коррозионного разрушения равен 0,3 лет. Экологический ущерб от внедрения отсутствует.

**От ГЭС:**

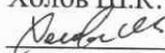
гл. инж. Каскада Варзоб ГЭС  
Маджидов Б.Б.



нач. ГЭС-2, ГЭС-3  
Джононов М.М.



нач. производства ГЭС-3  
Холов Ш.К.



деж. инженер ГЭС-2

Джононов А.М.



**от Института Химии**

**им. В.И.Никитина АН РТ:**

зав.лаб. «Коррозион. материалов»  
академик АН РТ, проф. Ганиев И.Н.



с.н.с. ИХ АН РТ, к.х.н.  
Умарова Т.М.



аспирант лаб. «Корроз. материалов»  
Хахимов А.А.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор «Душанбинского  
спиртзавода»



Халимов Д.Х.

«15» сентября 2009г.

## АКТ

Внедрения протекторного сплава на основе алюминия (Патент на изобретение № ТТ, заявка № 0700105, приоритет изобретения 22.05.2007) на «Душанбинском спиртзаводе».

Комиссия в составе: Халимова Д.Х.- директора спиртзавода,  
Яхьяева Д. –нач.цеха «Душанбинский спиртзавод»  
Умаровой Т.М. - ответственного исполнителя,  
д.т.н.,с.н.с. института химии АН РТ;  
Ганиева И.Н. –научного консультанта, академик АН РТ  
Хакимова А.Х.- аспиранта лаб. «Коррозионностойких  
материалов института химии АН РТ»

составили настоящий акт о том ,что на предприятии(Душанбинский спиртзавод) принят к промышленной эксплуатации алюминиевый сплав состава: Al-Mn(1,0%)- Fe(до 1,5%)- In(0,2% ) с микродобавкой цериевого мишметалла 0.05 масс.%.

Протектор данного сплава работающий в среде агрессивных газов и высокой температуры характеризуется отсутствием токсичности, достаточно высоким отрицательным рабочим потенциалом (-0.875 В) и высокой разницей между собственным потенциалом и потенциалом защищаемого материала (стали) равной – 0.430В; малорасходуемым, о чем свидетельствует низкая потеря массы за проработанное время, поэтому может быть рассчитан на длительный срок службы; экономически доступным, т. к. получен на основе алюминия технической чистоты. Протектор имеет достаточно высокое значение коэффициента полезного

использования (КПИ=90÷94%), обеспечивающий надежную защиту стальных конструкций спиртового производства от коррозионного разрушения.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения алюминиевого протектора составит 10900 долл. США, срок окупаемости предлагаемого способа защиты стальных конструкций (осахариватели, дрожжанки) от коррозионного разрушения составит 0,3 лет. Экологический эффект от внедрения отсутствует.

От «Душанбинского спиртзавода»

директор Халимов Д.Х.



Нач. цеха  
Яхьяев Д.

от Института химии

им.В.И.Никитина АН РТ:

зав.лаб. «Коррозион.материалов»  
академик АН РТ проф.Ганиев И.Н.



с.п.с. ИХ АН РТ, д.т.н.  
Умарова Т.М.  
аспирант лаб. «Корроз.материалов»  
Хакимов А.