

На правах рукописи



**ИБРОХИМОВ Насимжон Файзуллоевич**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА АМГ2  
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

05.02.01 – материаловедение (в машиностроении)

***АВТОРЕФЕРАТ***

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Душанбе-2017

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

**Научные руководители:** **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан  
**Низомов Зиёвуддин** – кандидат физико-математических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **1. Назаров Холмурод Марипович** – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан;  
**2. Олимов Насруддин Солехович** – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология и машиноведения» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.

**Ведущая организация:** Филиал Национального исследовательского технологического университета "МИСиС" в городе Душанбе

Защита состоится 6 декабря 2017 года в 9<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан  
[www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Обидов З.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Алюминиево-магниевые сплавы широко используются в промышленности. К сплавам системы Al-Mg относится большая группа широко используемых в промышленности сплавов типа АМг1, АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6. С ростом содержания магния в сплавах типа «магналий» твёрдость и усталостная прочность повышается, а пластичность понижается. Эти сплавы отличаются высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью.

Промышленным сплавам типа АМг присуща также склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) (>5% Mg) и коррозии под напряжением, зависящей от типа структуры. При содержании магния >1,4% сплавы могут быть чувствительны к МКК, однако, практика показывает, что при концентрации до 3,5% Mg сплавы АМг1, АМг2 и АМг3 не проявляют чувствительности к МКК, что объясняется дискретным распределением чистой  $\beta$ -фазы по границам зерен в связи с малым распределением твердого раствора. Известно, что сплавы системы Al-Mg коррозионностойки и в нагартованном состоянии, так как нагартовка ускоряет распад твердого раствора, но не меняет характер распределения выделений на границах зерен. При содержании Mg>3,5% (АМг3, АМг4, АМг5, АМг6) в определенном структурном состоянии при учете условий внешней среды они могут подвергаться МКК и коррозионному растрескиванию (КР).

Сплав АМг2 проявляет высокую стойкость к питтинговой коррозии под действием различных ионов в обратной охлаждающей воде. Для повышения максимальной коррозионной стойкости сплавы типа АМг приготавливаются из алюминия повышенных сортов (99,7% Al) и выше.

Для сплавов системы Al-Mg электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют большую роль, чем для сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования плёнки  $\beta$ -фазы по границам зёрен целесообразно и для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию. Для устранения указанных недостатков сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами.

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

В литературе нет сведений о физико-химических и теплофизических свойствах сплавов алюминия с магнием и редкоземельными металлами. Физико-химические свойства материалов являются важнейшими характеристиками, определяющими закономерности поведения этих материалов при различных внешних воздействиях. К сожалению, до настоящего времени такие сведения весьма скупы для сплавов алюминия с магнием, в частности для сплава АМг2.

**Целью работы** явилось установление особенностей окисления, температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функции, а также анодных свойств сплава АМг2, легированного редкоземельными

металлами и разработки новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками.

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

- исследована температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с РЗМ;
- получены уравнения, описывающие температурную зависимость термодинамических функции сплава АМг2 с РЗМ;
- установлены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава АМг2 с РЗМ, а также механизм окисления сплавов;
- изучены концентрационные зависимости изменения анодных характеристик сплава АМг2 с РЗМ;
- выявлено влияние концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов в среде электролита NaCl.

**Научная новизна работы состоит в следующем:**

- получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменении термодинамических функции (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава АМг2 с РЗМ;
- определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2 с РЗМ; показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям;
- расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;
- установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии сплава АМг2 с РЗМ и анодный механизм коррозии сплавов.

**Практическая значимость работы:**

- экспериментально полученные данные по температурным зависимостям теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамическим функциям сплава АМг2 с РЗМ пополняют страницы соответствующих справочников;
- экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 510) используется в научных и учебных целях на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. М. С. Осими;

**Методология и методы исследования:**

- метод исследования теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов потенциостатическим методом (прибор ПИ50-1.1);
- рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.0);
- металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»;

- ИК-спектроскопическое исследование (UR-20) фазового состава образующихся плёнок.

***Основные положения, выносимые на защиту:***

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплава АМг2 с РЗМ;

- полученные кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава АМг2 с РЗМ;

- механизм окисления сплавов;

- основные характеристики процесса анодной коррозии сплава АМг2 с РЗМ и их концентрационные зависимости в среде электролита NaCl;

- разработанные способы повышения коррозионной стойкости сплавов и составы разработанных композиций.

***Степень достоверности и апробация результатов.*** Основные положения диссертации обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Металлургия Прииртышья в реализации программы форсированного индустриально-инновационного развития Казахстана» (Алматы, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвященной 50-летию кафедры «Оптика и спектроскопия» Таджикского национального университета (Душанбе, 2011); Международной конференции по физике конденсированного состояния, посвященной 85-летию академика А.А. Адхамова (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» ТГПУ Н.А. Каримова (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Таджикский технический университет им. ак. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвященной 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ (Душанбе, 2014); Десятая Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий», Таджикский технический университет им. ак. М.С. Осими-Тамбовский государственный технический университет (Душанбе-Тамбов, 2016).

***Публикации.*** По результатам исследований опубликовано монография и 17 научных работ, из них 7 в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

***Вклад автора*** состоит в анализе литературных данных, решении поставленных задач, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обработке полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 162 странице компьютерного набора, включает 77 рисунков, 66 таблиц, 103 библиографических наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, отражена научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных по теплоемкости алюминия, магния и редкоземельных металлов цериевой подгруппы, сведения об особенностях окисления и коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-магниевого сплава с редкоземельными металлами.

Для повышения коррозионной стойкости сплава АМг2 важное значение имеет выбор добавок, не изменяющих степень его легированности. Как вытекает из обзора литературы, предполагается, что малые добавки РЗМ являются полезными в плане улучшения стойкости исходного сплава АМг2. Кроме того, РЗМ положительно влияют на кинетику окисления алюминия и его сплавов в жидком и твердом состояниях, снижение скорости их окисления.

Приведённые в обзоре сведения свидетельствуют, что в литературе не имеются сведения об окислении сплава АМг2 с РЗМ, о коррозионно-электрохимическом поведении легированного РЗМ сплава АМг2, тепловых и теплофизических свойствах тройных сплавов. Имеющиеся сведения, в основном, относятся к чистым металлам или двойным сплавам. Отсюда изучение физико-химических свойств сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, представляет, как научный, так и практический интерес.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению теплоемкости и термодинамических функций сплава АМг2 с РЗМ, особенностей окисления сплавов в твердом состоянии и их анодного поведения в среде электролита NaCl различной концентрации, с целью оптимизации концентрации добавок и выбора наиболее перспективных легирующих элементов для базового сплава АМг2.

**Вторая глава** посвящена экспериментальному изучению влияния редкоземельных металлов цериевой подгруппы на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АМг2 в широком интервале температуры. Результаты получены с использованием метода измерения теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с применением способа автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения. Используемая компьютерная технология для регистрации и обработки результатов обладает рядом преимуществ по сравнению с методом периодического нагрева.

**Третья глава** диссертационной работы включает результаты исследования кинетики окисления сплава АМг2, легированного РЗМ, в твердом состоянии.

В четвертой главе диссертации представлены экспериментальные результаты исследования влияния отдельных РЗМ на анодные характеристики сплава АМг2 в среде электролита NaCl различной концентрации.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИИ СПЛАВА АМг2 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона-Рихмана, согласно которому всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи ( $\alpha$ ). Количество теплоты  $dQ$ , теряемое предварительно нагретым телом массы  $m$  при его охлаждении на  $dT$  градусов, будет равно:

$$dQ = c_p^0 m dT, \quad (1)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

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

$$dQ_s = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2)$$

При выделении телом тепла температура всех его точек изменяется одинаково, в таком случае будет справедливо равенство:

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

Выражение (3) можно представить в виде

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

Полагая, что  $C$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одинаковой температуры окружающей среды, напишем соотношение (4) для двух образцов:

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

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

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

Следовательно, зная массу образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости охлаждения  $(dT/d\tau)_1$  образцов и удельную теплоемкость  $C_{p1}^0$ , можно вычислить теплоёмкость другого вещества  $C_{p2}^0$  и скорость его охлаждения  $(dT/d\tau)_2$ :

$$C_{P2}^0 = C_{P1}^0 \frac{m_1 s_2 \alpha_2}{m_2 s_1 \alpha_1} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} \quad (7)$$

Здесь  $m_1$  и  $m_2$ , соответственно массы эталона и образца,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – их коэффициенты теплоотдачи и  $S_1$  и  $S_2$  – их площади поверхности. Обычно при использовании формулы (7) допускается, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

Для оправданности такого допущения были получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Для этого был исследован процесс охлаждения меди, алюминия и др. металлов, для которых известны зависимости теплоемкости от температуры. Получены удовлетворительные данные, совпадающие с литературными данными.

Экспериментально полученные зависимости температуры охлаждения образцов от времени описывается уравнением:

$$T = -ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (8)$$

где:  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  - постоянные величины для данного образца.

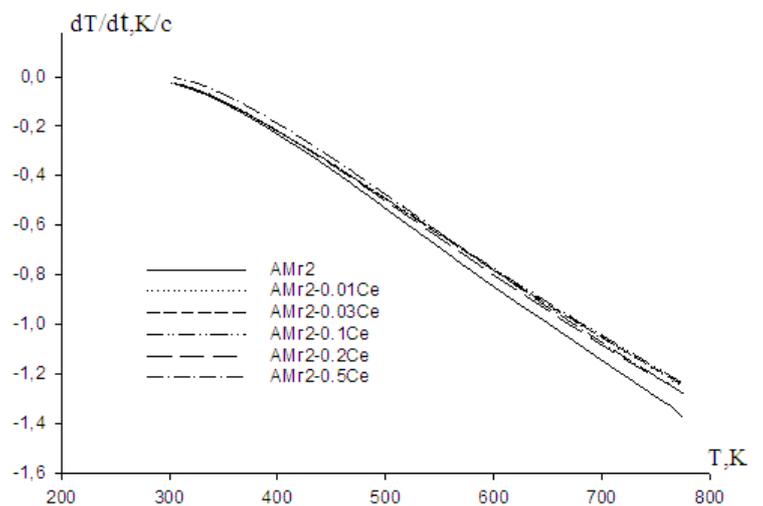
Дифференцируя уравнение (8) по  $\tau$ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pk \exp(-k\tau). \quad (9)$$

В рамках данной работы исследовано влияние РЗМ на теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг2. Для получения сплавов были использованы алюминий марки А7 и промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая 4.0-10,0 мас.% РЗМ. Содержание РЗМ в сплаве АМг2 составляло: 0.01; 0.03; 0.1; 0.2 и 0.5 мас.%. Легирование сплава АМг2 лигатурой алюминия с РЗМ осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ.

Температурную зависимость теплоемкости сплава АМг2 с РЗМ изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 300-800 К. В качестве примера в данном разделе приведены сведения о теплофизических свойствах и термодинамических функциях сплава АМг2 с церием.

По уравнению (9) были вычислены скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с церием. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (9) для исследованных сплавов приведены в таблице 1.



**Рисунок 1** - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с церием.

Для расчета удельной теплоемкости исследованных сплавов по уравнению (7) был использован коэффициент теплоотдачи ( $\alpha$ ) сплава марки АМг2, который вычислялся по правилу аддитивности, исходя из данных для алюминия и магния.

**Таблица 1** - Значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$  в уравнении (9) для сплава АМг2 с церием

Содержание Ce в сплаве АМг2, мас. %	$a, K$	$b, 10^{-3} \cdot c^{-1}$	$P, K$	$k, 10^{-n} \cdot c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
0.0	460.97	3.19	353.50	$8.99 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.03
0.01	432.19	2.88	345.71	$7.02 \cdot 10^{-5}$	1.24	0.02
0.03	430.50	2.92	348.31	$7.38 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.02
0.1	430.86	2.90	348.83	$7.55 \cdot 10^{-5}$	1.24	0.02
0.2	424.20	3.01	352.71	$8.29 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.03
0.5	425.05	3.07	355.67	$8.98 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.03

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 описывается уравнением:

$$|\alpha(T)| = -7.3613 + 0.0132T + 5.6799 \cdot 10^{-5}T^2 - 5.1329 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (10)$$

Используя имеющиеся в литературе данные по теплоемкости алюминия, магния и сплава АМг2 и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 по уравнению (10).

С помощью программы SigmaPlot, обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АМг2 и церия, получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АМг2 и церия (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии):

$$C_p^{0, AMg2} = 414.8201 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (R = 0.9997), \quad (11)$$

$$C_p^{0, Ce} = 113.4286 + 0.3276T - 3.3571 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.6667 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R = 0.9997), \quad (12)$$

и сплава АМг2 с церием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.01\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 414.3641 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.03\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 413.4521 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.1\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 410.2601 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.2\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 405.7001 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.5\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 392.0201 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \quad (13)$$

Значения удельной теплоемкости сплава АМг2 с церием для различных температур представлены в таблице 2. Видно, что с ростом температуры теплоемкость сплавов растет, а с увеличением содержания церия в сплаве АМг2- уменьшается.

Данная закономерность имеет место для всех сплавов, независимо от содержания легирующего компонента в сплаве АМг2. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур является основным

методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АМг2 с церием использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

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

$$[G^0(T) - G^0(298.15\text{K})] = [H^0(T) - TH^0(298.15\text{K})] - [S^0(T) - TS^0(298.15\text{K})]$$

Рассчитанные значения энтальпии и энтропии сплава АМг2 с церием в зависимости от состава и температуры представлены в таблицах 3 и 4, а температурная зависимость энергии Гиббса – на рисунке 2.

**Таблица 2** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К), сплава АМг2 с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	753.49	753.03	752.12	748.93	744.37	730.69
400	868.24	867.78	866.87	863.68	859.12	845.44
500	970.88	970.42	969.514	966.32	961.762	948.08
600	1053.58	1053.13	1052.21	1049.02	1044.46	1030.78
700	1108.53	1108.07	1107.16	1103.97	1099.41	1085.73
800	1127.89	1127.43	1126.52	1123.33	1118.77	1105.09

**Таблица 3** - Температурная зависимость изменение энтальпии (кДж/моль) сплава АМг2 с церием

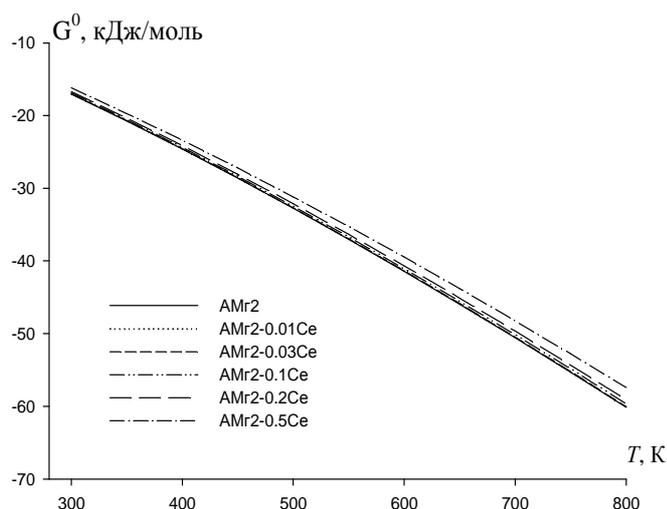
Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	4.68	4.68	4.67	4.64	4.61	5.52
400	6.87	6.88	6.86	6.82	6.77	7.80
500	9.35	9.37	9.34	9.30	9.23	10.36
600	12.08	12.11	12.07	12.02	11.95	13.14
700	15.00	15.04	14.99	14.93	14.85	16.06
800	18.03	18.07	18.02	17.95	17.85	19.04

**Таблица 4** - Температурная зависимость изменение энтропии (Дж/моль·К) сплава АМг2 с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	72.40	72.28	71.79	71.09	68.98
400	78.75	78.67	78.55	78.04	77.30	75.09
500	84.27	84.20	84.08	83.54	82.78	80.48
600	89.25	89.17	89.06	88.51	87.72	85.36
700	93.75	93.67	93.56	92.99	92.19	89.77
800	97.79	97.70	97.60	97.02	96.20	93.73

Как видно, независимо от содержания церия, с ростом температуры значения энтальпии и энтропии увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, особенно для сплавов, содержащих более 0.1 мас.% церия.

В таблицах 5, 6 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплава АМг2 со скандием, иттрием и редкоземельными металлами цериевой подгруппы на примере сплавов, содержащих 0,5 мас.% РЗМ.



**Рисунок. 2** - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг2 с церием.

Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. При переходе от скандия к иттрию, а затем к церию величины теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов уменьшаются, далее у сплавов с празеодимом и неодимом увеличиваются, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы (таблица 5).

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с РЗМ, где РЗМ - Sc, Y, Ce, Pr, Nd.

**Таблица 5** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг2 со Sc (Y, Ce, Pr, Nd)

Т, К	Сплавы						РЗМ				
	АМг2	АМг2 + 0.5 Sc	АМг2 + 0.5 Y	АМг2 + 0.5 Ce	АМг2 + 0.5 Pr	АМг2 + 0.5 Nd	Sc	Y	Ce	Pr	Nd
300	753.5	752.6	751.2	730.7	741.3	737.5	568	398	292	184	190.1
400	868.2	866.8	865.4	845.4	856.0	852.4	586	305	202	202	199.7
500	970.9	969.0	967.6	948.1	958.6	955.0	598	313	212	211	210.1
600	1053.6	1051.4	1049.9	1030.8	1041.3	1037.7	611	321	228	224	223.3
700	1108.5	1106.1	1104.6	1085.7	1096.3	1092.6	627	329	234	238	236.2
800	1127.9	1125.5	1124.0	1105.1	1115.6	1112.0	647	338	246	253	252.8

**Таблица 6** - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/моль·К), энтропии ( Дж/моль·К) и энергии Гиббса (кДж/моль·К) для сплава АМг2 со Sc (Y, Ce, Pr, Nd)

Т, К	Энтальпия					
	АМг2	АМг2 +0.5 Sc	АМг2 +0.5 Y	АМг2 +0.5 Ce	АМг2 +0.5 Pr	АМг2 +0.5 Nd
300	4.68	4.68	4.67	4.50	4.59	4.56
400	6.87	6.87	6.86	6.63	6.75	6.71
500	9.35	9.35	9.34	9.05	9.21	9.16
600	12.09	12.09	12.06	11.73	11.92	11.86
700	15.01	15.01	14.98	14.59	14.82	14.75
800	18.03	18.03	17.99	17.56	17.82	17.75
Энтропия						
300	72.47	72.52	72.35	68.98	70.59	70.03
400	78.75	78.80	78.61	75.09	76.77	76.18
500	84.27	84.32	84.13	80.48	82.22	81.62
600	89.25	89.30	89.10	85.36	87.14	86.52
700	93.75	93.80	93.59	89.77	91.59	90.95
800	97.79	97.83	97.62	93.73	95.58	94.93
Энергия Гиббса						
300	-7.06	-17.07	-17.03	-16.19	-16.59	-16.45
400	-24.63	-24.65	-24.59	-23.40	-23.97	-23.77
500	-32.78	-32.81	-32.73	-31.18	-31.92	-31.67
600	-41.46	-41.49	-41.39	-39.48	-40.39	-40.08
700	-50.62	-50.65	-50.53	-48.24	-49.33	-48.96
800	-60.20	-60.24	-60.09	-57.41	-58.70	-58.25

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АМг2, ЛЕГИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

Повышенный интерес исследователей и производителей к алюминиево-магниевоым сплавам связан с их широким использованием в промышленности. Однако, разработка таких сплавов неразрывно связана с проблемой их окисления. В литературе имеются ограниченные сведения о влиянии третьего компонента на окисляемость алюминиево-магниевоых сплавов. Для исследования влияния РЗМ на кинетику окисления сплава АМг2 была синтезирована серия сплавов с содержанием РЗМ от 0.01 до 0.5% (по массе).

Кинетику окисления сплавов изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками, имеющими отверстия для газопроводящей

трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденовой проволоки.

Изменения веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1173 К в окислительной среде в течение 1.5 часа до постоянного веса.

Нагрузку печи регулировали теристором, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . В качестве регистрирующего прибора температуры использовали милливольтметр. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Ниже в качестве примера приводятся результаты исследования кинетики окисления сплава АМг2, легированного церием.

Изучение кинетики окисления сплава АМг2, содержащего 0.01 мас.% церия, при температурах 673, 773 и 873 К показало, что в течение 5-10 минут кинетические кривые характеризуются значительными скоростями окисления и линейной зависимостью от времени. Далее, по мере увеличения защитной способности оксидной плёнки кривые плавно переходят в параболу. Сформировавшаяся на образцах сплава оксидная плёнка на начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточно защитными свойствами, и большое количество кислородных вакансий создает слабые диффузионные затруднения. Процесс окисления сплава АМг2 с 0.01 мас.% церия заканчивается к 15-25 минутам. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данного сплава обобщены в таблице 7.

У сплава, содержащего 0.03 мас.% церия, наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая при 20 минутах полностью предотвращает процесс окисления. Скорость окисления с ростом температуры увеличивается.

Окисление сплава, содержащего 0.1 мас.% церия, изучали при 673, 773 и 873 К. Максимальная величина  $\Delta g/S$  при окислении равняется  $2.2 \text{ кг/м}^2$ , минимальная  $1.58 \text{ кг/м}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K-1/T$ , составляет  $23.9 \text{ кДж/моль}$  (таблица 7).

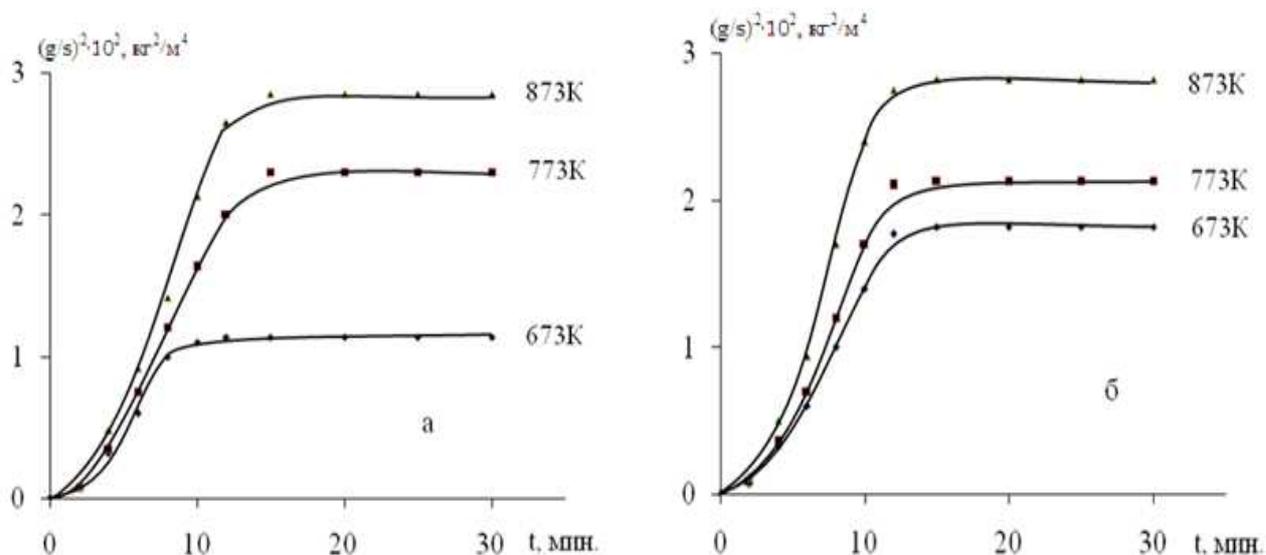
Легирование сплава АМг2 0.2 мас.% церием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления и, соответственно, уменьшению величины кажущейся энергии активации окисления по сравнению с исходным сплавом. Так, если в интервале температур 673-873 К значение истинной скорости окисления сплава АМг2, содержащего 0.01 мас.% церия, изменяется от  $3.32 \cdot 10^{-4}$  до  $4.16 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  с энергией активации  $31.9 \text{ кДж/моль}$ , то в этом же интервале температур скорость окисления сплава, содержащего 0.5 мас.% церия, характеризуется величинами  $4.16 \cdot 10^{-4}$ - $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  с кажущейся энергией активацией, равной  $16.4 \text{ кДж/моль}$  (таблица 7).

Приведённые на рисунке 3 кривые окисления в координатах подчиняются уравнению  $Y=Kt^n$ , в котором  $n$  меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (таблица 8). Судя по нелинейной зависимости

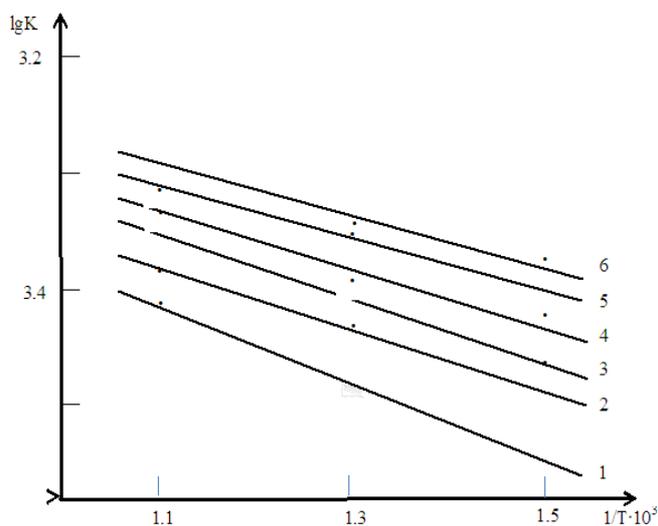
$(g/s)^2 \cdot \tau$  (рисунок 3) и данным таблицы 8, следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

**Таблица 7** - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2, легированного церием

Содержание Се в сплаве АМг2, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	2.91	39.3
	773	3.33	
	873	3.83	
0.01	673	3.32	31.9
	773	3.83	
	873	4.16	
0.03	673	3.44	27.4
	773	3.72	
	873	4.44	
0.1	673	3.75	23.9
	773	3,75	
	873	4.50	
0.2	673	3,81	21.3
	773	3,83	
	873	4.66	
0.5	673	4.16	16.4
	773	4.44	
	873	5.00	



**Рисунок 3** – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного церием, мас. %: 0.2 (а); 0.5 (б).



**Рисунок 4** - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АМг2 (1), легированного церием, мас. %: 0.01 (2); 0.03 (3); 0.1 (4); 0.2 (5); 0.5 (6).

**Таблица 8** - Результаты обработки кривых окисления сплава АМг2, легированного церием, в твёрдом состоянии

Содержание церия в сплаве АМг2, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
0.2	673	$y = 0.5x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.044x^2 - 0.032x$	0.991
	773	$y = 0.000x^4 - 0.002x^3 + 0.033x^2 - 0.004x$	
	873	$y = 0.000x^4 - 0.006x^3 + 0.079x^2 - 0.123x$	
0.5	673	$y = 0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.028x^2 - 0.001x$	0.981
	773	$y = 0.000x^4 - 0.002x^3 + 0.033x^2 - 0.000x$	
	873	$y = 0.000x^4 - 0.002x^3 + 0.043x^2 + 0.014x$	

Приведенная на рисунке 4 зависимость  $\lg K - 1/T$  для легированного церием сплава АМг2 показывает, что сплаву, содержащему 0.5 мас. % церия, характерно наименьшее значение кажущейся энергии активации, равное 16.4 кДж/моль и, соответственно, максимальное значение истинной скорости окисления, равное  $4.44 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 773К. Остальным сплавам характерно пониженное значение истинной скорости окисления по сравнению с данным сплавом, хотя по значениям данный показатель выше, чем для исходного сплава. Зависимость  $\lg K - 1/T$  имеет прямолинейный характер (рисунок 4).

Аналогичным образом исследована кинетика окисления сплава АМг2 со Sc, Y, Pr и Nd. В таблице 9 обобщена зависимость кажущейся энергии активации сплава АМг2, легированного РЗМ, от их порядкового номера.

Видно, что при переходе от скандия к иттрию величина кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АМг2 увеличивается и далее при переходе к сплавам с церием, празеодимом и неодимом снова растет. Среди перечисленных легирующих компонентов наиболее устойчивыми к окислению, судя по величине энергии активации, следует считать сплавы, содержащие 0,1-0,5 мас. % иттрия, празеодима и неодима, энергия активации которых почти в 2 раза превышает таковую для исходного сплава АМг2.

**Таблица 9** - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АМг2, легированного РЗМ, от их порядкового номера

Система АМг2-R (R - РЗМ)	Содержание РЗМ в сплаве Мг2, мас.%					
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2	0,5
Sc	39,3	33,4	36,6	38,6	40,5	51,3
Y	39,3	-	62,8	92,1	80,6	71,2
Ce	39,3	31,9	27,4	23,9	21,3	16,4
Pr	39,3	40,3	46,3	58,5	60,3	71,5
Nd	39,3	41,4	47,3	53,6	62,5	76,1

Сплавы, содержащие церий, отличаются наименьшей устойчивостью к окислению. Как сам металлический церий, так и образующиеся с его участием оксидные плёнки, не обладают достаточно высокими защитными свойствами.

Таким образом, установлены основные кинетические параметры и механизм процесса окисления легированного редкоземельными металлами сплава АМг2, в твёрдом состоянии. Показано, что в ряду сплавов со скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом только церий увеличивает окисляемость исходного сплава АМг2, а остальные добавки уменьшают скорость его окисления. Экспериментально показано, что окисление сплавов протекает по гиперболическому закону. Скорость окисления сплавов имеет порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·с.

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА АМг2, ЛЕГИРОВАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

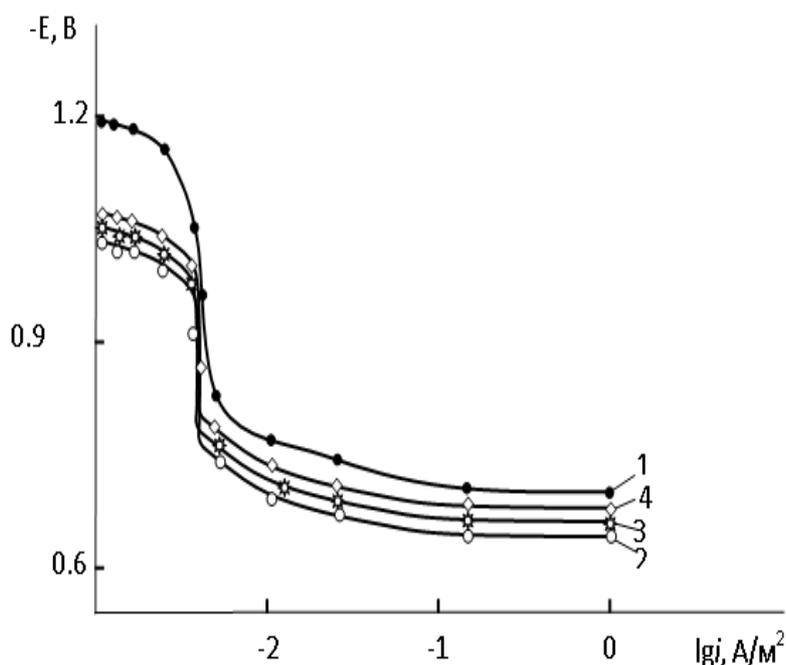
Исследование анодных свойств сплава АМг2, легированного церием, проводилось в среде электролита NaCl с концентрациями 0.03 и 3% на потенциостате ПИ-50.1.1. Для решения поставленной задачи применяли потенциостатический метод в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. При электрохимических испытаниях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{св.к}$  – потенциал свободной коррозии) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока растворения из пассивного состояния. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала -1.6 В. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении, при этом фиксируется потенциал начала пассивации ( $E_{пп}$ ). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:  $E_{св.к}$  – потенциал свободной коррозии;  $E_{рп}$  – потенциал репассивации;  $E_{по}$  – потенциал питтингообразования;  $E'_{по}$  – потенциал питтингообразования, снятый после катодной поляризации; Основной показатель коррозионной устойчивости – скорость коррозии, 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.

В работе изучены коррозионно-электрохимические свойства сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами в количествах: 0.1; 0.2 и 0.5 мас.%. В качестве примера на рисунке 6 и в таблице 10 приведены результаты

исследования коррозионно-электрохимических свойств сплава АМг2, легированного церием, соответственно, в среде электролита 0.03 и 3% NaCl. Все характеристики, представленные в таблицах, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения и сняты при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с.

**Таблица 10** - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМг2, легированного церием, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание церия в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.корр.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{по.}$	$-E_{реп.}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> · ч
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.780	1.048	0.640	0.682	0.015	5.03
	0.2	0.795	1.055	0.659	0.675	0.014	4.69
	0.5	0.816	1.073	0.685	0.700	0.016	5.36
0,03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.710	0.990	0.600	0.650	0.012	4.02
	0.2	0.734	1.005	0.610	0.665	0.013	4.36
	0.5	0.755	1.039	0.634	0.685	0.015	5.03



**Рисунок 6** - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава АМг2 (1), содержащего церий, мас. %: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), в среде электролита 3% NaCl.

Зависимость потенциала свободной коррозии от времени для сплава АМг2, легированного церием в среде 3% раствора NaCl показывает, что при погружении сплава в раствор электролита происходит незначительное смещение потенциала в положительную область.

Анодные ветви поляризационных кривых сплава АМг2, легированного церием, показывают, что с увеличением концентрации третьего компонента происходит смещение в положительную область потенциалов коррозии и питтингообразования в среде электролита 3.0 и 0.03% NaCl.

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплавов, представленные в таблице 10, свидетельствуют, что добавки 0.1 и 0.2 мас.% церия к исходному сплаву АМг2 в двух исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость исходного сплава. Дальнейшее легирование сплава АМг2 0.5 мас.% церием незначительно сдвигает указанные потенциалы в отрицательную область значений. Потенциал питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ) до катодной поляризации фиксировать практически невозможно, что можно объяснить нахождением последнего в области значения стационарного потенциала. Потенциал репассивации ( $-E_{реп.}$ ) сплава АМг2, легированного 0.1-0.2 мас.% церия, во всех исследованных средах электролита NaCl смещается также в положительную область значений, что ещё раз свидетельствует об улучшении пассивируемости образующихся питтинговых коррозионных очагов в нейтральных средах. Подобное поведение сплавов характерно во всех исследованных средах (таблица 10).

Плотность тока коррозии исходного сплава АМг2 в среде 0,03 и 3% NaCl составляет 0.018 и 0.016 А/м<sup>2</sup>, соответственно, а у сплава с добавкой 0.2 мас.% церия равен 0.013 и 0.014 А/м<sup>2</sup>, соответственно, в средах электролита 0.03 и 3% NaCl (таблица 10). Исследования свидетельствуют, что с ростом концентрации хлорида натрия, то есть с увеличением доли ионов хлорида, наблюдается рост скорости коррозии сплавов на 20-50% (таблица 10).

Таким образом, можно заключить, что эффект легирования сплава АМг2 проявляется в пределах концентрации 0.1 ÷ 0.2% РЗМ, что позволяет считать данные составы наиболее устойчивыми к анодной коррозии.

Учитывая питтинговый механизм коррозии алюминиево-магниевого сплава, особое внимание было уделено определению потенциала питтингообразования сплавов и влиянию концентрации легирующего элемента и электролита на основные электрохимические характеристики сплавов. Возникновение питтинга связано с нарушением пассивного состояния на отдельных участках поверхности металлов и сплавов в результате воздействия анионов-активаторов. На этих участках происходит ускоренное разрушение оксидных плёнок, что вызывает местное активирование. Последнее может быть связано также с адсорбционным вытеснением кислорода анионами-активаторами на участках, на которых прочность связи кислорода с металлом меньше, чем с анионами.

Что касается сплава АМг2, легированного РЗМ, то результаты, приведённые в таблицах 11 и 12 показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.2 мас.% питтингоустойчивость сплавов увеличивается, о чём свидетельствует смещение потенциалов свободной коррозии и

питтингообразования в более положительную область. В этом плане более перспективными являются сплавы, легированные празеодимом и неодимом.

**Таблица 11** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, от концентрации электролита NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ, мас.%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	среда							
	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl
скандий	0.915	0.875	0.810	0.715	0.803	0.722	0.829	0.745
иттрий	0.915	0.875	0.875	0.830	0.890	0.844	0.920	0.885
церий	0.915	0.875	0.780	0.710	0.795	0.734	0.816	0.755
празеодим	0.915	0.875	0.758	0.695	0.765	0.711	0.800	0.740
неодим	0.915	0.875	0.730	0.680	0.744	0.695	0.795	0.728

**Таблица 12** - Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, в среде электролита NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ, мас.%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	среда							
	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl	3% NaCl	0.03% NaCl
скандий	0.705	0.675	0.655	0.617	0.645	0.605	0.670	0.660
иттрий	0.705	0.675	0.684	0.640	0.695	0.654	0.710	0.685
церий	0.705	0.675	0.640	0.600	0.659	0.610	0.685	0.634
празеодим	0.705	0.675	0.625	0.590	0.634	0.605	0.660	0.620
неодим	0.705	0.675	0.600	0.575	0.612	0.580	0.638	0.605

Повышение коррозионной стойкости сплавов, содержащих до 0.2 мас.% скандия, иттрия и элементов подгруппы церия, объясняется их растворимостью в сплаве АМг2 и образованием защитной плёнки оксидов на поверхности образцов, отличающейся отсутствием дефектов и устойчивостью к хлорид-ионам.

Зависимость скорости коррозии сплава АМг2 от содержания скандия, иттрия и элементов подгруппы церия в средах электролита 0.03 и 3% NaCl представлена в таблице 13. Приведенные данные показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.2 мас.% наблюдается плавное снижение скорости коррозии, дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии исходного сплава АМг2. Среди РЗМ самыми эффективными легирующими компонентами являются празеодим и неодим.

**Таблица 13** - Зависимость скорости коррозии ( $K \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·ч) сплава АМг2 от содержания редкоземельных металлов в среде электролита NaCl

Легирующий элемент	Среда							
	3% NaCl				0.03% NaCl			
	Содержание РЗМ, мас.%							
	-	0.1	0.2	0.5	-	0.1	0.2	0.5
скандий	6.03	5.36	5.03	5.70	5.40	4.36	4.69	5.69
иттрий	6.03	5.70	6.03	6.70	5.40	4.69	5.69	6.37
церий	6.03	5.03	4.69	5.36	5.40	4.02	4.36	5.03
празеодим	6.03	4.36	4.02	4.69	5.40	3.35	3.69	4.36
неодим	6.03	3.69	3.35	4.02	5.40	2.68	3.02	3.35

Обсуждая данные, полученные в результате коррозионно-электрохимических исследований сплава АМг2, содержащего скандий, иттрий, церий, празеодим и неодим, можно отметить следующее:

- с увеличением концентрации скандия потенциал свободной коррозии ( $-E_{св.корр.}$ ) сдвигается в положительную область значений от -0.915 до -0.715 В (таблица 11);
- потенциал коррозии ( $-E_{корр.}$ ) сплава АМг2, легированного иттрием, находится в области -0.915÷-0.830 В (таблица 11);
- сплавы с минимальным содержанием (0.1÷0.2 мас.%) элементов подгруппы церия по сравнению со сплавами систем АМг2-Sc и АМг2-Y характеризуются положительным значением потенциалов питтингообразования, коррозии и репассивации, однако дальнейшее легирование РЗМ до 0.5 мас.% последовательно смещает величину указанных потенциалов в отрицательную сторону (таблицы 11 и 12);
- скорость коррозии сплавов имеет минимальное значение при добавке неодима 0.1 мас.%, (в 2 раза уменьшается по сравнению со сплавом основы), и дальнейшее увеличение содержания неодима способствует некоторому росту скорости коррозии исходного сплава (таблица 13);
- ход анодных кривых показывает, что с увеличением концентрации третьего компонента - РЗМ в пределах 0.1 до 0.2 мас.% происходит их смещение в более положительную область (рисунок 5).

Сравнивая коррозионно-электрохимические характеристики сплавов систем АМг2-Sc (Y, Ce, Pr, Nd), можно отметить, что оптимальному содержанию РЗМ соответствует концентрация 0.1÷0.2 мас.%. Из всех рассмотренных систем самое минимальное значение скорости коррозии соответствует сплавам системы АМг2-Nd.

Таким образом, можно заключить, что легирование сплава АМг2 скандием, иттрием и элементами подгруппы церия позволяет их рекомендовать в качестве коррозионноустойчивых сплавов (скорость коррозии которых в 1.5-2 раза ниже, чем исходный сплав) с оптимальным содержанием Sc, Y, Ce, Pr и Nd 0.1÷0.2 мас.%.

## ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменения термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания РЗМ коэффициент теплоотдачи и теплоемкость сплавов увеличиваются. При переходе от скандия к иттрию и далее к церию величины теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов уменьшаются, а для сплавов с празеодимом и неодимом увеличиваются, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы.

2. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций сплава АМг2 с редкоземельными металлами показано, что энтальпия и энтропия сплавов при переходе от сплавов со скандием к иттрию и церию уменьшаются, а к празеодиму и неодиму увеличиваются. Величина энергии Гиббса при этом имеет обратную зависимость, то есть от сплавов со скандием к церию увеличивается, к празеодиму и неодиму уменьшается. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшается. С увеличением концентрации легирующего компонента в сплаве АМг2 энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, энергия Гиббса растёт.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами и установлено, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Показано, что добавки иттрия, скандия, неодима и празеодима увеличивают устойчивость исходного сплава АМг2 к окислению. При этом кажущаяся энергия окисления сплавов при легировании указанными металлами увеличивается от 39.3 до 76.1 кДж/моль, а истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Добавки церия к исходному сплаву АМг2 увеличивают его окисляемость, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации у всех исследованных сплавов.

4. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплавов и показано, что они в основном состоят из оксидов алюминия - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магния - MgO и оксидов состава RAlO<sub>3</sub>, где R - РЗМ. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления определяется активностью металла, входящего в состав сплава. Основную роль в формировании оксидной пленки на поверхности образцов сплава выполняет наличие металла определенной концентрации. При этом доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, в среде электролита NaCl и показано, что добавки РЗМ до 0,2 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава АМг2 в 1,5-2,0 раза. При этом значительно увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует смещение потенциалов коррозии и питтингообразования в более положительную область значений. В

этом плане более перспективными являются сплавы, легированные празеодимом и неодимом. Установлено, что с ростом концентрации хлорид-ионов в электролите скорость коррозии сплавов увеличивается в 1,5-2,0 раза.

6. На основании выполненных физико-химических исследований научно обоснован диапазон легирования сплава АМг2 редкоземельными металлами. В частности, показано, что оптимальное содержание РЗМ в сплаве АМг2 соответствует концентрации 0,1-0,2 мас.%. Сплавы, легированные неодимом, отличаются минимальным значением скорости коррозии.

7. Разработано экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел который используется в научных и учебных целях на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. М. С. Осими. и защищено малым патентом Республики Таджикистан (ТJ510).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Монографии*

1. **Иброхимов, Н.Ф.** Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев.- Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. – 153 с.

*Список статей, опубликованных в научных журналах, включенных в списки ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации:*

2. **Иброхимов, Н.Ф.** Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2017, №2(67), с. 177-187.
3. **Иброхимов, Н.Ф.** Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З Низомов, Н.И. Ганиева С.Ж. Ибрахимов // Физика металлов и металловедение.- 2016, т.117, №1, с.53–57.
4. **Иброхимов, Н.Ф.** Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг2 в твердом состоянии / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. – 2015, №4, с.15-19.
5. **Иброхимов, Н. Ф.** Исследование температурной зависимости теплоемкости сплава АМг6 методом «охлаждения» / Н.Ф. Иброхимов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета.- 2012, №1(19), с.62- 66.
6. **Иброхимов, Н.Ф.** Влияние иттрия на кинетику окисления твёрдого сплава Al+2.0% Mg / Н.Ф. Иброхимов И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, А.Э Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2013, т.56, №7, с.559-564.
7. **Иброхимов, Н.Ф.** Кинетика окисления сплава Al+2.0% Mg, легированного церием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, А.Э. Бердиев, Х.О. Одинаев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2012, т.55, №5, с.407-411.

8. Гулов, Б.Н. Сравнения температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия марки А7 / Б.Н. Гулов, Ф. Мирзоев, Р.Х. Саидов, З. Низомов, **Н.Ф. Иброхимов** // Вестник Таджикского технического университета.- 2011, №1(13), с.8-10.
9. **Иброхимов, Н. Ф.** Кинетика окисления сплава АМг2, легированного скандием в твердом состоянии / Н. Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев. Н.И. Ганиева, А.Э. Бердиев // Вестник Технологического университета Таджикистана.- 2014, №1(22), с.232-237.

*Статьи, опубликованные в материалах конференций:*

10. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость теплоемкости сплава АМг6 / Н.Ф. Иброхимов, Н.И. Ганиева, З. Низомов // Матер. Республ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», посвящ. 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан.- Душанбе, 2011, с.154-155.
11. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевых сплавов АМг2, АМг4 и АМг6 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, С.Ж. Иброхимов, З. Низомов // Матер. Междунар. конф. по физике конденсированного состояния, посвящ. 85-летию академика А.А. Адхамова. -Душанбе, 2013, с.54-58.
12. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного скандием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева // Матер. Республ. науч.-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов в машиностроении», посвящ. 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведения» Н.К. Каримова. -Душанбе, 2014, с.98-100.
13. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного неодимом / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева // Матер. VII Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими.- Душанбе, 2014, ч.1, с.295-297.
14. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость теплофизических свойств сплавов АМг6 и АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева, Н.Ш. Вазиров // Матер. VII Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими.- Душанбе, 2014, ч.1, с.203-206.
15. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиевых сплавов АМг2, АМг4 и АМг6 / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, С.Ж. Иброхимов // Матер. науч. конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. -Душанбе, 2014, с.83-84.
16. **Иброхимов, Н.Ф.** Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 легированного иттрием / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш. Вазиров, И.Н.

Ганиев, С.Ж. Иброхимов // Матер. науч. конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посв. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ.- Душанбе, 2014, с.60-61.

17. **Иброхимов, Н.Ф.** О влияние неодима на анодное поведение сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Матер. X Международная теплофизическая школа. «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделия», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими. Тамбовский государственный технический университет.- Душанбе-Тамбов, 2016, с.138-143.
18. **Иброхимов, Н.Ф.** Теплофизические свойства сплава АМг2 легированного иттрием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Матер. X Международная теплофизическая школа. «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделия», Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими. Тамбовский государственный технический университет.- Душанбе-Тамбов, 2016, с.161-170.

*Изобретения по теме диссертации:*

19. Малый патент ТЈ 510 Республики Таджикистан . Установка для измерения теплоемкости твердых тел / Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Аvezов З., **Иброхимов Н.Ф.** Приоритет изобретения от 03.10.2011; Бюллетень изобретений (№97). 2011.

*Другие издания*

20. **Иброхимов, Н.Ф.** Теплофизические свойства сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов.- Германия, Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014.- 96 с.

## АННОТАТСИЯ

**ба рисолаи Иброҳимов Насимҷон Файзуллоевич «Ҳосиятҳои физикӣ-химиявии хӯлаи  $AMg_2$  бо металлҳои нодирзаминӣ» барои дарёфти дараҷаи илмии номзоди илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01- Маводшиносӣ (дар машинсозӣ)**

*Мақсади рисола* ин аниқ намудани муҳимияти оксидшавӣ, вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва функцияҳои термодинамикӣ, инчунин ҳосиятҳои анодии хӯлаи  $AMg_2$ , ки бо металлҳои нодирзаминӣ чавҳаронида шудаанд ва коркарди таркиби нави хӯлаҳо бо тавсифоти беҳбудшуда мебошад.

Дар асоси ба тадқиқотҳои гузарондашуда: модели математикии вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш, зариби гармидиҳӣ ва функцияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) барои хӯлаи  $AMg_2$  бо МНЗ ҳосил карда шудааст; параметрҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавии хӯлаи  $AMg_2$  бо МНЗ муайян карда шудааст; нишон дода шудааст, ки оксидшавии хӯлаҳо ба муодилаи гипербола итлоат менамоянд; маҳсулоти оксидшавии хӯлаҳо муайян карда шуда, нақши онҳо дар бавучудории механизми оксидшавии хӯлаҳо нишон дода шудааст; параметрҳои асосии раванди коррозияи хӯлаи  $AMg_2$  бо МНЗ ва механизми анодии коррозияи хӯлаҳо аниқ карда шудааст.

Аҳамияти амалии рисола: эксперименталӣ ҳосил намудани қиматҳои оиди вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш, зариби гармидиҳӣ ва функцияҳои термодинамикии хӯлаи  $AMg_2$  бо МНЗ саҳфаҳои мутааллиқи адабиётҳоро афзун менамоянд; дастгоҳи эксперименталӣ барои ченкунии гармиғунҷоиши ҳисмҳои саҳт (Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон №ТJ 510) бо мақсадҳои илмӣ ва амалӣ дар факултети физикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи М.С. Осимӣ истифода мешавад; дар асоси таҳқиқотҳои иҷрокардашуда коркарди усули баландкунии устувории коррозиони хӯлаҳо, ки бо МНЗ чавҳаронида шудаанд ва таркибҳои нави мураккаби онҳо коркард шудаанд.

Интишорот. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 1 монография ва 18 мақолаҳои илмӣ нашр шудаанд, ки аз онҳо 8 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи ҚОА назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шуда, 1 нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

*Калимаҳои калидӣ:* хӯлаи  $AMg_2$ , магний, скандий, иттрий, вобастагии гармиғунҷоиш аз ҳарорат, ченкунии гармиғунҷоиш, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, празеодим термогравиметрӣ - кинетикаи оксидшавӣ, суръати ҳақиқии оксидшавӣ, энергияи ғайбӣ, усули потенциостатикӣ, реҷаи потенциодинамикӣ, суръати тобиши потенциал, питтингҳосилкунӣ.

## РЕЗЮМЕ

**на диссертацию Иброхимова Насимжона Файзуллоевича «Физико-химические свойства сплава АМг2 с редкоземельными металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение (в машиностроении)**

*Целью работы* явилось установление особенностей окисления, температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функции, а также анодных свойств сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами и разработки новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками.

На основе проведенных исследований: получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава АМг2 с РЗМ; определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2 с РЗМ; показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям; расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов; установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии сплава АМг2 с РЗМ и анодный механизм коррозии сплавов.

Практическая значимость работы: экспериментально полученные данные по температурным зависимостям теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамическим функциям сплава АМг2 с РЗМ пополняют страницы соответствующих справочников; экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан №ТТ 510) используется в научных и учебных целях на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. М. С. Осими;

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 162 странице компьютерного набора, включает 77 рисунков, 66 таблиц, 104 библиографических наименований.

По результатам исследований опубликовано монография и 18 научных работ, из них 8 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

*Ключевые слова:* сплав АМг2, магний, скандий, иттрий, температурная зависимость, теплоемкость, измерения теплоемкости, коэффициент теплоотдачи, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, празеодим, термогравиметрический, метод, окисление, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации, потенциостатический метод, потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации, скорость коррозии.

## ANNOTATION

**on Nasim Ibrokhimov's dissertation "Physical and chemical properties of alloy AMr2 with rare-earth metals", which represented for getting science degrees of candidate of technical science  
05.02.01 – materials technology (in mechanical engineering)**

*The work purpose* was the establishment of features of oxidation, temperature dependences of a thermal capacity and thermodynamic functions, and also anode properties of alloy AMr2 alloyed by rare-earth metals (REM) and working out of new compositions of alloys with improved characteristics.

On the basis of the spent researches: mathematical models of temperature dependences of a thermal capacity, factor thermo and thermodynamic functions (enthalpy, entropy, energy Гиббса) for alloy AMr2 with REM are received; kinetic and power parameters of process of oxidation of alloy AMr2 with REM are defined; it is shown, that oxidation of alloys submits to the hyperbolic equations; products of oxidation of alloys are deciphered and their role in formation of the mechanism of oxidation of alloys is shown; the basic electrochemical parameters of process of corrosion of alloy AMr2 with REM and the anode mechanism of corrosion of alloys are established.

The practical importance of work: experimentally obtained data on temperature dependences of a thermal capacity, factor thermo and to thermodynamic functions of alloy AMr2 with REM will fill up pages of corresponding directories; experimental installation for measurement of a thermal capacity of firm bodies (the Small patent of Republic Tajikistan №TJ 510) is used in the scientific and educational purposes at physical faculty of the Tajik national university and at the Tajik technical university after named by M.S.Osimi; on the basis of the executed researches ways of increase of corrosion firmness of the alloys alloyed REM, and structures of new compositions which are protected by small patents of Republic Tajikistan are developed.

Dissertational work consists of the introduction, four heads and the appendix, is stated on 162 page of a computer set, includes 77 drawings, 66 tables, 104 bibliographic names.

By results of researches it is published the monography and 18 scientific works, from them 8 in the journals, recommended HCC at the President of Republic Tajikistan, 1 small patent of Republic Tajikistan is received.

*Key words:* alloy AMg2, magnesium, scandium, yttrium, temperature dependence, heat capacity, heat capacity, heat transfer coefficient, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy, praseodymium, thermogravimetric method, oxidation, oxidation kinetics, true oxidation rate, activation energy, potentiostatic method, free corrosion potentials, pitting and repassivation, corrosion rate.

Разрешено в печать 30.06.2017 г.

Подписано в печать 12.07.2017г.

Формат60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3,0. Тираж100 экз.

---

Отпечатано в типографии «Донишварон».  
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1  
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru

