

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

На правах рукописи

ПУЛОТОВ ПАРВЕЗДЖОН РУЗИБОЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОРРОЗИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ**

05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Эшов Бахтиёр Бадалович - доктор
технических наук, доцент, директор
центра исследований инновационных
технологий при Академии наук
Республики Таджикистан

Норова Муаттар Турдиевна -
кандидат химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
лаборатории «Коррозионностойкие
материалы» Института химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан

ДУШАНБЕ-2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ИХ РАЗНОВИДНОСТЬ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	
<i>(Обзор литературы).....</i>	10
1.1. Термодинамика электрохимической коррозии.....	10
1.2. Методы защиты от электрохимической коррозии.....	11
1.3. Коррозия алюминиево-магниевого сплава и влияния легирующих элементов на неё.....	13
1.4. Взаимодействия алюминиевого сплава с кислородом.....	17
1.5. Структура и свойства алюминиево-магниевого сплава.....	24
1.6. Влияние РЗМ на теплоёмкость алюминиево-магниевого сплава	29
Заключение по литературному обзору и постановка задачи	31
Глава 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМГЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	32
2.1. Приготовление сплавов и методика исследования коррозионно-электрохимические свойства металлов и сплавов	32
2.2. Влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМГЗ.....	39
2.3. Влияние иттрия на электрохимическую коррозию сплава АМГЗ.....	46
2.4. Влияние лантана на электрохимическую коррозию сплава АМГЗ.....	51
2.5. Влияние церия на электрохимическую коррозию сплава АМГЗ.....	58
2.6. Влияние празеодима на электрохимическую коррозию	

	сплава АМгЗ.....	65
2.7	Влияние неодима на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ.....	74
	Заключение.....	81
Глава 3	ОКИСЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	83
3.1	Методы исследование окисления металлов, сплавов и продуктов их окисления.....	83
3.2.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками скандия.....	87
3.3.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками лантана.....	90
3.4.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками празеодима.....	94
3.5.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками неодима.....	97
	Заключение.....	99
Глава 4	ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ СПЛАВА АМгЗ, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЛАНТАНОМ	102
4.1.	Методика исследования теплоемкости металлов и сплавов	102
4.2	Температурная зависимость теплоёмкости сплава АМгЗ.....	106
4.3.	Влияния скандия на теплоемкость сплава АМгЗ.....	108
4.4	Влияния иттрия на теплоемкость сплава АМгЗ.....	114
4.5.	Влияния лантана на теплоемкость сплава АМгЗ.....	119
4.4.	Заключение	125
	ВЫВОДЫ.....	126
	ЛИТЕРАТУРА.....	128
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Вопрос коррозии металлов был и остается одним из главных проблем в современном мире. Этому есть веские причины. Во-первых, год из года растет потребность человечество при его неукоснительном развитии в количественном отношении. Удовлетворит усиливающую потребность возможно только организацией различных производств. Организация различных производств, требует в свою очередь и материальные ресурсы, что не являются нескончаемыми, во-первых, и не вечными по сроку эксплуатации, во-вторых. Организация современного производства без использования металлических материалов не мыслима. Металлические материалы при всех их преимуществах имеют определенный срок использования и это при правильном соблюдении технологических, экологических и других норм. Металлические материалы, воплощенные в виде различной техники и оборудования при влиянии различных факторов подвергаются коррозию. Экологический ущерб и экономические потери от коррозии не поддается точной оценке. Согласно работе [1] в США ущерб коррозии составила 300 млрд. долларов, т.е. 6% национального дохода. Годовая потеря от коррозии в Российской Федерации составляет 12% от общей массы металлофонда или 30% производимого металла.

Однако, следует отметить, что разрабатывались и разрабатываются множество методов защиты от коррозии, в частности легирование металлов, снижение коррозионной активности среды, нанесение защитных покрытий, катодная и анодная защита и др. Указанные методы не могут полностью предотвратить коррозии, но способны значительно снизить скорость коррозии металлов и сплавов.

Наиболее эффективным является метод легирования основного металла другими элементами, способными повысить сопротивляемость к коррозии. Следует отметить, что этим методом одновременно решается и другие - технологические, механические, эксплуатационные вопросы.

Алюминий и магний наряду с другими металлами, такие как железо титан и бериллий относятся к главным конструкционным материалам с широкой сферой применения. Алюминий с магнием образует серии промышленных сплавов, которые имеют важное конструкционное значение. Им присущи особые свойства в отличие от черных металлов. Их широко применяют в машиностроении, электронике, строительной отрасли, летательных аппаратов разного уровня и др. Естественно кроме них существует целый класс неметаллических конструкционных материалов. Каждый из них в силу своих специфических свойств имеют определенные преимущества и недостатки.

Часто стоимость конструкции является важным фактором. Здесь также преимущества на сторону алюминиевых сплавов, так как стоимость изготовления стальных конструкций очень высока.

Среди металлов алюминий хотя и можно сказать новый металл, но один из самых широко используемых. Этому предшествовала огромные запасы в земной коре, изученность физико-химических, технологических, механических свойств. Исследования свойств алюминия позволили определить его не токсичность, легкость, химическую стойкость, высокую электропроводность, которые способствовали его применению для хранения и упаковки пищевых продуктов, товаров массового потребления, в строительстве, кабельной техники. Применение алюминиевых сплавов в машиностроении и самолетостроении привели к резкому снижению массы конструкции, что дало возможность значительно снизить расход топлива и улучшить эксплуатационные характеристики.

Изучение диаграммы состояния алюминия с другими элементами периодической системы способствовало разработке целого ряда новых двухкомпонентных и многокомпонентных сплавов на основе алюминия. Учитывая состав чистоту исходных компонентов сплавов трудно представить, в общем, существование двухкомпонентных сплавов, кроме сплавов на основе особо чистых металлов. С другой стороны

установлено заметное влияние других элементов на свойства алюминия при незначительных количествах. Сотые доли процента добавки некоторых металлов приводит к улучшению механических свойств, что немаловажно при использовании алюминия в качестве конструкционного материала, повышению химической устойчивости, жаропрочности и жаростойкости. На сегодня известно о положительном влиянии щелочноземельных, редкоземельных металлов, а также некоторых переходных элементов периодической таблицы при определенных концентрациях.

Однако, новая техника, ухудшения общей и промышленной экологии, требует разработки новых сплавов алюминия отвечающим современным требованиям. Последнее требует проведение комплексных исследований для разработки новых сплавов или улучшений свойств существующих сплавов. Только проведением систематических исследований физико-химических, механических, технологических и коррозионных свойств легированных разными металлами сплавов, можно выявить общие закономерности и механизм их влияния на указанные свойства, а также расширит сферы их использования. Тем более, что улучшение эксплуатационных свойств сплавов, также как усовершенствование методов и средств их повышение обеспечат снижению экономических потерь и дальнейшего технического прогресса.

Цель работы состояла в изучении взаимодействия алюминиевого сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами с коррозионной средой, установление механизма и закономерности их взаимодействия и разработка оптимального состава коррозионностойких сплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- приготовит сплав АМгЗ промышленного состава, легированного редкоземельными металлами (РЗМ), в частности Sc, Y, La, Pr, Nd и провести анализ химического состава на соответствие;

- исследовать коррозионно-электрохимические свойства сплавов в среде жидкого электролита хлорида натрия различной концентрации;
- исследовать кинетики газовой коррозии сплава АМгЗ, содержащего РЗМ при высокой температуре в твердом состоянии;
- исследовать температурной и концентрационной зависимости изменения теплоемкости сплава АМгЗ, содержащего РЗМ;
- определение закономерности и механизма процесса коррозии сплавов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- изучено влияние скандия, иттрия, лантана, церия, празеодима и неодима на электрохимическую коррозию алюминиево-магниевого сплава АМгЗ. Установлено закономерности изменения скорости электрохимической коррозии сплавов от концентрации электролита и состава сплавов. Разработаны составы сплавов устойчивых к электрохимической коррозии;

-установлено механизм и кинетика параметров окисления алюминиево-магниевого сплава АМгЗ, легированного РЗМ в твердом состоянии. Выявлены закономерности изменения скорости газовой коррозии от температуры и состава сплавов. Определены оптимальные концентрации легирующих добавок способствующих повышению жаростойкости сплава АМгЗ;

-выявлено, что образование оксидных соединений как продукт окисления сплавов зависит от температуры окисления и концентрации компонентов в сплаве;

-исследовано температурная зависимость изменения теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами. Выявлено закономерности этих изменения заключающейся в том, что рост температуры приводит к увеличению теплоемкости сплавов, а повышение концентрации редкоземельных металлов в сплаве приводит к незначительному снижению теплоемкости.

Практическая значимость работы заключается в разработке состава сплавов с наименьшей скоростью окисления и устойчивостью к электрохимической коррозии, а также оптимизации состава алюминиево-магниевого сплава, легированного РЗМ позволяющая регламентировать технологию получения сплавов и экономит дорогостоящих металлов. Результаты исследования использовались при изготовлении изделий ответственного назначения, о чем имеются соответствующие подтверждающие документы.

Работа выполнялась в рамках государственной программы «Программы инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020годы» и «Программа внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на период 2010-2015г.г.».

Основные положения, выносимые на защиту:

-результаты исследования состава и структуры сплава АМгЗ, с добавками редкоземельных металлов;

-результаты исследования влияния редкоземельных металлов на электрохимическую коррозию алюминиево-магниевого сплава АМгЗ;

-механизм и кинетика окисления алюминиево-магниевого сплава, легированного РЗМ в атмосфере воздуха;

-температурная и концентрационная зависимости теплофизических свойств алюминиево-магниевого сплава (АМгЗ), легированного РЗМ;

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных приборов для исследования (вакуумная печь сопротивления СНВЭ-1.3.1/16ИЗ, печь СШОЛ, дифракционный спектрограф ДФС-452, сканирующий электронный микроскоп AIS 2100, печь Тамман, потенциостат ПИ-501.1, UR-20, установка для измерения теплоемкости металлов и сплавов) апробированных методик, публикацией результатов в

рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и международных научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию на: респ. научно-техн. конф, посвящ. 50-летию механико-технологического факультета, (Душанбе, 2011); респ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», (Душанбе, 2013); респ. научно-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан», (Чкаловск, 2014); XIII Нумоновские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (Душанбе, 2016); XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», (Душанбе, 2017); респ. науч-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук», (Душанбе, 2018); VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посв. 70-летию академика АН Республики Таджикистан Ганиева И.Н.», (Душанбе, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и международных научных журналах и 9 материалов в республиканских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в анализе литературы по теме, определение задачи на основе цели работы и их выполнения, проведение экспериментов, обработка и публикация результатов исследования.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 142 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 56 таблицами, 52 рисунком. Список использованной литературы включает 129 библиографических ссылок.

ГЛАВА I. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ИХ РАЗНОВИДНОСТЬ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ. (Обзор литературы)

1.1 Термодинамика электрохимической коррозии

Разновидности коррозионных процессов достаточно много. Их классифицируют в зависимости от механизма взаимодействия металла или сплава с агрессивной средой, условия протекания процесса коррозии, характера разрушений. Проблема коррозии металлов и сплавов с точки зрения механизма протекания процессов, влияния структуры сплава, электрохимического потенциала, механической и термической обработки, внутренних напряжений, которые относятся к внутренним факторам и состава и концентрации коррозионной среды, давления, температуры, которые относятся к внешним факторам, подробно освещена в фундаментальных работах [2- 14].

Термодинамические возможности коррозионного процесса рассмотрены в работах [15,16]. Самопроизвольное протекание коррозионного процесса с позиции термодинамики электрохимической коррозии возможно, когда свободная энергия $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E < 0,$$

где E- электродвижущая сила гальванического элемента

n- эквивалентное число электронов

F – число Фарадея

Сравнивая равновесный потенциал электродного процесса металла и другого возможного электродного процесса в системе можно определить возможность электрохимической коррозии. В случае если равновесный потенциал с участием металла имеет отрицательное значение, то процесс будет идти в анодном направлении, в случае положительного значения - в

катодном.. В этом случае $\Delta G < 0$, а в противном случае коррозия невозможен.

Когда $E > 0$ возникает реальная возможность протекание электрохимической коррозии металлов или сплавов.

Обратимый потенциал окислителя в данных условиях должен быть положительнее обратимый потенциал восстановителя [17,18].

В зависимости от характера изменения поверхности сплавов различают сплошную, избирательную, локальную, подповерхностную и межкристаллитную коррозию. По механизму протекания процесса бывают химическая и электрохимическая коррозия.

Основная характеристика коррозии её скорость определяется изучением зависимости изменения какого-либо показателя от времени. К наиболее распространённым показателям коррозии относится оценка глубины разрушения сплава в результате коррозии во времени, изменение массы сплава определенной поверхности в единицу времени, объёма выделившегося и поглощенного газа образцом определенной поверхности на единицу времени, а также изменения механических свойств за определенное время протекание коррозии.

1.2.Методы защиты от электрохимической коррозии

Методы борьбы с коррозией разнообразны. Способ защиты выбирается исходя из экономической целесообразности и эффективности. Хорошей иллюстрацией существующих способов защиты служит приведенные на рисунке 1.1 методы воздействия [19]. По данным [20] методы защиты от коррозии можно разделить на следующие направления: научно-обоснованное конструирование, легирование, изменение коррозионной среды, а также защитные покрытия и электрохимическая защита. Наиболее перспективным из них является легирование, так как остальные являются почти временными. В случае легирование можно повысить как жаростойкость, так и жаропрочность материалов. Здесь позиции авторов всех работ совпадают [20 -22].



Рисунок 1.1 - Методы воздействия на металл [22].

Анализ диаграммы «потенциал-рН» (рис. 1.2) [23] показывает узкий интервал коррозионной стойкости алюминия. Она обозначена областям «инертности» и пассивности. Условием стойкости в пассивной области является образования барьерной пленки $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Срок службы алюминиевых сплавов содержащих более 4% магния в морской воде не

более 10 лет. Скорость коррозии алюминия и его характер в морской воде определяются скоростью движения воды, концентрацией растворенного кислорода, рН и длительностью эксплуатации. Скорость коррозии сплава АМгЗ увеличивается до 9,0 мм/г, если скорость движения воды составляет 1,6 м/сек. Коррозия алюминиевых сплавов в морской воде контролируется катодной реакцией.

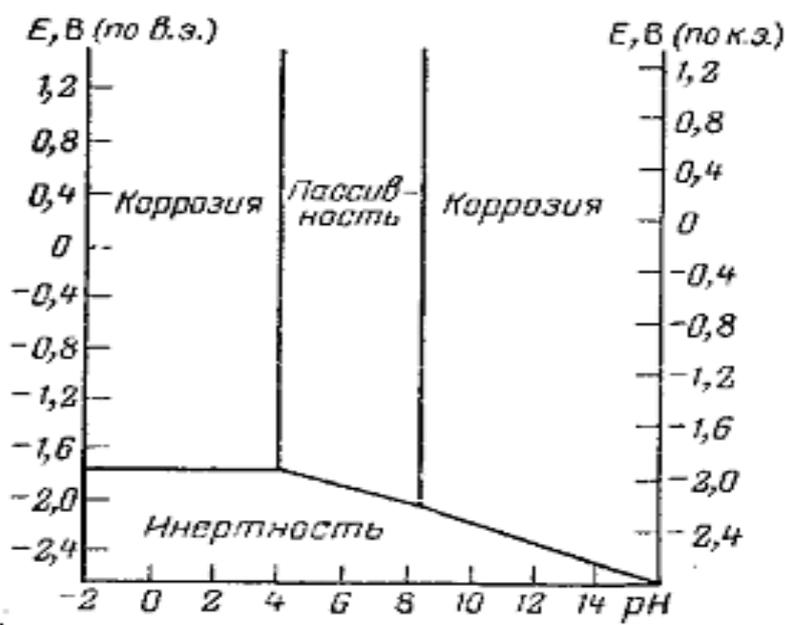


Рисунок 1.2 - Диаграмма «потенциал-рН» для алюминия в морской воде [23].

1.3. Коррозия алюминиево-магниевых сплавов и влияния легирующих элементов на неё.

По мнению авторов [24] на коррозионную стойкость влияет способы получения сплавов. Так, сплав АМг10ч полученный разным способом имел различные показатели механических и коррозионных характеристик

Авторы [25] предлагают микродуговое оксидирование поверхности изделий из сплава Al-Mg-Sc, который приводит к образованию плотного оксидного покрытия. Ускоренные коррозионные испытания показали совершенную стойкость покрытия против коррозии.

Подробные и достаточно интересные, с точки зрения учитывающих факторов исследования коррозии алюминиевых сплавов проведено в работе [26]. Согласно рисунку 1.3 кривые сплава АМц характеризуются наиболее отрицательным значением потенциала. У остальных сплавов она положительная. В проведенных условиях на потенциал существенно влияет рН среды. Анодная поляризация сплавов АМг2 и АМг5В по сравнению с катодной, которая при определенное значение плотности тока замедляется, протекает без торможения. Коррозионная устойчивость алюминия объясняется его пассивирующим свойством.

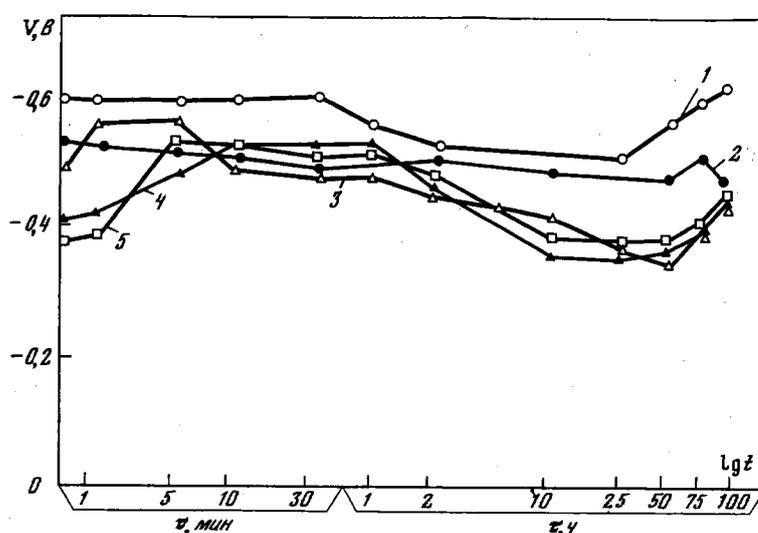


Рисунок 1.3 - Изменение потенциалов алюминиевых сплавов во времени в морской воде. 1 -АМц, 2-АМг2, 3-АМг5В, 4-Д16, 5-Д1 [26].

Подробная информация о влиянии магния на коррозионную стойкость алюминия приведена в работе [27]. Магналии, содержащий до 3% Mg характеризуются высокой коррозионной стойкостью и пластичностью.

Из данных таблицы 1 видно, что потенциал алюминия и его соединения с марганцем одинаково. При наличие кремния в сплаве электродный потенциал алюминия незначительно изменяется. В сплавах алюминия с магнием нерастворенная магниевая фаза против твердого раствора является анодом и возможно его выделение по границам зерен.

Равномерное распределение позволяет уменьшению скорости коррозии. Присутствие цинка в твердом растворе приводит к росту потенциала алюминия [28].

Таблица 1- Электродные потенциалы алюминиевых твердых растворов и соединений [28]

Соединение твердый раствор	Потенциал, В	Соединение, твердый раствор	Потенциал, В
Al_2Mg_2	-1.24	99.95% Al	-0.85
(Al+4% MgZn ₂)	-1.07	Al+1% Mg ₂ Si	-0.63
Al+4% Zn	-1.05	Al+1% Si	-0.81
MgZn ₂	-1.05	Al+2% Cu	-0.75
CuMgAl ₂	-1.00	CuAl ₂	-0.73
Al+1% Zn	-0.96	Al+4% Cu	-0.69
Al+7% Mg	-0.69	FeAl ₃	-0.56
Al+5% Mg	-0.68	NIAl ₃	-0.52
Al+3% Mg	-0.87	Si	-0.26
MnAl ₆	-0.85		

В работе [29] дана оценка влияния легирующих элементов на силы связи атомов на границе зерен сплавов алюминия. Такие элементы как цирконий, хром, никель, бор обогащают границы зерен и значительно упрочняют силы связи, магний влияет слабее, а фосфор снижает. При обогащении границы зерен бор, кремний, фосфор, хром и никель вступают как элементы внедрения, а цирконий и магний как –замещения.

Шрайер сообщает об отрицательном влиянии меди и положительном влиянии магния (до 5%) на коррозионную устойчивость сплавов алюминия. Также отмечает, что коррозионная стойкость алюминия зависит от её чистоты, чем чище металл, тем выше сопротивляемость коррозии [30].

Авторами [31] исследовано образования фаз, расход легирующих компонентов на их образования в сплавах системы Al-Mg-Sc-Zr и определено, что 50% вводимого в сплав АМг6 циркония и скандия расходуется для формирования фазы упрочняющий сплав.

Комплексное исследование свойств алюминиево-магниевых сплавов, легированных скандием проведено в работе [32]. Установлено добавки скандия до 0,15% повышает предел прочности сплава АМг8.

В работе [33] обобщено сведения о влияние основных легирующих элементов (Mg, Cu, Si, Ni, Fe, Li, Zr, Ti, Be, Sc) на жаропрочность алюминиевых сплавов. На основе анализа растворимости указанных металлов выделены четыре элемента- магний, медь, цинк и кремний как основные легирующие элементы.

По данным [34] алюминий по отношению к дуралюминию являясь анодом, защищает поверхность последнего от коррозии. К алюминиево-медным сплавам добавляют марганец или магний с целью улучшение механической прочности и сопротивляемость коррозии. Межкристаллитная коррозия и коррозия под напряжением наблюдается в сплавах, содержащих более 5% магния.

Учитывая, что твердость чувствительна к коррозии авторами [35] методом измерения твердости по анализу диаграммы нагружения «прилагаемая нагрузка-глубина индентации», определена коррозионная стойкость образцов (экспозиции) сплава системы Al-Mg-Si-Cu путем распыление образца солевым раствором (1,5и 10г/л) в течение 3 и 6 месяцев. Увеличение срока экспозиции привело к снижению твердости образцов.

Разработкой нового состава конверсионных покрытий посвящена работа [36], в котором по результатам исследований рекомендован новый состав бесхроматного раствора (ИФХАНАЛ-3 на основе метаборатов) для оксидирования алюминиевого сплава АМг3. Результаты коррозионных испытаний и электрохимические исследования показали, что при многократном использовании их защитные свойства не снижается.

1.4. Взаимодействия алюминиевых сплавов с кислородом

С позиции термодинамики почти все металлы устойчивы в виде соединений (соли, оксиды). Величина уменьшения энергии Гиббса характеризует степень перехода металлов в ионное состояние. По указанному показателю элементы первой и второй групп не относятся к коррозионно-устойчивым металлам. Наименее подверженные окислению являются благородные металлы, так как характеризуются положительным значением изменения энергии Гиббса.

Термодинамическая возможность окисления металлов (рис.1.4) уменьшается с ростом температуры.

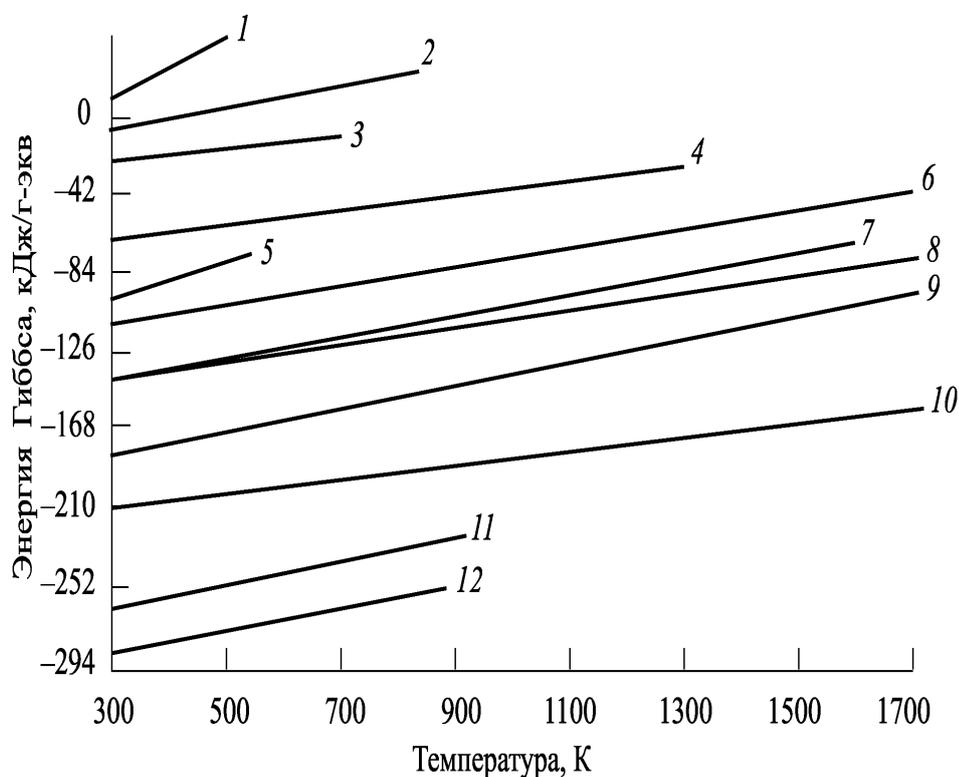


Рисунок 1.4- Влияние температуры на ΔG^0 образования некоторых оксидов металла: [1]

1 — Au_2O_3 ; 2 — Ag_2O ; 3 — PtO ; 4 — CuO ; 5 — PbO ; 6 — NiO ; 7 — FeO ; 8 — Fe_2O_3 ; 9 — Cr_2O_3 ; 10 — TiO_2 ; 11 — Al_2O_3 ; 12 — MgO

Окисления многокомпонентных сплавов протекает по достаточно сложному механизму. Это обусловлено различным сродством компонентов

сплава к кислороду, разными скоростями диффузии, структурой сплава, свойствами продуктов окисления.

Газовая коррозия металлов и сплавов многостадийный процесс.

Главные из них следующее:

- перенос молекул к поверхности металла из объёма газовой фазы;
- адсорбция газа и химическая реакция на границе раздела фаз;
- перенос с поверхности металла в объём [37].

Каждый из этих этапов имеет свои особенности. Нет, необходимости подробно остановиться на каждого из них, так как они подробно рассмотрены в работах [38-40].

Структура и защитные свойства оксидной пленки определяют законы увеличения её толщины. Защитная способность оксидной пленки определяется двумя соотношениями, первый из которых если молярный объём оксида на 1 гр/атом металла к атому металла < 1 . В этом случае поверхность металла полностью не покрывается пленкой и окисления продолжится

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1$$

В случае если отношение $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} > 1$ то можно судит о защитной способности оксида.

В первом случае окисления протекает по линейному закону, а сам процесс контролируется кинетикой.

$$h = k \cdot \tau$$

где h -удельное увеличение массы образца, k -константа скорости окисления, τ – время окисления.

Когда оксидная пленка способен защитить металл от окисления лимитирующим этапом может стать скорость термодиффузия реагентов. Процесс контролируется диффузией. Рост пленки приводит к уменьшению скорости диффузии и тем самым к снижению скорости процесса.

Такой механизм протекание реакции описывается параболическим законом.

$$y^2 = K \tau + A$$

В случае, когда скорость химической реакции и скорость диффузии компонентов соизмеримы, т.е. диффузионно-кинетический контроль для объяснения роста оксидной пленки возможно применения квадратичного уравнение Эванса:

$$h^2 = \frac{2M}{\rho} DC_1 \tau = k \cdot \tau$$

Для низкотемпературного окисления применимо логарифмический закон, так как в данном случае диффузия затруднена, а электроны проходят через оксидного слоя или туннельного эффекта [41].

$$y = \ln(K \tau)$$

Естественно, что особый интерес вызывает окисления самого металлического алюминия, так как он составляет основу большинство сплавов и от его поведения при высоких температурах, природы, химической активностью, кристаллической решетки, взаимодействия с другими металлами, сродством к кислороду зависит основное свойство сплава.

Проблеме окисления алюминия посвящены много работ [42-47], и они достаточно распространены как в изданных учебниках, так и в различных электронных ресурсах. Следует, отметить, что алюминий химически активный металл и при высоких температурах мгновенно вступает в реакцию с кислородом. Продуктом этого взаимодействия в зависимости от температуры могут быть оксиды разной модификации. Например, исследованием проведенным [43] установлено, что уже при 660-680 алюминий активно окисляется (рис.1.5). При температуре до 930К происходит растрескивание оксидной пленки, которое приводит к скачку скорости окисления. Около температуры 1000К происходит фазовый переход от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как отмечает авторы работ [1,48] окисление магния (рис.1.6) в твердом состоянии подчиняется линейному закону, что связано с

образованием рыхлого оксидного слоя, способствующая доступу кислорода к поверхности магния.

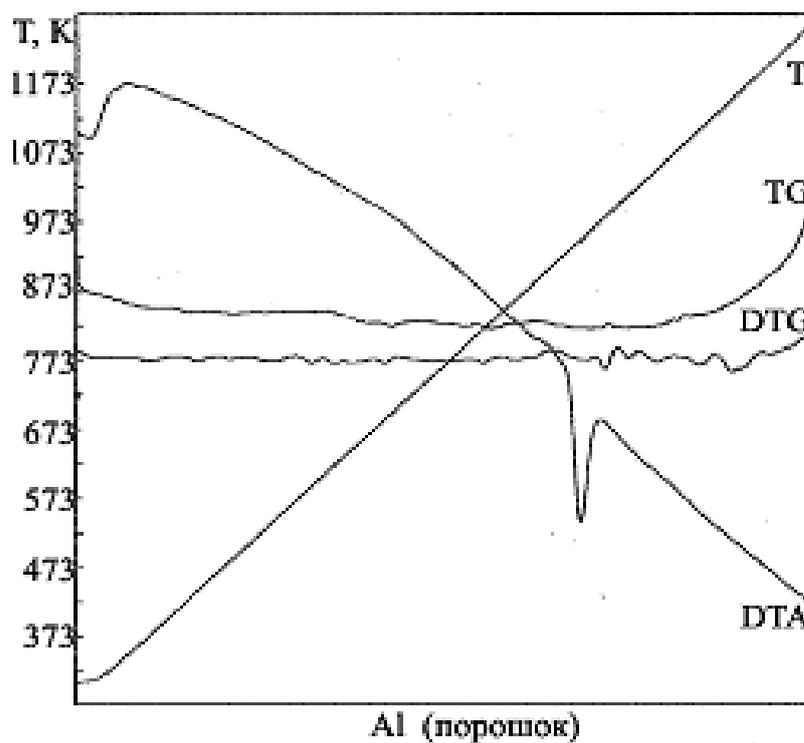


Рисунок 1.5- Термограмма окисления алюминия [43].

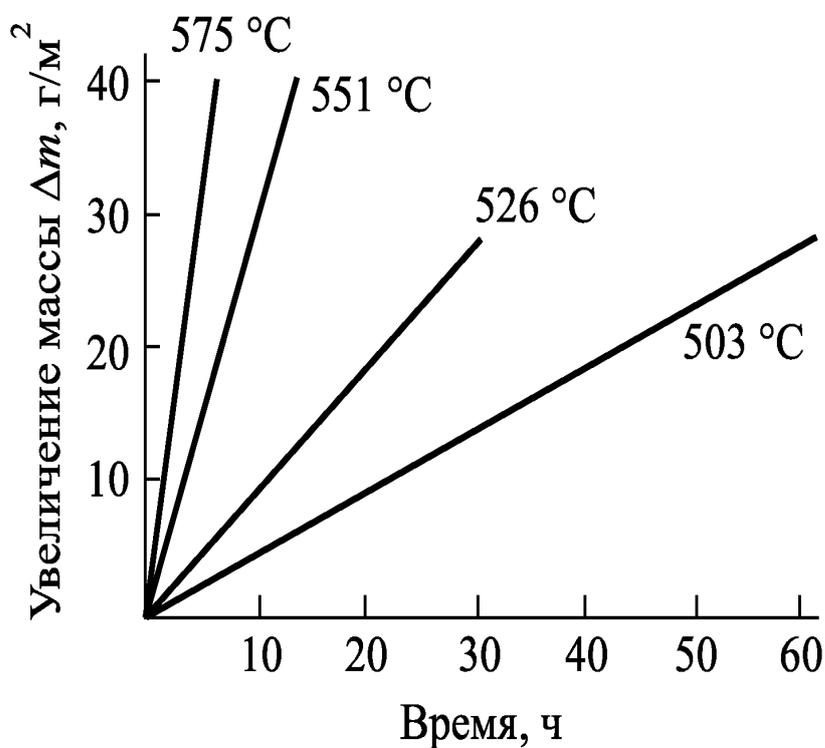


Рисунок 1.6 - Окисление магния в кислороде при различных температурах [1,48].

Согласно приведенным в монографии [49] сведениям для снижения окисляемости алюминиевых сплавов содержащих более 7 % магния к ним добавляют бериллий. В тоже время для измельчения зерна дополнительно легируют титаном.

По данным [50] алюминий покрывается оксидной пленкой толщиной 100-150 Å. и коррозионная устойчивость алюминия зависит от степени чистоты. Примеси могут образовывать новые фазы, которые служат катодом и увеличивают коррозию алюминия.

Теория и практика окисления титана, циркония и многих редкоземельных элементов подробно описана в работе [51]. В нем критически рассматриваются закономерности и механизм высокотемпературного окисления с позиции существующий в то время теорий и модулей.

Неизотермическое исследование кинетики окисления сплавов магния и алюминия с редкоземельными металлами проведенные авторами [52] показано сложный характер процесса, заключающийся в том, что начальный этап процесса протекает по линейному закону. При дальнейшем повышении температуры процесс контролируется диффузией реагента через оксидный слой. Стойкость алюминия к окислению снижается при добавке редкоземельных металлов и это объясняется образованием трещин под воздействием РЗМ и созданием дополнительной поверхности реагирования.

Параболический закон окисления интерметаллидов алюминия с РЗМ установлено в работе [53]. Минимальным значением скорости окисления характеризуются тугоплавкие интерметаллиды. В указанной работе установлены закономерности изменения термодинамических свойств и температуры плавления интерметаллических соединений систем Al-РЗМ в зависимости от расположения РЗМ в периодической системе.

Авторами [54] изучены влияние РЗМ на окисляемость и изменения термодинамические свойства сплавов систем Al-РЗМ с установлением ряда закономерностей

Окислению многокомпонентных сплавов AMg0.2, AMg2 и AMg4 с добавками РЗМ посвящены работы [55-58]. Установлено взаимосвязь между окислением алюминиево-магниевых сплавов, содержащих РЗМ и температурой и составом. Отмечается, что добавки РЗМ повышают жаростойкость алюминиево-магниевых сплавов.

Свойства сплавов, в том числе окисляемость группа сплавов под названием гальфанов, легированных РЗМ изученная автором [59] свидетельствует о положительном влиянии РЗМ. Автор отмечает снижение скорости коррозии сплавов образованием оксидов шпинельного состава.

Результаты изучения окисляемости жидких алюминиево-магниевых сплавов в широком интервале концентрации представлены в работе [60]. Сообщается о значительной скорости окисления в начальных стадиях с последующим замедлением. Это адекватно химическим свойствам металлического магния.

В работе [61] ИК- спектроскопическим методом анализа изучено спектры периклаза и корунда до и после различной механической обработки (рис.1.7). Частоты при 3700см^{-1} относится к групп OH^- , а валентным колебаниям группы CO_3^{2-} можно отнести частот 1630 и 1420-1480 см^{-1} в плавном корунде. Широкая полоса в области частот 3300-3600 см^{-1} приходит на групп OH^- . Также имеются полосы (680-500, 760, 670, 750,) отнесенные к AlO_6 . В периклазе пики относящиеся к OH^- , CO_3^{2-} не обнаружено. Имеются полосы характерные валентным колебаниям MgO_6 .

Авторами [62] исследованы структурные особенности оксидов магния полученных из MgCO_3 и $\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оксид магний, полученный из MgCO_3 , имеет стандартные параметры элементарной ячейки. Второе образование характеризуется высокодисперсной двухфазной системой.

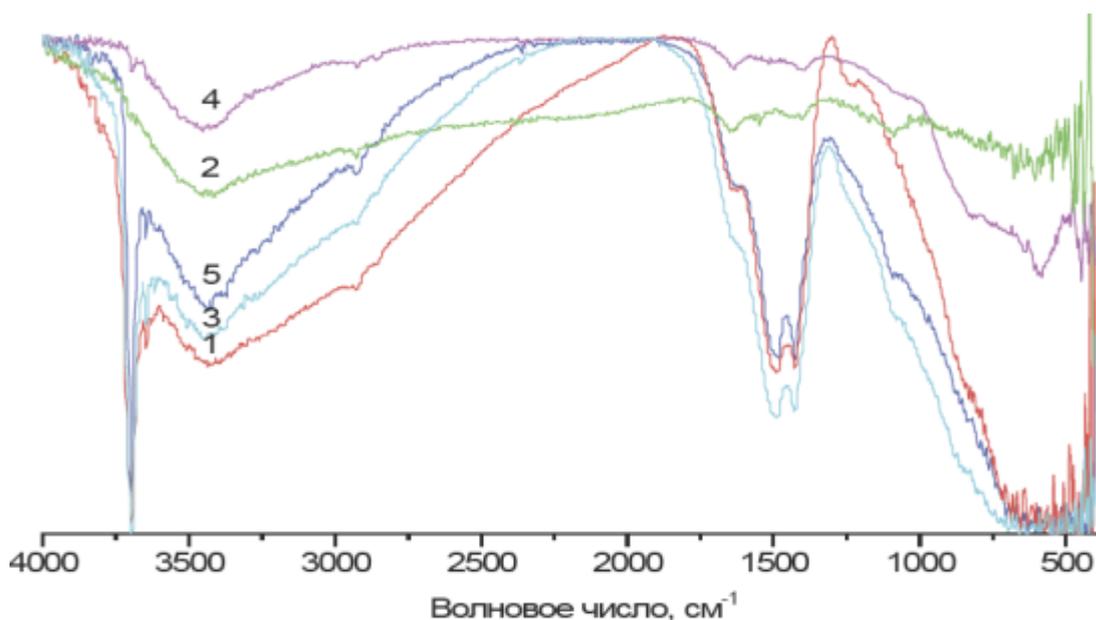


Рисунок 1.7- ИК-спектры исходных (1,2) и обработанных (3,4,5) в шаро-кольцевой мельнице оксидов: 1,3-корунд; 2,4-периклаз;5-корунд+периклаз [61].

Согласно приведенной в работе [63] расчета состава основных оксидов (табл. 2) сплавов алюминия с содержанием ~ до 2,5 ат.% РЗМ оксиды РЗМ в 2-4 раза уступают по содержанию Al_2O_3 . Единственное то что, здесь не учтено образования нестехиометрических составов и низших оксидов редкоземельных металлов.

Таблица 2-Химический состав оксидных пленок сплавов Al+ 1-2,5ат.% РЗМ [63]

Сплав, ат.%	Al_2O_3 , % об. ($\pm 5\%$)	Оксид РЗМ, % об. ($\pm 5\%$)	Сплав, % ат.	Al_2O_3 , % об. ($\pm 5\%$)	Оксид РЗМ, % об. ($\pm 5\%$)
Al+2.57La	64	36	Al+2.0Gd	24	76
Al+2.57Ce	73	27	Al+2.5Dy	80	20
Al+2.54Pr	82	18	Al+1.0Er	87	13
Al+1.5Sm	67	33	Al+1.0Lu	80	20

Угайем Я.А. установлено энергия Гиббса образования оксидов Al, Ga, In и Tl. Этот показатель значительно больше для алюминия, чем для элементов подгруппы галлия. Указанная характеристика ещё больше у сплавов редкоземельных металлов [64].

Из диаграммы поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) построенные путем термодинамических расчётов для системы Al-Mg-O (рис.1.8) [65, 66] видно изменения состава оксидов в зависимости от концентрации магния в сплаве. Порядок образования продукты окисления определены по справочнике [67]. Согласно [68] в сплав, содержащий более 1% магния, продуктом окисления является MgO.

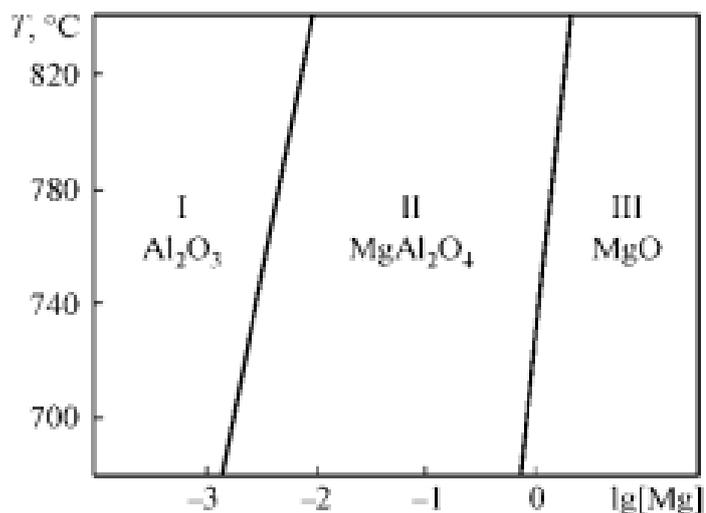


Рисунок 1.8 - ПРКМ системы Al-Mg-O [65, 66].

1.5. Структура и свойства алюминиево-магниевых сплавов

Алюминий составляет основу конструкционных материалов используемых таких областях, как машиностроения, авиация и космическая техника, электротехника, металлургии и др. химически активный металл. Чистый алюминий устойчив на воздухе, независимо от климатических условий, но имеет низкие механические свойства.

Подвергается коррозии, если в водном растворе присутствуют щелочи, ионы хлора и меди.

Магний наряду с алюминием является перспективным конструкционным элементом. Большинство конструкции различного назначения созданы из сплавов на основе алюминия с магнием, меди, кремнием, цинком с малыми добавками других элементов. Сплавы, содержащие до 7% магния, не подвергаются термической обработке [69]. Из этой категории сплавов наибольшее практическое применение имеют АМг0.5, АМг1, АМг2, АМг3, АМг4, АМг5 и АМг6. Деформируемые алюминиевые сплавы типа магналии находится на первом месте по объёму производства [70].

Диаграмма состояния системы Al-Mg (рис.1.9) показывает образования α - твердого раствора с участием магния, количества которого с ростом температуры повышается до 17,4%. Интерметаллид Al_3Mg_2 составляет основу эвтектики и характеризуется хрупкостью [71]. Что касается образования фаз кроме твердого раствора рассматривается образования β - фазы переменного состава Al_3Mg_2 и Al_8Mg_5 . Например авторы [72,73] считают, что при низких температурах соответствует формула Al_8Mg_5 .

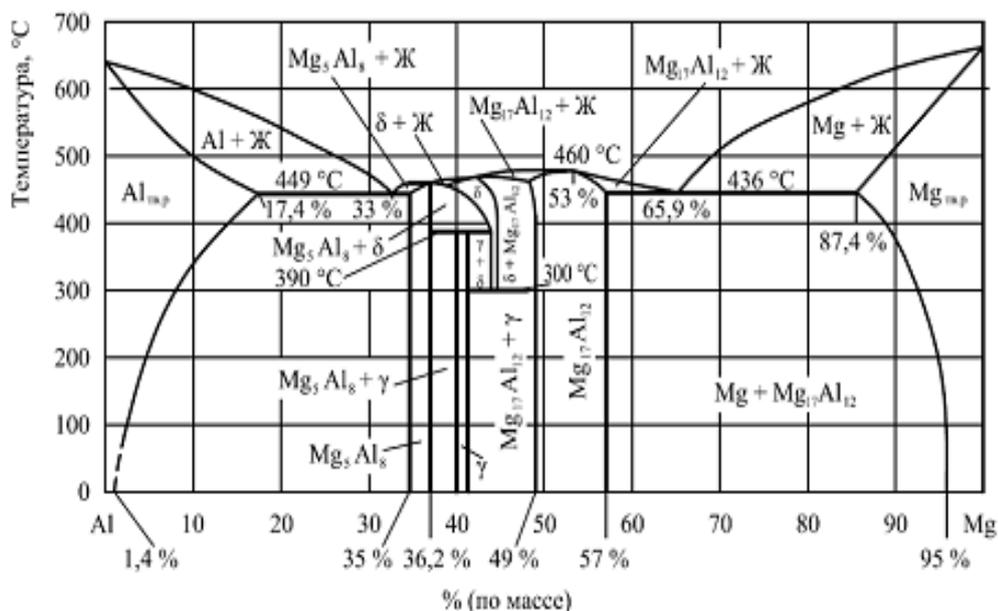


Рисунок 1.9- Диаграмма состояния Al – Mg [49,51,71].

Основу всех промышленных сплавов системы Al – Mg составляют α - твердый раствор. Увеличение концентрации магния в твердом растворе до 8% приводит к росту искажения кристаллической решётки и соответственно к упрочнению сплавов. При более высоких концентрациях магния последний показатель и пластичность понижаются [72-75]. Рабочая температура сплавов системы Al-Mg не превышает 120°C, что является свидетелем их низкой жаростойкости.

Ценность сплавов алюминия с магнием заключается, в том что имеют низкий удельный вес, высокую прочность, коррозионную стойкость, пластичность и хорошей свариваемостью.

Шеметевым Г.Ф. установлено, что добавки церия в количестве до 1,07% к алюминию в два раза усиливает сопротивления к разрыву алюминия и растет коррозионная стойкость. Аналогичным образом влияет и скандий. Кроме того температура рекристаллизации сплава содержащая 1% скандия повышается до 600 °C [74].

Изучением влияние марганца на механические свойства сплава AlMg3 установлено, что добавки марганца стабилизируя структурного упрочнения при холодной прокатке обеспечить получению предела текучести выше 170МПа [76].

Наиболее полные сведения о разработанных и перспективных алюминиевых сплавах приведены в работе [77], согласно которой сплавы на основе систем Al-Mg-(Li,Be), легированные микродобавками редкоземельных металлов, считаются перспективными, если главным требованием к конструкции является минимальная металлоемкость и высокие механические свойства. В частности при добавке скандия вместе с цирконием к алюминиево-магниевым сплавам предел текучести увеличивается до 2 раза. Обоснованно сообщается о перспективности использования РЗМ как легирующих элементов для создания сплавов нового поколения.

Авторы [78] сообщают, что добавки лантана к сплавам на основе цветных металлов способствуют повышению коррозионной стойкости и механических свойств.

Согласно данным [79] при совместном использовании лигатуры Al -Ti-Y взамен отдельными добавками Al-Ti и Al-Y твердость лигатуры значительно выше, что свидетельствует о перспективности комплексного использования лигатуры.

О перспективности использования РЗМ для создания качественные в конструкционном плане сплавов говорит данные, приведенные в работе [80] согласно которой добавки неодима и церия к сплавам на основе магния позволяют увеличить жаростойкость на 150°C. Указанные сплавы используются для деталей спутников и самолетов.

Фундаментальное исследование по разработке научных основ методов ведение легирующих элементов в частности редкоземельных металлов, циркония и гафния в алюминиевых сплавах, условия их синтеза и методики рафинирования представлены в работе [81]. Отмечается, что микротвёрдость сплавов с увеличением скорости охлаждения растет.

Согласно данным [82] широта изменение свойств сплавов зависит от изменения параметра решетки после легирования. Если параметр решетки основного металла, т.е. алюминия при легировании уменьшается, то степень упрочнения растет, а в случае расширение наоборот. При легировании кремнием, серебром и цинком наблюдается незначительное изменение параметров решетки. Из этого следует, что происходит небольшое упрочнение металла. В то же время добавки меди и магния вследствие резкого изменения параметров решетки алюминия значительно упрочняют его. Поэтому последние элементы являются основным легирующим компонентом высокопрочных сплавов алюминия. Однако, следует учитывать и другие реальные факторы такие как размер и форма кристаллов, температура и других факторов.

Согласно исследованиям [83] в качестве перспективных металлов рассматривались литий (низкая плотность – $0,536\text{г/см}^3$) и РЗМ. В системах Al-РЗМ в областях образования твердых растворов наблюдается улучшение коррозионной стойкости сплавов.

По данным [84] влияние редкоземельных металлов на свойства и структуру алюминиевых сплавов заключается в измельчение литой структуры. Например, скандий, образуя фазу Al_3Sc , упрочняет алюминий (рис.1.10). Термически не упрочняемые сплавы алюминия с магнием с добавки скандия упрочняются на 30-50 % больше от уровня базового сплава. РЗМ останавливают рекристаллизацию алюминиевых сплавов. Малые количество РЗМ способствуют уменьшению среднего размера зерна. Экономический аспект легирования РЗМ алюминиевых сплавов указывает на то, что удорожание полуфабрикатов с участием РЗМ легко окупается повышением запаса прочности и значительным уменьшением веса изделий [85].

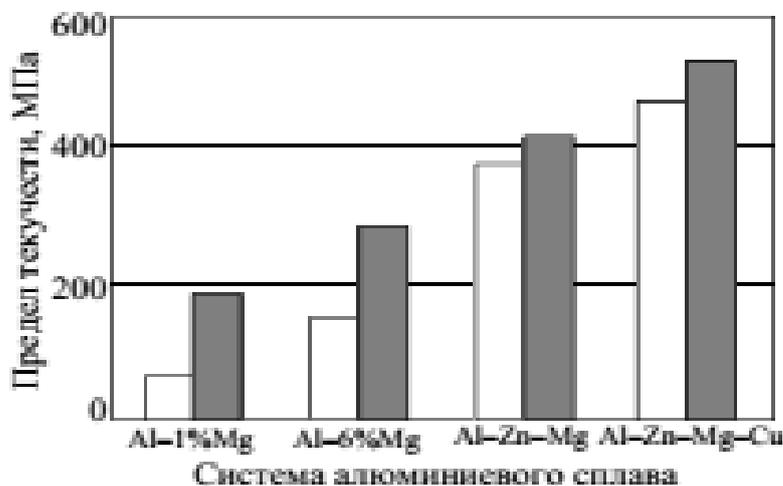


Рисунок 1.10 - Влияние скандия (□) на предел текучести сплавов алюминия (■-сплав без Sc) [84].

О влиянии примесей и других легирующих элементов следует отметить следующее: добавки титана измельчают зерна в слитках, что сопровождается повышением прочности и равномерности свойств по всему объёму. Функции

кальция заключается в придании сплавам пластичности. Бериллий уменьшает окисляемость основного сплава при высоких температурах. Кремний с алюминием образует целую группу литейных сплавов [86].

При подборе легирующих элементов и их количество полезным является использование нового методологического подхода (рис.1.11) под названием «инжиниринг материалов» [87].

Использование данного метода учитывает все аспекты –технологические, материаловедческие и производственные. Их реализация обеспечить надежность и потребительские свойства изделий.

Разработаны новые сплавы на основе алюминия с участием скандия с улучшенными прочностными характеристиками, высокими значениями относительного удлинения, технологичностью и надежностью. [88, 89].

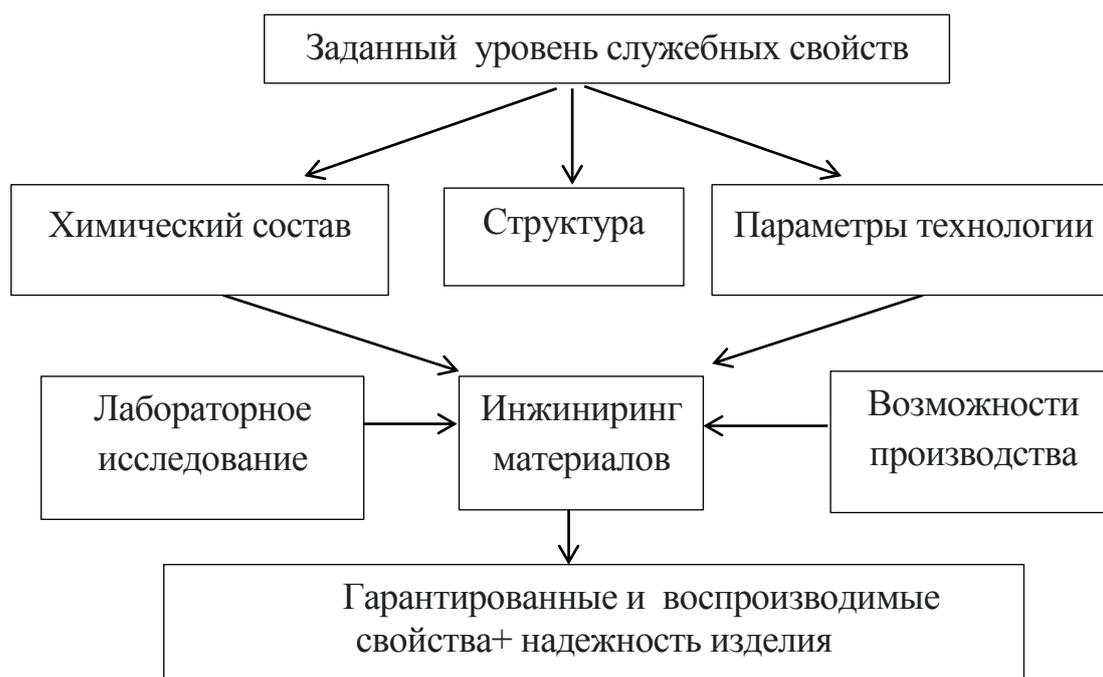


Рисунок 1.11- Схема разработки материалов по системе «инжиниринг материалов» [87].

Тем не менее, переходных металлов рассматривают как потенциальных элементов для повышения для повышения надежности и ресурса конструкций из алюминиевых сплавов [90,91].

1.6. Влияние РЗМ на теплоёмкость алюминиево-магниевых сплавов

Теплоёмкость является важнейшим параметром, определяющей использование металла или сплава для производства техники, конструкций или деталей. На ряду с изучением других свойств сплавов исследование теплофизических характеристик является актуальным при разработке новых сплавов с заданными свойствами.

О теплофизических свойствах металлического алюминия, магния и некоторых РЗМ подробная информация представлена работами [92,93]. Как автор [92] отмечает, имеется расхождение по результатам, что объясняется использованием различных методов и не учета всех факторов влияющих на теплоемкость.

Релаксационный характер процесса охлаждения особоочистого алюминия и его сплавов с медью, кремнием и РЗМ установлено путем определение коэффициента теплоотдачи и теплоёмкости [94].

Зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг4, содержащего лантана, характеризуется небольшим снижением при увеличении концентрации лантана в сплаве и соответственно увеличением при повышении температуры. В закономерностях изменения температурной зависимости термодинамических функции наблюдается увеличение значений энтальпии и энтропии с повышением концентрации лантана и уменьшением энергии Гиббса [95].

Исследования проведенные авторами [55,56,57,59] по выявлению влияния РЗМ на теплофизических свойств сплавов АМг2, АМг4 и цинк - алюминиевых сплавов показали добавки РЗМ незначительно уменьшает удельную теплоёмкость сплавов алюминия с магнием в интервале 300-800К. Независимо от химического состава сплавов повышение температуры приведет к увеличению теплоемкости сплавов.

Единственная в Республике Таджикистан теплофизическая школа, руководимая д.т.н., профессором Сафаровым М.М изучает

теплофизические свойств как органических, так и неорганических материалов.

Заключение

Сплавы системы Al-Mg относятся к одним из первых сплавов, разработанных на основе алюминия. Расширяется сферы их применения. На их основе разработаны много сплавов с высокими показателями механических, технологических и химических свойств.

Проведенный обзор литературы выявило следующее:

-непрерывный рост интереса исследователей и практиков к алюминию и его сплавам. Это объясняется тем, что полностью не использована потенциал алюминия как конструкционного элемента, т.е. не исследована все диаграммы состояния алюминия с элементами в частности тройные;

-проведенные исследования в основном направлены на изучение влияние легирующих компонентов на механические свойства алюминиевых сплавов;

-из редкоземельных металлов в качестве легирующей добавки к алюминиевым сплавам в основном использовано скандий иттрий и лантан. Имеется мало информации о влияние остальных РЗМ на свойства сплавов алюминия и о комплексном использовании РЗМ как легирующих добавок для сплавов алюминия;

-диаграмма состояния алюминиево-магниевого сплавов изучено подробно но имеется разногласия по вопросу образования того или иного соединения.

-коррозия двойных сплавов алюминия с магнием и многокомпонентных сплавов на их основе изучены, но не для всех систем, в частности о влиянии редкоземельных металлов на коррозионные свойства сплава AlMg3 нет достаточной информации.

Собранная информация служила основой для выбора объекта и задачи исследования.

ГЛАВА II. СИНТЕЗ СПЛАВОВ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Приготовление сплавов и методика исследования коррозионно- электрохимические свойства металлов и сплавов

Синтез алюминиевых сплавов при видимой легкости требует особого внимания так как, при использовании того или иного метода синтеза, надо учитывать природу добавок, их растворимость в алюминии, образования различных соединений или растворов, атомных радиусов компонентов сплава, режим кристаллизации, температуру литья, метод введение легирующих добавок, температуру плавления чистых компонентов, и многое другое.

Основным объектом исследования в работе была сплав АМгЗ с добавками редкоземельных металлов.

В работе для приготовления сплавов использовано алюминий марки А7 (табл.1.1), магний – марки Мг90 (ГОСТ 804-93), РЗМ- чистотой более 99,8 %, титан чистотой -97,7 % (ГОСТ 19807-91). Редкоземельные металлы – скандий, иттрий, церий, лантан, празеодим и неодим, а также титан использованы в виде лигатур с содержанием от 2 до 10 % редкоземельного металла и титана. Также получены двойные сплавы алюминия с Се, Pr и Nd до 0.5 мас. %.

Таблица 2.1- Химический состав алюминия марки А7 (мас.%)

Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Примеси
99,7	0.16	0.15	0.01	0.04	0.01	0.3

Для получения сплавов проведено расчет шихтовых материалов, так как от правильного выполнения данной операции зависит

количественное соответствие полученного и заданного состава сплавов.

Расчет проведено по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{ш}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{ж}}}{100 - y} \cdot 100$$

где $\mathcal{E}_{\text{ш}}$ - расчетное содержание элемента в шихте, %

$\mathcal{E}_{\text{ж}}$ - содержание элемента в жидком сплаве, %

y- угар элемента, %

Определяя среднее содержание металла в шихте, рассчитывали процентное содержание компонентов шихты.

При приготовлении сплавов учитывалось имеющиеся в алюминий примеси и содержание алюминия в лигатурах. В результате, был получен сплав (табл.2.2), состав которого соответствует среднему составу промышленного сплава АМгЗ согласно ГОСТ 4784-97.

Таблица 2.2- Химический состав сплава АМгЗ (мас.%)

Mg	Mn	Si	Ti	Fe	Zn	Cu	Al
3,4	0,3	0,6	0,1	0.2	0,15	0.01	Ост.

Полученный сплав легирован редкоземельными металлами, в частности скандием, лантаном, церием, празеодимом и неодимом в количестве 0.05, 0.1, 0.3, и 0.5 мас. %.

Сплавы были приготовлены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в атмосфере гелия. Лигатуры вводили в сплав в шахтной печи. Расплав перемешивали кварцевой палочкой. Состав сплавов были определены атомно-эмиссионным анализом ДФС-452* (рис. 2.1, 2.2) и сканирующим электронным микроскопом AIS 2100 (рис. 2.3) [96].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) - метод анализа,

**Атомно-эмиссионный анализ сплавов проведено в Таджикском национальном университете, за что автор выражает своё уважение руководству университет.*

основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150-800 нм. Для исследования состава сплавов по данному методу использован дифракционный спектрограф ДФС-452. Прибор имеет многоканальный оптический регистрирующий систему МОРС-9. Источником возбуждения служил электрическая дуга. На рисунках 2.1-2.3 представлены аналитические линии для цинка, магния, лантана, железа и церия. Результаты показывают наличие в сплавах легирующих компонентов, магния и основного элемента сплава- алюминия и его примесей. Количество и интенсивность спектральных линий зависит от концентрации определяемого компонента в сплаве.

В зависимости от структуры атома элемента, количества энергетических слоев и их энергии, количества валентных электронов длина волны спектральных линии у разных элементов разные.

Проведенные анализы свидетельствуют о наличии всех примесей и легирующих элементов в образцах сплавов и соответствии заданных и полученных составов.

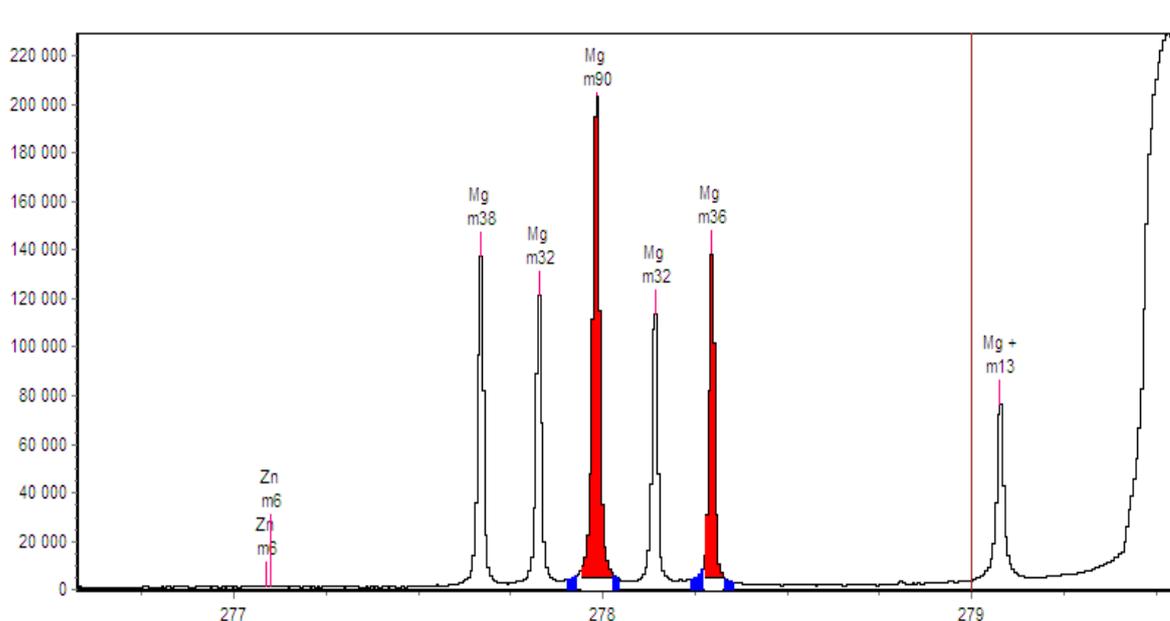


Рисунок 2.1- Спектральные линии магния в образцах.

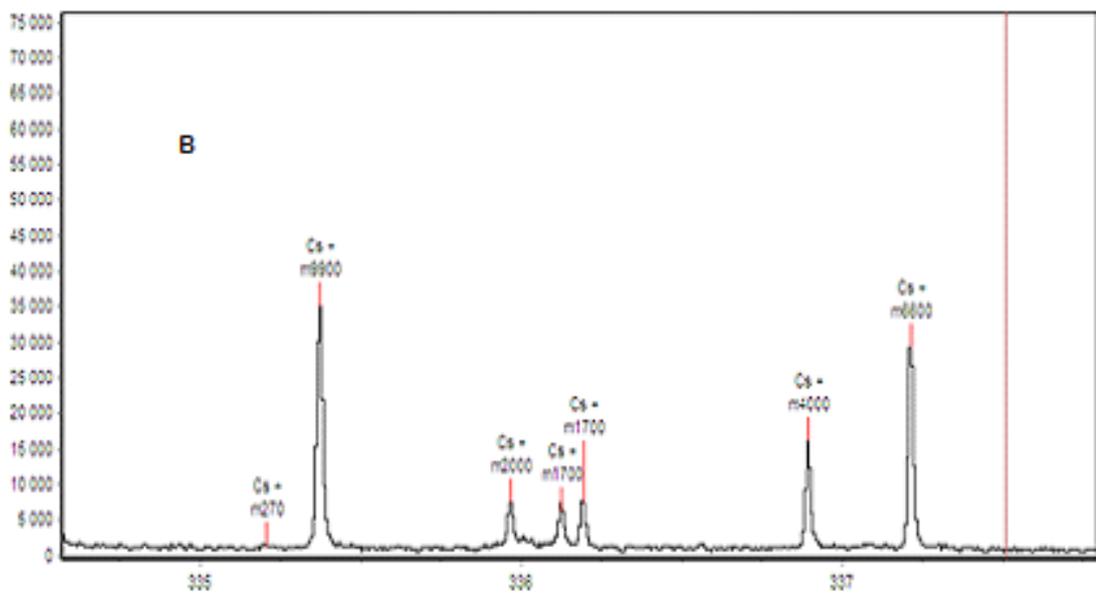
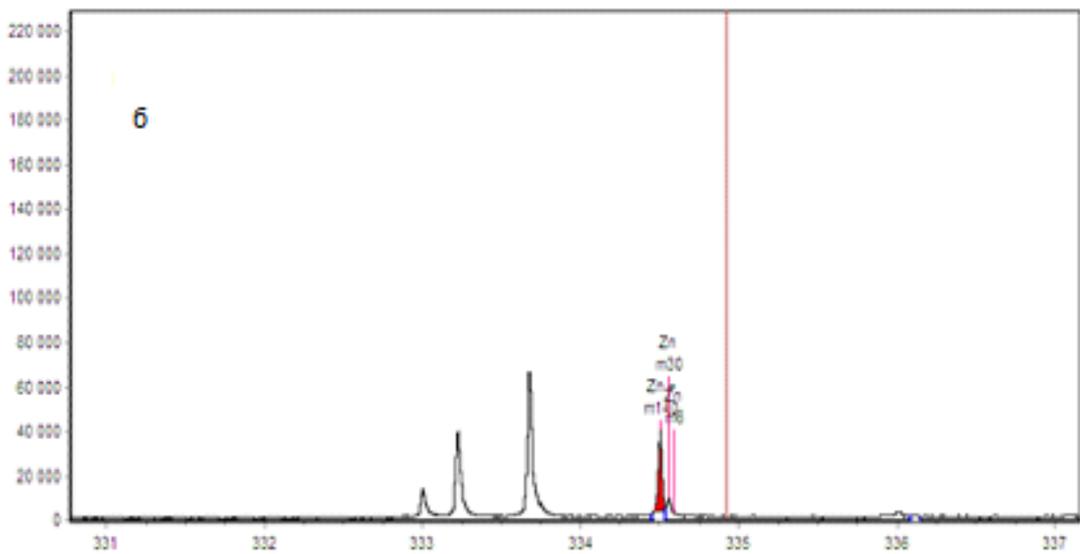
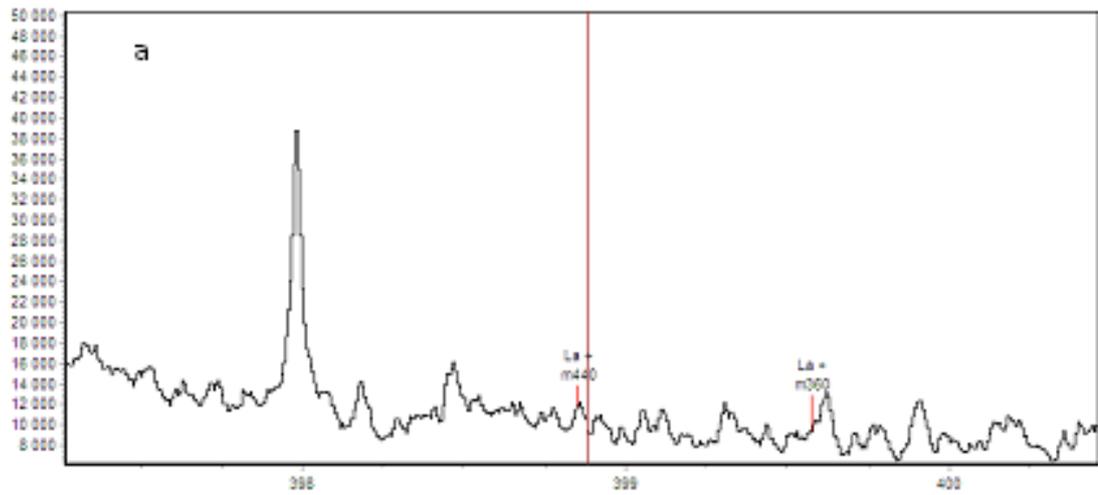


Рисунок 2.2- Спектральные линии лантана (а), цинка (б) и цезия (в) в образцах.

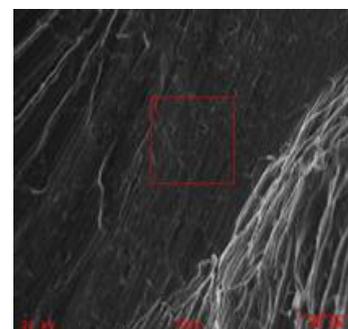
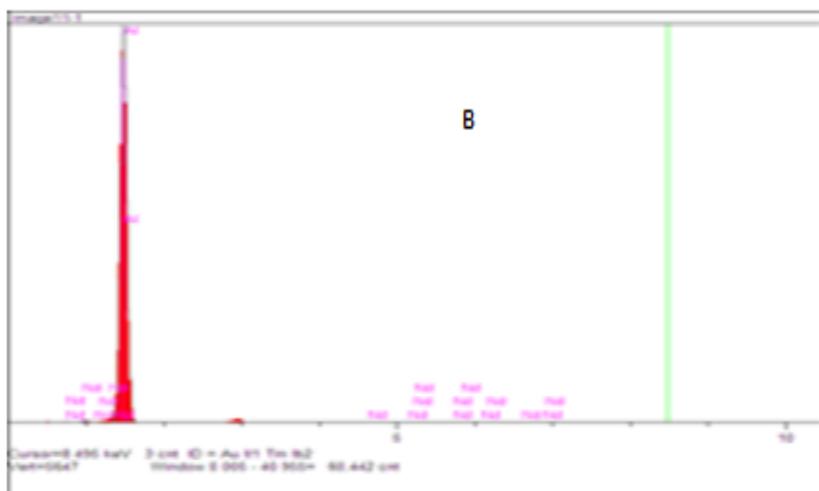
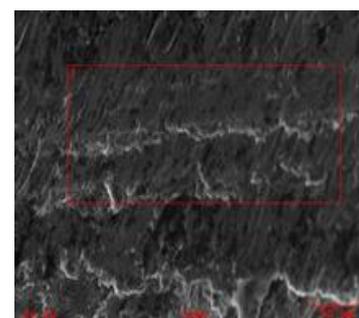
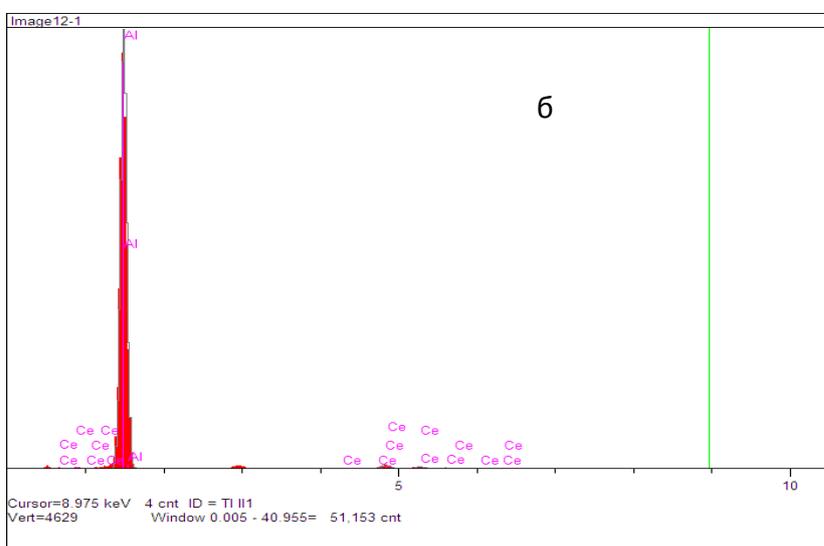
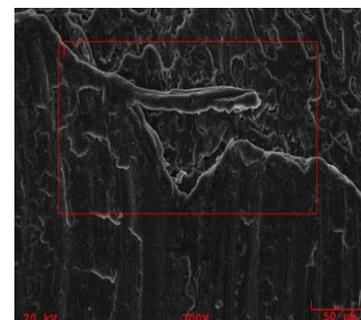
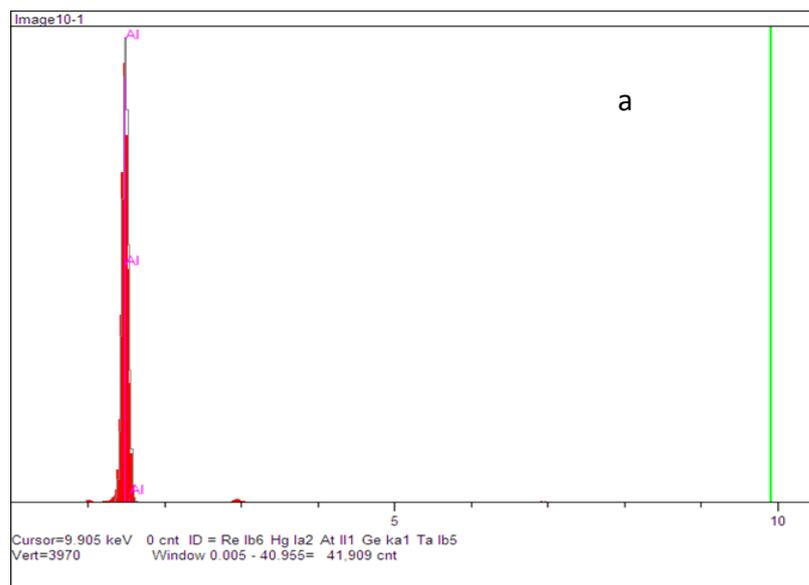


Рисунок 2.3 - Дифракционные линии алюминия (а) и его сплавов с церием (б) и неодимом (в) [96,97].

Образцы для электрохимического исследования представляли цилиндры длиной 80-100мм и диаметром 10мм. Подготовка образцов сплавов для исследования заключалась в шлифование до ровной и без царапин поверхности торца, обезжиривание. Шлифование является важной частью подготовки образцов, так как в случае возникновения царапин процесс коррозии протекает неравномерно. Наличие царапин проверялось ручной лупой при 5 кратном увеличении. Круговую часть одного конца цилиндра изолировали на уровне 2,5-3см с целью защиты от взаимодействия с электролитом. Затем погружали в приготовленный раствор NaCl. Использовали хлорид натрия марки чистый для анализа. Концентрация хлорида натрия составляло 0,03, 0,3 и 3,0 %.

Исследования коррозии алюминиевых сплавов с магнием и РЗМ в токопроводящем электролите проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки 2 мВ/сек. с выходом на программатор ПР-8 и самописцу ЛКД-4. Термостатом МЛШ-8 поддерживали постоянную температуру раствора в ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный, а вспомогательного – платиновый.

Образцов подвергали поляризацию в положительном направлении от значения потенциала свободной коррозии до такого уровня при котором значение плотности тока коррозии достигла значение 2 А/м^2 . Затем поляризация проводилась в обратном направлении до достижения потенциала равная 0,80 В. Потенциал начала пассивации зафиксировалась при переходе к анодной поляризации путем повторной поляризации в положительную сторону.

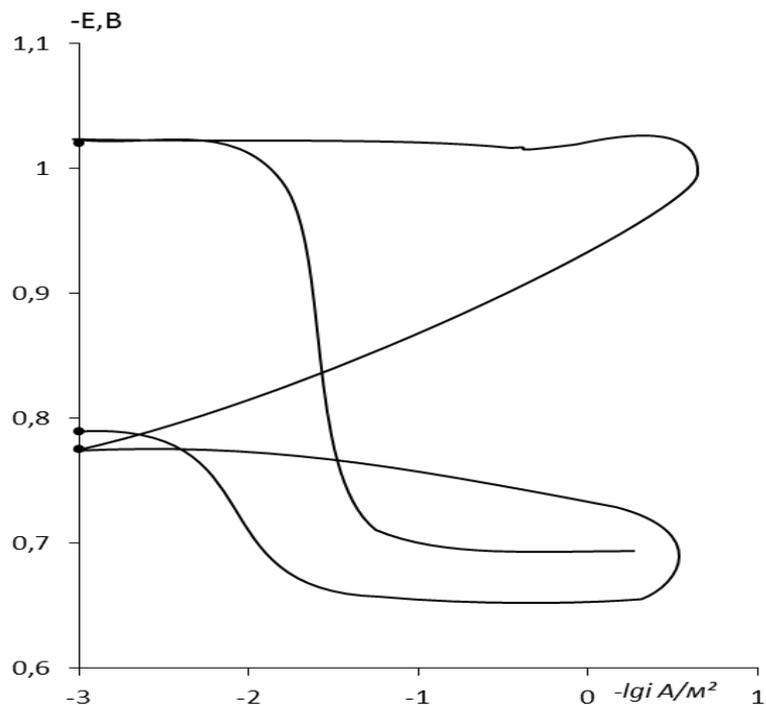


Рисунок 2.4-Полная поляризационная кривая сплава АМгЗ в среде 3%-ного электролита NaCl

Исследования проводились в нейтральной среде раствора NaCl различной концентрации согласно ГОСТу 9.017 – 74, с учётом влияния хлор-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-магниевого сплава, легированного РЗМ. Обработкой поляризационных кривых (рис. 2.4) определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($-E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор}$ и $I_{кор}$), а также потенциал репассивации ($E_{рп.}$), определяемый графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной $v_k = 0.12V$, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k,$$

где: $k = 0.335 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$ для алюминия.

2.2. Влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ.

Результаты исследования влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ в среде электролита NaCl представлены на рисунках 2.5-2.6 и в таблицах 2.3-2.8. Как видно из указанных таблиц и рисунков при всех концентрациях электролита наблюдается отклонение потенциала свободной коррозии в положительную область. Изменения этого показателя от концентрации скандия во всех трех составах раствора характеризуется также смещением в положительную область.

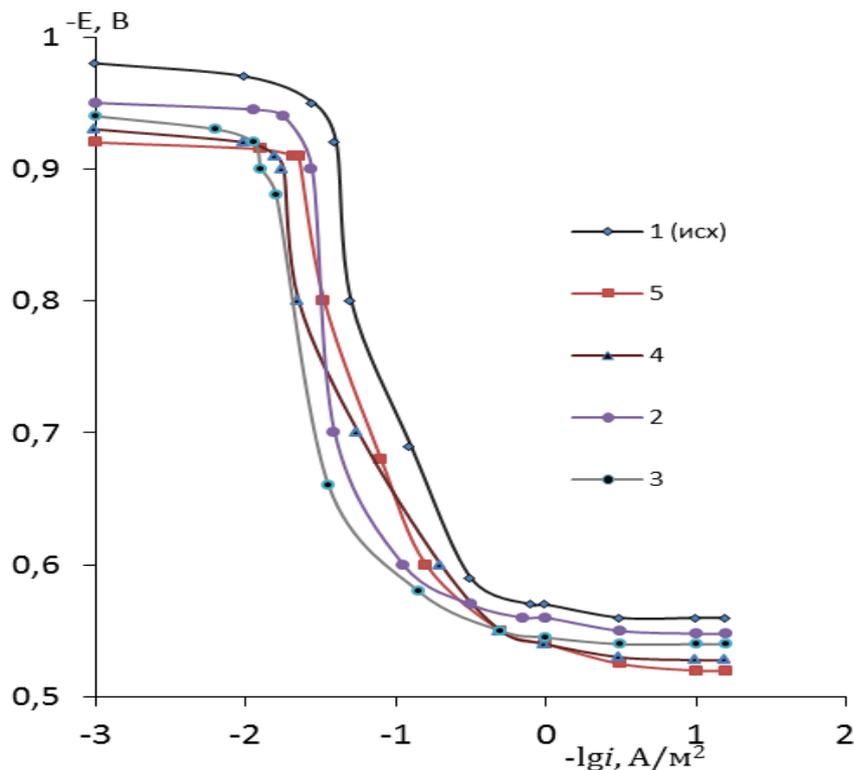


Рисунок 2.5- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМгЗ (1), содержащего скандий, мас.‰: 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3, 5-0.5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. в среде 3% NaCl.

Таблица 2.3- Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного скандием во времени, в среде электролита 3% NaCl

Время выдержки, мин	Содержание скандия, мас. %				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,950	0,942	0,928	0,916
0,15	0,970	0,935	0,930	0,916	0,904
0,2	0,956	0,920	0,916	0,904	0,896
0,3	0,944	0,910	0,907	0,896	0,886
0,4	0,932	0,905	0,898	0,885	0,875
0,5	0,918	0,894	0,887	0,874	0,867
0,6	0,905	0,885	0,870	0,866	0,850
2	0,893	0,845	0,840	0,838	0,836
3	0,876	0,825	0,820	0,818	0,816
4	0,858	0,808	0,804	0,802	0,800
5	0,842	0,797	0,790	0,788	0,785
10	0,828	0,790	0,783	0,778	0,774
20	0,814	0,785	0,777	0,767	0,762
30	0,798	0,780	0,770	0,760	0,755
40	0,789	0,775	0,768	0,758	0,752
50	0,787	0,770	0,767	0,758	0,751
60	0,786	0,770	0,766	0,758	0,750

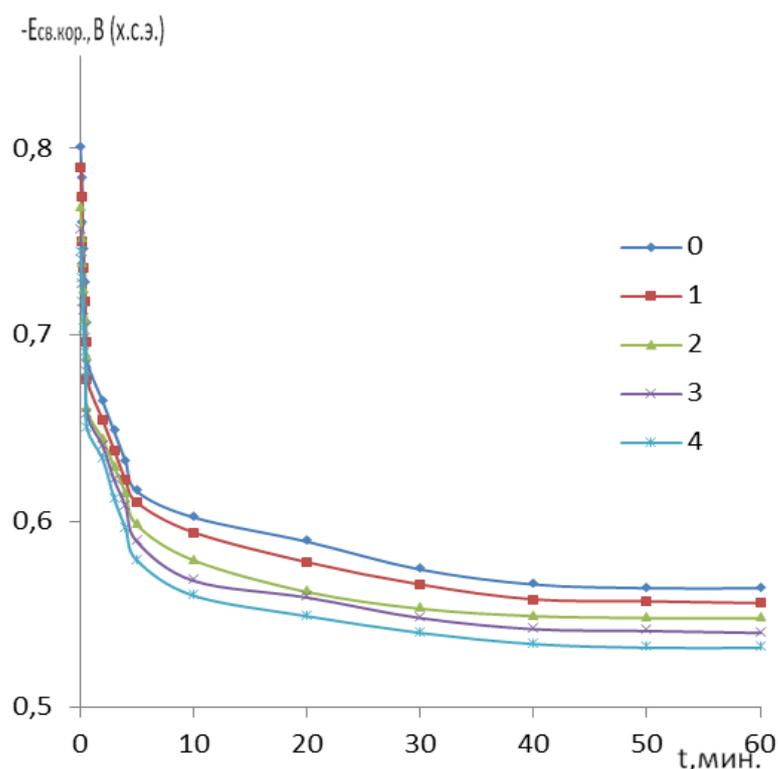


Рисунок 2.6 - Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего скандий от времени, мас.% : 1- 0.05, 2-0.1, 3-0.3, 4-0.5 в среде электролита 0.03%NaCl.

Таблица 2.4-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного скандием в среде электролита 3% NaCl

Содерж. Sc в сплаве, мас.%	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	К·10 ⁻³ г/м ² ·час
	В					
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0,05	0,770	0,980	0,612	0,760	0,070	23,45
0,1	0,766	0,976	0,600	0,748	0,067	22,44
0,3	0,758	0,970	0,592	0,740	0,063	21,10
0,5	0,750	0,964	0,584	0,740	0,060	20,10

Результаты коррозионно-электрохимических исследований свидетельствуют, что добавки скандия до 0,5 мас.% к исходному сплаву АМгЗ сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость исходного сплава. Потенциал репассивации ($-E_{\text{реп.}}$) сплава АМгЗ, легированного скандием, 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.

Если у исходного сплава значение плотности тока коррозии в 0,03%-ном растворе составляет 0.036 А/м^2 , то в 3%-ном растворе увеличивается до 0.072 А/м^2 . Этот показатель для сплава с 0.5 мас.% скандием при указанных концентрациях раствора увеличивается от 0.027 А/м^2 до 0.060 А/м^2 . Эти данные свидетельствуют, что независимо от состава сплавов с ростом концентрации хлорида натрия в растворе, то есть с увеличением доли ионов хлора на 10 и 100 раз, наблюдается повышение скорости коррозии сплавов на 40-50% (таблиц 2.4-2.6) [98,99].

Величины потенциала свободной коррозии сплавов в среде 0,3% раствора хлорида натрия являются наиболее положительными, по сравнению с теми же в среде 3,0%-ного раствора. В зависимости от состава сплавов интервал изменения стационарного потенциала незначительно сужается.

Резкое изменение потенциала, т.е. активное растворения наблюдается в первых 10 минутах. Затем происходит торможение, что связано с образованием продуктов реакции.

Таблица 2.5- Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кorr., В) сплава АМгЗ, легированного скандием во времени, в среде электролита 0.3%-ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание Sc, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,900	0,890	0,882	0,870
0,15	0,890	0,880	0,870	0,864	0,852
0,2	0,875	0,865	0,855	0,850	0,840
0,3	0,857	0,847	0,838	0,834	0,826
0,4	0,838	0,830	0,820	0,815	0,810
0,5	0,820	0,812	0,804	0,798	0,791
0,6	0,804	0,796	0,788	0,779	0,770
2	0,780	0,770	0,766	0,757	0,752
3	0,766	0,756	0,747	0,740	0,737
4	0,750	0,740	0,730	0,723	0,717
5	0,736	0,729	0,717	0,708	0,700
10	0,714	0,714	0,698	0,690	0,686
20	0,702	0,700	0,680	0,674	0,668
30	0,682	0,680	0,667	0,656	0,652
40	0,670	0,669	0,654	0,648	0,644
50	0,670	0,667	0,654	0,647	0,640
60	0,670	0,666	0,654	0,646	0,640

Таблица 2.6-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного скандием во времени, в 0.03%-ном растворе NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание скандия, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,790	0,768	0,756	0,744
0,15	0,784	0,774	0,752	0,740	0,730
0,2	0,760	0,750	0,738	0,727	0,717
0,3	0,746	0,736	0,724	0,713	0,703
0,4	0,728	0,718	0,708	0,698	0,690
0,5	0,706	0,696	0,688	0,680	0,676
0,6	0,686	0,676	0,660	0,657	0,650
2	0,664	0,654	0,644	0,640	0,633
3	0,648	0,638	0,629	0,622	0,612
4	0,632	0,622	0,615	0,608	0,596
5	0,616	0,610	0,598	0,589	0,579
10	0,602	0,594	0,579	0,568	0,560
20	0,589	0,578	0,562	0,559	0,549
30	0,574	0,566	0,553	0,548	0,540
40	0,566	0,558	0,549	0,542	0,534
50	0,564	0,557	0,548	0,541	0,532
60	0,564	0,556	0,548	0,540	0,532

Таблица 2.7-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного скандием в среде электролита 0.3% NaCl.

Содерж. Sc в сплаве, мас.%	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	K · 10 ⁻³ г/м ² ·час
	В					
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,666	0,976	0,575	0,720	0,053	17,75
0.1	0,654	0,962	0,566	0,712	0,050	16,75
0.3	0,646	0,954	0,552	0,700	0,047	15,74
0.5	0,640	0,944	0,540	0,686	0,044	14,74

Таблица 2.8-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного скандием в среде электролита 0.03% NaCl.

Содерж. Sc в сплаве, мас.%	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	K · 10 ⁻³ г/м ² ·час
	В					
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,556	0,950	0,548	0,654	0,035	11,72
0.1	0,548	0,940	0,540	0,644	0,032	10,72
0.3	0,540	0,932	0,528	0,636	0,030	10,05
0.5	0,532	0,920	0,520	0,630	0,027	9,045

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно заключить, что эффект легирования сплава АМгЗ скандием в пределах

исследованных концентрации достигнуто, что позволяет считать данные составы устойчивым к коррозии по отношению к исходному сплаву. Образованные труднорастворимые продукты коррозии уплотняют защитный слой, тем самым тормозят общий процесс. Естественно, что скорость коррозии сплавов в менее концентрированном растворе ниже.

2.3. Влияние иттрия на электрохимическую коррозию сплава

АМгЗ

Алюминиевые сплавы с иттрием характеризуются мелкозернистой структурой и повышенной коррозионной стойкостью. Соединения алюминия с иттрием служат защитным покрытием жаропрочных сплавов.

Исследованные составы содержали от 0,05 до 0,5 мас.% иттрия. Состав и результаты изучения коррозионных свойств легированного иттрием сплав АМгЗ в среде жидкого электролита NaCl различной концентрации представлены в таблицах 2.9-2.12 [100].

Иттрий, являясь аналогом скандия, имеет схожее электронное строение и поэтому его влияние на стационарный потенциал сплава АМгЗ аналогично скандию. В сплавах содержащих более 0,3% иттрия наблюдается уменьшение стационарного потенциала в данной среде исследования. Так, например если стационарный потенциал легированного 0,1мас.% иттрием сплава АМгЗ равно -0,749В, то величина этого показателя для сплава содержащего 0,5мас.% иттрия составляет -0,775В. Такое поведение сплавов характерно при всех концентрациях хлорида натрия. Изменение потенциала от времени для всех сплавов независимо от состава характеризуется увеличением (табл.2.9-2.11). Более подробную характеристику поведение сплавов в данных условиях может дать изучения при наложении тока в раствор электролита.

Таблица 2.9-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного иттрием во времени, в среде электролита 3,0% NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание Y, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,952	0,932	0,926	0,962
0,15	0,97	0,938	0,919	0,908	0,952
0,2	0,956	0,921	0,902	0,894	0,943
0,3	0,944	0,921	0,887	0,878	0,938
0,4	0,932	0,912	0,881	0,865	0,924
0,5	0,918	0,899	0,869	0,853	0,913
0,6	0,905	0,881	0,852	0,844	0,901
2	0,893	0,875	0,839	0,833	0,887
3	0,876	0,863	0,842	0,824	0,871
4	0,858	0,845	0,836	0,812	0,851
5	0,842	0,831	0,821	0,804	0,84
10	0,828	0,819	0,798	0,778	0,825
20	0,814	0,794	0,778	0,753	0,807
30	0,798	0,772	0,756	0,74	0,791
40	0,789	0,762	0,752	0,73	0,777
50	0,787	0,761	0,749	0,73	0,775
60	0,786	0,761	0,749	0,73	0,775

Видно, что в более концентрированном растворе хлорида натрия (табл.2.9) стационарный потенциал во времени сдвигается в область положительных значений. В сплавах богатых иттрием в рамках исследованных составов потенциал уменьшается.

Таблица 2.10-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного иттрием во времени, в среде электролита 0,3% NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание иттрия, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,91	0,88	0,871	0,856	0,879
0,15	0,89	0,876	0,863	0,841	0,865
0,2	0,875	0,861	0,852	0,834	0,854
0,3	0,857	0,851	0,846	0,827	0,848
0,4	0,838	0,829	0,826	0,816	0,837
0,5	0,82	0,813	0,811	0,791	0,827
0,6	0,804	0,791	0,788	0,775	0,817
2	0,78	0,776	0,766	0,76	0,765
3	0,766	0,753	0,753	0,731	0,753
4	0,75	0,746	0,735	0,712	0,736
5	0,736	0,731	0,721	0,693	0,723
10	0,714	0,709	0,7	0,664	0,706
20	0,702	0,693	0,68	0,652	0,689
30	0,682	0,668	0,654	0,645	0,671
40	0,67	0,658	0,649	0,638	0,665
50	0,67	0,656	0,648	0,636	0,665
60	0,67	0,656	0,648	0,636	0,665

Потенциалы питтингообразования ($E_{п.о}$) репассивации ($E_{реп.}$) во всех случаях смещаются в область положительных значений. Значение плотности тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов системы Al-Mg-Y с ростом концентраций ионов хлора увеличивается.

Данная зависимость характерна для всех сплавов, не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств компонентов составляющих сплав. Что касается концентрации иттрия то видно что, в присутствия ионов хлора добавки иттрия в количестве 0,1-0,3 мас.% уменьшают скорость электрохимической коррозии алюминиево-магниевого сплава АМгЗ (табл. 2.12).

Таблица 2.11-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного иттрием во времени, в среде электролита 0,03% NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание иттрия, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,8	0,792	0,781	0,76	0,82
0,15	0,784	0,776	0,761	0,751	0,812
0,2	0,76	0,757	0,752	0,742	0,802
0,3	0,746	0,741	0,732	0,716	0,756
0,4	0,728	0,719	0,708	0,698	0,742
0,5	0,706	0,697	0,687	0,679	0,728
0,6	0,686	0,679	0,672	0,661	0,703
2	0,664	0,659	0,645	0,638	0,688
3	0,648	0,635	0,628	0,618	0,676
4	0,632	0,617	0,603	0,594	0,654
5	0,616	0,605	0,591	0,581	0,642
10	0,602	0,591	0,578	0,562	0,608
20	0,589	0,574	0,553	0,543	0,596
30	0,574	0,561	0,549	0,537	0,587
40	0,566	0,558	0,543	0,53	0,574
50	0,564	0,553	0,541	0,528	0,574
60	0,564	0,553	0,541	0,528	0,574

Таблица 2.12- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ+ Y в среде электролита NaCl

Содержание Y в сплаве, мас. %	-E _{св.корр}	-E _{корр}	-E _{п.о}	-E _{реп}	I _{корр.}	K·10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
3% NaCl						
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0,05	0,761	0,978	0.762	0.810	0.069	23,1
0,1	0,749	0,962	0.772	0.834	0.068	22.7
0,3	0.73	0.951	0.600	0.760	0.066	22.1
0,5	0.775	0.942	0.680	0.780	0.067	22.4
0.3% NaCl						
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0,05	0.656	0.800	0.456	0.708	0.051	17,08
0,1	0.648	0.966	0.530	0.740	0.047	15,74
0,3	0.636	1.144	0.660	0.592	0.045	15,07
0,5	0.665	1.080	0.600	0.642	0.046	15,41
0.03% NaCl						
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0,05	0.533	1.176	0.576	0.740	0.034	11,39
0,1	0.541	1.030	0.450	0.648	0.033	11,05
0,3	0.528	0.994	0.436	0.650	0.031	10,38
0,5	0.574	0.980	0.477	0.634	0.03	10,15

Положительное действие иттрия на коррозионные свойства сплава АМгЗ объясняется изменением фазовых составляющих сплавов, электродным потенциалом компонентов сплава, влиянием величины зерна

кристаллов и уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления.

2.4. Влияние лантана на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Лантан относится к элементам составляющих группу лантаноидов, так как у них схожие электронное строение, что и определяет их физико-химические свойства. Но у них и много отличие. Поэтому они ведут себя в различных условиях по-разному, из-за влияния внешних факторов.

Состав исследованных сплавов аналогично составу сплавов предыдущих систем. Концентрация хлорида натрия в растворе варьировалась в интервале от 0,03 до 3%. Результаты представлены на рисунках 2.7-2.9 и в таблицах 2.13-2.18.

Добавки лантана к сплаву АМгЗ сдвигает потенциалы коррозии и питтингообразования в положительную сторону. В результате значения плотности тока коррозии уменьшается, что сопровождается снижением скорости коррозии в среде электролита раствора хлорида натрия.

Таблица 2.13- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 3%- ного NaCl.

Содерж. La в сплаве, мас. %	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	K · 10 ⁻³ г/м ² ·час
	В					
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0,05	0,695	0,976	0,614	0,736	0,071	23,78
0,1	0,688	0,970	0,600	0,730	0,069	23,11
0,3	0,680	0,968	0,590	0,724	0,066	22,11
0,5	0,676	0,960	0,578	0,724	0,062	20,77

Таблица 2.14-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного лантаном во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания La, мас. %.				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,900	0,890	0,878	0,870
0,15	0,970	0,880	0,870	0,862	0,856
0,2	0,956	0,868	0,858	0,850	0,840
0,3	0,944	0,850	0,841	0,836	0,830
0,4	0,932	0,836	0,827	0,818	0,815
0,5	0,918	0,820	0,812	0,804	0,800
0,6	0,905	0,806	0,800	0,790	0,784
2	0,893	0,788	0,782	0,776	0,770
3	0,876	0,770	0,764	0,756	0,752
4	0,858	0,756	0,748	0,740	0,735
5	0,842	0,740	0,732	0,726	0,720
10	0,828	0,726	0,718	0,710	0,706
20	0,814	0,712	0,707	0,700	0,694
30	0,798	0,702	0,696	0,690	0,682
40	0,789	0,700	0,690	0,682	0,678
50	0,787	0,695	0,689	0,680	0,677
60	0,786	0,695	0,688	0,680	0,676

Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ содержащего различное количество лантана при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 3% NaCl приведены на рисунке 2.7.

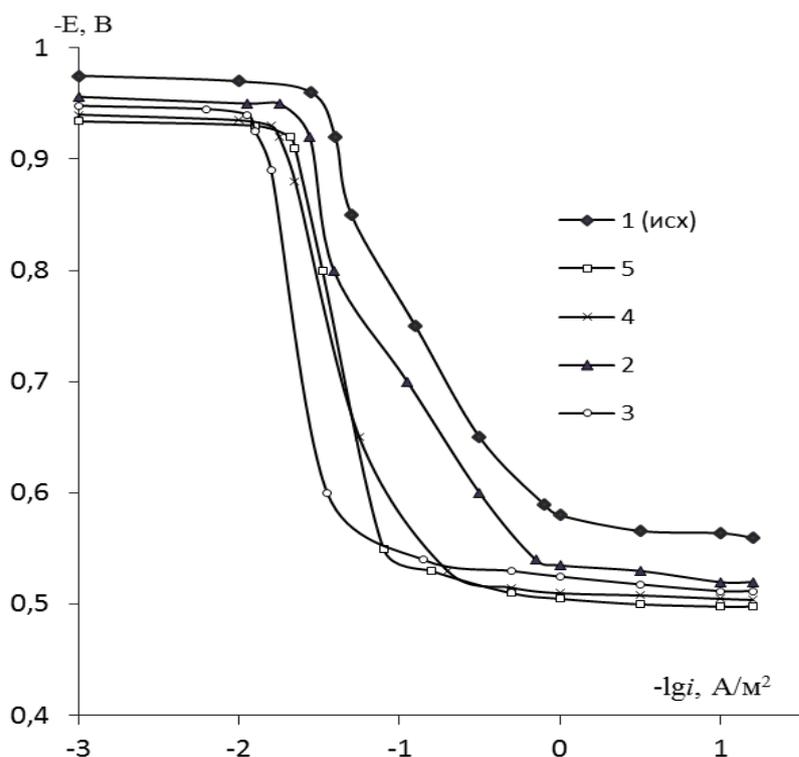


Рисунок 2.7- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМг3 содержащего лантана, мас. %: 1-0,0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 3% NaCl.

Как видно, легированные сплавы по сравнению с основным сплавом имеют меньшую скорость растворимости, о чем свидетельствуют постоянство величины плотности тока коррозии в определенный период. При этих условиях образуется защитный слой, который в зависимости от собственной устойчивости и стабильности или других факторов, например внутренних напряжений в определенный момент пробивается и идет дальнейшее растворение сплава. Величина потенциала нелегированного сплава значительно отрицательно по сравнению с сплавами содержащими 0.3-0.5мас.% лантана. В сплавах указанных составов доля фаз с участием лантана больше. Обычно низколегированные сплавы более стойкие к коррозии. Однако, надо отметить что концентрация не является единственным фактором определяющим кинетику процесса.

Таблица 2.15-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) сплава АМгЗ, легированного лантаном во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания La, мас. %				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,810	0,780	0,770	0,762
0,15	0,890	0,790	0,762	0,752	0,746
0,2	0,875	0,776	0,750	0,737	0,730
0,3	0,857	0,758	0,738	0,720	0,714
0,4	0,838	0,740	0,724	0,707	0,700
0,5	0,820	0,726	0,710	0,690	0,686
0,6	0,804	0,710	0,696	0,674	0,670
2	0,780	0,694	0,680	0,658	0,654
3	0,766	0,676	0,664	0,642	0,638
4	0,750	0,658	0,650	0,627	0,620
5	0,736	0,640	0,637	0,617	0,606
10	0,714	0,628	0,624	0,607	0,594
20	0,702	0,614	0,612	0,596	0,580
30	0,682	0,604	0,600	0,587	0,578
40	0,670	0,596	0,593	0,580	0,576
50	0,670	0,595	0,591	0,580	0,575
60	0,670	0,594	0,590	0,580	0,574

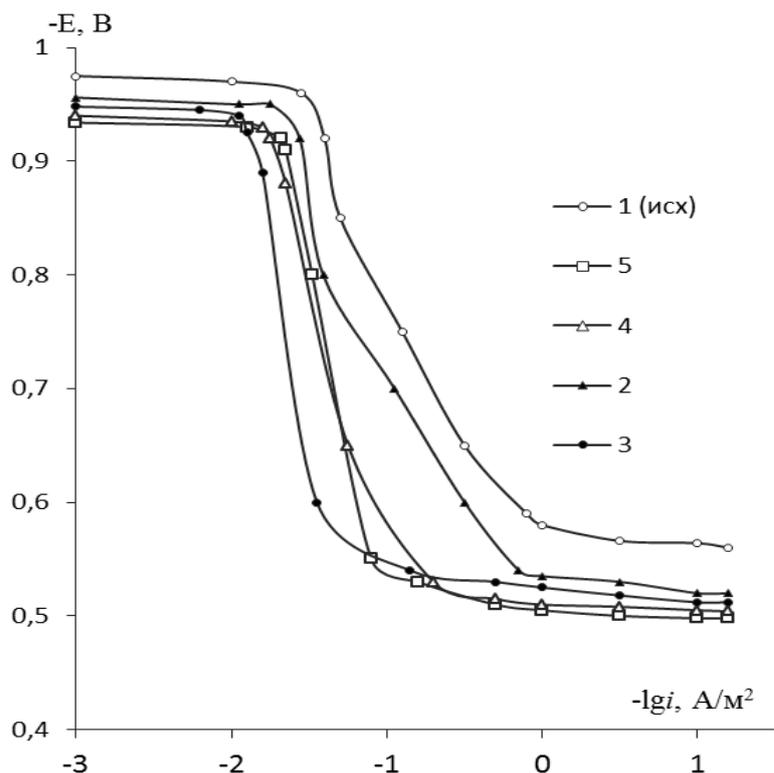


Рисунок 2.8- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМгЗ (1), содержащего лантана, мас. %: 2-0.05; 3-0.1; 4-0.3; 5-0.5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 0,3% NaCl.

Таблица 2.16-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 0,3%- ного NaCl.

Содер-ние La в сплаве, мас.%. -	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	К · 10 ⁻³ г/м ² · час
	В					
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,594	0,974	0,624	0,690	0,055	18,42
0.1	0,590	0,972	0,618	0,678	0,052	17,42
0.3	0,580	0,963	0,610	0,670	0,049	16,41
0.5	0,574	0,956	0,606	0,666	0,046	15,41

Таблица 2.17-Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) сплава АМгЗ, содержащего лантаном во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки. мин	Содержания лантана, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,720	0,710	0,700	0,680
0,15	0,784	0,704	0,696	0,686	0,660
0,2	0,760	0,692	0,680	0,674	0,640
0,3	0,746	0,677	0,666	0,660	0,620
0,4	0,728	0,660	0,650	0,645	0,610
0,5	0,706	0,646	0,634	0,630	0,597
0,6	0,686	0,630	0,618	0,614	0,580
2	0,664	0,612	0,600	0,596	0,566
3	0,648	0,597	0,582	0,577	0,550
4	0,632	0,570	0,566	0,560	0,538
5	0,616	0,556	0,548	0,544	0,524
10	0,602	0,537	0,530	0,527	0,510
20	0,589	0,516	0,514	0,510	0,496
30	0,574	0,508	0,504	0,498	0,486
40	0,566	0,502	0,496	0,490	0,482
50	0,564	0,500	0,495	0,490	0,481
60	0,564	0,500	0,494	0,490	0,480

Таблица 2.18- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 0,03%- ного NaCl.

Содер-ние La в сплаве, мас. %.	Электрохимические параметры				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} А/м ²	K · 10 ⁻³ г/м ² ·час
	В					
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,500	0,970	0,510	0,600	0,033	11,05
0.1	0,494	0,966	0,500	0,568	0,031	10,38
0.3	0,490	0,960	0,492	0,562	0,028	9,380
0.5	0,480	0,950	0,484	0,556	0,025	8,375

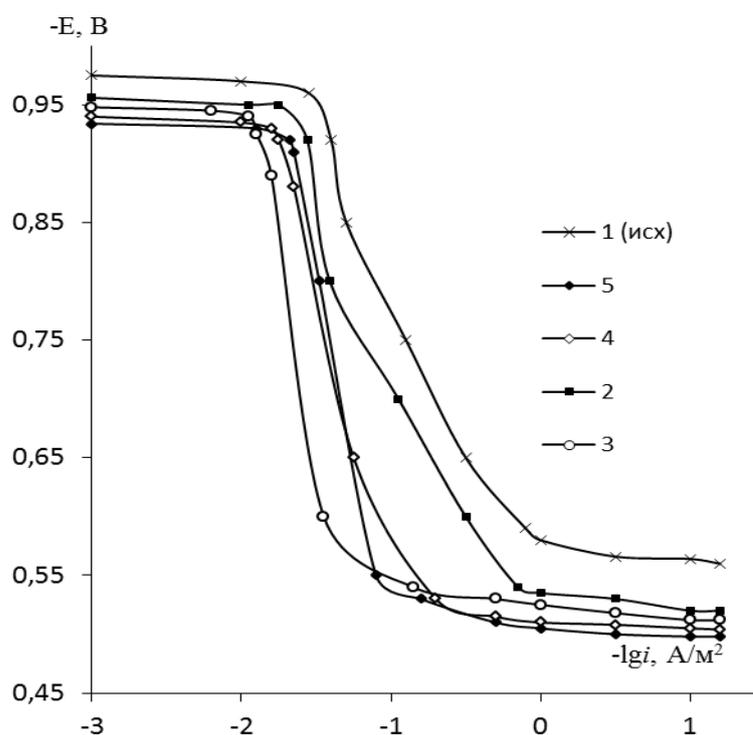


Рисунок 2.9 - Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМгЗ (1), содержащего лантана, мас. %: 1-0,0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 0,03% NaCl.

Из характера кривых рисунков 2.7-2.9 наблюдается почти линейная зависимость изменения потенциала от логарифма плотности тока в области анодного растворения сплава. При дальнейшем смещении потенциала в область положительных значений не наблюдается существенное изменение тока для сплавов содержащих 0,1-0,3 лантана. Дальнейшее увеличение плотности тока на потенциодинамических кривых свидетельствует о повторном растворении сплава, т.е. о пробое защитного слоя. Отсутствие область пассивности выводит на мысль, что процесс протекает в основном с катодным контролем. Установленный механизм подтверждается и авторами [101]. Стационарный потенциал сплавов (табл.2.13, 2.15, 2.17), без наложения внешнего тока во времени и с ростом концентрации лантана в сплаве увеличиваются.

В целом легирование лантаном сплав АМгЗ приводит к уменьшению скорости электрохимической коррозии в среде исследованных концентраций раствора хлорида (табл. 2.14, 2.16, 2.18). Скорость коррозии сплавов в более концентрированном растворе значительно больше. Если скорость коррозии сплава содержащего 0,05% лантана в среде 0,03% раствора составляет 11,05 г/м²·час то скорость коррозии данного сплава в среде 3% раствора увеличивается до 23,78 г/м²·час. Увеличение концентрации лантана приводит к незначительному снижению скорости коррозии.

2.5. Исследование влияние церия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Церий относится к группе РЗМ. Его применяют в качестве лигатур, модифицирующего материала, раскислителя, а также как добавка для повышения коррозионной стойкости. Модифицирующее действия заключается в измельчение зерно сплава основы. Поэтому представляло определенный научный интерес изучение влияние церия на коррозию

сплава АМгЗ. Результаты приведены в таблицах 2.19-2.24 и на рисунках 2.10-2.12.

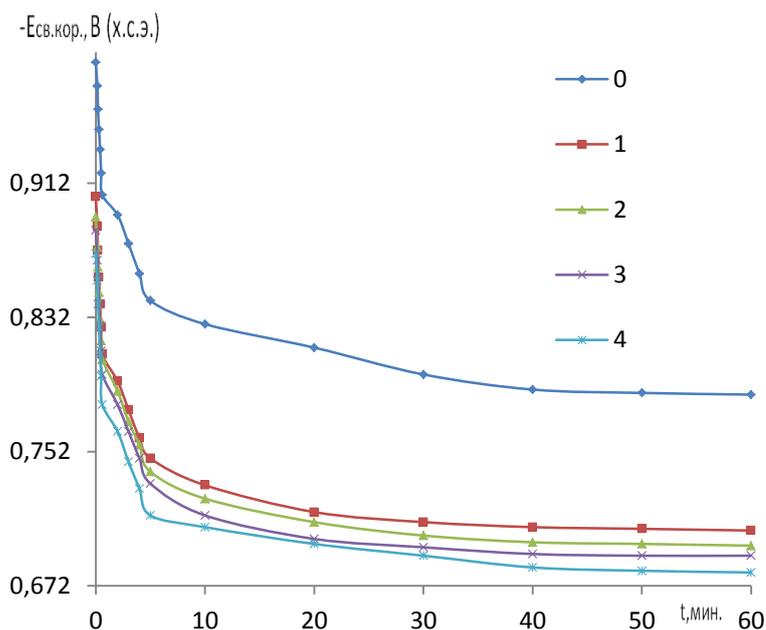


Рисунок 2.10-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего церия от времени, мас. %: 1- 0,05; 2-0,1; 3-0,3; 4-0,5 в 3,0%-ном растворе NaCl.

Таблица 2.19-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного церием в среде 3%- ного NaCl.

Содержание Ce в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-Е _{св.к.}	-Е _{корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{рп.}	i _{корр.}	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² · час
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,705	0,972	0,696	0,750	0,068	22,78
0.1	0,696	0,966	0,690	0,750	0,065	21,77
0.3	0,690	0,954	0,678	0,742	0,062	20,77
0.5	0,680	0,945	0,670	0,736	0,059	19,76

Таблица 2.20-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl [102]

Время выдержки, мин.	Содержания Се, мас.%.				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,904	0,892	0,884	0,870
0,15	0,970	0,886	0,874	0,866	0,854
0,2	0,956	0,872	0,862	0,856	0,840
0,3	0,944	0,856	0,847	0,840	0,826
0,4	0,932	0,840	0,831	0,827	0,810
0,5	0,918	0,826	0,818	0,812	0,797
0,6	0,905	0,810	0,807	0,798	0,780
2	0,893	0,794	0,788	0,780	0,764
3	0,876	0,777	0,770	0,764	0,746
4	0,858	0,760	0,756	0,748	0,730
5	0,842	0,748	0,740	0,733	0,714
10	0,828	0,732	0,724	0,714	0,707
20	0,814	0,716	0,710	0,700	0,697
30	0,798	0,710	0,702	0,695	0,690
40	0,789	0,707	0,698	0,691	0,683
50	0,787	0,706	0,697	0,690	0,681
60	0,786	0,705	0,696	0,690	0,680

Таблица 2.21-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl [102].

Время выдержки, мин.	Содержание Се, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,810	0,798	0,788	0,780
0,15	0,890	0,794	0,780	0,770	0,762
0,2	0,875	0,787	0,768	0,758	0,750
0,3	0,857	0,774	0,754	0,746	0,736
0,4	0,838	0,760	0,740	0,730	0,720
0,5	0,820	0,748	0,726	0,716	0,706
0,6	0,804	0,734	0,711	0,698	0,690
2	0,780	0,722	0,698	0,680	0,673
3	0,766	0,707	0,687	0,667	0,658
4	0,750	0,690	0,676	0,650	0,646
5	0,736	0,674	0,664	0,638	0,630
10	0,714	0,658	0,650	0,624	0,621
20	0,702	0,644	0,637	0,618	0,612
30	0,682	0,632	0,624	0,614	0,605
40	0,670	0,625	0,620	0,610	0,602
50	0,670	0,625	0,619	0,610	0,601
60	0,670	0,625	0,618	0,610	0,600

Таблица 2.22-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного церием в среде 0,3%- ного NaCl.

Содер-ние Се в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор,}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,625	0,964	0,550	0,710	0,054	18,09
0.1	0,618	0,958	0,542	0,700	0,051	17,08
0.3	0,610	0,950	0,536	0,700	0,048	16,08
0.5	0,600	0,942	0,530	0,688	0,045	15,07

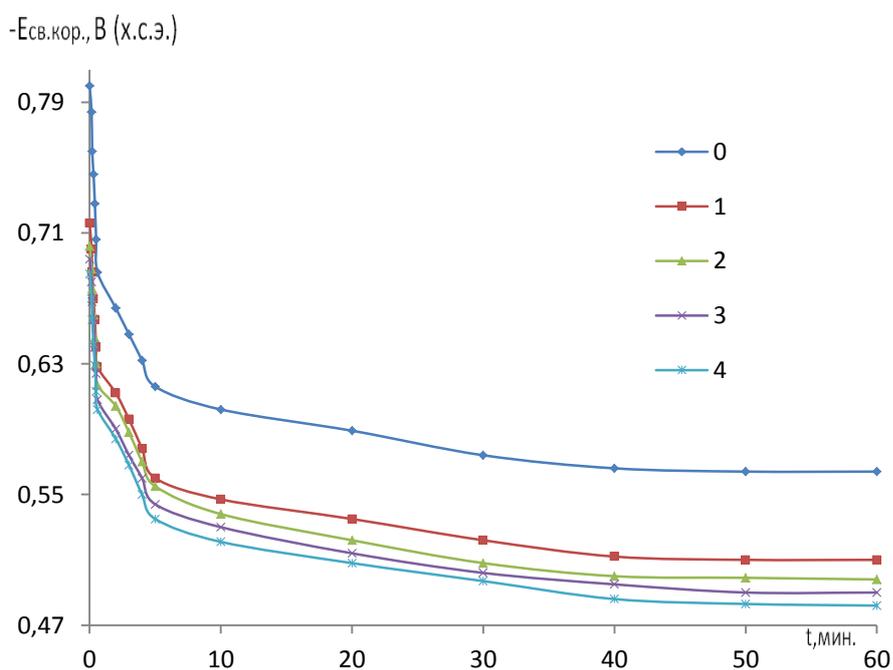


Рисунок 2.11-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего церия от времени, мас. %: 1- 0,05; 2-0,1; 3- 0,3; 4-0,5 в 0.03 %-ном растворе NaCl.

Таблица 2.23-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Се, мас. %				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,716	0,702	0,694	0,685
0,15	0,784	0,700	0,688	0,680	0,670
0,2	0,760	0,686	0,676	0,668	0,657
0,3	0,746	0,670	0,660	0,657	0,642
0,4	0,728	0,657	0,646	0,640	0,629
0,5	0,706	0,640	0,630	0,624	0,613
0,6	0,686	0,628	0,617	0,608	0,602
2	0,664	0,612	0,604	0,590	0,584
3	0,648	0,596	0,588	0,574	0,568
4	0,632	0,578	0,570	0,560	0,550
5	0,616	0,560	0,555	0,544	0,535
10	0,602	0,547	0,538	0,530	0,521
20	0,589	0,535	0,522	0,514	0,508
30	0,574	0,522	0,508	0,502	0,497
40	0,566	0,512	0,500	0,495	0,486
50	0,564	0,510	0,499	0,490	0,483
60	0,564	0,510	0,498	0,490	0,482

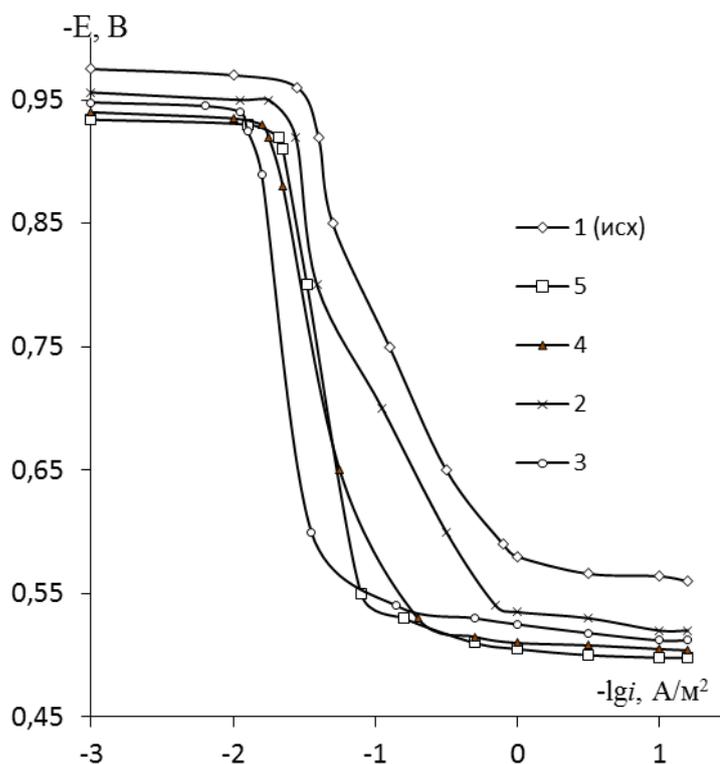


Рисунок 2.12 - Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМг3(1), содержащего церия, мас. %: 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 0,03% NaCl.

Таблица 2.24-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМг3, легированного церием в среде 0,03%- ного NaCl.

Содержание Се в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр} А/м ²	К · 10 ⁻³ г/м ² · час
	В					
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,510	0,956	0,520	0,610	0,034	11,39
0.1	0,498	0,948	0,512	0,596	0,030	10,05
0.3	0,490	0,940	0,504	0,590	0,029	9,71
0.5	0,482	0,934	0,498	0,590	0,026	8,71

Результаты показали, что коррозионные свойства сплава АМгЗ, легированного церием зависит от концентрации водного раствора хлорида натрия. Уменьшение содержание ионов хлора в растворе значительно повышают сопротивления коррозию. При всех концентрациях водного раствора хлорида натрия, как без токовый, так и с наложением внешнего тока потенциал коррозии во времени смещаются в положительную область. К 35-40 минутам потенциал свободной коррозии сплавов приобретают почти постоянное значение. Влияние концентрации церия на свободный потенциал коррозии характеризуется резким увеличением в начальном периоде и при малых (0,05) концентрациях церия. Плотность тока коррозии как основной показатель процесса для всех сплавов независимо от концентрации водного раствора уменьшается, что сопровождается понижением скорости коррозии. Механизм воздействия церия аналогично лантану [103].

2.6. Исследование влияние празеодима на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Празеодим, как и другие РЗМ является химически активным элементом. Способен как при высокой, так и при низкой температуре поглощать водород. Теоретически празеодим в силу своей активности способен повысить устойчивость основного сплава к коррозии образованием нерастворимых гидроксидов или оксидов и – с алюминием тугоплавких фаз, концентрация которого зависит от количества празеодима в сплаве.

Результаты исследования коррозии сплава АМгЗ с добавками празеодима в среде водного раствора хлорида натрия различной концентрации представлены на рисунках 2.12-2.16 и в таблицах 2.25-2.30. Состав исследованных сплавов указаны в таблицах.

Таблица 2.25-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Pr, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,908	0,898	0,888	0,880
0,15	0,970	0,890	0,880	0,870	0,862
0,2	0,956	0,874	0,868	0,858	0,846
0,3	0,944	0,860	0,852	0,842	0,830
0,4	0,932	0,848	0,838	0,830	0,818
0,5	0,918	0,832	0,822	0,817	0,806
0,6	0,905	0,818	0,810	0,804	0,788
2	0,893	0,804	0,796	0,786	0,772
3	0,876	0,788	0,780	0,770	0,757
4	0,858	0,772	0,764	0,756	0,742
5	0,842	0,758	0,750	0,740	0,727
10	0,828	0,740	0,736	0,726	0,712
20	0,814	0,730	0,722	0,712	0,700
30	0,798	0,722	0,715	0,706	0,697
40	0,789	0,719	0,714	0,700	0,694
50	0,787	0,718	0,713	0,700	0,693
60	0,786	0,718	0,712	0,700	0,692

Результаты, приведенные в таблице 2.25, свидетельствуют об увеличении потенциала свободной коррозии по мере роста концентрации празеодима в сплаве. Изменение этого потенциала во времени характеризуется смещением в положительную сторону.

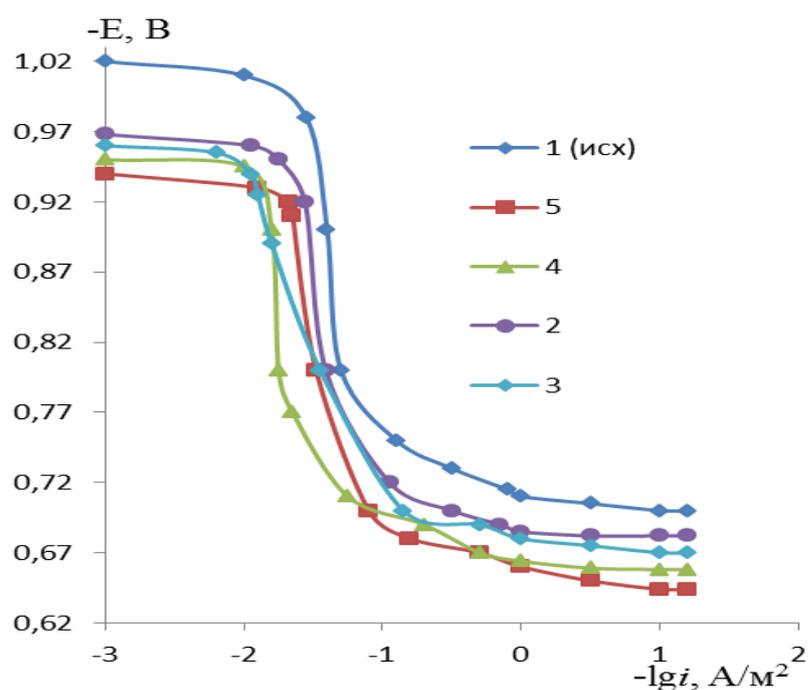


Рисунок 2.12- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМгЗ (1), содержащего празеодима, мас. %: 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 3,0% NaCl.

Таблица 2.26- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного празеодимом в среде 3%- ного NaCl.

Содер-ние Pr в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр}	K · 10 ⁻³
	В				A/m ²	г/м ² ·час
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,718	0,968	0,682	0,765	0,067	22,44
0.1	0,712	0,960	0,670	0,760	0,064	21,44
0.3	0,700	0,950	0,658	0,754	0,060	20,10
0.5	0,692	0,940	0,644	0,750	0,058	19,43

Таблица 2.27-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Pr, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,784	0,776	0,768	0,760
0,15	0,890	0,770	0,760	0,750	0,746
0,2	0,875	0,758	0,748	0,739	0,735
0,3	0,857	0,746	0,736	0,727	0,720
0,4	0,838	0,730	0,722	0,716	0,706
0,5	0,820	0,714	0,707	0,702	0,692
0,6	0,804	0,700	0,692	0,688	0,680
2	0,780	0,682	0,676	0,670	0,664
3	0,766	0,666	0,660	0,657	0,650
4	0,750	0,648	0,644	0,640	0,637
5	0,736	0,634	0,629	0,627	0,622
10	0,714	0,624	0,620	0,617	0,610
20	0,702	0,618	0,614	0,610	0,602
30	0,682	0,616	0,610	0,604	0,593
40	0,670	0,614	0,607	0,599	0,592
50	0,670	0,613	0,605	0,598	0,591
60	0,670	0,612	0,605	0,598	0,590

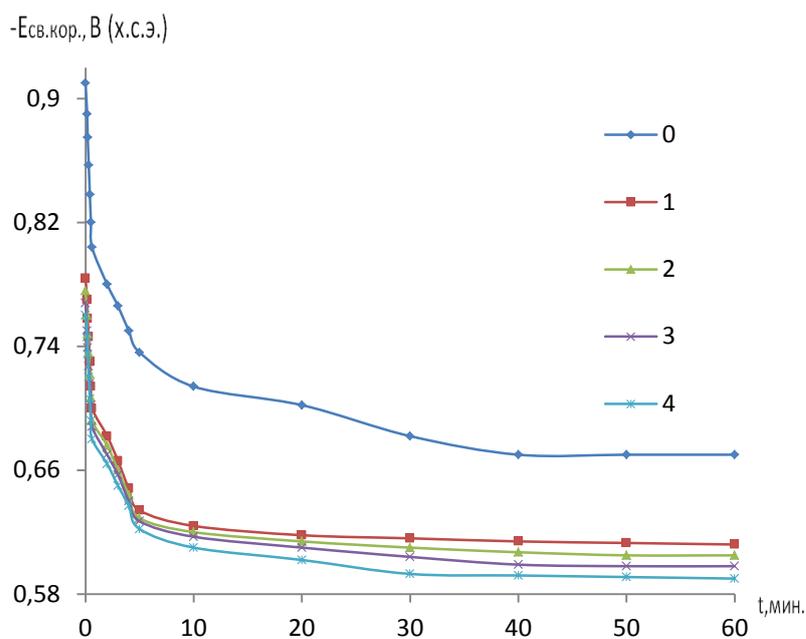


Рисунок 2.13-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего празеодима от времени, мас. %: 1- 0.05, 2-0.1, 3-0.3, 4-0.5 в 0.3%-ном растворе NaCl

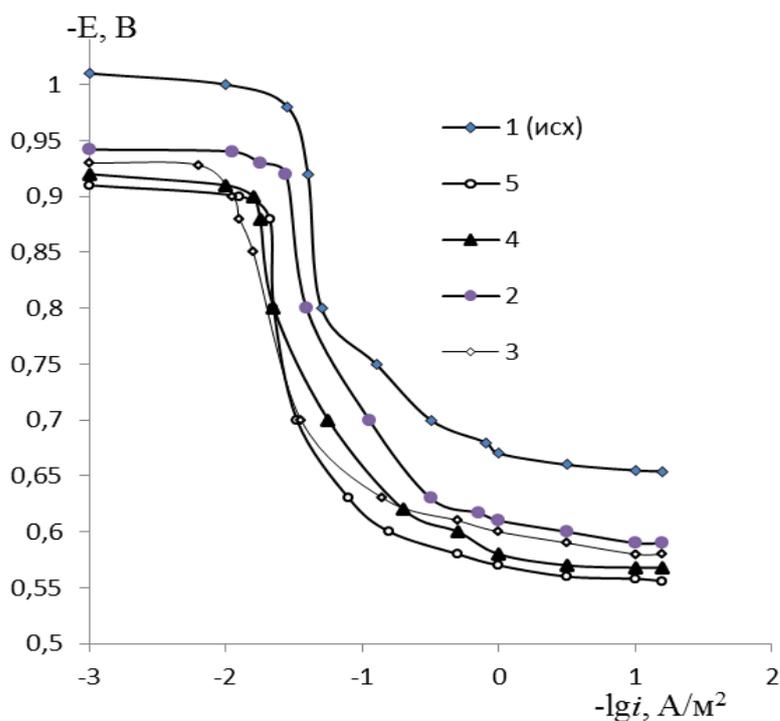


Рисунок 2.14- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМгЗ содержащего празеодима, мас. %: 1-0.0, 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3 и 5-0.5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 0,3% NaCl.

Таблица 2.28-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМГЗ, легированного празеодимом в среде 0,3%- ного NaCl.

Содержание Pr в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,612	0,942	0,590	0,715	0,052	17,42
0.1	0,605	0,930	0,580	0,710	0,049	16,41
0.3	0,598	0,922	0,568	0,705	0,046	15,41
0.5	0,590	0,910	0,556	0,705	0,042	14,07

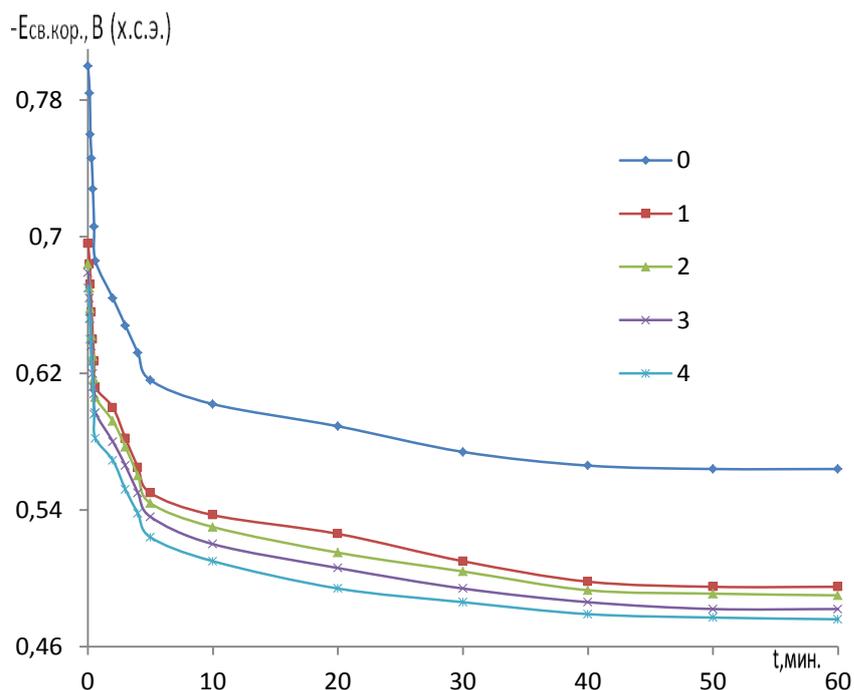


Рисунок 2.15-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМГЗ (0) содержащего празеодима от времени, мас. %: 1- 0.05, 2- 0.1, 3-0.3, 4-0.5 в 0.03%-ном растворе NaCl

Таблица 2.29 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержания Pr, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,696	0,684	0,679	0,670
0,15	0,784	0,684	0,670	0,664	0,652
0,2	0,760	0,672	0,658	0,652	0,640
0,3	0,746	0,656	0,642	0,636	0,626
0,4	0,728	0,640	0,630	0,620	0,612
0,5	0,706	0,627	0,617	0,608	0,596
0,6	0,686	0,612	0,606	0,597	0,582
2	0,664	0,600	0,592	0,580	0,569
3	0,648	0,582	0,577	0,566	0,552
4	0,632	0,565	0,560	0,550	0,538
5	0,616	0,550	0,544	0,536	0,524
10	0,602	0,537	0,530	0,520	0,510
20	0,589	0,526	0,515	0,506	0,494
30	0,574	0,510	0,504	0,494	0,486
40	0,566	0,498	0,493	0,486	0,479
50	0,564	0,495	0,491	0,482	0,477
60	0,564	0,495	0,490	0,482	0,476

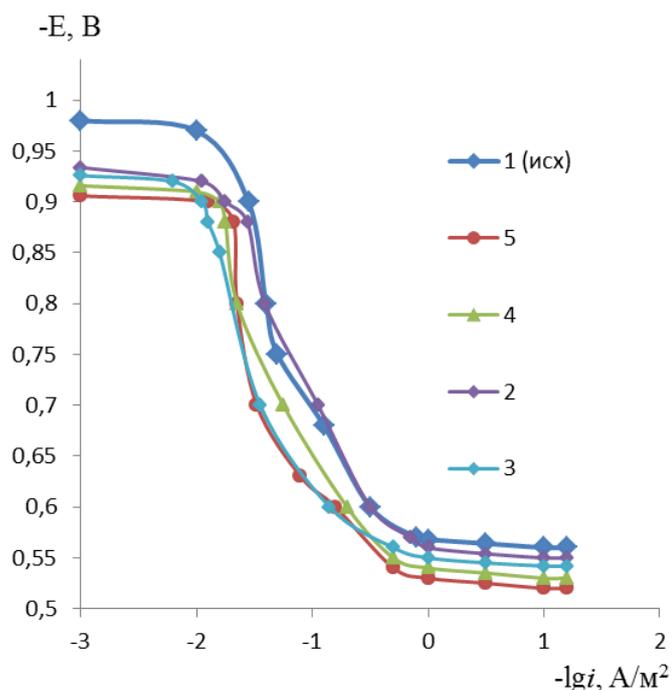


Рисунок 2.16 - Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АМг3 (1), содержащего празеодима, мас. %: 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 0,03% NaCl.

Таблица 2.30-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМг3, легированного празеодимом в среде 0,03%- ногоNaCl.

Содержание Pr в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.}	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,495	0,934	0,550	0,650	0,032	10,72
0.1	0,490	0,926	0,542	0,642	0,028	9,38
0.3	0,482	0,916	0,530	0,640	0,025	8,37
0.5	0,476	0,906	0,520	0,635	0,022	7,37

Анодная коррозия сплава (рис 2.12, 2.14 и 2.16) в начале протекает усиленно. Затем резко падает, что, по-видимому, связано образованием сплошного защитного слоя. На это указывает почти, что не изменяющееся значение плотности тока коррозии. На потенциодинамических кривых протяженность данной области в концентрированном растворе более короткая, чем в менее концентрированном, что доказывает значительной роли концентрации коррозионной среды на скорость коррозии. Ионы хлора оказывают значительное влияние и на величину потенциала пробоя. По мере роста концентрации хлорида потенциал пробоя смещается в сторону отрицательных значений. Зависимость изменения свободного потенциала от времени (рис. 2.13, 2.15, табл. 2.25, 2.27, 2.29) показывают, что величина потенциала в зависимости от концентрации раствора составляет 0,19-0,23В. Эта величина в зависимости от содержания легирующего компонента изменяется от 0,088 до 0,18 В.

При наложении тока потенциал коррозии независимо от концентрации раствора сдвигается в область положительных значений. Наблюдаются незначительное отклонение потенциалов питтингообразования и репассивации в положительную область. Плотность тока коррозии, показывающей динамику изменения скорости коррозии, уменьшается и соответственно, снижается скорость коррозии сплавов.

Таким образом, полученные результаты показывают о положительном эффекте легирования празеодимом сплава АМгЗ, заключающемся в снижении электрохимической коррозии основного сплава в исследованной среде [103].

Легирование празеодимом, как и другими РЗМ целесообразно и с той точки зрения, что согласно данным других исследователей [85,89,90] РЗМ улучшают прочностные характеристики алюминиево-магниевых сплавов.

2.7. Исследование влияние неодима на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Неодим вводился в сплав АМгЗ в количестве 0,05, 0,1, 0,3 и 0,5 мас.%. Результаты изучения коррозионных характеристик представлены на рисунках 2.17, 2.18 и в таблицах 2.31-2.35.

Потенциал свободной коррозии неодим содержащих сплавов находится значительно в положительную область по сравнению с исходным сплавом. Если стационарный потенциал сплава АМгЗ в среде 3%-ного раствора хлорида натрия составляет -0,786 В, то этот показатель для сплава содержащего 0,05 и 0,5 мас.% неодима составляет -0,656 и -0,640 В, соответственно. Это свидетельствует о значительном влиянии неодима уже при небольших содержаниях (рис. 2.17 и табл. 2.31, 2.32, 2.35). Такое поведение наблюдается при всех концентрация хлорида натрия в растворе. Максимальное изменение стационарного потенциала наблюдается в сплаве содержащем 0,5 мас.% неодима в среде 0,03%-ного водного раствора хлорида натрия, которая составляет -0,16В.

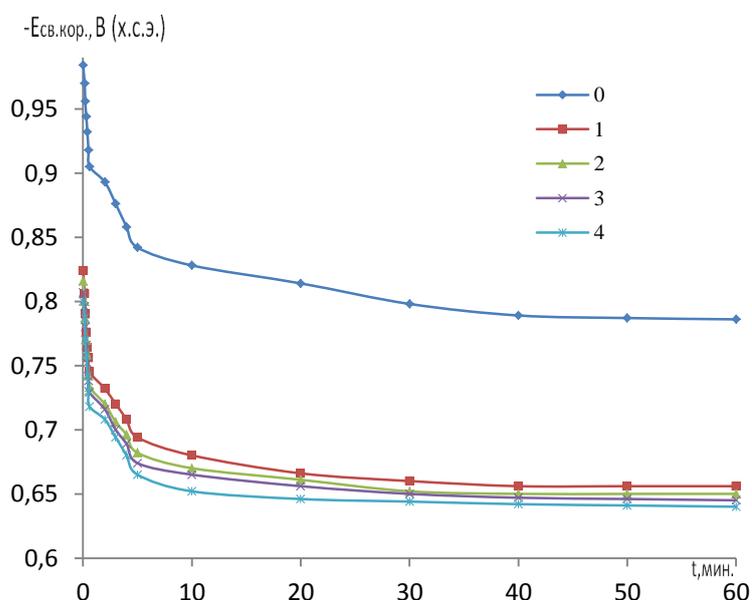


Рисунок 2.17-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего неодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3; 4-0,5 мас.% в 3,0%-ном растворе NaCl

Таблица 2.31-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кorr., В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Nd , мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,984	0,824	0,816	0,807	0,800
0,15	0,970	0,806	0,800	0,796	0,787
0,2	0,956	0,790	0,786	0,780	0,770
0,3	0,944	0,776	0,770	0,766	0,758
0,4	0,932	0,764	0,758	0,752	0,742
0,5	0,918	0,756	0,742	0,738	0,730
0,6	0,905	0,745	0,733	0,729	0,718
2	0,893	0,732	0,720	0,716	0,708
3	0,876	0,720	0,706	0,700	0,694
4	0,858	0,708	0,696	0,689	0,680
5	0,842	0,694	0,682	0,674	0,665
10	0,828	0,680	0,670	0,665	0,652
20	0,814	0,666	0,661	0,656	0,646
30	0,798	0,660	0,652	0,650	0,644
40	0,789	0,656	0,650	0,647	0,642
50	0,787	0,656	0,650	0,646	0,641
60	0,786	0,656	0,650	0,645	0,640

Таблица 2.32-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кorr.}, В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Nd, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,724	0,718	0,707	0,700
0,15	0,890	0,710	0,706	0,692	0,686
0,2	0,875	0,696	0,690	0,678	0,675
0,3	0,857	0,680	0,676	0,664	0,662
0,4	0,838	0,668	0,662	0,650	0,648
0,5	0,820	0,654	0,650	0,636	0,632
0,6	0,804	0,640	0,636	0,627	0,618
2	0,780	0,627	0,622	0,612	0,607
3	0,766	0,610	0,607	0,600	0,590
4	0,750	0,597	0,594	0,586	0,578
5	0,736	0,586	0,582	0,570	0,560
10	0,714	0,577	0,570	0,557	0,549
20	0,702	0,565	0,560	0,548	0,540
30	0,682	0,557	0,550	0,539	0,531
40	0,670	0,554	0,549	0,536	0,530
50	0,670	0,552	0,548	0,536	0,529
60	0,670	0,552	0,547	0,536	0,528

Сравнение электрохимических показателей (табл.2,33 и 2,34) ясно показывают роль концентрации агрессивной среды. В более концентрированном растворе сплав характеризуется более высокими скоростями коррозии. Это приводит к выводу, что при легирование как

важно определить оптимальную концентрации легирующего компонента, сколько же важно знать ее влияние на структуру сплава и продукты коррозии. Так как именно от его защитную способность зависит устойчивость данного сплава агрессивной среде.

Таблица 2.33-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного неодимом в среде 3%- ного NaCl.

Содер-ние Nd в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.}	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,656	0,950	0,672	0,676	0,069	23,11
0.1	0,650	0,942	0,656	0,670	0,066	22,11
0.3	0,645	0,930	0,642	0,660	0,064	21,44
0.5	0,640	0,918	0,634	0,660	0,061	20,43

Таблица 2.34-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного неодимом в среде 0,3%- ного NaCl.

Содер-ние Nd в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.}	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,552	0,934	0,642	0,718	0,051	17,08
0.1	0,547	0,926	0,630	0,714	0,048	16,08
0.3	0,536	0,918	0,618	0,708	0,045	15,07
0.5	0,528	0,910	0,610	0,708	0,043	14,40

Таблица 2.35-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кorr., В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания Nd, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,716	0,706	0,692	0,686
0,15	0,784	0,704	0,690	0,680	0,670
0,2	0,760	0,695	0,678	0,671	0,661
0,3	0,746	0,680	0,662	0,657	0,646
0,4	0,728	0,662	0,646	0,640	0,630
0,5	0,706	0,646	0,630	0,626	0,617
0,6	0,686	0,632	0,617	0,610	0,604
2	0,664	0,615	0,600	0,596	0,590
3	0,648	0,605	0,586	0,580	0,575
4	0,632	0,592	0,572	0,566	0,560
5	0,616	0,580	0,560	0,550	0,546
10	0,602	0,572	0,551	0,537	0,532
20	0,589	0,560	0,542	0,531	0,518
30	0,574	0,552	0,533	0,525	0,510
40	0,566	0,540	0,528	0,516	0,506
50	0,564	0,540	0,527	0,516	0,505
60	0,564	0,540	0,526	0,516	0,504

Механизм влияние неодима аналогично другим РЗМ, так как не один из использованных РЗМ не способен с ростом концентрации хлорида натрия в растворе, уменьшит скорость коррозии основного сплава. Это значить, что доминирующим фактором остается концентрация коррозионной среды.

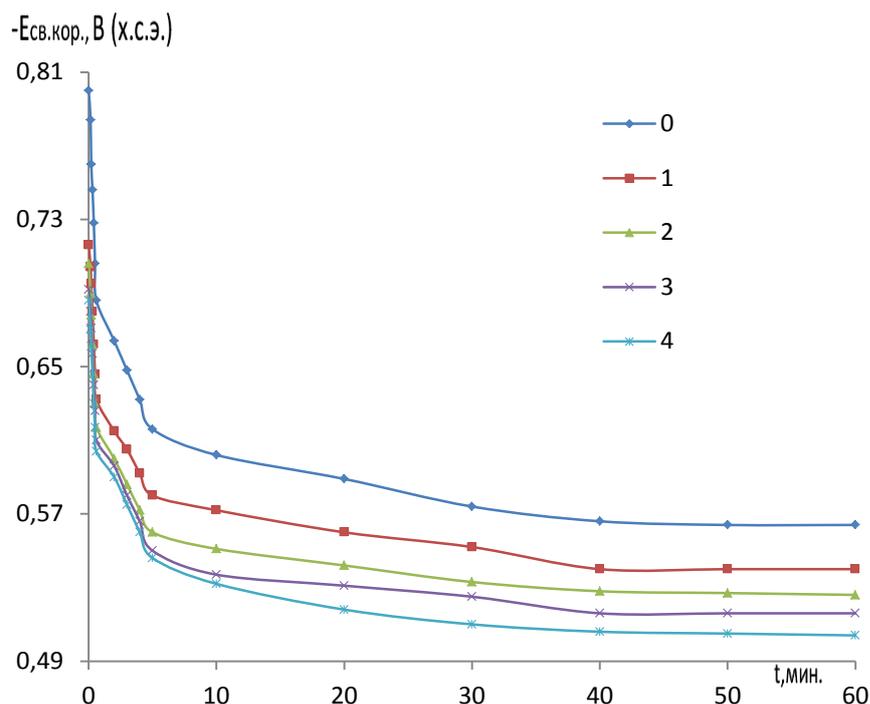


Рисунок 2.18-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМГЗ (0) содержащего неодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1; 3-0,3; 4-0,5 в 0.03%-ном растворе NaCl [103].

Таблица 2.36-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМГЗ, легированного неодимом в среде 0,03%- ного NaCl

Содержание Nd в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.}	K · 10 ⁻³
	В				A/м ²	г/м ² ·час
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,540	0,920	0,554	0,648	0,031	10,38
0.1	0,526	0,912	0,546	0,642	0,029	9,71
0.3	0,516	0,902	0,534	0,636	0,026	8,71
0.5	0,504	0,896	0,526	0,636	0,023	7,70

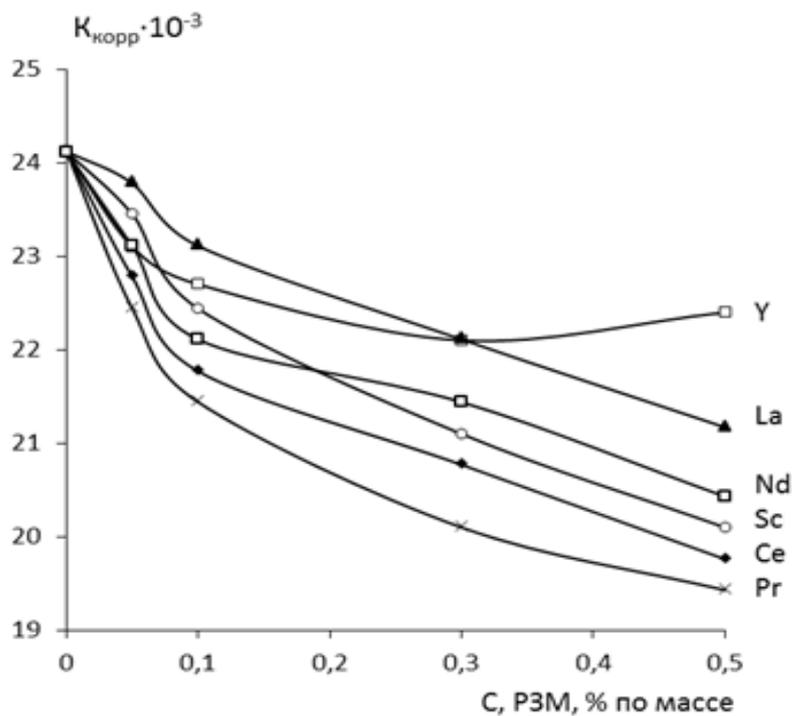


Рисунок 2.19- Зависимость скорости коррозии сплава АМг3 от содержания РЗМ в сплаве в среде электролита 3%-ного NaCl.

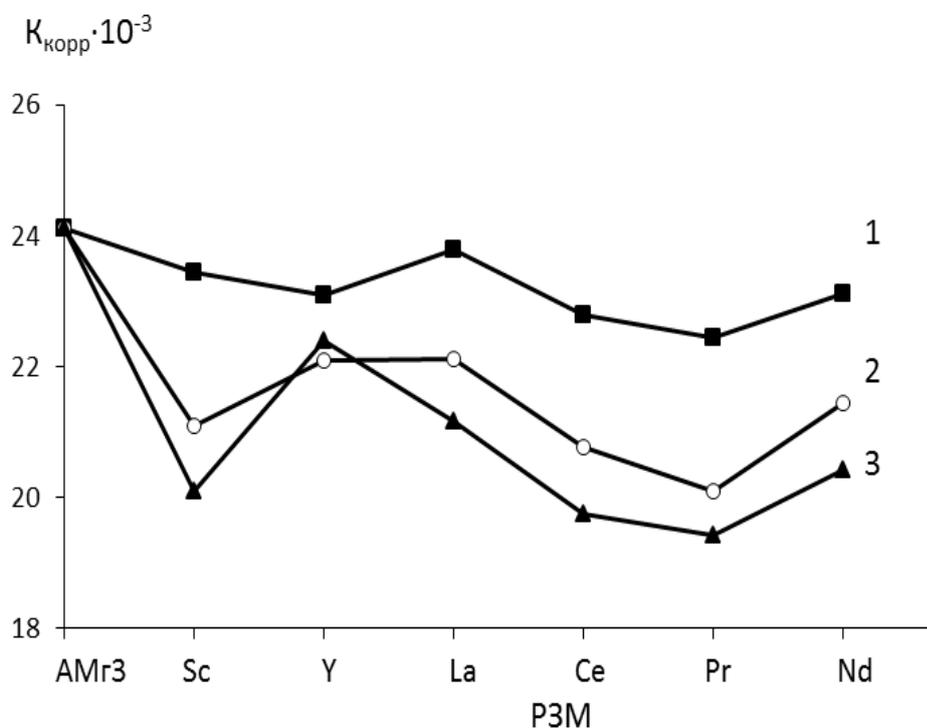


Рисунок 2.20- Зависимость изменения скорости коррозии сплава АМг3 с добавками редкоземельных металлов 1-0.05, 2-0.3 и 3-0.5 мас.% от порядкового номера РЗМ

Заключение

Обобщающую картину о влиянии редкоземельных металлов на коррозионные характеристики сплава АМгЗ можно рассмотреть в приведенные на рисунках 2.19 и 2.20 зависимости скорости коррозии сплава АМгЗ от содержания РЗМ в сплаве и от порядкового номера РЗМ, соответственно.

В целом, для всех сплавов характерно снижение скорости коррозии от концентрации РЗМ в сплаве АМгЗ. Следует отметить, что с учетом всех погрешностей добавки редкоземельных металлов до ~ 0,3 мас.% заметно повышают коррозионную устойчивость сплава основы. Здесь следует учитывать то факт, что на устойчивость сплава к коррозии влияют также неизбежные примеси алюминия и другие малые добавки. Они оказывают влияния на формировании структуры сплава, которая и определяет комплекс его физико-химических, механических, коррозионностойких и технологических свойств.

В рамках работы установлено, что коррозионная стойкость сплава АМгЗ, легированного РЗМ зависит от концентрации водного раствора хлорида натрия, состава сплавов и их структурой следующим образом:

-для сплавов всех систем с возрастанием концентраций ионов хлора в водном растворе на 10 и 100 раз скорость коррозии значительно увеличивается. Это подтверждает факт о важности влияния среды на возникновения разности потенциалов;

-в зависимости от содержания РЗМ в сплаве скорость электрохимической коррозии снижается. Заметное снижение наблюдается при концентрациях РЗМ до 0,3 %. Это связано с растворимостью РЗМ в алюминии и структурными изменениями. Образованные различные соединения, их количество и их отношение к твердому раствору (катод или анод) играют существенную роль в общей процессе коррозии;

-изменение коррозионных свойств хорошо коррелируются с изменением физико-химических свойств в ряду РЗМ;

-положительное влияние РЗМ можно объяснить тем, что данные элементы в твердом растворе, по-видимому, затрудняют диффузию ионов магния и алюминия к поверхности и тем самым тормозят скорость коррозии;

-доминирующим фактором в определении скорости коррозии в данном случае является концентрация коррозионной среды.

ГЛАВА III. ОКИСЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА AMg3 С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Методика исследования кинетики газовой коррозии металлов и сплавов

Окисление металлов и сплавов в твердом состоянии. Изучение кинетики процесса окисления металлов и сплавов в твердом состоянии проведено методом термогравиметрии. Для этого использована установка, принцип работы, который подробно описан в работах [52-56,59]. Схема установки представлена на рисунке 3.1.

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

Откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Во избежание вибрации и сотрясений, чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона.

Изменения веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1.5 часа до постоянного веса.

Тигель (4) с образцом металла устанавливался в печи. Настраивали катетометр для отсчета изменения веса. Замеры проводили через каждый 30 секунд в интервале до 2 мин. Затем каждые 2 мин. в интервале 10 мин. в последующем замеры проводили каждые 5 минут. Для замеры температуры

использовали платино-платинородиевую термопару (5). Горячий спай, термопары и поверхность образца находились на одном уровне. холодный спай термостатировано при 0⁰С при помощи термостата марки «Нуль-В» для стабильной показания температуры.

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью ±4⁰С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали милливольтметр.

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её структуру методом рентгенофазового анализа.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (К):

$$K=g/s \cdot t \quad (3.1)$$

где, g - масса металла, s - поверхность, t - время (мин).

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

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

Точность взвешивания определяли по формуле:

$$\Delta g / g = \Delta G / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{m\kappa} / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{TB} / 100 + \Delta L \quad (3.3)$$

Величина 0.0001_{mκ} - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до - и после опыта на аналитических весах, Δg - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин.

Используемые в работе весы имели следующие параметры:

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

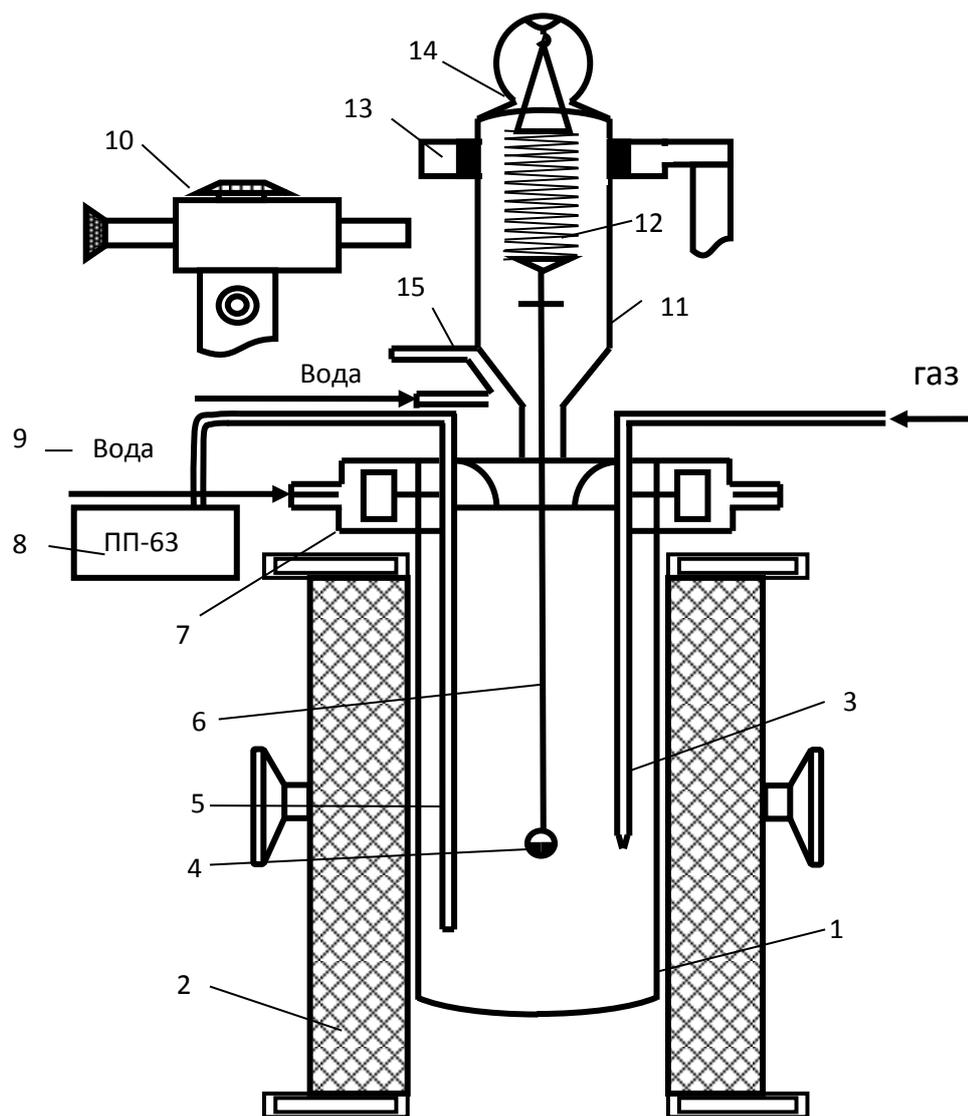


Рисунок 3.1 -Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана, 2-чехол из оксида алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4-тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемая крышка, 8-потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12-пружина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

Схема колебровки: $m + a$

$$m + a + \kappa \Delta h \quad (3.4)$$

$$m + 3a$$

$$m + 3a - \kappa \Delta h \quad (3.5)$$

$$m + na$$

$$m + na - \kappa \Delta h, \quad (3.6)$$

где: m - вес всей системы, κ - постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг), Δh - увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.10 \cdot 10^{-3}$ м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг. ΔL – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Для каждого металла она имеет свою величину, и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла.

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м. При точности измерений ± 0.000030 м, и с учётом шероховатости погрешность составляет $\pm 1.9\%$. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

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

и может при расчётах не учитываться.

Температура замерялась платина – платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной $\pm 2^{\circ}$. Ошибка в измерениях составила при этом:

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

Продукты окисления исследовались методом ИК-спектроскопии в среднюю область ($400-4000 \text{ см}^{-1}$). Образец при ИК-спектроскопическом исследовании часть инфракрасного излучения пропускает, а часть поглощает. В зависимости от этого можно получить спектр излучения или поглощения в виде полос поглощения. Этому предшествует то, что связь в молекуле испытывает колебательные движения. Каждому энергетическому

состоянию соответствует определенная колебательная энергия. Для перевода молекулы в более высокое энергетическое состояние сообщает ему квант света. В результате интенсивность колебания связанных атомов усиливается по отношению к исходному колебанию [104]. Подготовка проб проведено согласно методики описанной в работе [105].

3.2. Окисление сплава АМгЗ содержащего скандия

Окисление сплавов все исследованных систем проведено при температурах 723,773 и 823К в твердом состоянии в атмосфере воздуха.

На рисунке 3.2 представлены кривые окисления сплава АМгЗ в твердом состоянии при температурах 723,773 и 823К.

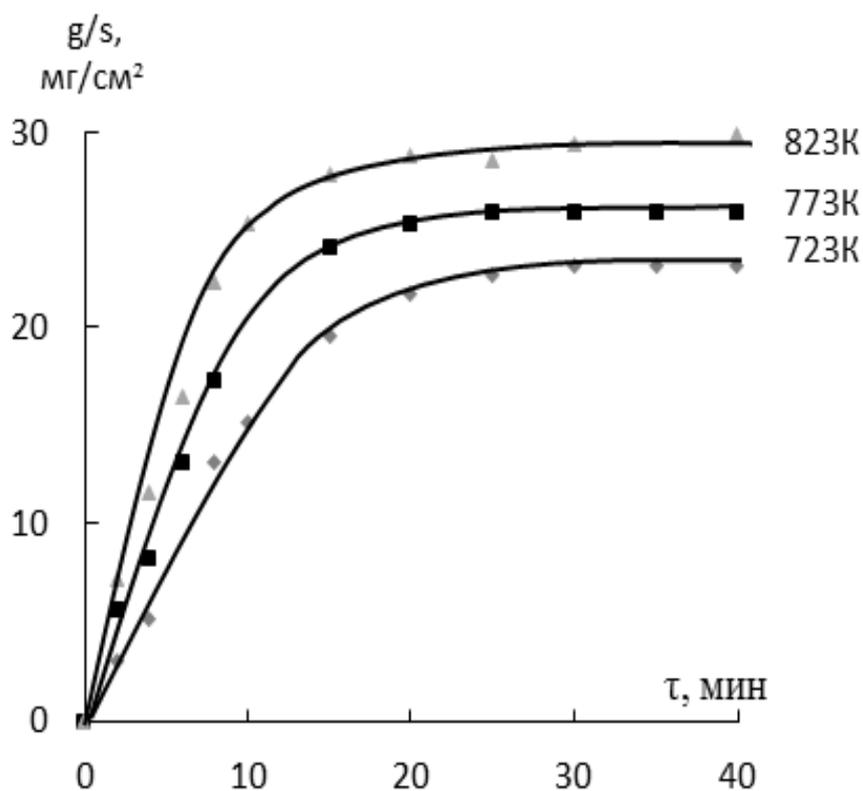


Рисунок 3.2 - Кривые окисления сплава АМгЗ в атмосфере воздуха в твердом состоянии

Кривые окисления сплава АМгЗ характеризуются резким увеличением удельной массы в начале процесса с последующим замедлением. Оба

основных компонента сплава относится к активным металлам. Основное их отличие в рамках рассматриваемого вопроса состоит в том, что при окислении алюминия образуется тонкая, но прочная оксидная пленка, защищающая поверхность реагирования от дальнейшего окисления, чего нельзя сказать про магния. Это положение приводит к выводу, что добавки магния в целом увеличивают скорость окисления алюминия. Однако, следует учитывать присутствие примесей алюминия которые в той или иной степени влияют на скорость газовой коррозии. Истинная скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $4.75 \cdot 10^{-4}$ до $5.11 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·сек. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет величину 85,2 кДж/моль.

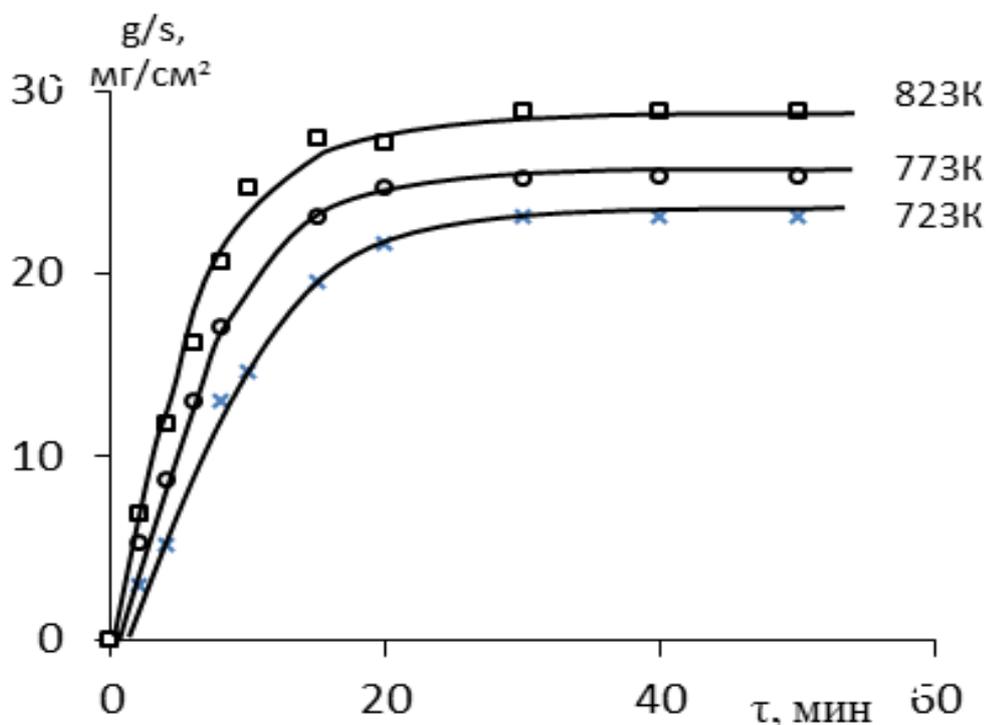


Рисунок 3.3- Кривые окисления сплава АМгЗ, содержащего 0,05мас.% скандия в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве АМгЗ составляло 0.05; 0.1; 0.3 и 0.5 % по массе. Результаты обработки кривых окисления сплавов (рис.3.3) системы Al-Mg-Sc представлены в таблице 3.1.

При добавке скандия в количестве до 0.05 масс. % наблюдается незначительное снижение скорости окисления исходного сплава. Дальнейшее повышение концентрации скандия в пределах исследованных составов так же снижают скорости окисления. Если, при легировании сплава 0.05% по массе скандием при температуре 773К скорость окисления составляет $4.59 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек, то при этой же температуре и увеличении

Таблица 3.1- Параметры процесса окисления твердого алюминиево-магниевого сплава АМгЗ, легированного скандием

Содержание скандия в сплаве АМгЗ, % по массе	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К·10 ⁻⁴ кг/м ² ·сек.	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	723	4,75	85,2
	773	4,96	
	823	5,11	
0,05	723	4,31	96,3
	773	4,59	
	823	4,87	
0,1	723	3,88	109,7
	773	4,12	
	823	4,63	
0,3	723	3,41	118,9
	773	3,81	
	823	4,29	
0,5	723	3,35	127,4
	773	3,67	
	823	4,08	

концентрации легирующей добавки в два раза скорость окисления также снижается (табл. 3.1). Эти закономерность можно отслеживать и по величинам кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления. В качестве примера на рисунке 3.2 приведены кинетические кривые окисления твердого сплава АМгЗ, легированного 0,05 мас.% скандием, при различных температурах. Видно, что с ростом температуры наблюдается увеличение привеса образца, который после 20-25 мин. приобретает постоянное значение.

Что касается влияния температуры, то необходимо отметить, что окисление всех легированных сплавов при 773К протекает, по-видимому, по механизму толстых пленок, так как в начальных стадиях не наблюдается явный линейный ход кривых окисления. Однако при более высокой температуре кривые характеризуются линейным повышением удельной массы образцов в первых этапах процесса.

3.3. Окисление сплава АМгЗ с добавками лантана

Окисляемость сплава АМгЗ с добавками лантана (0.05, 0.1, 0.3и 0.5 мас.%) в твердом состоянии исследована в интервале температур 723-823К

Полученные результаты представлены в графическом виде (рис.3.4) и в виде табличных данных (табл.3.2).

Из графической зависимости изменения веса от времени наблюдается ускорение скорости окисления в начальном этапе при всех трех исследованных температурах. Приращение удельного веса при высоких температурах значительнее. В данном случае, исключая примеси имеющиеся в индивидуальных компонентах сплава, основные сплавобразующие элементы являются химически активными. Видимо происходит их одновременное окисление. Этот этап процесса контролируется кинетикой. По мере дальнейшей выдержки образца сплава в печи происходит резкое торможение процесса, обусловленное

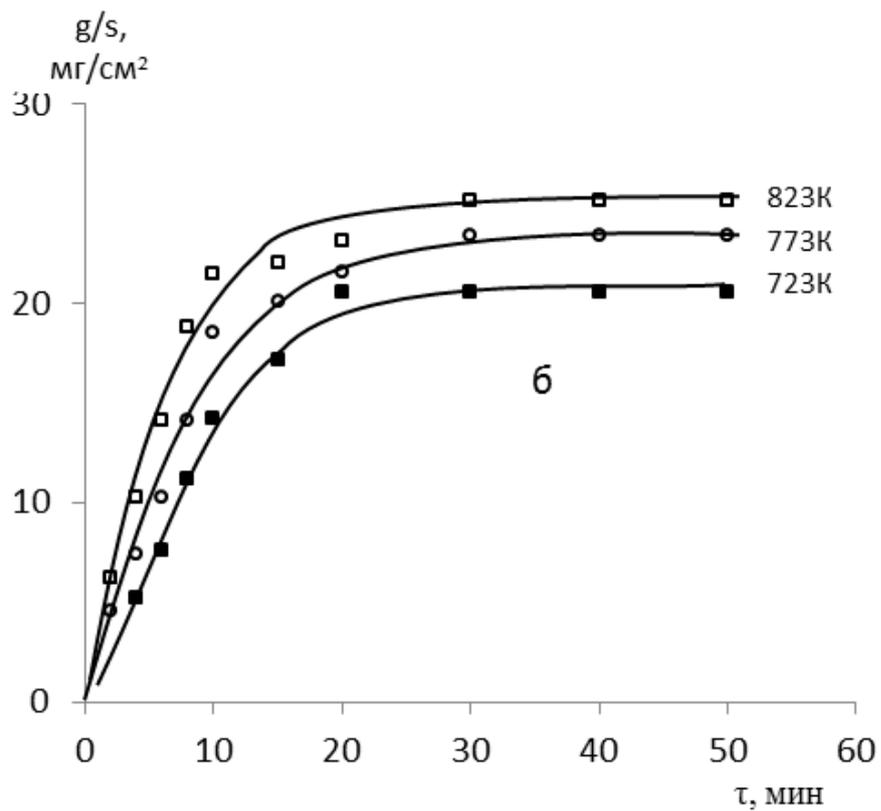
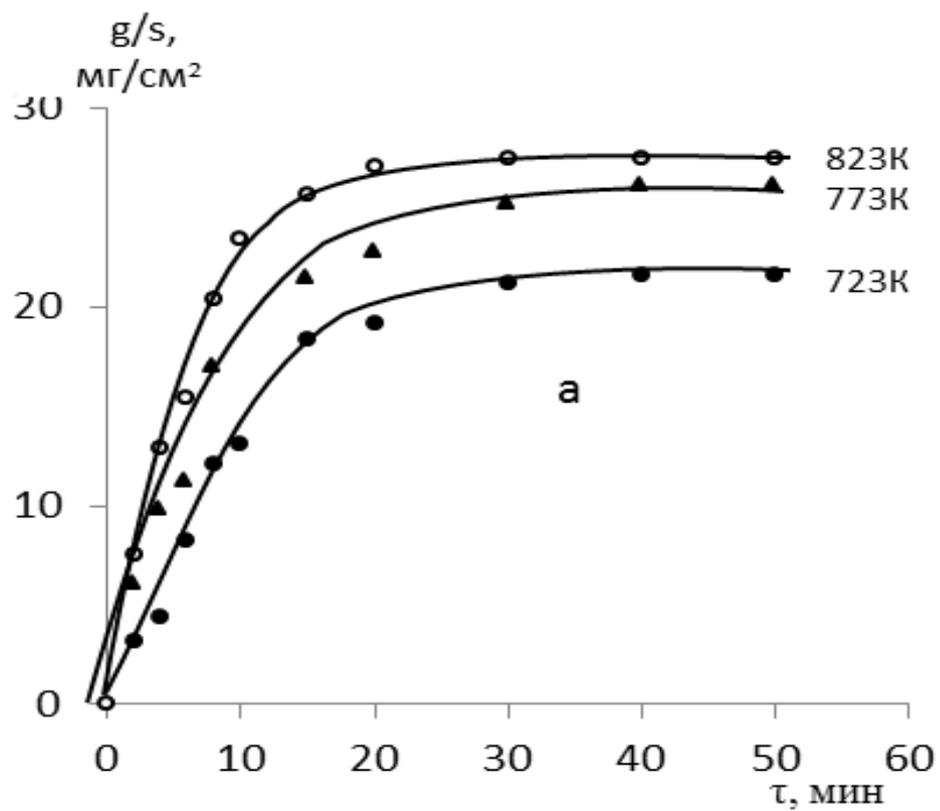


Рисунок 3.4- Кривые окисления сплава $AlMg_3$, содержащего 0,05(а) и 0,5 мас.%(б) лантана в твердом состоянии.

образованием тот или иного защитного слоя. В дальнейшем процесс контролируется диффузией, и кинетика изменяется в ходе процесса газовой коррозии. Здесь уже влияет скорость диффузии компонентов через оксидную пленку, т.к. она различна для разных компонентов сплава. Медленно диффундирующие компоненты обогащают внутренние слои оксида. В зависимости геометрического фактора и кристаллографические особенности легирующий компонент образует собственный оксид с более высокими защитными способностями или, входя в оксид основного металла, замедляет его диффузию и тем самым замедляет общий процесс. Но это может иметь обратный эффект заключающийся в разрыве сплошной и прочной оксидной пленки алюминия. Но этого не наблюдается т.к. в этом случае наблюдалось бы скачок на кривых окисления. Кроме того влияет расположение фаз в структуре оксидной пленки. В целом кривые подчиняются временному линейно-параболическому закону.

Изменение удельного веса сплава содержащего 0,05 мас.% лантана больше чем у сплава с 0,5 мас.% лантаном (рис. 3.4). Наибольший привес составляет $28,34 \text{ мг/см}^2$ при температуре 823К, а минимальный привес равняется 21,9 при температуре 723К. Кинетические кривые окисления сплава АМгЗ, содержащего 0,5 мас.% лантана, имеют более растянутый характер (рис.3.4б). Окисление замедляется к 20-25 минутам.

Параметры процесса окисления сплавов в твердом состоянии, приведены в таблице 3. 2.

Повышение температуры приводит к росту скорости окисления независимо от состава сплавов. Механизм влияние температуры заключается в увеличении число столкновений между молекулами с увеличением температуры.

Скорость окисления сплавов изменяется от $4.78 \cdot 10^{-4}$ до $3.38 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ в сторону уменьшение. Наиболее жаростойким оказался сплав АМгЗ содержащий 0,5% лантан. Тем не менее, все сплавы характеризуются низкими скоростями окисления по сравнению с исходным сплавом.

Таблица 3.2-Параметры процесса окисления сплава АМгЗ, содержащего La в твердом состоянии.

Содержание лантана в сплаве АМгЗ, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/м ² ·сек.	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	723	4,75	85,2
	773	4,96	
	823	5,11	
0,05	723	4,38	88,2
	773	4,61	
	823	4,78	
0,1	723	4,19	97,1
	773	4,37	
	823	4,59	
0,3	723	3,83	112,6
	773	4,09	
	823	4,33	
0,5	723	3,38	126,1
	773	3,54	
	823	3,64	

Кажущейся энергии активации процесса, которая для сплава содержащего 0,05% лантана составляет 88,2 кДж/моль, повышается до 126,1 кДж/моль для состава с 0,05% лантана. При образовании оксида лантана выделяется большое количество тепла, следствием которого является утолщения оксидной пленки.

3.4. Окисление сплава АМгЗ с добавками празеодима

Количество празеодима варьировалась в интервале от 0,05 до 0,5 мас.%. Процесс газовой коррозии исследовано при температурах 723 , 773 и 823 К в атмосфере воздуха в твердом состоянии. Кинетические и энергетические параметры процесса в виде кривых окисления и табличных данных представлены на рисунках 3.5 и 3.6 и в таблице 3.3. Необходимо отметить, что взаимодействия многокомпонентных сплавов с кислородом атмосферы при высоких температурах достаточно сложный процесс.

Таблица 3.3- Показатели процесса окисления сплава АМгЗ с Pr

Содержание Pr в сплаве, мас.%	Тем-тура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации кДж/моль
0.0	723	4,75	85,2
	773	4,96	
	823	5,11	
0.05	723	3,97	91,4
	773	5,2	
	823	6,29	
0.1	723	3,71	104,6
	773	4,68	
	823	6,14	
0.3	723	3,36	108,7
	773	4.12	
	823	5,85	
0.5	723	2,97	129,9
	773	3,91	
	823	5,59	

На примере сплавов данной системы можно наблюдать значительное влияние температуры выше 773К, так как при этой температуре происходит значительное увеличение удельной массы. Рисунок 3.5 показывает динамику формирования защитной пленки, которая в начале процесса не обладает совершенную кристаллическую решетку. После формирования сплошной оксидной пленки происходит встречная диффузия реагирующих компонентов через пленку, которая приводит к утолщению пленки. Влияние легирующего элемента заключается в замедленности процесса диффузии и тем самым к снижению общего процесса газового окисления. Исследования проведенных на сплавах содержащих >6% магния показало черный налет, который являлся MgO [106]. В нашем случае образование черного налета не обнаружено, т.к. содержание магния в два раза меньше в наших сплавах. Из кривых окисления видно, что к 10 минутам ход кривых резко меняется, почти, что становится константой.

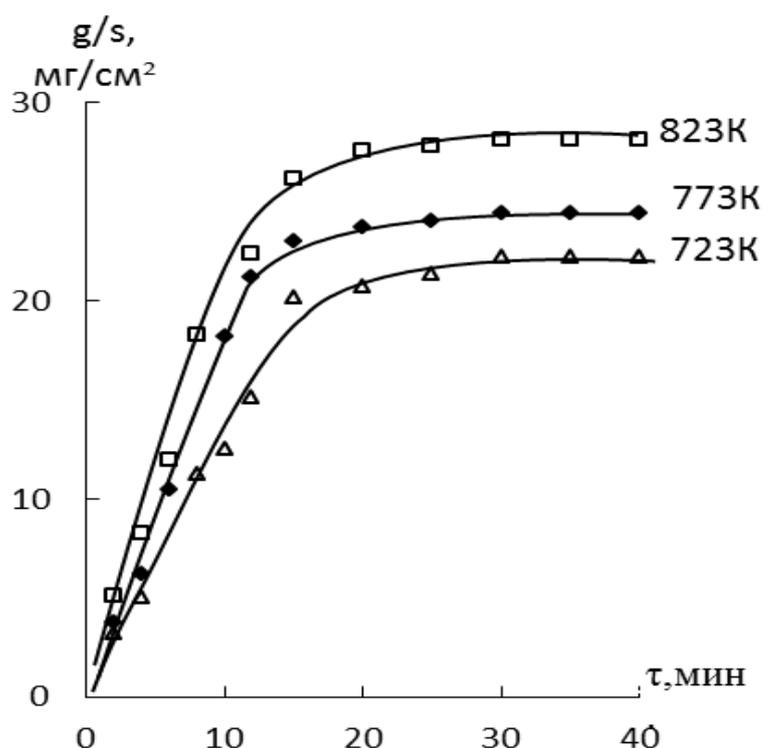


Рисунок 3.5- Кривые окисления сплава AMg3, содержащего 0.1мас.% празеодима в атмосфере воздуха в твердом состоянии

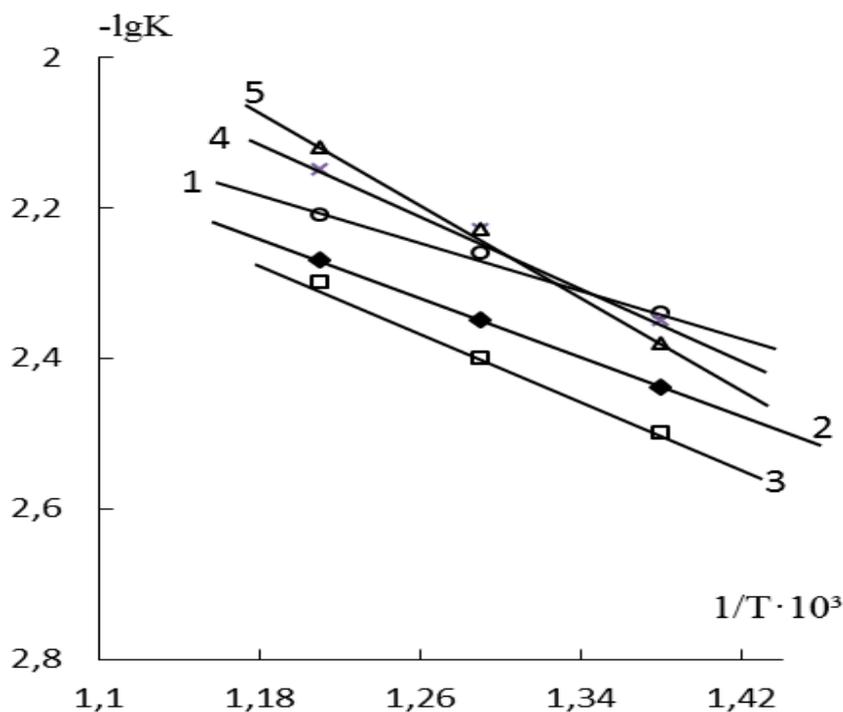


Рисунок 3.6- Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АМгЗ (1), содержащего празеодима, мас. %: 0,05(2), 0,1(3), 0,3(4) и 0,5(5)

Приведенная в качестве примера на рисунке 8 зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Al-Mg-Pr характеризуется прямыми линиями. Наибольший угол наклона, по которым рассчитана энергия активации окисления, приходится на сплав, содержащий 0,5 мас. % легирующего компонента, а наименьший - на сплав АМгЗ.

Скорость окисления в зависимости состава легирующего элемента уменьшается (табл.3.3). Если значение скорости окисления сплава, легированного 0,05 мас. % празеодимом при температуре 873К составляет $6,29 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, то при этой же температуре скорость окисления сплава, легированного 0,5 мас. %, равняется $5,59 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с [107]. Наименьшая окисляемость у сплава с 0,5 мас. % празеодимом.

Продукты окисления сплавов представляются оксидами алюминия и магния, а в богатых празеодимом сплавах также PrAlO_3 . Этот тип оксида характерно для продуктов окисления сплавов всех систем богатых РЗМ.

3.5. Окисление сплава АМгЗ с добавками неодима

Окисляемость сплавов системы Al-Mg-Nd, содержащие постоянное количество магния -3% и различное количество неодима изучена в интервале температур 723-823К в атмосфере воздуха в твердом состоянии. Результаты приведены на рисунке 3.7 и в таблице 3.4.

Кривые окисления ($T=723\text{K}$) сплава АМгЗ с различным содержанием неодима приведенные на рисунке 3.7, показывают наибольший привес исходного сплава. По мере роста концентрации неодима в сплаве скорость окисления снижается.

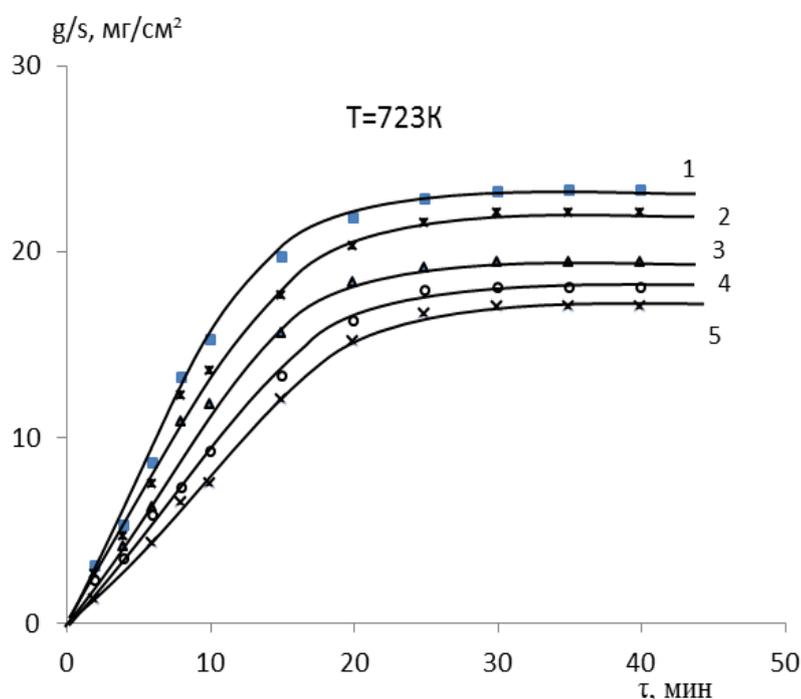


Рисунок 3.7 - Кривые окисления сплава АМгЗ, содержащего неодима, мас. %: 1-АМгЗ, 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3 и 5 -0.5.

Минимальным привесом характеризуется сплав АМгЗ, содержащий 0,5мас.% неодима. Наблюдается заметное влияние неодима, что объясняется участием неодима в формировании оксидного слоя с определенными защитными характеристиками. Сказанное подтверждает данные таблицы 3.4, из которых следует, что введение небольшого количества неодима

(до 0,5мас.%) к алюминиевому сплаву повышают его устойчивость к газовой коррозии.

Таблица 3.4- Параметры процесса окисления твердого алюминиево-магниевого сплава АМгЗ, легированного неодимом

Содержание Nd в сплаве АМгЗ, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/м ² ·сек.	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	4.75	85.2
	773	4.96	
	823	5.11	
0.05	723	3.79	95.32
	773	4.8	
	823	6.1	
0.1	723	3.2	103.9
	773	4.2	
	823	5.34	
0.3	723	2.9	116.6
	773	3.5	
	823	5.2	
0.5	723	1.9	136.7
	773	3.3	
	823	4.7	

Таким образом, неодим в рамках исследованных составов повышает жаростойкость алюминиево-магниевого сплава [108]. У РЗМ повышенная способность поглощать водород, даже при комнатных температурах и образовывать гидратокиси соответствующих элементов [109]. Это зависит от концентрации РЗМ в сплаве.

Заключение

Полученные результаты позволили, выявить некоторые общие закономерности в процессе окисления сплавов (табл.3.5), заключающейся в повышении скорости окисления с ростом температуры, увеличение значения кажущейся энергии активации при переходе от лантана к неодиму, что соответствует изменению свойств РЗМ по порядковому номеру. При этом следует отметить, что на суммарную скорость окисления сплавов влияют также и индивидуальные свойства, как сплава основы, так и легирующего компонента (теплота образования оксидов, сродство к кислороду, потенциал ионизации и др.).

Таблица 3.5- Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплава АМгЗ с РЗМ от состава

Система	Концентрация РЗМ, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
АМгЗ+Sc	85.2	96.3	109.7	118.9	127.4
АМгЗ+La	85.2	88.2	97,1	112.6	126.1
АМгЗ+Pr	85.2	91.4	104,6	108.7	129.9
АМгЗ+Nd	85.2	95.32	103.9	116.6	136.7

При сравнение сплавов систем АМг0.2 и АМгЗ, легированных Pr иNd обнаружено высокая устойчивость последнего, что, по-видимому, связано с образованием тугоплавких фаз.

Результаты изучение продуктов окисления сплавов для сплавов системы Al-Mg-Sc и Al-Mg-La представлены на рисунке 3.8. Полосы поглощения в областях 470, 670,680, 750,760 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Al-O. Полосы в областях 600, 700-900 см⁻¹ свидетельствуют о наличие MgO. Также обнаружено образование шпинели в области частот 1100-1250 см⁻¹ с участием редкоземельных металлов,

которые замедляют скорость диффузии. Полосы в областях $3200-3400\text{ см}^{-1}$ указывают на образовании оксидов РЗМ. Полученные данные хорошо совпадают с результатами работы [110-113]. Оксиды РЗМ достаточно гигроскопичны, однако полосы, относящиеся к гидроксильным группам, не обнаружено, что связано с соблюдением правила хранения образцов.

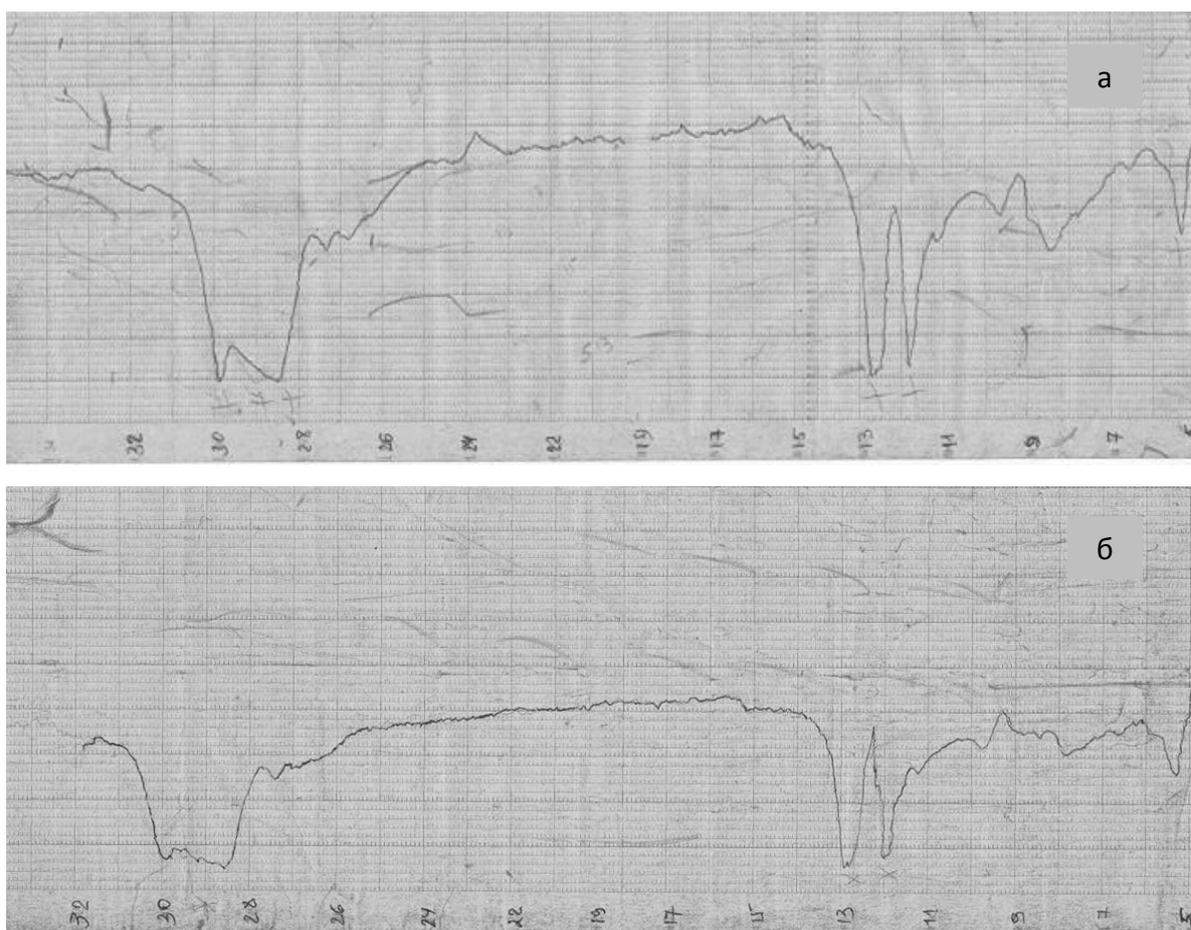


Рисунок 3.8- ИК-спектры продуктов окисления

Исследование продуктов окисления изученных систем показало, что при окисления сплавов образуются как простые, так и сложные оксиды. Образование простых оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с температурой, активностью компонентов сплава, стандартной теплотой образования и т.д. Можно полагать, что

установленная закономерность окисления сплавов германия с алюминием преимущественно связана со свойствами образующегося оксидного слоя.

Степень участия легирующих элементов и примесей в формировании оксидной пленки зависит от их активности. РЗМ по природе своей являются активными элементами. Окисление легких РЗМ протекает даже при комнатной температуре, тяжелые РЗМ окисляются при нагревании до 200 °С. Из этого вытекает, что все основные компоненты сплава являются активными.

Легирующие компоненты, обладая высокой диффузионной способностью, выходят на поверхность сплава и вместе с основным металлом окисляются кислородом воздуха, образуя устойчивые смешанные оксидные слои (пленки) со структурой шпинелей, препятствующие проникновению коррозионной среды.

Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности применения использованных РЗМ в плане защиты алюминиевых сплавов от газовой коррозии. Этому свидетельствует целый ряд полученных составов сплавов, которые обладают повышенной устойчивостью к газовой коррозии. Это вдвойне эффективно, так как РЗМ также улучшают механические свойства алюминиевых сплавов, что является главным их недостатком при высоких температурах.

Полученные значения по окислению сплавов хорошо совпадают с выводами, сделанными в работе [114, 115], согласно которым небольшие добавки редкоземельного металла увеличивает толщину оксидной пленки, а сам процесс контролируется диффузией компонентов через оксидный слой.

Полученные значения эффективные энергии активации также в ряду Sc-La-Pr-Nd повышаются, а скорость окисления снижается

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ СПЛАВА АМГЗ, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЛАНТАНОМ

Знание теплообменных процессов в металлургии занимают важное место. На их основе технологические режимы нагрева и охлаждения сплавов [116-119].

Для повышения температуры единицы массы тела необходимо сообщить теле определенное количество теплоты, т.е. полученное телом количество теплоты при нагревание на 1 К называется удельной теплоемкостью.

Теплоемкость в первую очередь зависит от массы тела и его природы, так как требуется разное количества тепла для нагрева образцов разной массы одного и того же вещества и для нагрева до одинаковой температуры разных веществ с одинаковой массы.

Зависимость теплоемкости от температуры очевидно. Поэтому необходимо учитывать степень влияние температуры на тепловую емкость охлаждаемого или нагреваемого тела [120].

На увеличение энергии тепловых колебаний атомов вносит вклад электроны проводимости и дефекты кристаллического строения. В совокупности они приводит к изменению теплоемкости.

Точный расчет численного значения теплоемкости теоретически невозможно, в связи, с чем её находят экспериментальным методом.

4.1. Методы исследования теплофизических свойств металлов и сплавов

В данной работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован метод охлаждения [121,122].

Теряемое нагретым телом массой m количество теплоты dQ при его охлаждении на dT градусов равно

$$dQ = cmdT, \quad (4.1)$$

где c - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Тело теряет тепло через свою поверхность. Отсюда теряемое количество теплоты dQ_S , за время $d\tau$, будет пропорционально площади поверхности S , времени и разности температуры тело T и температуры окружающей среды T_0 :

$$dQ_S = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (4.2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи.

В реальности он не всегда постоянен и может даже зависеть от разности температур, деляя закон приблизительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площади поверхности, через которую протекает. Коэффициент теплоотдачи зависит от вида теплоносителя и его температуры; от температуры напора, вида конвекции и режима течения; от состояния поверхности и направления обтекания; от геометрии тела. Поэтому α величина расчётная, а не табличная определяется экспериментально.

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство: $dQ = dQ_S$ и

$$CmdT = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) можно представить в виде:

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S. \quad (4.4)$$

Предполагая, что C , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образцов, нагретых до их одинаковой температуры при одинаковой температуре окружающей среды, напишем соотношение (4.4) для двух образцов в следующем виде:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.5)$$

При использовании этой формулы для двух образцов имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояние поверхностей, предполагают, что их коэффициенты теплоотдачи равны $\alpha_1 = \alpha_2$, тогда получается:

$$C_1 \tau_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 \tau_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (4.6)$$

Зная массы эталона m_1 и исследуемого образца m_2 , скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно вычислить скорости охлаждения и удельную теплоемкость C_2 по уравнению:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.7)$$

Зависимость температуры от времени охлаждения образцов подчиняется следующей формуле:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (4.8)$$

где a, b, p, k – константы [123].

Дифференцируя (4.8) по τ , получим

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (4.9)$$

Измерения проведенное на меди показало применение метода правильным, и медь был использован как эталон.

Измерение теплоемкости сплавов производилось на установке, представленной на рисунке 4.1. Электрод печь 4 смонтирована на подставке, по которой она может перемещаться вправо и влево вместе с образцом (5). Термопара подведена к цифровому измерителю UT71B7. Результаты измерения фиксируется компьютером 8. Точность измерения температуры 0.5°C . Подаваемая в печь напряжение с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТР) 2 в 30 В определяется цифровым измерителем 9208 L1. По показаниям термометра отмечается

значение начальной температуры. Вдвигается образец в печь и нагревается до определённой температуры. Температура контролируется по показаниям цифрового измерителя UT71B7. Затем образец быстро выдвигается из печи, на компьютере фиксируется температура и одновременно начинается отсчет времени через каждые 10 сек. при охлаждении образца до комнатной температуры.

Для обработки результатов использованы компьютерные программы MS Excel и Sigma Plot. Среднее значение коэффициента регрессии составляло 0.998. Подготовка образцов включала заливку образца длиной (l) 30мм и диаметром (d) 16мм, сверление одного конца для установки термопары. Температурный интервал исследования составляло от 300 до 900К.

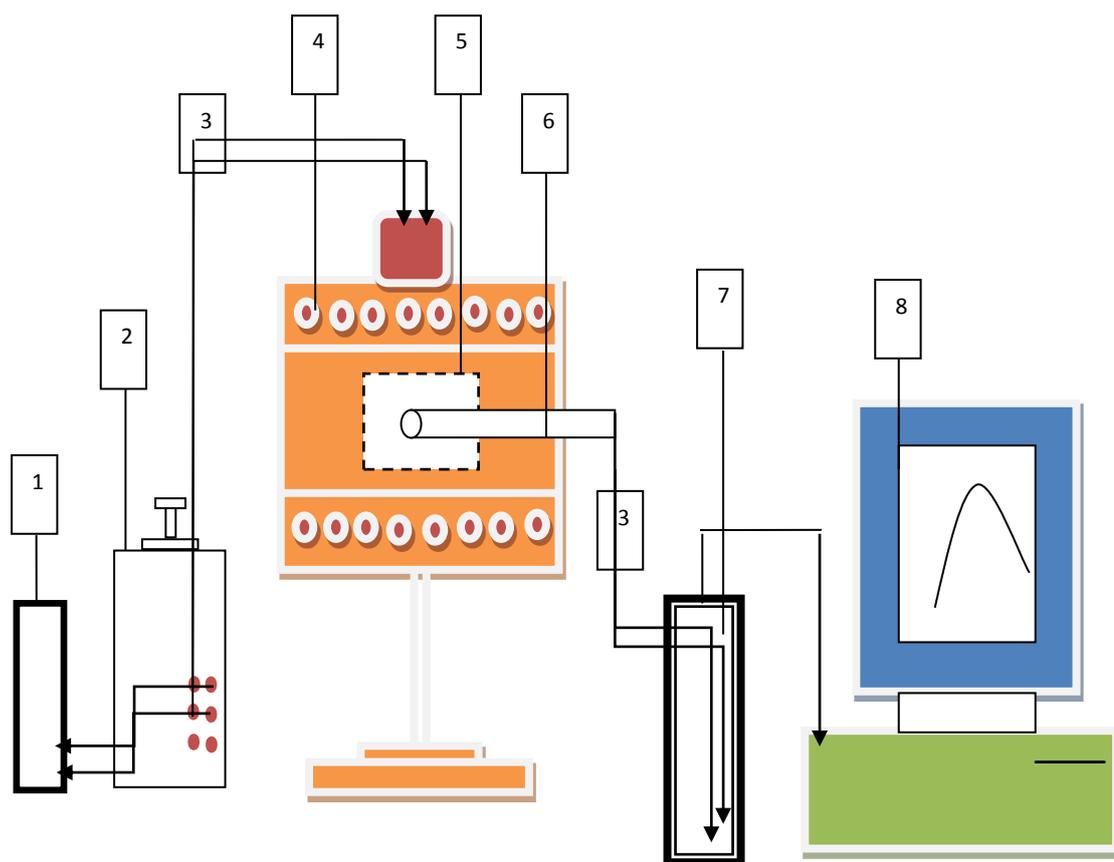


Рисунок 4.1 - Схема установки для измерения теплоемкости металлов и сплавов методом охлаждения [121, 122].

Теплоёмкость сплавов алюминия с РЗМ

Микролегирования алюминия празеодимом (до 0,05мас.%) не влияет сильно на скорость охлаждения сплава, что связано с фазовым составом сплава, т.е. с предельной растворимостью празеодима и образованием твердого раствора. При увеличении добавки празеодима скорость охлаждения увеличивается.

На рисунке 4.2 представлена зависимость изменения теплоемкости сплава алюминия содержащая церия и неодима от температуры и состава сплава. С ростом температуры независимо от состава сплава наблюдается увеличение удельной теплоемкости. Что касается влияния концентрации на удельную теплоемкость, то прослеживается незначительное снижение последнего. Такая закономерность характерно и для сплавов алюминия с празеодимом.

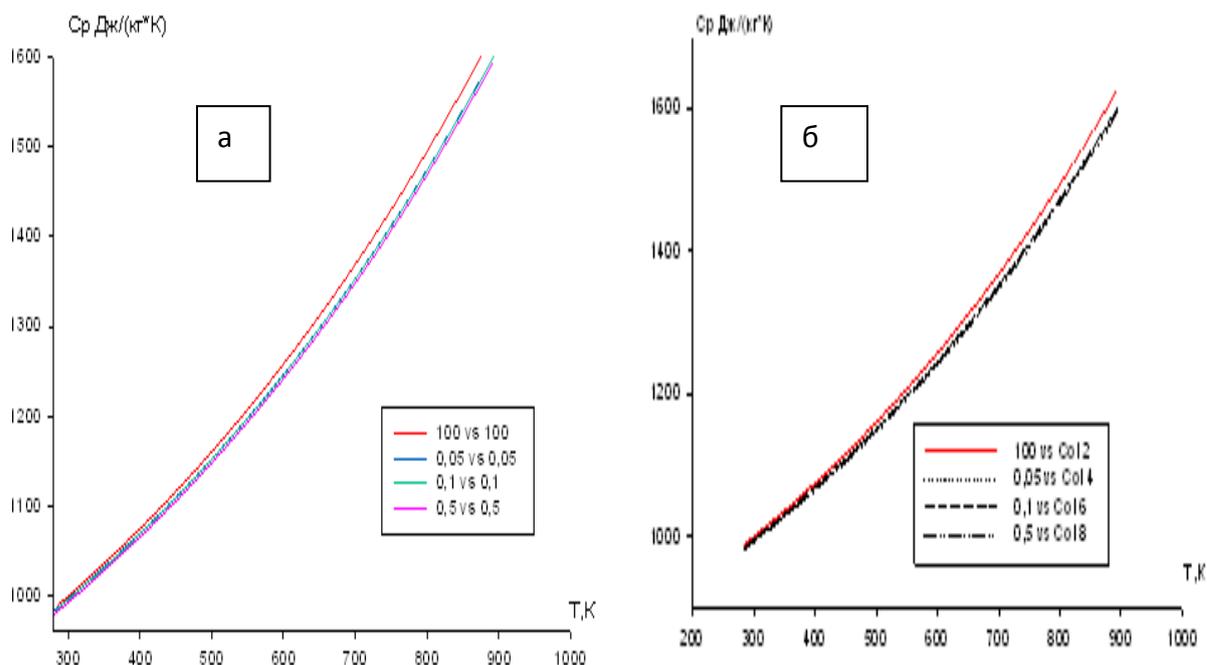


Рисунок 4.2- Зависимость изменения теплоемкости сплава алюминия содержащая церия (а) и неодима (б) от температуры и состава сплава

4.2. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АМгЗ

Теплоёмкость АМгЗ измеряли методом охлаждения [121,122].

Значения коэффициента корреляции составляли величину $>0,998$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида (рис. 4.3а):

$$T = 220,8061 \exp(-0,005833\tau) + 309,0552 \exp(-9,851610^{-5} \tau)$$

Дифференцирование уравнение (4.8) по τ , даёт уравнение для установления скорости охлаждения сплава:

$$\frac{dT}{d\tau} = -1.288 \exp(-0,005833\tau) - 0.0304 \exp(-9,851610^{-5} \tau)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения образцов. Графическая форма этой зависимости представлена на рисунке 4.3б.

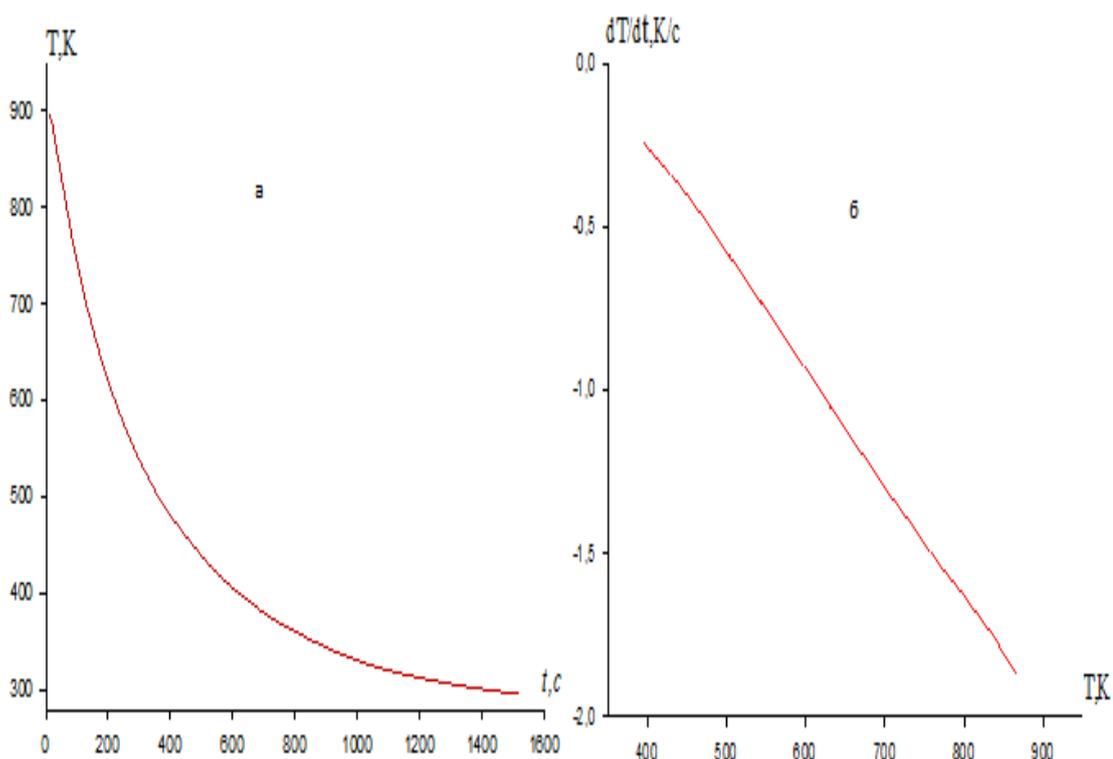


Рисунок 4.3- Зависимость температуры образцов (Т) от времени охлаждения (t) (а) и скорости охлаждения (б) сплава АМгЗ.

Используя вычисленные данные по теплоемкости АМгЗ и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, была рассчитана коэффициент теплоотдачи сплава АМгЗ по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S},$$

где m , и S - масса и площадь поверхности образца, T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно. Для АМг3 температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рис. 2):

$$|\alpha(T)| = -3,5623 - 0,004434T + 8,9828 \cdot 10^{-5}T^2 - 6,0146 \cdot 10^{-8}T^3$$

В результате обработки кривой температурной зависимости удельной теплоемкости было получено уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) АМг3 в интервале температур 300 - 800 К:

$$C_p = 728,3784 + 0,7576T - 7,8411 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,781 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (4.10)$$

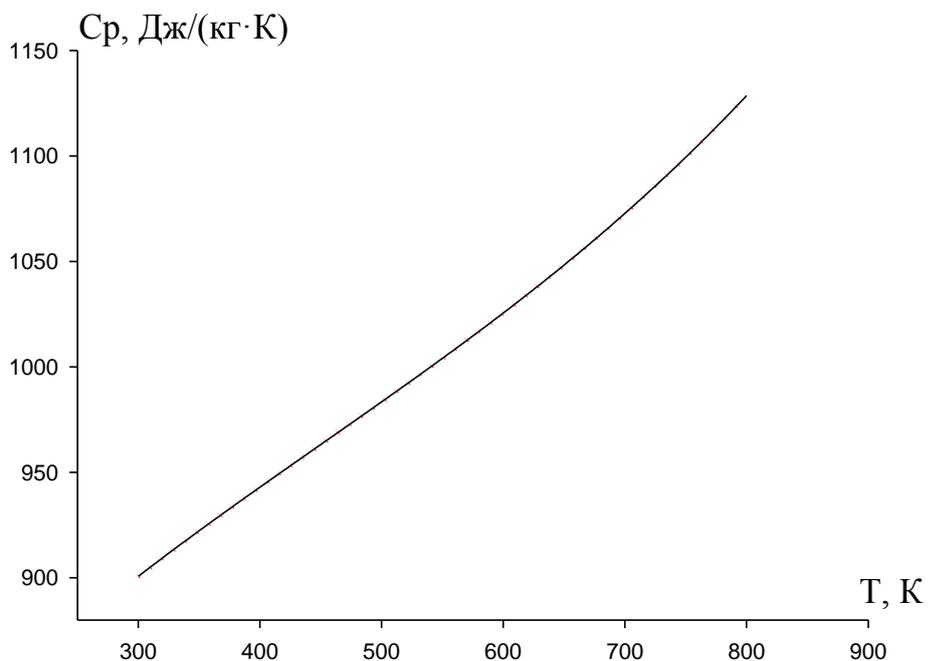


Рисунок 4.4- Зависимость C_p сплава АМг3 от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия – рассчитанная по формуле (4.10)).

С ростом температуры удельная теплоёмкость, АМг3 увеличивается.

4.3. Влияния скандия на теплоемкость промышленного сплава АМг3

График зависимости температуры образцов сплава АМгЗ со скандием от времени приведено на рисунке 4.5.

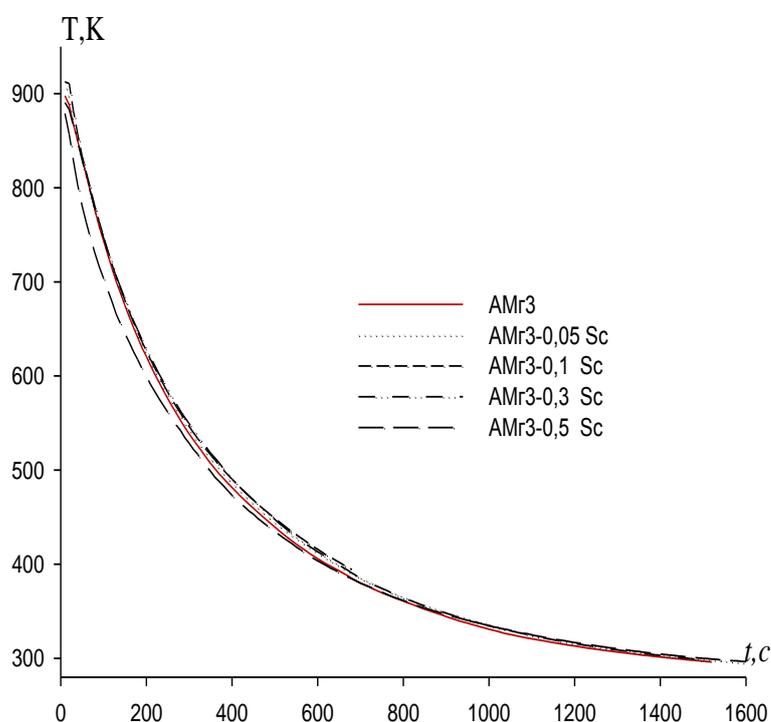


Рисунок 4.5- График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (t) для сплава АМгЗ, легированного скандием.

Уравнение скорости охлаждения сплава АМгЗ со скандием после дифференцирование имеет вид:

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

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 4.1. Значение коэффициентов получено с использованием компьютерных программ MS Excel и Sigma Plot.

Зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, легированного скандием от температуры представлено на рисунке 4.6. Кривые, относящиеся к легированному сплаву, более растянуты по сравнению со сплавом основы.

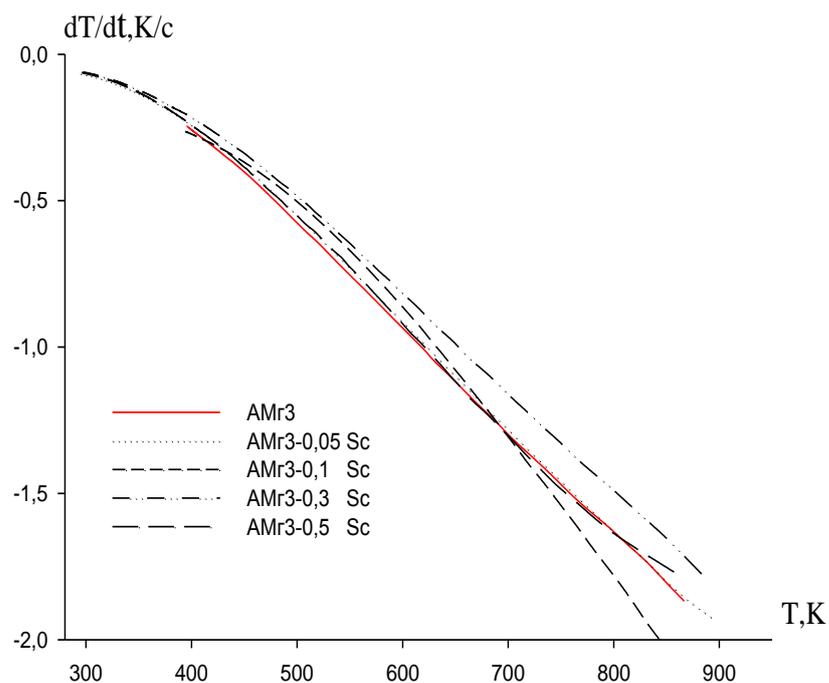


Рисунок 4.6- Зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, с добавками скандием от температуры.

Таблица 4.1-Значения коэффициентов a , b , ρ , k , ab , ρk в уравнение (4.8) для сплава АМгЗ со скандием

Содержание Sc в АМгЗ, мас.%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	ρ , К	$k, 10^{-n} \text{ c}^{-1}$	ab , Kc^{-1}	ρk , Kc^{-1}
0,0	523,02	3,83	397,57	$2,08 \cdot 10^{-4}$	2,00	0,08
0,05	513,65	3,86	406,28	$2,75 \cdot 10^{-4}$	1,98	0,11
0,1	376,15	5,83	571,19	$5,75 \cdot 10^{-4}$	2,19	0,32
0,3	523,75	3,51	388,78	$1,91 \cdot 10^{-4}$	1,83	0,07
0,5	471,17	3,87	401,15	$2,03 \cdot 10^{-4}$	1,82	0,08

При расчете удельной теплоемкости сплава основы, легированного скандием была использована коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АМгЗ по уравнение:

$$|\alpha(T)| = -3,5623 - 0,004434T + 8,9828 \cdot 10^{-5}T^2 - 6,0146 \cdot 10^{-8}T^3$$

Компьютерная обработка имеющихся литературных данных и экспериментальных результатов вывела уравнения зависимости удельной теплоемкости от температуры для АМгЗ и Sc (коэффициенты регрессии в скобках) в виде:

$$C_p^{AMg3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (R=1,000)$$

$$C_p^{Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3, \quad (R=1,000)$$

Графическое изображение и табличные данные зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, содержащего скандия от температуры представлены на рисунке 4.7 и в таблице 4.2.

Таблица 4.2- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМгЗ со скандием

Т,К	Содержание Sc в сплаве АМгЗ, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
300	1,74	1,80	1,68	1,70	1,83
350	3,13	3,07	2,93	2,94	2,96
400	5,07	4,93	4,88	4,68	4,56
450	7,21	7,16	7,13	6,64	7,54
500	9,48	9,41	9,35	8,73	9,37
550	11,54	11,48	11,30	10,70	11,74
600	13,35	13,24	13,37	12,77	13,95
650	15,05	15,47	15,40	14,47	16,31
700	16,54	16,98	17,12	16,38	19,23
750	17,72	18,67	18,83	17,63	21,32
800	19,00	20,06	19,68	18,97	23,72

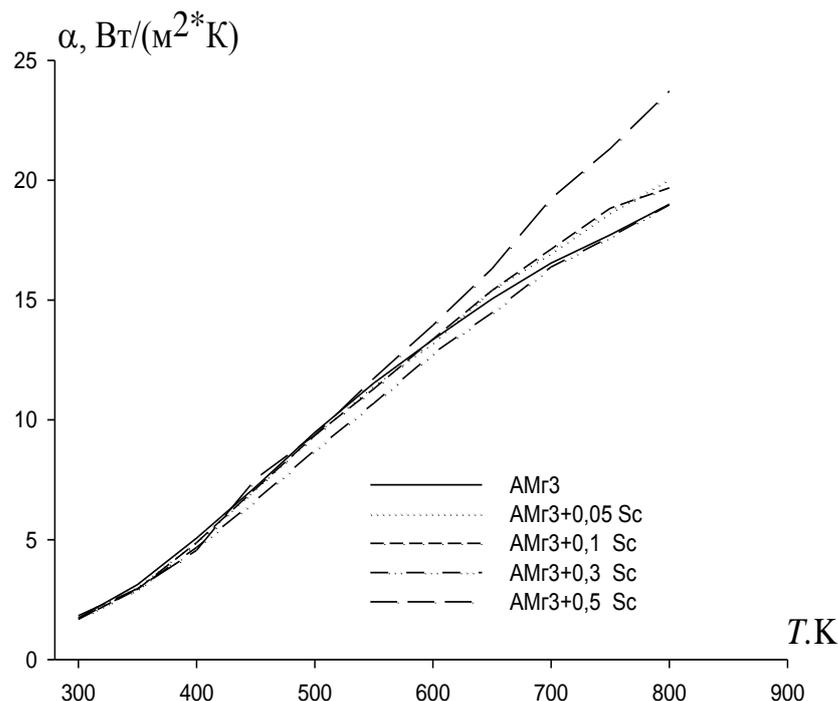


Рисунок 4.7- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного скандием.

Коэффициент теплоотдачи легированных сплавов при высоких температурах (>550К) незначительно больше чем у сплава АМгЗ.

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) была вычислена удельная теплоемкость легированного сплава АМгЗ:

$$0.05\% \text{ Sc } C_p = 728.2591 + 0.7574T - 7.8395 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7796 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0.1\% \text{ Sc } C_p = 728.1399 + 0.7572T - 7.8380 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7783 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0.3\% \text{ Sc } C_p = 727.6628 + 0.7565T - 7.8317 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7728 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0.5\% \text{ Sc } C_p = 727.1857 + 0.7557T - 7.8255 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7674 \cdot 10^{-7}T^3$$

Зависимость удельной теплоёмкости сплава АМгЗ со скандием от температуры и состава представленные на рисунке 4.8 и в таблице 4.3 показывают общую динамику роста теплоемкости от температуры независимо от состава. Добавки скандия приводит к незначительному снижению теплоемкости сплава АМгЗ.

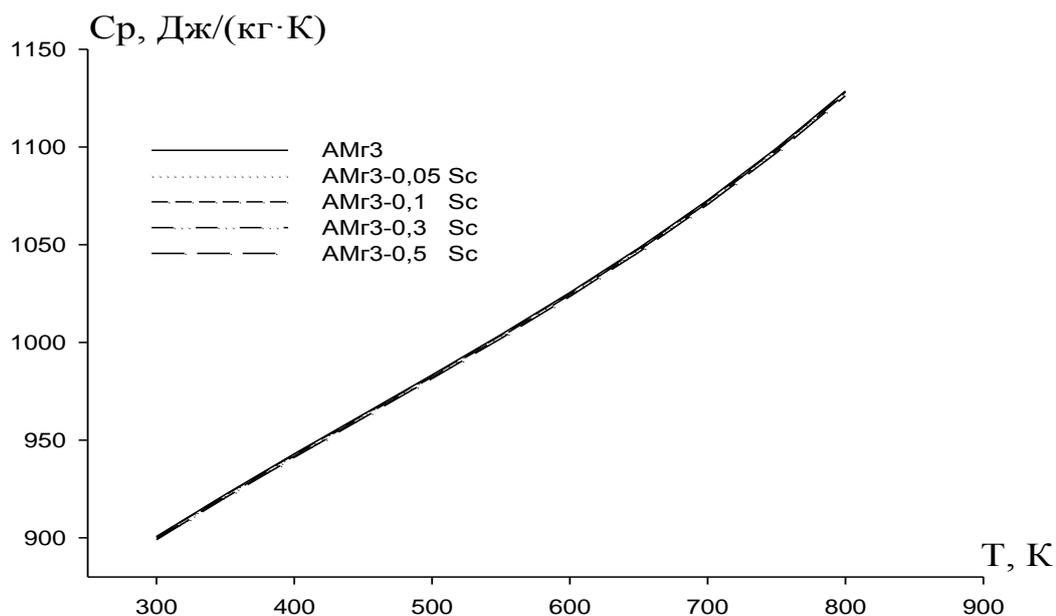


Рисунок 4.8-Зависимость изменения удельной теплоёмкости C_p сплава АМгЗ содержащего скандия от температуры (Т).

Таблица 4.3- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ со скандием [124,125]

Т,К	Содержание скандия в сплаве АМгЗ, мас.%				
	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	900,70	900,53	900,36	899,71	899,04
350	922,27	922,10	921,92	921,25	920,55
400	942,96	942,78	942,59	941,90	941,17
450	963,20	963,01	962,82	962,10	961,34
500	983,41	983,22	983,02	982,28	981,49
550	1004,05	1003,84	1003,64	1002,87	1002,05
600	1025,53	1025,32	1025,10	1024,31	1023,46
650	1048,29	1048,07	1047,85	1047,03	1046,15
700	1072,77	1072,54	1072,31	1071,47	1070,55
750	1099,40	1099,16	1098,92	1098,04	1097,09
800	1128,62	1128,37	1128,12	1127,20	1126,20

4.4. Влияния иттрия на теплоемкость промышленного сплава АМгЗ

Кривые изменения температуры образцов от времени охлаждения для легированного иттрием сплава АМгЗ (рис.4.9) показывают крутой угол наклона в начале процесса по сравнению с матричным сплавом с последующим замедлением.

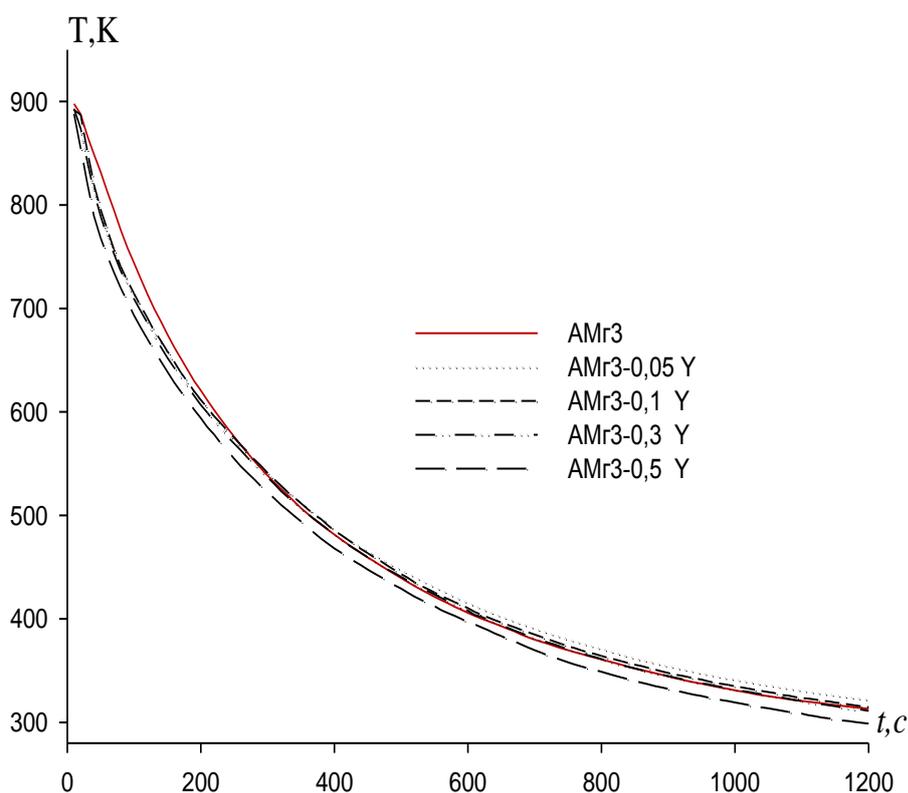


Рисунок 4.9- Зависимость изменения температуры (Т) от времени охлаждения (t) сплава АМгЗ, с добавками иттрия.

Зависимость скорости охлаждения сплавов от температуры характеризуются тем, что при высоких температурах в зависимости от состава сплавов отличаются (рис.4.10). Выявляется значительное влияние температуры на изменения тепловых характеристик. Уравнение, по которому определена скорость охлаждения сплавов аналогично для

предыдущего состава, но значение коэффициентов естественно отличаются (табл.4.4).

Таблица 4.4-Значения коэффициентов a , b , ρ , k , ab , ρk в уравнение (4.8) для сплава АМгЗ с иттрием

Содержание Y в АМгЗ, мас.%	a , К	b , $10^{-3} \cdot c^{-1}$	ρ , К	$k, 10^{-n} \cdot c^{-1}$	ab , $K \cdot c^{-1}$	ρk , $K \cdot c^{-1}$
0,0	523,02	3,83	397,57	$2,08 \cdot 10^{-4}$	2,00	0,08
0,05	511,14	3,18	356,44	$1,08 \cdot 10^{-4}$	1,62	0,03
0,1	500,87	3,48	381,71	$1,72 \cdot 10^{-4}$	1,74	0,06
0,3	460,80	3,92	421,53	$2,58 \cdot 10^{-4}$	1,81	0,10
0,5	386,64	4,92	488,34	$4,32 \cdot 10^{-4}$	1,90	0,21

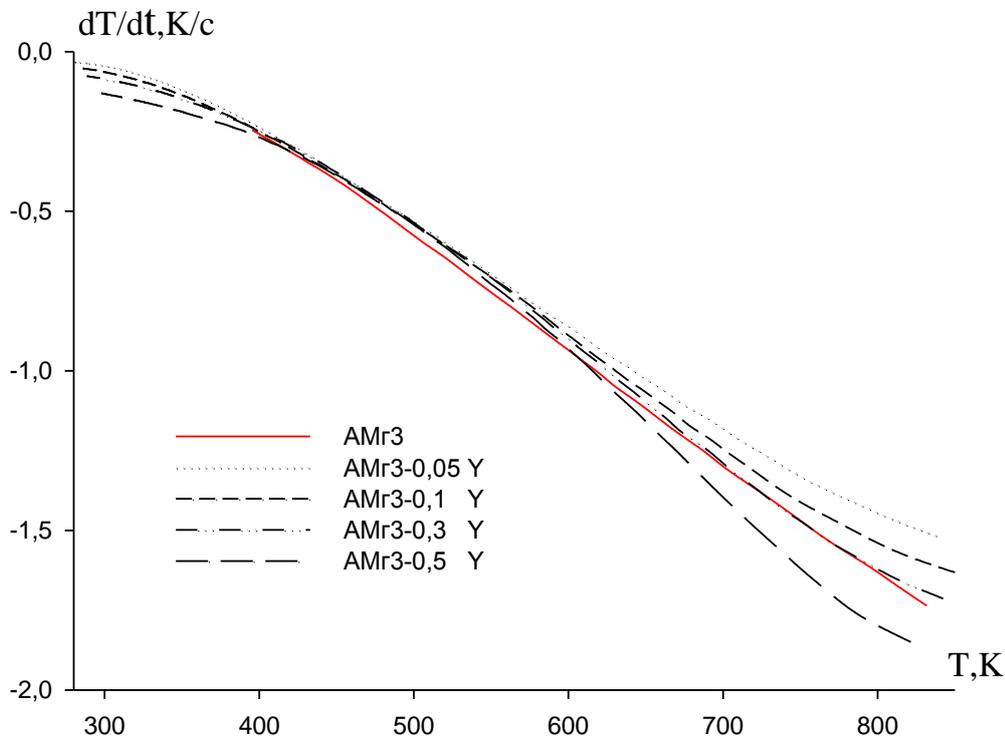


Рисунок 4.10- Зависимость скорости охлаждения АМгЗ с добавками иттрия от температуры.

Коэффициент теплоотдачи основного сплава была использована при расчёте удельной теплоемкости легированного сплава, рассчитанная по уравнению:

$$|\alpha(T)| = -3,5623 - 0,004434T + 8,9828 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,0146 \cdot 10^{-8} T^3$$

Компьютерная обработка полученных результатов программой Sigma Plot вывела уравнения зависимости удельной теплоемкости, как для исходного сплава, так и для иттрия:

$$C_p^{AMe3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8} T^3, (R=1,000)$$

$$C_p^Y = 281.6429 + 0.0384T + 6.1905 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8} T^3, (R=1,000)$$

Результаты расчёта коэффициента теплоотдачи представлены в таблице 4.5 и на рисунке 4.11

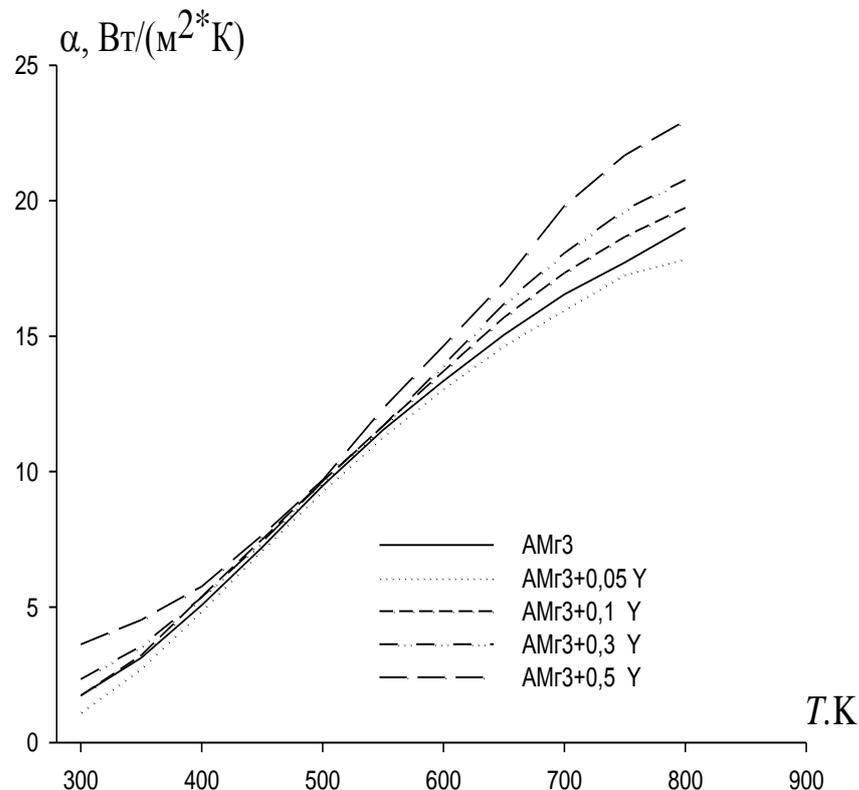


Рисунок 4.11- Зависимость изменения коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМгЗ с добавками иттрия от температуры

Таблица 4.5- Зависимость изменения коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМгЗ с добавками иттрия от температуры

Т,К	Содержание иттрия в сплаве АМгЗ, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
300	1,74	1,14	1,73	2,34	3,62
350	3,13	2,77	3,22	3,56	4,53
400	5,07	4,90	5,39	5,36	5,76
450	7,21	7,15	7,50	7,41	7,65
500	9,48	9,32	9,64	9,62	9,69
550	11,54	11,33	11,69	11,69	12,33
600	13,35	13,10	13,71	13,93	14,64
650	15,05	14,68	15,69	16,19	16,99
700	16,54	16,01	17,33	18,07	19,80
750	17,72	17,30	18,67	19,66	21,68
800	19,00	17,88	19,74	20,77	22,95

Теплоемкость сплава АМгЗ и легированного иттрием вычислялось по уравнению:

$$C_p^{AMz3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8} T^3$$

и легированного иттрием сплава, мас. %:

$$0.05 Y - C_p = 728.1550 + 0.7572T - 7.8369 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.778 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$0.1Y - C_p = 727.9317 + 0.7569T - 7.8326 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.7749 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (6)$$

$$0.3Y - C_p = 727.0382 + 0.7554T - 7.8157 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.7628 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$0.5Y - C_p = 726.1447 + 0.7540T - 7.7988 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.7507 \cdot 10^{-7} T^3$$

Значения C_p сплава АМгЗ с иттрием представлена в таблице 4.6 и на рисунке 4.12.

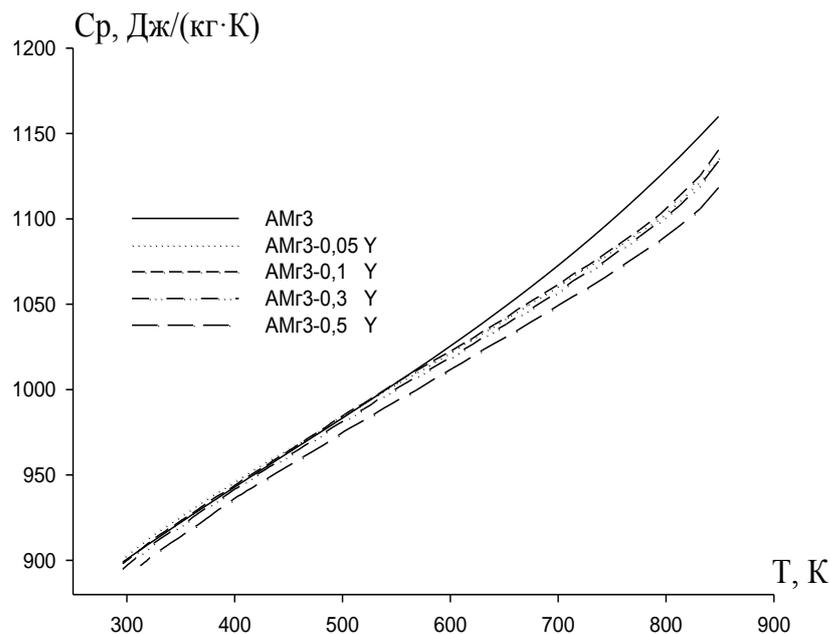


Рисунок 4.12- Изменения удельной теплоёмкости C_p сплава АМгЗ в зависимости от температуры (Т) и состава.

Таблица 4 .6- Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ, содержащего иттрия от температуры

Т,К	Содержание иттрия в сплаве АМгЗ,мас.%				
	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	900,70	900,29	899,92	899,34	899,11
350	922,27	921,86	921,48	921,08	920,68
400	942,96	942,54	942,13	941,75	941,23
450	963,20	962,68	962,28	960,86	960,29
500	983,41	982,97	982,47	982,08	981,64
550	1004,05	1003,46	1003,11	1002,71	1002,19
600	1025,53	1025,09	1024,63	1024,14	1023,76
650	1048,29	1047,81	1047,32	1046,89	1046,25
700	1072,77	1072,26	1071,82	1071,37	1070,88
750	1099,40	1099,02	1098,54	1098,12	1097,61
800	1128,62	1128,03	1127,52	1126,67	1126,10

Как показывают кривые изменения теплоемкости от температуры и состава сплавов (рис 4.12) иттрий содержащие сплавы имеют более низкие значение удельной теплоемкости по отношению к сплаву АМгЗ при высоких температурах. При низких температурах отличие существует, но незначительно. Это закономерно, так как при очень низких температурах в состоянии покоя теплоемкость у всех сплавов равно нулю. В ранее проведенных нами исследования на сплаве АМг4 РЗМ оказали аналогичное влияние [126,127] .

4.5. Влияния лантана на теплоемкость промышленного сплава АМгЗ

Графический вид зависимости температуры сплава АМгЗ содержащего лантана от времени приведены на рисунке 4.13.

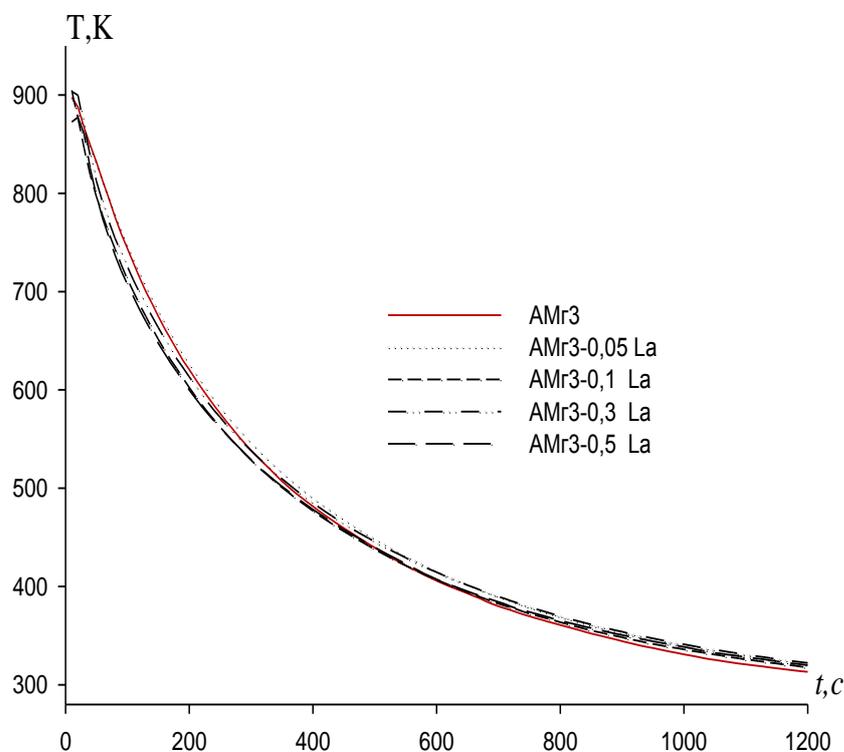


Рисунок 4.13. Зависимость температуры от времени охлаждения сплава АМгЗ, содержащего лантана

Снижение температуры у легированного сплава в начале охлаждения значительно быстрее, чем у сплава основы.

Зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, содержащего лантана от температуры приведена на рисунке 4.14. Скорость охлаждения в зависимости от температуры сплавов изменяется таким образом, что существует различие в значениях этой зависимости при высоких температурах.

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение определение скорости охлаждения сплавов представлены в таблице 4.7 .

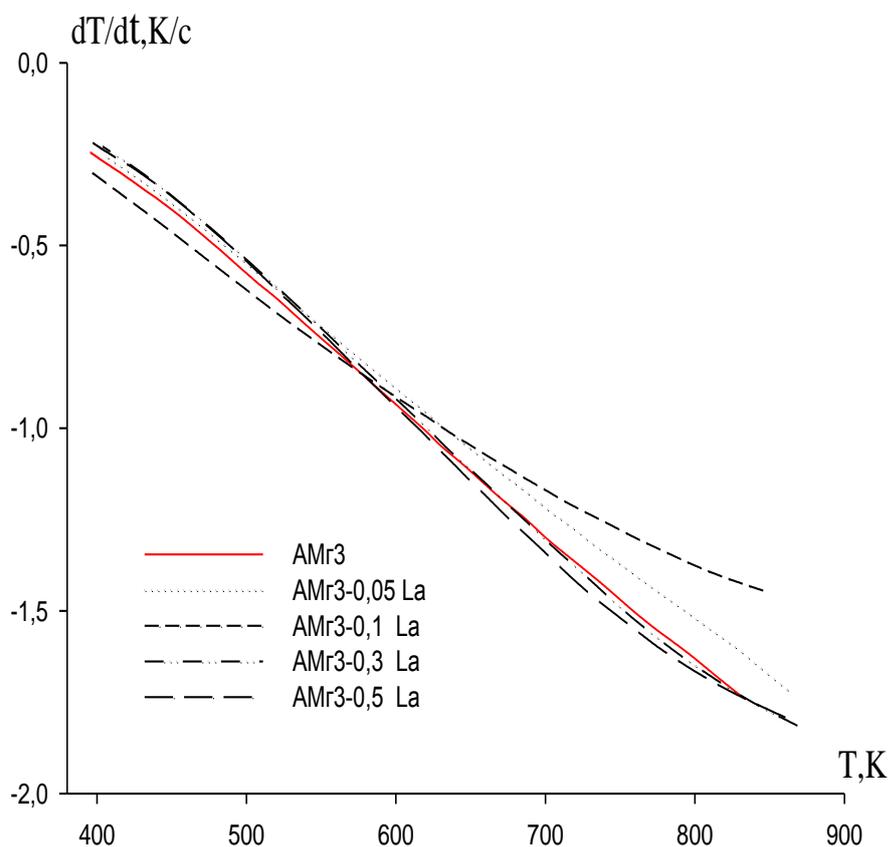


Рисунок 4.14. Зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, содержащего лантана от температуры.

Таблица 4.7-Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2) для сплава АМгЗ с лантаном

Содержание La в АМгЗ, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	$k, 10^{-n} \text{ c}^{-1}$	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0,0	523,02	3,83	397,57	$2,08 \cdot 10^{-4}$	2,00	0,08
0,05	533,86	3,45	375,39	$1,47 \cdot 10^{-4}$	1,84	0,05
0,1	562,88	2,72	293,57	$1,15 \cdot 10^{-4}$	1,53	0,03
0,3	503,96	3,88	401,97	$1,85 \cdot 10^{-4}$	1,95	0,07
0,5	480,04	4,02	407,35	$2,01 \cdot 10^{-4}$	1,92	0,08

Были получены уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АМгЗ и лантана:

$$C_p^{AMg3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (R=1,0000)$$

$$C_p^{La} = 228,9019 - 0,1873T + 2,9002 \cdot 10^{-4}T^2 - 9,3573 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=1,0000)$$

Результаты расчётов коэффициента теплоотдачи сплавов представлены в таблице 4.8 и на рисунке 4.15.

Уравнений для расчета удельной теплоемкости исходного и легированного сплавов имеют вид:

$$C_p^{AMg3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8}T^3$$

и легированного лантаном сплава мас. % La:

$$0,05\% \text{ La } C_p = 728,1287 + 0,7551T - 7,8351 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,7776 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0,1\% \text{ La } C_p = 727,8789 + 0,7567T - 7,8304 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,7743 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0,3\% \text{ La } C_p = 726,88 + 0,7548T - 7,8089 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,7608 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0,5\% \text{ La } C_p = 725,8810 + 0,7529T - 7,7874 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,7474 \cdot 10^{-7}T^3$$

Графический вид изменения и рассчитанные значения C_p сплава АМгЗ с лантаном через 50 К представлена в таблице 4.9 и на рисунке 4.16.

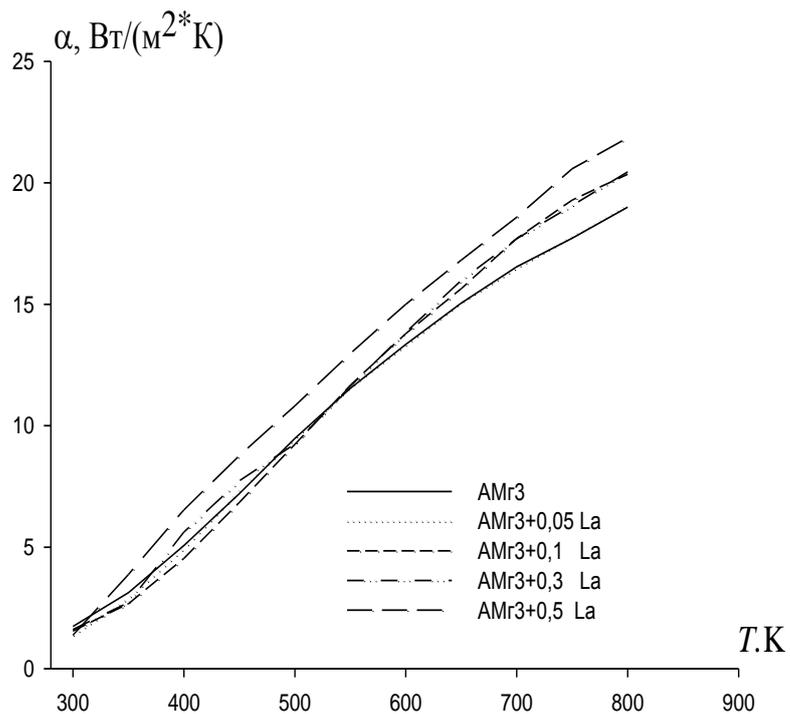


Рисунок 4.15. Зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, содержащего лантана от температуры

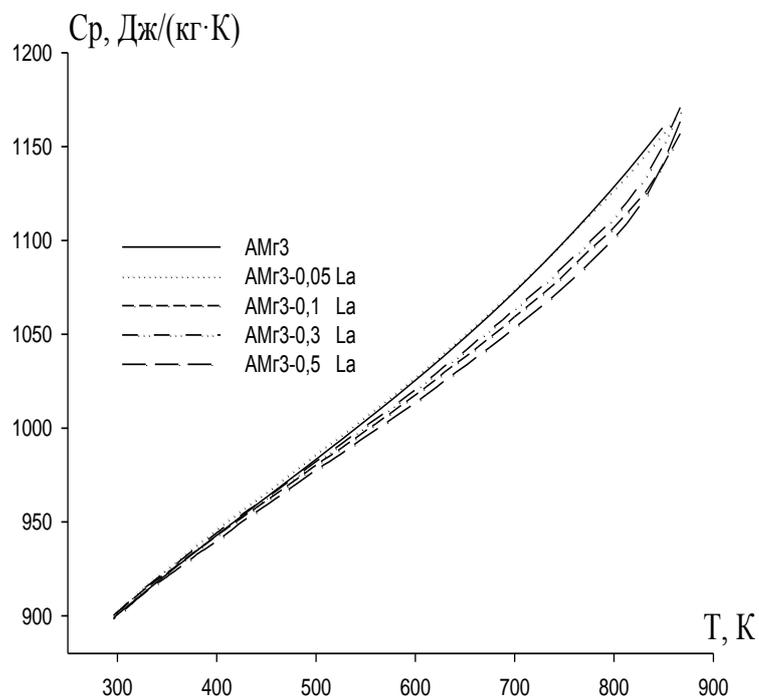


Рисунок 4.16- Зависимость изменения C_p от температуры (Т) и состава сплава АМгЗ.

Таблица 4.8- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМгЗ с лантаном

Т,К	Содержание лантана в сплаве АМгЗ, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
300	1,74	1,38	1,55	1,61	1,38
350	3,13	2,90	2,67	2,71	3,88
400	5,07	4,95	4,54	5,62	6,54
450	7,21	7,32	6,85	7,73	8,77
500	9,48	9,48	9,23	9,25	10,82
550	11,54	11,60	11,67	11,63	12,97
600	13,35	13,33	13,79	13,84	15,00
650	15,05	15,08	15,64	15,98	16,82
700	16,54	16,50	17,71	17,70	18,58
750	17,72	17,79	19,29	19,06	20,58
800	19,00	19,08	20,35	20,45	21,85

Таблица 4.9- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ с лантаном

Т,К	Содержание лантана в сплаве АМгЗ,мас.%				
	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	900,70	900,38	900,10	898,88	897,68
350	922,27	921,95	921,66	920,39	919,16
400	942,96	942,62	942,33	941,03	939,77
450	963,20	962,85	962,55	961,21	959,92
500	983,41	983,06	982,75	981,38	980,05
550	1004,05	1003,68	1003,37	1001,96	1000,60
600	1025,53	1025,15	1024,84	1023,39	1022,00
650	1048,29	1047,90	1047,58	1046,10	1044,67
700	1072,77	1072,37	1072,04	1070,51	1069,04
750	1099,40	1098,99	1098,65	1097,07	1095,56
800	1128,62	1128,19	1127,84	1126,21	1124,64

Влияние лантана на теплоемкость сплава АМгЗ характеризуется тем, что добавки лантана приводит к небольшому изменению удельной теплоемкости в сторону меньших значений.

Заключение

На тепловые свойства металлов в зависимости от чистоты, особенно сплавов много факторов влияют. При высоких температурах ($>550\text{K}$) значительный вклад в теплопередачу вносит тепловое излучение, которое зависит от степени черноты образцов. Степень черноты основных компонентов сплава - алюминия в области $300\text{-}600\text{K}$ лежат в пределах $0,03\text{-}0,06$, а магния в данной области температур в пределах $0,07\text{-}0,13$ [129]. Этим и другими факторами объясняется переходы на кривых температурной зависимости коэффициента теплоотдачи легированного сплава АМгЗ. Рост теплоёмкости пропорционально температуре можно объяснить ангармонизмом колебания атомов.

В рамках данной исследований выявлены некоторые закономерности в зависимостях изменения скорости охлаждения, коэффициенте теплоотдачи и удельной теплоемкости от состава и температуры сплавов:

-для сплавов всех исследованных систем характерно отличие в скоростях охлаждения при высоких температурах, особенно в сплавах содержащих более $0,3\text{мас.}\%$ редкоземельного металла. По-видимому, это связано с концентраций тугоплавких интерметаллидов в сплаве;

-коэффициент теплоотдачи сплавов с повышением температуры растет, а в зависимости от состава с учетом погрешности эксперимента почти, что не изменяется;

- добавки скандия, иттрия и лантана приводит к снижению удельной теплоемкости сплава АМгЗ. Не зависимо от состава сплавов повышение температуры приводит к существенному увеличению удельной теплоемкости сплавов;

-выявленные закономерности в тепловых изменениях сплавов кроме основных факторов.

Полученные результаты способствуют нахождению режимов управления тепловыми технологическими процессами переработки алюминиево-магниевых сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АМгЗ, промышленного состава легированного редкоземельными металлами, в среде электролита NaCl и показано, что добавки Sc, Y, La, Ce, Pr и Nd в интервале 0,1- 0,5 мас.% увеличивают коррозионную стойкость сплава АМгЗ. Смещение потенциалов коррозии и питтингообразования в положительную область значений свидетельствует о росте питтингоустойчивости сплавов. Среда исследованных редкоземельных металлов наиболее эффективным является скандий, церий и празеодим. Изменения скорости электрохимической коррозии сплавов от концентрации электролита характеризуются тем, что в наиболее концентрированном электролите скорость коррозии сплавов увеличивается почти в 2 раза.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АМгЗ, легированного Sc, La, Pr и Nd в твердом состоянии в атмосфере воздуха. Окисления описывается параболическому закону с порядком реакции $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Редкоземельные металлы в пределах до 0,5 мас.% снижают окисления алюминиево-магниевого сплава. Если при добавке магния силы связи в объеме твердого раствора ослабляются, то редкоземельные металлы, по-видимому, оказывают упрочняющее воздействие. Здесь также влияет образование интерметаллических соединений. Температурный фактор для всех сплавов одинаковы, т.е. с ростом температуры скорость окисления повышается. В целом наиболее оптимальной концентрацией редкоземельных металлов можно считать до 0,5 мас.%.

3. ИК-спектроскопическим методом установлено, что доминантной фазой в продуктах окисления сплавов являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO. Роль этих оксидов характеризуется тем, что магний, находясь на границе зерен, первым начинает окисляться. Оксидная пленка магния достаточно пористая,

что способствует дальнейшему росту окисления. Тем временем прочный оксид алюминия замедляет процесс. В продуктах окисления сплавов с участием редкоземельных металлов обнаружено присутствие оксидов типа шпинели, которые замедляют скорость диффузии.

4. Проведенные исследования подтверждают перспективность использования редкоземельных металлов в качестве легирующей добавки к алюминиево-магниевым сплавам, что достаточно хорошо согласуется с данными других авторов о положительном влиянии редкоземельных металлов на свойства алюминиево-магниевых сплавов.

5. Исследованием температурной зависимости изменения теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами выявлено закономерности этих изменения заключающейся в том, что повышение температуры приведет к значительному росту теплоемкости, а влиянии РЗМ характеризуются незначительным её снижением.

6. Результаты исследования нашли применения в изготовлении изделий ответственного назначения, о чем составлены соответствующие акты внедрения и использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова, И.В., Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М., Флорианович, А.В. Хорошилов Под ред. И.В. Семеновой-М.: Физматлит, 2002. - 336 с.
2. Жук, Н.П. Курс коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук.-М.: Металлургия, 1968. -407 с.
3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов, Н.П. Жук.-М.: Металлургия, 1976. -472 с.
4. Климов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы: Учеб. пособ./ И.Я. Климов, -М.: Машиностроение, 1967. -462 с.
5. Шлугер, М.А. Курс коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов -М.: Металлургия, 1981. -215 с.
6. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М Колотыркин, -М.: Металлургия, 1985. -88 с.
7. Кеше, Г. Коррозия металлов. / Г. Кеше, - М.: Металлургия, 1984. -400 с.
8. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш, - М.:Мир, 1990. -972 с.
9. Мамулова Н.С. Все о коррозии: Справочник / Н.С. Мамулова, А.М. Сухотин, Л.П. Сухотина, Г.М., Флорианович, А.Д. Яковлев - С-Пб.: Химиздат, 2000. -517 с.
10. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р. У. Ревн. - М.: Химия, 1988. -455 с.
11. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти -М.: Химия, 1973. -263 с
12. Коррозия конструкционных материалов: Справочник / Под ред. В.В. Батракова. - М.: Металлургия, 1990. Т. 1. 344 с; Т.2. -320 с.
13. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник. 5-е изд. / Д.Г. Туфанов - М.: Металлургия, 1990. -324 с.

14. Коррозия: Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. - М.: Металлургия, 1981. -320 с.
15. Луканина, Т. Л. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии / Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова, Радин М. А.– СПб.: СПбГТУРП, 2014. -85 с.
16. Ватолин, А. Н, Коррозия и защита металлов / А. Н, Ватолин, В. В. Рогачёв. Изд-во ГОУ-ВПО УГТУ–УПИ, Екатеринбург, 2008, -59с. Учеб. электр. текст. изд.: Электронный ресурс: <http://www.ustu.ru>
17. Томашов, Н.Д. «Коррозия металлов с кислородной деполяризацией» Н.Д. Томашов, - Л.: Химия, 1989. - 456 с.
18. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие. / Г. Н. Мальцева //Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. - 211с.
19. Петрова, Л.Г. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учеб. пособие / Л.Г. Петрова, Г.Ю. Тимофеева, П.Е. Демин, А.В. Косачев; под общ. ред. Г.Ю. Тимофеевой. – М.:МАДИ, 2016. -148 с.
20. Кофанова, Н.К. Коррозия и защита металлов. / Н.К. Кофанова, Алчевск, 2003,181с. Электронный ресурс: режим доступа: [http:// www.7knig.net](http://www.7knig.net)
21. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов: Справочное пособие. / А.П. Авдеенко, А.Е. Поляков А.Л. Юсина, С.А. Гончарова – Краматорск: ДГМА, 2004. -112 с.
22. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов / А.П. Авдеенко, А.Е. Поляков – Краматорск: ДГМА, 2003. -104 с.
23. Акользин, А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств / А.П. Акользин, А.П.Жуков .-М.: Химия, 1985, -240 с.
24. Крушенко, Г. Г. Совершенствование технологии приготовления сплава системы Al–Mg, применяемого в конструкциях летательных аппаратов / Г. Г. Крушенко. // Вестник СибГАУ, Т.17, №4, 2014. -С.1202-1209. Электронный ресурс: <https://cyberleninka.ru>
25. Трушкина, Т.В. Влияние технологических режимов оксидирования на пористость и коррозионную стойкость сплава системы Al-Mg-Sc / Т.В.

- Трушкина, А.Е. Михеев, Н.А. Сиденко и др. //Вестник СибГАУ, Т.17, №4,с.1072-1076. Электронный ресурс: <https://cyberleninka.ru>
26. Кемхадзе, В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках. / В.С. Кемхадзе, -М.: Наука, 1983. -111 с.
27. Коррозионные свойства низколегированного алюминия. // Электронный ресурс: <http://metallicheckiy-portal.ru>
28. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. // Электронный ресурс: <http://metal-archive.ru>
29. Разумовский, В.И. Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах / В.И. Разумовский, Ю.Х. Векилов, И.М. Разумовский, А.В. Рубан и др. // Физика твердого тела, -2011. т. 53, вып. 11. -С. 2081-2085
30. Коррозия, Справ изд. Под ред. Л.Л. Шрайера. Пер с англ.-М.:Металлургия, 1987, -632с.
31. Калинина, Н.Е. Особенности модифицирования алюминиевых сплавов системы Al-Mg / Н.Е. Калинина, З.В. Вилищук, В.Т. Калинин // Авиационно-космическая техника и технология,-2011.№7(84). –С.80-83.
32. Черкасов, В.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных Al-Mg сплавов, легированных скандием / В.В Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова //электронный ресурс: www.viam.ru/public
33. Мезенцева, А. И. Влияние легирующих элементов на жаропрочность алюминиевых поршневых сплавов / А. И. Мезенцева, А. А. Ганеев, Е. Ф. Шайхутдинова. Электронный ресурс: режим доступа: <http://elib.altstu.ru/>
34. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / И.Я. Клинов, -М.: Машиностроение, 1967, -468с.
35. Старцев, О.В. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях. / О.В. Старцев, И.М. Медведев, М.Г. Курс // Авиационные материалы и технологии,2012, -С.16-19.
36. Зимина, Ю.М. Бесхроматные конверсионные покрытия на магнийсодержащих алюминиевых сплавах / Ю.М. Зимина // Автореф.

- дисс. на соис .уч. степ. кан. хим. наук. Москва, 2010. -21с.
37. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс. — М.: Металлургия, 1987. - 205 с.
38. Лепинских, Б. М. и др. Окисление жидких металлов и сплавов / Б. М. Лепинских, А. А. Киташев, А. А. Белоусов. - М.: Наука, 1979. -116 с
39. Талашманова, Ю С. Окисление жидких сплавов на основе кремния, германия, олова и свинца дис... кан.хим.наук / Ю С. Талашманова, Красноярск, 2007.
40. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс — М.: Металлургия, 1968. - 428 с.
41. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие. / Г. Н. Мальцева //Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. - 211с
42. Лепинский, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинский, В. Киселев //рук. Деп. В ВИНТИ.1976.-С.342-354
43. Стручева, Н.Е. Особенности кинетики окисления сплавов системы церий-алюминий / Н.Е. Стручева, В.Д. Картавых, В.А. Новоженков // Известия Алтайского государственного университета, 3(17), 2000. -С.25-27. Электронный ресурс: <http://izvestia.asu.ru>
44. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- № 4. -С. 41-46.
45. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с щелочноземельными металлами / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Металлы, 1995., №2, -С.38-42.
46. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление алюминиево-стронциевых лигатур / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Мухитдинов // Литейное производство, 2001, №5, -С.15-18.
47. Эшов, Б.Б. Окисления сплавов системы алюминий – цинк / Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2002. т. XLV, №11-12, -С.50-55

48. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие. / Г. Н. Мальцева // Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. -211с.
49. Аникина, В. И. Структура и свойства алюминиево-магниевого сплава: монография / В. И. Аникина, Т. Р. Гильманшина, В. Н. Баранов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. -112 с.
50. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионноустойчивые материалы / И.Я. Клинов, -М.: Изд-во химич. литература, 1950, -291с.
51. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов. / П. Кофстад. Издат:Мир, 1969, -392 с.
52. Стручева, Н.Е. Исследование кинетики окисления сплавов редкоземельных металлов с магнием и алюминием / Н.Е. Стручева, В.А. Новоженков // Известия Алтайского государственного университета. -2000. -№3(17). -С.25-27.
53. Мирзоев, Ш.И. Окисление, термические и термодинамические свойства интерметаллидов систем Al – Ce, Al - Pr и Al – Nd: дисс... кан.хим.наук / Ш.И. Мирзоев -Душанбе, 2009. <http://www.chemistry.tj/>
54. Раззози, М.Б. Физико-химические и термодинамические характеристики сплавов и интерметаллидов систем алюминий-лантаноиды (Ln-La,Ce,Pr, Nd): дисс... к. х. н. / М.Б. Раззози. -Душанбе, 2012. <http://www.chemistry.tj/>
55. Иброхимов, Н.Ф. Физико-химические свойства сплава AlMg2 с редкоземельными металлами. дисс...кан. тех. наук / Н.Ф. Иброхимов - Душанбе, 2017.162с. Электронный ресурс: <http://www.chemistry.tj/>
56. Иброхимов, С.Ж. Структура и свойства сплава AlMg4, легированного редкоземельными металлами (Sc,Y, Pr и Nd.), дисс... к. т. н. / С.Ж. Иброхимов -Душанбе, 2017. -139с. Электронный ресурс: <http://ttu.tj>
57. Иброхимов, С.Ж. Окисление твёрдого алюминиево-магниевого сплава AlMg4, легированного скандием / С.Ж. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // ДАН АН Республики Таджикистан т.56, №6, 2013. -С.472-475. Электронный ресурс: <http://ttu.tj>

58. Нарзиев, Б.Ш. Физико-химические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиево-магниевых сплавов. дис... кан. тех. наук / Б.Ш. Нарзиев, -Душанбе, 2010.112с. Электронный ресурс: <http://www.chemistry.tj>
59. Обидов З.Р. Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения. дис. док..хим. наук / З.Р. Обидов.-Душанбе, 2017. Электронный ресурс: <http://www.chemistry.tj>
60. Лепинских, Б.М. Исследование кинетики окисления сплавов Al-Mg в жидком состоянии / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Рукопись депонирован в ВИНТИ, №554-76.
61. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Савичева А.Д. ИК-спектральный анализ механически обработанных прекурсоров магнезиальной шпинели / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.Д. Савичева // Научные труды SWorld. – Выпуск 1(42). Том 10. – Иваново: Научный мир, 2016 –С.87-90.
62. Плясова, Л.М. Структурные особенности оксидов магния, полученных из разных предшественников . / Л.М. Плясова, Н.А. Васильева , И.Ю. Молина, Г.В. Одегова // Журнал неорганической химии, 2005. Т. 50. № 8. -С. 1131-1135.
63. Попов Н.А. Взаимодействия сплавов Al+PЗМ с реакционными средами в области температур 100-600°С. дис. ...кан. тех. наук / Н.А. Попов.- Екатеринбург, 2015.
64. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия /Я.А. Угай, -М.: Высш. Школа. 1997. -527с.
65. Трофимов, Е.А. Фазовые равновесия, реализующиеся в системе Al-Mg-O в условиях существования металлического расплава / Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ, №39. 2012. -С. 12-14.
66. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Al-Mg-Na-K-O при температурах 680 -840°С. / Е.А. Трофимов // Металлы. -2006. -№4. -С.23-29

67. Диаграмма состояния силикатных систем: справ. / под ред. Н.А. Торопова. -Л.:Наука,1965.-Вып.1:Двойные системы. -547с.
68. Silva, M.P. Oxidation of liquid aluminium-magnesium alloys / M.P. Silva, D.E.J. Talbot // Light Metals 1989: Proc. Techn. Sess. TMS Light Metals Comm. 118 TMS Annu. Meet. 1989. -P.1035-1040
69. Филиппов, М. А. Методология выбора металлических сплавов и упрочняющих технологий в машиностроении: учебное пособие: в 2 т. Т. II. Цветные металлы и сплавы / М. А. Филиппов, В.Р. Бараз, М.А. Герасев. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 236 с.
70. Биронт, В. С. Материаловедение. [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / В. С. Биронт, Т. А. Орелкина, Т. Н. Дроздова и др. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. –454с.
71. Попенко, Н.И. Материаловедение для дизайнеров: учеб.пособие / Н.И. Попенко,-М.:МИЭТ, 2009. -136с. Электронный ресурс: <http://www.fineprint.com>
72. Трухов, А. П. Литейные сплавы и плавка: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.П. Трухов, А.И. Маляров. – М.: Издательский центр -Академия. 2004. – 336 с.
73. Белов, А. Ф. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: справ. / А. Ф. Белов, В. И. Добаткин, Ф. И. Квасов [и др.]. – М.: Металлургия, 1972. – 552 с.
74. Шеметев, Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение, / Г.Ф. Шеметев, ч.1., Санкт-Петербург, 2012,155с. Электронный ресурс: www.elib.spbstu.ru
75. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: справ. / А. Ф. Белов, В. И. Добаткин, Ф. И. Квасов [и др.]. – М. : Металлургия, 1972. – 552с.
76. Court, S.A. Factors affecting the strength and formability of alloys based on Al-3 wt.% Mg. /S.A. Court, K.M., Gatenby, D.J. Lloyd//, Materials Science and Engineering A. 2001. V.319-321 -P.443-447.

77. Луц А.Р., Алюминий и его сплавы: Учебное пособие / Сост. А.Р. Луц, А.А. Суслина // – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. –81 с.
78. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия. / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович.- М.: Выс. школа, 1987. -464с.
79. Котенков, П.В. Влияние малых добавок переходных металлов на механические свойства чистого алюминия / П.В. Котенков, А.В. Долматов, И.О. Гилёв, Р.М. Галлямов, Э.А. Попова //Мат. конф. Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов: материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 12 окт. 2017 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2017. – 350 с.
80. Лучинский Г.П. Курс. химии, ч.2 / Г.П. Лучинский, Л.М. Романцева, В.И. Самишина – М.: Высш. Школа, 1972, -218 с.
81. Скачков, В.М. Химическое легирование скандием, цирконием и гафнием сплавов на основе алюминия, //дисс. на соиск.уч.степени кан.хим. наук, Екатеринбург, 2013, -123 с.
82. Степанова Т.Н., Гильманшина Т.Р., Падалка В.А. Основы получения отливок из сплавов цветных металлов, Красноярск, 2012, -73с.
83. Рохлин, Л. Л. Учение Н.С. Курнакова о физико-химическом анализе и исследовании алюминиевых и магниевых сплавов в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН / Л. Л. Рохлин, // Журнал неорганической химии, 2010, том 55, № 11, -С. 1816-1824 .
Электронный ресурс: <http://naukarus.com>
84. Каблов, Е.Н. Редкие металлы и редкоземельные элементы– материалы современных и высоких технологий будущего / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков Электронный ресурс: <http://viam.ru>
85. Горбунов, Ю.А. Роль и перспективы редкоземельных металлов в развитии физико-механических характеристик и областей применения

- деформируемых алюминиевых сплавов / Ю.А. Горбунов // Ж. инженерия и технологии.2015, №8, -С.636-645
- 86.Савицкий, Е.М. Сплавы редкоземельных металлов /Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В. Буров, И.А. Маркова, О.П. Наумкин .Изд-во АН СССР, 1962. -269 с.
- 87.Сергеев, Ю.Г Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Кристаллизация расплавов. Механические и физические свойства, диаграммы состояния : учеб. пособие. / Ю.Г. Сергеев, Е.И. Масликова, Н.А. Столярова, В.В. Кисленков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 99 с.
- 88.Черкасов, В.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных Al-Mg-сплавов, легированных скандием / В.В. Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1996. – № 6. – С.30-32.
89. Автократова Е.В. Перспективный Al-Mg-Sc сплав для самолетостроения / Е.В. Автократова // Вестник уфимского государственного авиационного технического университета. – 2007. – Т. 9. – № 1. –С.182-183.
- 90.Елагин, В.И. Конструкционные наноструктурные сплавы на основе алюминиевой основе / В.И. Елагин // Цветные металлы. – 2009. – № 6. -С. 103-111.
- 91.Филатов. Ю.А. Деформируемые сплавы на основе системы Al-Mg-Sc и перспективы их применения в автомобилестроении / Ю.А. Филатов // Цветные металлы. – 1997. – № 2. – С.60-62.
- 92.Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ.изд. / В.Е. Зиновьев –М.: Металлургия,1989, 384с.
- 93.Новиков, И. И. О теплоемкости иттрия, лантана, празеодима при высоких температурах / И. И. Новиков, И. П. Мардыкин //, ТВТ, 1975, т. 13, вып.2, -С.318–323. Электронный ресурс: <http://mathnet.ru/rus/agreement>

94. Низомов, З. Теплоёмкость алюминия марки А5N, его сплавов с кремнием, медью и редкоземельными металлами / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов // ДАН Республики Таджикистан, т. 57, №11-12, 2014, -С.843-849.
95. Иброхимов, С.Ж., Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг4, легированного лантаном / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, З.В. Кобулиев, Н.Ф. Иброхимов // ДАН Республики Таджикистан, т. 58, №11, 2015, -С.1029-1034.
96. Razazi, M. Structure and Properties of Aluminum Alloys with Cerium, Praseodymium and Neodymium / M. Razazi, B.B. Eshov, P.R. Pulotov, A. Badalov // Oriental Journal of chemistry, 2012, Vol. 28, No. (4). -P. 1625-1629.
97. Разози, М.Б. Структура алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами / М.Б. Разози, Б.Б. Эшов, П.Р. Пулотов // Матер. респуб. научно-технич. конф, посвящ. 50-летию механико-технол. фак-та ТТУ, -Душанбе, 2011. -С.77-80.
98. Пулотов, П.Р. Исследование влияние скандия и лантана на электрохимическую коррозию сплава АМг3/ П.Р. Пулотов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2018. т.61, №3. -С.265-271.
99. Норова, М.Т. Исследование влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМг3 / М.Т. Норова, П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов // Материалы рес. науч-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук», Душанбе, 2018. -С.50-53.
100. Джабаров, Т., Электрохимическое поведение промышленного сплава АМг3, легированного иттрием / Т. Джабаров, Б.Б. Эшов, П.Р. Пулотов // Ученые записки Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова. Серия: Естественные и экономические науки. 2015. Т. 34. № 3. -С.46-49.
101. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин, -2-е изд. перераб.-М.: Металлургия, 1986, -386 с.

102. Пулотов, П. Р. Влияния церия на потенциал свободной коррозии промышленного сплава АМгЗ/ П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов. ТНУ, Душанбе, 2013, -С. 35-37.
103. Пулотов, П.Р. Влияние церия, празеодима и неодима на коррозию сплава АМгЗ / П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова // Сб. мат. VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посв. 70-летию акад. АН РТ Ганиева И.Н.- Душанбе, 2018. -С. 69-73.
104. Федорова, О.А., Методы оптической спектроскопии / О.А.Федорова, И.И. Кулакова, Ю.А. Сотникова и др. //МГУ.-Москва. 2015, -116 с.
Электронный ресурс: <http://www.chem.msu.ru>
105. Колесник, И.В. Инфракрасная спектроскопия / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова Электронный ресурс: www.nanometer.ru
106. Нарзиев, Б.Ш. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава АМг6, легированного скандием / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // ДАН Республики Таджикистан, 2008, т.50, №7, -С.541-543.
107. Пулотов, П.Р. Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками редкоземельных металлов /П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов //Известия АН РТ Отд. физ-мат., хим., геол. и техн. наук-2017. №4. (169), -С. 81-89.
108. Норова, М.Т. Влияние празеодима и неодима на кинетику окисления сплава АМг0,2 / М.Т. Норова, Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев П.Р. Пулотов, //Сб. мат. XIII Нумоновские чтения Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан,- Душанбе, 2016, -С. 139-141.
109. Белецкий, М. Электронографическое исследование окислов неодима / М. Белецкий, М. Ерусалимский // ДАН СССР. 1960, т. 133, -С. 355-358.
110. Кочедыков, В.А, Идентификация продуктов взаимодействия оксидов редкоземельных металлов с компонентами воздуха методом ИК-спектроскопии / В.А, Кочедыков, И.Д. Закирьянова, Л.А. Акашев //

Аналитика и контроль, т.10, №2, -С. 172-174. Электронный ресурс:
<http://www.elar.urfu.ru>

111. Эшов, Б.Б. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы / Б.Б. Эшов, дисс. на соис. уч. ст. д.т.н., Душанбе, 2016, -274 с.
112. Акашев, Л.А. Эллипсометрическое исследование окисления поверхности сплавов алюминия с «тяжёлыми» РЗМ / Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.А. Кочедыков // Расплавы. -2011. -№2.-С. 58-62.
113. Попов, Н.А. Эллипсометрическое исследование процессов окисления сплавов алюминия с РЗМ / Н.А. Попов, С.А. Бибанаева // Тезисы VII школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» -Улан-Удэ: Бурятский науч. Центр СО РАН, 2013. -С. 290-293.
114. Попов, Н.А. Взаимодействия сплавов Al+РЗМ с реакционными средами в области температур 100-600°C. дис..кан. тех. наук / Н.А. Попов.- Екатеринбург, 2015.
115. Шевченко, В.Г. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al+РЗМ / В.Г. В.Г. Шевченко, И.Н. Латош, И.Г. Григоров [и др.] // Расплавы. -2009. -№3. -С.60-68.
116. Злобин, В.Г., С.В., Техническая термодинамика. Часть 1. / В.Г., Злобин, С.В. Горбай, Т.Ю. Короткова. СПбГТУРП. -СПб.: 2011.- 149 с.: ил. 52
117. Апальков, А.Ф. Теплотехника / А.Ф. Апальков. - Ростов н/Д: Феникс, 2008 - 186 с.
118. Ерофеев, В. Л. Теплотехника. В 2 т. Том 1 / В. Л. Ерофеев, А. С. Пряхин, П. Д. Семенов; под ред. В. Л. Ерофеева, А. С. Пряхина. -М. : Издательство Юрайт, 2018. - 308 с.
119. Савин, И. К. Теоретические основы теплотехники ,Ч. I. Техническая Термодинамика / И. К. Савин. -Петрозаводск: Изд. ПетрГУ, 2008. -116 с.
120. Дроздова, Т. Н. Теплофизика термообработки / Т. Н. Дроздова, В. С. Биронт.- Красноярск, 2012. -40с.

121. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов. // ДАН РТ, 2010, т.54, №1, -С. 53-59.
122. Самсонова, Н.П. Определение удельной теплоемкости металлов методом охлаждения / Н.П. Самсонова, Д.М. Ярков. Тюмень, 2004. Электронный ресурс: <https://megalektsii.ru>
123. Елманов, Г.Н., Теплоемкость металлов и сплавов / Г.Н. Елманов, М.Т. Зуев, Е.А. Смирнов. М.: МИФИ, 2007. – 32 с.
124. Пулотов, П.Р. Теплоемкость сплава АМг3 легированного скандием / П.Р. Пулатов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов. //Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан. -Чкаловск, 2014. -С. 63-65.
125. Пулотов, П.Р. Влияние скандия и иттрия на теплоемкость сплава АМг3 /П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова // Сб. мат. VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посв. 70-летию академика АН РТ Ганиева И.Н. -Душанбе, 2018. -С. 66-69.
126. Иброхимов, С.Ж. О влиянии скандия и иттрия на теплофизические свойства сплава АМг4 / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, // Матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ им. М.Осими, 2014. ч.1, -С.164-166.
127. Иброхимов С.Ж Теплофизическая свойства сплава АМг4 легированного Pr и Nd / С.Ж. Иброхимов, П.Р. Пулотов, Б.Б Эшов. И.Н. Ганиев //Мат. Межд. научно-практ. конф. «Инновация- основа развития сельского хозяйства», -Душанбе, 2015. -С. 94-96.
128. Лариков Л.Н., Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Тепловые свойства металлов и сплавов / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко Изд.: «Наукова думка», 1985. -438 с. Эл. ресурс: <http://thermalinfo.ru>
129. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. Атомиздат Москва 1968. -484с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«Утверждаю»

Генеральный директор

ГУП ВЭЗ МО

Республики Таджикистан

Холов О.С.

« 21 » 08 2017г.

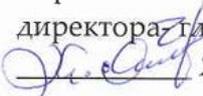


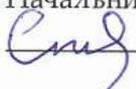
АКТ

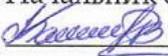
о внедрении результатов диссертационной работы

Мы нижеподписавшиеся, первый заместитель генерального директора - главный инженер ГУП ВЭЗ МО Республики Таджикистан Ярбабаев Х.Х., начальник лаборатории - Солихов Дж. С. и начальник основного цеха Косимов О. Х. с одной стороны, и соискатель Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан Пулотов П. Р., директор центра исследований инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан, д.т.н. Эшов Б.Б. (научный руководитель) с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в ГУП ВЭЗ МО Республики Таджикистан проведены испытания свойств образцов алюминиевого сплава. Образцы за № 2, 4, 12 и 0,1x0,1 отвечают требованиям и могут быть использованы в качестве рабочего сплава. (Результаты не подлежат открытой публикации.)

От ГУП ВЭЗ МО
Республики Таджикистан:

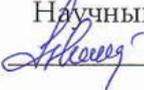
Первый заместитель генерального
директора - главный инженер
 Ярбабаев Х.Х.

Начальник лаборатории
 Солихов Дж.С.

Начальник основного цеха
 Косимов О.Х.

От института химии имени
В.И.Никитина АН
Республики Таджикистан

Соискатель
 Пулотов П.Р.

Научный руководитель
 Эшов Б.Б.

