

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

На правах рукописи

ЭШОВ БАХТИЁР БАДАЛОВИЧ

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

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

Доктор химических наук,

профессор, академик АН

Республики Таджикистан

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ (Обзор литературы).....	13
1.1. Теория окисления металлов и сплавов.....	13
1.2. Окисление алюминия и его сплавов с некоторыми s, p, d и f элементами периодической таблицы	18
1.3. Продукты окисления алюминия и его сплавов с некоторыми элементами периодической таблицы.....	28
1.4. Термодинамические и термические свойств сплавов систем алюминий-редкоземельные металлы (РЗМ).....	31
1.5. Заключение по литературному обзору и постановки задачи	39
Глава 2. ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ II И III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ.....	41
2.1. Синтез сплавов и их структура.....	41
2.1.1. Методы исследования окисления металлов, сплавов и продуктов их окисления.....	52
2.2. Окисление сплавов систем Al-Be (Mg, Ca, Sr, Ba).....	59
2.3. Окисление жидких сплавов систем Al-Zn (Cd).....	76
2.4. Окисление жидких сплавов систем Al-Ga (In).....	90
2.5. Окисление твердых сплавов систем Al-РЗМ.....	108
2.6. Окисление интерметаллических соединений (ИМС) систем Al- РЗМ (РЗМ- Ce, Pr , Nd).....	116

Глава 3.	ОКИСЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИ- НИЕВЫХ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ.....	127
3.1.	Влияние скандия, неодима, кремния, титана и магния на окисляемость сплавов системы алюминий-стронций	127
3.2.	Влияния бериллия на окисляемость сплавов систем алюминий-щелочноземельные металлы (ЩЗМ).....	133
3.2.1.	Система Al-Ca-Be.....	133
3.2.2.	Система Al-Sr-Be.....	139
3.2.3.	Система Al-Ba-Be.....	145
3.3.	Влияния некоторых РЗМ на окисление сплавов системы Al-Mg	150
3.3.1.	Окисление сплавов систем Al-Mg-Sc (Y).....	150
3.3.2.	Окисление сплавов систем Al-Mg-La (Pr,Nd).....	160
Глава 4.	ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-РЗМ.....	170
4.1.	Метод калориметрии растворения.....	170
4.2.	Расчет термических и термодинамических свойств сплавов полуэмпирическим методом	177
4.3.	Энтальпии растворения сплавов систем Al-РЗМ	180
4.3.1.	Энтальпии растворения ИМС систем Al-РЗМ.....	184
4.3.2.	Энтальпии образования ИМС систем Al-РЗМ	186
4.4.	Температуры плавления ИМС систем Al-РЗМ и их сравнительный анализ.....	192
4.5.	Температурная зависимость изменения теплоемкости сплавов систем Al- РЗМ	203

Глава 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ	
СИСТЕМ Al-Zn (Cd, Ga, In).....	220
5.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов.....	220
5.2. Потенциодинамические исследование сплавов систем Al- Zn (Cd, Ga, In)	221
5.3. Электрохимические свойства алюминиево-цинковых сплавов, легированных галлием и индием и разработка протекторных сплавов	227
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	235
ВЫВОДЫ.....	242
ЛИТЕРАТУРА.....	246
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	264

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Разработка новых составов сплавов на основе алюминия с заданными характеристиками возможно при наличии термодинамических сведений о свойствах каждом отдельном компоненте, составляющих систему в целом. В этом плане перспективен путь дальнейшего повышения физико-химических свойств, технологических и эксплуатационных характеристик за счет легирования или модифицирования алюминиевых сплавов металлами, которые мало растворяются или практически не растворимы в твердом алюминии, но образуют с алюминием различные химические соединения, в частности редкоземельные металлы (РЗМ) и щелочноземельные металлы (ЩЗМ). Однако противоречивость и отрывочность имеющихся сведений не позволяют провести систематический анализ различных свойств систем Al-РЗМ (ЩЗМ) и алюминия с элементами третьей группы периодической таблицы Д.И. Менделеева и выявить закономерности изменения их физико-химических свойств. Из вышеизложенного следует, что не менее важным является изуче-

ние термодинамических характеристик для выявления характера взаимодействия между металлами, выяснения механизмов влияния РЗМ и ЩЗМ на свойства сплавов алюминия.

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

Работа выполнялась в соответствии с государственными программами - «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг» (Пост. Правительство Республики Таджикистан №362 от 01.08.2006г.); «Программа внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2012гг», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №574 от 05.09.2009г.); «Перечень приоритетных направлений научных исследований в Республике Таджикистан на 2010-2012гг.», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №167 от 30.03. 2010г.); «Программа инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020гг.», (Пост. Правительство Республики Таджикистан №227 от 30. 04.2011г.).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Определены энтальпии растворения и образования сплавов и ИМС алюминия с РЗМ (La, Ce, Pr и Nd) при стандартных условиях. Сплавы алюминия с лантаном характеризуются двукратным увеличением значений энтальпии растворения, а сплавы систем Al-Ce (Pr, Nd) пониженными - по сравнению с чистым алюминием. По мере увеличения содержания РЗМ в составе ИМС наблюдается повышение их энтальпии растворения. Наименьшее значение энтальпии растворения соответствует ИМС составам Al_2PZM . Изучение энтальпии образования ИМС указанных систем показывает повышение значений с максимумом для состава Al_2PZM и дальнейшее их понижение по мере возрастания концентрации РЗМ в ИМС. Установлены закономерности изменения значений температуры плавления ИМС от состава и природы всего ряда РЗМ с проявлением тетрад-эффекта. Интерметаллидам состава Al_2PZM характерна наибольшая термическая и термодинамическая устойчивость. Установлено, что изменение термодинамических характеристик происходит в соответствии с диаграммами состояния, а также с изменением атомного радиуса, потенциала ионизации в ряду РЗМ. Имеется удовлетворительное совпадение литературных и экспериментально полученных данных.

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

Определены электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In) в среде 3% раствора хлорида натрия. Показано, что потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов значительно смещается в отрицательную область при введении в них галлия и индия. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 мА/см²), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 мА/см²). В обоих случаях не наблюдается значительного увеличения плотности тока полной пассивации. Легированные малыми добавками галлия и индия (до 0,5 мас%) алюминиево-цинковые сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов при анодной защите стальных сооружений.

Практическая значимость работы заключается в:

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

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование состава и структуры сплавов систем Al-PЗМ;
- зависимость кинетических и энергетических характеристик процесса окисления двойных и многокомпонентных сплавов алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы Д.И. Менделеева от концентрации и температуры;

-совокупность термодинамических свойств двойных сплавов алюминия с РЗМ, их корреляционная зависимость от различных факторов;

- результаты определения и уточнения величин температуры плавления ИМС в системах Al-РЗМ и закономерности их изменения;

- температурная зависимость теплофизических свойств алюминиевых сплавов с некоторыми редкоземельными металлами;

- результаты исследования анодного поведения сплавов систем Al-Zn (Cd, Ga, In).

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

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

2011); Межд. научн. заочная конф. «Современная техника и технологии: исследования и разработки» (Липецк, 2011); Межд. НПК «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Караганда, 2011); XIX Межд. конф. по химической термодинамике в России (РССТ-2013) (Россия, 2013); VII Межд. НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2014); Межд. конф., посв. 1150-летию А.З. Рази, (Душанбе, 2015);

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

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

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

Структура и объем диссертации.

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

**Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМИНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ
(Обзор литературы)**

1.1. Теория окисления металлов и сплавов

Основы термодинамики процесса взаимодействия металлов с газами.

Все алюминиевые сплавы в той или иной мере [1-3] подвергаются температурной обработке с целью улучшения технологических, механических, физико-химических и прочих свойств. Окисления- самопроизвольное взаимодействия металла с окислителем, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают в одном акте и является гетерогенной химической реакцией металла с окислительным компонентом жидкой или газообразной среды. Окисление металлов и сплавов имеет место при работе различного оборудования и аппаратуры, использование конструкций, а также при многочисленных металлургических процессах и обработки металлов и сплавов при высоких температурах.

Термодинамические основы процесса взаимодействия металлов с газами подробно описаны в работах [4-8]. Согласно [4-6] большинство реакций, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Законы термодинамики дают возможность определить вероятность образования соединения в тех или иных условиях. На целенаправленном смещении равновесия основан один из методов защиты металлов от окисления - создание защитных атмосфер.

Для определения состояния вещества в термодинамике используют такие понятия, как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (G), химический потенциал (μ).

Изменение внутренней энергии в процессе связано с количеством выделяемой теплоты (Q) и величиной совершаемой системой работы (A):

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.1)$$

В случае химической реакции, протекающей при постоянном объеме системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции.

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией (H). Последняя больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершить система при постоянном давлении:

$$H=U+ PV \quad (1.2)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения

$$A = P\Delta V \text{ или} \quad (1.3)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.4)$$

Сравнивая уравнение (1.1) с уравнением (1.2) видим, что

$$\Delta H_p = -Q, \quad (1.5)$$

где ΔH_p — энтальпия при постоянном давлении.

Равновесие связано не только с различием в энергии молекул, но и с вероятностью состояний исходных веществ и продуктов реакции, с возможностью протекания реакций.

Величина, которая позволяет количественно определить вероятность состояния, называется энтропией, ее изменение обозначается ΔS .

В химических реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяются и энтальпия и энтропия, а процесс протекает в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции.

Движущая сила называется свободной энергией или изобарным потенциалом (ΔG), а в настоящее время «свободной энергией Гиббса». Изобарный потенциал является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

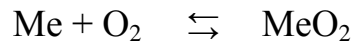
Основное уравнение термодинамики, связывающее эти величины, имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

Изобарный потенциал связан с константой равновесия простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.7)$$

Рассмотрим реакцию окисления металла:



В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнение для изобарно-изотермического потенциала будет иметь вид:

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln \alpha_{\text{O}_2}. \quad (1.8)$$

Выражая изменение энергии Гиббса через величины равновесного P'_{O_2} и парциального P_{O_2} давлений кислорода, получим:

$$\Delta G = RT \ln K \frac{1}{P'_{\text{O}_2}} - RT \ln P_{\text{O}_2} = -RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \quad (1.9)$$

Уравнение позволяет оценить возможность протекания процесса

окисления. Если $P_{\text{O}_2} \triangleright P'_{\text{O}_2}$, то процесс окисления возможен, так как в этих условиях $\Delta G < 0$. Если $P_{\text{O}_2} \triangleleft P'_{\text{O}_2}$, то окисление невозможно, ибо при этом $\Delta G > 0$.

Этот принцип используют для предотвращения газовой коррозии в ряде технологических операций, например, в металлургии. Снижая парциальное давление P_{O_2} в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах [3-7].

Равновесное давление P'_{O_2} увеличивается с ростом температуры, поэтому температура, хотя и ускоряет коррозию, но снижает ее термодинамическую вероятность [4-8].

Следовательно, термодинамика позволяет определить возможность протекания реакции окисления для изучаемой системы, но не даёт ответа на важный и с теоретической и с практической стороны вопрос о скорости и

механизме протекание процесса окисления. Изучением влияния различных факторов на скорость окисления металлов и сплавов занимается кинетика коррозионных процессов [4]. Подробный принцип расчета Гиббсовой энергии реакций приведено в работе [9, 10].

Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла. Большинство металлов в природе находится в виде различных соединений в связанном состоянии. Термодинамически устойчивым состоянием большинство металлов в природе является различные соединения. Это означает, что чистые металлы получаемые после металлургической переработки находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Стремление металлов перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения свободной энергии и составляет сущность процессов окисления.

Приведенные в таблице 1.1 данные по изменению энергии Гиббса для реакций перехода металла в ионное состояние при взаимодействии их с кислородом показывают на самопроизвольное протекание реакций ионизации при отрицательных значениях изменения свободной энергии системы. Положительное значение изменения свободной энергии указывает на термодинамическую устойчивость в природных условиях [4].

Реакция ионизации металлов находящиеся в начале таблицы сопровождается убылью свободной энергии и вероятность перехода их в окисленное состояние тем больше, чем значительное уменьшение свободной энергии [4].

Кинетика и механизм окисления металлов и сплавов подробно освещена в работах [11-19]. В работе [11] показано связь константа скорости с парциальным ионным и электронным проводимостью оксида и их зависимостью от химического потенциала металла или кислорода в оксиде, а также механизмы переноса ионов и электронов сквозь растущий оксидный слой на примерах полупроводниковых оксидов n и p типов.

Изменения свободной энергии для реакций окисления металлов
в атмосферных условиях [4]

Реакция	Изменения свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.	Реакция	Изменения свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.
$K \Leftrightarrow K^+$	-360,9	$Ni \Leftrightarrow Ni^{2+}$	-102,6
$Ca \Leftrightarrow Ca^{2+}$	-356,3	$Sn \Leftrightarrow Sn^{2+}$	-90,9
$Na \Leftrightarrow Na^+$	-340,3	$Pb \Leftrightarrow Pb^{2+}$	-46,14
$Mg \Leftrightarrow Mg^{2+}$	-307,3	$Cu \Leftrightarrow Cu^{2+}$	-9,42
$Al \Leftrightarrow Al^{3+}$	-239,5	$Hg \Leftrightarrow 1/2Hg^{2+}$	-8,51
$Mn \Leftrightarrow Mn^{2+}$	-192,2	$Ag \Leftrightarrow Ag^+$	-8,51
$Zn \Leftrightarrow Zn^{2+}$	-153,6	$Pd \Leftrightarrow Pd^{2+}$	+16,54
$Cr \Leftrightarrow Cr^{3+}$	-150,3	$Ir \Leftrightarrow Ir^{3+}$	+17,84
$Fe \Leftrightarrow Fe^{3+}$	-127,3	$Pt \Leftrightarrow Pt^{2+}$	+36,0
$Cd \Leftrightarrow Cd^{2+}$	-117,2	$Au \Leftrightarrow Au^{3+}$	+65,73
$Co \Leftrightarrow Co^{2+}$	-105,5		

Механизм окисления металлов и сплавов. Теорию окисления металлов и сплавов как в жидком так и в твердом состояниях посвящено много работ как в виде отдельных статей так и в виде монографий [4-14]. Это связано с актуальностью вопроса окисления металлов и сплавов как с теоретической так и с практической точек зрения. Реагирующие компоненты в гетерогенных системах находится в разных фазах и реакции протекают на границе раздела фаз. В целом процесс окисления жидких металлов и сплавов до образования продуктов окисления сопровождается несколькими стадиями, в частности

переносом молекул из газовой фазы к поверхности, химической реакции на границе раздела фаз, адсорбцией газа, и переносом с поверхности расплава в объем, определяющий перераспределение компонента газовой фазы.

Механизм процесса окисления становится сложным после образования оксидной фазы на поверхности расплава. В него дополнительно включаются процессы протекающие на границе раздела металл – оксид с участием ионов кислорода, металла и электронов; диффузия ионов кислорода, металла и электронов через окисную пленку и адсорбция кислорода на её поверхности. Медленный этап скорости реакции определяет её суммарную скорость. Условно можно делить реакции на две группы. В первой группе массопередача определяет скорость реакции и контролирующим звеном является диффузия, а во второй когда взаимодействия происходят на границе раздела фаз процесс контролируется кинетикой.

1.2. Окисление алюминия и его сплавов с некоторыми s, p, d и f элементами периодической таблицы

Изучению физико-химических свойств алюминия как одному из самых перспективных металлов для разработки новых конструкционных материалов посвящено множество научных трудов [11,12,18,19-26].

В ранних работах посвященных окислению алюминия указано на параболический характер кривых окисления при температурах 800-1500°C [20]. Затем наблюдается торможение процесса. Определено, что определяющим звеном является массоперенос. Энергия активации процесса окисления жидкого алюминия колеблется от 22 до 42 ккал/моль [20-21].

Металлы, относящиеся к s – элементам кроме бериллия ($\varphi = 1,68$), имеют объёмное отношение оксида к металлу меньше единицы. В работе [26] исследовано окисление алюмонатриевых сплавов при температуре 1023K и показано, что добавки натрия к алюминию в количестве тысячных долей процента не оказывают какого-либо влияния на окисляемость металла.

Добавки натрия в течение короткого времени в количествах сотых долей умеренно повышают окисляемость алюминия. Влияние натрия на окисление алюминия по мере увеличения времени выдержки понижается, так как основная масса натрия, содержащегося в сплаве, выгорает в сравнительно короткий промежуток времени. При малых концентрациях натрия в сплаве (тысячные доли и меньше) в результате совместного окисления алюминия и натрия возможно образование алюминия натрия – NaAl_2O_3 , в свою очередь образующего с оксидом алюминия твёрдые растворы (β -глинозем) [27]. Оксидная плёнка сохраняет однородность и высокие защитные свойства на поверхности сплава. При более высоких концентрациях натрия (сотые доли процента и выше) возможно выделение отдельной фазы Na_2O_3 , что приводит к разрыхлению оксидной плёнки и понижению её защитной способности.

Исследованием окисляемости сплавов алюминия с бериллием установлено, что в течение тридцати минут добавки бериллия к алюминию приводит к значительное повышение окисляемости последнего [28]. Это при условии, что бериллий как более активный металл окисляется при незначительных концентрациях и его ионный радиус меньше по сравнению с ионным радиусом алюминия и оксид бериллия в определенных концентрациях может растворяться в оксиде алюминия. В пленке оксида алюминия имеется избыток катионов и он относится к полупроводникам. Согласно теории Вагнера введение ионов бериллия, которая характеризуется низкой валентностью в решетку оксида алюминия должен привести к увеличению скорости окисления алюминия, что и видно при непродолжительных выдержках. Ограниченная взаимная растворимость оксидов способствует образованию отдельных фаз - простого оксида бериллия и оксида сложного состава $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, которые приводит к снижению окисляемости при продолжительном временном интервале окисления. Согласно [29] при окисления бинарных сплавов алюминия с бериллием, содержащих бериллия больше 0,05-0,2 % на поверхности образуется чистый оксид бериллия, это связано с активностью бериллия

Сплавы системы алюминий –магний наиболее исследованы , что связано с их широкое применение в различных отраслях промышленности. В работах [30–33] методом гравиметрии изучены окисляемость сплавов системы алюминий-магний в широком диапазоне составов в интервале температур 373-573К в жидком состоянии. Проведены расчеты кажущиеся энергии активации и изучены продукты образующиеся при окисления продукты с применением ИК-спектроскопического метода. Установлено параболических характер кривых окисления исследованных сплавов. Указывается, что сплавы в начальном периоде обладают максимальной скоростью окисления. При длительной выдержке скорость окисления уменьшается и приобретают близкое к нулю значение. В интервале концентрации магния в сплаве 20 - 80 мас. % скорость окисления прирастает от $0,33 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с., а кажущаяся энергия активация при этом изменяется от 72,0 до 68,7 кДж/моль, что свидетельствует о снижении энергетических затрат на процесс окисления.

Согласно работе [29] у сплава с одержанием, магния 1,5 ат. % первичный слой пленки представляет собой чистый оксид магния. В работах [30,31] также указываются на образовании оксидных пленок в виде MgO и MgAl₂O₄.

Авторами [26] исследована кинетика окисления алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами. В работе представлена зависимость окисления сплавов алюминия от концентрации щелочноземельного металла и его природы, что позволяет оценивать влияния компонентов сплава на его окисляемость и загрязненность сплава оксидными включениями.

Отмечено, что в первый период выдерживания образцов сплава Al-Ca в окислительной газовой среде происходит энергичное окисление кальция. При этом на поверхности сплава образуется рыхлая плёнка, состоящая из оксид кальция. Скорость окисления металла в этот период усиливается за счёт выделения значительного количества тепла при окислении кальция и местного повышения температуры образца.

По мере выгорания кальция и уменьшения его концентрации в сплаве усиливается окисление алюминия, и с течением времени, возможно, образование высоко-защитных двойных оксидов кальция и алюминия, благодаря чему при длительных выдержках сплава (4-6 час. и больше) скорость его окисления должна понижаться.

Авторами работ [34-36], методом непрерывного взвешивания в потоке кислорода исследована окисляемость жидких алюминиево-кальциевых сплавов в широком интервале концентрации (53,0-73,7 мас. % Ca). Установлено, что в интервале температур 1173-1573К скорость процесса окисления возрастает с температурой и концентрацией кальция в сплаве, а значения энергии активации процесса изменяется от 34,7-82,1 кДж/моль.

Исследованию процесса окисления алюминиево-стронциевых сплавов посвящено работ [34-36]. По данным [36] сплавы содержащие минимальное концентрации алюминия характеризуются наибольшими значениями скорости окисления. При увеличении концентрации алюминия в сплаве наблюдается снижения скорости окисления. Численное значение скорости окисления сплавов изменяется от $0,25 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Исследования проведенные вышеуказанными авторами для сплавов алюминия с барием при содержании бария 10,0 – 97,0 вес. % в интервале температур 973К – 1523К показало, что с ростом температуры и концентрации бария в сплаве скорость окисления растет. Сплавам обладающим наибольшее значение скорости окисления характерно наименьшее значение энергии активации. Исследованием образующиеся при окисления продуктов методом ИК-спектроскопии выявлена образования оксидов как простого (BaO) так и сложного (BaAl₂O₄) составов необладающими хорошими защитными свойствами.

О роли вторых компонентов -Ca, Ba, Be, Li в образовании оксидных пленок в сплавах алюминия с ним сообщается в работе [29]. Согласно этим данным при введение небольшого количества указанных металлов образуются гетерогенные по структуре пленки, а при значительных их содержаниях играют доминирующую роль в процессе оксидообразования. Авторы прихо-

дят к выводу, что образования первого оксидного подслоя связано с активностью компонента, а гетерогенность пленки подтверждается чередованием образования оксидных слоев.

Из приведённого видно, что из сплавов алюминия с s-элементами относительно хорошо исследованы лишь сплавы алюминия с магнием, бериллием, щёлочноземельными металлами (в жидком состоянии) и вообще малоизученны сплавы с калием, рубидием и цезием.

В литературе имеются сведения только по окислению алюминиевых сплавов с элементами 1VA подгруппы периодической системы, относящихся к p-элементам.

Окисление алюминиевых сплавов с кремнием исследовано авторами работы [26] при температуре 1023K в воздушной среде. Окисление этих сплавов не превышает окисляемости жидкого алюминия, а в некоторых случаях даже заметно ниже. При окислении на поверхности сплавов образуется плотная оксидная плёнка. С увеличением времени выдержки скорость окисления сплавов понижается, аналогично для жидкого алюминия. Окисление образцов после начального периода протекает по параболическому закону. Сравнительно незначительное влияние добавок кремния на окисление алюминиевого сплава вполне закономерно и объясняется тем, что кремний обладает значительно меньшей химической активностью к кислороду по сравнению с алюминием. Окислению кремния в алюминиевых сплавах благоприятствовало бы образование растворов оксидов этих элементов в оксиде алюминия.

Окисление кремния с образованием раствора SiO_2 и Al_2O_3 несмотря на меньший ионный радиус Si^{4+} по сравнению с Al^{3+} представляется мало вероятным. Согласно теории Вагнера введение в решётку Al_2O_3 иона Si^{4+} с большей валентностью, чем Al^{3+} , должно было бы привести к заметному понижению окисляемости сплавов Al-Si. Но по данным [26] действие кремния в этом отношении несколько слабее действия меди и марганца.

Автором [36,37] исследована кинетика окисления жидких сплавов системы Al-Si в интервале температур 1623-1823К. Окисления сплавов, содержащих кремния от 25,04 до 75,0 ат.% описываются параболическим законом. Исключение составляет сплав с содержанием кремния 50,0 ат.%, окисления который имеет линейной зависимостью. Для всех сплавов отмечено приращение веса с ростом температуры. Численные значения энергии активации процесса лежат в интервале 117,3-351,9 кДж/моль с тенденцией на увеличение с повышением концентрации кремния в сплаве.

В работе [38] исследовано окисление сплавов систем Al-Sn. Показано, что сплавы с любым содержанием алюминия окисляются намного меньше, чем чистое олово, Кривые зависимости изменения веса сплавов при окислении как функции температуры и состава сплавов носят экспоненциальный характер.

Наиболее разительное воздействие оказывает алюминий к свинцу, добавки которого в количестве 0,01-0,2% практически полностью предотвращают окисление свинца и даже нейтрализуют вредное влияние добавок кальция. Возможные примеси алюминия – Pb, Cd, As, Sb, Sn и другие более благородные, чем алюминий, элементы не могут оказать какого-либо отрицательного действия на окисляемость алюминия и его сплавов.

Элементы с незаполненными d-оболочками по устойчивости к окислению очень разнообразны. Их можно условно разделить на пять групп.

I. Благородные металлы (Au, Ag, Pt), не имеющие сродства к кислороду, при высоких температурах характеризуются неустойчивостью оксида.

II. Металлы, на которых при окислении образуется плотная защитная плёнка (Cu, Fe, Mn, Sn, Co, Ni и др.).

III. Металлы подгруппы титана (Ti, Zr, Hf), окисление которых сопровождается растворением кислорода и одновременным образованием оксидной плёнки. Окисление этих металлов носит на начальных стадиях

защитный характер, тогда как после более длительного окисления при высоких температурах снижается защитная способность оксидной плёнки.

IV. Металлы подгруппы ванадия тугоплавки, имеют слабое сопротивление к окислению и сравнительно высокую скорость диффузии кислорода.

V. Металлы, которые при окислении образуют легкоплавкие оксиды (Mo, V). При высокотемпературном окислении ряда металлов большую роль играет испарение оксидов. Характерными в этом отношении примерами можно считать вольфрам, молибден, германий и платиновые металлы.

Влияние состава, температуры и времени на окисление сплавов системы Al-Ti исследовано авторами [19]. Сплавы, содержащие 10 и 90 мас. % титана, имеют повышенную окисляемость. С повышением температуры и времени выдержки скорость окисления указанных сплавов растёт.

Окисление жидких сплавов алюминия с титаном, содержащих до 17,0% мас.% титана протекает с образованием тонких плёнок и подчиняется параболическому закону. При дальнейшем повышении концентрации титана характер окисления становится более сложным [36,37].

Подробно исследована влияние титана на окисляемость алюминия в твердом состоянии [39-40]. Выявлено, что введение алюминия к титану приводит к жаростойкости последнего. По данным авторов [39] до 1073К сопротивляемость к окислению растёт почти линейно с повышением концентрации алюминия. При 1373К составы содержащие 8,0-10,0 ат. % алюминия имеют резким повышением жаростойкости. Это обусловлено фазовыми превращениями ($\alpha \rightarrow \beta$) связанное с повышением температуры от 1155К до 2273К и замедлением процесса разрыхления решётки, которое приводит к увеличению подвижности атомов и к возрастанию скорости окисления [41].

Продукты окисления сплавов системы алюминий- титан, изученное с использованием метода ИК-спектроскопии показало, что при незначительных содержаниях титана в сплаве оксидная плёнка состоит из Al_2O_3 . С

повышением содержания титана в сплавах в оксиде появляется новая фаза с высоким содержанием титана.

Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий - цирконий исследовано в работе [19]. Сплавы этой системы отличаются высокими скоростями окисления. Максимальным значением удельного привеса обладают сплавы состава 70-50 мас. % Zr.

Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий-ниобий исследовано во всём диапазоне составов при различных времени выдержки [19]. Сплавы Al-Nb, как и Al-Zr, имеют относительную высокую скорость окисления, чем другие сплавы алюминия. Окисление интенсивно происходит уже при температурах 873-973К и увеличивается с повышением концентрации ниобия.

Кинетика окисления сплавов системы Al-Nb исследовалась также и в работах [36,37]. Результирующие кривые окисления сплавов по своему характеру различны. Параболическая зависимость более ярко выражена для сплавов содержащих минимальное количество алюминия. Вышеуказанными авторами исследована кинетика окисления сплавов системы Al-Cr, в интервале 0,50 ат.% хрома, при температурах 1323-1823К. Кинетические кривые имеют параболический вид. Для сплавов данной системы характерно снижение скорости окисления с повышении концентрации хрома. С точки зрения термодинамически это объяснено фактом высокого сродство алюминия к кислороду. Численное значение энергии активации находится в интервале 83,9 – 167,5 кДж/моль. Максимальные значений энергии активации приходится на сплавах содержащих наибольшее концентрации хрома.

Окисляемость сплавов алюминия с марганцем (0,5 – 4,0 вес.%) изучена авторами работы [26]. Значения скоростей окисления расплавов Al-Mn не превышает по величине скорости окисления жидкого алюминия, а в некоторых случаях даже заметно ниже. С увеличением времени выдержки скорость окисления понижается.

Влияние марганца, титана, хрома, железа и никеля на окисление алюминия приведена в работе [42]. Какого-либо дополнительного повышения сопротивления окислению эти исследования не добились, но обнаружили, что добавки марганца, по-видимому, значительно снижают его. Авторами [40] ИК-спектроскопией исследованы продукты окисления расплавов системы алюминий-марганец. Сплавы, содержащие высокое содержание марганца образуют оксидную пленку представляющий собой марганцовистую шпинель. Состав оксидной пленки сплава содержащего 44,0 вес. % марганца представляется кроме шпинели также корундом. Эти данные подтверждены рентгеноструктурным анализом.

Сплавы, системы алюминий–железо, характеризуется тем, что если для жидкого железа значений энергии активации составляет 54,47 кДж/моль, алюминия -79,6 кДж/моль, то в изученных сплавах она на порядок выше и лежит в пределах 419-565,6 кДж/моль. Изучение оксидной плёнки алюминий-железовых расплавов методом ИК-спектроскопии выявило, что в нём образуется γ - Al_2O_3 , Fe_3O_4 и FeAl_2O_3 [43].

Добавка 5 мас. % Al почти не влияет на сопротивление окисления кобальта при 1273-1473К несколько замедляя его, однако, при 1073-1173К [44], окалина состоит из двух слоёв: наружного и внутреннего слоя смеси CoO и CoAl_2O_4 . Образующаяся при температуре ниже 1273К окалина отслаивается, но при более высоких температурах она уже лучше сцепляется с металлами. Внутреннее окисление начинается при 1173К и с дальнейшим повышением температуры заметно усиливается.

Исследовано влияние температуры, состава и времени выдержки на окисление алюминиевых сплавов с кобальтом. Эта система имеет сравнительно низкую окисляемость по сравнению с другими системами, как Al-Zr (Nb, Mo). Удельный привес образцов увеличивается с увеличением концентрации кобальта в сплавах [36].

В работе [19] исследовано влияние температуры и состава на окисление алюминий - никелевых сплавов. По этим данным сплав состава 50

мас. % Ni имеет максимальную скорость окисления по сравнению с другими составами сплавов.

Кинетика окисления порошковых и компактных сплавов алюминия с редкоземельными металлами изучена авторами работы [45] в неизотермических условиях. Отмечается, что небольшие добавки редкоземельных металлов к алюминию снижают жаростойкость последнего. Ускорение процесса окисления при исследованных температурах (513-1033К) авторы связывают с возникающими внутренними напряжениями приводящими к растрескиванию и тем самым снижающими защитные свойства оксидной пленки. Максимальные значения энергии активации обладают сплавы содержащие 33,3ат.% РЗМ, которым характерно наиболее высокие значения температуры плавления. Результаты изучения окисления жидких и твердых сплавов системы Al-РЗМ, где РЗМ –Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd представлены в работах [46-51]. Согласно их данным имеется определенная взаимосвязь между диаграммой состояния и состава сплавов, т.е. интерметаллиды с высокой температурой плавления и отличающиеся прочной химической связью характеризуются стойкостью к окислению. Эвтектические сплавы с низкой температурой плавления имеют высокие скорости окисления. Окисления исследованных составов описываются уравнением параболы. Окисления сплавов определяется свойствами благородного компонента.

Особенности окисления сплавов алюминия с церием в атмосфере воздуха в неизотермических условиях исследовано в работе [52]. Согласно полученным результатам минимальные значения скорости окисления и соответственно максимальные значения энергии активации приходится на доли интерметаллидов с наибольшей температурой плавления. Наибольшие значения энтропии и энтальпии также относятся к тугоплавким интерметаллидам.

1.3. Продукты окисления алюминия и его сплавов с некоторыми элементами периодической таблицы

В одной из ранних работ [53] по исследованию образующихся оксидных пленок на жидком алюминии и его сплавах сообщается что до температуры 680°C на поверхности чистого алюминия образуется оксидная пленка аморфного строения. Переход в кристаллическое строения с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ начинается при температуре 690°C . На пленках снятых при температуре выше 1100°C обнаружены $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ромбоэдрической решеткой. Что касается сплавов алюминия с меди, марганцем и цинком то установлено образования оксидов второго компонента и оксидов типа шпинели в зависимости от их концентрации и природы.

На поверхности и внутри объёма жидкого алюминия всегда находится пленка оксида алюминия, которая может присутствовать в γ , κ , α – модификациях. Характеристика структурных разновидностей оксида алюминия приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Характеристика структурных разновидностей оксида алюминия [54]

Модификация	γ	κ	α
Плотность	3500	3200	4000
Кристаллическая решетка	Кубическая по типу шпинели	тригональная	гексагональная

При низких температурах и коротких выдержках существует в основном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, её количество уменьшается с увеличением времени выдержки. Накопление $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в расплаве происходит при относительно высоких температурах [54].

По данным авторов [55] толщина естественной оксидной пленки довольно тонкая – от 1 до 3 нм в зависимости от сплава и температуре образования оксида (до 300°C). На рисунке 1.1 показано постепенное

увеличение толщины оксидной пленки на чистом алюминии при ее образовании при температуре от комнатной до 400-500 °С. Затем происходит разрыв в скорости окисления и резкое увеличение толщины оксидной пленки до 20 нм. Причиной этого считается переход от аморфной структуры оксида алюминия к его кристаллической структуре. Именно поэтому при сушке измельченного алюминиевого лома и обжиге с него органических покрытий его не нагревают выше 400 °, чтобы избежать чрезмерного окисления [55]

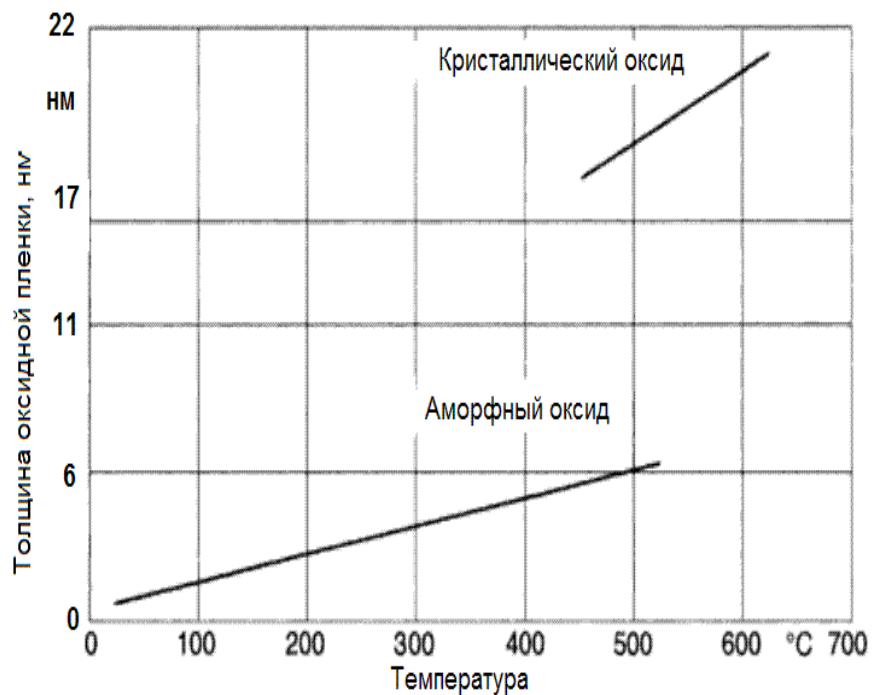


Рисунок 1.1. Толщина оксидной пленки на твердом алюминии [55].

В твердом состоянии алюминия оксид алюминия играет положительную роль, так как оксидная пленка имеет форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и толщину несколько нанометров. Она надежно изолирует поверхность алюминия и останавливает дальнейшее окисление. При постоянной температуре толщина оксидной пленки растет сначала очень быстро, но затем скорость роста замедляется и сводится практически к нулю.

При окислении алюминия в интервале температур ниже температуры плавления в среде сухого кислорода на его поверхности образуется оксидная пленка типа барьерного слоя.

Исследованиями проведенными авторами [28] при температуре до 1673К показано, что оксидная пленка образующаяся на поверхности жидкого алюминия представляется γ - Al_2O_3 а α - Al_2O_3 с гексогональной структурой неустойчивая. Хотя согласно данным работы [56] при температурах до 1843К установлено образования α - Al_2O_3 . Результаты работы [57] указывают на горение редкоземельных элементов при нагревание в атмосфере кислорода.

Систем Al_2O_3 -RO (где R-Ca, Sr и Ba) характеризуются наличием 4-5 химических соединений. Промежуточными фазами в системе CaO- Al_2O_3 являются $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ которые плавится инконгруэнтно при 1812, 1875, 2035 и 2103К соответственно. Фаза $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ образует эвтектику с $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, которая плавится при 1633К. Продуктами окисления сплавов системы Al-Sr являются пять соединений на основе SrO и Al_2O_3 и три эвтектики. При окисления сплавов системы Al-Ba образуется пять соединений, которые устойчивы при температуре ниже 1823К.

Физико-химические, механические, тепловые и магнитные свойств оксидов металлов и сплавов весьма подробно описаны в справочнике [58].

Окисления сплавов алюминия с редкоземельными металлами подробно исследовано в работе [59]. На рисунке 1.2. приведена временная зависимость роста толщины оксидных пленок для сплавов алюминия с РЗМ.

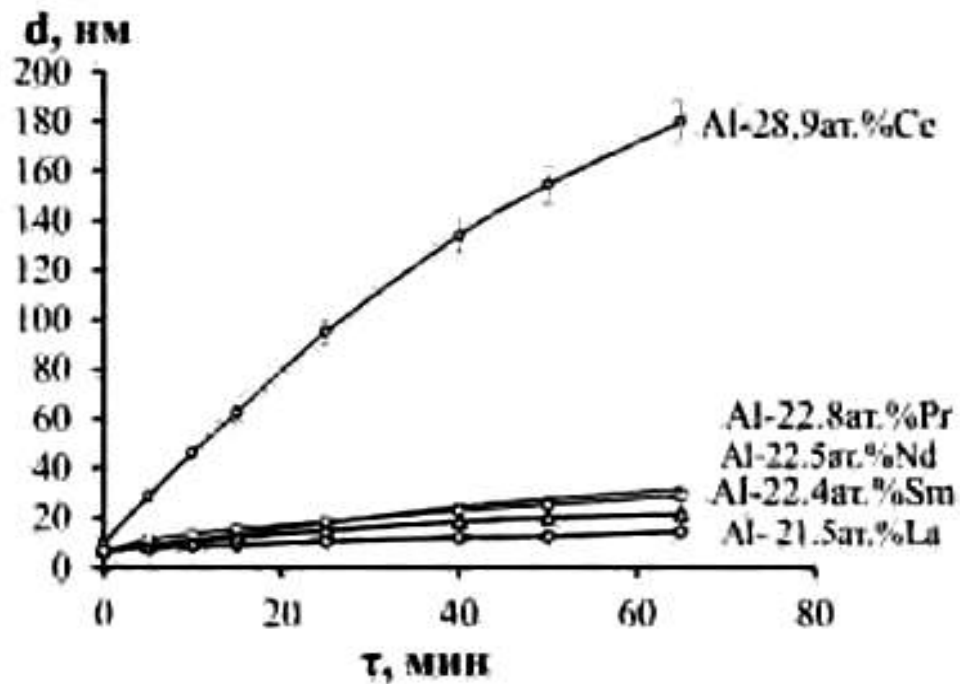


Рисунок 1.2. Кинетические зависимости роста толщин оксидных пленок на образцах Al+РЗМ (~22ат.%) от времени окисления на воздухе при 400°C[58].

Из рисунка видно, что сплав Al с Ce окисляется наиболее существенно. Авторы этого связывают с повышенным содержанием Ce в сплаве. Состав с 28.9ат.% Ce в алюминии, согласно диаграмме состояния, находится в области $Al_3Ce - Al_2Ce$. В сплаве присутствует соединение Al_2Ce , наиболее богатое церием, вследствие этого, наиболее активно реагирующее с кислородом воздуха [58].

1.4. Термодинамические и термические свойств сплавов систем алюминий-редкоземельные металлы(РЗМ)

Термодинамические и термические показатели с высокой точностью способствуют научно-обоснованному разработке рациональной технологии по получению, применению и регенерацию металлов и сплавов, развитию теории взаимодействия элементов, управлению металлургическими процессами.

Исследованию термодинамических и термических свойств металлов и сплавов посвящены много работ, результаты которых обобщены в работах [60-69].

Редкоземельные элементы и их сплавы широко применяются в атомной технике и их термодинамические свойства изучены авторами [60,61]. Энтальпии образования сплавов рассчитанные с использованием кристаллохимических данных приведены в работе [62].

О термодинамических свойствах сплавов редкоземельных металлов с легкоплавкими p – и d - элементами сообщается в работе [65]. Показано установлении экзoeffекта и уменьшении энтропии и энергии Гиббса при сплавообразовании в данных системах.

Авторами [70] изучены валентность лантаноидов различными методами. Установлено, что в изученных соединениях лантаноиды трехвалентны с электронной конфигурацией $f^{\text{e}}d^2s+f^{\text{e}}dsp$, исключение составляет иттербий и европий. У самария, церия и европия проявляются смешанная валентность и характеризуются термически заселенными возбужденными внутренними мультиплетами. Определено, что смешанная валентность наблюдается при изменении внешних условий и в присутствии примесей.

На практике используются различные методы измерения термодинамических функций. В работе [71] использован метод измерения электродвижущих сил гальванического элемента, показывающий термодинамическую активность металла. Согласно [72] возможно определения термодинамических характеристики ряда сплавов с одним элементом обладающим более электроотрицательным потенциалом с помощью усовершенствованного варианта метода измерения электродвижущих сил. Термодинамические свойства сплаваов и их фазовый состав может быть определено хронопотенциометрическим способом [73]

В работах [63-67,74,75] с использованием изотермического калориметра смешения определены энтальпии растворения некоторых редкоземельных металлов в жидкометаллическом растворителе.

Исследованы термодинамические свойства твердых бинарных сплавов Al-Sc во всей области составов, в интервале температур 680-870 К [76].

Энтальпии смешения сплавов редкоземельных металлов с алюминием исследована в работе [77]. С использованием трех различных полуэмпирических модельных подходов - метода идеальных растворов продуктов взаимодействия, модели Миедема и специального алгоритма расчетов рассчитаны интегральные энтальпии смешения для бинарных сплавов систем алюминий-редкоземельный металл во всем диапазоне составов. Установлено качественное и для ряда сплавов количественное согласие результатов с экспериментальными данными.

Характер химической связи из термодинамических данных исследована в работе [78], согласно которому проявлению различных типов связи обусловлен различным характером валентных электронов, принимающих участие в межчастичной взаимодействии. Установлено, что соединениям лантаноидов характерно несколько типов связи. Ионная связь усиливается с ростом число p -электронов, металлическая связь преобладает в соединениях с наиболее тяжелыми p -элементами, ковалентная – с ещё более легкими элементами. Сравнения экспериментальных значений энтальпии образования с рассчитанными показали большой доли неметаллической взаимодействия в сплавах лантаноидов с p - элементами.

Шубиным А.Б. [79] сообщается об удовлетворительной согласии между вычисленные полуэмпирическим методом энтальпии образования интерметаллических соединений в системе Al-Sc с экспериментальными данными. О калориметрических исследованиях алюминиевых сплавов при температуре 1473К имеется сведения и в работах [80,81]

Авторами [82] исследована термодинамические свойства сплавов алюминия с титаном в широком интервале концентрации. Показано значительное отклонение значения активности алюминия в сплаве от идеального поведения.

Значений энтальпии растворения и кинетики реакций двойных и многокомпонентных сплавов алюминия с кремнием, литием, меди, магнием, цинком железом титаном и хромом анализированы в работе [83].

Подробная термодинамическая характеристика и химический состав интерметаллидов систем Al -Ce (Nd) с применением методов дифференциально – сканирующего калориметра и дифференциально – термического анализа приведена в работах [84,85].

Определение теплоты растворения и расчеты энтальпии образования интерметаллических соединений образующихся в системах Zn- РЗМ Zn-Al-РЗМ проведены в работе [86]. Термодинамические свойства интерметаллида состава AB_3 со щелочноземельными металлами оценена в работе [87].

Существует различные методы определения термодинамических свойств металлов и сплавов. Среди них большое применение имеет модель Майдемы [88-91]. По этой модели энтальпия образования (ΔfH)

$$\Delta fH^0 = P [- (\Delta\chi)^2 + (Q_0/P) (\Delta h_{ws}^{1/3})^2 - R/P], \quad (1.1)$$

где P , Q_0 , R – эмпирические константы, h_{ws} – плотность электронов на границе ячеек Вигнера – Зейтца, χ – электроотрицательность компонентов численно равно работе выхода электрона. По оценкам работ [65, 92,93] при определении ΔfH интерметаллидов металлов с РЗМ по данной модели наблюдается существенное занижение ΔfH по сравнению с экспериментальным. Согласно [65] наблюдается отклонение в изменении зависимости ΔfH от концентрации ($\Delta fH_{им}^0 = f(x)$, где X – мольная доля (%) РЗМ). Концентрационная зависимость ΔfH жидких интерметаллидов системы Ce – Al, твердых интерметаллидов систем Ce - Al, Nd - Al Al –La представлены в работах [85,94,95]. Концентрационная зависимость $\Delta fH = nx$ изученных систем в графическом виде разделяется на три участка. В участках I, III богатых алюминием и редкоземельными металлами соответственно, данная зависимость характеризуется прямой линией, а III участок имеет минимум при концентрации соответствующий составу $Al_2PЗМ$. Этот минимум рассматри-

вается как критической ($X_{кр}$). Для участка I возможно расчет энтальпии образования металлидов по уравнению:

$$\Delta fH_{им} = K_{рзз} F (\Psi_{рзз}), \quad (1.2)$$

где K_c – число валентных электронов, участвующих в переносе $K = 3,1$ для Се и $K = 3,0$ для Pr и Nd [65]), F – число Фарадея, Ψ – модельные параметры, которые можно вычислить по экспериментальным значениям ΔfH металлидов

$$\Psi_{се} = 3,176 \text{ В}, \Psi_{pr} = 3,104 \text{ В}, \Psi_{Nd} = 3,114 \text{ В} \text{ и } \Psi_{Al} = 3,853 \text{ В} [42,63].$$

Второй (II) участке применимо уравнение:

$$\Delta fH_{им} = K_{Al} (1 - \chi_{кр}) \cdot F (\Psi_{Al} - \Psi_{рзз}) \quad (1.3)$$

Оценка энтальпии образования интерметаллидов лантаноидов с Zn, Cd и Pb по уравнению Кубашевского дана в работе [63]. Наблюдается несогласованность полученных результатов с экспериментальными данными так как не учитывалось вклад ионной составляющей на ΔfH . Последний является решающим при определении энергии ионной связи по уравнению Полинга [96].

$$E = -100 (\chi_{Ln} - \chi_M)^2 \pm 5 - 10 \quad (1.4)$$

В работе [97] предлагается применять значений электроотрицательности металлов, которые приведены в работе [98].

Для расчета энергии одинарной связи используется уравнение:

$$E^1 = \frac{\Delta \ell H_{им}}{\nu}, \quad (1.5)$$

где ν – число атомов легкоплавкого металла в сплавах с лантаноидами.

Наиболее полным по объёму и доступным материалом о термических свойствах бинарных сплавов является работа [65]. Сведения о термодинамических свойствах сплавов Al-РЗМ, в котором прослеживается несогласованность и отрывочность приведены в табл. 1.3 и 1.4.

Термодинамические характеристики, бинарных интерметаллидов систем Al-La(Ce)

Соединение AlLn	$-\Delta_f H_{298}^0$		ИСТОЧНИК	$-\Delta_f G_{298}^0$		S_{298}^0	ИСТОЧНИК	C_p^0		ИСТОЧНИК
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж-}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ат.}}$		$\frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$			$\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Al ₄ La	175.04	35.01	[97]	-		-		-		
	176.63	35.31	[57]							
	169.24	33.84	[95]							
Al ₁₁ La ₃	176.63	37.57	[98]	-		-		-		
Al ₃ La	-	-		-		28,50 ± 0,45	[64]	28,50 ± 0,45	[64]	
Al ₂ La	150.61	50.20	[63]	-		-		-		
	151.04	50.35	[64]	35.04	[92]	23.59	[64]	17.61	[64]	
	100.80	33.60	[95]	-		-		-		
AlLa	74.10	37.05	[95]	-		-		-		
Al ₄ Ce	145.72	29.15	[85]	-		-		-		

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al _{3,7} Ce	163.22	34.72	[64]	-		-		-	
	161.84	34.65	[85]	-		-		-	
	189.94	40.43	[84]	-		-		-	
Al ₃ Ce(α)	163.74	40.92	[85]	-		31.65	[64]	22,81±0,35	[64]
Al ₃ Ce(β)	153.82	38.45	[85]	-		-		-	
Al ₂ Ce	133.82	44.61	[85]	-		-		-	
	163.24	54.46	[67]	-		25.71	[64]	17.84	[64]
	151.82	50.64	[84]	-		-		-	
AlCe	65.01	32.51	[85]	-		-		-	
	94.42	47.23	[84]	-		-		-	
AlCe ₂	63.65	21.29	[85]	-		-		-	
Al ₃ Ce(α)	63.14	15.78	[85]	-		-		-	
	112.41	28.17	[84]	-		-		-	
	92.05	23.04	[64]	-		-		-	
Al ₃ Ce(β)	60.05	15.01	[85]	-		-		-	

Термодинамические характеристики интерметаллидов систем Al-Nd,(Pr)

соединение AlLn	$-\Delta \ell H_{298}^0$		ИСТОЧНИК	$-\Delta f G_{298}^0$	S_{298}^0	ИСТОЧНИК	C_p^0	ИСТОЧНИК
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль-ат.}}$						
Al ₄ Nd	157.32	31.46	[85]	-	-		-	
Al _{3,7} Nd	169.60	36.08	[85]	-	-		-	
Al ₃ Nd(β)	152.21	38.05	[85]	-	-		-	
Al ₃ Nd(α)	154.84	38.71	[85]	-	-		-	
Al ₂ Nd	148.75	49.58	[85]	-	-		-	
AlNd	79.19	39.60	[85]	-	-		-	
AlNd ₂	79.98	26.66	[85]	-	-		-	
AlNd ₃	107.72	26.93	[85]	-	-		-	
Al ₄ Pr	218.02	43.65	[57]	-	-		-	
	220.07	44.07	[97]	-	-		-	
Al _{3,7} Pr	145.63	31.08	[64]	-	-		-	
Al ₂ Pr	188.31	62.85	[63]	-(кубич..)	27.43	[64]	22.83	[64]
				(гексагон.)	32.42	[64]	22.83	[64]

Заключение по литературному обзору и постановка задачи

Всестороннее изучение свойств металлических материалов показывают, что число вновь открываемых их разновидностей непрерывно возрастает. Это означает, что возможно получение тысячи комбинации сплавов с самыми разнообразными свойствами. В этом плане алюминий находится на первом ряду, так как имеет комплекс необходимых свойств и огромными природными запасами.

Сплавы и соединения по сравнению с металлами характеризуются сложным кристаллическим строением с тысячами атомов и разнообразными типами связи между ними. Это разнообразие в кристаллической структуре и межатомной связи приводит к созданию материалов с особыми физико-химическими, магнитными, электрическими, механическими, тепловыми и другими свойствами.

Однако отсутствию сведений о физико-химических и других свойствах как чистых металлов в особенности сплавов значительно затрудняет разработку новых материалов. В частности анализ сведения об окисляемости

алюминия и его сплавов показывают, что окисления чистого алюминия изучено более подробно. Что касается окисления его бинарных сплавов то большинство работ посвящено двойным сплавам имеющих промышленное значение, хотя чисто двойных сплавов как такого с учетом примесей не бывает. В настоящее время сплавы по сути являются многокомпонентными и сведения о их окисления ограничены. Вышеизложенное определяет направления и необходимости изучения поведения бинарных и многокомпонентных сплавов при высоких температурах. Кроме того знание параметров окисления сплавов способствуют рациональному управлению технологическими процессами получения и термической обработки сплавов, использованию дорогих и дефицитных металлов, сохранению экологии и снижению экономических потерь.

Такое заключение следует сформулировать и по вопросу изученности термодинамических свойств алюминиевых сплавов. Следует отметить не со-

гласованность полученных результатов, связанных с многими факторами в том числе с методом исследования и её аппаратное оформление, чистоты металлов, соответствия заданных и полученных составов сплавов, подготовки образцов, правильное проведение эксперимента.

По совокупности, одновременное исследование физико-химических, структурных и теплофизических свойств алюминиевых сплавов, их анализ и теоритическое объяснения считается очень важным т.к позволяет выявлять общие закономерности их изменения и открывает пут к созданию новых материалов.

Глава 2. ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ II И III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

2.1. Синтез сплавов и их структура

Алюминий с большинством элементов использованных в рамках данной работы образует химическое соединение с высокой температурой плавления и эвтектические смеси с низкой температурой плавления. Также многие из них являются активными металлами. Это обстоятельство вынуждает на получение различных лигатур, применения флюсов и вакуумного оборудования.

Исходные металлы, необходимые для получения синтезированных сплавов, имели следующую маркировку: Al – А 99,995, Be, Mg -марки х.ч. (массовая доля магния не менее 99,9%), Ca, Sr- Ст М2, Ba-БМ1, Zn, Cd, Ga, In-чистотой не менее 99,9 Ла-ЭО, Ce – Це ЭО, Pr – Пр М-1, Nd – Н М-2

Ввиду высокой химической активности при обычных условиях, редкоземельные и щелочноземельные металлы хранились под слоем масла. Предварительно были получены лигатуры с содержанием 2,5-10 мас.% РЗМ. Непосредственно перед началом эксперимента навески нужного металла очищались от масла в бензине, затем в спирте. Взвешивание произведено на микроаналитических весах МВА-2 с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ кг и АЛС -110.4.

При получении сплавов руководствовались диаграммой состояния исследованных систем и промышленной значимостью состава сплавов.

Сплавы весом 100 г были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ ($T_{\text{макс.}}=1500^{\circ}\text{C}$) в среде инертного газа в корундовых тиглях. В случае отклонения веса шихты от веса полученного сплава более чем на 0,2%, плавку повторяли. Также химический состав и структура синтезированных сплавов исследовалось на сканирующем электронном микроскопе марки SEM серии AIS 2100 (Корея) (рис.2.1) и микроскопе Canon (рис. 2.2) при 200 и 500 кратном увеличении.

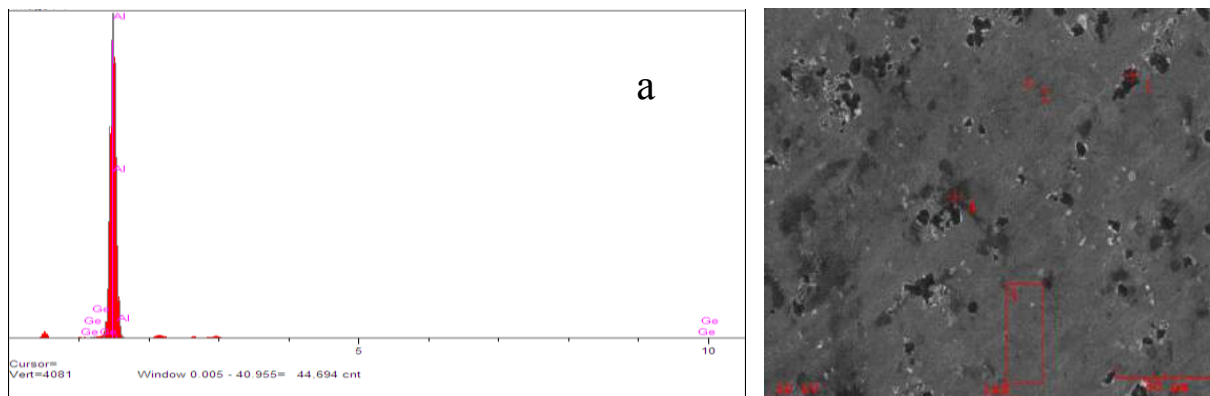


Рисунок 2.1. Сканирующий электронный микроскоп AIS-2100 (Корея)

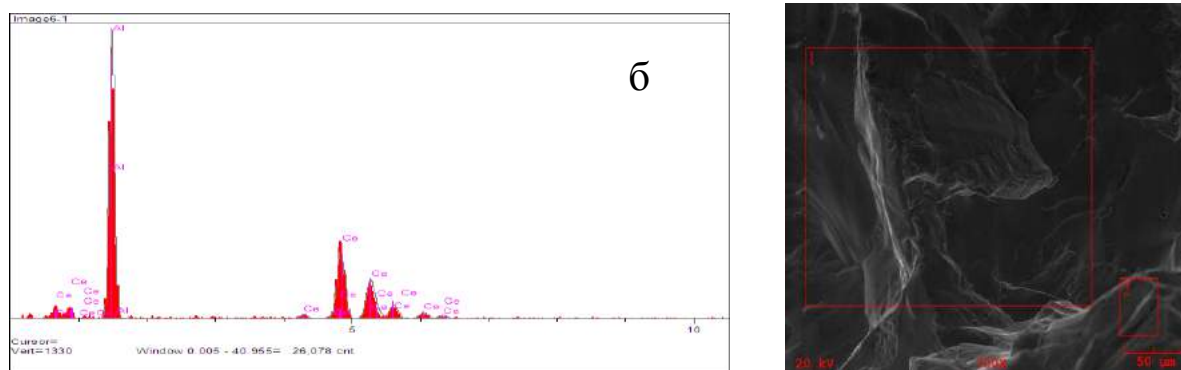


Рисунок 2.2. Микроскоп Canon (Япония)

Выборочно химический состав сплавов алюминия с церием, неодимом и празеодимом представлены на рисунках 2.3-2.5.

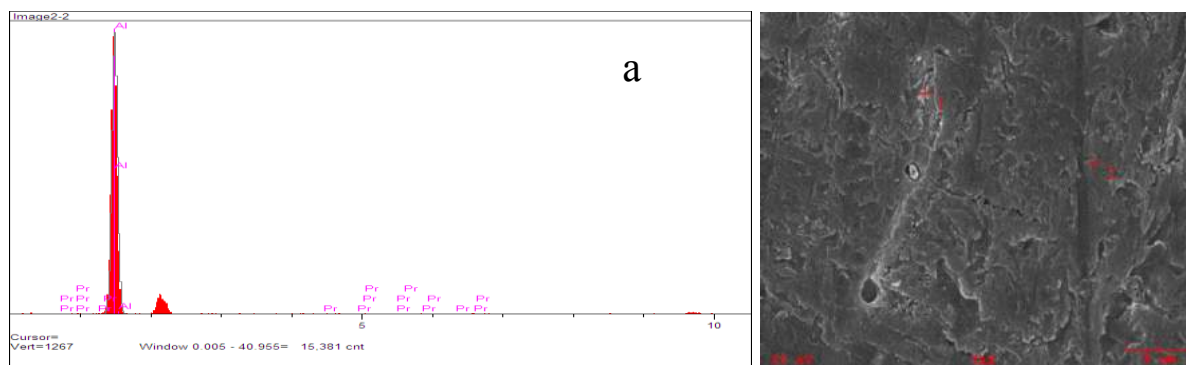


Эле- мент	Едини-цы	Конц	Ошибка	Интенсив- ность	Линия
Al	вес.%.	99.506	42.198	4.541.03	Ka
Ce	вес.%.	0.494	0.991	1.27	Ka
Итого	вес.%.	100.0			

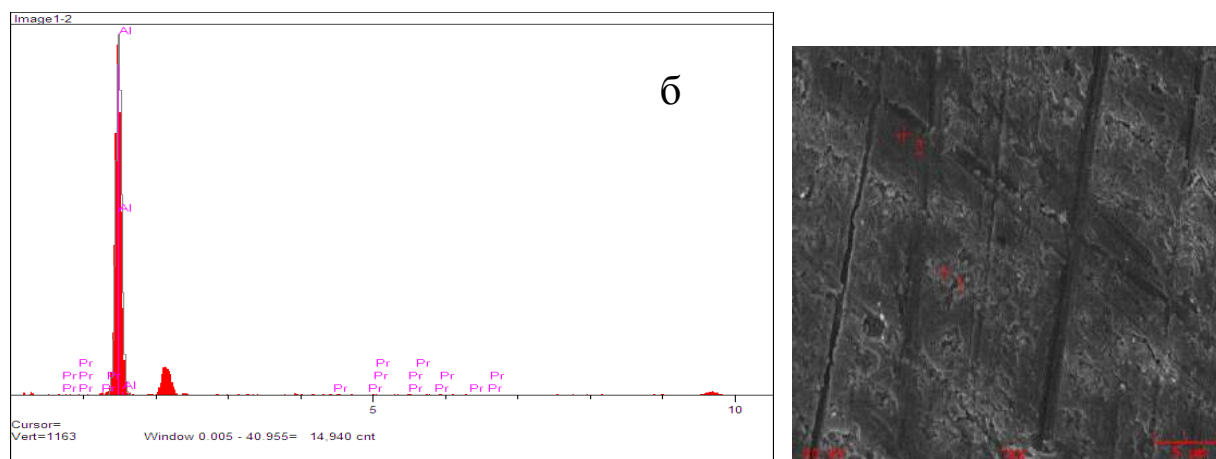


Элемент	Единицы	Конц	Погреш- ность	Интенсив- ность	Линия
Al	вес.%.	41.900	22.707	1.289.55	Ka
Ce	вес.%.	58.100	13.032	424.77	La
Итого	вес.%.	100.000			

Рисунок 2.3. Дифракционные линии алюминиевых сплавов, содержащих 0,5 (а) и 58,1 (б) мас.% Се.

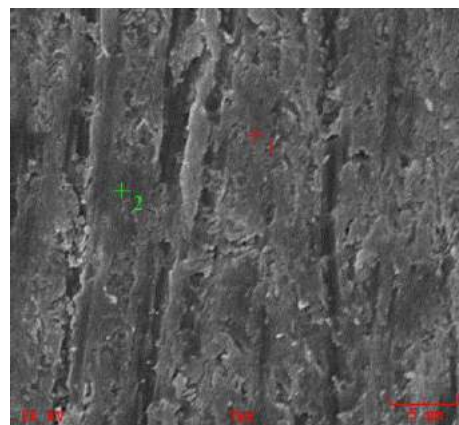
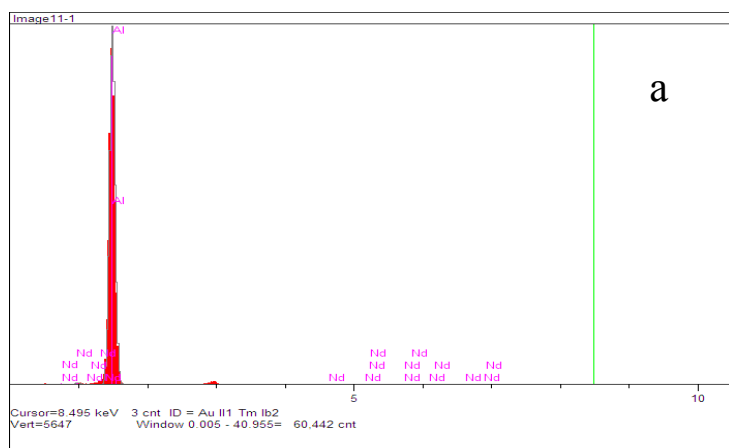


Элемент	Единицы	Конц.	Ошибка	Интенсивность	Линия
Al	вес. %.	99.009	20.025	1.213.25	Ka
Pr	вес.%	0.991	0.754	1.18	La
Итого	вес. %	100.0			



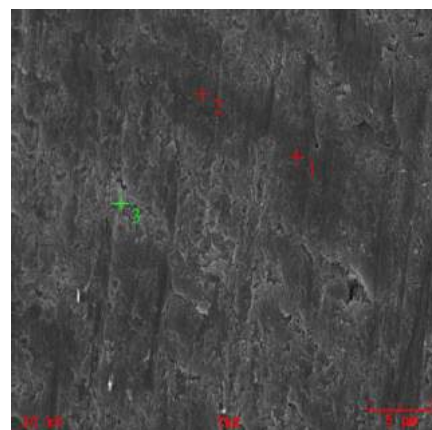
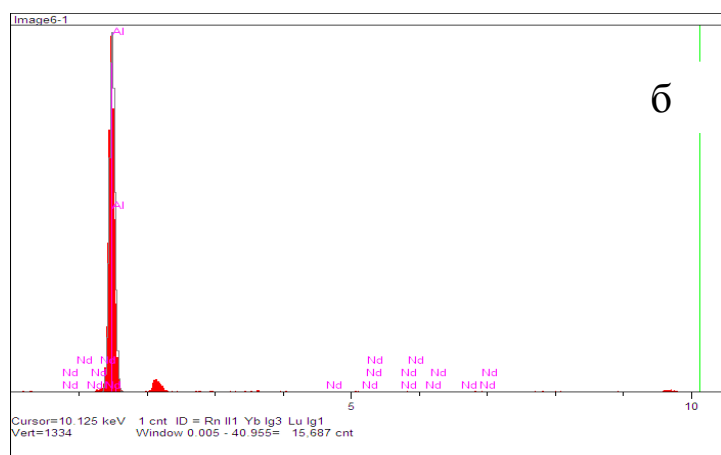
Элемент	Единицы	Конц	Погрешность	Интенсивность	Линия
Al	вес. %.	97.941	21.203	1.126.86	Ka
Pr	вес.%	2.059	1.114	3.33	La
Итого	вес. %	100.000			

Рисунок 2.4. Дифракционные линии алюминиевых сплавов, содержащих 1,0 мас.% Nd (а) и 2,0 мас.% Pr (б).



kV 20.0, Take off Angle 25.0°, Elapsed Livetime 10.0

Элемент	Единицы	Конц	Погрешность	Интенсивность	Линия
Al	вес. %.	99.885	47.345	5.604.55	Ka
Nd	вес.%	0.115	0.741	1.37	La
Итого	вес. %	100.00			



Элемент	Единицы	Конц.	Погрешность	Интенсивность	Линия
Al	вес. %.	99.491	21.120	1.116.17	Ka
Nd	вес.%	0.509	0.459	0.68	La
Итого	вес. %	100.00			

Рисунок 2.5. Дифракционные линии алюминиевых сплавов, содержащих 0,1(а) и 0,5 (б)мас.% Nd.

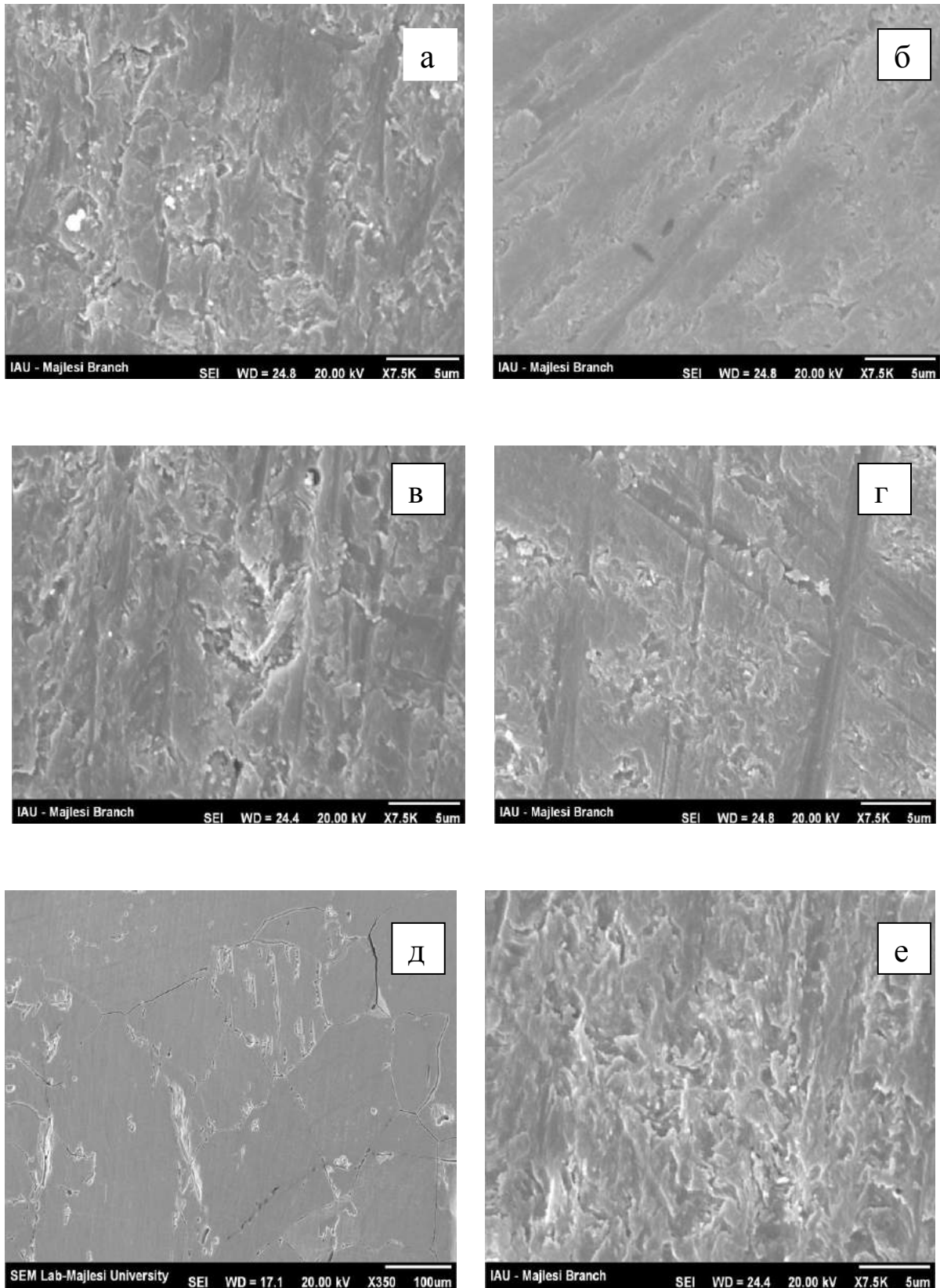


Рисунок 2.6. Морфология алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-0,05, б-0,1Ce; в-0,05, г-0,1 Pr; д-0,05, е-0,1Nd.

Результаты показывают (рис. 2.3-2.5 и приложенным к ним таблицам) соответствия заданных и полученных составов сплавов. Микрофотографии алюминиевых сплавов с РЗМ представлены в приложение 3. Поверхностная морфология сплавов (рис.2.6), снятая на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100, показывает однородность и монолитность сплавов.

Структура бинарных сплавов имеет определенную направленность, мелкодисперсная и однородная, что свидетельствует о повышенных механических свойствах. В пределах исследованных составов (рис.2.7-2.11) структура сплавов состоит из твердого раствора α -Al+эвт. (α -Al+Al₁₁РЗМ₃). С ростом концентрации редкоземельного металла доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается. В целом РЗМ имеют ограниченную растворимость в алюминии. При незначительном (<0.05%) содержании РЗМ образование новых фаз отчетливо не выявляются. В приложение 3 представлены .

На примере соединений BaAl₄ с добавками церия, неодима и самария от 0,5 до 5,0 мас.% было изучено влияния указанных редкоземельных металлов на микроструктуру и микротвердость алюминид бария. Определено, что с ростом концентрации третьего компонента микротвердость алюминид бария увеличивается, что по-видимому связано с образованием твердого раствора. В пользу такого предположения говорит близость атомных радиусов использованных элементов. Повышение механических свойств наблюдается и в случае бинарных сплавов алюминия с небольшими добавками редкоземельных металлов .

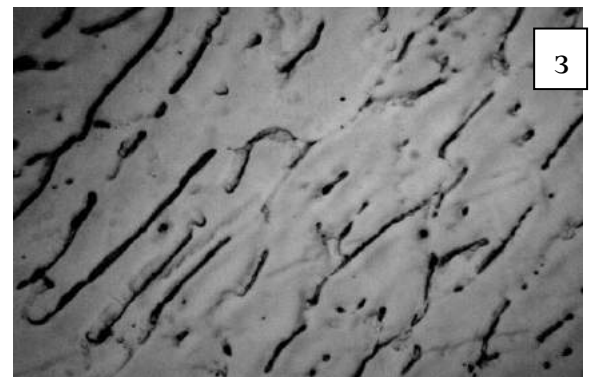
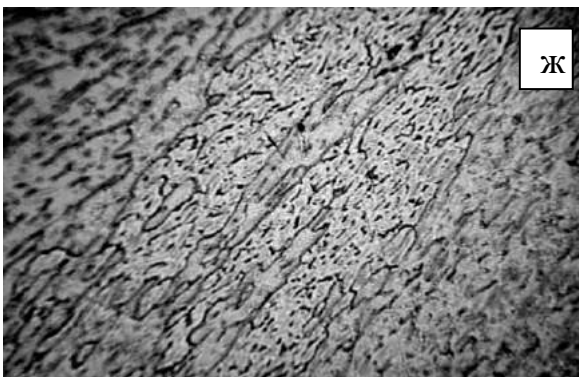
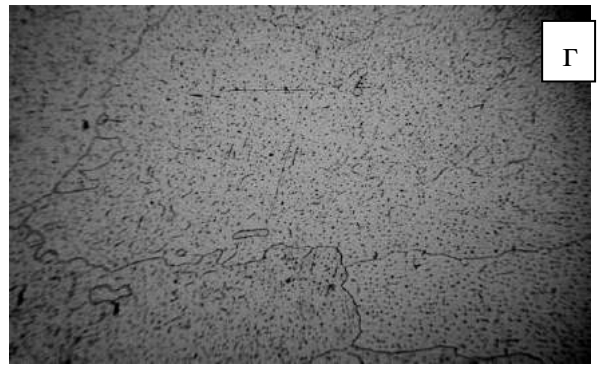
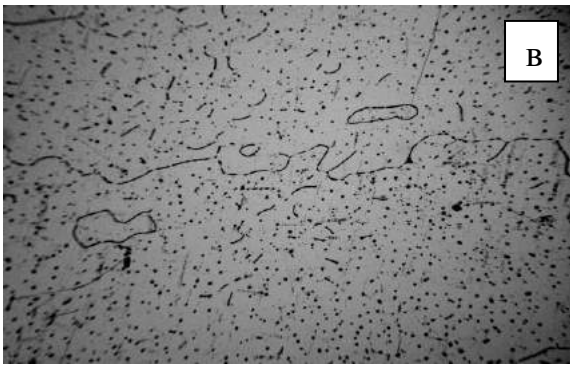
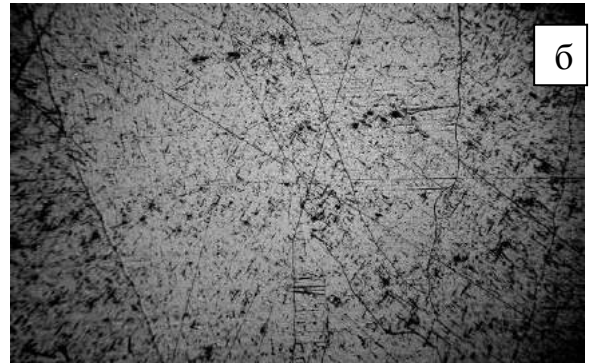
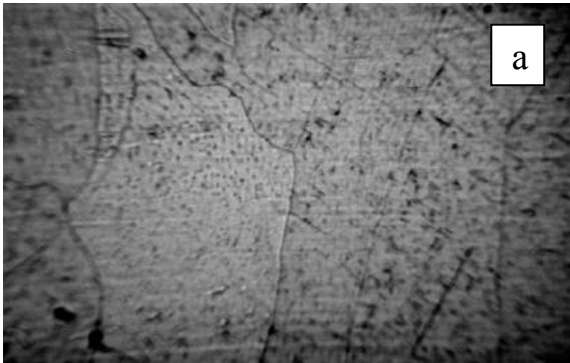


Рисунок 2.7. Микроструктура алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-0,05, в-0,1, д-0,5, ж-1,0 La x 200; б-0,05, г-0,1, е-0,5, з-1,0 La x 500.

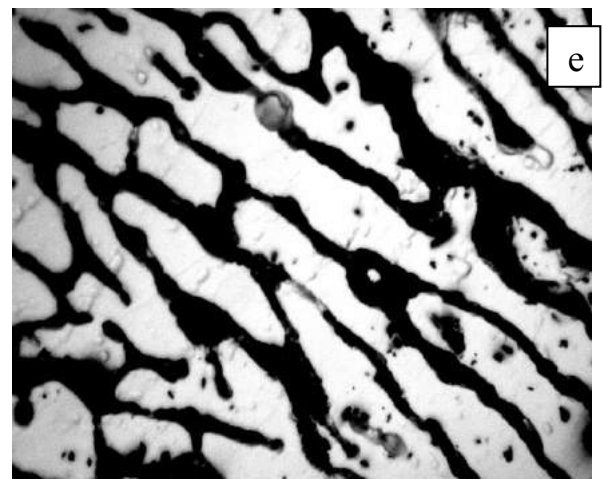
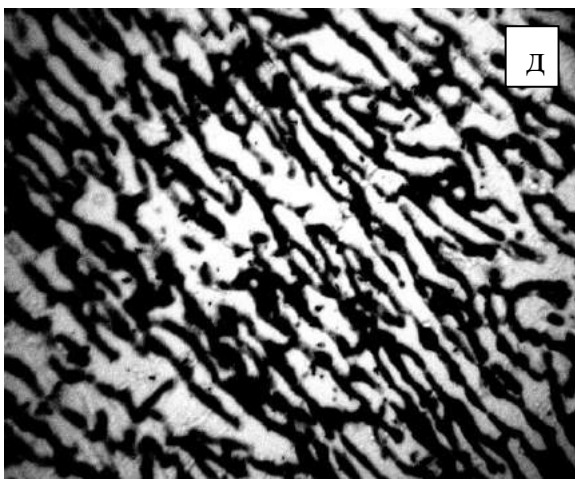
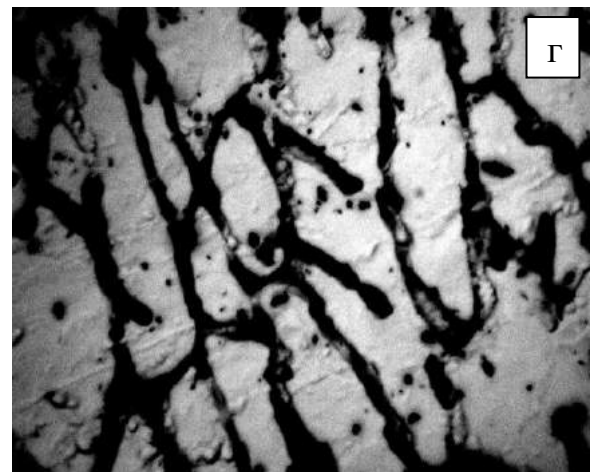
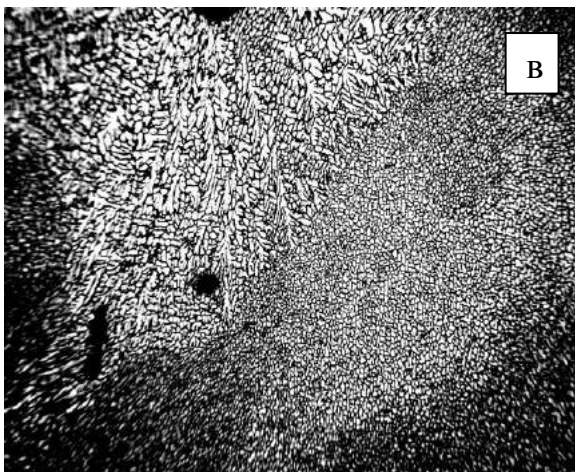
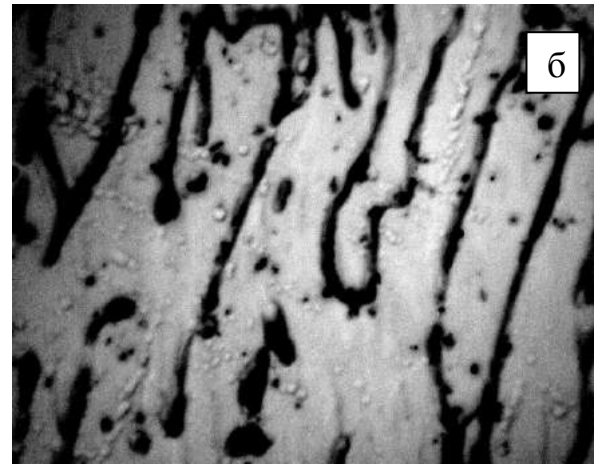
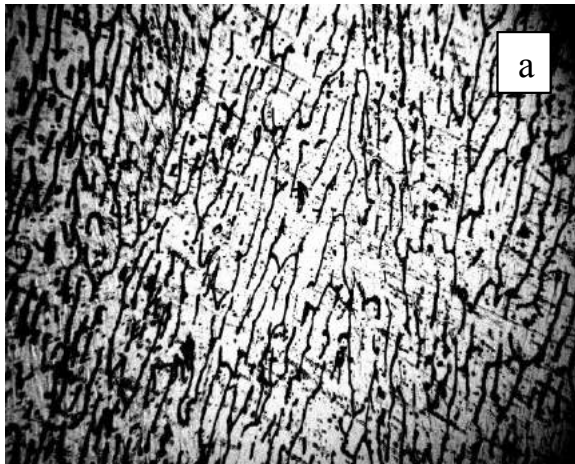


Рисунок 2.8. Микроструктура алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-2,0, в-4,0 x100, д-6,0 La x 200; б-2,0, г-4,0, е-6,0La x500.

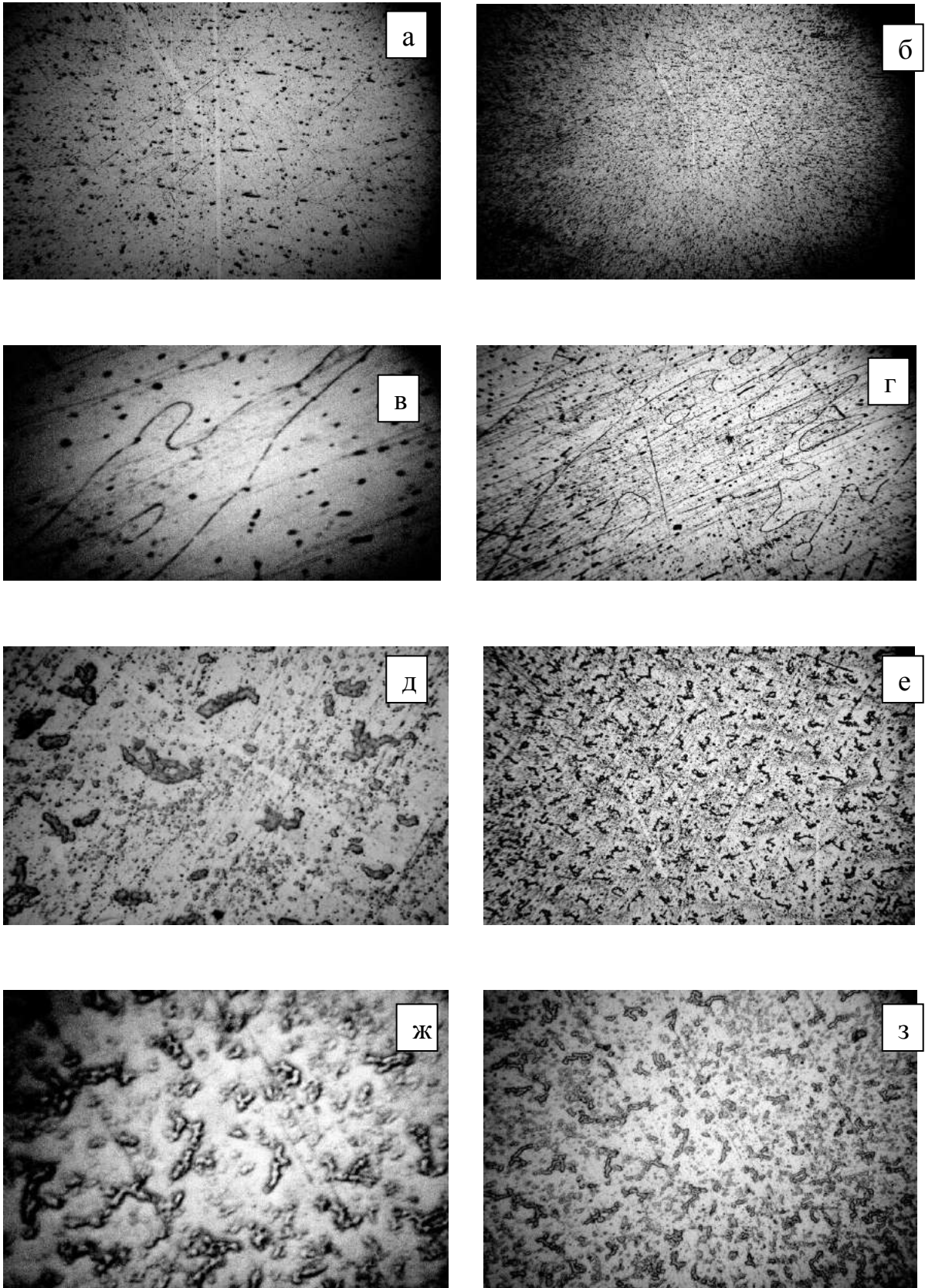


Рисунок 2.9. Микроструктура алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-0,05, в-0,1, д-0,5, ж- 1,0 Се x 200; б-0,05, г-0,1, е-0,5, з-1,0 Се x500.

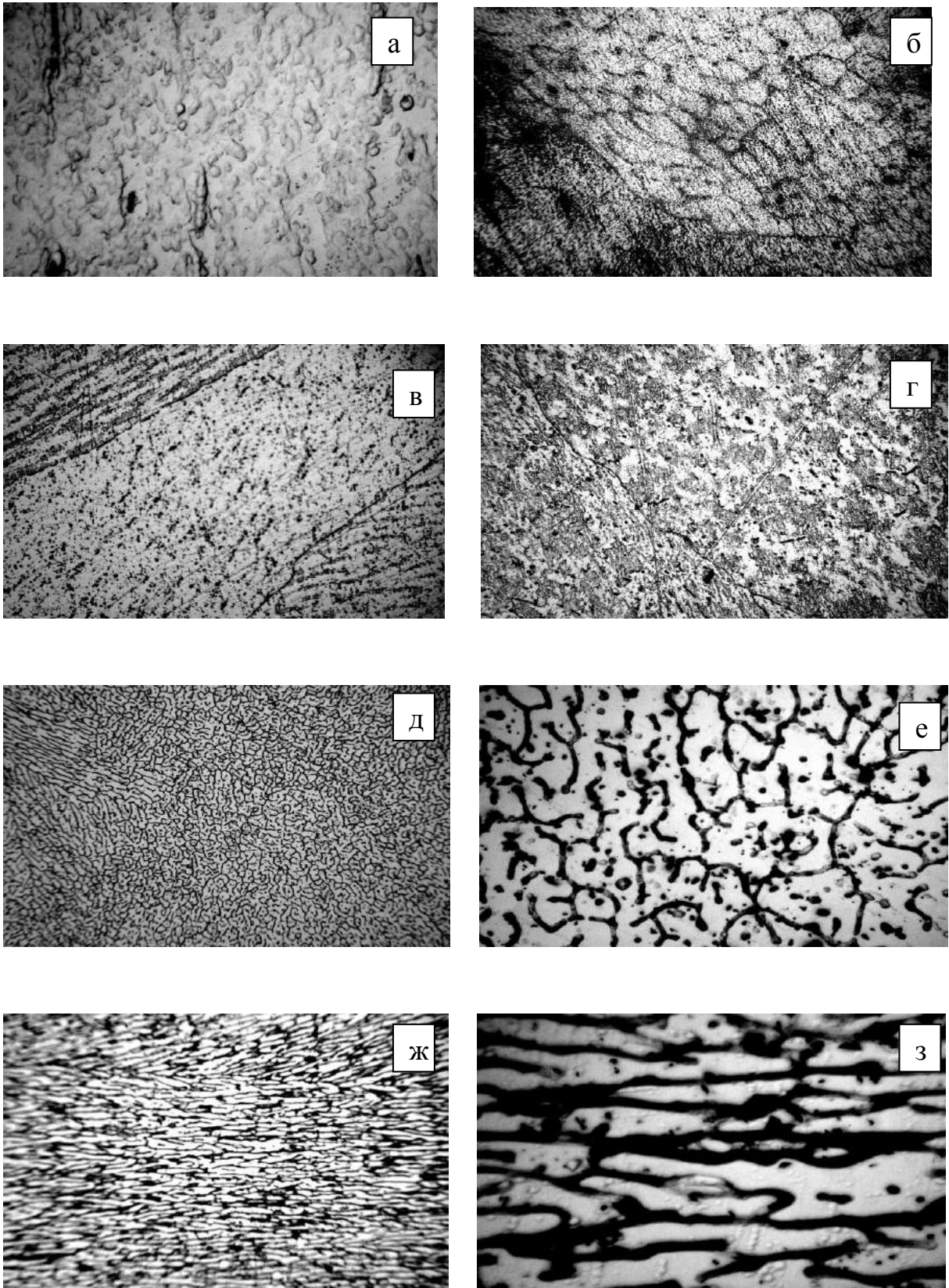


Рисунок 2.10. Микроструктура алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-0,05, в-0,5, д-2,0, ж- 4,0 Pr x 200; б-0,05, г-0,5, е-2,0, з-4,0 Pr x500.

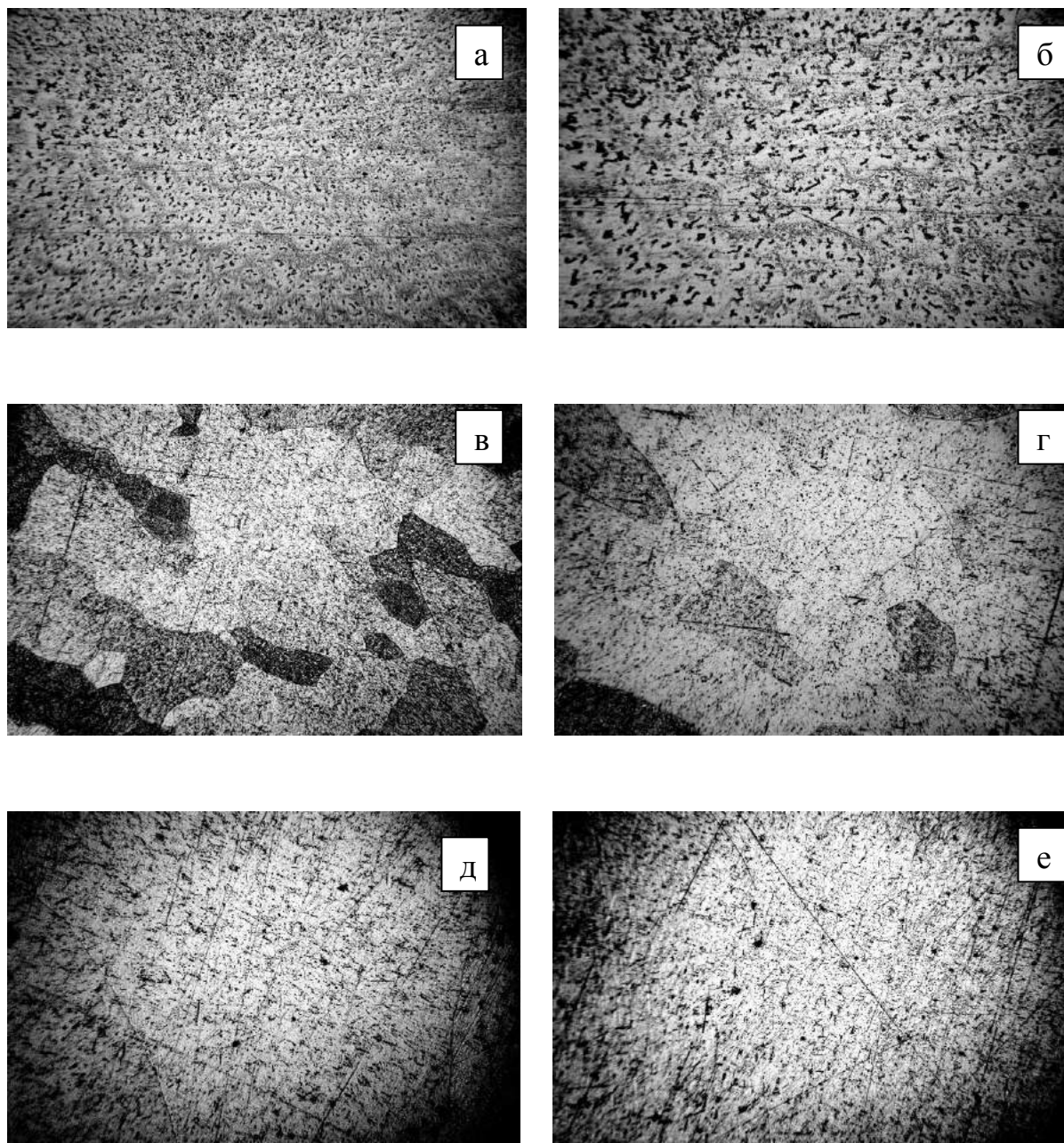


Рисунок 2.11. Микроструктура алюминиевых сплавов, содержащих мас. %: а-0,05, в-0,1, д-0,5 Nd x 200; б-0,05, г-0,1, е-0,5 Nd x 500.

2.1.1. Методы исследования окисления металлов, сплавов и продуктов их окисления

Различные внешние условия требуют применение различных методов и средств изучения и испытания для определения химической стойкости сплавов в частности окисление. В целом используемый метод должен дать

возможность раскрывать механизм окисления, определит влияния состава сплава, состояния его поверхности, состава агрессивной среды, температуры, определит кинетику процесса, выбора наиболее стойкого в химическом отношении состава сплава, в проведение сравнительного анализа агрессивных сред.

Для изучения кинетики окисления жидких и твердых сплавов использован метод термогравиметрии, основанный на непрерывном взвешивании образцов. Метод позволяет определить кинетические параметры окисления металлов и сплавов. К достоинствам метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования при высоких температурах.

Исследование окисления металлов было проведено на установке, принцип работы которой описан в [167]. Установка (рис. 2.12.) состоит из печи угольного сопротивления (1) с чехлом из оксида алюминия (2). Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрываются водоохлаждающимися крышками (7), имеющими отверстия для газоотводящей трубки (3), термопары (5) подсоединенного с потенциометром и тигля (4) с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12).

Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибдениевого стекла (11) с притертой крышкой (14). Во избежание вибрации 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 (11).

Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 (10). В опытах использованы тигли из оксида алюминия диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200⁰С в окислительной среде до постоянного веса.

Температуру измеряли платина - платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия.

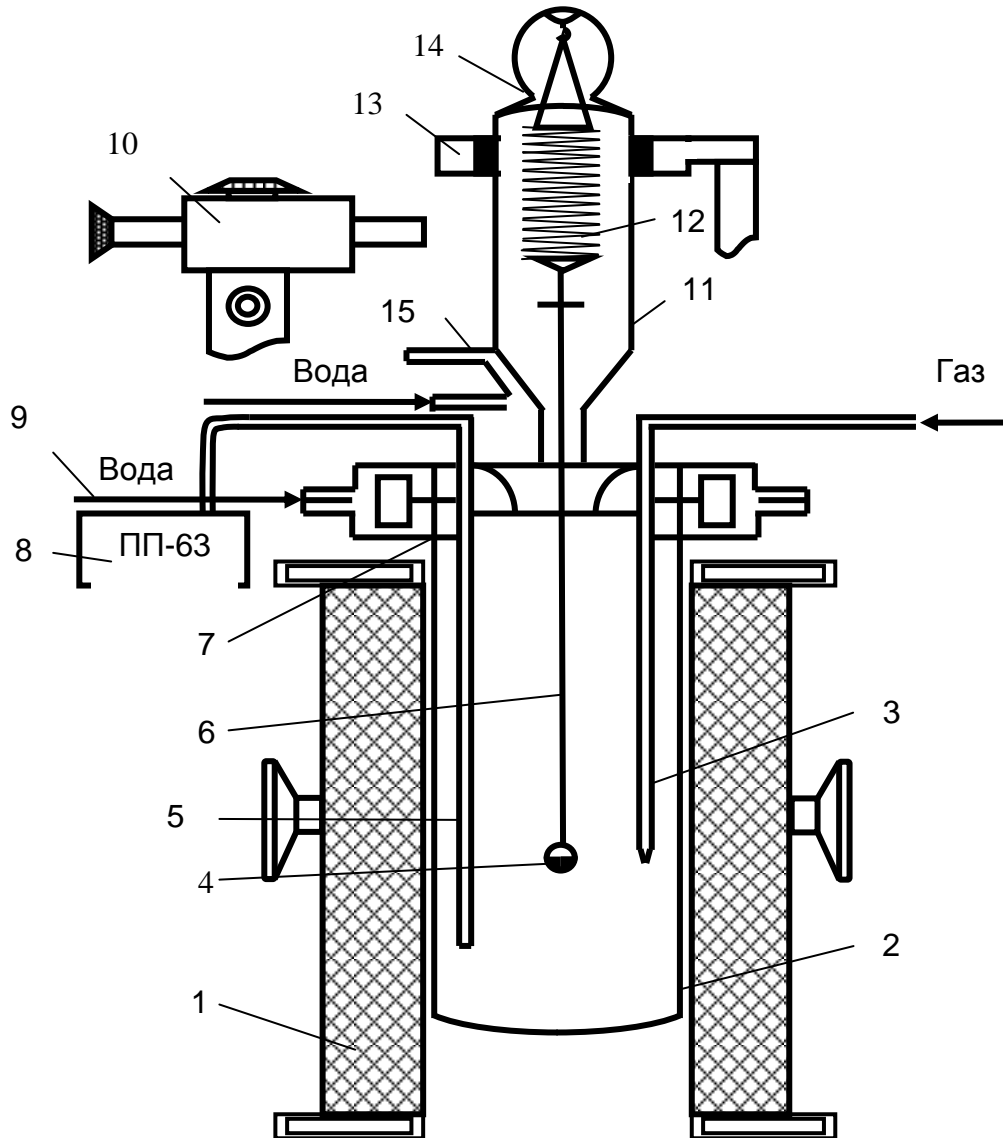


Рисунок 2.12. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая проволока; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13-подставка; 14-крышка. 15- трон и холодильник.

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. В качестве регистрирующего температуру прибора использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Погрешность эксперимента при этом может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K):

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

Единицы измерения: g – вес металла; s – поверхность; t – время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

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

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\Delta g / g = \Delta G / 9,0 \cdot 100 + 0,0001_{\text{ТВ}} / 9,0 \cdot 100 + 0,0001_{\text{ТВ}} / 100 + \Delta L \quad (2.3)$$

Величина $0,0001_{\text{ТВ}}$ – числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку взвешивания 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: $D = 3,8 \cdot 10^2 \text{ м}$,

$$W = 20 \text{ витков}, \quad w = 0705 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Схема калибровки: m + a

$$m + a + k \quad \Delta h \quad (2.4)$$

$$m + 3a$$

$$m + 3a - k \quad \Delta h \quad (2.5)$$

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

где m – вес всей системы ; k – постоянная добавка ($0,020 \cdot 10^{-3}$ кг), Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0,01 \cdot 10^{-3}$ 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 $0,001 \cdot 10^{-3}$ 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. Величины ΔL для Al - 0.4%. Таким образом, величина погрешности ($\Delta g/g$), рассчитанная по уравнению (2.3) составила 1,6%.

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 1,9%. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (2,7)$$

и может при расчётах не учитываться.

Температура замерялась платина – платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной $\pm 2^0$. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\Delta T/T = 2.100/900 = 0.22\% \quad (2,8)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2,8) составляет:

$$\Delta g/g = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 962 \quad (2,9)$$

Исследование фазового состава образующихся оксидных пленок проводилось методом инфракрасных спектров (ИК) и рентгенофазового анализа (РФА).

Метод ИК-спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии получил широкое распространение так как позволяет с высокой точностью проводить структурные исследования оксидной пленки. Метод ИК-спектроскопия основан на явление специфического поглощения веществами ИК-излучения определенных длин волн. Проходящего через исследуемое вещество поглощение излучения, записывают с помощью ИК-спектрофотометра в виде графика, отображающего зависимость степени поглощения от длины волны.

Полосы поглощения фиксируемые в ИК-спектрах обусловлены переходами между колебательными энергетическими уровнями в молекулах вещества. Типом связи и массой колеблющихся групп определяется в основном положение полосы в ИК спектрах. Чем меньше атома и сильнее связь, тем выше частота поглощения данной связи. Существуют два типа колебания связанных атомов в молекулах- валентные и деформационные. Длины связей между атомами изменяются при валентных колебаниях а углы между связями при деформационных колебаниях.

Характеристическими называются полосы поглощения, обусловленные определенными группами атомов. Характеристические полосы поглощения используются для идентификации групп атомов в исследуемом веществе.

Спектроскопическое исследование проведено на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 и спектрометре SPECORD-75 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$.

Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску $0.002 \cdot 10^{-4}$ кг перемешивали с бромистым калием марки <ЧДА>. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением $1500+10^3 \text{ кг/м}^2$. Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами

стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) образцов получали на дифрактометре ТИР-М62 с гониометрическим устройством НСГ-3 (CuK_α – излучение). Выбор излучения проводили по рекомендации [99, 100], которые предлагают для неорганических соединений CuK_α – излучение ($\lambda = 1,5418\text{Å}$) с никелевым фильтром как наилучшее сочетание. Использование лучей с большей длиной волны (CrK_α , FeK_α и др.) нежелательно, из-за усиления вторичного излучения, в то время как использование MoK_α излучения ($\lambda = 0,709\text{Å}$) нежелательна из-за малой длины волны, разрешающая способность и точность измерения межплоскостных расстояний меньше, чем для CuK_α излучения. Индицирование дебаеграмм проводили аналитическим методом с использованием метода Хесса-Липсона. Расчеты производили по двум формулам одновременно [99,100]:

$$\sin^2 \theta hkl = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.11)$$

Значение расчетной плотности вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{выч.}} = 1,66MV, \quad (2.12)$$

где V – объем элементарной ячейки; M – молекулярная масса вещества;

Z – число формульных единиц в элементарной ячейке.

Ошибки в определении параметров элементарных ячеек рассчитаны методом наименьших квадратов (МНК) и составляли 0,1-0,3%. Расчеты произведены с использованием стандартных подпрограмм: <Методом наименьших квадратов> и <Методом Хесса - Липсона> на компьютере.

Образцы хорошо растирали в сухом боксе и наносили ровным слоем на пластинку из оргстекла, накрывали тефлоновой пленкой и закрывали кольцом из оргстекла, подогнанным по диаметру таким образом, чтобы доступ воздуха к веществу был исключен.

2.2. Окисление сплавов систем Al-Be (Mg, Ca, Sr, Ba)

Факторы, которые играют роль в отношении окисления чистых металлов, имеют значение и при окислении бинарных и многокомпонентных сплавов. Процесс окисление многокомпонентных сплавов является более сложным по нескольким причинам среди которых главными являются:

- металлы в сплавах обладают различным сродством к кислороду, что отражается в различие значений энергиях образования оксидов;
- могут образоваться сложные по составу оксиды;
- может наблюдаться определенная растворимость между оксидами в твердом состоянии;
- различной подвижностью ионов в оксидных фазах

В связи с вышеизложенным нами исследовалась процесс окисления чистых металлов, так как он даёт некоторые представления об их поведении в сплавах.

Сплавы системы Al-Be. Процесс высокотемпературного окисления твердых алюминиево-бериллиевых сплавов изучено в атмосфере воздуха в полном диапазоне составов. Результаты обобщены в работах [101,102]. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены на рисунках 2.13 -2.16 и в таблицах 2.1 и 2.2.

На основании диаграммы состояния системы Al-Be, окисление изучено в интервале температур от 823 до 1473 К. Окисление алюминия проводили при температурах 873 и 923К. Оксидная пленка образовавшаяся в начальном этапе предотвращает усилению процесса. В итоге, к 25-30 минутам наблюдается небольшое приращение удельной массы образца. Скорость окисления при исследованных температурах составляет $2,38 \cdot 10^{-4}$ и $3,17 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), соответственно. Кажущаяся энергия активации составляет 147,5 кДж/моль (табл. 2.1).

На рисунке 2.13 помещены, кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-бериллий при 873 К. Кривые характеризуются увеличением и удельной массы образца в первые 10-15 минутах. После 20-25

минутной выдержки окисления практически прекращается. В этом случае наглядно рассматривает проявления защитной способности пленки, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления. Кривые окисления укладываются на прямые в координатах $(g/s)^2$ - τ , что отражает параболический характер кинетики окисления сплавов (рис.2.14).

Небольшие добавки бериллия ($<0,8$ мас.%) при одной и той же температуре незначительно влияют на окисляемость алюминия. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к заметному росту скорости окисления (табл. 2.1). Минимальным уровнем изменения массы на кривых g/s - τ обладают эвтектические и около эвтектические сплавы, в частности сплавы, содержащие 0,03 и 5,0 мас.% бериллия.

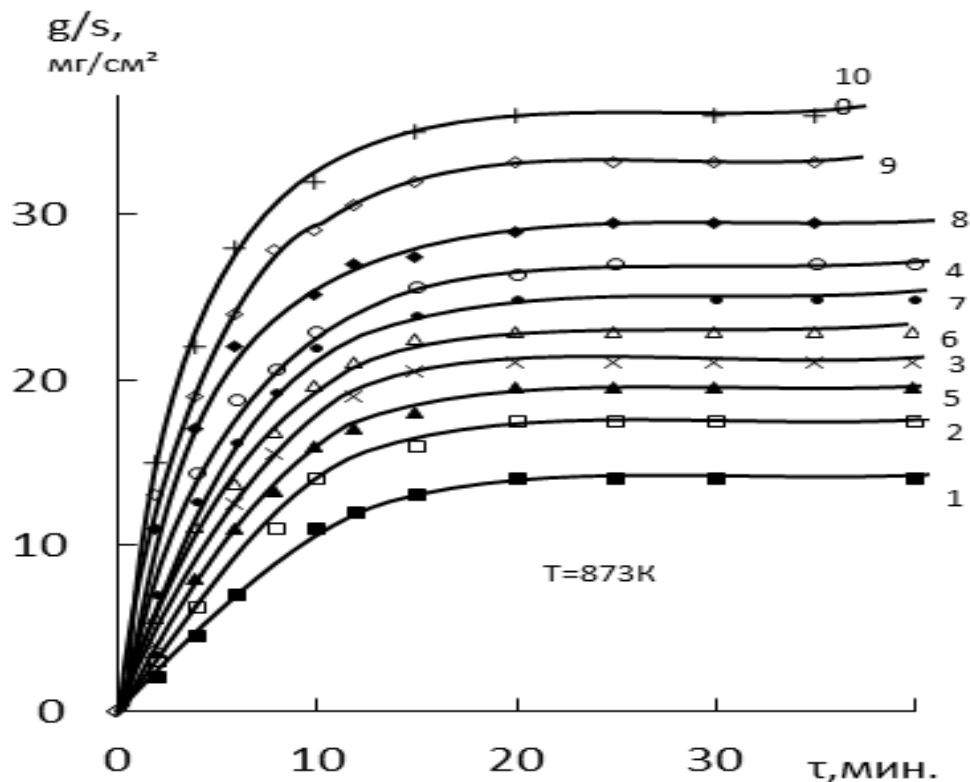


Рисунок 2.13. Кривые окисления сплавов системы Al-Be, содержащих Be, мас.%: 1-0,0; 2-0,03; 3-0,1; 4-0,8; 5- 5,0; 6-20,0; 7-40,0; 8-60,0; 9-80,0; 10-100,0

Истинная скорость окисления сплавов при температуре 873К, в зависимости от изменения состава, колеблется от $2,22 \cdot 10^{-4}$ до $5,23 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Удельное увеличение массы алюминиево-бериллиевых сплавов изменяется в пределах 18-33 мг/см. На рисунке 2.15 представлены кинетические кривые окисления сплавов, содержащих 5; 20 и 40 мас. % бериллия. Общим в кинетике окисления этих сплавов является то, что начальный участок изменения массы образца во времени носит линейный характер, особенно при высоких температурах. С ростом температуры повышается скорость окисления сплавов.

Истинная скорость окисления при различных температурах изменяется от $2,22 \cdot 10^{-4}$ до $6,25 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Значение кажущейся энергии активации процесса окисления, вычисленное по углу наклона зависимости $\lg K - 1/T$, колеблется в пределах 71,89 до 179,3 кДж/моль.

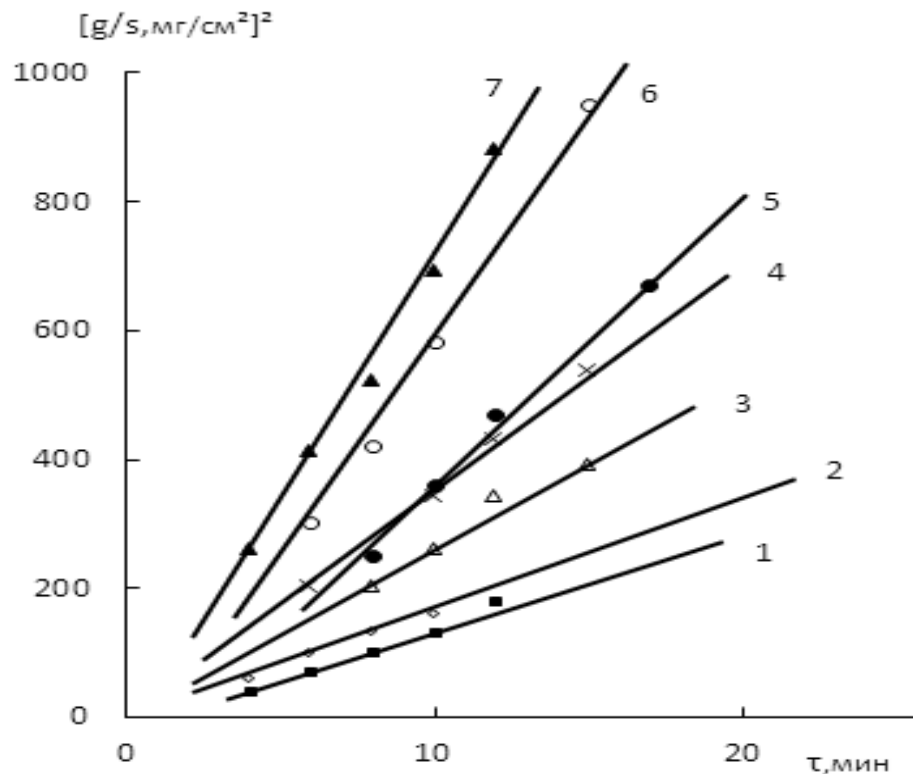


Рисунок 2.14. Зависимость привеса от времени для Al-Be сплавов, содержащих: 1-0,0; 2-0,03; 3-0,0; 4-0,8; 5-5,0; 6-20,0; 7-40,0 мас.% Be.

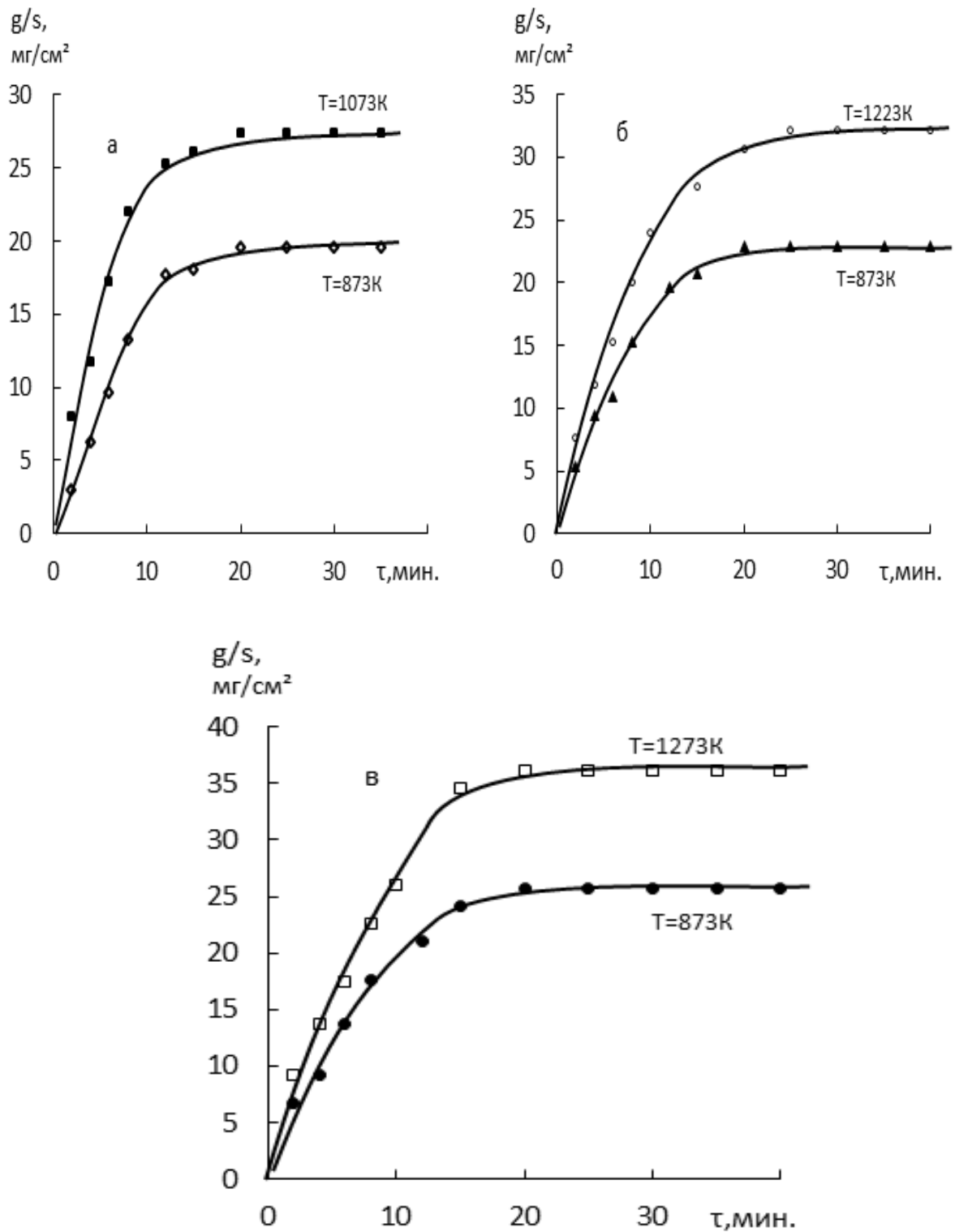


Рисунок 2.15. Кривые окисления сплавов системы Al-Be, содержащих бериллия мас. %: а) 5,0, б) 20,0, в) 40,0

Для некоторых сплавов отмечены флуктуации в этих величинах, которые можно отнести к особенностям структуры образующейся оксидной

пленки или металлического сплава. Последнее просматривается в изохронны окисления, соответствующие температуре 873 К, которые приведены на рисунке 2.16.

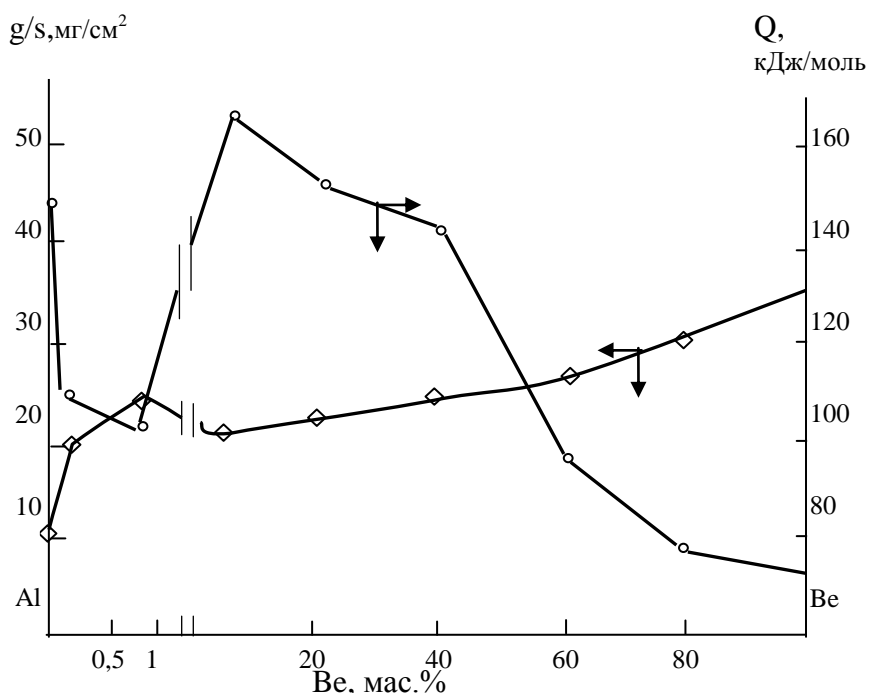


Рисунок 2.16. Изохронны окисления сплавов системы Al-Be

Как видно из рисунка 2.16 при содержании бериллия в сплавах до 0,8 мас. % окисляемость растет, что подтверждается уменьшением величины кажущейся энергии активации окисления, далее до 5,0 мас. % незначительно уменьшается.

Механизм процесса, по-видимому, объясняется легкоплавкостью эвтектики (Al+(β-Be)), в которой при температурах близких к температуре плавления возникают дефекты и несовершенства кристаллической решетки оксидной пленки, следствием которого является интенсивная диффузия кислорода из газовой фазы через поверхность сплава уже при низких температурах. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия (>60%) также приводит к увеличению скорости окисления алюминиево-бериллиевых сплавов. Это связано с образованием избыточной фазы (β-Be), которая является более активной, чем фаза γ-Al [101,102].

Параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be

Содержания Be в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^{-4}$), кг/(м ² · с)	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,00	873	2,38	147,5
	923	3,17	
0,03	823	2,22	132,0
	873	2,73	
0,10	823	2,5	110,85
	873	3,17	
0,80	823	2,76	104,29
	873	3,33	
5,00	823	3,12	179,32
	1073	4,16	
20,00	823	3,41	152,96
	1223	4,76	
40,00	823	3,59	143,45
	1273	5,00	
60,00	873	4,15	95,63
	1373	5,17	
80,00	873	4,92	76,66
	1373	5,83	
100,00	873	5,23	71,89
	1473	6,25	

Для получения полной информации о процессе окисления, кроме кинетики процесса, необходимо исследование образующихся оксидных пленок.

Продукты окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом (РФА). РФА продуктов окисления свидетельствует, что пленка образующаяся на поверхности сплава, в основном состоит из γ - Al_2O_3 и BeO (табл. 2.2). Сложные оксиды $3\text{BeOAl}_2\text{O}_3$ и BeOAl_2O_3 (BeAl_2O_4) образуются только над сплавами, содержащими более 20 мас. % бериллия, хотя основной фазой является BeO . Результаты РФА продуктов окисления сплавов системы алюминий-бериллий подтверждались также и данными ИК-спектроскопии (табл. 2.2). В продуктах окисления сплавов системы Al-Be богатый бериллием оксид бериллия является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 520, 580, 800, 1410 см^{-1} . Полосы поглощения при 445, 470, 610, 980, 1680, 1640 см^{-1} в ИК-спектрах относятся по видимому к сложному оксиду $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Сплавы системы Al-Mg. Бинарные и многокомпонентные сплавы системы Al-Mg относятся к классу наиболее используемых в промышленности. В этой связи исследования их окисления как один из важных элементов в процессе разработки новых сплавов остаётся актуальным.

Обладая достаточно высокие коррозионностойкие значение и среднее механические характеристики алюминиево-магниевые сплавы остаются перспективным базовым компонентом для разработки многокомпонентных сплавов. Нами исследовалась кинетика окисления твердых алюминиевых сплавов, содержащих 0,2, 2,0, 4,0 и 6,0 мас.% магния .

В качестве примера на рисунок 2.17 представлены кривые окисления алюминиево-магниевых сплавов, содержащих 0,2 и 6,0 мас.% магния. Окисления твердого сплава Al+0,2 Mg исследовали в интервале температур 773-873 К (рис.2.17а,б).

Состав продуктов окисления сплавов системы Al-Be по данным ИКС и РФА

Содержание бериллия в сплаве, мас. %	Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления, см ⁻¹	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА
0,0	427,465,615,650,775, 1100	γ -Al ₂ O ₃
0,10	460,615,660,780, 520,580,710,750,765, 1010,1410,1640	γ -Al ₂ O ₃ BeO ₃ Al ₂ O ₃
5,00	455,615,655, 515,560,580,760,1000, 1410,1640,	γ -Al ₂ O ₃ BeO ₃ Al ₂ O ₃
20,00	435,445,480,620, 775,830,890,950,1580, 1680 520,560,760,1010, 1400,1640	BeOAl ₂ O ₃ BeO ₃ Al ₂ O ₃
40,00	445,470,610,660,780, 990,1700, 151,570,645,770,1400,	BeOAl ₂ O ₃ 3BeOAl ₂ O ₃
60,00	430,440,445,470,550, 680,870,980,1620,1680, 525,580,630,725,1410,	BeOAl ₂ O ₃ 3BeOAl ₂ O ₃
80,00	460,475,520,605,770, 850,980,1640,1730, 790,1420,	BeOAl ₂ O ₃ BeO

Кривые характеризуются интенсивностью в начальном этапе окисления с резким торможением процесса к 20-30 минуах. Сплав, содержащий 0,2 мас.% магния имеет наименьшее значение скорости окисления и соответственно максимальное значение энергии активации (табл.2.3). Это связано с продуктами образующимися при окисления и их защитными характеристиками.

Сформировавшаяся оксидная пленка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления. Значение скорости окисления сплава Al+0.2 Mg при исследованных температурах составляет $1,40 \cdot 10^{-4}$, $2,25 \cdot 10^{-4}$ и $3,83 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), соответственно (табл. 2.3). Окисление сплава АМг4 и АМг6 при температурах 773К и 873 К протекает с высокой скоростью по сравнению со сплавом, содержащим 0,2мас.% магния [103-105].

Таблица 2.3

Параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al - Mg

Содержание Mg в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁻⁴ , кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,2	773	1,40	171,0
	823	2,25	
	873	3,83	
2,0	673	2,91	139,3
	773	3,33	
	873	4,36	
4,0	673	5,2	102,3
	773	5,9	
	873	6,3	
6,0	773	6,1	68,56
	873	8,9	

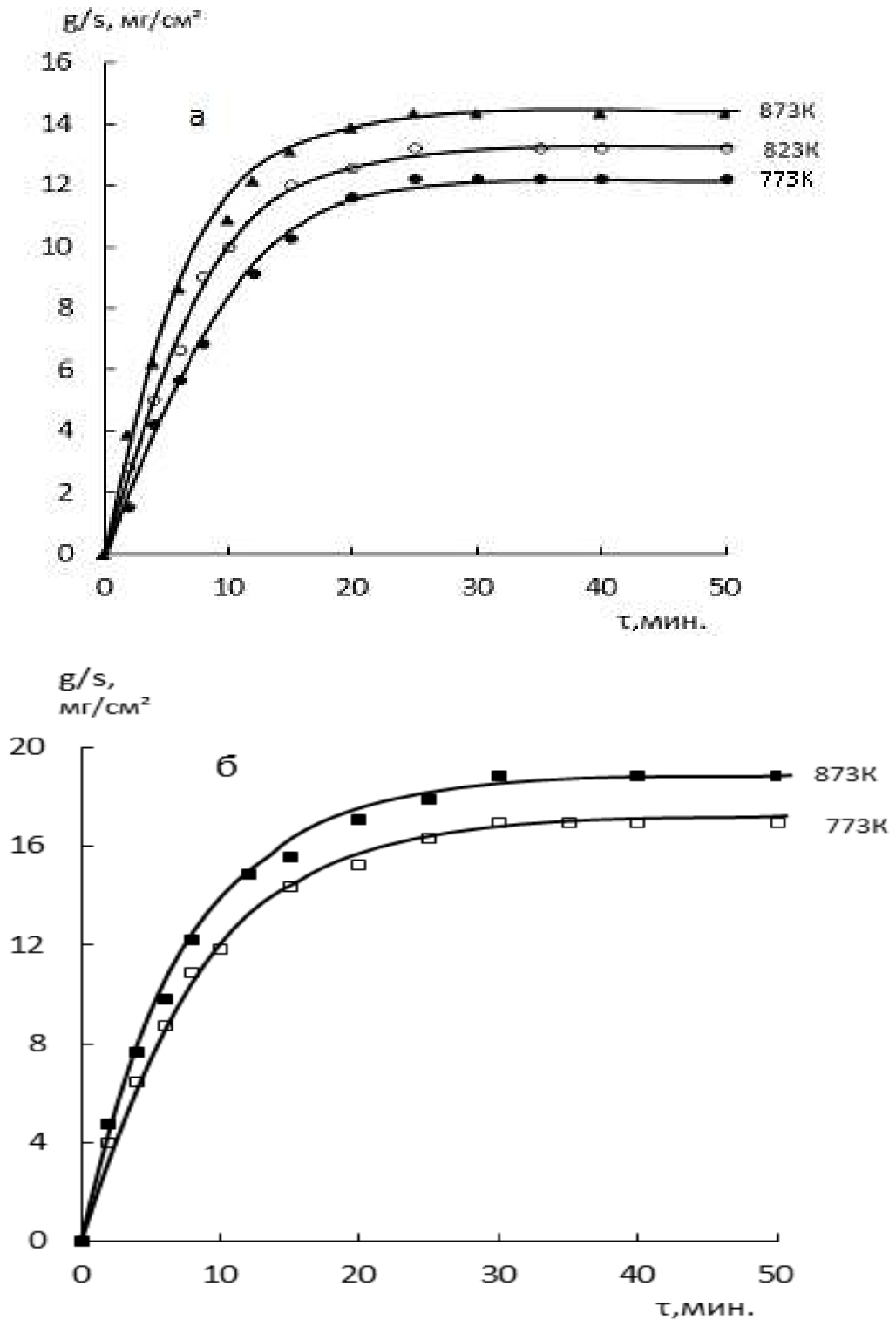


Рисунок 2.17. Кривые окисления сплавов системы Al-Mg, содержащих 0,2(а) и 6,0(б) мас.% магния

Истинная скорость окисления при температуре 873К составляют $6,3$ и $8,9 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) в зависимости от температуры изменяется от $6,1 \cdot 10^{-4}$ до $8,9 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с).

Сплавы систем Al-Ca (Sr, Ba). Сплавы щелочноземельных металлов с алюминием находят широкое применение при раскислении и модифицировании стали, а также при получении целого ряда комплексных лигатур [106]. Это обусловлено тем, что оба компонента подобных систем обладают высоким сродством к кислороду, и при их использовании в качестве раскислителей остаточное содержание кислорода, растворенного в стали сводится к минимуму. Вместе с тем, высокое сродство компонентов сплава к кислороду приводит к обратному эффекту- высокой окисляемости или угару сплава в окислительной газовой фазе сталеплавильной печи, а также в жидком шлаке до того момента пока сплав полностью не растворится в жидком металле. Поэтому для научного выбора оптимального состава сплавов необходимо иметь полную информацию об их окисляемости.

Нами исследовано влияние температуры и состава на скорость окисления порошковых сплавов со щелочноземельными металлами в неизотермических условиях [107].

Исходя из диаграммы состояния системы Al-Ca [108] для исследования были выбраны эвтектические (7,0; 14,0; 73,0; 86,0) и интерметаллические (20; 33,3ат.%) составы. Результаты исследования в виде средней скорости окисления при $n=2$ от содержания кальция в сплаве при температурах 873, 973, 1173 и 1273К приведены в таблице 2.4.

Сплавы, содержащие 7-20 ат.% кальция, при температурах до 873К характеризуются незначительным увеличением массы. Однако, у сплава с 73ат.% кальция средней скорости окисления при этой температуре увеличивается в пять раз по сравнению со сплавом с 7,0 ат.% кальция. Это связано, во первых, с плавлением эвтектики (CaAl_2+Ca) при более низких температурах, чем эвтектики, содержащей 7,0 ат.% кальция, во вторых-интенсивным окислением сплава, богатого кальцием, оксидная пленка которого отличается большой пористостью и поэтому невысокими защитными свойствами. Все это облегчает доступ кислорода к поверхности металла и ускоряет процесс окисления.

Параметры процесса окисления порошковых сплавов систем Al-ЩЗМ.

Состав сплавов, ат.%		Температура, К				Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ЩЗМ	Al	873	973	1073	1173	
		Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-12}$ кг ² /с				
		K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	
Система алюминий -кальций						
7,0	93,0	0,132	1,334	1,805	3,375	84,36
14,0	86,0	0,150	0,846	2,576	4,640	106,87
20,0	80,0	0,06	0,380	1,960	0,770	138,50
33,03	66,7	0,100	0,358	0,980	3,770	144,52
73,0	27,0	6,794	7,560	13,00	13,50	66,48
86,0	14,0	1,804	3,810	11,66	10,47	47,48
Система алюминий-стронций						
3,2	96,8	0,079	0,547	2,080	3,680	118,71
7,1	92,9	0,079	0,181	2,645	3,120	124,65
11,6	88,4	0,079	0,280	0,952	1,736	127,84
20,0	80,4	0,039	0,243	0,877	1,773	166,20
33,3	66,7	0,070	0,290	0,986	1,811	138,05
60,0	40,0	0,037	0,218	0,799	2,893	127,84
77,0	23,0	0,330	5,250	10,07	14,02	41,55
Система алюминий-барий						
2,5	97,9	0,070	0,290	0,980	1,638	116,34
4,6	95,4	0,098	0,800	2,420	5,270	127,84
7,7	92,3	0,061	0,213	0,732	2,180	132,96
20,0	80,0	0,004	0,023	0,084	0,540	199,40
33,3	66,7	0,022	0,052	0,125	0,907	166,20
50,0	50,0	1,770	3,500	7,800	10,560	127,84
66,7	33,3	6,109	3,550	9,900	9,775	72,26

Исследованные порошковые сплавы системы Al-Sr до 773К имеют незначительные константы скорости окисления. Заметное окисление наблюдается начиная с температуры 873К, что связано с плавлением эвтектики (α -Al+SrAl₄). Эвтектика α -Al+SrAl₄ имеет высокие значения константы скорости окисления. С увеличением содержания стронция до 45ат.% наблюдается снижение скорости окисления сплавов. Минимум константы скорости окисления соответствует сплавам, содержащим 20 и 45ат.% стронция. С дальнейшим увеличением концентрации стронция интенсивно растет скорость окисления. Максимальное значение константы скорости окисления соответствует эвтектическим и околоэвтектическим составам, содержащим 60 и 70 ат.% стронция, которым соответствуют минимальные значения кажущейся энергии активации $103,4 \cdot 10^3 - 83,6 \cdot 10^3$ Дж/моль.

В системе Al-Ba на линии ликвидуса имеется лишь одно химическое соединение Al₄Ba [108], конгруэнтно плавящееся при 1370К. По обе стороны от этого соединения образуются эвтектики: при 1,0 ат.% бария (T= 933К) и 71,0ат.% бария (T= 881К).

Исходя из диаграммы состояния, были выбраны для исследования сплавы, содержащие 2,5; 4,6; 7,7; 20,0; 33,3; 50,0 и 63,0 ат.% бария. Полученные результаты в виде зависимости средней скорости окисления и кажущейся энергии активации от состава сплавов при температурах от 873 до 1173К приведены в таблице 2.4. От комнатной температуры до 773К сплавы имеют незначительную скорость окисления. Начиная с 823К, наблюдается усиление окисляемости сплавов. Из таблицы видно, что сплавы эвтектического и околоэвтектического составов имеют максимальное значение средней скорости окисления. Околоэвтектический состав, содержащий 4,6 ат.% бария, имеет в несколько раз меньшую окисляемость, чем эвтектика, богатая барием. Увеличение содержание бария в сплавах до 4,6 ат.%

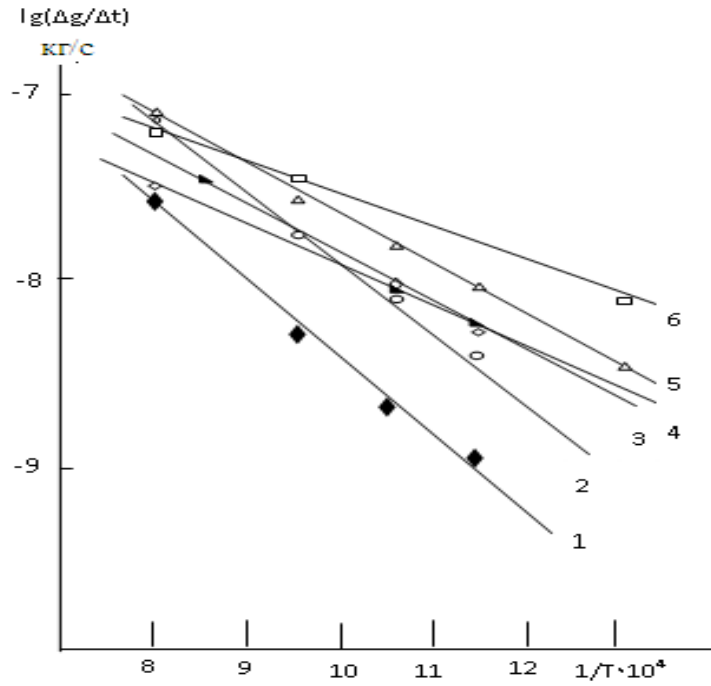


Рисунок 2.18. Зависимость $\lg(\Delta g/\Delta t) - 1/T$ для сплавов систем Al-III-Zn: 1,3, 5- 20 ат.%, 2,4,6- 30 ат.% Ca, Sr Ba, соответственно

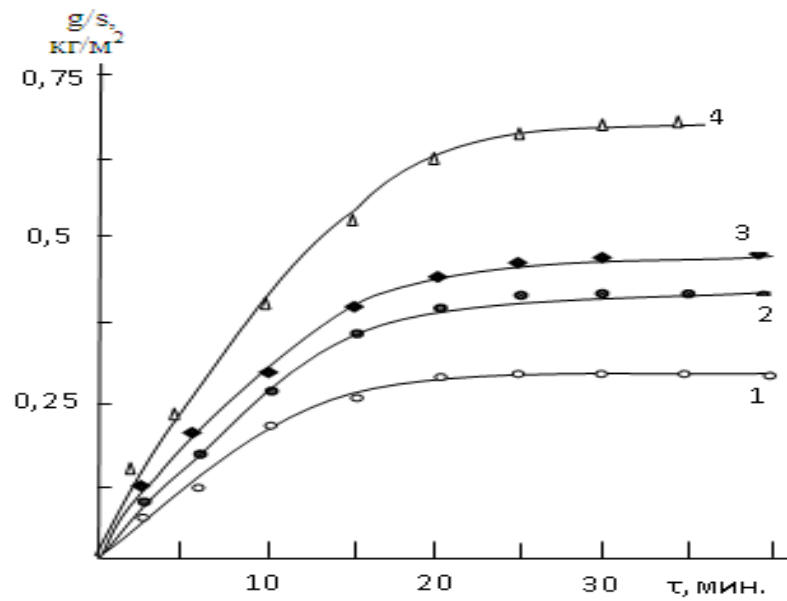


Рисунок 2.19. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Sr, содержащих Sr, ат. %: 1-3,2(1273К); 2-20,0(1373К); 3-60,0(1273К) 4-33,3(1373К)

приводит к увеличению скорости окисления. Дальнейшее увеличение содержания бария вплоть до 33,3ат.% способствует увеличению доли тугоплавкого интерметаллида $BaAl_4$, который приводит к уменьшению окисляемости. Минимум скорости окисления и максимум кажущейся энергии активации соответствуют составам интерметаллических соединений $BaAl_4$ и $BaAl_2$, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия разноименных атомов. Кроме того, следует учесть, что в выбранном температурном интервале исследования не все сплавы находились в состоянии полного расплавления.

От кальция к стронцию и барию увеличивается атомный ($r_{Ca}=1,96$, $r_{Sr}=2,15$, $r_{Ba}=2,17$) и ионные радиусы (1,08; 1,25; 1,44), соответственно, уменьшаются ионизационные потенциалы, теплоты испарения и образования оксидов, поэтому можно ожидать, что скорость окисления этих сплавов, будет уменьшаться при переходе от кальция к барию. На рисунке 2.18 приведены зависимости скорости окисления образцов от температуры для сплавов, содержащих 20,0 и 33,3ат.% щелочноземельного металла. Из рисунка видно, что скорость окисления этих сплавов сильно зависит от температуры. Самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы алюминия с барием, а максимальные – относятся к алюминиево-кальциевым сплавам. Сплав алюминия со стронцием занимает промежуточное положение. Таким образом, имеет место прямая связь между окислением и физико-химическими свойствами щелочноземельного металла.

Приведенные в таблице 2.4 значения кажущейся энергии активации и значения константы скорости окисления порошковых сплавов системы Al-ЩЗМ показывают, что для окисления интерметаллических соединений требуется больше энергетические затраты, чем для сплавов эвтектического и околоэвтектического составов. Это означает, что образующиеся продукты окисления этих сплавов характеризуются защитными свойствами. Для окисления твердых порошковых сплавов алюминия с кальцием и барием требуется в 2-5 раз больше энергии активации, чем для расплавов [36].

Нами также изучена кинетика окисления жидких алюминиево-стронциевых сплавов, содержащих 3,2; 20,0; 33,3 и 60,0 ат. % стронция. Кривые окисления сплавов приведены на рисунке 2.19. Значение скорости окисления сплавов лежит в интервале $3,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,66 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с). Вычисленные значения энергии активации находятся в интервале 38,22-191,13 кДж/моль. Максимальной скоростью окисления обладают сплавы с низким содержанием алюминия. С увеличением концентрации последнего в сплаве скорость окисления уменьшается.

Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов с барием в жидком состоянии (4,6; 50 и 71 ат.% бария) показало, что окисление данных сплавов подчиняется параболическому закону. Константа скорости окисления находится в пределах $3,3 \cdot 10^{-4}$ - $6,6 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Удельный привес данных сплавов лежит в интервале 0,30-0,70 кг/м². Полную информацию об окислении сплавов алюминия со щелочноземельными металлами дает изучение продуктов окисления с использованием метода ИК- спектроскопии. Полосы поглощений в ИК-спектрах продуктов окисления алюминиевых сплавов со щелочноземельными металлами и оксидов чистых компонентов приведены в таблице 2.5, из которой видно, что в сплавах системы Al-Sr оксид α -Al₂O₃ является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 460, 464, 575, 740 см⁻¹ 99,108. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах изучаемых нами сплавов алюминия, содержащих от 7,0 до 20 ат.% кальция. Полосы поглощения при 840, 875, 1080, 1440 см⁻¹ в ИК-спектрах оксидов сплавов, содержащих 33,3-86,0 ат.% кальция, не относятся ни к связям Al-O ни к Ca=O. В системе Al₂O₃-CaO установлены следующие промежуточные фазы: 3CaO, Al₂O₃, CaO Al₂O₃ [109], CaO 2Al₂O₃, CaO 6Al₂O₃, по-видимому, вышеуказанные частоты относятся к этим соединениям. Частоты при 855, 1476 см⁻¹ характерны для CaO которые чаще всего встречаются на ИК-спектрах продуктов окисления алюминиевых сплавов с 73 и 86 ат.% кальция. По мнению авторов работы [29], степень участия второго компонента в формировании оксидной плёнки

зависит от активности металла. Такие компоненты как Mg, Ca, Sr, Ba и относятся к подобным металлам и по данным [26] образуют при малых концентрациях их в сплаве гетерогенные по структуре пленки, а после определенного предела их концентрации они играют основную роль в формировании пленки. Это подтверждено нами при исследовании продуктов окисления сплавов системы Al- Sr. Из данных таблицы 2.5 видно, что частоты при 400, 860 см⁻¹,

Таблица 2.5

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы алюминий-ЩЗМ

Соединения	Частота, см ⁻¹
Al ₂ O ₃	410, 435, 455-470, 590-600
CaO	858
Концентрации ЩЗМ, ат.%	
7,0	464, 575, 740, 770
14,0	470, 575, 840
22,0	460, 576, 840
33,3	840,1080
73,0	855,875,1080
86,0	855, 875, 1080
SrO	400, 425, 700+705, 860-1070
3,2	407, 450, 790, 850
33	400, 450, 790, 850
77	400, 430, 450, 505, 515, 700, 860
BaO	402, 693, 860, 1060
1	545, 830
4,6	432, 643, 772
7,7	433, 647, 810, 1090
20	430, 642, 822
50	502, 860
66,7	523, 637, 695, 765, 860

имеющийся в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов, содержащих 3,2; 33,3 и 77 ат.% стронция относятся к SrO.

С увеличением концентрации стронция в сплавах при окислении растёт доля фазы SrO, так как в ИК-спектрах присутствуют поля поглощения при 400, 860 и 1070 см^{-1} , которые относятся к этому соединению. В литературе встречаются ИК-спектры соединений $3 \cdot \text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (877, 850, 826, 809, 788, 775, 742, 724, 690, 515, 478, 450-400 см^{-1}). Частоты при 790, 859, 515 см^{-1} относятся к соединениям $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [109]. По данным таблицы в продуктах окисления сплавов системы Al-Sr присутствуют фазы Al_2O_3 , SrO, $3 \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

В ИК-спектрах продуктов окисления сплавов алюминия с барием, содержащих 4,6-20 ат.% бария частоты при 643-647 см^{-1} относятся к фазе Al_2O_3 , а 860 см^{-1} - BaO. Система Al_2O_3 - BaO склонна к образованию шпинелидных фаз- BaAl_2O_4 . Видимо, остальные частоты в ИК-спектрах оксидов этих систем относятся к фазам BaAl_2O_4 , которые характеризуются минимальной концентрацией вакансий.

2.3. Окисление сплавов систем Al- Zn (Cd)

Окисление жидкого алюминия проводилось при температурах 1003, 1053 и 1103 К. Кинетические кривые окисления представлены на рисунке 2.20а. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени. Процесс окисления жидкого алюминия интенсивно протекает в первые 20 минут и носит прямолинейный характер. В дальнейшем в связи с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из оксида алюминия, процесс окисления затормаживается и кривые приобретают параболический вид. Дальнейшее окисление до 60 минут не приводит к заметному росту удельной массы. Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 1003-1103 К составляет от $2,78 \cdot 10^{-4}$ до $5,83 \cdot 10^{-4}$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) соответственно.. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 70,12 кДж/моль.

На рисунке 2.20б приведены кинетические кривые окисления цинка при температурах 743, 793 и 1003 К. С увеличением температуры скорость окисления сильно возрастает. Если при 743К константа скорости окисления цинка имеет величину $5,83 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, то при 1003 К эта величина увеличивается до $11,67 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Вычисленные значения кажущейся энергии активации по углу наклона прямых линий в координатах $\lg K - 1/T$ для цинка составляет 65,32 кДж/моль. Высокие значения константы скорости окисления цинка при высоких температурах ($>1003\text{К}$), по-видимому, объясняются высоким давлением паров цинка.

Кинетика окисления алюминиевых сплавов с цинком нами исследована на сплавах, состав которых приведен в таблице 2.6.

Процесс окисления жидкого сплава, содержащего 2,5 мас.% цинка (рис.2.20в), изучали в течение 15-20 минут при температурах 973 и 1073 К. При обеих температурах наблюдается интенсивное окисление, которое в дальнейшем затормаживается. Скорость окисления изменяется от $2,22 \cdot 10^{-4}$ до $5,82 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Кажущаяся энергия активации равняется 78,9 кДж/моль [110].

Кинетические кривые окисления, приведенные на рисунке 2.20г принадлежат сплаву содержащего 5.0мас.% цинка. Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Наибольший привес данного сплава при 1073 К составил $22 \text{ мг}/\text{см}^2$, а наименьший привес при 973К равняется $13 \text{ мг}/\text{см}^2$.

Истинная скорость окисления изменяется от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $8,89 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Кажущаяся энергия активации равняется 84,13 кДж/моль. Жидкий сплав, содержащий 7,5мас.% цинка, подвергали окислению при температурах 1023,1073 и 1173К. Кинетические кривые окисления данного сплава приведены на рисунке 2.2д. Процесс окисления заканчивается к 25 минут. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным проведенным из начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K = g/s \cdot \Delta t$ составляет $3,88 \cdot 10^{-4}$, $5,56 \cdot 10^{-4}$ и $12,50 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, соответственно при

температурах 1023, 1073 и 1173К. Кажущаяся энергия активации вычисленная по тангенсу угла наклона прямой линии зависимости $\lg K-I/T$, составляет 86,67 кДж/моль.

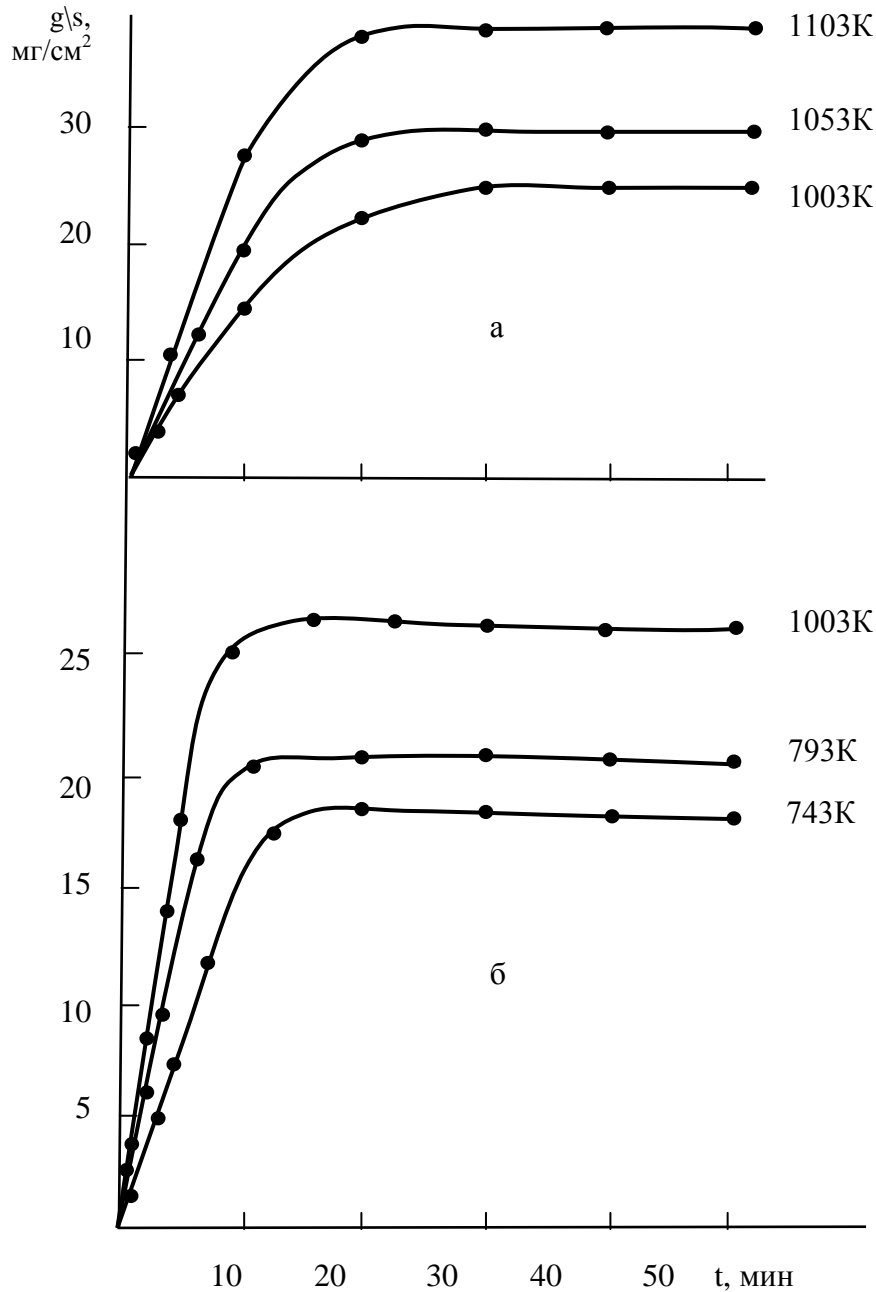


Рисунок 2.20. Кинетические кривые окисления алюминия (а), цинка (б)

На рисунке 2.20е приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 10мас.% цинка. По сравнению с предыдущим сплавами здесь наблюдается увеличение скорости окисления и соответственно уменьшение

кажущейся энергии активации. Если истинная скорость окисления при 973К составляет $4,44 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), то при температурах 1023 и 1073 К она равняется $12,50 \cdot 10^{-4}$ и $13,53 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) соответственно.

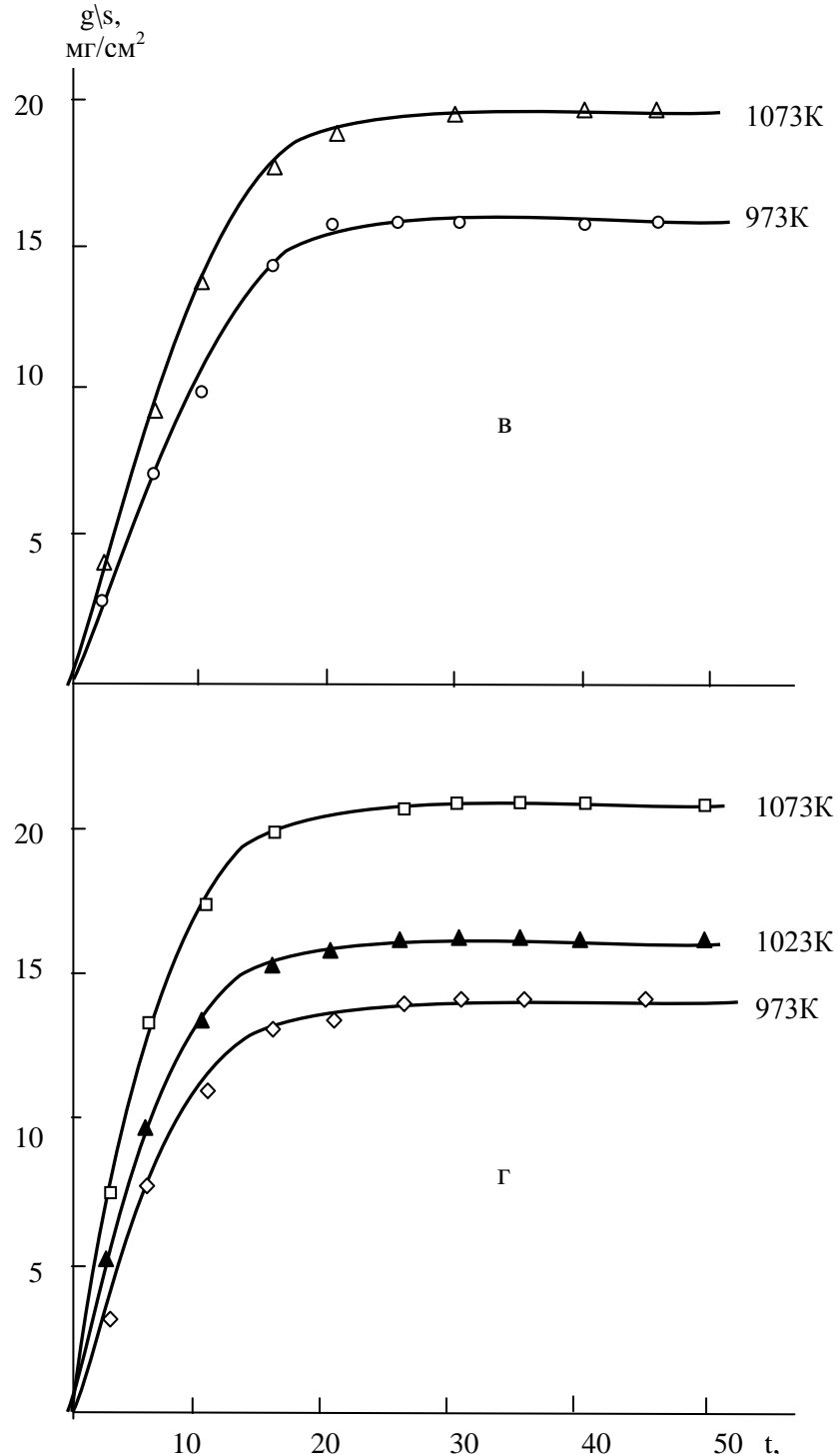


Рисунок 2.20. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Zn, содержащих (мас.%) Zn: в-2,5; г-5,0

В целом проведенные исследования указывают на то, что добавки цинка в пределах указанных выше уменьшают окисляемость алюминия до температуры 1023К, а выше 1023К увеличивают. Такая закономерность по-видимому объясняется испарением цинка.

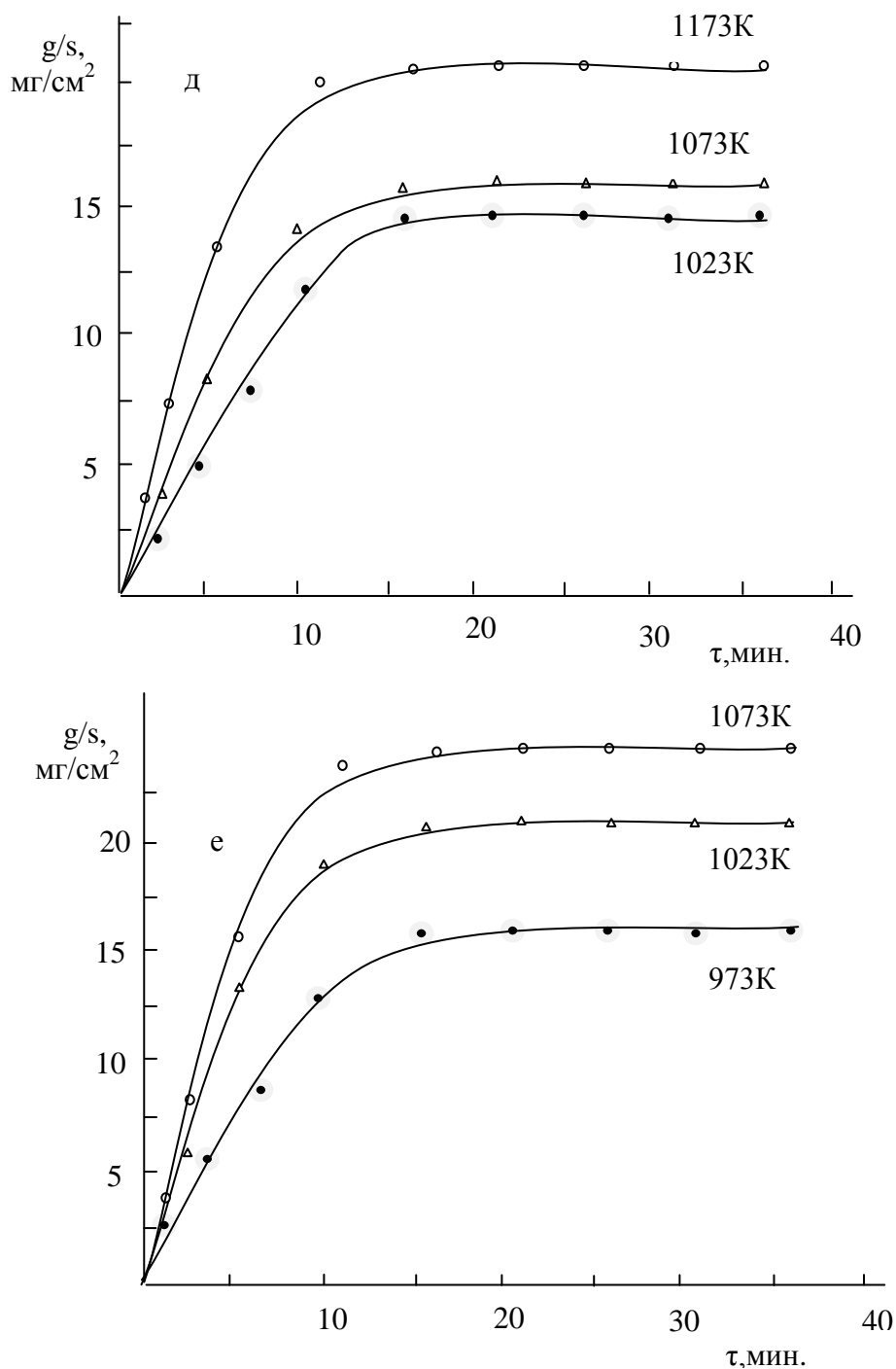


Рисунок 2.20. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Zn, содержащих (мас.%) Zn: д-7,5; е-10,0

Таблица 2.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al -Zn

Al	Zn	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации, Q кДж/моль
мас. %				
100,0	0,0	1003	2,78	70,12
		1053	4,17	
		1103	5,83	
97,5	2,5	973	2,22	78,9
		1073	5,82	
95,0	5,0	973	5,00	84,13
		1073	6,67	
		973	8,89	
92,5	7,5	1023	3,88	86,67
		1073	5,56	
		1123	12,50	
90,0	10,0	973	4,44	79,97
		1023	12,50	
		1073	13,53	
0,0	100	743	5,83	65,32
		793	9,16	
		1003	11,67	

По полученным результатам построены изохроны окисления сплавов, соответствующие 10 и 25 минутам процесса окисления сплавов системы алюминий-цинк, которые приведены на рисунке 2.21.

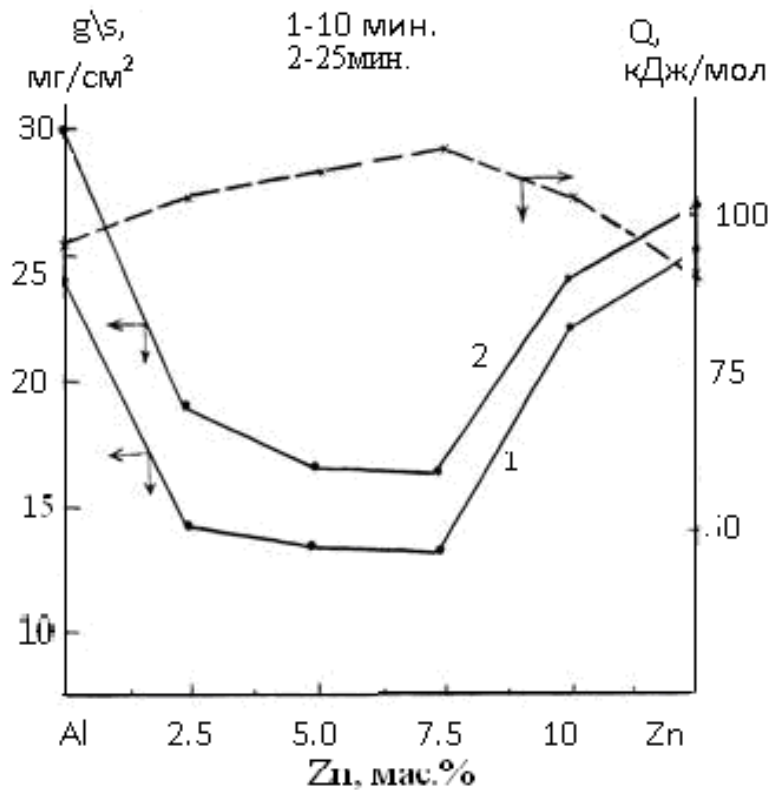


Рисунок 2.21. Изохроны окисления жидких сплавов системы Al-Zn

Для расшифровки продуктов окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк применяли методы ИКС и рентгенофазового анализа. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий-цинк приведены на рисунке 2.22. Как видно из рисунка, оксидная пленка образующаяся на поверхности расплава в основном состоит из γ - Al_2O_3 и сложного оксида $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Сложный оксид $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ образуется и над расплавом, с содержанием 2,5 мас.% цинка, хотя основной фазой является γ - Al_2O_3 . В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растет. Оксид цинка ZnO (рис.2.22(б)) в продуктах окисления сплавов системы алюминий-цинк подтверждается также и данными ИКС (табл. 2.7).

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Zn по данным ИКС

Состав сплавов мас.%		Частоты ИК-спектров, см ⁻¹	Фазовый состав продуктов окисления
Al	Zn		
100,0		455, 470, 525, 650, 790, 1100	γ -Al ₂ O ₃
97,5	2,5	470, 525, 610, 650, 790, 1090, 430, 1180, 1270	γ -Al ₂ O ₃ Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
92,5	7,5	455, 470, 490, 610, 650, 790, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	γ -Al ₂ O ₃ Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
90,0	10,0	470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	γ -Al ₂ O ₃ Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
0,0	100,0	420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

При идентификации продуктов окисления сплавов системы алюминий-цинк методом ИКС, поглощения относящиеся к связям Zn-O, не обнаруживаются.

Системы Al-Cd. С учетом диаграммы состояния системы алюминий-кадмий для исследования были получены сплавы, содержащие 1,5, 3,0, 4,5 и 6,5 мас.% кадмия.

На рисунке 2.23а приведены кинетические кривые изменения удельной массы (q/s) в зависимости от времени и температуры при взаимодействия с газовой фазой для жидкого кадмия. Окисление проводилось при температурах 693 и 973К. Характерная особенность окисления жидкого кадмия является растянутый процесс окисления при 693К. Окисление при этой температуре заканчивается к 25-30 минутам. Истинная скорость окисления составляет $2,22 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), хотя при температуре 973К процесс окисления протекает более интенсивно. Привес образца составляет 30мг/см². Истинная скорость окисления равняется $7,50 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). кажущаяся энергия активации

равняется 229,03 кДж/моль. Растянутый процесс окисления при низкой температуре, по-видимому, объясняется медленным спеканием оксида кадмия, который в дальнейшем приобретает защитные свойства.

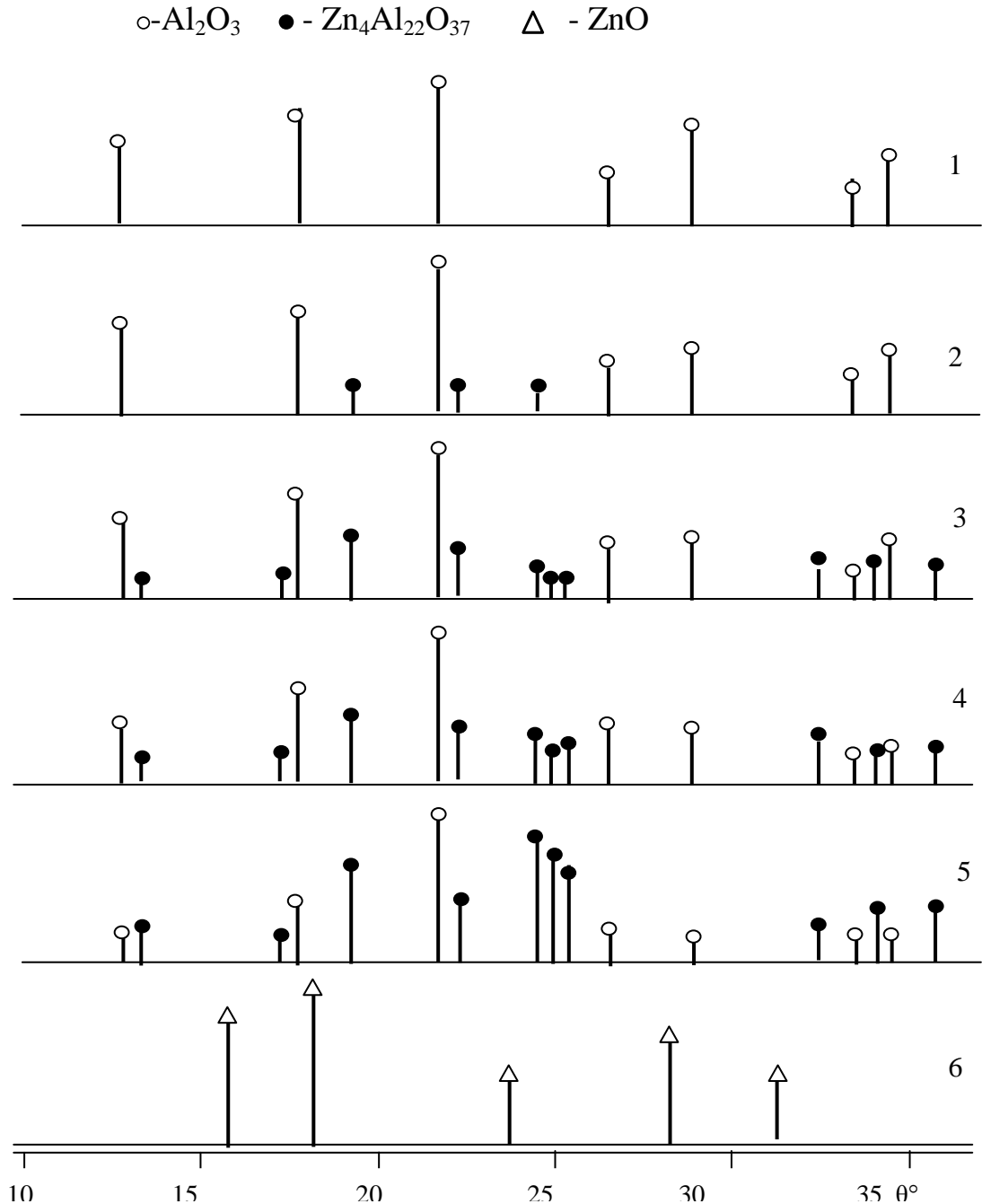


Рисунок 2.22. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы Al-Zn, содержащих Zn (мас.%) : 1-0,0; 2-2,5; 3-3,0; 4-7,5; 5-10,0; 6-100,0

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы алюминий кадмий представлены в таблице 2.8. окисление сплава, содержащего 1,5 мас.% кадмия, исследовали при температурах 1023 и 1073 К. Кинетические кривые окисления представлены на рисунке 2.23б.

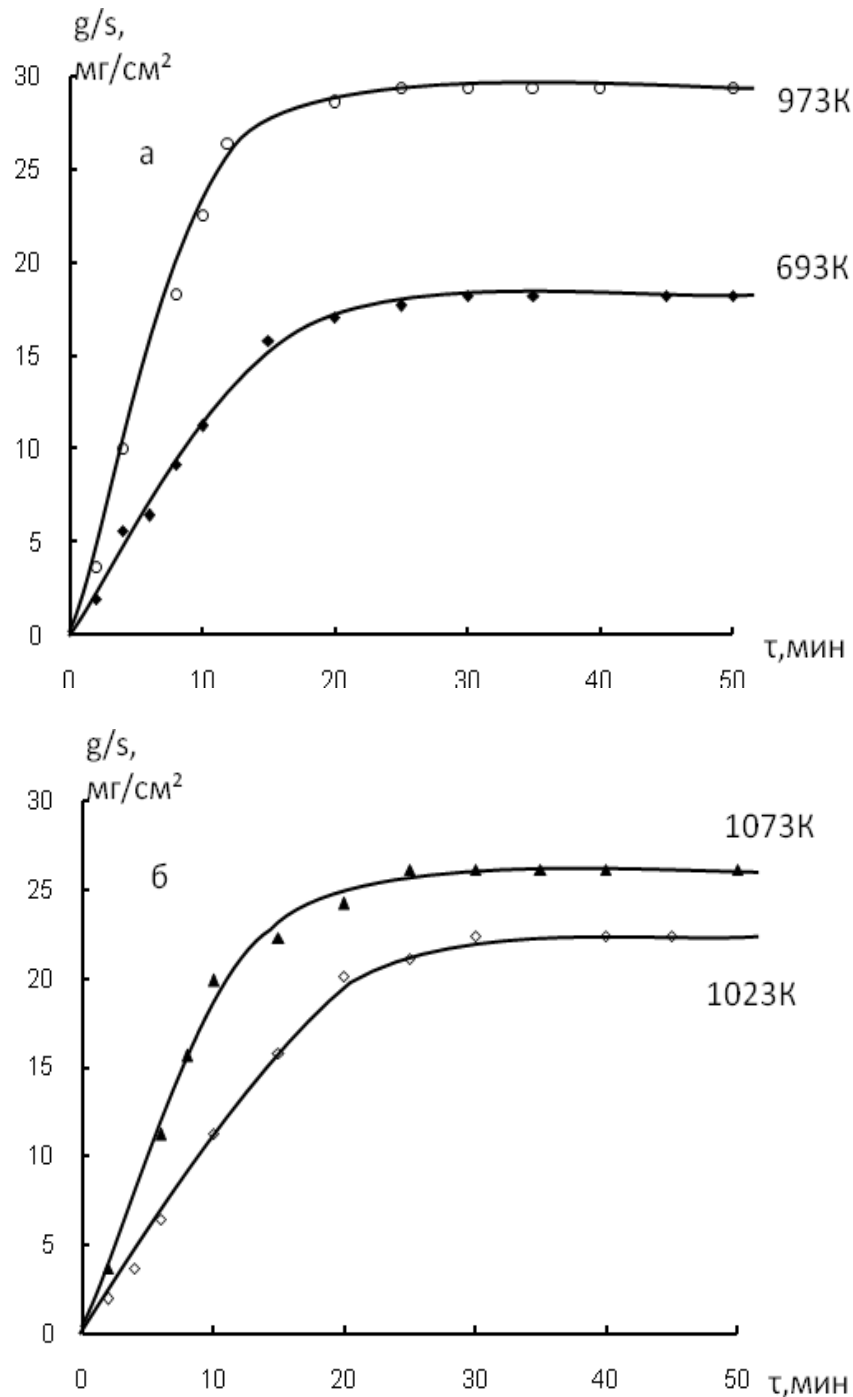


Рисунок 2.23. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Cd, содержащих мас.% Cd: а-100,0, б-1,5

Характер кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой. Истинная скорость окисления сплава при указанных температурах исследования составляет $2,77 \cdot 10^{-4}$ и $3,89$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации равняется 71,4 кДж/моль. Окисление сплава, содержащего 3,0 мас.% кадмия, исследовали при температурах 973, 1023, 1073 К. В течение 10-15 минут кинетические кривые характеризуются значительными скоростями окисления и линейной зависимостью от времени [111]. Далее по мере увеличения защитной способности образующегося

Таблица 2.8

Параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-Cd

Состав сплавов, масс. %		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К·10 ⁻⁴	Кажущаяся энергия ак- тивации, Q кДж/моль
Al	Cd			
100.0	0.0	1003	2.78	70,12
		1053	4.17	
		1103	5.83	
98.5	1.5	1023	2.77	71,4
		1073	3.88	
97.0	3.0	973	2.16	91,70
		1023	3.42	
		1073	3.95	
95.5	4.5	973	2.23	112,34
		1073	4.25	
93.5	6.5	1023	2.58	135,7
		1073	4.67	
0.0	100.	693	2.21	229,03
		973	7.5	

оксидной пленки кривые плавно переходят в параболу. Сформированная оксидная пленка в начальных стадиях процесса, по видимому, не обладает достаточными защитными свойствами и большое количество кислородных вакансий создаёт слабые диффузионные затруднения. Приведенные на рисунке 2.23в кинетические кривые окисления, принадлежат сплаву, содержащегося 4,5 мас. % кадмия. Данный сплав подвергали окислению при температурах 973 и 1073К. Процесс окисления в указанных выше температурных интервалах протекает по параболическому закону. Наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной пленки, которая при 25 минутах полностью предотвращает процесс окисления. Скорость окисления с увеличением температуры увеличивается. Если при 973К она составляет $2,23 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), то при 1073К увеличивается почти в два раза и равняется $4,25 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации при этом имеет величину 112,34кДж/моль.

Окисление сплава, содержащего 6,5мас.% кадмия, изучали при температурах 1023 и 1073К (рис.2.23г). В течение 5-10 минут окисление происходит по линейному закону, затем по мере формирования оксидной пленки характер кривых приближается к параболическому закону и 30-40 минутам процесс взаимодействия расплава с газовой фазой заканчивается. При температуре 1023К наблюдается медленное нарастание привеса. Наибольший привес данного сплава при 1073К достигает значение, равное 18,5мг/см². Кажущаяся энергия активации равняется 135,7кДж/моль. В обобщенном виде изохронны окисления сплавов системы алюминий кадмий при 10 и 20 минутах приведены на рисунке 2.24. Добавки кадмия несколько уменьшают скорость окисления, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления.

Исследования продуктов окисления сплавов системы алюминий кадмий методами ИКС и рентгенофазового анализа свидетельствуют, что фазовый состав оксидной пленки коррелирует с химическим составом сплавов.

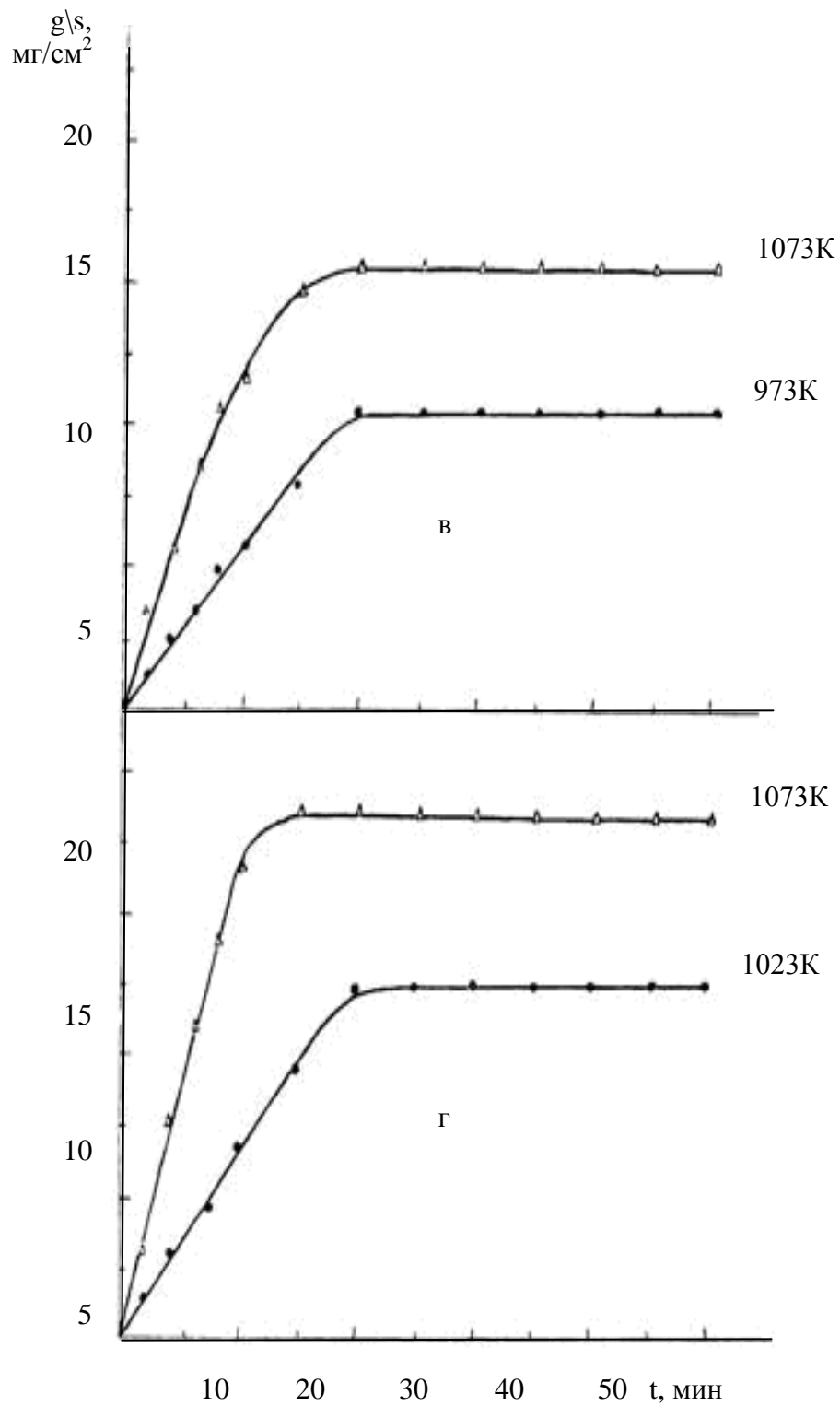


Рисунок 2.23. Кривые окисления жидких сплавов системы Al-Cd, содержащих мас.% Cd: в-4,5, г-6,5

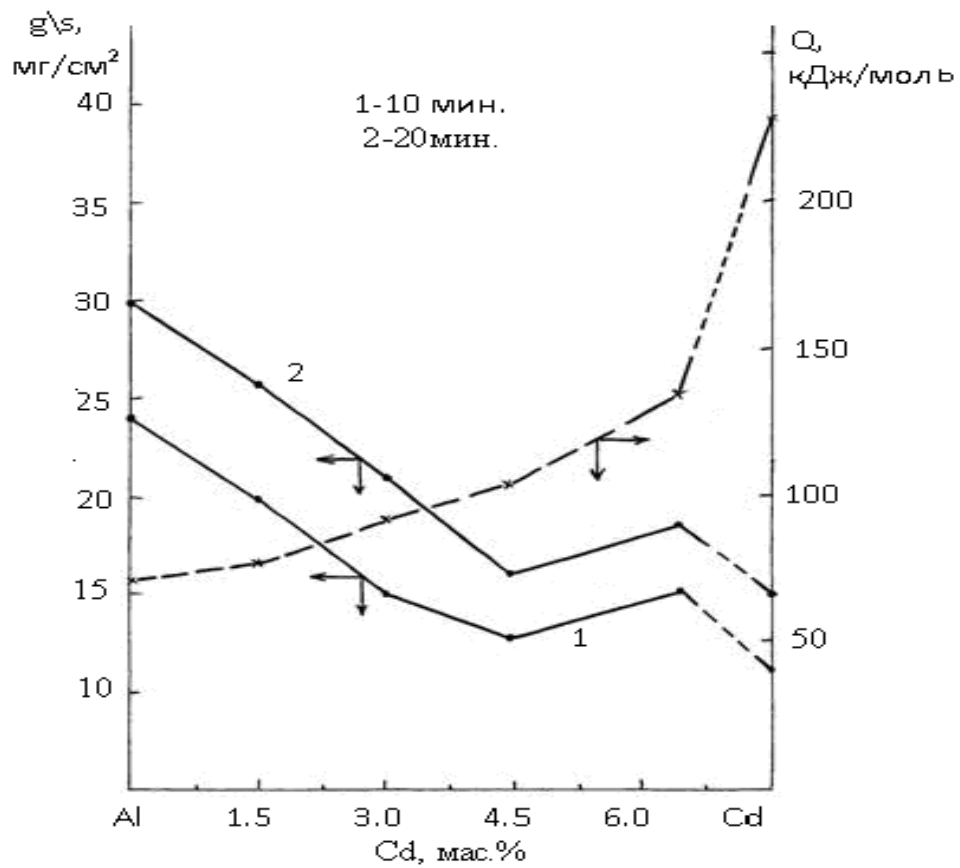


Рисунок 2.24. Изохроны окисления жидких сплавов системы Al-Cd.

Таблица 2.9

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Cd

Химический состав сплавов, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным РФА
Al	Cd	
100,0	0,0	α -Al ₂ O ₃
98,5	1,5	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
95,5	4,5	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
93,5	6,5	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
0,0	100,0	CdO

Таблица 2.10

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Cd по данным ИКС

Химический состав сплавов, мас. %		Частоты ИК –спектров, см ⁻¹	Фазовый состав продуктов окисления сплавов
Al	Cd		
100,0	0,0	455,470,525,650,790,1100	α -Al ₂ O ₃
98,5	1,5	470,525, 650,790,1100 475,950,1050	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
97,0	3,0	460,610,525, 790,1100 485,840,1150,1230	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
95,5	4,5	470,525,650,790,1090 485,840,1190,1230	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄
93,5	6,5	470,610,650,1100 475,840,950,1050,1190	α -Al ₂ O ₃ , CdAl ₂ O ₄

Как методом рентгенофазового анализа, так и методом ИКС в продуктах окисления сплавов данной системы установлено, что основным продуктом окисления являются α -Al₂O₃, CdAl₂O₄. Добавки кадмия в рамках исследованных составов уменьшают окисляемость алюминия, что может быть, связано с образованием в ряду с α -Al₂O₃ и CdAl₂O₄ который уменьшает дефекты оксидной пленки и тем самым повышают её защитную способность. Такое мнение высказывается и в работе [112], в которой при изучения алюминатов кадмия в интервале 600-1300 °С было получено только CdAl₂O₄.

2.4. Окисления сплавов систем Al-Ga (In)

Система Al-Ga. Галлий в многом является аналогом алюминия и в то же время имеет некоторые отличительные черты, которые и определяют физико-химические свойства галлия.

Для исследования процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-галлий были получены сплавы в широком интервале концентрации.

Состав сплавов и результаты исследования представлены на рисунках 2.25-2.27 и в таблицах 2.11-2.12 [113-114].

Окисления жидкого сплава, содержащего 0,1 мас.% галлия проводили при температурах 983, 1033 и 1083К. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако, рост удельной массы образца к 30 минутам приобретает постоянное значение, равное 9 мг/см^2 при 1083 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 79,6 кДж/моль.

Легирование алюминия 1,0 мас.% галлием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рис.2.25а) и соответственно уменьшению энергии активации окисления по сравнению с сплавом, содержащего 0,1мас.% галлия. Так, если в интервале температур 983-1083 К значение истинной скорости окисления сплава содержащего 0.1 мас. % галлия изменяется от 2,33 до $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$ с энергией активации 79,6кДж/моль, при этом же интервале температур скорость окисления сплава, содержащего 1,0 мас.% галлия характеризуется величинами $2,85-5,25 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$. При этом значения кажущейся энергии активации составляет 71,76кДж/моль (таблица 2.11).

На рисунке 2.25б приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 20 мас. % галлия. Кинетические кривые характеризуются интенсивным увеличением удельной массы в первые 5-10 минут. Это, по-видимому, объясняется тем, что образующаяся оксидная пленка не обладает достаточным защитными свойствами с начальной стадии. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса затормаживается. В продуктах окисления данного сплава, кроме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ так же обнаружен твердый раствор GaAlO_3 , который по видимому, нарушает целостность оксидной пленки.

Окисление сплавов, содержащих 40-60 мас.% галлия, исследовали в интервале температур 853-1053 К. В течение первых 10 минут кривые имеют линейный вид. Однако, к 20 минутам процесс окисления явно замедляется. На рисунке 2.25в приведены кинетические кривые для сплава, содержащего

40мас.% галлия. При одной и той же температуры для обоих сплавов. Скорость окисления несколько окисления несколько больше у сплава с содержанием галлия 60мас.% и соответственно с более низкой кажущейся энергии активации, равное 40,50 кДж/моль(таблица 2.1).

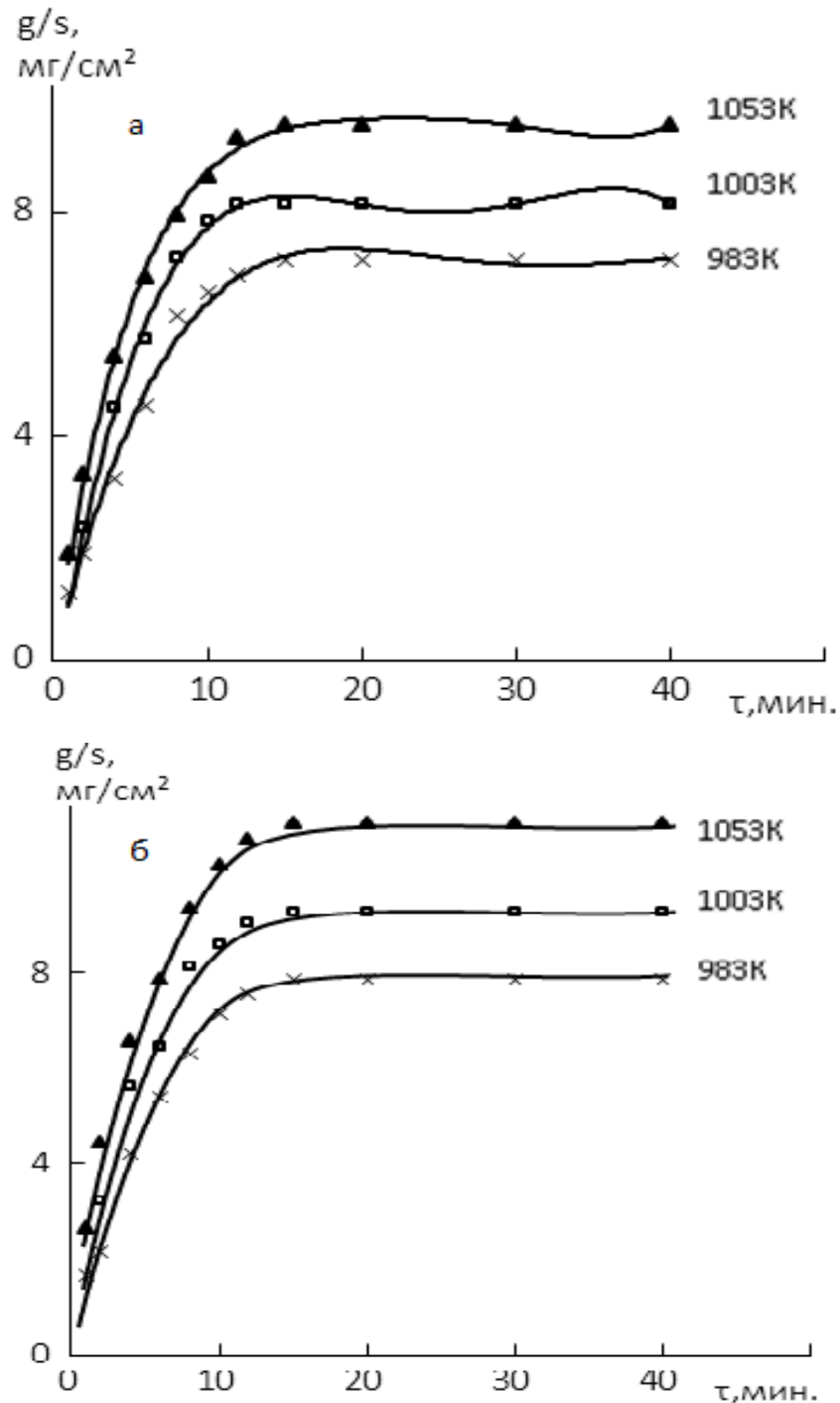


Рисунок 2.25. Кривые окисления сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: а-1,0; б-20,0

Параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-Ga.

Состав сплав мас. %		Температура окисления К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^7$ $^4 \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия ак- тивации, кДж/моль
Al	Ga			
100	0.1	1003	2,78	
		1053	4,17	70,12
		1103	5,83	
99,9	0,1	983	2,33	79,67
		1033	3,43	
		1083	5,00	
99,0	1,0	983	2,85	71,7
		1033	3,66	
		1083	5,25	
80	20	953	3,17	
		1003	4,21	58,52
		1053	5,93	
60	40	1003	5,0	54,76
		1053	7,16	
40	60	853	4,10	
		903	6,08	40,55
		953	7,5	
20	80	903	6,16	30,10
		953	7,67	
0,8	99,2	753	5,0	
		803	6,6	27,29
		853	8,3	
0,0	100	573	3,58	
		773	6,83	134,35
		973	10,33	

Приведенные на рисунке 2.25г кинетические кривые окисления, объясняют динамику увеличения удельной массы образца в зависимости от времени и температуры для сплава, содержащего 80 мас.% галлия. С ростом температуры увеличивается скорость окисления сплава содержащего 80 мас.% галлия. Процесс формирования защитной оксидной заканчивается к 40 минутам. Истинная скорость окисления при температуре 903 К имеет величину $6,16 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), а при температуре 953 К $7,67 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 30,10 кДж/моль. Окисления сплава, содержащего 99,2 мас.% галлия исследовали при температурах 753, 803 и 853 К (рис.2.25д). Данный сплав имеет наибольшее значение истинной скорости окисления и наименьшую величину кажущейся энергии активации. При увеличении температуры наблюдается заметное повышение истинной скорости окисления (таблица 2.11).

Кинетические кривые окисления, приведенные на рисунке 2.25е принадлежат чистому галлию. Кинетические кривые окисления характеризуется более растянутым процессам формирования оксидной пленки по сравнению со сплавами. Такая закономерность объясняется образование оксида галлия на поверхности расплава, который имеет хорошие защитные характеристики (V_{OK}/V_{me} для GaO₃=1,30). Оксид галлия имеет хорошую прилипаемость к поверхности расплава. Поэтому при образовании Ga₂O₃ в начальных стадиях процесса окисления наблюдается его защитная способность. Скорость окисления галлия в интервале температур 573-973К изменяется от $3,58-10,33 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), с кажущейся энергией активации равное 134,35кДж/моль.

В обобщённом виде изохроны окисления сплавов системы алюминий-галлий при 10 и 30 минутах приведены на рисунке 2.26. Добавки галлия в пределах до 1,0мас.% незначительно влияют на окисляемость алюминия. Дальнейшее увеличение концентрации галлия незначительно увеличивает скорость окисления алюминия.

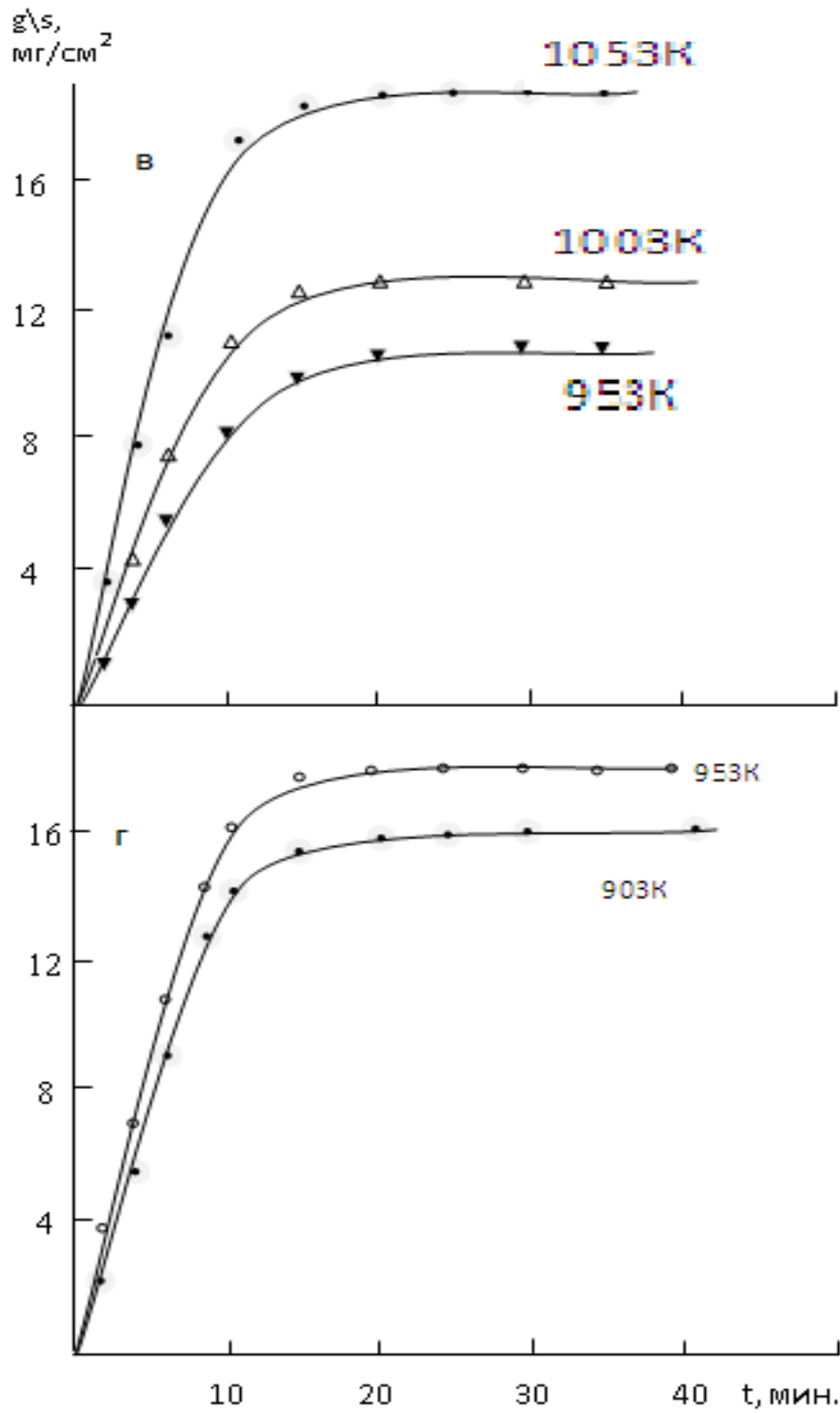


Рисунок 2.25. Кривые окисления сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: в-40,0; г-80,0.

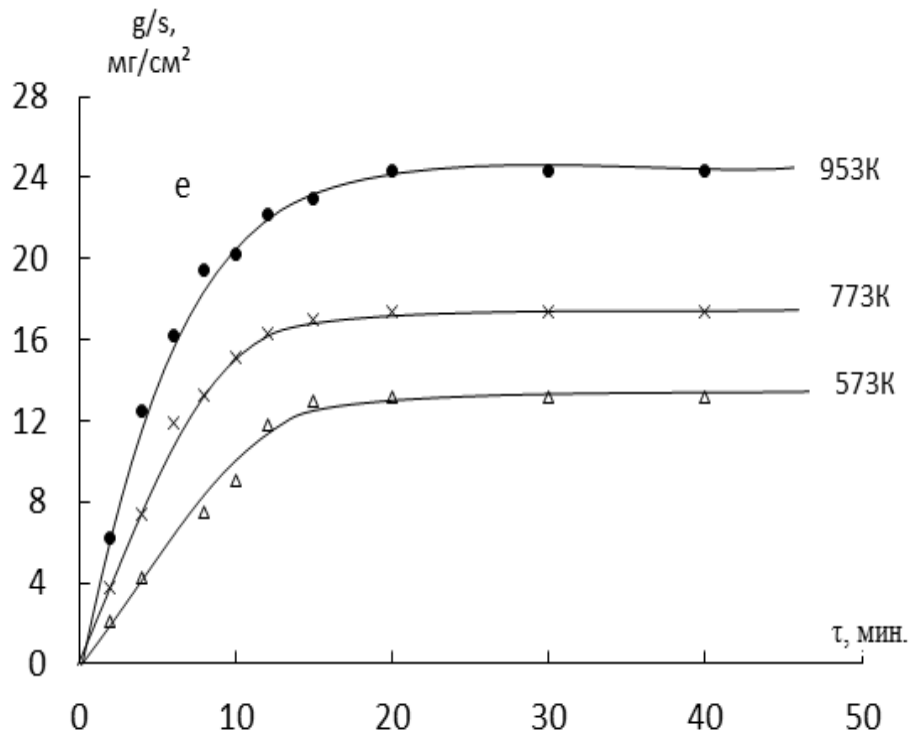
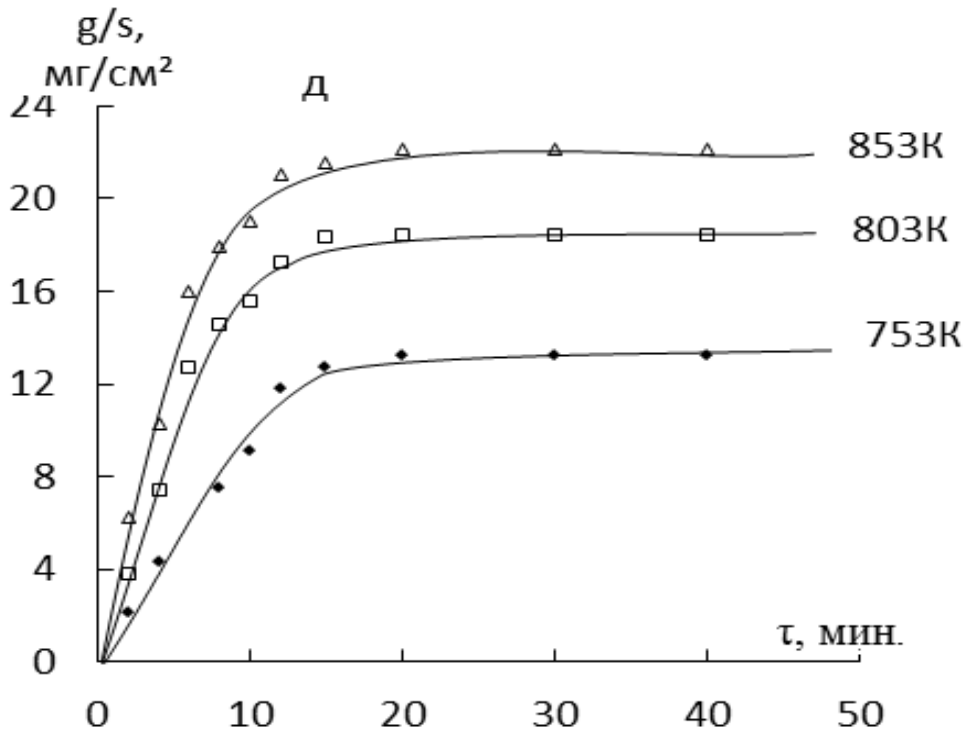


Рисунок 2.25. Кривые окисления сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: д-99,2; е-100,0.

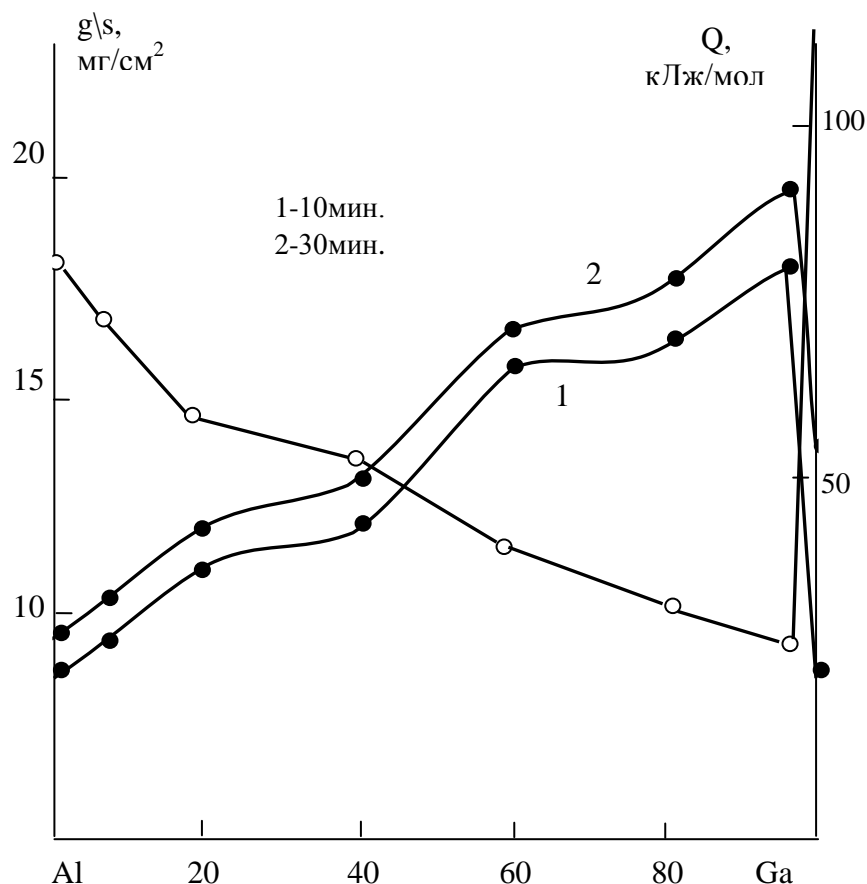


Рисунок 2.26. Изохроны окисления сплавов системы Al-Ga

На рисунке 2.27 приведена зависимость $\lg K-1/T$ для сплавов системы алюминий-галлий. Из рисунка видно, что минимальную скорость окисления имеют сплавы с содержанием галлия до 1,0 мас.%. С ростом температуры и концентрации галлия скорость окисления возрастает.

Образующийся при окислении продукты, нами исследованы методом рентгенофазового анализа. Результаты представлены в таблице 2.12.

Оксид галлия имеет хорошую прилипаемость к поверхности расплава. Поэтому при образовании Ga_2O_3 в начальных стадиях процесса окисления наблюдается его защитная способность. Как видно из таблицы, в продуктах окисления сплавах с содержанием до 1,0 мас.% галлия обнаружен только твердый раствор $\alpha-Al_2O_3$. В продуктах окисления сплавов содержащего 20,0 и 40,0 мас.% галлия кроме $\alpha-Al_2O_3$ т.р. также обнаружен оксид сложного состава $GaAlO_3$ т.р.

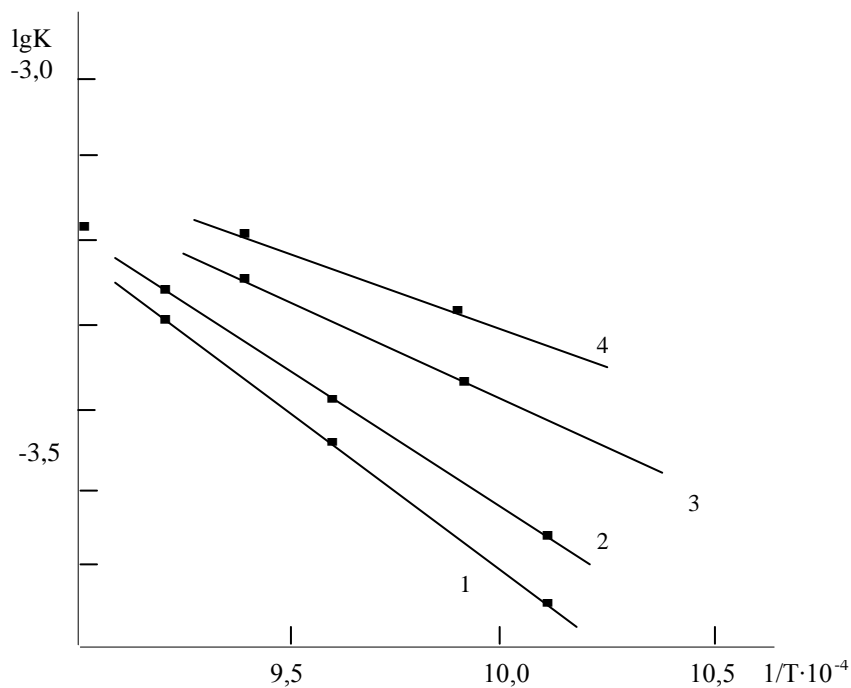


Рисунок 2.27. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: 1-0,1; 2-1,0; 3-20,0; 4-40,0.

Таблица 2.12

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы алюминий-галлий по данным РФА

Состав сплавов, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления сплавов
Al	Ga	
99,9	0,1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
99,0	1,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
80,0	20,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{GaAlO}_3$
60,0	40,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{GaAlO}_3$
40,0	60,0	GaAlO_3
20,0	80,0	GaAlO_3
0,8	99,2	GaAlO_3
0,0	100,0	Ga_2O_3

По видимому, последний нарушает строение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и это приводит к увеличению скорости окисления. В сплавах содержащих более 60 мас.%, вплоть до 99,2 мас.% галлия, при окислении сплавов установлено образование твердого раствора GaAlO_3 . При окисления чистого галлия продуктом окисления является Ga_2O_3 . Динамика увеличения скорости окисления коррелирует с продуктами окисления сплавов.

Система Al-In. Кинетика процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-индий содержащих 0,01; 0,03; 0,05; 10,0; 16,0; 99,95; 99,97; 99,99 мас.% индия исследовали в атмосфере воздуха [115].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рисунках 2.28, 2.29 и в таблицах 2.13- 2.15.

На рисунке 2.28а приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава, содержащего 0,01мас.% индия, при температурах 953, 1003 и 1053К.

Процесс характеризуется низкими скоростями окисления кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяется от $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $4,38 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущейся энергией активации процесса окисления составляет 76,49кДж/моль. Продукты окисления данного сплава, состоят из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это подтверждается двумя независимыми методами-ИКС и РФА (табл. 2.14 и 2.15).

Кинетические кривые окисления сплава, содержащего 0,03 мас.% индия, (рис. 2.28б), характеризуется более высокими значениями удельной массы образца по сравнению со сплавом, содержащим 0,01мас.% индия. С ростом температуры увеличивается скорость окисления. Скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг/(м²·с). В продуктах окисления данного сплава не обнаружено оксиды образуемые индием.

Кинетические кривые окисления сплава с содержанием индия 0,05мас.% показывают, что процесс взаимодействия жидкого сплава с кислородом воздуха протекает по параболическому закону. Процесс

формирования оксидной пленки заканчивается к 30 минутам. Величина истинной скорости окисления незначительно растёт и составляет максимум $7,0 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) при 1053К.

Сплавы, содержащие 10,0 и 16,0 мас.% индия имеют наибольшие значения истинной скорости окисления соответственно и наименьшую величину кажущейся энергии активации (табл. 2.13). Кинетические кривые окисления для сплава, содержащего 10,0 мас.% индия приведены на рисунке 2.28в. Кривые характеризуется линейной зависимостью g/s от t в первые 10 минут. Затем по мере проявления защитной способности оксидной пленки зависимость переходит в параболу. Величина кажущейся энергии активации, рассчитанная по углу наклона зависимости $\lg K - 1/T$ составляет соответственно 54,75 и 47,8 кДж/моль.

При изучение продуктов окисления последних сплавов методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии обнаружено образования твердых растворов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 в отдельности. Образование оксидов сложного состава нами не обнаружено.

Сплавы богатые индием (99,95; 99,97; 99,99 мас.%) исследовали при температурах 853, 903 и 953К. Кинетические кривые окисления сплава, содержащего 99,95 мас.% индия, приведены на рисунке 2.28г. Для всех сплавов богатых индием наблюдается интенсивное окисление в первые 10 минутах.

Истинная скорость окисления с увеличением концентрации индия увеличивается.

Окисления индия проводили при температурах 673, 873 1073К. Процесс окисления протекает по параболическому закону. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от 5,0 до $10,83 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), с энергией активации 140,6 кДж/моль.

Таблица 2.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-In

Состав сплавов, мас. %		Температура окисления К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	In			
100,0	0,0	1003	2,78	
		1053	4,17	70,12
		1103	5,83	
99,99	0,01	953	1,9	
		1003	3,10	76,49
		1053	4,38	
99,97	0,03	953	2,77	
		1003	4,15	70,43
		1053	5,5	
99,95	0,05	953	3,5	
		1003	4,9	66,8
		1053	7,0	
90,0	10,0	953	5,0	
		1003	6,5	54,7
84,0	16,0	953	5,3	
		1003	6,9	47,8
		1053	8,9	
0,05	99,95	853	2,8	73,74
		903	4,5	
		953	6,8	
0,03	99,97	853	3,6	64,34
		903	5,4	
		953	7,9	
0,01	99,99	853	4,75	58,0
		903	5,8	
		953	8,85	
0,0	100,0	673	5,0	
		873	7,57	140,6
		1073	10,83	

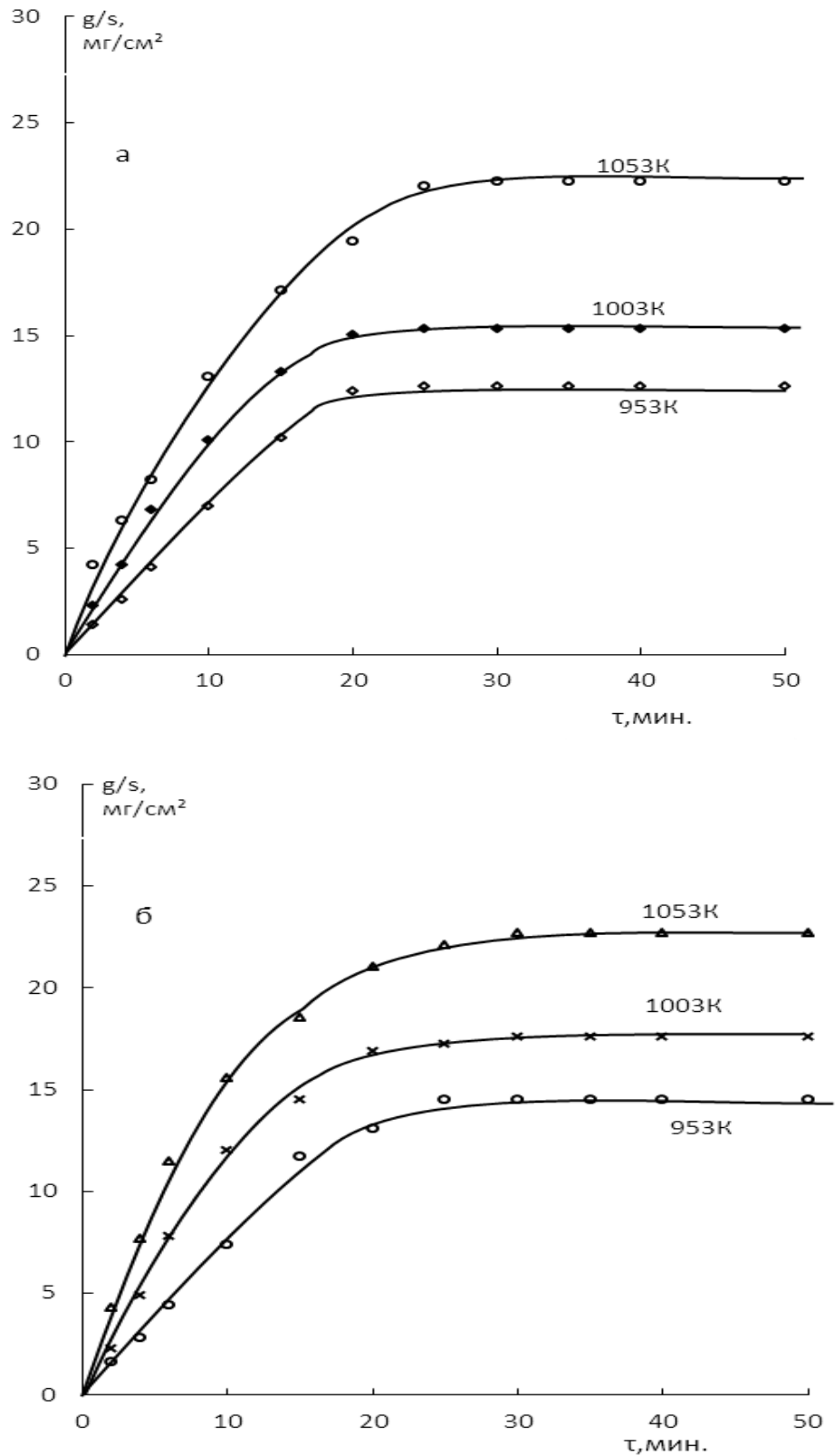


Рисунок 2.28. Кривые окисления сплавов системы Al-In, содержащих In мас. %: а-0,01; б-0,03.

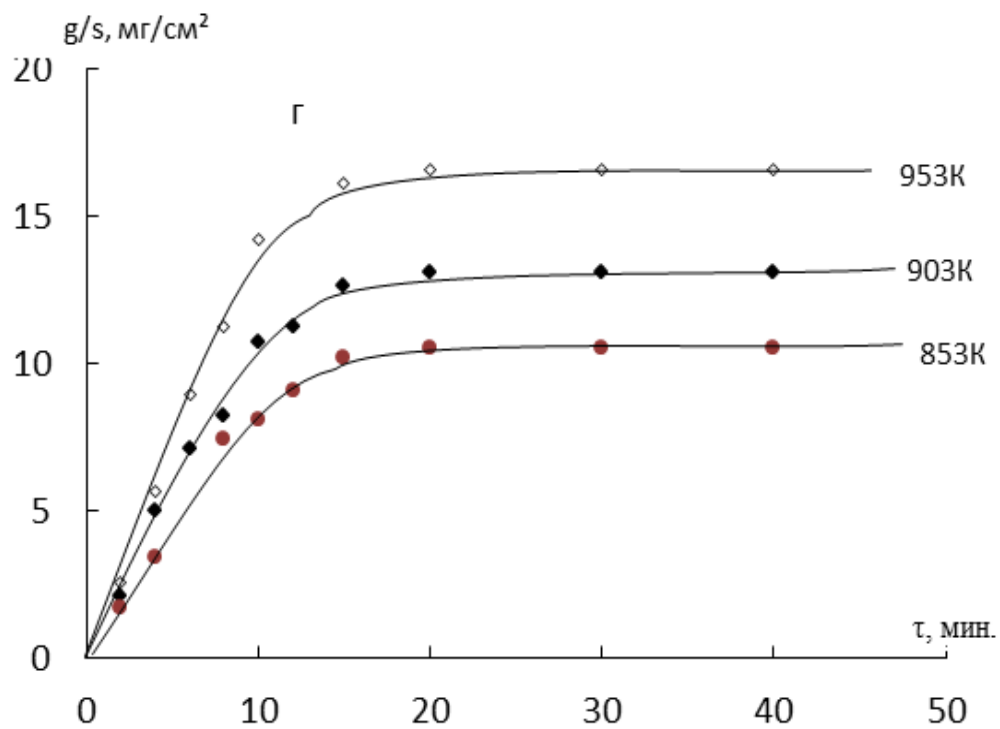
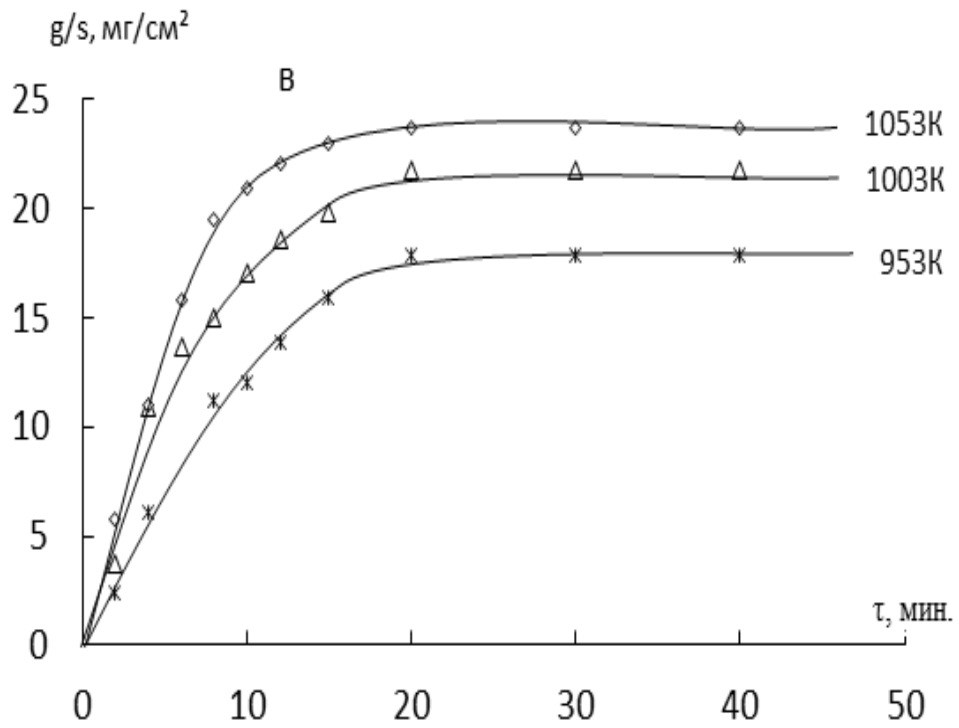


Рисунок 2.28. Кривые окисления сплавов системы Al-In, содержащих In мас. %: в-10,0; г-99,95

Общую картину окисляемости алюминиево-индиевых сплавов в областях богатых алюминием и индием можно наблюдать на изохронах окисления данных сплавов, которые приведены на рисунке 2.29. Небольшие добавки алюминия уменьшают окисляемость индия, а индия наоборот.

В целом, индий при малых концентрациях незначительно влияет на коррозионную стойкость алюминия, о чем свидетельствуют увеличение кажущейся энергии активации.

Таблица 2.14

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-In по данным РФА

Состав сплавов, мас.%		Фазовый состав продуктов окисления сплавов
Al	In	
1200,0	0,0	α -Al ₂ O ₃
99,99	0,01	α -Al ₂ O ₃
99,97	0,03	α -Al ₂ O ₃
99,95	0,05	α -Al ₂ O ₃
90,0	10,0	α -Al ₂ O ₃ + In ₂ O ₃
84,0	16,0	α -Al ₂ O ₃ + In ₂ O ₃
0,05	99,95	In ₂ O ₃
0,03	99,97	In ₂ O ₃
0,01	99,99	In ₂ O ₃
0,0	100,0	In ₂ O ₃

Данные рентгенофазового анализа подтверждается методом ИК-спектроскопии.

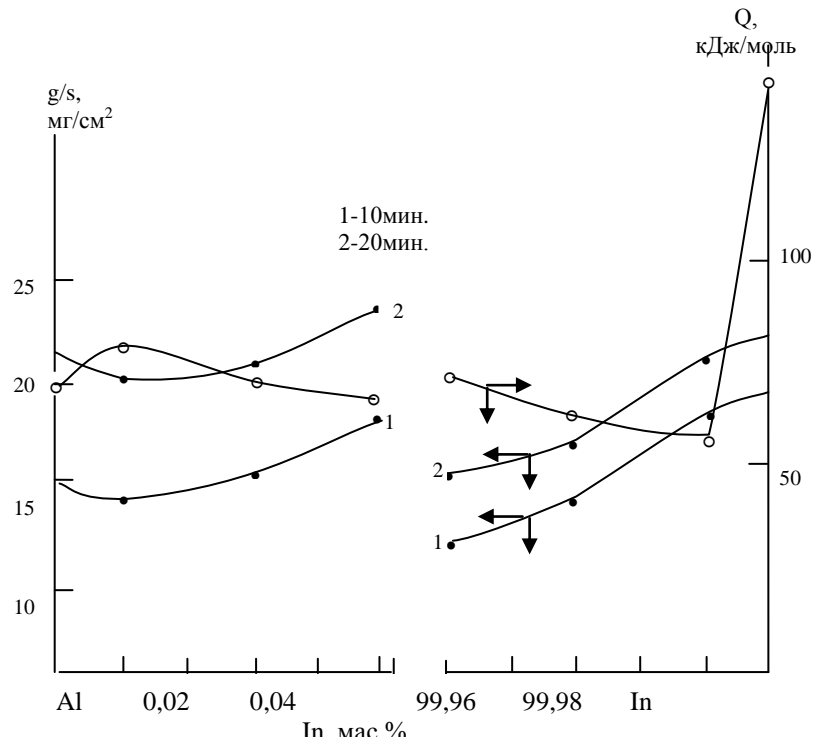


Рисунок 2.29. Изохроны окисления сплавов системы Al-In

Таблица 2.15

Продукты окисления образующихся при окисления сплавов системы Al-In по данным ИКС

Состав сплавов, мас.%		Частоты ИК-спектров, см ⁻¹	Состав продуктов окисления
Al	In		
100,0	0,0	455, 470, 525, 799, 1100	α -Al ₂ O ₃
99,95	0,03	470, 525, 610, 650 1090	α -Al ₂ O ₃
84	16	455, 470, 610, 1090 540, 670, 780, 1150	α -Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃
0,05	99,95	540, 670, 1150, 1270	In ₂ O ₃
0,0	100,0	540, 670, 780, 1150, 1270	In ₂ O ₃

Как видно из таблиц 2.14 и 2.15 в сплавах богатых алюминием основным продуктом является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в сплавах богатых индием $\text{-In}_2\text{O}_3$. В продуктах окисления сплавов содержащих 10,0 и 16,0 мас.% индия кроме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ которая является основной фазой, существует также In_2O_3 . Существование сложных оксидов в продуктах окисления последних сплавов не установлено.

Систем Al-Si. Учитывая важное значение алюминиево-кремниевых и алюминиево – оловянных сплавов для промышленности также были изучены кинетические особенности взаимодействия расплавов указанных систем с компонентами воздуха. Эти исследования также важны и для получения качественного литья, экономии ценных элементов, и управления процессами плавки и литья. данных сплавов необходимо изучение кинетических особенностей взаимодействия расплавов с компонентами воздуха. Результаты исследования алюминиево-кремниевых расплавов изложены в работах [116,117].

Расплавы образцов системы алюминий-кремний окисленные при температурах 973-1023К характеризуются тем, что добавки кремния до эвтектического состава (12,6 мас.%Si) при одинаковой температуре увеличивают скорость окисления алюминия от $6,6 \cdot 10^{-4}$ до $14,16 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Это сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации окисления от 65,3 до 51,0 кДж/моль.

Заэвтектические сплавы исследовались в интервале температур 923-1673К. Для заэвтектических составов характерно снижение скорости окисления с увеличением концентрации кремния. Такая закономерность объясняется строением эвтектик, отличием структуры кластеров в доэвтектических и заэвтектических сплавах связанное с делокализацией валентных электронов кремния. Процесс формирования оксидной пленки у заэвтектических сплавов начинается к 20-25 минутам от начала процесса, который сопровождается сложными взаимодействиями, протекающими на поверхности расплава.

Прямолинейная зависимость $(g/s)^2$ -t свидетельствуют о параболическом характере взаимодействия расплава с кислородом воздуха. Особенностью богатых кремнием сплавов является высокий уровень окисления в первоначальный период.

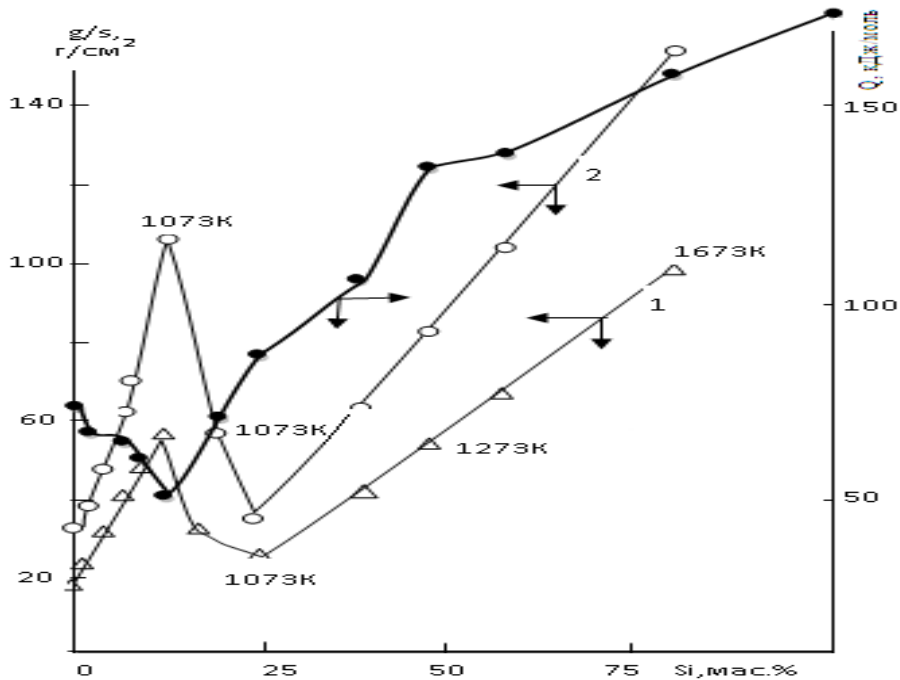


Рисунок 2.30. Изохроны окисления расплавов системы Al-Si при времени выдержки 1-10мин, 2-20мин.

Обобщенную картину окисления сплавов данной системы можно обнаружить на приведенной на рисунке 2.30 изохроны окисления расплавов системы Al-Si при 10 и 20 мин. которая подтверждает вышеизложенного [116,117].

В работе [109] сообщается об образовании в системе Al_2O_3 - SiO_2 оксида состава Al_2SiO_5 , хотя согласно диаграмме Al_2O_3 - SiO_2 образуется соединение состава $Al_6Si_2O_{13}$. Эвтектическое превращения этого соединения с Al_2O_3 протекает при $1850^\circ C$. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления подтверждает формирование Al_2SiO_5 . Образование последнего по видимому связано с высокой скоростью охлаждения.

2.5. Окисление сплавов систем алюминий – РЗМ

Так как редкоземельные элементы представляют перспективный класс элементов для разработки новых материалов на основе алюминия то изучение их окисляемости представляет определенный научный интерес. При разработке новых материалов с участием редкоземельных металлов необходимо учитывать экономическую составляющую, так как РЗМ сами по себе достаточно дорогие элементы. С этой целью была изучена жаростойкость сплавов алюминия с небольшими добавками до 1,0 мас.% редкоземельного металла (La, Ce, Pr, Nd) в твердом состоянии в интервале температур 573-773К кислородом воздуха. Полученные результаты представлены в графическом виде (рис. 2.31 -2.33) и в виде табличных данных (табл.2.16-2.19).

На рисунках 2.31 и 2.32 приведены зависимости изменения удельной массы образцов исследованных сплавов во времени при температурах 573К и 773К соответственно.

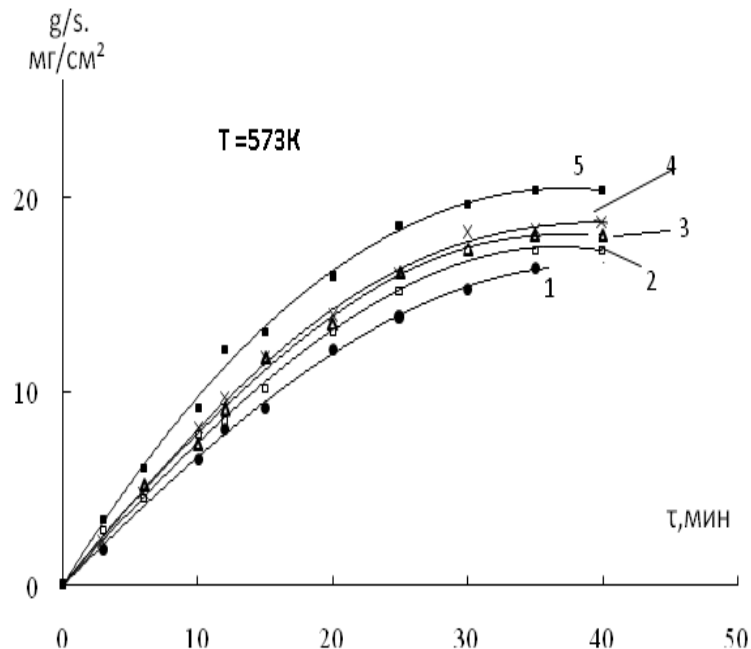


Рисунок 2.31. Кривые окисления алюминия (4) и его сплавов, содержащих 0,05мас. %: Nd (1), Pr (2), Ce (3) и 5-0,5La.

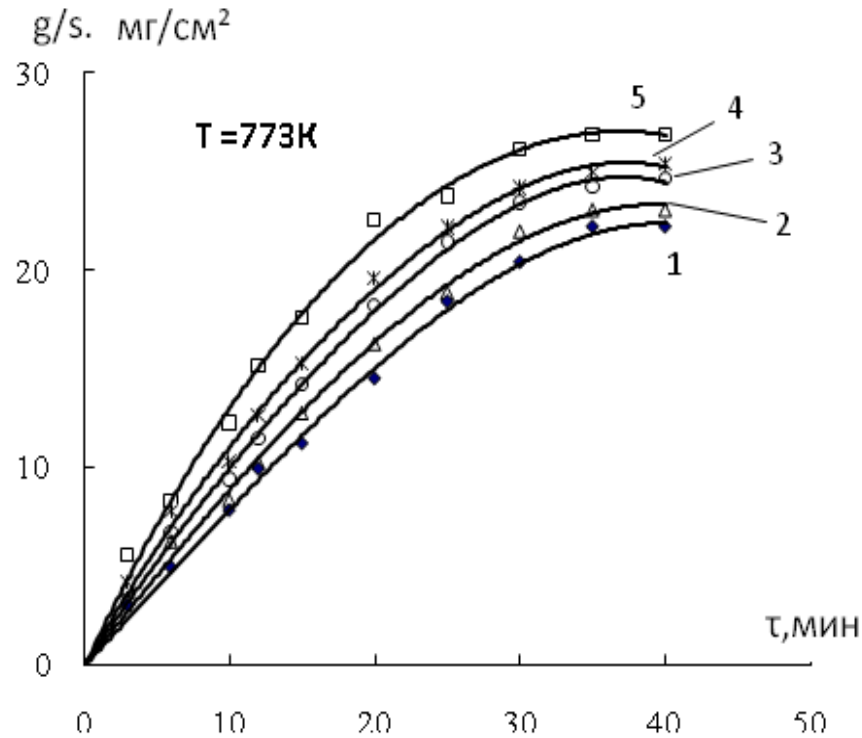


Рисунок 2.32. Кривые окисления алюминия (1) и его сплавов, содержащих 1,0 мас.% Nd (2), Pr (3), Ce (4) и La (5).

Легирование алюминия до 0,05 мас.% церием, празеодимом и неодимом при невысоких температурах приводит к небольшому снижению приращению удельного веса, хотя в целом она ниже чем у алюминия (рис.2.31). Сплав алюминия с добавками лантана характеризуется более высокими значениями приращение веса по сравнению с остальными.

Уже при более высоких температурах исследования (773K) совсем иная картина (рис.2.32). Здесь для всех сплавов характерно значительное увеличение удельного веса по сравнению с основным компонентом-алюминием и составом приведенным на рисунке 2.31.

Как следует из литературного анализа, на поверхности чистого алюминия при высоких температурах образуется прочная оксидная пленка. Данная оксидная пленка характеризуется значительно меньшим значением коэффициента линейного расширения, чем достаточно чистый металл. Последний аргумент за счет внутренних напряжений и других факторов может привести

к разрыву пленки и созданию условия для дальнейшего протекания реакции окисления. Другим влияющим фактором является чистота компонентов по составу. Так как при синтезе данных групп сплавов использовалась алюминий чистотой 99,995 влияния примесей в отдельности можно пренебречь, с учетом свойства примесей.

В случае сплавов механизм процесса окисления более сложно. Здесь в первую очередь нужно анализировать растворимость редкоземельных металлов в алюминии, которая составляет незначительную величину. Исследования микроструктуры сплавов алюминия с малыми добавками редкоземельными металлами показывают на образования твердого раствора, эвтектики и в зависимости от концентрации небольшими включениями интерметаллических соединений. Определяющую роль, конечно, играют продукты, образующиеся при окислении и их физико-химические и механические характеристики. Концентрация металлов в сплаве, их природа, сродство к кислороду также играет важную роль в формировании оксидной пленки.

В данном случае повышение концентрации легирующих элементов выше предела их растворимости в алюминии приводит к приросту скорости окисления. В случае увеличения температуры и концентрации скорость окисления растет (рис. 2.32).

Приведенные в таблицах 2.16-2.19 значений скорости окисления и кажущейся энергии активации подтверждают вышеизложенного. Скорость окисления у сплавов содержащих 1,0 мас.% добавки редкоземельного металла значительно больше по сравнению со сплавам содержащим 0,05мас.% легирующего компонента и этому составу сплавов соответствует минимальное значение энергии активации.

Динамику изменения массы во времени можно проследит по зависимости изменения $\lg K - 1/T$ (рис.2.33). Известно, что окисление металлических сплавов усложняется из-за различия скоростей диффузии разных компонентов сплава через окалину. С этим связано обогащение внутренних слоев окалины медленно диффундующим компонентом.

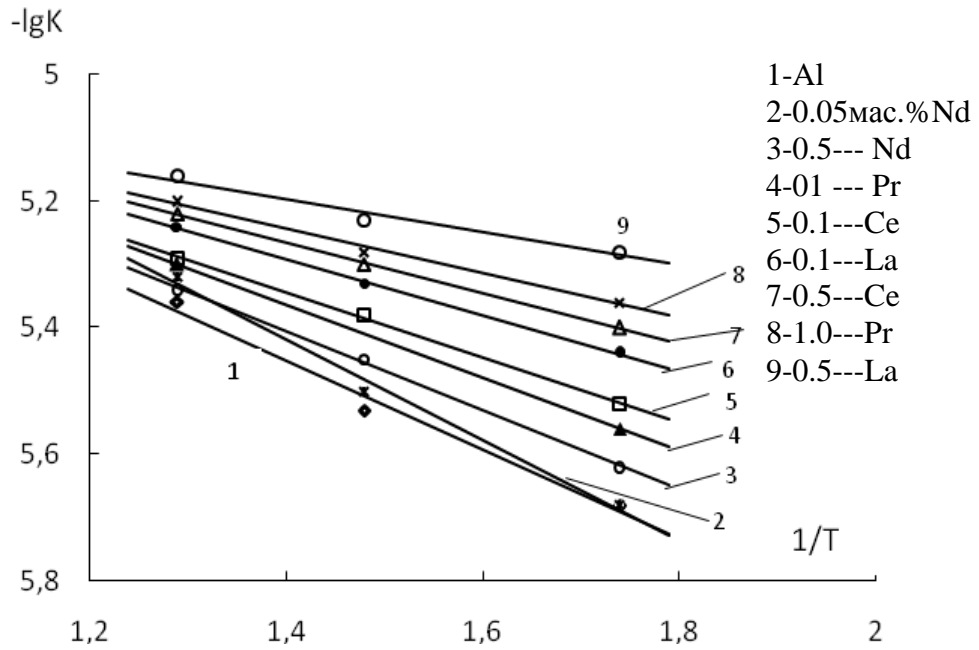


Рисунок 2.33. Зависимость $\lg K-1/T$ для сплавов систем Al-La (Ce,Pr,Nd)

Таблица 2.16

Параметры процесса окисления сплавов системы Al-La

Содержание La в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$, кг/(м ² ·с)	$E_{\text{актив}}$, кДж/моль
-	573	2,11	97±8
	673	3,39	
	773	4,35	
0,05	573	-	84±6
	673	4,15	
	773	5,19	
0,1	573	3,64	67±5
	673	4,27	
	773	5,86	
0,5	573	4,23	43±5
	673	4,84	
	773	6,43	
1,0	573	5,21	29±5
	673	5,89	
	773	7,15	

В этих случаях кинетика окисления изменяется в ходе процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону.

С другой стороны, на окисление сплавов влияет концентрация легирующего компонента в исходном металле. Здесь возможно образование соединений с более прочной связью и высокой температурой плавления.

Таблица 2.17

Параметры процесса окисления сплавов системы Al-Ce

Содержание Ce в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$E_{\text{актив}}$, кДж/моль
-	573	2,311	97±8
	673	3,39	
	773	4,35	
0,05	573	2,08	106±4
	673	3,36	
	773	4,53	
0,1	573	3,09	76±4
	673	3,95	
	773	5,12	
0,5	573	3,91	56±5
	673	4,61	
	773	6,03	
1,0	573	4,67	41±5
	673	5,23	
	773	6,76	

Таблица 2.18

Параметры процесса окисления сплавов системы Al-Pr

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$, кг/(м ² ·с)	$E_{\text{актив}}$, кДж/моль
-	573	2,11	97±8
	673	3,39	
	773	4,35	
0,05	573	2,01	114±3
	673	3,21	
	773	4,29	
0,1	573	2,76	84±4
	673	3,79	
	773	4,97	
0,5	573	3,87	73±4
	673	4,31	
	773	5,72	
1,0	573	4,24	52±2
	673	5,03	
	773	6,25	

Также, если объем образующего оксида меньше, чем объем металла, то можно ожидать получения пористой пленки.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. При диффузии атомов металла сквозь оксидную пленку наружу зоной роста пленки будет внешняя

Таблица 2.19

Параметры процесса окисления сплавов системы Al-Nd

Содержание Nd, мас. %	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$, кг/(м ² ·с)	$E_{ак}$, кДж/моль
-	573	2,11	97±8
	673	3,39	
	773	4,35	
0.05	573	1,89	123±4
	673	3,02	
	773	4,05	
0.1	573	2,35	96±4
	673	3,64	
	773	4,42	
0.5	573	3,48	85±5
	673	4,13	
	773	5,15	
1.0	573	4,11	73±3
	673	4,92	
	773	5,79	

поверхность пленки и, наоборот, если сквозь пленку диффундирует, главным образом, кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом.

Оксидные пленки имеют кристаллическую структуру, обладающую ионной и электронной проводимостью, и можно ожидать движения при диффузии через пленку не атомов металла, а непосредственно ионов металла и электронов. Появляется возможность диффузии ионов кислорода в противоположном направлении. Радиус ионов металлов меньше, чем радиус кислородного иона. Это обеспечивает металлическим ионам большую подвижность при диффузии и может служить обоснованием преимущественного роста пленки на внешней поверхности. Если атом кислорода

имеет больший радиус, чем атом металла, то можно предполагать, что от металла сквозь пленку двигаются ионы металла и электроны, а с поверхности пленки вглубь атом кислорода. Окисление алюминиевых сплавов с РЗМ определяется свойствами неблагородного компонента, т.к. церий и празеодим отличаются высоким сродством к кислороду и повышенными значениями теплоты образования оксидов. Согласно результатам ИК-спектроскопии, основным продуктом окисления исследованных сплавов являются γ - Al_2O_3 и моноалюминаты лантаноидов. Образование других модификаций оксида алюминия не обнаружено.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной структуры РЗМ, кристаллической структуры сплавов, активности компонентов сплавов и других факторов. Среди использованных лантаноидов наиболее подверженными к окислению являются церий и празеодим.

На начальном этапе процесс окисления определяется физико-химическими процессами на поверхности раздела фаз. Скорость такого процесса невелика. На большинстве чистых металлов хемосорбированный слой кислорода образуется даже при более низких температурах. Дальнейшее взаимодействие приводит к росту отдельной оксидной фазы на поверхности. С повышением температуры лимитирующими стадиями являются: диффузия реагента к внешней поверхности зерна, диффузия в порах, адсорбция на поверхности, химическая реакция на поверхности. Последующее повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости окисления, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав начинает быстро окисляться и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причиной процесса снижения защитных свойств оксидной пленки при нагревании образцов является разница в коэффициентах объемного расширения частиц сплавов и оксидной оболочки. Со временем скорость реакции окисления замедляется. В качестве причин,

обуславливающих особенности окисления сплавов, могут также выступать фазовые и полиморфные превращения. Фазовые переходы происходят как в самом сплаве, так и в защитной пленке. В этом случае скорость окисления может существенно возрастать, что обусловлено ускорением частоты разрывов пленки в результате снижения ее механической прочности, а также увеличением скорости диффузии ионов через защитный слой в момент перестройки структуры оксидов (эффект Хедвалла).

2.6. Окисления интерметаллических соединений (ИМС) систем Al –РЗМ (РЗМ-Ce, Pr, Nd)

Интерметаллическим соединениям (ИМС) алюминия с редкоземельными металлами характерно высокая температура плавления. ИМС систем Al –Ce (Pr,Nd) имеют температуру плавления от 903 до 1753К. С учетом этого процесс окисления проводили в интервале температур 723-1273К [118].

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления ИМС систем Al – РЗМ обобщены в таблице 2.20. Кажущуюся энергию активации и истинную скорость окисления вычисляли по методике приведённой в работе [119].

Окисление ИМС системы Al-Ce при наших условиях исследования характеризуются тем, что с повышением температуры скорость окисления растет (табл.2.20).

На рисунке 2.34 приведены кривые процесса окисления ИМС системы Al – Ce, содержащих церия 50 и 75 ат.% . Кривые имеют параболический вид с интенсивной скоростью окисления в начальном периоде с последующим замедлением скорости процесса. Во всех сплавах наблюдается увеличение скорости окисления с повышением температуры. Увеличение удельного веса привеса образцов наблюдается и при нарастании концентрации церия в ИМС при одной и той же температуры. При настоящих температурах исследований и составов алюминиево-цериевых ИМС скорость окисления изменяется от $4,54 \cdot 10^{-7}$ до $6,16 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²·с). При этом значений кажущаяся энергия активации лежат в интервале 32,9-82,1

кДж/моль. Максимальная скорость окисления и соответственно минимальная значения энергии активации приходится на долю ИМС, содержащего 75 ат.% церия.

Кинетические кривые окисления твердых ИМС системы алюминий-празеодим, содержащийся 33,3 ат.% и 50 ат.% празеодима, построенные при температурах 973 -1273К приведены на рисунке 2.35. Соединение содержащейся 33,3 ат.% празеодима является наиболее тугоплавким по сравнению с другими ИМС данной системы. Хотя оно исследовано при более высоких температурах (рис.2.35а) кинетические кривые имеют растянутый характер, что позволяют сделать предположение о том, что процесс окисления протекает по механизму тонких оксидных пленок. К 30-35 минутам образовавшаяся оксидная пленка препятствует взаимодействию компонентов реагирования. Более богатые празеодимом ИМС и при низких температурах характеризуются быстрым увеличением удельной массы в единицу времени (рис.2.35б). Эта закономерность, по-видимому, можно объяснить поверхностной активностью празеодима, структурой и составом образующейся оксидной пленкой. В целом при наблюдении за изменением удельного веса от температуры богатые празеодимом ИМС окисляются быстрее, чем ИМС, содержащие меньшего количества празеодима.

Сравнение окисляемости интерметаллических соединений систем алюминий- церий и алюминий-празеодим показывает, что сплавы последний обладают меньшими значениями скорости окисления. Так если при температуре 973К скорость окисления ИМС системы Al-Ce содержащейся 50 ат.% церия составляет $5,21 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²·с), то скорость окисления такого же состава ИМС системы Al-Pr при этой же температуре равняется $3,71 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²·с). Значение кажущаяся энергия активации составляют 44,28 кДж/моль и 67,42 кДж/моль, соответственно. Следовательно, ИМС системы алюминий-празеодим более стойкий к окислению по сравнению с ИМС системы алюминий- церий.

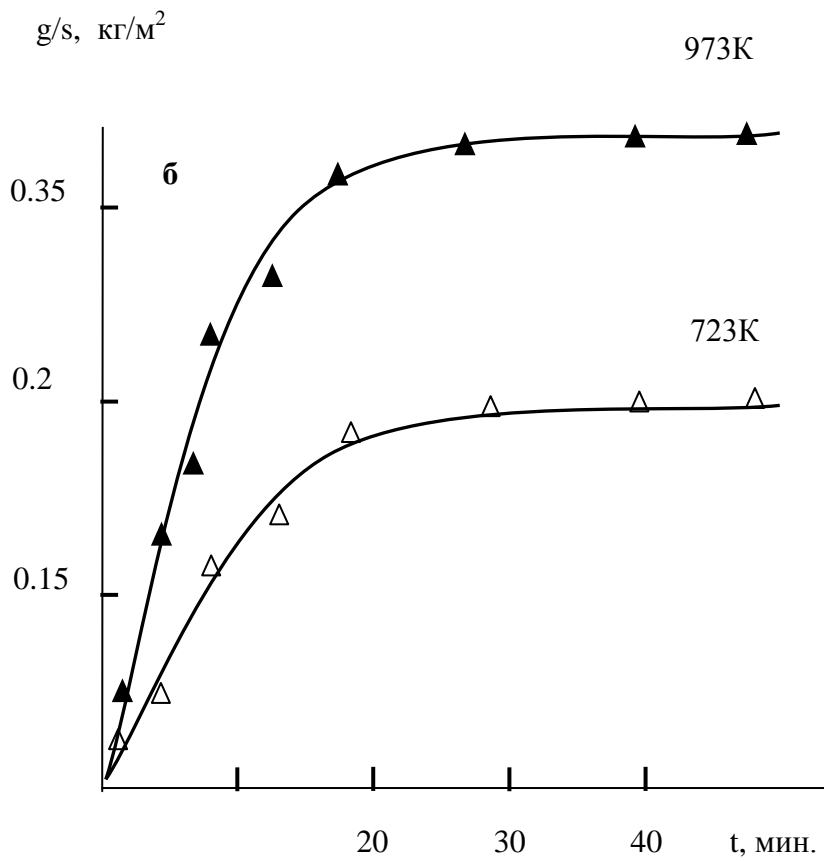
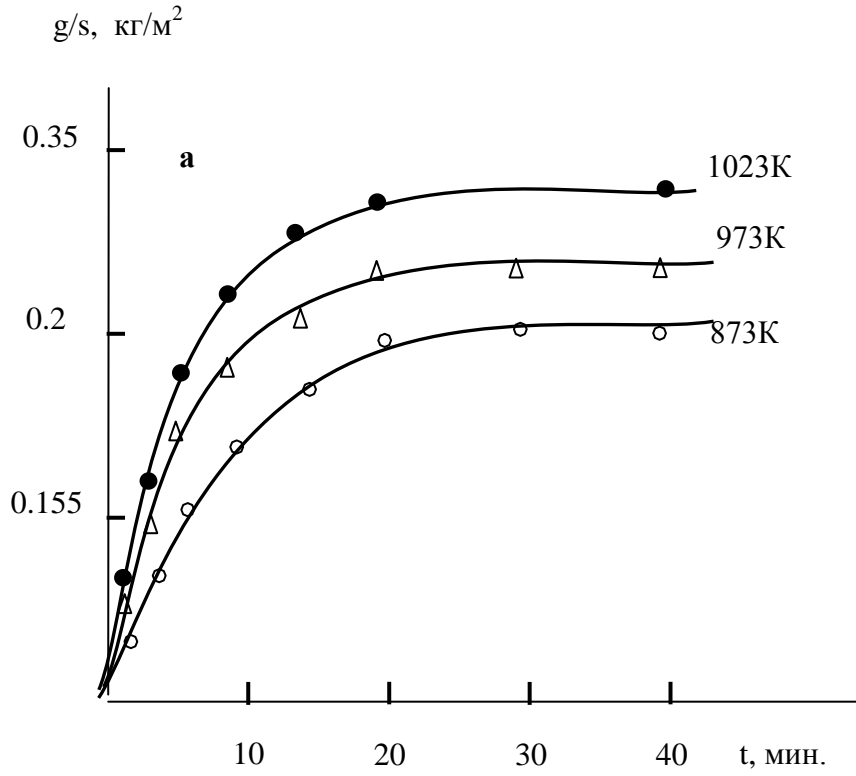


Рисунок 2.34. Кривые окисления ИМС системы Al-Ce, содержащих Ce:
а- 50, б -75 ат.% .

Параметры процесса окисления твердых ИМС систем Al – Ce (Pr, Nd)

состав соединения.	температура окисления, К	истинная скорость окисления, К, кг/(м ² ·с)	E _{актив} , кДж/моль
Al ₃ Ce	873	$4.54 \cdot 10^{-6}$	82.1
	923	$4.89 \cdot 10^{-6}$	
	973	$5.16 \cdot 10^{-6}$	
Al ₂ Ce	973	$4.67 \cdot 10^{-6}$	73.2
	1073	$4.93 \cdot 10^{-6}$	
	1173	$5.26 \cdot 10^{-6}$	
AlCe	873	$4.49 \cdot 10^{-6}$	44.28
	973	$5.21 \cdot 10^{-6}$	
	1023	$5.32 \cdot 10^{-6}$	
AlCe ₃	723	$4.79 \cdot 10^{-6}$	32.9
	973	$5.47 \cdot 10^{-6}$	
Al ₂ Pr	1173	$3.82 \cdot 10^{-6}$	84.12
	1223	$4.23 \cdot 10^{-6}$	
	1273	$4.67 \cdot 10^{-6}$	
Al Pr	973	$3.71 \cdot 10^{-6}$	67.42
	1023	$3.86 \cdot 10^{-6}$	
	1123	$4.33 \cdot 10^{-6}$	
Al Pr ₃	823	$3.73 \cdot 10^{-6}$	61.2
	873	$3.94 \cdot 10^{-6}$	
Al ₃ Nd	923	$3.21 \cdot 10^{-7}$	106.2
	973	$3.45 \cdot 10^{-7}$	
Al ₂ Nd	1023	$2.84 \cdot 10^{-7}$	123.6
	1073	$3.48 \cdot 10^{-7}$	
	1123	$3.87 \cdot 10^{-7}$	
Al Nd	1073	$4.01 \cdot 10^{-7}$	84.3
	1123	$4.42 \cdot 10^{-7}$	
Al Nd ₃	823	$3.49 \cdot 10^{-7}$	71.7
	873	$3.79 \cdot 10^{-7}$	

Средняя температура плавления интерметаллических соединений системы алюминий-неодим выше, чем у алюминия с церием и празеодимом. Окисление ИМС системы алюминий-неодим, содержащих 25, 33,3, 50,0 и 75,0 ат.% неодима проведено при температурах 823-1123К. По сравнению с соединениями предыдущих систем ИМС данной системы обладают наименьшими значениями скорости окисления. Для протекания реакции окисления требуется наибольшее энергетические затраты (71-123 кДж/моль). Скорость окисления данных ИМС при исследованных температурах находится в интервале $2,94 \cdot 10^{-7}$ - $4,42 \cdot 10^{-7}$ кг/(м²·с).

На рисунке 2.36 представлена зависимость изменения средняя скорость окисления от состава ИМС систем Al –Ce (Pr, Nd) при одинаковых температурах (973К) для сплавов системы Al-Ce и при различных температурах для сплавов систем Al – Pr и Al-Nd. Как видно из рисунка для ИМС всех систем характерно повышение скорости окисления с ростом концентрации редкоземельного металла.

Приведенная на рисунке 2.37 зависимость $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для ИМС составов Al_2Ce , Al_2Pr и Al_2Nd подтверждает тот факт, что значений энергии активации окисления у ИМС системы Al- Nd несколько больше чем у систем Al-Ce, Al-Pr, так как прямая линия имеет более крутой угол наклона.

Обобщая полученные данные по окислению ИМС систем Al-Ce, Al-Pr, Al- Nd можно проследить, что окисления ИМС содержащих до ~50ат.% церия, празеодима и неодима происходит по механизму тонких пленок. Это связано, по-видимому, с образованием оксидной пленки на основе алюминия, которая обладает высокими защитными характеристиками. Хотя образование оксидов на основе церия, празеодима и неодима тоже обнаружено.

Окисления богатых церием, празеодимом и неодимом ИМС из за концентрации последних и их активностью протекает быстрее и защитные свойства оксидов проявляются при больших толщинах.

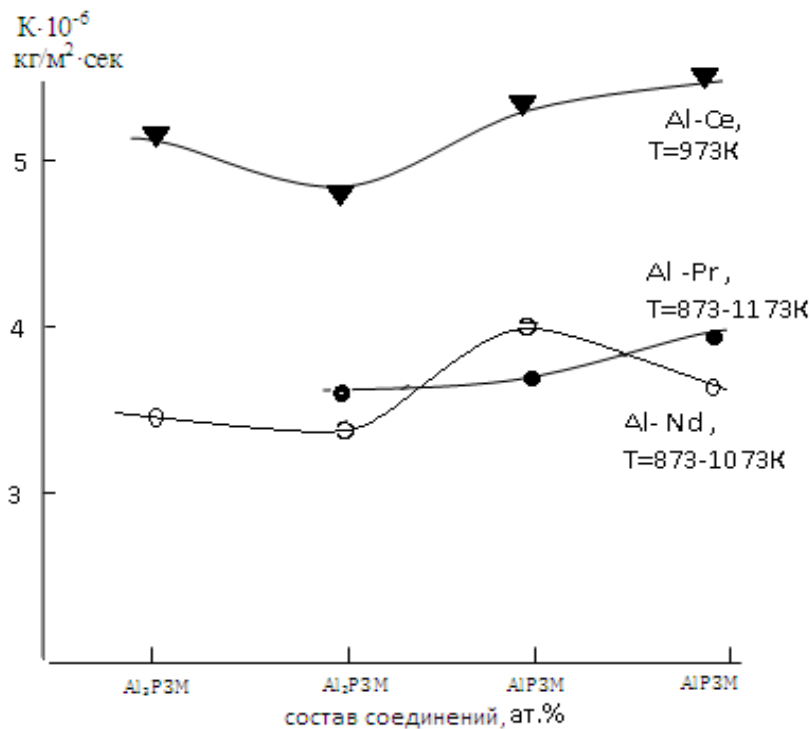


Рисунок 2.36. Зависимость изменения средней скорости окисления от состава ИМС систем Al - Ce (Pr, Nd)

Окисления сплавов является более сложным процессом по сравнению с окислением чистых металлов. Здесь на окисляемость влияет свойства как простых или сложных оксидов, взаимодействия между оксидами, структура и внутренние напряжения. Предполагается также влияния особенной электронной структуры РЗМ на процесс окисления.

Исследование кинетики окисления ИМС систем Al-РЗМ (РЗМ- Ce, Pr, Nd) кислородом газовой фазы алюминиевых сплавов с церием, празеодимом и неодимом в твердом состоянии показало, что между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости ИМС, имеется определённая взаимосвязь, т.е. высокотемпературные ИМС, характеризуются устойчивостью к окислению, вследствие прочной химической связи между разноимёнными компонентами в молекуле.

По уменьшению значения кажущейся энергии активации и, следовательно, по увеличению средней скорости окисления сплава исследованных систем располагаются в ряду Al-Nd → Al-Pr → Al-Ce.

По вычисленным значениям истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации установлено, что окисление ИМС алюминия с церием, празеодимом и неодимом определяется свойствами неблагородного компонента. Ввиду того, что церий и празеодим отличаются высоким сродством к кислороду ($\Delta G_{\text{Ce}} = 1461,4$ и $\Delta G_{\text{Pr}} = 1481,05$ кДж/моль) и повышенными значениями теплоты образования оксидов, сплавы с их участием характеризуются относительно низкими значениями кажущейся энергии активации и высокой скоростью окисления (табл. 2.20). Вычисленные значения истинной скорости окисления для исследованных ИМС систем Al-Ce (Pr, Nd) имеют порядок $10^{-6} - 10^{-7}$ кг/(м²·с).

Исследованием продуктов, образующихся при окислении сплавов более детально можно выявлять их влияние на процесс окисления. Анализ литературных данных относящихся к окислению церия свидетельствуют, что при окислении образуется два оксида – CeO₂ и Ce₂O₃. Оксид церия (III) на воздухе неустойчив, а оксид церия (IV) устойчив на воздухе до температур 2873К [120]. Чистый оксид церия (IV) имеет белый цвет. Однако, при сильном нагревании приобретает желтоватую окраску. Оксид церия с оксидом алюминия не образует химических соединений определённого состава или твёрдых растворов при нагревании вплоть до 1943К. Выше этой температуры образуются два химических соединения CeAlO₃ и Ce₂O₃ · 11Al₂O₃ [121, 122]. В условиях нашего опыта температура окисления сплавов не превышала 1173К и образующаяся плёнка должна была в основном состоять из смеси оксидов Al₂O₃ и CeO₂. Образующиеся оксиды, при окислении сплава содержащего 21,4 ат.% церия, имеют белый цвет с желтоватой окраской. При исследовании продуктов окисления интерметаллидов данной системы как ИК-спектроскопическим так и рентгенофазовым методами установлено образование оксида сложного состава которая по видимому относится к CeAlO₃.

На ИК спектрах продуктов окисления сплава алюминия, содержащего 75,0 ат. % празеодима, имеются полосы поглощения в области 420 см⁻¹,

которые относятся к Pr_2O_3 , т.е. при окислении сплавов, богатых празеодимом, продукты окисления преимущественно состоят из оксида празеодима, которые характеризуются наименьшими защитными свойствами. Отсюда этим сплавам свойственны более высокие скорости окисления чем ИМС системы алюминий -неодим. В спектрах продуктов окисления сплавов, богатых алюминием, имеются полосы поглощения при 400 см^{-1} , которые по всей вероятности относятся к $\text{Al-Pr}_2\text{O}_3$. Частота при 1090 см^{-1} , возможно, относится к PrAlO_3 (табл. 2.21.).

Константы скорости процесса окисления ИМС системы алюминий неодим имеют порядка $10^{-7} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Минимальные значения этой величины имеют тугоплавкие ИМС. Для них характерны максимальные значения энергии активации (70-123кДж/моль). Это указывает на образование оксидной пленки с хорошими защитными свойствами.

Результаты ИК-спектроскопического исследования продуктов окисления ИМС системы алюминий-празеодим, приведены в таблице 2.21. Согласно литературным данным в этой системе возможно образования оксидов: Nd_2O_3 , NdAlO_3 , $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

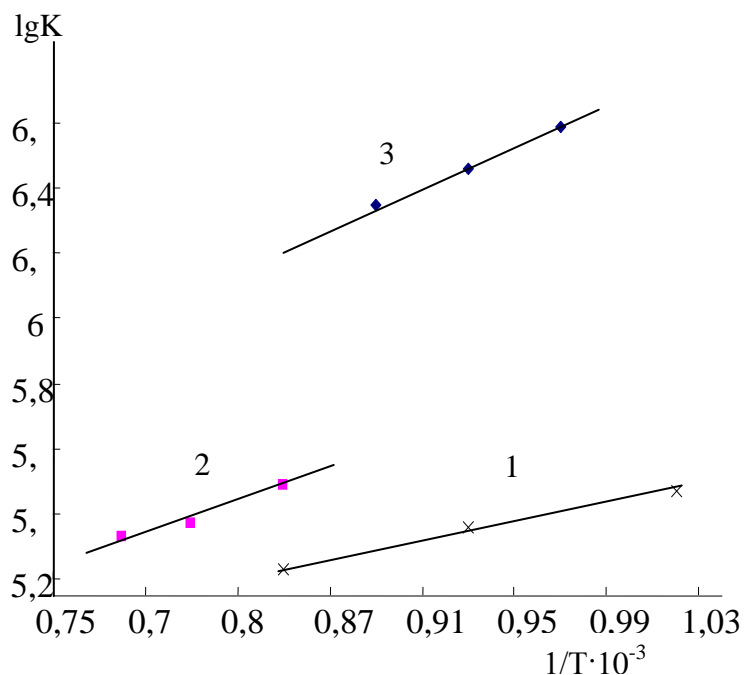


Рисунок 2.37. Зависимость $\lg K - 1/T$ для ИМС составов 1- Al_2Ce , 2- Al_2Pr , 3- Al_2Nd .

Сравнение табличных данных показывает, что при окислении чистого неодима доминирующей фазой является $\text{Nd}(\text{OH})_3$, и соответственно, полосы поглощения при 427,675, 3605 см^{-1} , относящиеся к связям Nd-OH. Полоса при 3608 см^{-1} может быть отнесена к валентному (ν_{OH}), а полоса при 675 см^{-1} – к маятниковому деформационному (δ_{OH}) колебанию гидроксила неодима. При окислении неодима при исследованных температурах образуется γ -форма оксида неодима, в действительности представляющий собой гидрат состава $3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [123].

Продуктами окисления сплавов, содержащих неодима 25, 33,3, 50,0 и 66,7 ат.%, преимущественно состоят из моноалюмината неодима. Полосы поглощения при 463-465, 680-693 см^{-1} относятся к NdAlO_3 , при 1090-1105 см^{-1} – к Al_2O_3 , при 1300-3607 см^{-1} – к $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Поэтому эти сплавы характеризуются относительно низкими скоростями окисления.

Продукты окисления, образующиеся на сплаве, содержащие 75,0 ат.% неодима, состоит из оксида неодима. В них также как и в продуктах окисления чистого неодима имеются полосы поглощения при 407, 1390, 1490, 1974, 3607 см^{-1} .

Таблица 2.21

Частоты в ИК спектрах продуктов окисления ИМС алюминия с РЗМ

содержание РЗМ, остальное –алюминий	частоты, см^{-1}
25 Ce	410, 435, 590, 1080-1100
50 Ce	590, 420, 1100
21,4 Pr	435, 590, 400, 420, 1090
50,0 Pr	420, 460, 1090
33,3, Nd	590, 694, 1106, 1976, 3605
50,0 Nd	688, 463, 1976, 1090

Таким образом, обобщая вышеприведённые данные, можно отметить, что в сплавах, богатых алюминием, продукты окисления преимущественно состоят из оксида алюминия, с увеличением содержания РЗМ (до 66,7 ат.% основным продуктом окисления сплавов является моноалюминат состава $\text{РЗМА}\text{AlO}_3$ (где РЗМ-Ce,Pr,Nd) с сопутствующими фазами. В сплавах, богатых РЗМ, образуется оксид соответствующего РЗМ и моноалюминат РЗМ.

Глава 3. ОКИСЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

3.1. Влияние скандия, неодима, кремния, титана и магния на окисляемость алюминиево-стронциевого сплава

Влияния редкоземельных металлов скандия и неодима на кинетику окисления алюминиево-стронциевых сплавов исследована на примере сплава, содержащего 20 ат.% стронция, соответствующего интерметаллическому соединению SrAl_4 , характеризующегося высокой температурой плавления-1313 К. Его теплота плавления составляет 3,34 ккал/г·моль. Энергия активации окисления данного соединения по нашим данным составляет 120,3 кДж/моль. Содержание редкоземельного металла в алюминиево-стронциевом сплаве составило от 0,004 до 0,87 ат.% скандия и 0,0135-0,33 ат.% неодима [124].

На рисунке 3.1 помещены кривые окисления сплавов систем Al-Sr-Sc и Al-Sr-Nd, из которых видно, что они имеют параболический вид. Константа скорости окисления, определенная для начального участка кривой для системы Al-Sr-Sc лежит в интервале $1,25-3,33 \cdot 10^{-5}$ кг/(м²·с), а для систем Al-Sr-Nd- составляет $1,1-2,77 \cdot 10^{-5}$ кг/(м²·с), исследования проведены в интервале температур 1373-1473К. Отмечается повышение скорости окисления с увеличением температуры. Почти для всех сплавов отсутствует начальный участок формирования пленки, характеризующийся быстрыми скоростями окисления. По-видимому, образующаяся оксидная пленка обладает защитными свойствами, и процесс окисления протекает по механизму тонких пленок. Энергии активации сплавов указанных систем свидетельствуют о том, что при увеличении содержания легирующих добавок энергия активации повышается для скандия от 174 до 191,1 и для неодима –от 140,1 до 143,3 кДж/моль.

Отмечается тенденция к снижению скорости окисления исходного сплава с увеличением в нем содержания РЗМ. При этом добавка легирующего компонента от 0,004 до 0,8 ат.% скандия и 0,01-0,33ат.% неодима почти в 2-2,5 раза уменьшает скорость окисления основного сплава. Оптимальная концентрация легирующего компонента составляет от 0,43ат.% Sc и 0,14ат.% Nd (рис.3.2).

Кинетика окисления сплавов систем Al-Sr-Si исследована на тройных сплавах, содержащих 2,0 16,0 20,0 и 30,0 ат. % кремния. Кинетические кривые окисления при 1373 К, приведенные на рисунке 3.3, показывают, что окисление тройных сплавов подчиняется параболическому закону.

Кинетика окисления Al_4Sr с титаном исследована на сплавах, содержащих 0,4, 0,82 и 1,46 ат.% титана. Кинетические кривые окисления приведены на рисунке 3.4. Видно, что окисление тройных сплавов алюминий-стронций-титан подчиняется параболическому закону. Константы скорости окисления при температуре 1473К находятся в пределах $2,5 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Вычисленные значения энергии активации составляют 127,4-92,2 кДж/моль. Отмечается увеличение скорости окисления с повышением температуры.

Аналогичная картина наблюдается в тройных сплавах системы алюминий-стронций-магний (рис.3.5). При этом содержание магния в сплаве Al_4Sr составляет 7,79; 12,22; и 22,11 ат.%.

На рисунке 3.6а помещены изохроны окисления сплавов системы Al-Sr-Si при температуре 1373К. При увеличении содержания кремния от 2 до 16ат.% в исходном сплаве уменьшается его скорость окисления, а дальнейший рост концентрации кремния приводит к увеличению скорости окисления.

На рисунке 3.6б приведены изохроны окисления сплава Al_4Sr , легированного титаном при температуре 1373К. Видно, что добавки титана к Al_4Sr при температуре 1373 К несколько снижает скорость окисления

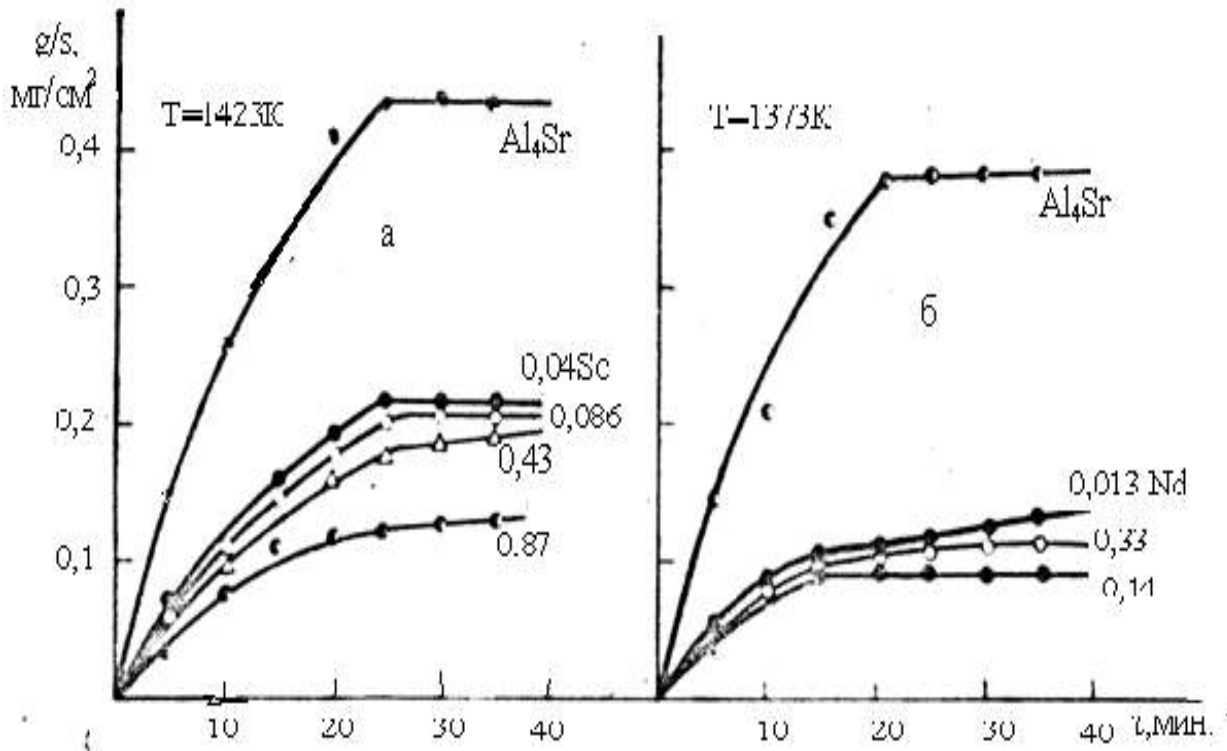


Рисунок 3.1. Кривые окисления жидкого сплава Al_4Sr , легированного Sc (а) и Nd (б). (содержание Sc и Nd в ат.% указаны на рис.)

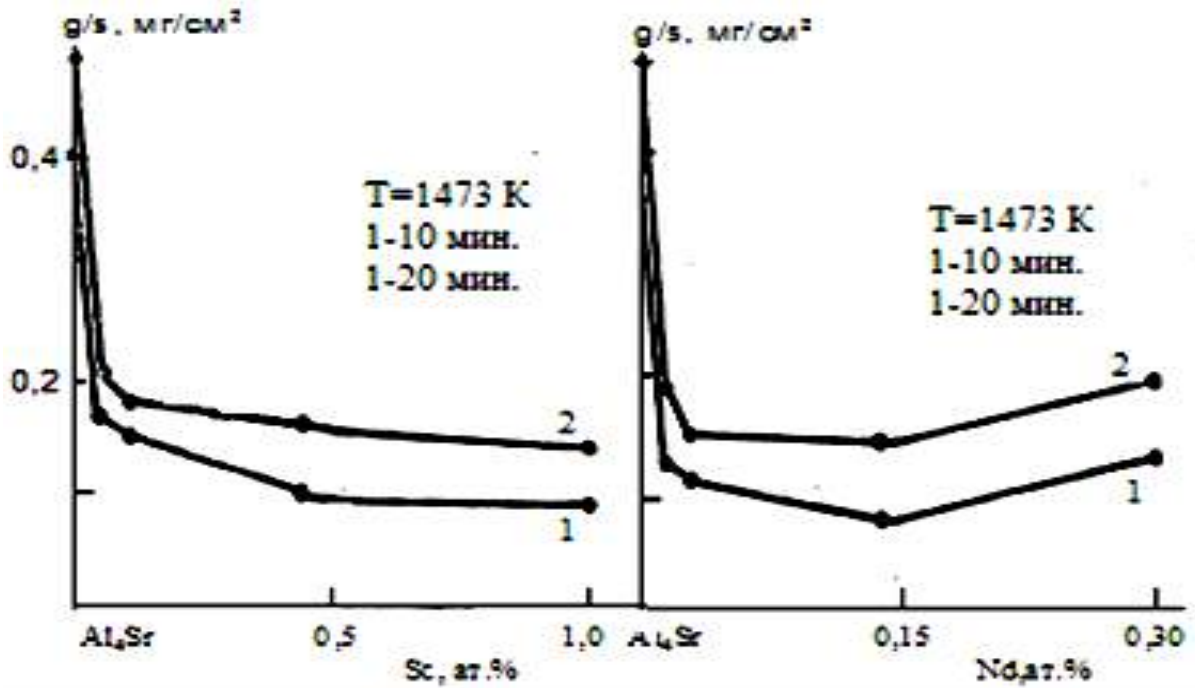


Рисунок 3.2. Изохроны окисления сплавов систем Al-Sr-Sc, Al-Sr-Nd.

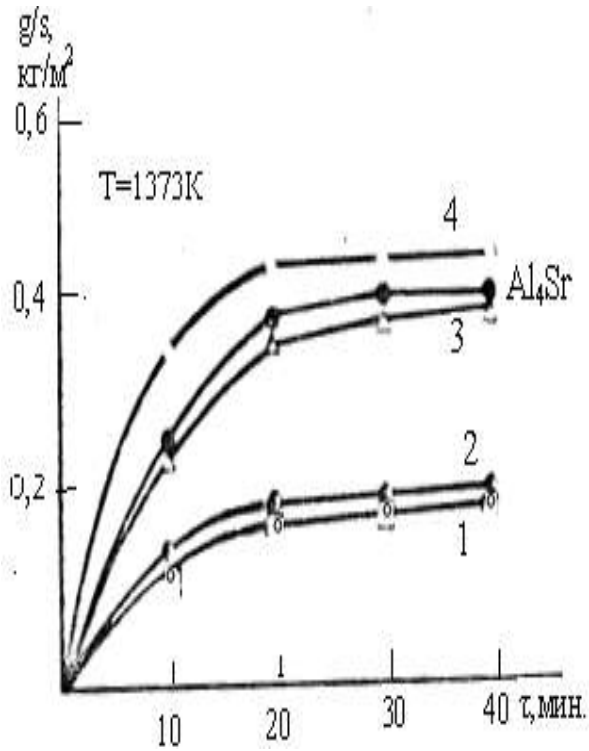


Рисунок 3.3. Кривые окисления сплавов системы Al-Sr-Si 1- 2; 2-16;3- 20 и 4- 30 ат. % Si.

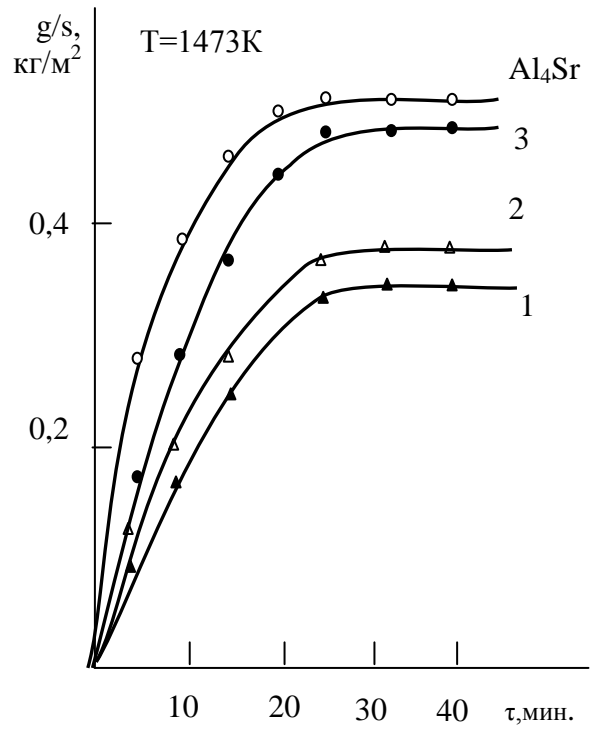


Рисунок 3.4. Кривые окисления Al_4Sr , легированного титаном, ат. %: 1-0,4;2-0,81;3-1,46.

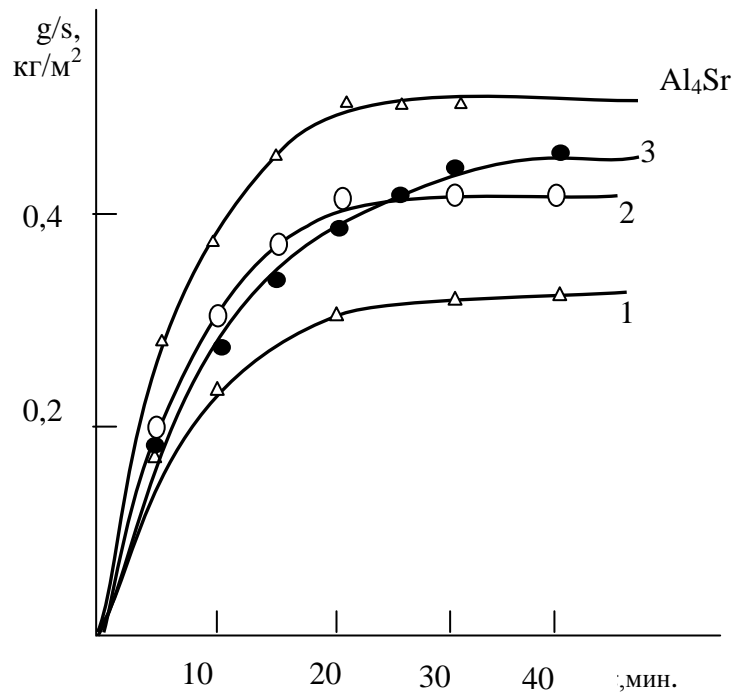


Рисунок 3.5. Кривые окисления сплава Al_4Sr легированного магнием, ат. %: 1-7,8; 2-12,3; 3-22,11.

алюминиево-стронциевых сплавов. При этом оптимальная является концентрация 0,4 ат.% титана.

Дальнейшее увеличение содержания титана при этой температуре не приводит к уменьшению окисления, а наоборот к его росту.

На рисунке 3.6в приведены изохроны окисления алюминиево-стронциевого сплава, легированного магнием при температуре 1373К. Можно отметить, что легирование алюминиево-стронциевого сплава магнием приводит к некоторому снижению скорости окисления. Но при температуре 1473К наблюдается совсем иная картина. Только добавка 7,79 ат.% магния к Al_4Sr уменьшает скорость его окисления. Дальнейшее увеличение содержания магния в сплавах до 22,11 ат.% приводит к увеличению скорости окисления. При этом, чем больше магния в сплавах, тем растянуты начальные этапы окисления. Значение константы скорости окисления этих сплавов находится в пределах $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $6,6 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Вычисленные значения энергии активации составляют 152,8-143,3 кДж/моль. Из этих данных следует, что окисление алюминиево-стронциевых сплавов происходит с большими энергетическими затратами.

Образующиеся продукты окисления вышеперечисленных тройных сплавов исследованы методом ИК-спектроскопии. Частоты ИК-спектра продуктов окисления сплавов помещены в таблице 3.1. Состав компонентов пленки определяется составом окисляемых сплавов. С увеличением концентрации РЗМ в сплавах увеличивается в ИК-спектрах частоты, характерные для их оксидов. Стронций является поверхностно – активным металлом, поэтому в ИК- спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Sr-Sc и Al-Sr-Nd частоты 860 и 430 см⁻¹ относятся к фазе SrO.

Полоса поглощения при 510 см⁻¹ в ИК-спектрах продуктов окисления сплава системы Al-Sr-Sc относятся к Al_2O_3 , а 780 см⁻¹ - к фазе $SrO \cdot Al_2O_3$. В системе Al_2O_3 - SrO - Ln_2O_3 (где Ln-РЗМ) в углу Al_2O_3 установлено наличие фаз состава $SrLnAlO_4$. Видимо, в тройной системе Al-Sr-Nd в образующейся

при окислении пленки преобладает фаза Sr-NdAlO_4 , которая характеризуется защитными свойствами к окислению.

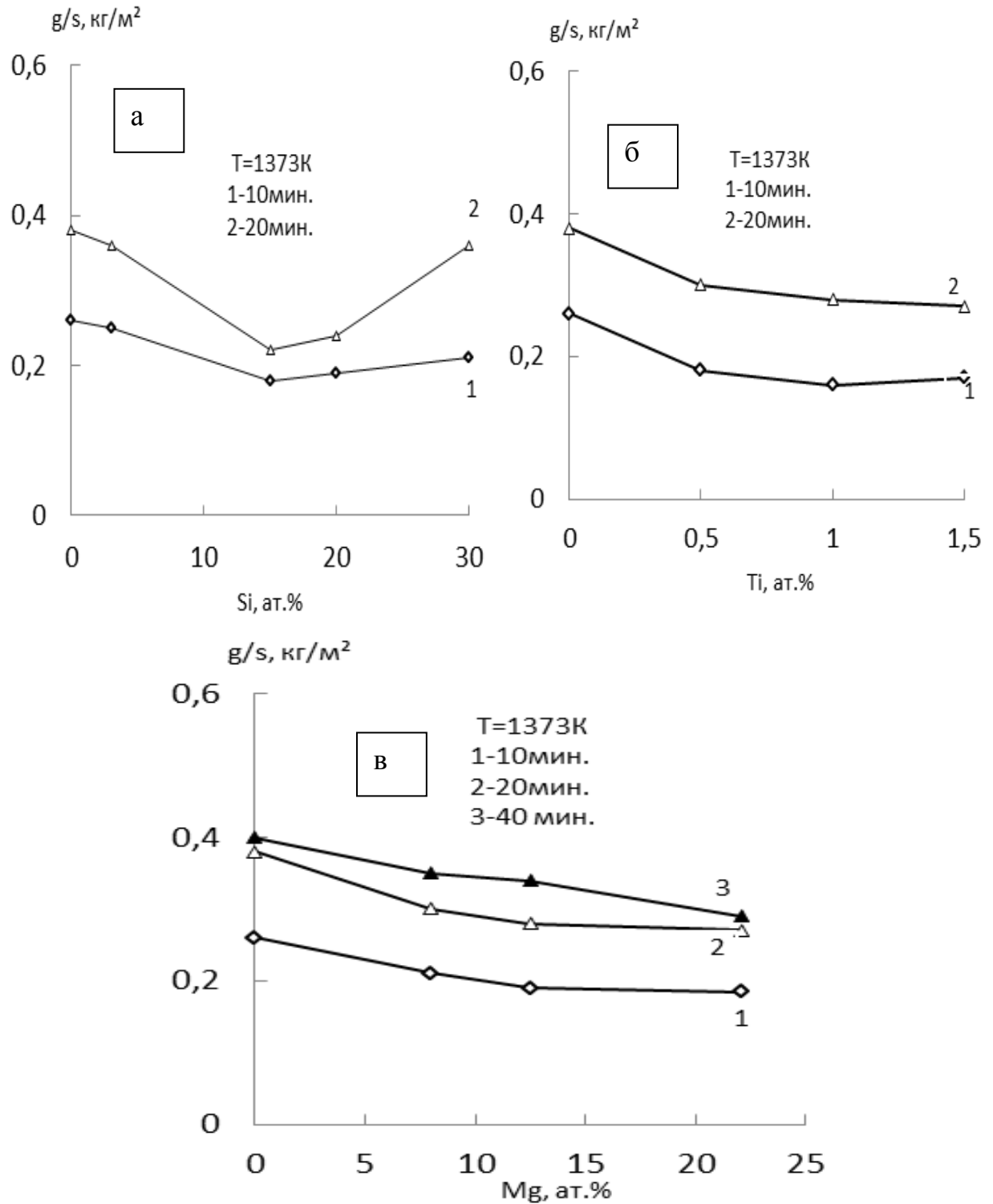


Рисунок 3.6. Изохроны окисления сплавов системы Al-Sr, легированных Si(а), Ti(б) и Mg(в).

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов систем Al-Sr-Sc (Nd, Si, Ti, Mg)

Содержание легирующего компонента, ат.%	Частоты, см ⁻¹
0,5 Sc	510, 780, 860, 1040
0,1 Nd,	400, 420
1 Nd,	400, 1140
16 Si	410, 420
30 Si	400, 420, 430, 640, 810, 1080
0,4 Ti	400
1,46 Ti	400, 460
7,79 Mg	400, 410, 420
22,4 Mg	400

Приведенные в таблице 3.1 параметры частот в ИК-спектрах продуктов окисления тройных сплавов алюминия со стронцием и кремнием (титаном, магнием). В продуктах окисления всех исследованных сплавов встречается фаза SrO (частота при 400 см⁻¹), в некоторых SrO·Al₂O₃ (частота при 640 и 810 см⁻¹) [124].

3.2. Влияния бериллия на окисляемость сплавов систем Al-ЩЗМ

3.2.1. Система Al-Ca-Be

Одним из эффективных способов защиты жидких сплавов от окисления является легирование сплава металлами, улучшающих структуру оксидной пленки. Известно применение бериллия для снижения окисляемости сплавов содержащих магния. Сплавы алюминия с кальцием находят широкое применение при раскислении и модифицировании стали, а также при

получение целого ряда комплексных лигатур [106]. Это обусловлено тем, что оба компонента подобных сплавов обладают высоким сродством к кислороду. Все это облегчает доступ кислорода к поверхности металла и ускоряет процесс окисления.

Нами исследовалось кинетика окисления жидких и твердых сплавов тройной системы алюминий-бериллий- кальций в атмосфере воздуха [125]. Была получена серия сплавов при постоянном содержании кальция (2,5 мас.%) с различными добавками бериллия (0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 мас.%). Результаты исследования представлены на рисунках 3.7-3.11 и в таблицах 3.2 и 3.3.

Кинетические кривые окисления жидкого алюминиево-кальциевого сплавов содержащего 0,0; 0,005 и 0,01 мас.% бериллия приведены на рисунке 3.7. Кривые имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10 минут и с последующих замедлением процесса. С увеличением температуры наблюдается рост скорости окисления. Введение небольших добавок бериллия незначительно снижает скорость процесса окисления. Замедление скорости окисления начинается при значительно больших ее толщинах. Скорость окисления при исследованных температурах с увеличением концентрации бериллия снижается от $5,83 \cdot 10^{-4}$ до $3,98 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации при этом увеличивается от 48,6 до 78,2 кДж/моль (табл.3.2). Такая тенденция наблюдается и при дальнейшем увеличении концентрации бериллия до 0,5 мас.%. Кинетические кривые окисления сплавов содержащих 97,0 мас.% алюминия 2,5 мас. % кальция и 0,5 мас.% бериллия имеют более растянутый характер в начальном периоде, т.е. защитные свойства образующегося оксидной пленки проявляется в ранних стадиях процесса окисления. С ростом температуры наблюдается увеличения скорости окисления для всех исследованных составов.

Зависимости скорости окисления жидких сплавов от температуры представленные в координатах $\lg K-1/T$ приведены на рисунке 3.8. Она представляется прямыми линиями по углу наклона которых рассчитана

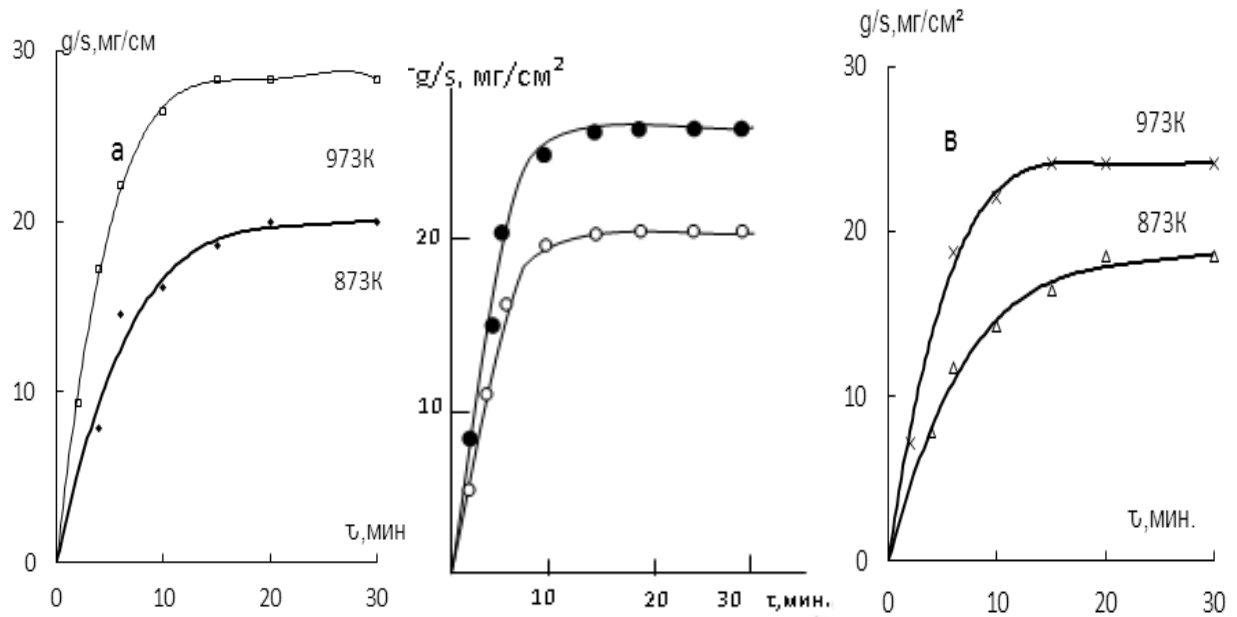


Рисунок 3.7. Кривые окисления жидкого сплава $Al+2,5Ca$, легированного бериллием, мас.% 0,0 (а), 0,05(б), 0,01(в).

Таблица 3.2

Параметры процесса окисления жидких сплавов системы $Al-Ca-Be$

№ п.п.	Состав сплавов, мас.%, (ост. Al)		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг/(м^2 \cdot с)$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
	Be	Ca			
1	0,0	2,5	873	5,0	
			973	5,83	48,6
2	0,005	2,5	923	4,16	
			973	5,0	63,8
3	0,01	2,5	973	3,98	
			1023	4,83	78,2
4	0,05	2,5	1023	3,83	
			1073	4,66	95,8
5	0,1	2,5	1023	3,75	
			1073	4,16	119,2
6	0,5	2,5	1023	3,35	
			1073	4,0	137,2

кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов, а также пред-экспоненциальный множитель.

Нами также исследовался процесс окисления твердых сплавов тройной системы Al-Be-Ca, с составом аналогичным жидким сплавам. Сплавы исследовали при температурах 723 и 793 К. Результаты исследования представлены на рисунках 3.9- 3.11 и в таблице 3.3.

Кинетические кривые процесса окисления твердого сплава Al+2,5Ca, содержащего 0,0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 и 0,5 мас.% бериллия при температурах 723 и 793К представлены на рисунке 3.9. Общим для кривых окисления сплавов содержащих 0,005-0,05 мас.% бериллия, является быстрое наращивание веса в первые 5-10 минут окисления, затем происходит резкое торможение процесса окисления.

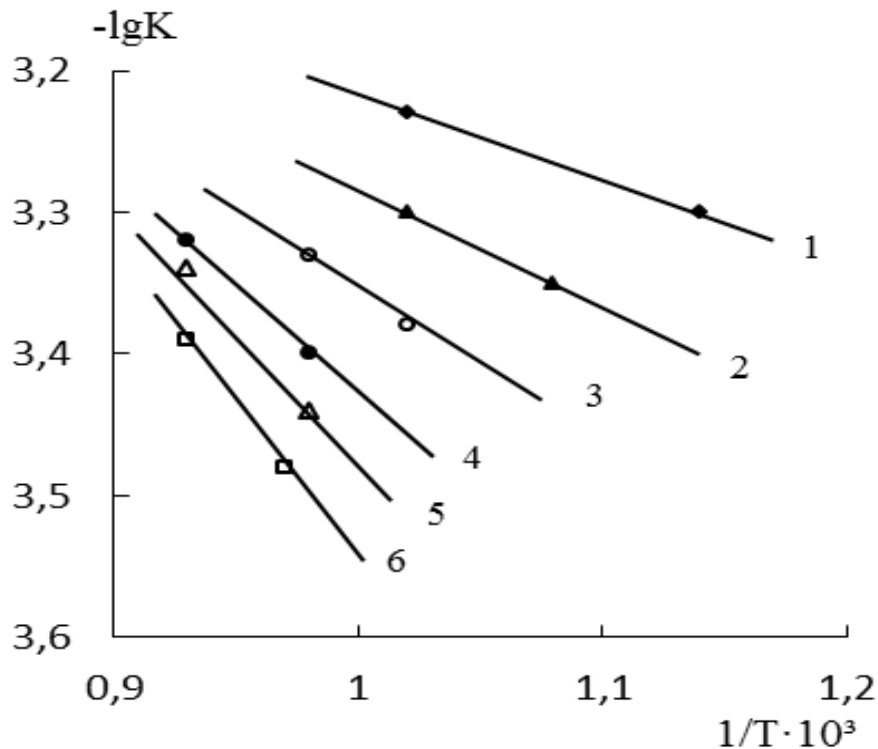


Рисунок 3.8. Зависимость $\lg K - 1/T$ для жидких сплавов системы Al-Be-Ca. (состав сплавов согласно порядковому номеру приведены в табл. 3.2)

Это объясняется тем, что образующаяся оксидная пленка в начальном периоде не обладает достаточными защитными свойствами, которые проявляются при значительной толщине оксидной пленки.

Анализ кривых показывает, что добавки бериллия до 0,05 мас.% незначительно влияют на окисляемость алюминиево-кальциевых сплавов. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к снижению скорости окисления твердых алюминиево-кальциевых сплавов.

Установленные закономерности подтверждаются значениями кинетических и энергетических параметров процесса окисления твердых алюминиево-кальциевых сплавов с добавками бериллия, которые приведены на таблице 3.3.

На рисунке 3.10 приведена зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиево-кальциевого сплава, содержащего бериллия. Кажущаяся энергия активации рассчитана по углу наклона прямой линии зависимости $\lg K$ от $1/T$. Окисление твердых сплавов второго разреза системы Al-Be-Ca проводилось при температурах 723 и 793 К в атмосфере воздуха.

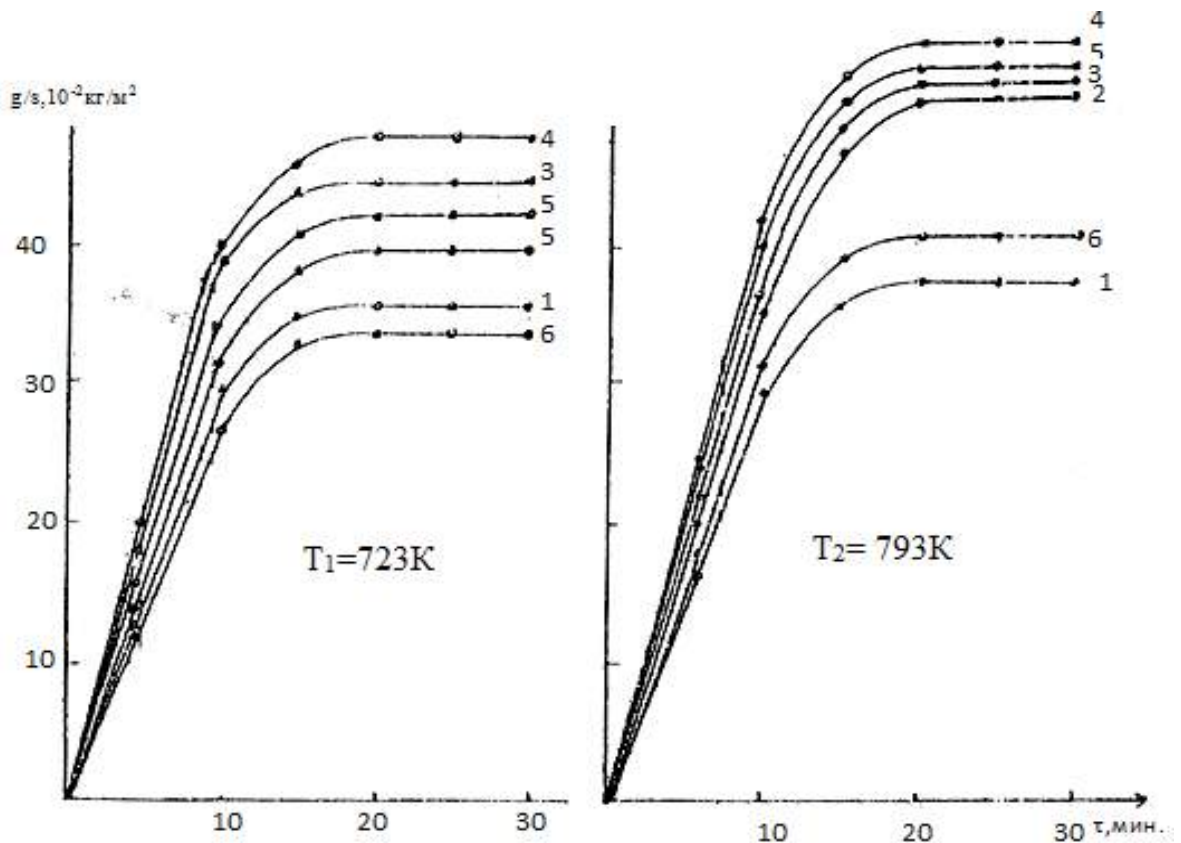


Рисунок 3.9. Кривые окисления твердых сплавов системы Al-Ca-Be, содержащих Be, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1и 6-0,5.

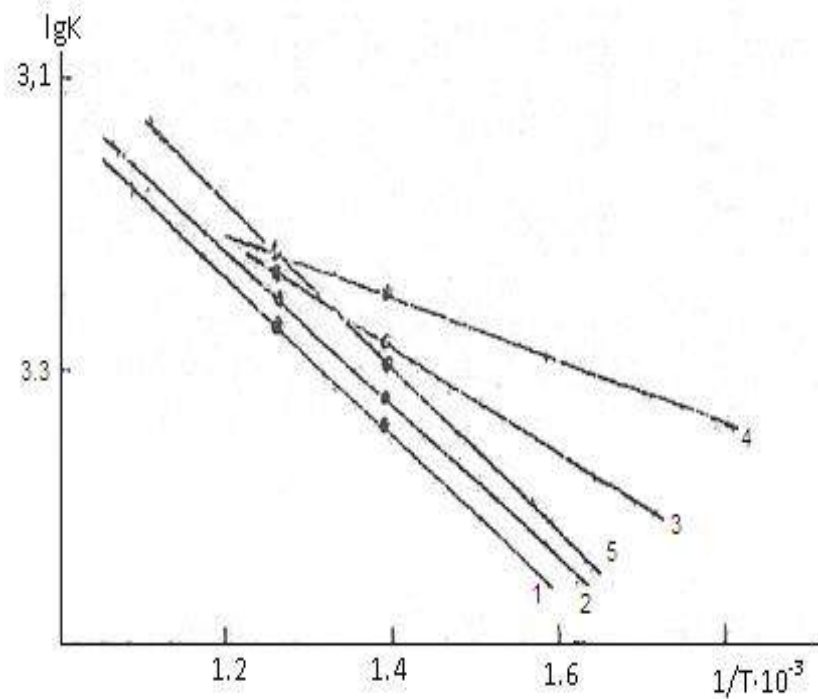


Рисунок 3.10. Зависимость IgK от $1/T$ для сплавов системы Al-Ca-Be, содержащих Be, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0.

Таблица 3.3

Параметры процесса окисления твёрдых сплавов системы Al- Ca -Be

Состав сплавов, мас. %			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $(K \cdot 10^{-4})$, кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Ca			
97,5	---	2,5	723	5,4	173,8
			793	6,6	
97,495	0,005	2,5	723	6,0	127,5
			793	6,9	
97,49	0,01	2,5	723	6,2	114,3
			793	7,1	
97,45	0,05	2,5	723	6,6	102,0
			793	7,5	
97,40	0,1	2,5	723	6,1	120,2
			793	7,0	
97,00	0,5	2,5	723	5,4	175,5
			793	6,4	

Продукты, образовавшиеся при окислении сплавов, исследованные методом ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом, свидетельствуют, что фазовый состав оксидных пленок состоит из γ - Al_2O_3 , и оксидов сложного состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$ и CaOAl_2O_3 (рис.3.11)

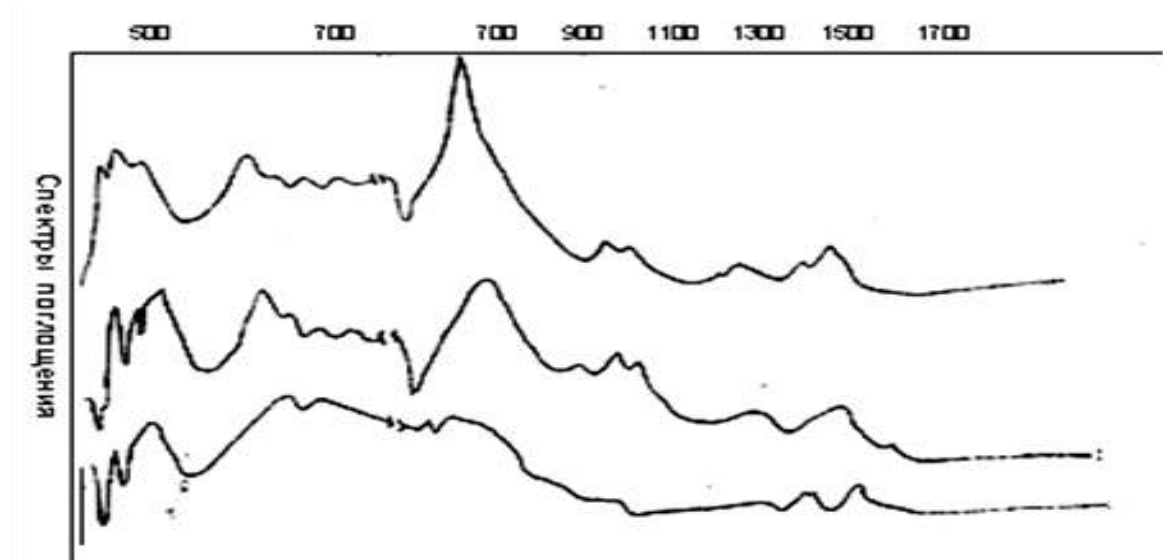


Рисунок 3.11. Ик-спектры продуктов окисления сплавов составов 1- $\text{Al}+2,5\text{Ca}$; 2- $\text{Al}+0,05\text{Be}+2,5\text{Ca}$; 3- $\text{Al}+1,0\text{Be}+0,01\text{Ca}$.

Продукты окисления исследованных составов представляются следующими составами: γ - Al_2O_3 , $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$ и CaOAl_2O_3 [125].

3.2.2. Система Al- Sr -Be

Использование стронций содержащих сплавов вызывает большие сложности в связи с их высоким сродством к кислороду атмосферы при температурах металлургического производства. В связи с этим исследовано возможности защиты от окисления стронций путем микролегирования добавками бериллия.

Окислению подвергались сплавы, с постоянным содержанием (2,5 мас.%), стронция и разным содержанием (0,005; 0,05; и 0,5 мас.%) бериллия. Кинетические кривые изменения удельной массы образца в зависимости от

времени взаимодействия с кислородом газовой фазы и температуры окисления сплавов приведены на рисунке 3.12.

Кривые окисления при температуре 773К (рис. 3.12а) имеют параболический вид. Кривые окисления нелегированного сплава имеют несколько линейный характер. Линейная зависимость сохраняется в течение 10 минут, далее по мере образования плотной оксидной пленки, характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной пленки заканчивается к 20 минутам. Такую закономерность можно объяснить активностью второго компонента сплава и его концентрацией, в данном случае стронция. По-видимому, стронций окисляется активнее, чем алюминий, и оксид стронция в чистом виде имеет пористое строение. В дальнейшем в процессе пленкообразования основную роль играет оксид алюминия. Пленка оксида алюминия как обычно имеет хорошие защитные свойства. Здесь возможно образование оксидов сложного состава на основе оксида алюминия. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окисления данного сплава равняется 44 мг/см минимальная -42 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину 136,70 кДж/моль[126].

При температуре 823К (рис.3.12б) окисления сплавов протекает аналогично при температуре 773К. Однако, здесь наблюдается несколько увеличение удельной массы образцов не зависимо от химического состава.

Кривые окисления укладываются на прямые в координатах $[g/s^2]^2$ -t, что свидетельствуют о параболическом характере механизма окисления сплавов системы Al-Sr-Be (рис.3.13).

Окисления алюминиево-стронциевого сплава, легированного 0,005 мас.% бериллием, исследовано при температурах 773 и 823 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленки. Энергия активации изученной реакции окисления равняется 136,77 кДж/моль (табл.3.4). Константы

скорости окисления при данных температурах равны $8,8 \cdot 10^{-4}$ и $10,5 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с).

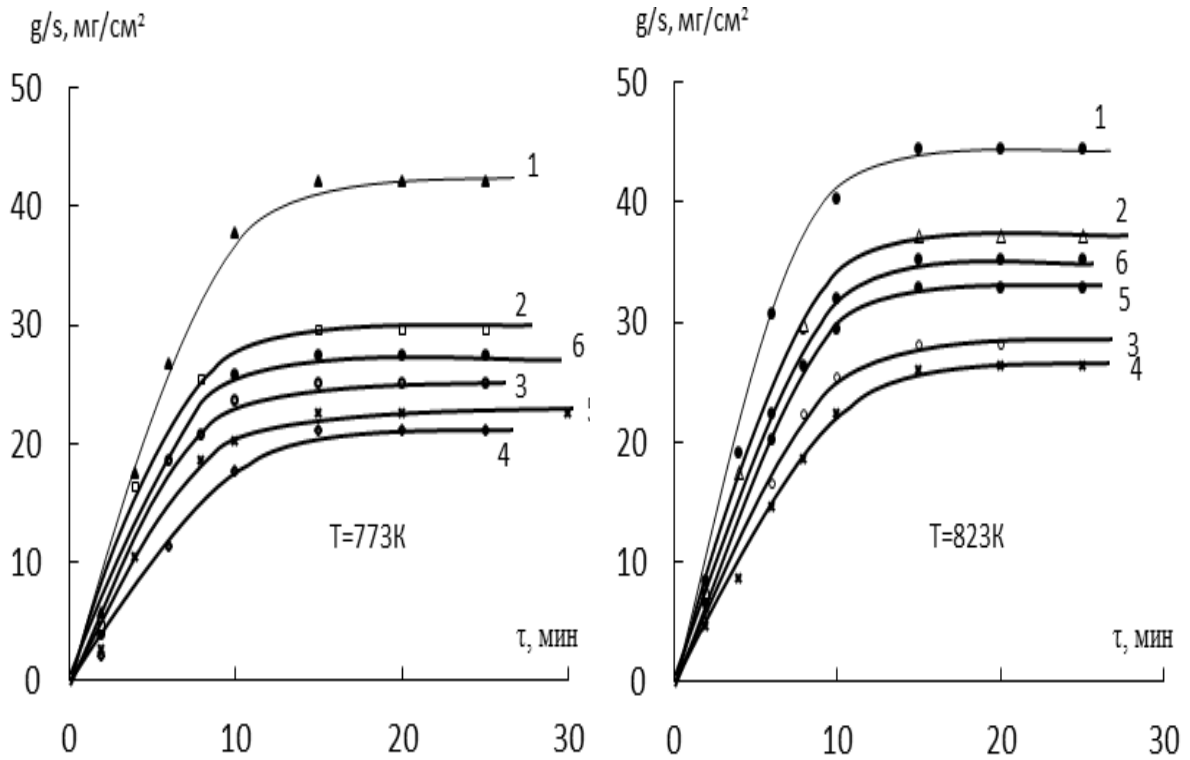


Рисунок 3.12. Кривые окисления сплава Al+2,5Sr, содержащего 1-1,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1 и 6-0,5мас.% Be.

Окисление сплавов системы алюминий-стронций, легированных 0,01 и 0,05 мас.% бериллием изучались, при температурах 773 и 823 К. Характер кинетических кривых показывает, что окисления протекает по параболическому закону. Константы скорости окисления сплавов при указанных температурах составляет $8,31 \cdot 10^{-4}$, $10,0 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) и $7,8 \cdot 10^{-4}$, $9,6 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), соответственно. Кажущаяся энергии активации процесса окисления сплавов изменяется от 191,44 до 305,80 кДж/моль (табл. 3.4). Увеличение содержания бериллия до 0,05мас.% приводит снижению, величины удельной массы (g/s) до 20 мг/см². Окисление твердого сплава системы алюминий-стронций, легированного 0,1 мас.% бериллием, как и следовало, ожидать, протекает с большими диффузионным затруднением. Привес сплава нарастает медленно, наибольшие его значения равное 37 мг/см², достигается при

температуре 823К, а наименьшее $-22,5 \text{ мг/см}^2$ при 773 К. Энергия активации данной реакции составляет 282,9 кДж/моль.

С увеличением концентрации бериллия до 0,05мас.% наблюдается снижение константа скорости окисления. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к росту удельной массы образцов. Образовавшаяся при окислении сплава оксидная пленка проявляет защитные свойства на ранних стадиях процесса окисления.

Значение истинной скорости окисления сплава, легированного 0,5мас.% бериллием изменяется от $8,50 \cdot 10^{-4}$ до $10,4 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, а кажущаяся энергия активации окисления составляет 185,3 кДж/моль. При температуре 823К (рис. 3.12б, табл. 3.4) окисления сплавов протекают активнее, чем при температуре 773К, о чем свидетельствует приращение удельной массы образца за одно и то же время.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов указанной системы, которые приведены в таблице 3.4 подтверждает предварительные предположения. Минимальной скоростью и максимальной энергии активации обладают сплав легированного 0,05 мас. % бериллием. Динамика изменения окисляемости сплава алюминия с стронцием при различных добавках бериллия можно наблюдать, на изохронны окисления сплавов, приведенные на рисунке 3.14 при 10 и 20 минутах и температурах 773 и 823К. Оно характеризуется снижением скорости окисления сплавов при содержании бериллия до 0,05мас.% и незначительным ростом при дальнейшем её увеличении. Это сопровождается соответственно повышением значений кажущейся энергии активации вначале и снижением в дальнейшем.

Рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии исследованы образующиеся при окисления сплавов продукты, результаты которые приведены на рисунке 3.15 и в таблице 3.5. Обнаружены полосы относящиеся как к простым оксидам ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 425, 455, 460, 610, 680, 640, 685, 790 см^{-1}) так и к оксидам сложного состава ($3\text{SrOAl}_2\text{O}_3$ - 450, 515, 677, 690, 788, 877 см^{-1} , $\text{SrO Al}_2\text{O}_3$ - 463, 805, 785, 646, 614, 400 см^{-1}) [126].

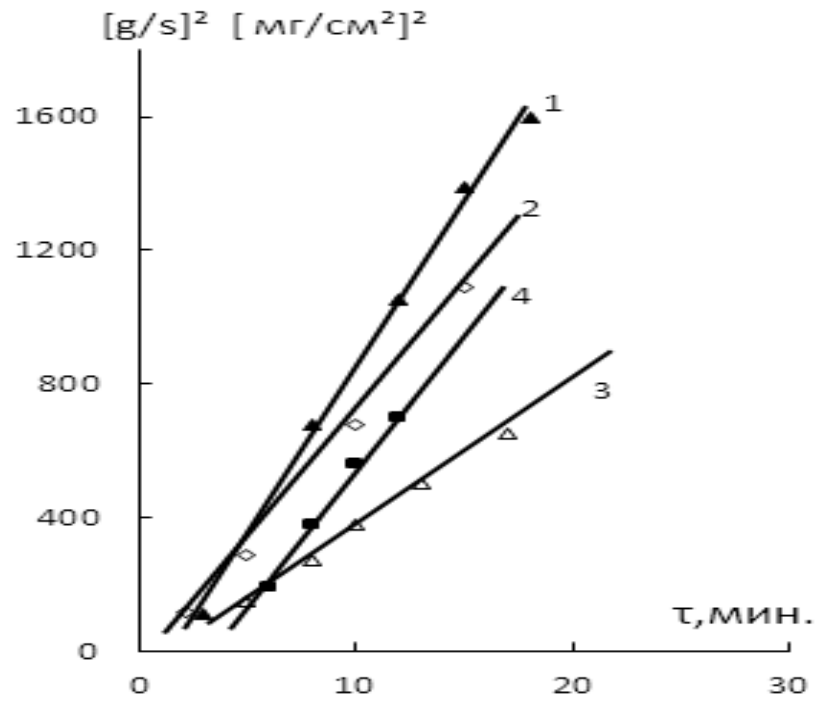


Рисунок 3.13. Квадратичные кривые окисления сплава Al+2,5Sr, содержащего 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; мас.% Be.

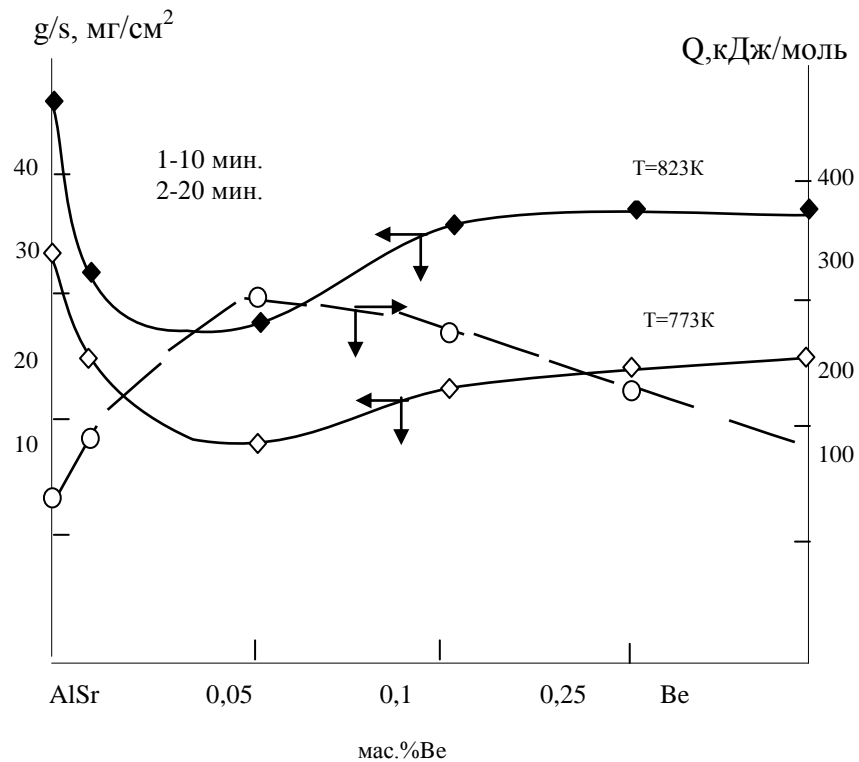


Рисунок 3.14. Изохроны окисления сплавов системы Al-Be-Sr.

Параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be-Sr

Состав сплавов, мас. %			Температура окисление, К	Истинная скорость окисления, $(\text{К} \cdot 10^{-4})$ $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Кажущаяся энер- гия активации, $\text{кДж}/\text{моль}$
Al	Be	Sr			
97,5	—	2,5	773	9,1	136,70
			823	10,8	
97,495	0,005	2,5	773	8,8	136,77
			823	10,5	
97,49	0.01	2,5	773	8,3	191,44
			823	10,0	
97,45	0.05	2,5	773	7,8	305,80
			823	9,6	
97,40	0.1	2,5	773	8,0	282,90
			823	10,1	
97,00	0,5	2,5	773	8,5	185,30
			823	10,4	

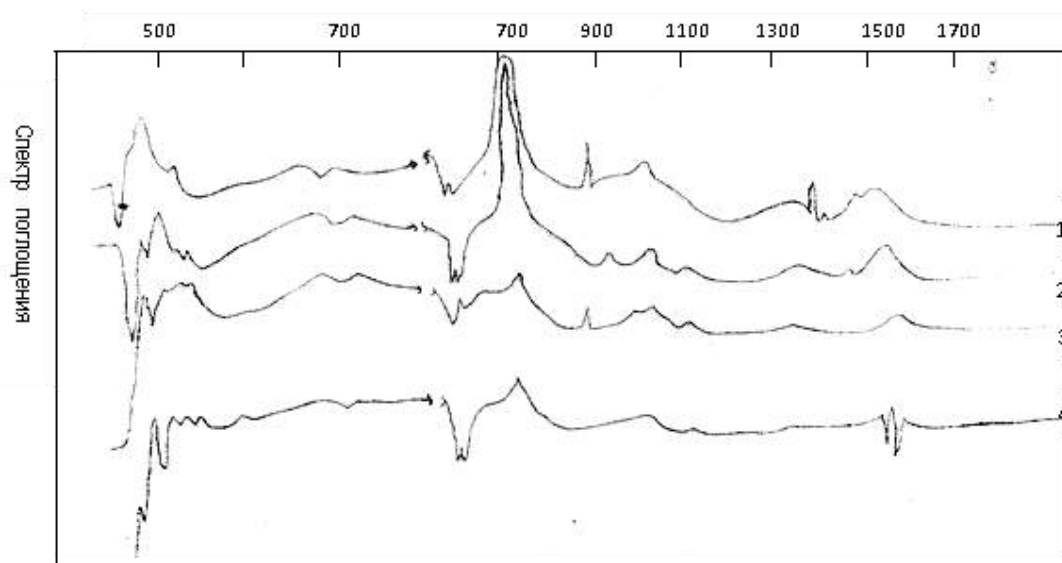


Рисунок 3.15. ИК –спектры оксидов, сплавов системы Al-Sr-Be

1-Al+0,05Be+2,5Sr, 2-Al+0,1Be+2,5Sr, 3-Al+1,0Be+0,01Sr, 4- Al+1,0Be+0,05Sr.

Фазовый состав продуктов окисления твердых сплавов системы Al-Be-Sr по данным ИКС и РФА

Состав сплавов, мас. %			Частота, см	Фазовый состав
Al	Be	Sr		
97,495	0,005	2,5	425, 460, 680, 640, 685, 790 877, 788, 690, 498, 450 465,805,785,646,614	γ - Al ₂ O ₃ 3SrO·Al ₂ O ₃ SrO·Al ₂ O ₃
97,4	0,1	2,5	425,455,680,645,790 677,788,775,450 785,646,614,465-400	γ - Al ₂ O ₃ 3SrO·Al ₂ O ₃ SrO·Al ₂ O ₃
98,99	1	0,01	425,460, 640, 677, 788, 809, 450 805, 785,646,614, 463	γ - Al ₂ O ₃ 3SrO·Al ₂ O ₃ SrO·Al ₂ O ₃
98,95	1	0,05	425,460, 640,610 400, 450, 788, 690, 515,478 805,785,646,614, 465,400	γ - Al ₂ O ₃ 3SrO·Al ₂ O ₃ SrO·Al ₂ O ₃

3.2.3. Система Al-Ba-Be

Алюминиево-бариевый (2,5мас.%) сплав, легированный бериллием также подвергалась окислению в жидком и твердом состояниях на воздухе. Результаты исследования окисления жидких сплавов в виде кинетических и энергетических параметров процесса окисления при температурах 723, 793 и 1023К приведены в таблицах 3.6-3.7 и на рисунках 3.16-3.18.

Приведенные на рисунке 2.17 кинетические кривые окисления жидких алюминиево-бариевых сплавов, легированных бериллием, показывает, что процесс окисления подчиняется параболическому закону. С ростом температуры и увеличением концентрации бериллия до 0,1 мас. % скорость окисления сплавов растет незначительно. Такая закономерность, по-видимому, объясняется концентрацией и активностью бария. Легирование

бериллием в пределах исследованных составов не оказывает сильное влияние на окисляемость алюминиево-бариевого сплава. Максимальное увеличение веса при температуре 1073К составляет 24 мг/см, минимальное 17 мг/см (рис. 3.16 и 3.17). Увеличение скорости окисления от $2,5 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) для нелегированного сплава до $5,0 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) для сплава легированного 0,1 мас.% бериллием сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации от 79,86 до 51,3 кДж/моль (табл. 3.6) [127].

Зависимость скорости окисления от состава при различных временах выдержки представлены в виде изохронны для сплавов системы Al-Ba-Be (рис. 3.18). Для обоих разрезов характерным являются то, что минимуму значений энергии активации соответствует максимум скорости окисления.

Таблица 3.6

Параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-Be-Ba

Состав сплавов, мас.% (ост. Al)		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления. К · 10 ⁻⁴ , кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия ак- тивации, кДж/моль
Be	Ba			
--	2,5	1023	2,5	79,86
		1073	3,3	
0,005	2,5	1023	2,7	76,57
		1073	4,2	
0,01	2,5	1023	3,0	71,79
		1073	4,5	
0,05	2,5	1023	3,2	54,69
		1073	4,8	
0,1	2,5	1023	3,5	51,30
		1073	5,0	
0,5	2,5	1023	3,3	63,81
		1073	4,3	

Добавки бериллия в пределах 0,5мас.% незначительно уменьшают окисляемость основного сплава, а увеличение концентрации бария выше 0,1 мас.% приводит к приращению веса основного сплава.

Окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий-барий проводили в атмосфере воздуха при температурах 723 и 793К. Состав сплавов и результаты исследования представлена в таблице 3.7.

Кривые характеризуется интенсивной начальной скоростью окисления с последующим замедлением процесса. С повышением температуры наблюдается значительное приращение веса, что указывает на увеличение скорости окисления. С ростом концентрации бериллия наблюдается незначительное увеличение скорости окисления, хотя теоретически добавки бериллия должны уменьшить окисляемость основного металла.

Таблица 3.7

Параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be-Ba

состав сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Ba			
97,5	-	2,5	723	5,0	195,21
			793	6,8	
97,495	0,005	2,5	723	5,1	183,62
			793	7,1	
97,49	0,01	2,5	723	5,4	174,70
			793	7,3	
97,45	0,05	2,5	723	5,6	154,89
			793	7,7	
97,4	0,1	2,5	723	7,0	119,63
			793	8,4	
97,0	0,5	2,5	723	8,3	98,5
			793	9,2	

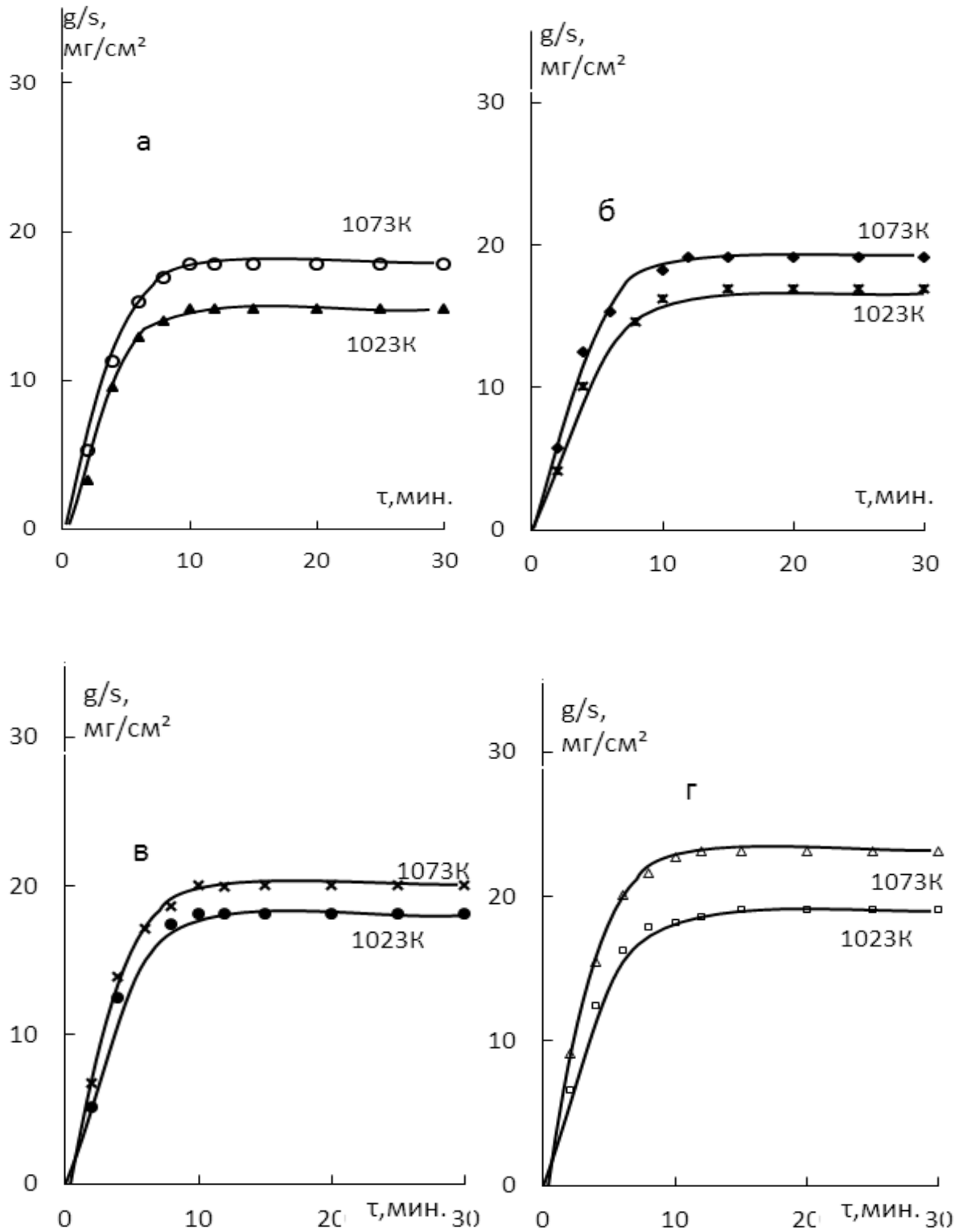


Рисунок 3.16. Кривые окисления жидкого сплава Al+2,5Ba, содержащего а-0,0; б-0,005; в-0,01; г-0,05 мас.% Be.

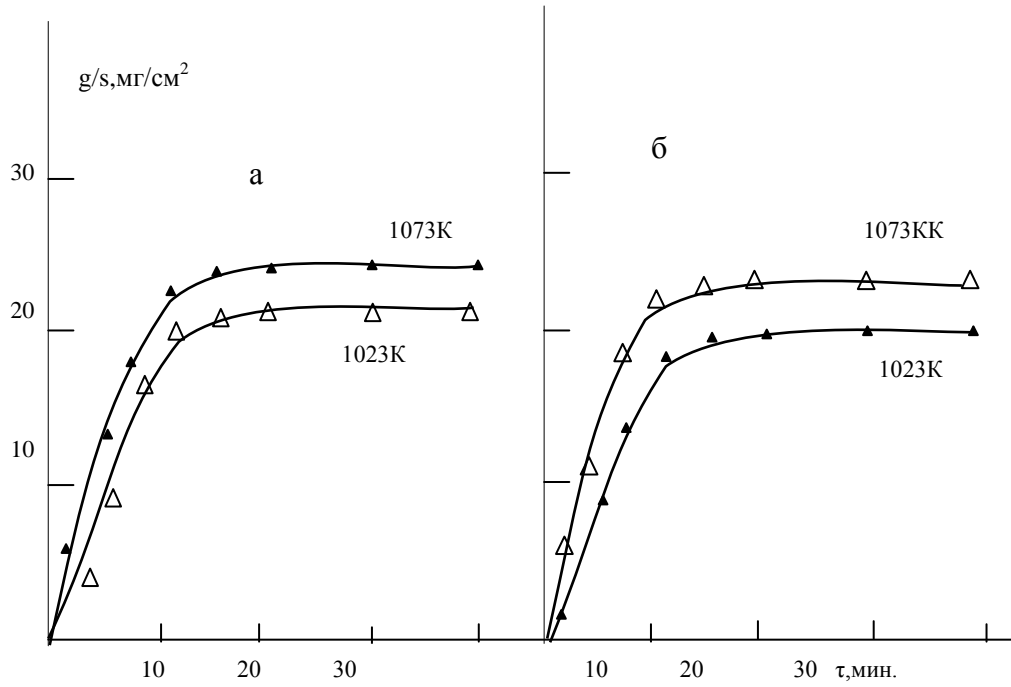


Рисунок 3.17. Кривые окисления жидкого сплава Al+2,5Ba, содержащего а-0,1; б-0,5 мас.% Be.

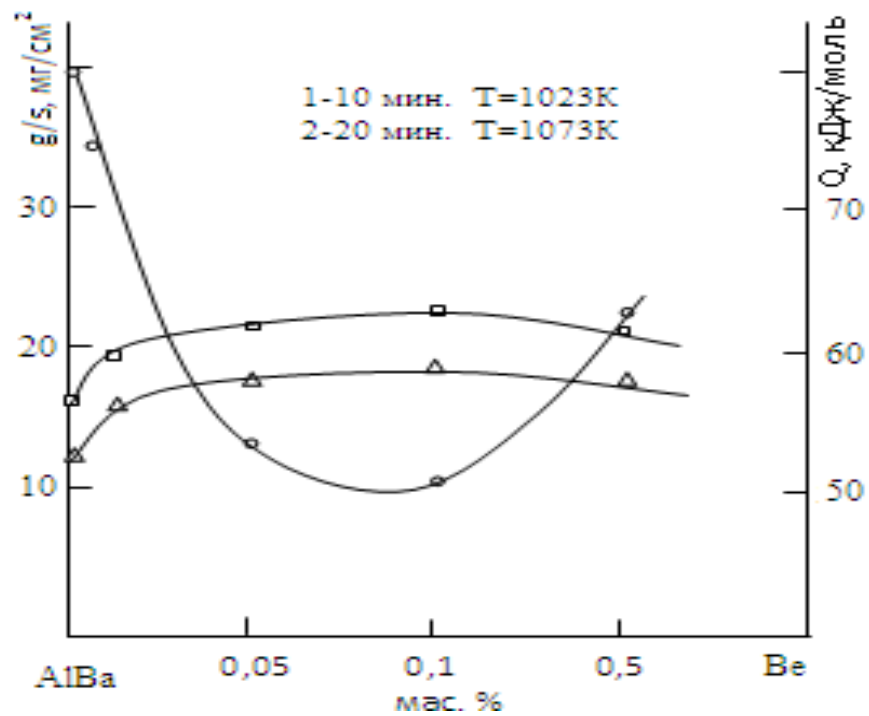


Рисунок 3.18. Изохронны окисления жидких сплавов системы Al-Be-Ba.

На скорость окисления влияет множество факторов, в том числе активность и концентрация легирующих добавок. В данном случае, по-видимому, основную роль в процессе окисления играет барий. Отношение MeO/Me у бария меньше единицы, что указывает на пористость оксидной пленки. Другая причина увеличения скорости окисления, по-видимому, связана с образованием аморфных фаз, обеспечивающих доступ кислорода к поверхности металла. Увеличение скорости окисления от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $8,3 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) сопровождается уменьшением энергии активации от 195,21 до 98,5 кДж/моль (табл.3.7) [127].

3.3. Влияния некоторых РЗМ на окисление сплавов системы Al-Mg

3.3.1. Окисление сплавов систем Al-Mg-Sc (Y)

Повышенный интерес исследователей и производителей к алюминиево-магниевым сплавам, связан с их широким использованием в промышленности. Имея высокую коррозионную стойкость и удовлетворительные механические свойства, сплавы системы алюминий-магний остаются перспективным материалом при разработке композиций более сложного состава. Однако разработка высокопрочных алюминиевых сплавов неразрывно связана с проблемой их окисления. Недостаточное количество сведений об окисляемости многокомпонентных сплавов не позволяют выявить закономерности в их изменениях.

Скандий известно как наиболее в химическом отношении стойкий элемент в ряде редкоземельных элементов. С этим связано выбор скандия как легирующего элемента.

Для исследования влияния скандия на кинетику окисления твердых сплавов алюминия, содержащих 0,2 4,0 и 6,0 мас.% магния, были синтезированы серии сплавов с содержанием скандия 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас.% [103,104,128].

Результаты исследования представлены в таблицах 3.8-3.10 и на рисунках 3.19-3.21

В качестве примера на рисунке 3.19а представлены кинетические кривые окисления сплава Al + 0,2Mg, легированного 0,01мас.% скандием. Они характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде процесса окисления с последующим замедлением. Окисление заканчивается примерно к 30-35 минутам, так как после этого не наблюдается изменения веса образца вплоть до 60 минут. Сплав, содержащий 0,01 мас.% скандия, характеризуется пониженной окисляемостью по сравнению с исходным сплавом. Уменьшение скорости окисления сопровождается увеличением кажущейся энергии активации. Если значение энергии активации исходного сплава составляет 74,5 кДж/моль, то значение этого параметра для сплава, легированного 0,01 мас.% скандием равняется 83,2 кДж/моль. Это свидетельство того, что для протекания процесса окисления легированного состава необходимо затратить больше энергии.

Такая закономерность влияния скандия на окисляемость сплава Al+0,2Mg наблюдается при всех исследованных составах. Сплав Al+0,2Mg, содержащий 0,5 мас.% скандия, имеет наименьшую скорость окисления по сравнению с исходным сплавом. Следовательно, допустимо легирование сплава Al+0,2Mg в пределах от 0,01-до 0,5 мас.% скандием.

Окисление сплава Al+0,2Mg, легированного 0,1 мас.% скандием изучали при 773, 823 и 873 К. Из приведенных на рисунке 3.19б кинетических кривых окисления для данного сплава видно, что максимальная величина $\Delta g/s$ при окисления равняется 11,9 мг/см², минимальная 9,2 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости скорости окисления от обратной температуры, составляет 118,9 кДж/моль (табл.3.8).

При исследованных температурах и составов скандий уменьшает скорость окисления алюминиево-магниевого сплава, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации.

Изучалась окисление сплава АМг4 легированного скандием. Кривые окисления сплава АМг4 построенные при температурах 673,773 и 873К характеризуются линейной скоростью окисления в начале процесса (рис. 3.20), затем по мере роста толщины оксидной пленки переходят в параболическую. Истинная скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $5,2 \cdot 10^{-3}$ до $6,3 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет величину 102,3 кДж/моль. При добавке скандия в количестве до 0,01 мас. % наблюдается незначительное снижение скорости окисления исходного сплава (табл. 3.9).

Таблица 3.8

Параметры процесса окисления твердого сплава Al + 0,2Mg, легированного Sc

Содержание Sc в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁻⁴ , кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
-	773	4,22	74,5
	823	5,31	
	873	6,48	
0,01	773	4,03	83,2
	823	4,97	
	873	6,31	
0,05	773	3,79	102,3
	823	4,71	
	873	6,12	
0,1	773	3,43	118,9
	823	4,47	
	873	5,82	
0,5	773	3,19	131,4
	823	4,21	
	873	5,63	

Идентификация дифрактограм показал, что основными продуктами окисления являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO и оксиды сложного состава. Таким образом, установлено положительное влияние скандия на окисляемость сплава АМг4 (рис. 3.21).

Исследовано влияние скандия на окисляемость сплава АМг6 [105]. Количество введенного скандия аналогично предыдущим.

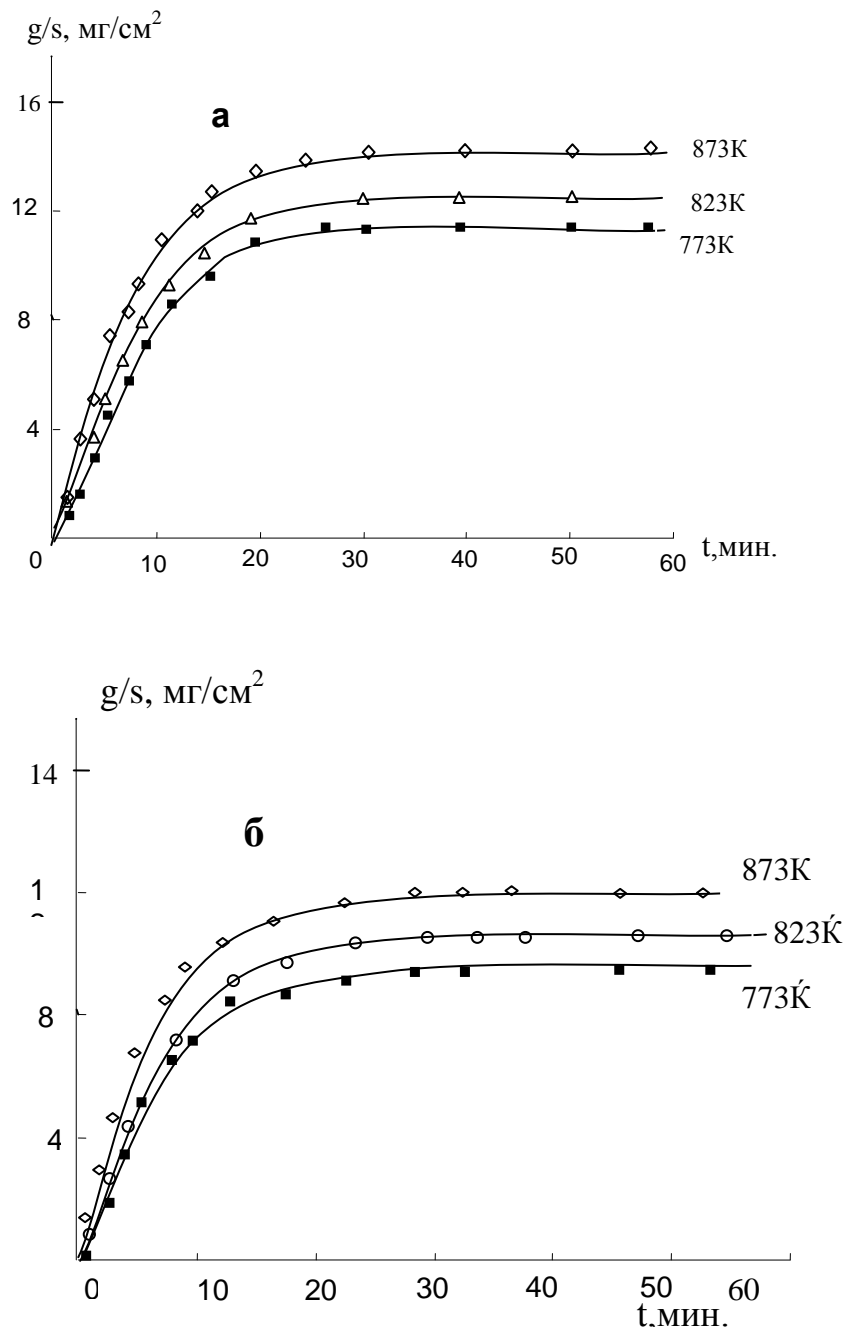


Рисунок 3.19. Кривые окисления сплава $\text{Al}+0,2\text{Mg}$, легированного 0,01(а) и 0,1(б) мас.% Sc.

Добавки скандия в пределах до 0,5 мас.% снижают окисляемость основного сплава. Такое же влияние скандий оказывает и на окисляемость чистого алюминия [129].

Дальнейшее повышение концентрации скандия нецелесообразно, так как уже при концентрации 0,5 мас.% скандия наблюдается рост скорости окисления по сравнению с предыдущими композициями.

Таблица 3.9

Параметры процесса окисления твердого сплава АМг4, легированного Sc

Содержание Mg в сплаве АМг4, мас. %.	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ $кг/(м^2 \cdot с)$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	673	5,2	102,3
	773	5,9	
	873	6,3	
0,01	673	5,1	129,5
	773	5,6	
	873	6,0	
0,05	673	4,6	142,2
	773	5,2	
	873	5,7	
0,1	673	4,3	153,5
	773	4,9	
	873	5,2	
0,5	673	4,55	128,7
	773	5,05	
	873	5,5	

Если при легировании сплава 0,05 мас.% скандием скорость окисления снижается до $3,8 \cdot 10^{-4}$ $кг/(м^2 \cdot с)$ при температуре 773К, то при этой же

температуре и добавке 0,5 мас.% скандия скорость окисления повышается почти до уровня исходного сплава (табл. 3.10). Эту закономерность можно отслеживать и по изменению величины кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления.

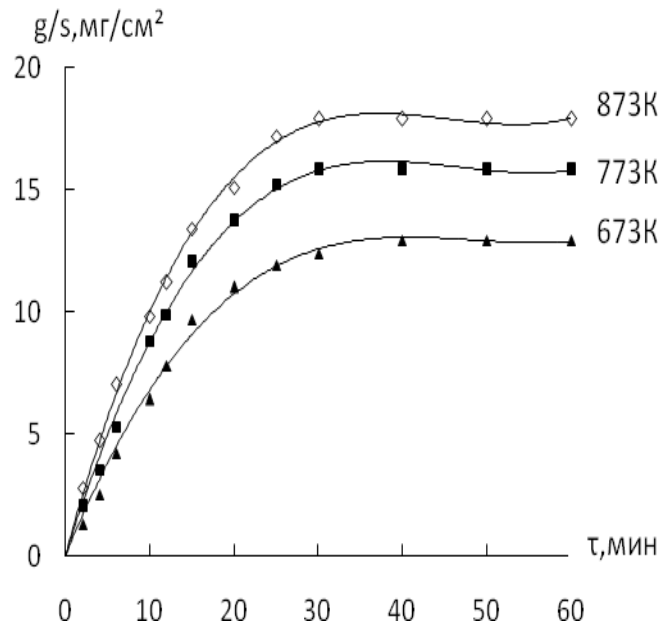


Рисунок 3.20. Кривые окисления сплава АМг4, содержащего 0,05мас.% Sc.

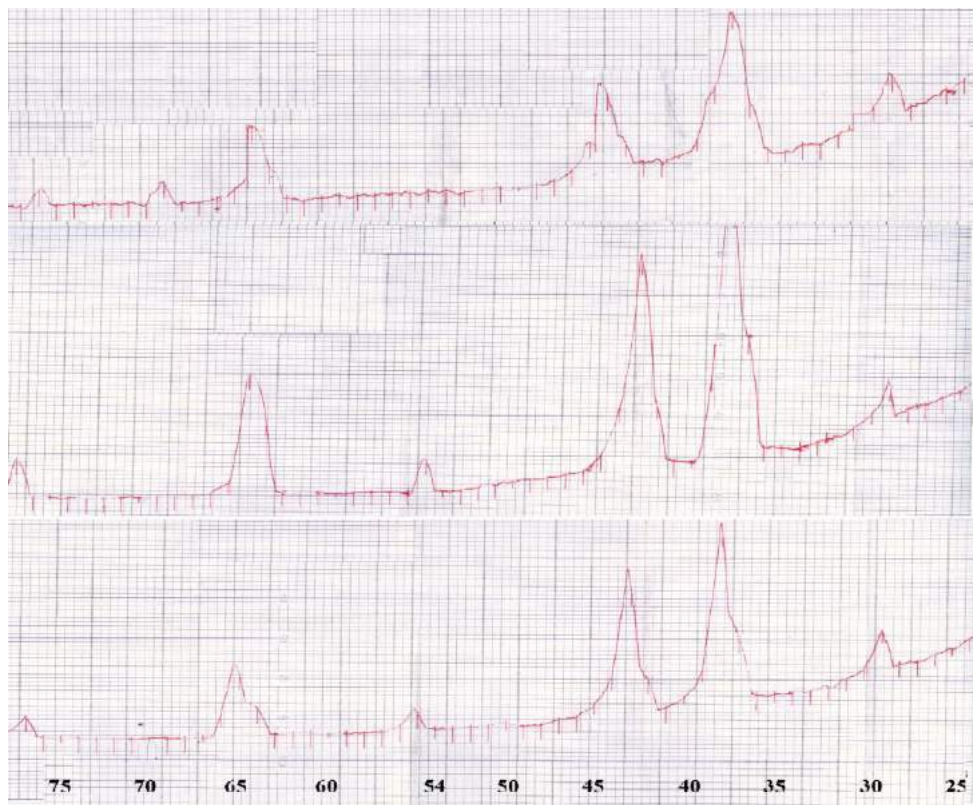


Рисунок 3.21. Дифрактограммы продуктов окисления сплава АМг4, содержащего скандия, мас. %: 1-0,0; 2-0,05; 3-0,5 [105].

Таблица 3.10

Параметры окисления твердого сплава АМг6, легированного Sc

Содержание Sc в сплаве АМг6, мас.%.	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг/(м^2 \cdot с)$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773	6,1	68,56
	873	8,9	
0,01	773	4,4	81,1
	873	7,8	
0,05	773	3,8	95,9
	873	7,1	
0,1	773	2,9	114,2
	873	6,3	
0,5	773	5,4	107,5
	873	6,7	

Таким образом, оптимальной концентрацией скандия при легировании сплава АМг6 является 0,05-0,1 мас.%.

При сравнении результатов исследования всех составов сплавов можно наблюдать, что скорость окисления растет с повышением концентрации магния. Сплавы, содержащие 6,0 мас.% магния, характеризуются более высокими значениями скорости окисления. С учетом этого и литературных данных можно предположить, что увеличение концентрации магния

приводит к росту скорости окисления алюминия вследствие высокого сродства магния к кислороду.

Далее было изучено влияния РЗМ только на окисляемость алюминиевого сплава содержащего 0,2 мас.% магния.

Иттрий - химически активный металл, сильно окисляется при нагревание на воздухе. Однако может немного повысить сопротивляемость окислению многих сталей и сплавов. Иттрий используется как легирующая и модифицирующая добавка к сплавам на основе многих металлов. Повышает жаропрочность магниевых и алюминиевых сплавов.

Результаты исследования кинетики окисления сплава Al+0,2Mg легированного иттрием представлены на рисунке 3.22 и в таблице 3.11.

Исследованием процесса окисления сплава Al+0,2Mg, легированного от 0,01 до 0,5 мас.% иттрием при температурах 773 К, 823 К и 873 К в атмосфере воздуха установлено, что введение иттрия уже в количестве 0,01 мас.% оказывает положительное воздействие на окисляемость исходного сплава (табл.3.11). Дальнейшее увеличение концентрации иттрия до 0,5 мас.% также плавно снижает окисление алюминиево-магниевого сплава. При легировании сплава 0,01-0,05 мас.% иттрием значение скорости окисления снижается незначительно. Заметное влияние иттрий оказывает при концентрациях 0,1 и 0,5 мас.% (табл. 3.11). Если значение скорости окисления сплава, содержащего 0,05 мас.% иттрия, при температуре 773 К равняется $3,61 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), то при этой же температуре значения скорости окисления сплава, легированного 0,5 мас.% иттрием, снижается и составляет $2,84 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) (табл. 3.11). Зависимость изменения скорости окисления сплава от содержания легирующего компонента можно проследить по кривой изменения удельного веса во времени (рис. 3.22). Как видно из кинетических кривых, в начальном периоде наблюдается ускоренное протекание процесса окисления с замедлением к 15-20 минуте, вследствие образования оксидного слоя, препятствующего доступу кислорода к поверхности реагирования.

Таблица 3.11

Параметры процесса окисления твердого сплава Al + 0,2 Mg, легированного Y

Содержание Y в сплаве Al + 0,2Mg, мас.%.	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773	4,22	74,5
	823	5,31	
	873	6,48	
0,01	773	3,94	89,61
	823	4,83	
	873	5,91	
0,05	773	3,61	102,78
	823	4,23	
	873	5,46	
0,1	773	3,23	113,52
	823	3,79	
	873	5,02	
0,5	773	2,84	129,20
	823	3,29	
	873	4,86	

Главным условием торможения процесса окисления являются физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Во-первых, если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма металла или сплава, то следует ожидать получения не защищаемой и пористой оксидной пленки. В этом случае кислород может проникать вглубь, и окисление происходит на канале пор, ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней

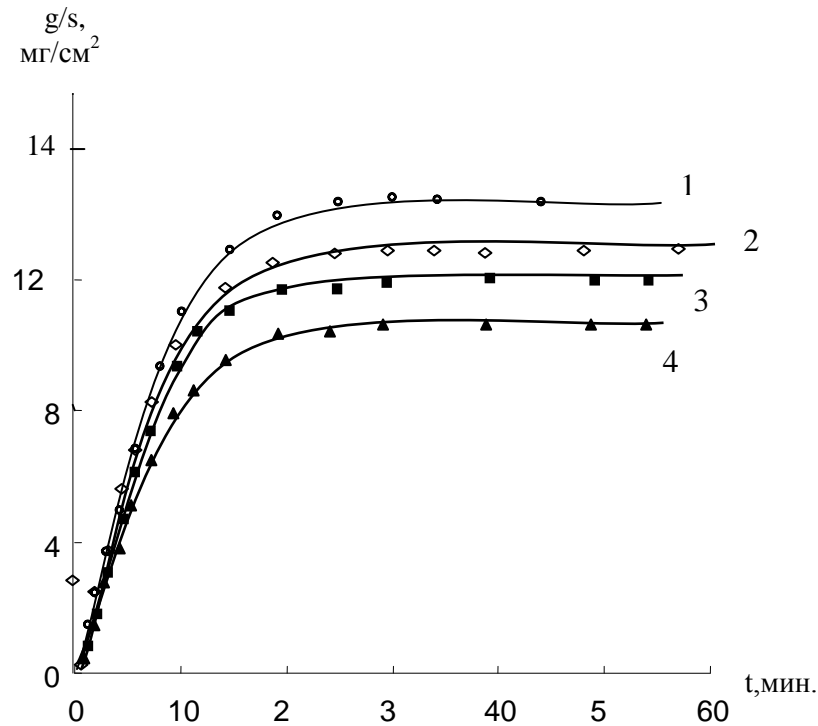


Рисунок 3.22. Кривые окисления сплава $\text{Al} + 0,2\text{Mg}$, содержащего Y , мас. %: 1-0,01; 2-0,05; 3- 0.1; 4-0,5 при $T = 873 \text{ K}$.

поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону. Легирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняет диффузию этого металла, тем самым замедляет общий процесс окисления.

При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении исследованных составов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к ее поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решетки или по границам зерен.

3.3.2. Окисление сплавов систем Al-Mg-La (Pr, Nd)

Исследование проведено при высоких температурах в атмосфере воздуха. Лантан в сплав введен в виде лигатуры из расчёта содержания в сплаве 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас. %.

Результаты исследования представлены на рисунке 3.23, 3.24 и в таблице 3.12.

Кривые окисления сплавов представлены на рисунке 3.23. Кинетические кривые характеризуются интенсивным ростом скорости окисления в начальных стадиях. Далее по мере проявления защитной способности образовавшихся оксидов скорость окисления замедляется.

Как видно из кинетических кривых окисления сплава, содержащего 0,01 мас. % лантана (рис. 3.23а), приращение удельного веса больше, чем у сплава, легированного 0,5 мас. % лантаном.

Соответственно сплав, содержащий 0,01 мас. % лантана, имеет низкое по сравнению с исходным и высокое по сравнению со сплавом, содержащим 0,5 мас. % лантана значение скорости окисления.

На рисунке 3.23б приведены кинетические кривые окисления сплава Al+0,2Mg, легированного 0,5 мас. % лантаном, которые имеют более растянутый характер.

Окисление прекращается к 20-25 минутам. Максимальный привес составляет $9,1 \text{ мг/см}^2$ при температуре 873К, а минимальный привес равняется 8,5 при температуре 773К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Al+0,2Mg, легированного лантаном, приведены в таблице 3.12.

Лантан, как и предыдущие редкоземельные элементы, снижает окисляемость исходного сплава во всем диапазоне концентрации. Значение скорости окисления уменьшается от $6,48 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$ для исходного сплава до $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, для сплава, легированного 0,1 мас. % лантаном, а значение кажущейся энергии активации увеличивается от 74,5 кДж/моль, для нелегированного сплава до 136,78 кДж/моль.

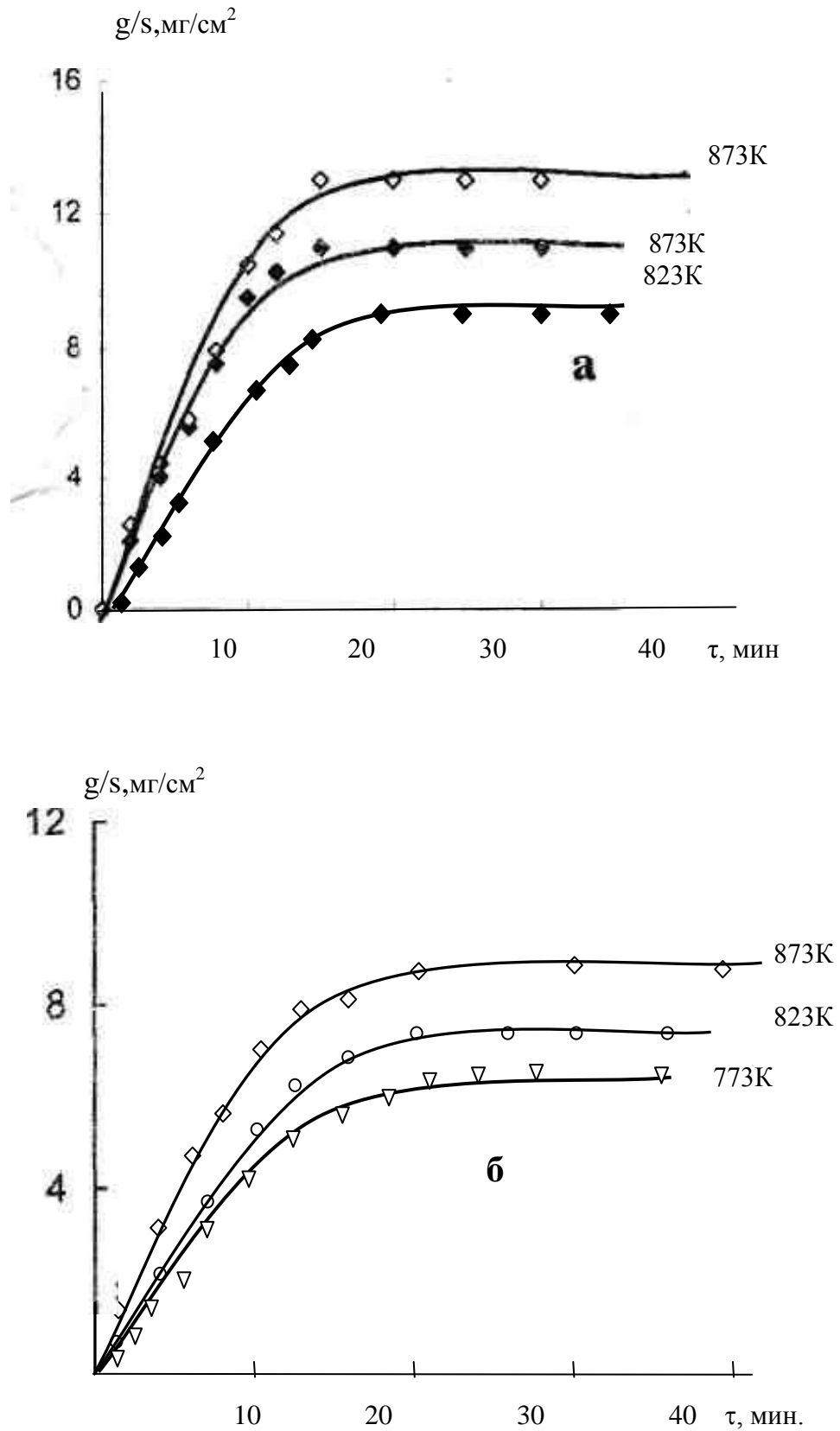


Рисунок 3.23. Кривые окисления сплава Al+0,2Mg, легированного 0,01(а) и 0,5 мас.%(б) La.

Таблица 3.12

Параметры процесса окисления твердого сплава Al + 0,2 Mg, легированного La [130]

Содержание La в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия ак- тивации, кДж/моль
0.0	773	4,22	74,5
	823	5,31	
	873	6,48	
0,01	773	3,79	89,34
	823	4,8	
	873	6,1	
0,05	773	3,2	103,96
	823	4,2	
	873	5,3	
0,1	773	1,9	136,78
	823	3,3	
	873	4,7	
0,5	773	2,9	112,61
	823	3,5	
	873	5,2	

Как видно из данных таблицы 3.12, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Зависимость скорости окисления сплавов от концентрации легирующего компонента выглядит иначе.

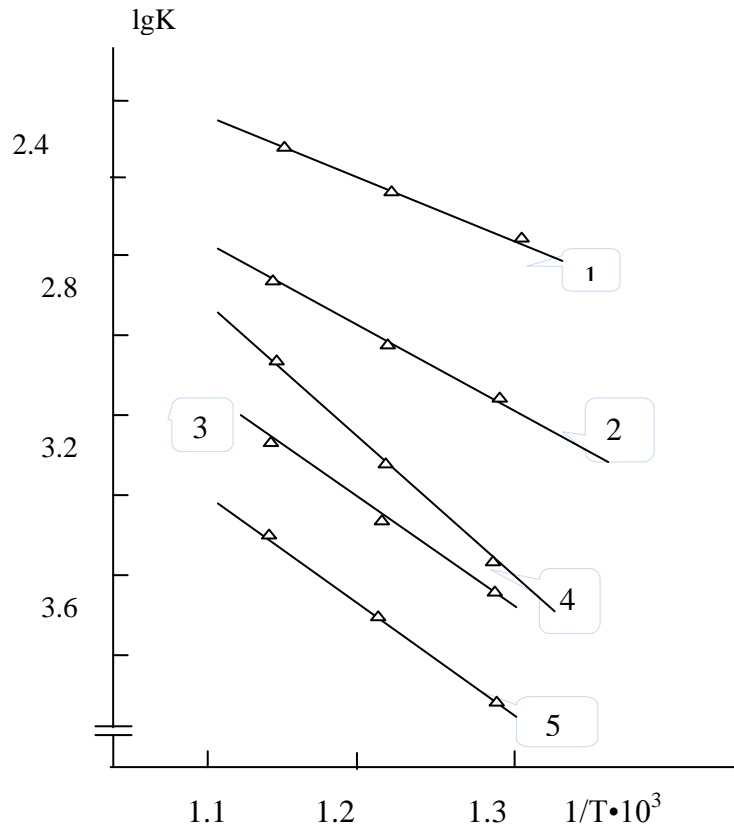


Рисунок 3.24. Зависимость $\lg K-1/T$ для сплава $Al+0,2Mg$, легированного La , мас. %: 1- 0,0; 2- 0,01; 3-0,05; 4-0,1; 5-0,5.

Минимальное значение скорости окисления относится к сплаву, содержащему 0,1 мас. % лантана.

Приведенная на рисунке 3.24 зависимость $\lg K-1/T$ показывает, что сплав, содержащий 0,1 мас. % лантана, имеет наибольшее значение кажущейся энергии активации – 136,78 кДж/моль, соответственно минимальное значение скорости окисления $1,9 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Остальным сплавам характерно повышенное значение скорости окисления по сравнению с данным сплавом, хотя оно ниже, чем у исходного сплава.

Влияние празеодима на окисляемость сплава $Al+0,2Mg$

Окисление твердых сплавов системы $Al-Mg-Pr$ исследовано при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Концентрация празеодима регулировалась от 0,01 до 0,5 мас. %. В качестве примера на рисунке 3.25 приведены кривые окисления сплава $Al+0,2Mg$, содержащего празеодима.

Все сплавы в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха.

Сплавам, содержащих 0,1 и 0,5 мас.% празеодима, свойственно более растянутый характер, чем сплавам, содержащим меньшее количество празеодима. Сплав Al+0,2Mg, содержащий 0,5 мас.% празеодима имеет высокую сопротивляемость окислению. Процесс взаимодействия сплавов с кислородом заканчивается приблизительно к 20-30 минутам.

Таблица 3.13

Параметры процесса окисления твердого сплава Al+0,2Mg, легированного 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	773	4,22	74,5
	823	5,31	
	873	6,4	
0,01	773	3,97	88,2
	823	5,2	
	873	6,29	
0,05	773	3,71	97,1
	823	4,68	
	873	6,14	
0,1	773	3,36	108,7
	823	4,12	
	873	5,85	
0,5	773	2,97	126,9
	823	3,91	
	873	5,59	

Всем кинетическим кривым характерны параболический вид. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Al+0,2Mg, легированного празеодимом, представлены в таблице 3.13.

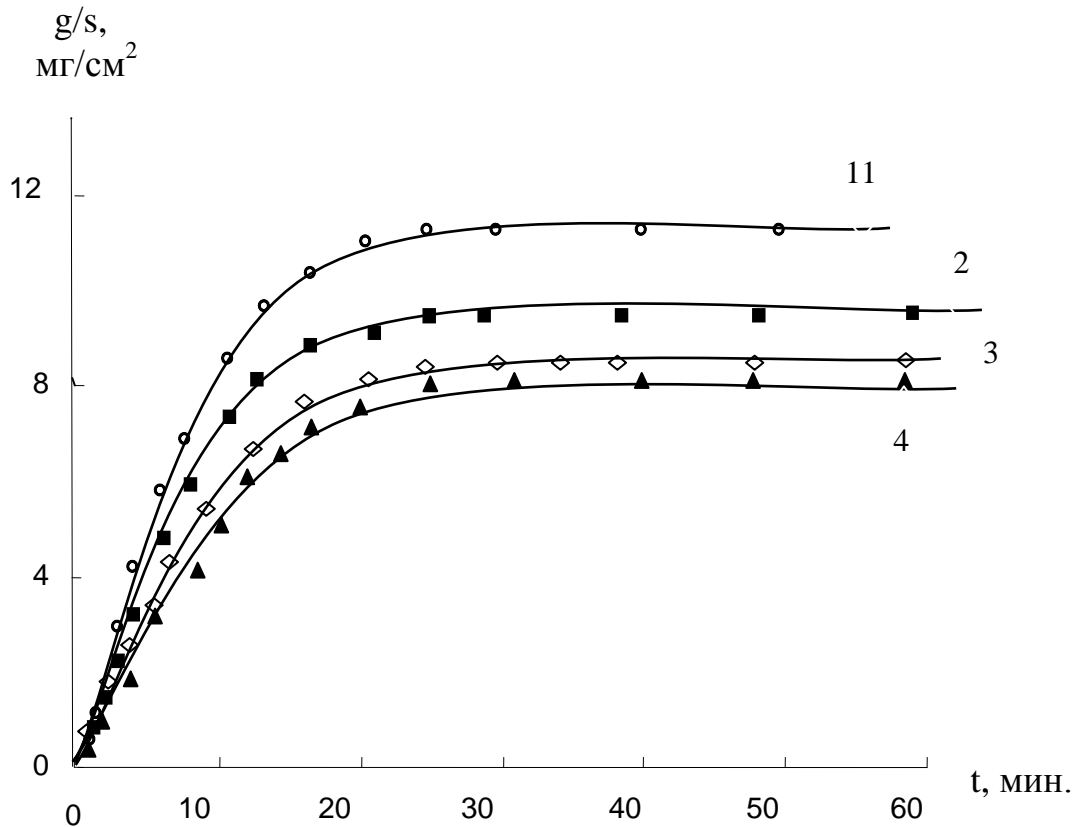


Рисунок 3.25. Кривые окисления сплава Al + 0,2Mg, содержащего Pr, мас. %: 1-0,01; 2-0,05; 3- 0,1 и 4-0,5 при $T=773\text{K}$.

Как видно из таблицы, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Скорость окисления в зависимости состава легирующего элемента уменьшается. Наименьшей окисляемостью обладает сплав, легированный 0,1мас.% празеодимом. Если значение скорости окисления сплава, легированного 0,01мас.% празеодимом при температуре 873К составляет $6,29 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, то при этой же температуре скорость окисления сплава, легированного 0,5мас.%, равняется $5,59 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Влияние неодима на кинетику окисления сплава Al+0,2% Mg

Металлический неодим окисляется при комнатной температуре. При температуре превышающей 523К скорость окисления резко возрастает. При

окислении неодима на воздухе как при комнатной температуре, так и при нагревании до 673К образуется С-форма Nd_2O_3 .

Нами проведено исследование окисления твердого сплава $\text{Al}+0,2 \text{ Mg}$, содержащего 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас.% неодима. Исследование проведено в атмосфере воздуха при температурах 773, 823 и 873К.

Результаты исследования представлены на рисунке 3.26 и в таблице 3.14.

В качестве примера на рисунке 3.26 приведены кинетические кривые окисления твердого сплава $\text{Al}+0,2\text{Mg}$, легированного 0,01(а) и 0,5мас.%(б) неодимом. Как показывают кинетические кривые окисления, с ростом температуры скорость окисления увеличивается. Сплаву, содержащему 0,01мас.% неодима, свойственны более высокие значения удельного веса за единицу времени (рис.3.26а).

Алюминиево-магниевый сплав, легированный 0,1мас.% неодимом, тоже в начальной стадии окисляется интенсивно вследствие отсутствия оксидной пленки. Реакция протекает по всей поверхности реагирования. В дальнейшем процесс затормаживается, так как уменьшается площадь реагирования за счет образования пленки. В зависимости от свойства пленки реакция может полностью останавливаться или в случае растрескивание пленки, пористости, меньшего объёма и других дефектов оксидной пленки протекать дальше. Все же начальной скоростью она не будет обладать. В данном случае, по-видимому, образовавшаяся пленка достаточно плотная и исключает доступ кислорода. Этому свидетельствуют рассчитанные значения скорости окисления, которые приведены в таблице 3.14.

Как видно из таблицы 3.14, если значение скорости окисления сплава, содержащего 0,01мас.% неодима, при температуре 873 К равняется $6,19 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), то эта величина для сплава, легированного 0,5 мас.% неодимом, при этой же температуре уменьшается до $5,46 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации окисления для данных составов соответственно имеет величину 89,27 и 133,31 кДж/моль.

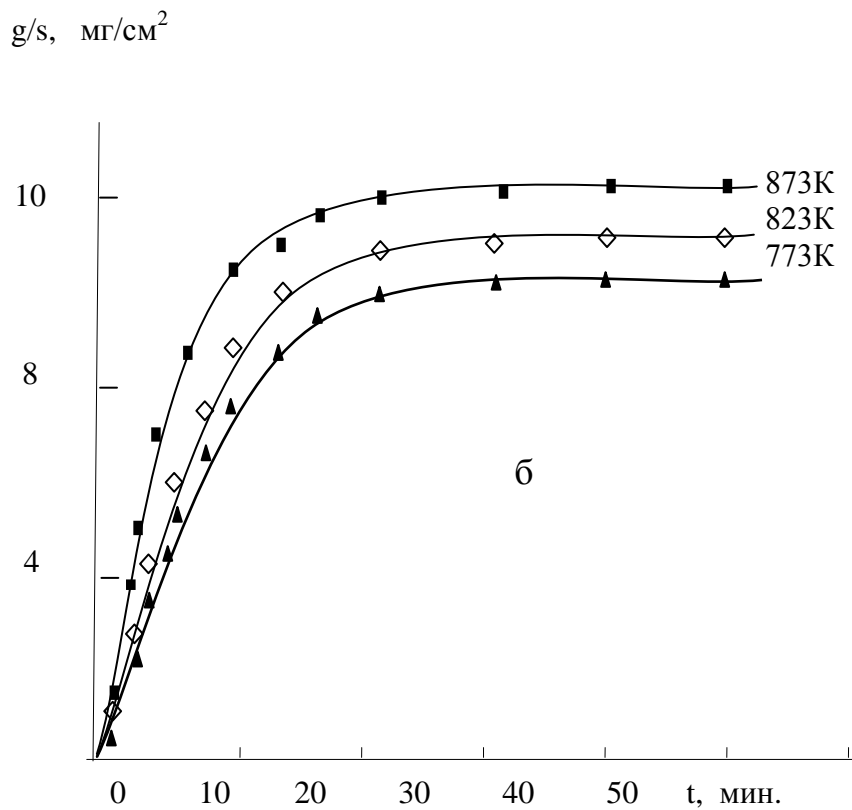
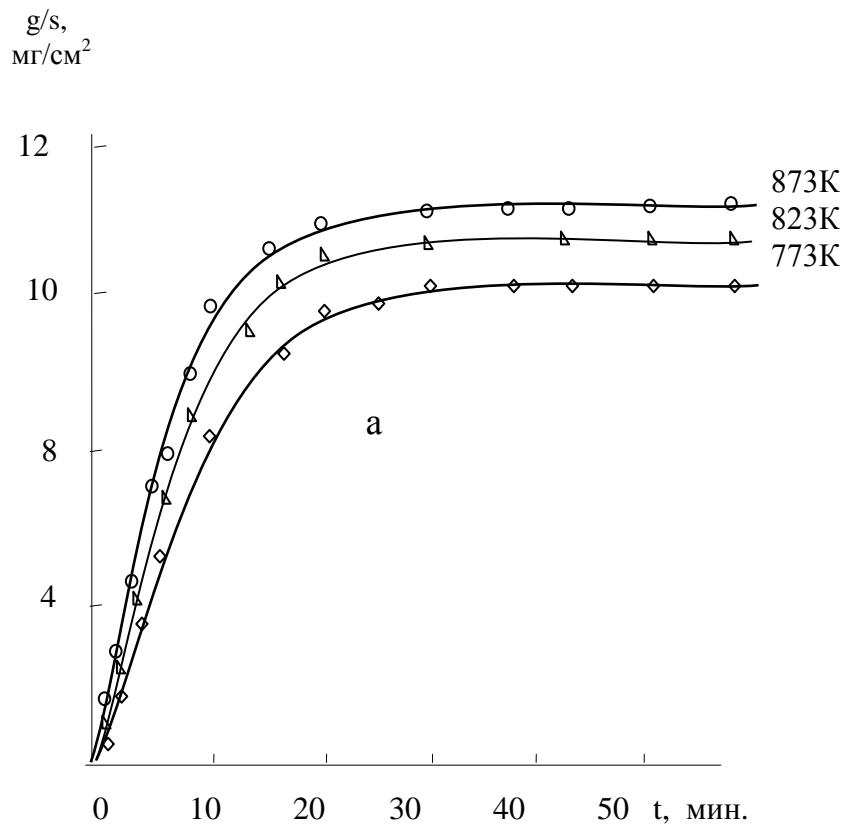


Рисунок 3.26. Кривые окисления твердого сплава Al+0,2Mg, легированного 0,01(а) и 0,1 мас.%(б) Nd.

Таблица 3.14

Параметры процесса окисления твердого сплава Al+0,2Mg, легированного Nd

Состав сплавов, мас.%, (ост. Al)		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К·10 ⁻⁴ , кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия ак- тивации, кДж/моль
Mg	Nd			
0,2	0,0	773	4,22	74,5
		823	5,31	
		873	6,48	
0,2	0,01	773	3,85	89,27
		823	5,12	
		873	6,19	
0,2	0,05	773	3,64	98,5
		823	4,7	
		873	6,09	
0,2	0,1	773	3,29	112,56
		823	4,13	
		873	5,78	
0,2	0,5	773	2,74	133,31
		823	3,78	
		873	5,46	

Степень участия второго компонента в формировании оксидной пленки зависит от активности металла. Такие компоненты, как алюминий и магний, относятся к подобным металлам и образуют при малых концентрациях их в сплаве гетерогенные по структуре плёнки, а после определённого предела их концентрации они играют основную роль в образования оксидной пленки.

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, стандартной свободной энергией образования и т.д. Стандартная теплота образования и стандартная свободная энергия образования оксида алюминия в 3 раза, а редкоземельных металлов приблизительно в 3,5 раза выше, чем оксида магния. С этой позиции можно предположить, что доминирующей фазой в продуктах окисления будет оксид алюминия. В ИК-спектрах продуктов окисления исследованных сплавов систем Al-Mg - РЗМ частота поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685, 790 см^{-1} обусловлена связями Al-O. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих минимальное содержание (0,01-0,05 мас.%) редкоземельных металлов. Частоты 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495 см^{-1} , по-видимому, относятся к оксидам сложного состава с участием редкоземельных металлов (NdAlO_3 , PrAlO_3 , LaAlO_3).

Изучение влияние скандия на окисление сплава АК1М2 показало, что скорость процесса растёт при добавке скандия до 0,1 мас.%, о чем свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации процесса окисления от 114,9 до 52,8 кДж/моль. Дальнейший рост содержания скандия до 0,5 мас.% приводит к повышению кажущейся энергии активации до 86,2 кДж/моль. Истинная скорость окисления составляет $(2,13-3,83) \cdot 10^{-4}$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) в зависимости от содержания легирующего компонента [131].

Глава 4. ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al – РЗМ (La, Ce, Pr, Nd)

4.1. Метод калориметрии растворения

Метод калориметрии различных модификаций успешно применяется при определении термодинамических свойств жидких и твердых сплавов. Поэтому методом калориметрии исследована процесс растворения сплавов и ИМС систем Al-РЗМ .

В качестве объектов калориметрических исследований выбраны сплавы алюминия содержащих до 6,0мас.% РЗМ и ИМС алюминия с РЗМ где РЗМ –La, Ce, Pr и Nd

Описание калориметрической установки

Исследования проводились в модифицированной установке – в герметичном калориметре растворения с изотермической оболочкой [132].

Калориметрическая установка (рис. 4.1) включает в себя термостат, герметизированную калориметрическую ячейку, мост Р-329 (класса точности 0,05%), самописец EZ-2 с чувствительностью 10^{-10} ампера, блок калибровки и прецизионные стабилизаторы.

Термостатом служил массивный медный блок (8) (рис. 4.2.) высотой 140 мм с наружным диаметром 120 мм. В блоке имелось углубление для размещения калориметрической ячейки. Через центр днища блока проходила ось магнитной мешалки 7. Этот блок во время опытов помещался в воздушный термостат, снабженный открытым, свободно висящим нагревателем, медным змеевиком для охлаждения, вентилятором для перемешивания воздуха и контактным термометром с реле на полупроводниках. В воздушном термостате температура поддерживалась с точностью $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Наличие медного блока позволяло сглаживать колебания температуры в воздушной прослойке между блоком и калориметрической ячейкой до $0,005^{\circ}\text{C}$.

Герметизированная калориметрическая ячейка (рис. 4.2) представляла собой титановый стакан 5 емкостью 200 см^3 с крышкой, изготовленной также из титана. Ячейка герметизировалась с помощью крышки 13, хромированной

накидной гайкой 12 и тефлоновой прокладки 2. На крышке крепились тефлоновые вводы 1 для монтажа защитных титановых чехлов 3 и 11, нагревателя 10 и датчика температуры 4, а также устройства для раздавли-

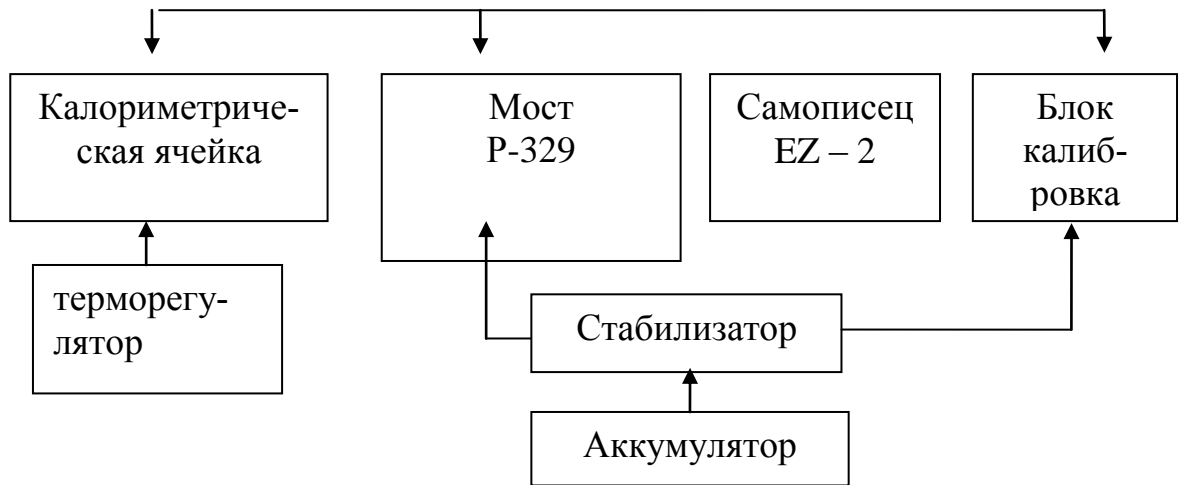


Рисунок 4.1. Блок –схема калориметрической установки

вания стеклянных ампул 9, 14. В качестве калориметрического датчика температуры применялся точечный термистор 4 марки ММТ-4 с малой инерционностью, впаянный с помощью сплава Вуда в тонкостенный титановый чехол 3. Измерение сопротивления термистора осуществлялось одинарно- двойным мостом постоянного тока - Р – 329. В качестве нуля инструмента использовался зеркальный гальванометр марки М-17/2 с критическим сопротивлением 1600 Ом. Сопротивление термистора измерялось с точностью $\pm 0,5$ Ом.

Для определения теплового значения калориметра использовался нагреватель (10) из константановой проволоки, впаянной с помощью сплава Вуда в титановый чехол (11). Количество электричества, проходящее через нагреватель во время опыта, определялось по потенциометрической схеме.

Погрешность измерения электрической энергии не превышала 0,1%. Время измерялось секундомером, снабженным электрическими контактами для одновременного включения цепи калибровочной нагрузки с точностью 0,1сек.

Электрические провода, соединяющие термистор и нагреватель с измерительными приборами – были медными, экранированными.

Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляли соответственно 10^{-4} К и $\pm 0,08$ Дж.

Навески исследуемого вещества помещали в стеклянные запаянные ампулы емкостью 1,3-1,5 см³, погрешность взвешивания составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г.

Устройство для раздавливания ампул состояло из разъемной корзиночки (9) для стеклянных ампул, в которой имеется ряд отверстий для сообщения с калориметрической жидкостью и специального бойка (14), которым разбивалась ампула при проведении опыта.

Жидкость в калориметрическом стакане перемешивалась пропеллерной магнитной мешалкой 7 из хромосилицированной стали. Мешалка, укрепленная на дне стакана, была снабжена тефлоновыми подшипниками скольжения. Постоянное число оборотов (400 об/мин) мешалки достигалось применением синхронного мотора. Питание всей установки осуществлялось от двух прецизионных стабилизаторов напряжения с выходным напряжением 2 и 10 В.

Калориметрический стакан был погружен в добавочный стакан-оболочку 6, изготовленный из алюминия, с зеркальной внутренней поверхностью, служащей экраном. Калориметрическая установка проверялась по теплоте растворения хлорида калия в воде при 298 К. Результаты опытов приведены в таблице 4.1.

Полученные данные пересчитаны к разведению 1М КС1: 200 Н₂О по данным [133]. При этом из восьми опытов была получена средняя величина ΔH_m^0 равная 17631 ± 42 Дж/моль. Полученная величина хорошо согласуется с общепринятой величиной $\Delta H_m^0 = 17577,0 \pm 33$ Дж/моль [134].

Герметичность калориметрической ячейки позволила изучать процессы растворения интерметаллических соединений, сопровождающиеся газовыделением.

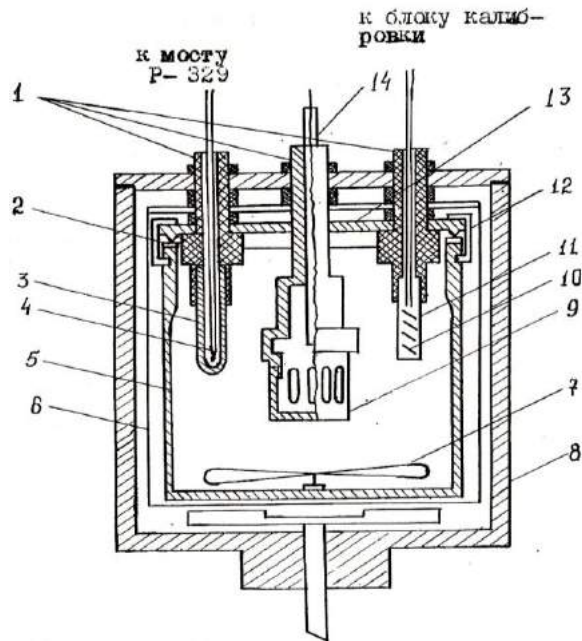


Рисунок 4.2. Герметизированная калориметрическая ячейка

1 – тефлоновые выводы; 2 – тефлоновая прокладка; 3, 11 – титановые чехлы; 4 – термистор; 5 – титановый стакан; 6 – защитный экран; 7 – магнитная мешалка; 8 – медный блок; 9 – корзинка; 10 – нагреватель; 12 – накидная гайка; 13 – крышка; 14 – боек.

Таблица 4.1

Результаты измерения энтальпии растворения KCl при 298 К

№ п.п	Навеска KCl, г.	разведение раствора	тепловое значение калориметра,	Изменение сопротивления термистора,	Энтальпия растворения навески, Дж.	энтальпия растворения навески, Дж/моль	энтальпия растворения при разведении 1:200 Дж/моль
1	0,2727	1:1980	1,4008	45,3	63,2	17364	17606
2	0,3552	1:560	1,3975	159,9	223,8	17447	17585
3	0,6755	1:800	1,4029	113,3	158,2	17489	17669
4	1,0020	1:540	1,4008	167,8	234,3	17447	17615
5	0,8547	1:630	1,4062	143,2	183,3	17468	17606
6	0,7320	1:730	1,4004	123,0	172,0	17510	17673
7	0,5830	1:925	1,4075	98,1	137,2	17531	17715
8	0,9100	1:590	1,4100	150,7	210,9	17447	17585
						Среднее: 17631 ± 42	

Техника заполнения калориметрических ампул

Заполнение калориметрических ампул исследуемым веществом производилось следующим образом. В боксе, в атмосфере сухого азота, взвешенную калориметрическую ампулу 1 (рис. 4.3) соединяли с ампулой 2, заполненной веществом, вакуумной резинкой 3 через переходник 4 и затем систему закрывали зажимом 5. Систему выносили из бокса и через вакуумный шланг 6 присоединяли к вакуумному насосу. После продолжительной откачки газов из системы открывали зажим 7 и в калориметрическую ампулу засыпали определенную порцию исследуемого вещества. Затем калориметрическую ампулу запаивали. Отпаянный кусочек трубки взвешивали вместе с ампулой. По разности их весов и веса пустой ампулы находили массу взятого вещества. При этом учитывали потерю веса воздуха при вакуумировании. При объеме калориметрической ампулы 3 см^3 потеря веса составляла $2,10^{-3}$ г.

Обработка результатов калориметрических измерений

Изменение теплоты в ходе химических процессов в калориметрических опытах записывалось на диаграммную ленту самопишущим наноамперметром марки EZ-2 в виде кривых. При обработке этих кривых немаловажным обстоятельством является внесение в расчет поправки на теплообмен. При большой продолжительности главного периода калориметрического опыта (рис 4.4.) (более 7 минут) расчет поправки на теплообмен (δ) проводился аналитически [135, 136]

$$\delta = K \cdot S,$$

где K – константа охлаждения калориметра; S – площадь под кривой главного периода.

По тангенсу угла наклона прямых начального (tga_1) и конечного (tga_2) периодов вычисляли температурный ход системы (скорости изменения температуры) в начальном периоде v_0 и конечном $-v_n$.

$$(\text{tga}_1) = v_0$$

$$(\text{tga}_2) = v_n$$

Используя полученные значения, можно рассчитать константы охлаждения калориметра (K) и конвергационную температуру (v_k) из приведенных соотношений:

$$-K = \frac{v_n - v_0}{Q_n - Q_0}; \quad v_k = \frac{v_0 - v_n}{2K} + \frac{Q_0 - Q_n}{2},$$

где Q_0 и Q_n – средние температуры системы в начальном и конечном периодах.

При малой продолжительности главного периода, расчет поправки на теплообмен проводили графически по методике, описанной в работе [137]. Графическая иллюстрация этого метода дана на рисунке 4.5.

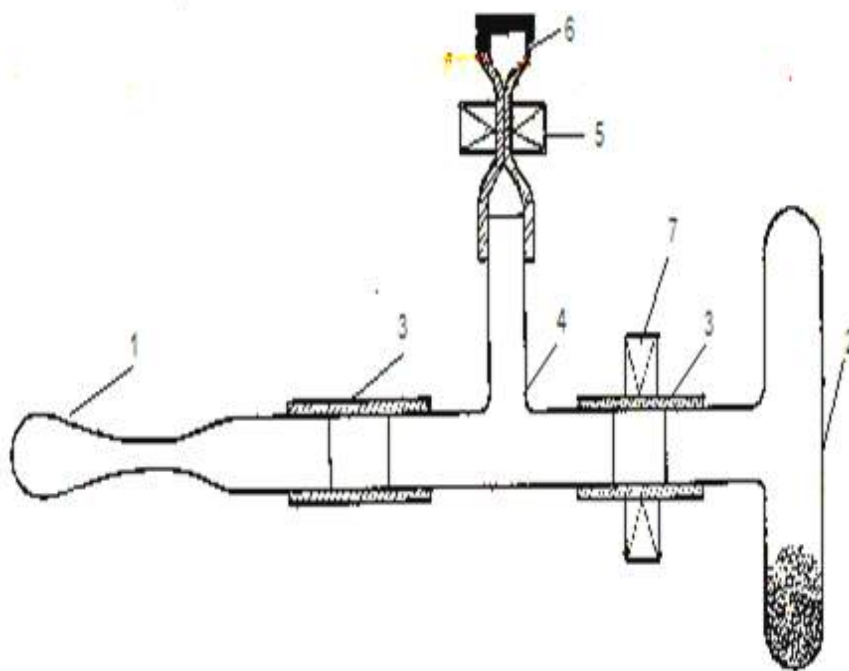


Рисунок 4.3. Прибор для заполнения калориметрической ампулы
1 – калориметрическая ампула; 2- ампула с веществом; 3, 6 – вакуумный шланг; 4 – переходник; 5,7 – зажим.

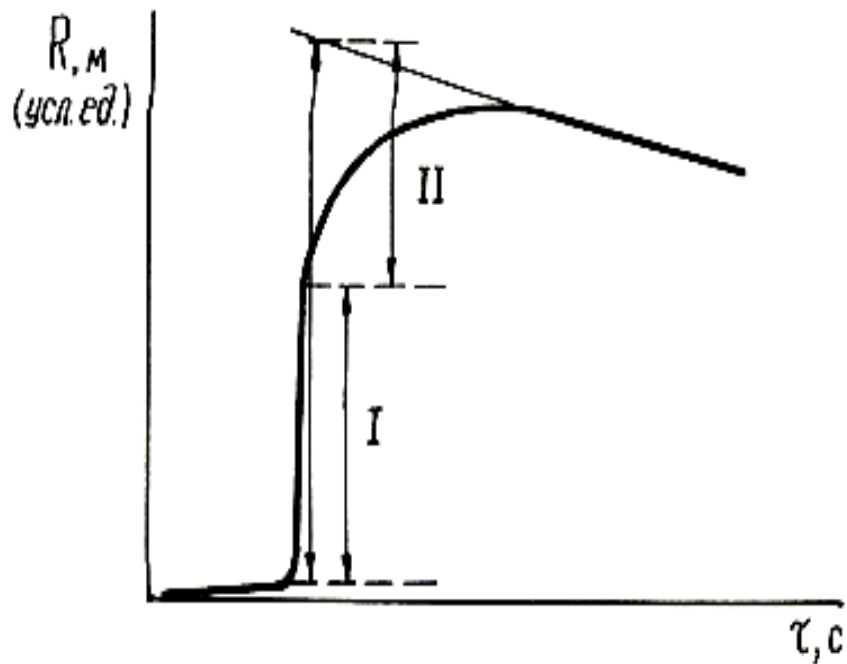


Рисунок 4.4. Вид кривой калориметрического опыта при растворении стехиометрической смеси $M_3AlH_6 + 2Al$

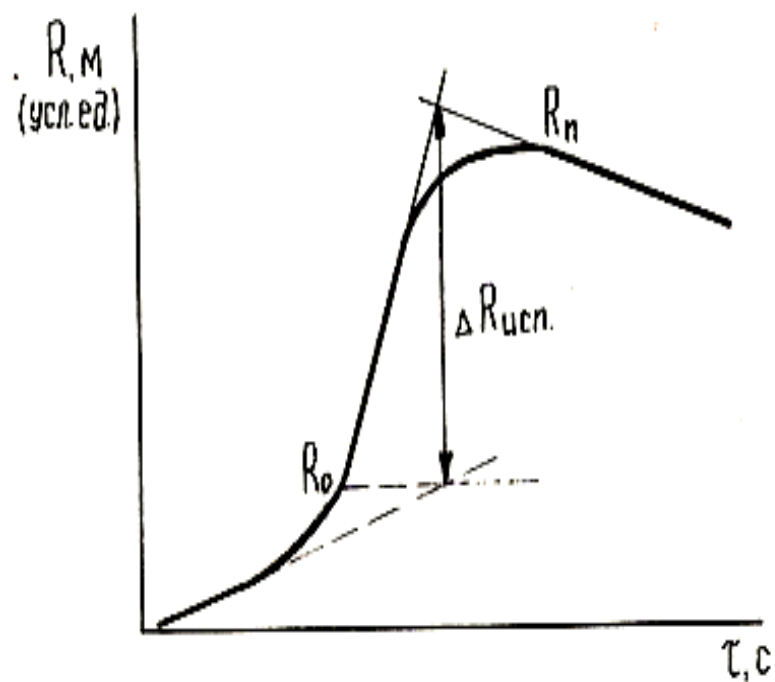


Рисунок 4.5. Графический метод нахождения поправки на теплообмен

При использовании этого графического метода отпадает необходимость в расчете константы охлаждения калориметра и конвергационной температуры, что упрощает обработку кривой калориметрического опыта.

4.2. Расчет термических и термодинамических свойств сплавов полуэмпирическим методом

По установлению закономерности изменения свойств соединений РЗМ в их естественном ряду сообщается в работах [138-144]. Установлено, что на кривой зависимости свойств (A) соединений РЗМ от числа f - электронов (N_f) во многих случаях наблюдается «гадолиниевый излом», «дабл-дабл» эффект или «тетрад-эффект». Теоретические аспекты проявления этого эффекта обсуждены в работах [138-141].

Для объяснения асимбатного хода изменения A соединений РЗМ от порядково номера (Z) РЗМ предлагаются различные теории. В работах [138-141] проявление эффекта связывают с: спин – орбитальным взаимодействием, неравномерным заглублением 4f - оболочки электронов до и после гадолиния, устойчивостью наполовину заполнений 4f - оболочки, областью кристаллохимической нестабильности РЗМ, перестройкой гидратной оболочки ионов РЗМ, изменением координационного числа ионов РЗМ в близи гадолиния [145].

В работах [146,147] предложен полуэмпирический метод оценки физико-химических свойств трехвалентных соединений РЗМ. Отмечается, что свойства систем, состоящих из трехвалентных ионов РЗМ, определяются числом f - электронов, спиновыми (S) и орбитальными (L) угловыми моментами движения основных их состояний. О вкладе спин – спиновых, спин – орбитальных взаимодействий в свойствах ионов лантанидов отмечаются в работе [148].

Согласно предложенному методу [146,147] свойства трехвалентных ионов РЗМ и их соединений описываются уравнением

$$Al_n = Al_a + \alpha N_f + \beta S + \gamma {}^1L_{1-6} (\gamma'' L_{8-13}) \quad (4.1)$$

где A_{In} , A_{Ia} – рассматриваемое свойство ионов лантана и РЗМ, γ , β и α (γ^I – для цериевой, а α^{II} – для иттриевой подгруппы ряда РЗМ) – корреляционные коэффициенты, определяющие вклад в (А) числа 1 - электронов (N_l), спинового (S) и орбитального (L) угловых моментов количества движений L^{3+}_n соответственно. Значения этих коэффициентов могут быть вычислены из уравнений.

$$\alpha = \frac{A_{Lu} + A_{La}}{14} \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{A_{Gd} - A_{La} - \alpha \cdot 7}{3,5} \quad (4.3)$$

$$\gamma = \left[\frac{\sum_{l=1}^n A_{Lnl} - A_{La} - (\alpha N_{el} + \beta S_l)}{L_l} \right] / n, \quad (4.4)$$

где n – число РЗМ, для которого измерен рассматриваемый параметр, за исключением La, Gd и Lu.

В работе [146] представлены возможные типы кривых зависимости свойств соединений РЗМ (рис. 4.6). Видно, что от присоединения точек для La, Gd и Lu прямыми линиями получается треугольник. Наклонная линия, соединяющая соответствующие точки для La и Lu. Определяет вклад числа 1 - электронов (N_l) определяемую величину. Линии, соединяющие точки для Gd с соответствующими точками для La и Lu определяет вклад спинового квантового числа (S), которое имеет максимальное значение, равное 3,5 для Gd. Отклонение кривых от сторон треугольника определяет вклад орбитальных угловых моментов (L).

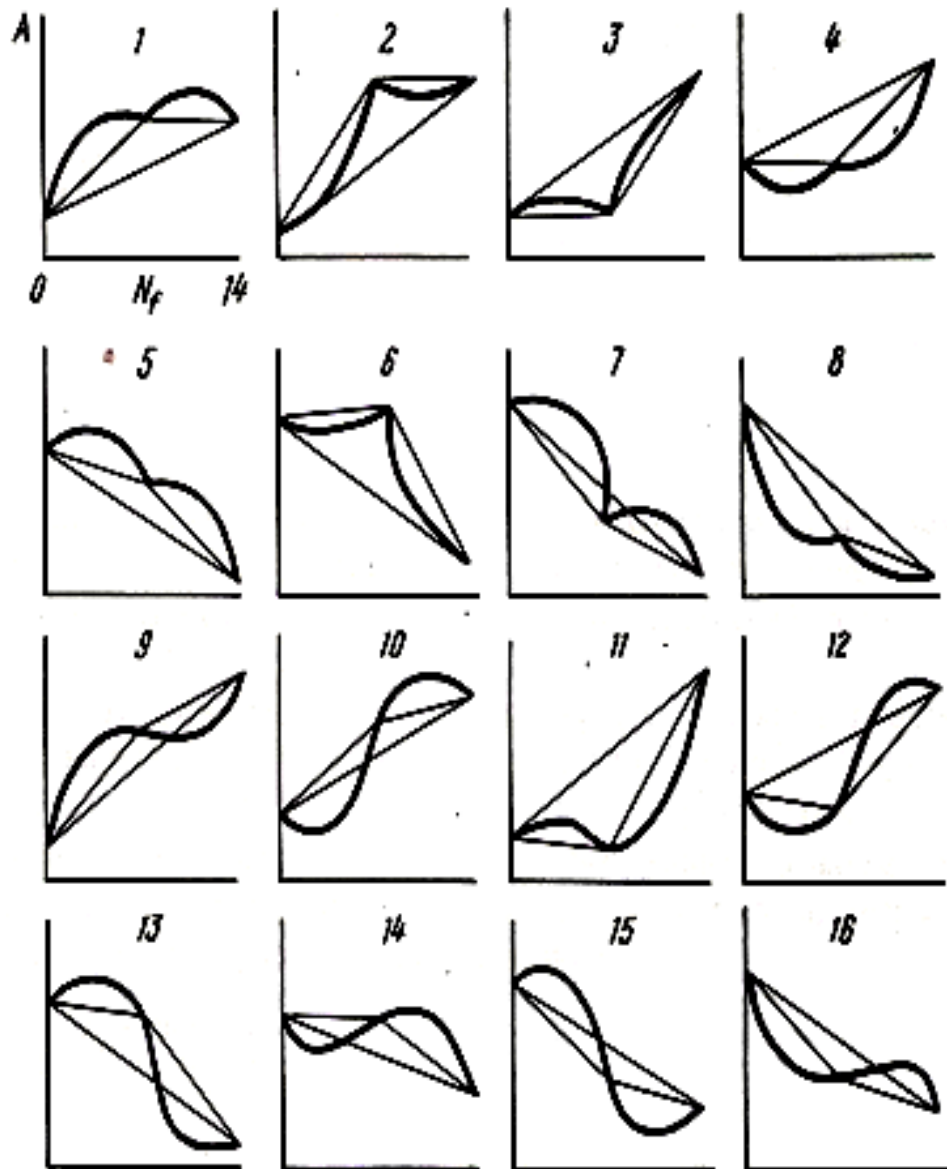


Рисунок 4.6. Типы кривых зависимости свойств или соединений трехвалентных РЗМ от числа f -электронов: 1-8 – зависимости свойств с одинаковыми знаками вкладов орбитального квантового числа L (1-4 – положительный, 5-8 – отрицательный вклад N_f); 9-16 – зависимости свойств с различными знаками вкладов орбитального квантового числа L для полупериодов ряда РЗМ («опрокинутая» или «обратная» форма буквы S) [148].

В работах [147,148] отмечены, что тетрад- эффект проявится, либо не проявится на кривой зависимости свойств сходных соединений РЗМ в их естественном ряду.

В работе [147] рассматривается следующая связь тетрад -эффекта с вкладами, вносимыми спинами орбитальных угловых моментов количества движения основных состояний ионов РЗМ:

-- При одинаковом знаке коэффициентов γ^1 и γ^{11} , учитывающие вклад орбитальных угловых моментов количества движений ионов РЗМ возможно возникновения тетрад -эффекта

--Тетрад -эффект наблюдается также при разных знаках коэффициентов γ^1 и γ^{11} и большом вкладе спиновых угловых моментов. Эффект проявится, если один из коэффициентов (γ^1 и γ^{11}) равен нулю.

--При следующих условиях на графиках не проявится тетрад -эффект

а) при различных знаках γ^1 и γ^{11} ;

б) один из коэффициентов γ^1 или γ^{11} равен нулю при доминирующем значении β .

Данный метод успешно применен для оценки термодинамических свойств галогенидов [149] лантанидов.

Исходя, из вышеизложенного в данной работе использован полуэмпирический метод [147,148] для проведения и оценки системного анализа термических и термодинамических свойств ИМС систем Al - РЗМ.

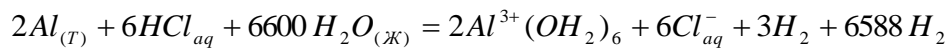
4.3. Энтальпий растворения сплавов систем Al-РЗМ

Процесс растворения сплавов изучены в водных растворах азотной и соляной кислот. Наиболее оптимальным растворителем оказался 0,5 м раствор соляной кислоты. Навески исследуемых веществ были очень малы $(1-6) \cdot 10^{-3}$ моль по сравнению с количеством взятого растворителя (150 см^3). В связи с чем после растворения навески образца сплава, состав растворителя

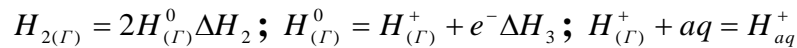
практически мало изменялся, т.е. можно считать процесс проходит при большом разбавлении порядка 1:1100. Теплота разбавления растворов кислоты учитывалась при расчетах согласно данным [150].

Экспериментальные результаты получены при усреднении значений из серии от трёх до пяти опытов.

В качестве побочной реакции измерена теплота растворения алюминия, равная $4601,0 \pm 70$ Дж/моль (табл.4.2). Энтальпии образования гидратированных ионов Al_{aq}^{3+} , равное 529,6 кДж, определено по термохимическому циклу



Теплота образования газообразного водорода определялась по схеме:



и равна $3\left(\frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4\right) = -1317,75$ к Дж.

В качестве примера результаты изучения теплота растворения сплавов систем Al-La (Nd) представлены в таблицах 4.3-4.4. Обобщённые данные приведены в таблице 4.5. Изменения теплот растворения сплавов алюминия от порядкового номера РЗМ представлено на рисунке 4.7.

Таблица 4.2

Показатели процесса растворения Al в 0,5м растворе HCl

Me	№ опытов	Масса образца, г	Теплота растворения, Дж	Атомная масса Al, г/моль	Энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств.}}$, Дж/моль
Al	1	0,0580	9,87	26,982	4422,3
	2	0,0624	10,22		4445,7
	3	0,0690	10,68		4394,0
	4	0,0796	12,43		4413,5
	5	0,0834	12,74		4329,5
Среднее: $4601,0 \pm 70$					

Показатели процесса растворения сплавов системы Al-La

Содержание La, мас. %	№ опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения, Дж	Энтальпия растворения ($-\Delta H^0_{298, \text{рас.}}$), Дж / моль	Усредненное значение ($-\Delta H^0_{298, \text{рас.}}$) Дж / моль
0,05	1	0,0212	27,04	8,44	10690,14	9561,0±600
	2	0,0300		10,54	9685,97	
	3	0,0400		11,19	8827,94	
0,1	1	0,0210	27,07	7,67	9585,96	8598,6±300
	2	0,0350		9,95	8349,23	
	3	0,0398		11,99	8860,48	
0,5	1	0,0230	27,42	7,04	8546,02	8539,2±300
	2	0,0322		10,64	8559,39	
	3	0,0350		10,97	8512,22	
1,0	1	0,0240	27,86	8,25	8497,3	8800,6±300
	2	0,0288		10,76	8762,4	
	3	0,0320		12,21	9142,2	
2,0	1	0,0200	28,75	6,83	9326,81	7978,5±600
	2	0,0320		8,47	7697,77	
	3	0,0354		8,76	7117,99	
	4	0,0451		9,83	7771,51	
4,0	1	0,0280	30,495	6,97	7571,47	7314,1±300
	2	0,0341		7,73	7029,66	
	3	0,0420		7,96	7683,07	
	4	0,0600		10,05	6972,28	
6,0	1	0,0256	32,26	5,75	7189,43	7320,2±300
	2	0,0300		6,45	7171,67	
	3	0,0398		7,29	7071,07	
	4	0,0650		12,20	7848,57	

Таблица 4.4

Показатели процесса растворения сплавов системы Al-Nd

Содержание Nd, масс. %	№ опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, $(-\Delta H^0_{298, \text{рас.}})$ Дж/моль	Усредненное значение $(-\Delta H^0_{298, \text{рас.}})$ Дж/моль
0,05	1	0,014		8,117	1567,68	1658,74±90
	2	0,0150	27,04	9,372	1689,39	
	3	0,0204		12,970	1719,14	
0,1	1	0,0142		10,577	2043,78	2003,39±40
	2	0,0163	27,10	11,883	1975,39	
	3	0,0164		12,050	1991,00	
0,5	1	0,0112		5,845	1269,58	1280,94±20
	2	0,0144	27,57	6,752	1301,05	
	3	0,0167		7,285	1272,18	
1,0	1	0,0150		8,661	1625,54	1602,70±70
	2	0,0164	28,15	8,953	1537,05	
	3	0,0214		12,494	1643,627	

Таблица 4.5

Теплота растворения сплавов систем Al-РЗМ

Система Al-РЗМ	$-\Delta H_{\text{раст.}}$, Дж/моль						
	Содержание РЗМ, мас. %.						
	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
La	9561±600	8598±300	8539±300	8800±300	7978.5±600	7314±300	7320±300
Ce	1396±100	1668±100	1792±90	1804±70	-	-	-
Pr	1567±140	1966±200	1401±50	1319±30	7058±500	6679±100	7457±600
Nd	1658±90	2003±40	1280±20	1602±70	-	-	-

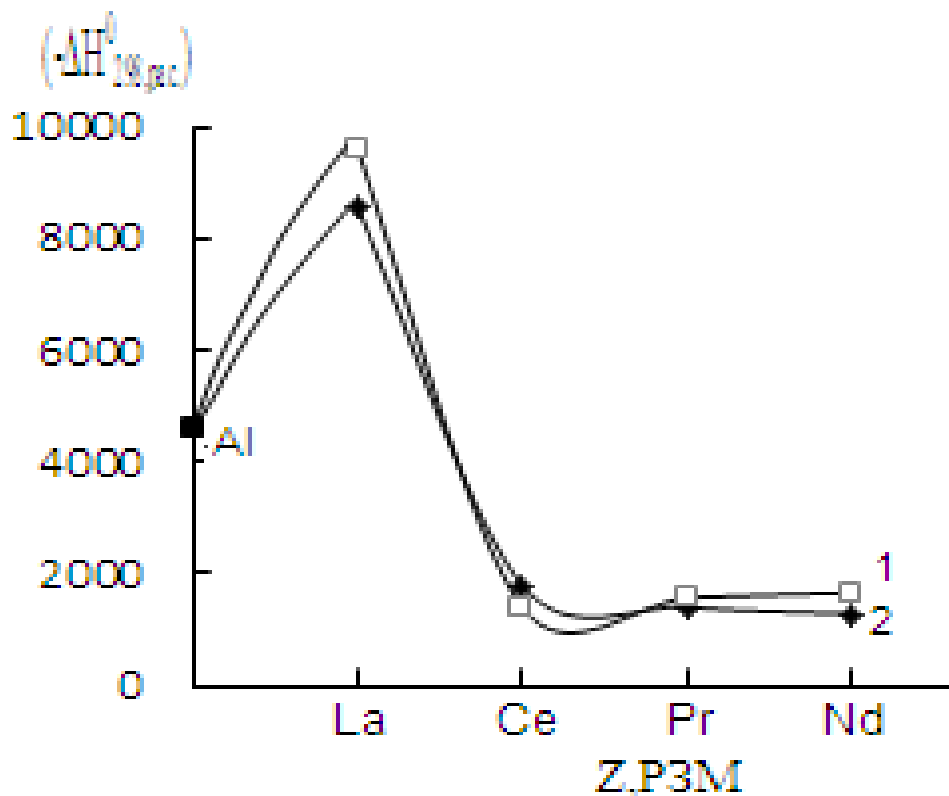


Рисунок 4.7. Изменения теплота растворения сплавов алюминия от порядкового номера РЗМ при содержании РЗМ: 1-0,05 и 2-0,5мас.%.

Добавка лантана (от 0,05 мас%) к алюминию приводит к резкому увеличению значения энтальпии растворения по сравнению с чистым алюминием, а в других системах наоборот, наблюдается двукратное уменьшение этой величины (рис.4.7,табл.4.3-4.4). При ведение РЗМ больше 2 мас.% энтальпия растворения сплавов изменятся незначительно (табл.4.5).

4.3.1. Энтальпии растворения ИМС систем Al-РЗМ

Метод и условия проведения эксперимента аналогично как для сплавов.

Результаты изучения процесса растворения ИМС систем Al-РЗМ приведены в таблицах 4.6, 4.7 и на рисунке 4.8 [151,152].

Показатели процесса растворения ИМС системы Al - PЗМ

состав ИМС	№ Опыта	навеска, г	энтальпия растворения, Дж	энтальпия растворения, $\frac{кДж}{моль}$
AlCe ₃	1	0,54701	7987,3	6525,5
	2	0,60323	8819,0	6537,5
	3	0,53014	7732,7	6520,0
Среднее значение: 6527,7 ± 10				
AlPr	1	0,29361	2332,6	1334,7
	2	0,54062	4409,5	1336,0
	3	0,65977	5272,9	1342,3
	4	0,48401	3834,4	1330,8
	5	0,21920	1757,4	1346,7
Среднее значение: 1338,1 ± 10				
AlNd ₃	1	0,61873	5879,4	4361,6
	2	0,45022	4281,7	4365,1
	3	0,66302	6248,9	4351,4
Среднее значение: 4359,4 ± 8				

Таблица 4.7.

Теплота растворения ИМС систем Al-PЗМ

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

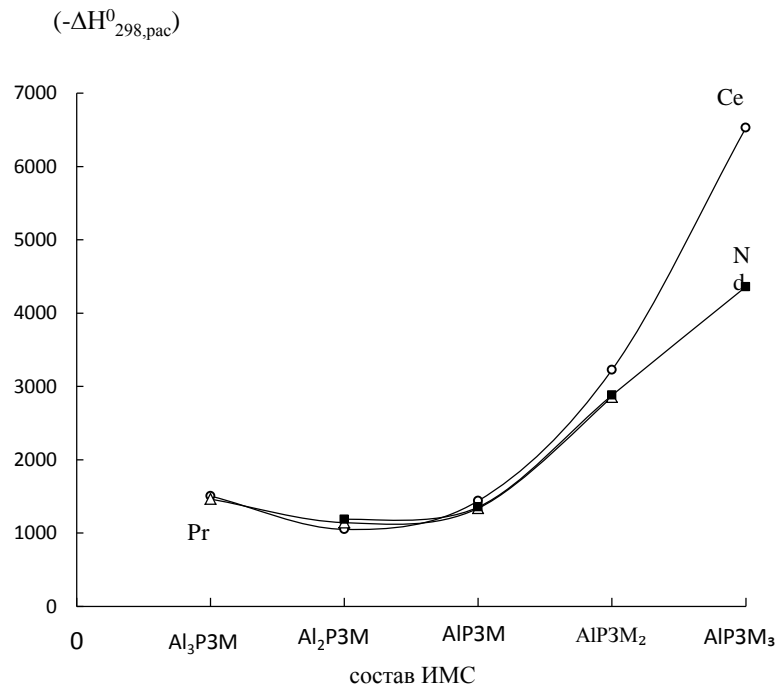


Рисунок 4.8. Зависимость энтальпии растворения ИМС РЗМ с алюминием от состава РЗМ.

Из данных таблицы 4.7 и рисунка 4.8 можно обнаружить, что наименьшее значение энтальпии растворения имеет ИМС состава $Al_2РЗМ$. С увеличением концентрации РЗМ в ИМС выше состава соответствующему ИМС $AlРЗМ$ величина энтальпии растворения ИМС резко возрастает.

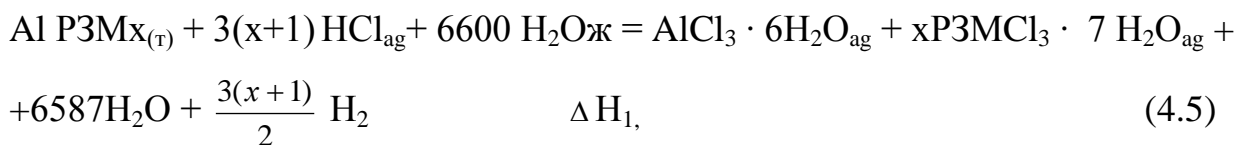
В качестве дополнительной реакции проведено растворение смеси кристаллогидратов хлоридов алюминия и соответствующих РЗМ стехиометрических составов. Результаты исследования процесса растворения смеси хлоридов алюминия и ИМС РЗМ с алюминием приведены в таблице 4.8.

4.3.2. Энтальпии образования ИМС систем Al-РЗМ

Полученные значений теплоты растворения ИМС дали возможность рассчитать по составленным термохимическим циклам энтальпии образования ИМС систем Al – РЗМ. Погрешность рассчитываемой величины

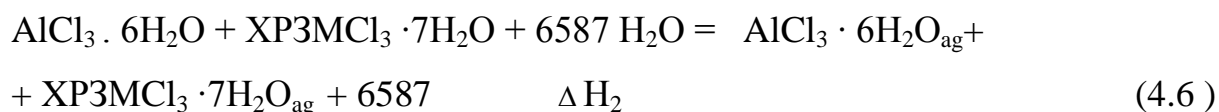
энтальпии образования оценена с учетом возможных ошибок. Погрешность разброса опытных данных рассчитана по известной методике [153].

Процесс растворения исследуемых ИМС систем Al – РЗМ в 0,5 м растворе соляной кислоты можно выразить уравнением:

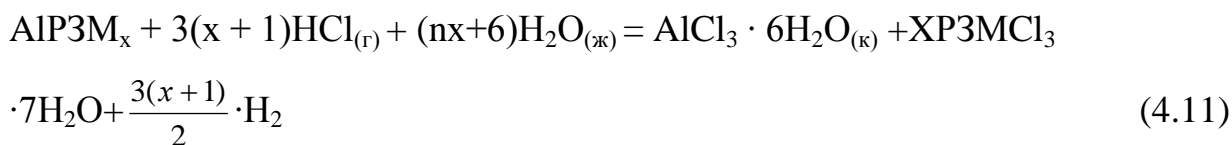


где: РЗМ – Ce, Pr и Nd, а $x = 1, 2, 3$

Побочные процессы выражаются уравнениями:



Уравнение суммарного процесса имеет вид:



-где: $n=7$ для CeCl_3 , PrCl_3 и $n=6$ для NdCl_3

Значения энтальпий растворения веществ, участвующих в выше отмеченных уравнениях приведены в таблицах 4.6. и 4.8. Значения энтальпии процесса (4.7) определены графически по данным [154]. Значения энтальпии процессов (4.8 – 4.10) равны:

$$3(1+x) \left(\frac{1}{2} \Delta H_1 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \right) = -1317,75(1+x) \text{ кДж}$$

Используя значения вышеприведенных величин, рассчитаны энтальпии образования ИМС РЗМ с аюминием.

Расчет произведен по термохимическому циклу:

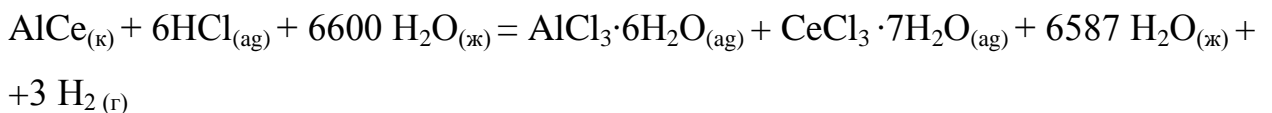
$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ AlРЗМх} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta_f H_{\text{AlCl}_3}^0 \cdot 6\text{H}_{20} + x \Delta_f H_{\text{РЗМCl}_3}^0 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \\ \cdot 3(x+1) \left(\frac{1}{2} \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \right) - 3(x+1) \Delta_f H_{\text{HCl (г)}}^0 + 6 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (ж)}}^0 \quad (4.12)$$

Значения опорных величин [150] стандартной энтальпии образования $\text{HCl}_{(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, равные - 92,3, - 285,8 кДж/моль соответственно.

Значение опорной величины энтальпии образования $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равное - 2691,8 кДж - моль, взято из [155].

Значения опорных величин энтальпий образования $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равные - 3173,4; - 3174,7 и - 2860,1 кДж/моль, соответственно, взяты из [155].

В качестве примера приведем расчет энтальпии образования ИМС состава AlCe , по термохимическому циклу (4.12) и уравнением суммарного процесса (4.11):



Стандартная теплота растворения общего процесса (4.11) равна

$$\Delta H_1^0 = - 1439,8 \pm 10 \text{ кДж/моль.}$$

Используя значения опорных величин стандартной энтальпии образования компонентов системы и экспериментально определенное значение энтальпии растворения ИМС AlCe рассчитали значение энтальпии его образования по следующей схеме:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{ AlCe}_{(к)} = - \Delta H_1^0 + H_2^0 + 6 \Delta H_3^0 - 6 \Delta_f H_{\text{HCl (г)}}^0 - 13 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (ж)}}^0 + \\ + \Delta_f H_{\text{AlCl}_3}^0 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \Delta_f H_{\text{CeCl}_3}^0 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 6 \left(\frac{1}{2} \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \right)$$

Значение стандартной энтальпии образования ИМС состава AlCe равна

$$\Delta_f H^0_{\text{AlCe}}(\text{к}) = - 72,9 \pm 12 \text{ кДж/моль}$$

Значения теплоты растворения смеси кристаллогидратов хлоридов алюминия и ИМС приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8

Значения стандартной энтальпии образования ИМС систем Al - РЗМ и энтальпии растворения смеси их хлоридов

состав ИМС	$-\Delta_f H^0_{298, \text{ИМС}}$ кДж/моль	$-\Delta H^0_{\text{sol}}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
AlCe	72,9 ± 12	38,0 ± 2,2
AlCe ₂	64,1 ± 15	56,3 ± 1,3
AlCe ₃	58,0 ± 11	75,0 ± 2,4
AlPr	76,0 ± 10	31,2 ± 2,1
AlNd ₂	81,1 ± 13	55,6 ± 2,7
AlNd ₃	93,0 ± 10	75,3 ± 2,3

В таблице 4.9 приведены обобщенные литературные данные и экспериментально полученные нами значений энтальпии образования ИМС систем Al-РЗМ [156-162].

Приведенные данные (табл.4.9) позволили провести системный анализ и установить закономерности в изменениях этой термодинамической характеристики от состава и природы РЗМ для всех соединений. ИМС состава Al₂ РЗМ имеют максимальные значения энтальпии образования и разделяют соединения на две подгруппы. Выявленные закономерности в изменения значения энтальпии образования ИМС систем Al–РЗМ от состава и природы РЗМ подробно описаны в разделе заключение.

На рисунке 4.9 иллюстрирована зависимость изменения энтальпии образования ИМС систем Al-Pr (Nd) от их состава. Видно, что кривые имеют пик и делится на две зоны. Пик относится составу Al₂РЗМ при концентрации РЗМ, равной 33,3 % ат.

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

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

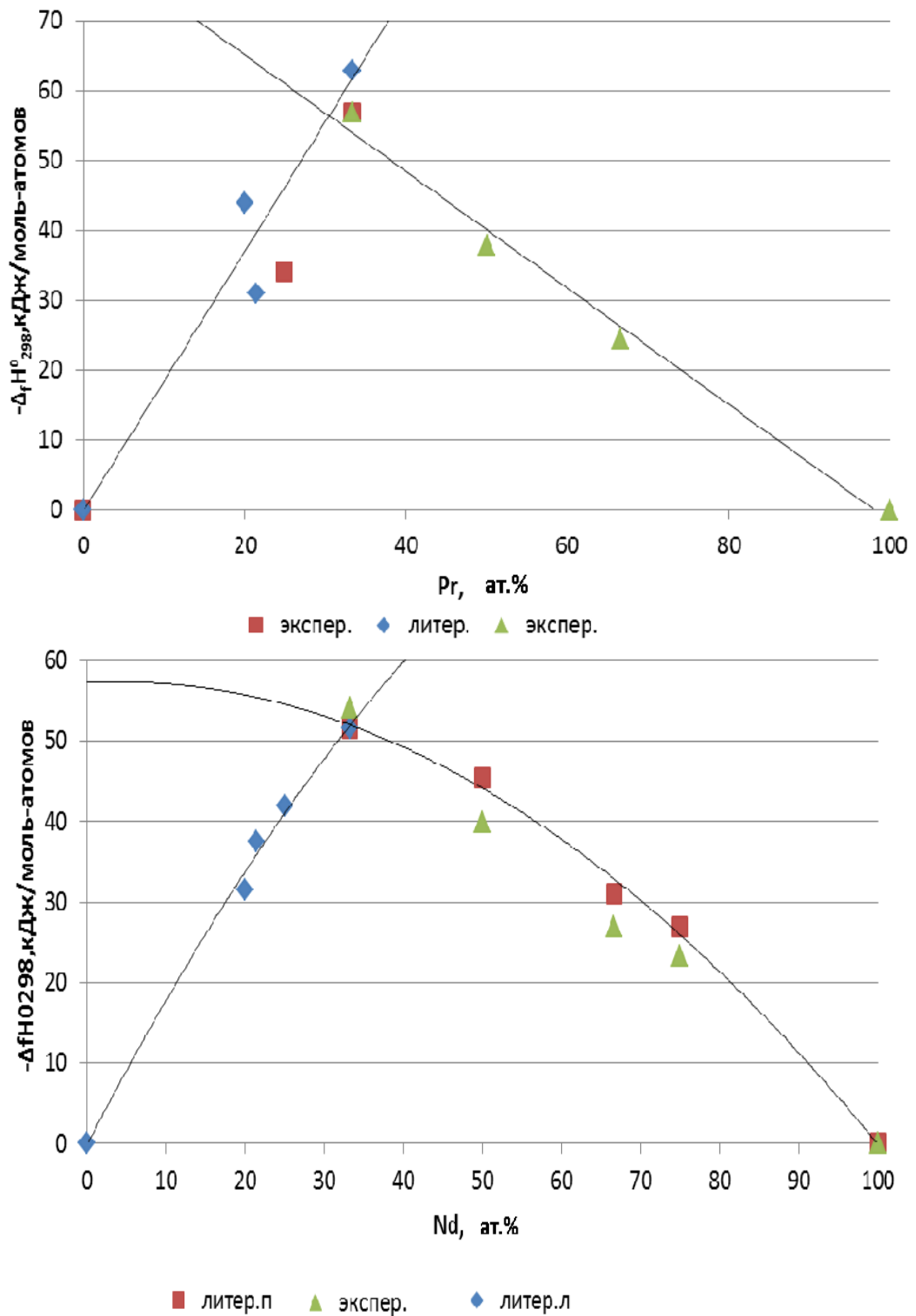


Рисунок 4.9. Зависимость изменения энтальпии образования ИМС систем Al-Pr Al-Nd от их состава

В таблице 4.10 представлена обработка с использованием программы кривых уравнений Microsoft Excel.

Уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования ИМС

Система Al-РЗМ	Зона	Уравнение (x - концентрация РЗМ, ат.%)	
		Тип	Выражение
Ce	1	Линейная	$y = 1.5318x + 0.5468$
	2	Полинома	$y = 0.0027x^2 - 1.1429x + 86.931$
Pr	1	Линейная	$y = 1.8575x - 0.2065$
	2	Линейная	$y = -0.8348x + 81.978$
Nd	1	Полинома	$y = -0.0098x^2 + 1.8899x - 0.1013$
	2	Полинома	$y = -0.0062x^2 + 0.0498x + 57.24$

4.4. Температуры плавления ИМС систем Al-РЗМ и их сравнительный анализ

В систем Al - РЗМ образуется от пяти до семи ИМС составов: $AlPZM_3$, $AlPZM_2$, Al_2PZM_3 , $AlPZM$, Al_2PZM , Al_3PZM , $\alpha-Al_{11}PZM_3$ и $\beta-Al_{11}PZM_3$. Используя литературных данных о температуре плавления ($T_{пл}$) некоторых ИМС и полуэмпирического метода нами рассчитаны значения коэффициентов корреляционного уравнения (4.1) по формулам (4.2)-(4.4), которые приведены в таблице 4.11.

Значение температуры плавления ИМС систем Al - РЗМ, рассчитанные с использованием корреляционного уравнения (4.1) и известные литературные данные приведены в таблице 4.12 [156-162].

Графическая зависимость изменения температуры плавления ИМС систем Al - РЗМ от порядкового номера РЗМ и состава ИМС представлена на рисунках 4.10 - 4.19.

Из графической зависимости (рис.4.10-4.17) и данных таблицы 4.12 можно предположить об отсутствии влияния спиновых угловых моментов (S)

на понижение температуры плавления ИМС составов α - $Al_{11}PЗM_3$, $Al_3PЗM$, $AlPЗM$, $Al_2PЗM_3$ и $AlPЗM_2$ в пределах их естественного ряда и о взаимной компенсации влияния спиновых – и орбитальных угловых моментов движения ионов РЗМ в значении температуры плавления ИМС составов β - $Al_{11}PЗM_3$, $Al_2PЗM$ и $AlPЗM_3$, выявит что происходит постепенное повышение температуры плавления ИМС с максимумом при составе $Al_2PЗM$ с дальнейшим его понижением в зависимости от порядкового номера РЗМ, а также проследить, что ИМС с наименьшей температурой плавления среди сходных соединений в областях с низким содержанием алюминия после перехода максимума (при составе $Al_2PЗM$) в области богатых алюминием, становятся более тугоплавкими по сравнению с другими аналогичными соединениями. И наоборот, более тугоплавкие ИМС в области бедных алюминием, становятся тугоплавкими в области богатых алюминием по сравнению с другими сходными ИМС [156-162].

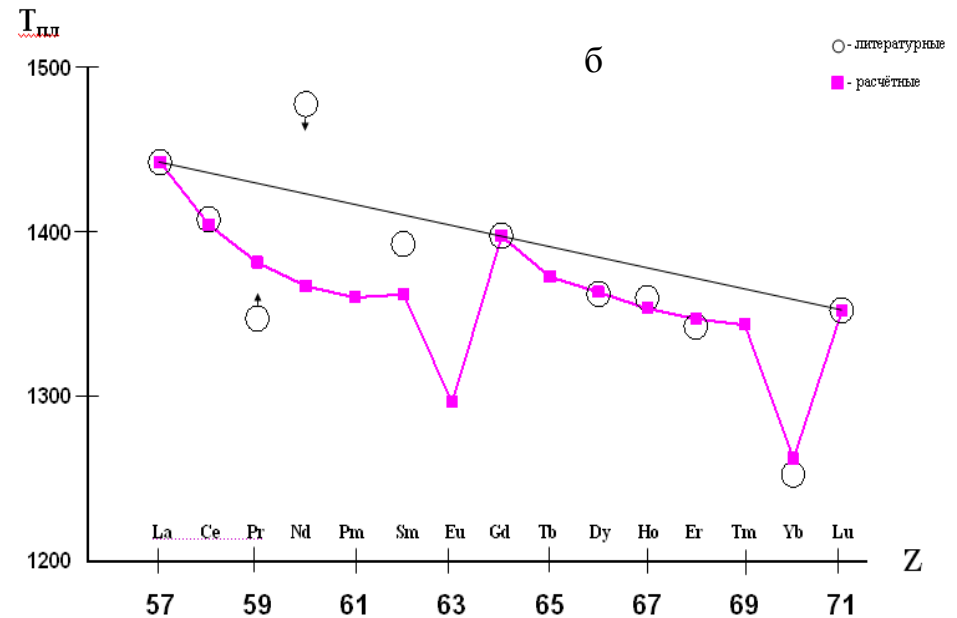
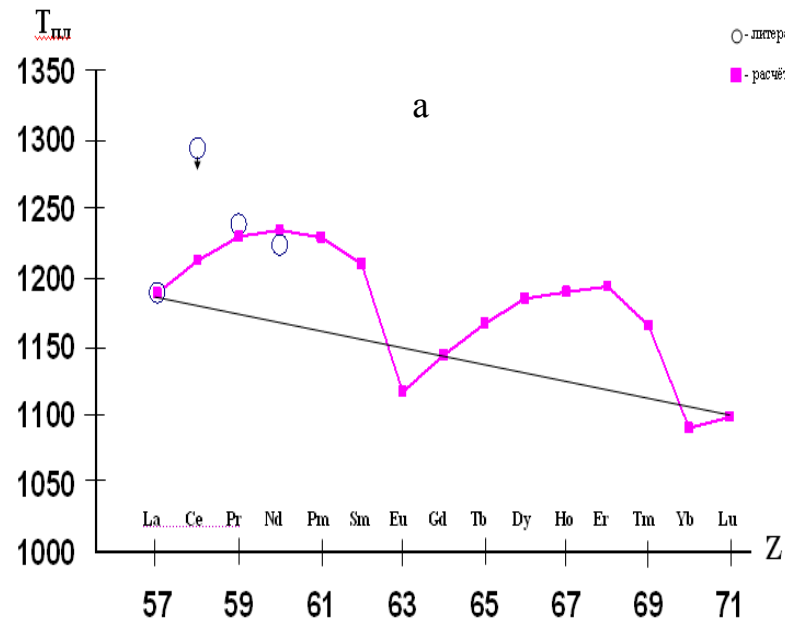
На всех кривых наблюдается проявление «тетрад-эффект»-а.

Кривые зависимости температуры плавления соединений от их состава имеют идентичный характер (рис. 4.18). С увеличением концентрации РЗМ в системе температура плавления соединений повышается (за исключением β - $Al_{11}PЗM_3$) и принимает максимальное значение для соединений состава $Al_2PЗM$. В области более высоких концентраций РЗМ в исследуемых системах наблюдается понижение температуры плавления ИМС. При этом во второй области происходит разделение ИМС на две подгруппы. Первая - состоящая из РЗМ цериевой подгруппы, имеет более низкую температуру плавления, чем вторая - состоящая из РЗМ иттриевой подгруппы.

Кривые зависимости изменения температуры плавления соединений от природы редкоземельных металлов (рис. 4.19). имеют различные закономерности. Для ИМС составов $Al_3PЗM$, α - $Al_{11}PЗM_3$ и β - $Al_{11}PЗM_3$, то есть с низким содержанием РЗМ, с повышением порядкового номера РЗМ наблюдается понижение величины температуры плавления.

Значение коэффициента уравнения (4.1)

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

Рисунок 4.10. Зависимость $T_{пл}$ ИМС составов α -Al₁₁PЗМ₃ (а) Al₃PЗМ (б) от порядкового номера (z) РЗМ

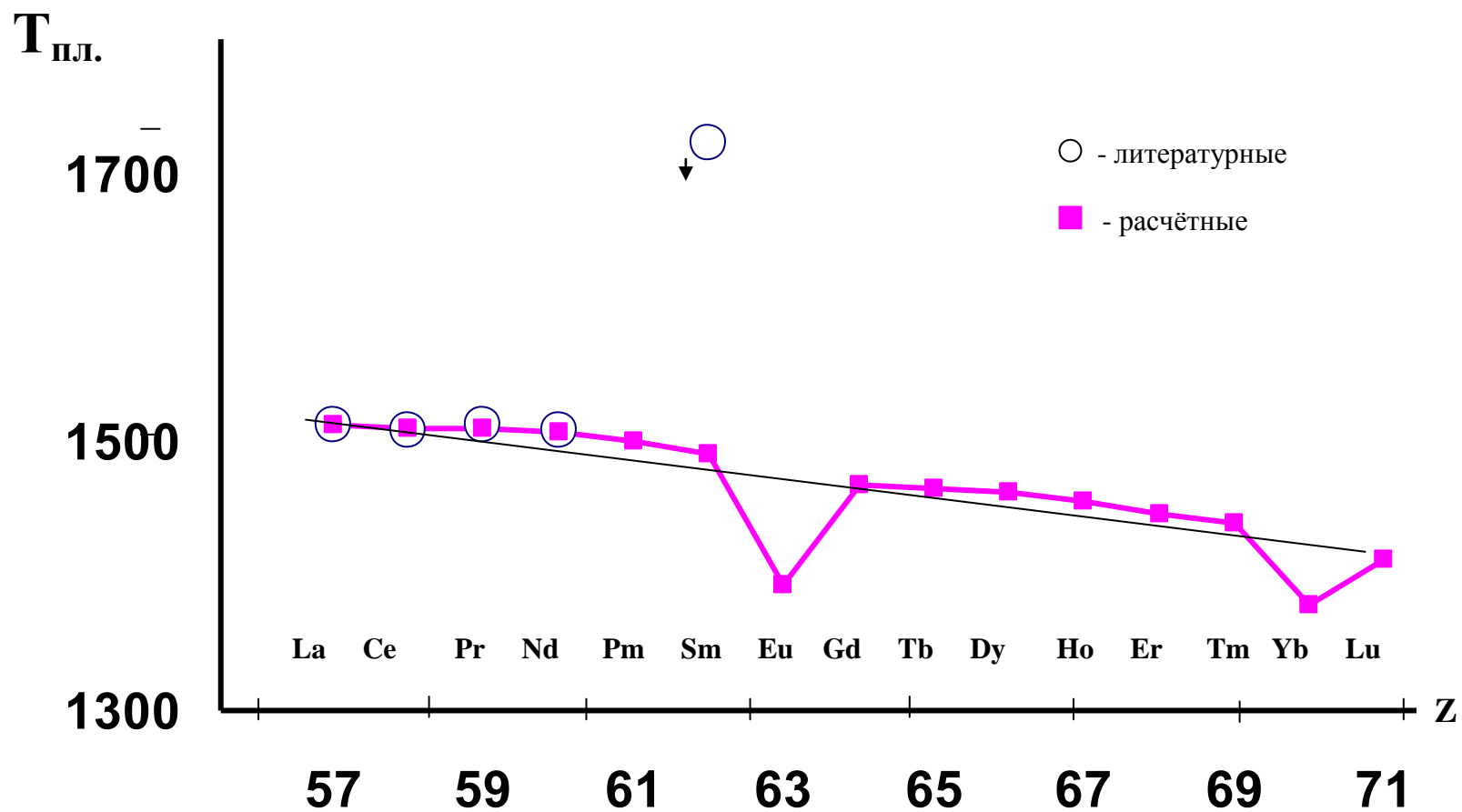


Рисунок 4.11. Зависимость $T_{пл.}$ ИМС состава $\beta\text{-Al}_{11}\text{R}_3\text{M}_3$ от порядкового номера (z) РЗМ

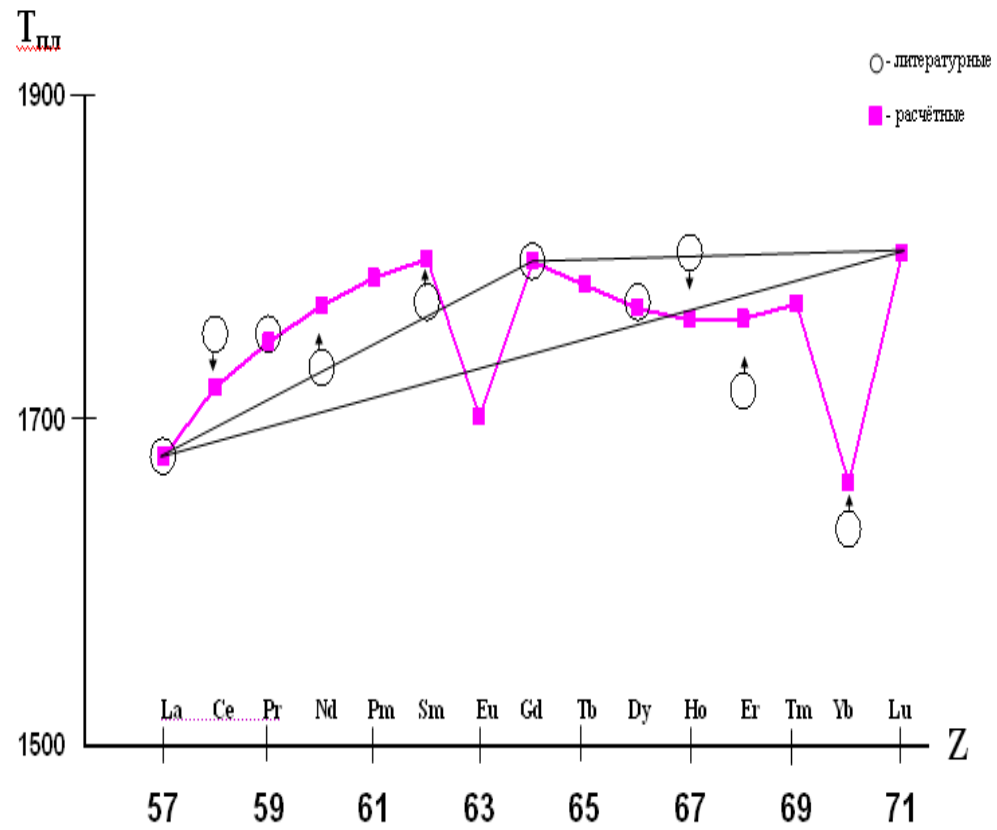


Рисунок 4.12. Зависимость T_{III} ИМС состава Al_2R_3M от порядкового номера (z) РЗМ

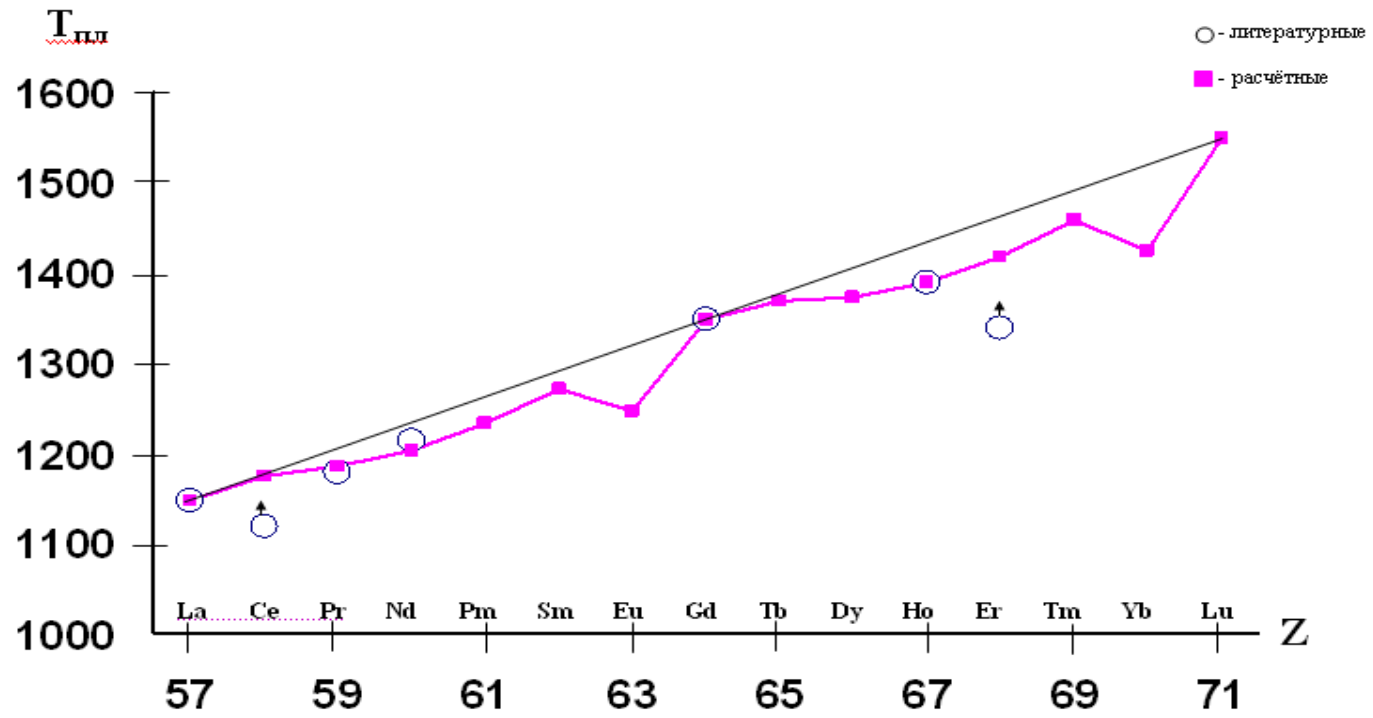


Рисунок 4.13. Зависимость $T_{пл}$ ИМС систем AIRЗМ от порядкового номера (z) РЗМ

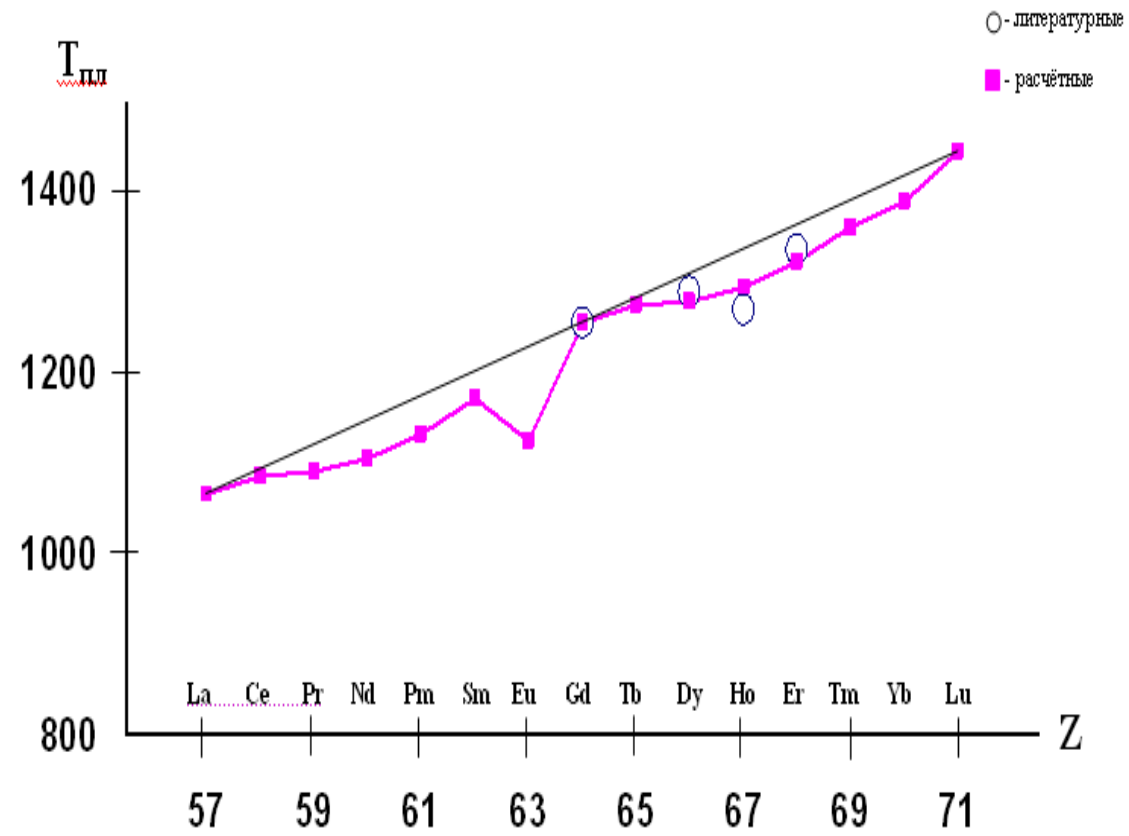


Рисунок 4.14. Зависимость $T_{пл}$ ИМС состава $Al_2P_3M_3$ от порядкового номера (z) РЗМ

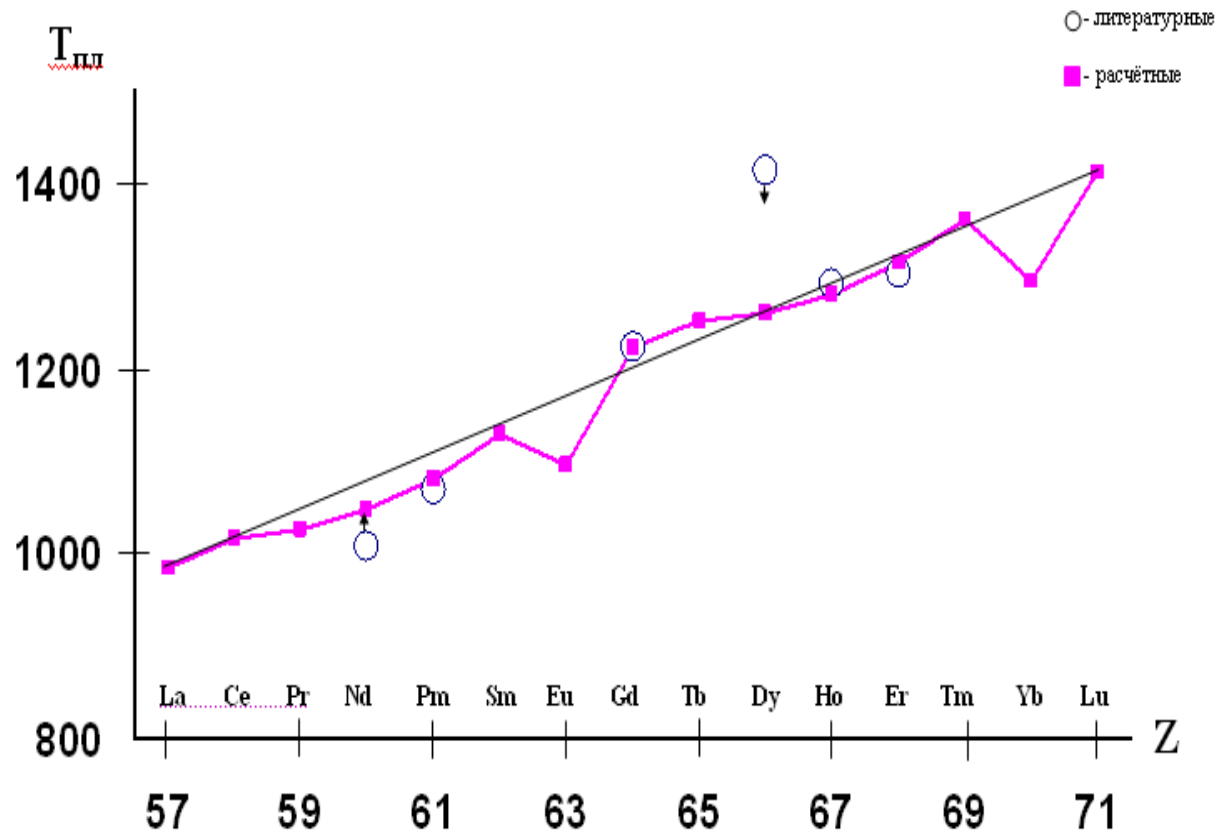


Рисунок 4.15. Зависимость $T_{пл}$ ИМС состава $AlPЗМ_2$ от порядкового номера (z) РЗМ

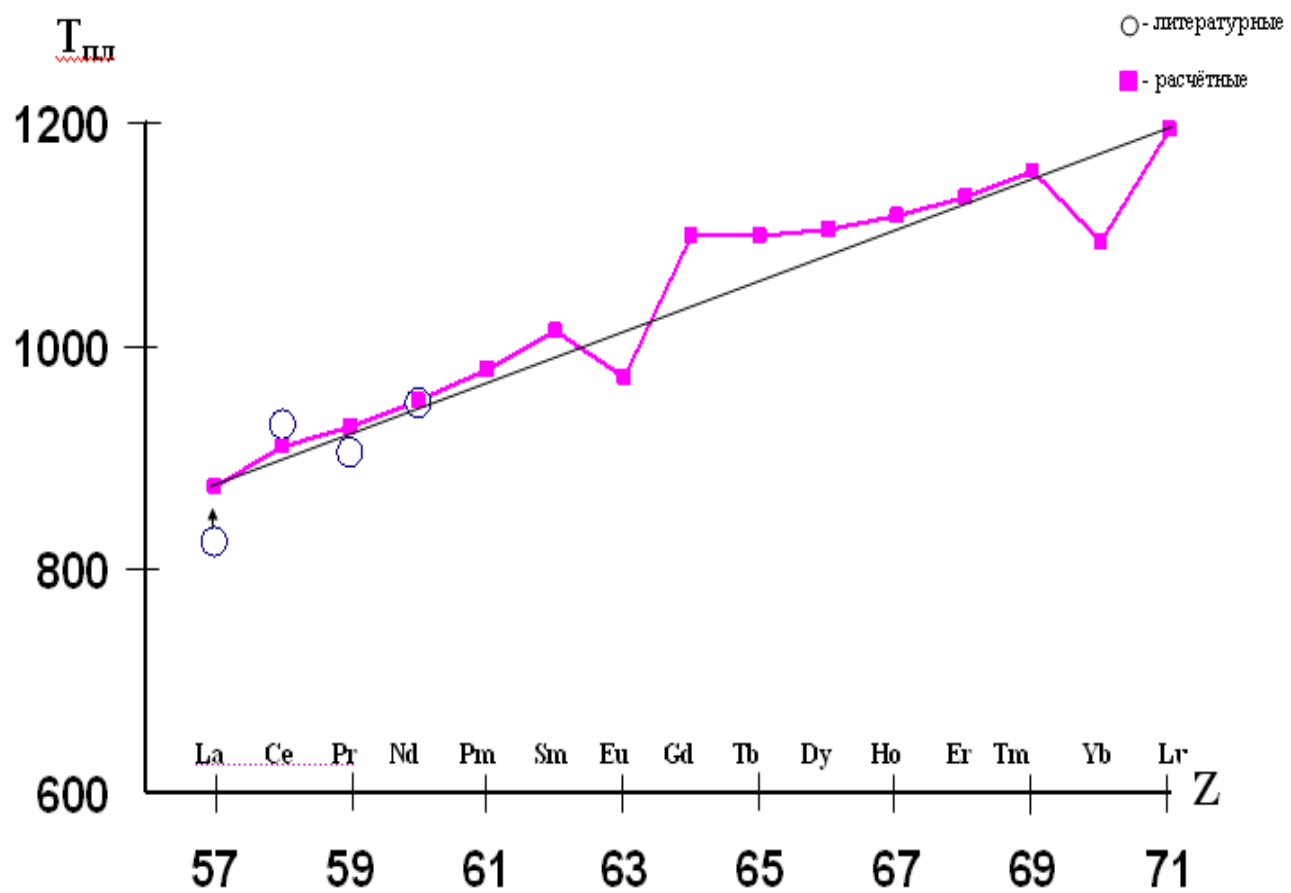


Рисунок 4.16. Зависимость T_{III} ИМС состава $AlP3M3$ от порядкового номера (z) РЗМ

Температура плавления (К) ИМС систем Al – PЗМ

Ln	состав ИМС															
	α - Al ₁₁ PЗМ ₃		β - Al ₁₁ PЗМ ₃		Al ₃ PЗМ		Al ₂ PЗМ		AlPЗМ		Al ₂ PЗМ ₃		AlPЗМ ₂		AlPЗМ ₃	
	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет	литер	расчет
La	1188	1188	1513	1513	1443	1443	1678	1678	1146	1146	-	1065	-	984	823	873
Ce	1293	1221	1508	1510	1408	1405	1753	1721	1118	1146	-	1085	-	1016	928	909
Pr	1238	1229	1513	1510	1348	1382	1753	1749	1178	1174	-	1089	-	1025	903	927
Nd	1223	1234	1508	1507	1478	1368	1733	1771	1213	1184	-	1104	1008	1047	948	950
Pm	-	1228	-	1501	-	1361	-	1788	-	1202	-	1131	1068	1081	-	978
Sm	-	1209	1723	1491	1393	1363	1773	1800	-	1232	-	1169	-	1128	-	1012
Eu	-	1116	-	1394	-	1297	-	1703	-	1246	-	1124	-	1095	-	971
Gd	-	1143	-	1468	1398	1398	1798	1798	1348	1348	1253	1253	1223	1223	-	1098
Tb	-	1166	-	1465	-	1373	-	1784	-	1368	-	1273	-	1251	-	1098
Dy	-	1184	-	1463	1363	1364	1773	1769	-	1372	1286	1277	1413	1259	-	1103
Ho	-	1189	-	1456	1360	1354	1803	1762	1388	1388	1267	1292	1291	1280	-	1116
Er	-	1193	-	1447	1343	1348	1718	1763	1338	1417	1333	1320	1303	1314	-	1133
Tm	-	1164	-	1439	-	1344	-	1772	-	1457	-	1357	-	1361	-	1156
Yb	-	1090	-	1378	1253	1263	1633	1663	-	1424	-	1387	-	1295	-	1092
Lu	-	1098	-	1413	1353	1353	-	1803	-	1548	-	1441	-	1412	-	1193

Для ИМС богатых РЗМ ($AlPЗМ$, $Al_2PЗМ_3$, $AlPЗМ_2$ и $AlPЗМ_3$) характерно повышение температуры плавления соединений с возрастанием порядкового номера РЗМ. Для соединений состава $Al_2PЗМ$ при переходе от лантана к лютецию значительное изменение температуры плавления не наблюдается [156-162].

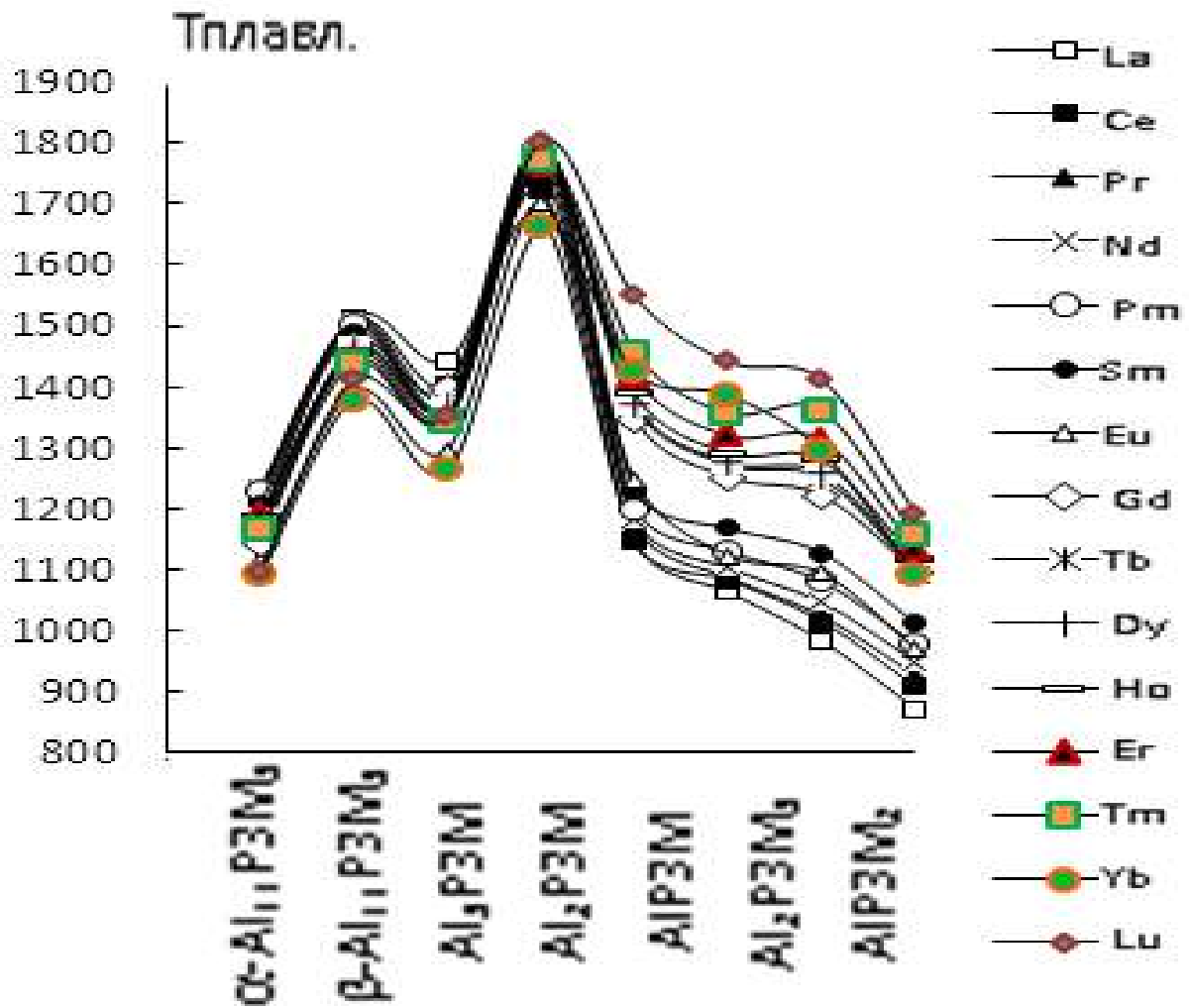


Рисунок 4.18. Зависимость $T_{пл}$ ИМС систем Al-РЗМ от их состава.

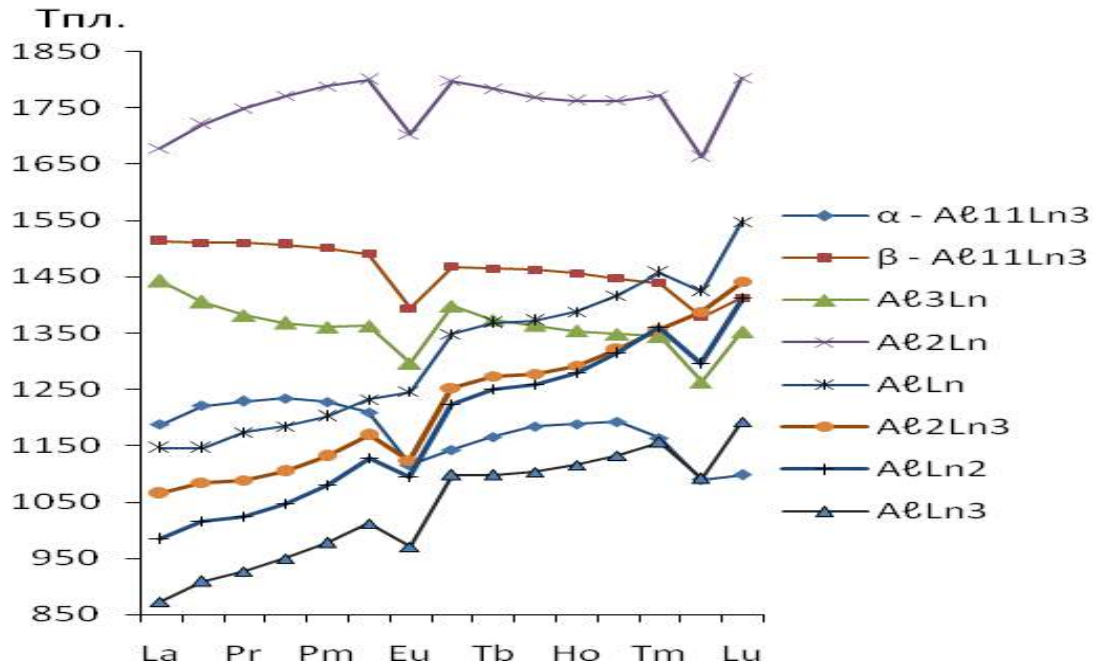


Рисунок 4.19. Зависимость $T_{пл.}$ ИМС от порядкового номера РЗМ

4.5. Температурная зависимость изменения теплоемкости сплавов систем Al- РЗМ

Измерение теплоемкости твердых тел методом охлаждения

Теплоемкость характеризует изменения состояния вещества с температурой и позволяет выявить фазовые и структурные переходы в сплавах, а также способствует определению других физических свойств. Существуют несколько способов измерения теплоёмкости твердых тел. Известны методы монотонного разогрева, модуляционный и импульсный по виду теплового воздействия [165]. Режим «нагрева» из-за множество сложности мало используется.

В рамках данной работы использован метод «охлаждения» основанный на закон охлаждения Ньютона [166-168].

Тело, температура которого выше окружающей ей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения при этом зависит от величины теплоемкости

тела и коэффициента теплоотдачи.

Сравнивая кривых охлаждения двух металлических стержней один из которых принят как эталон путём установления скорости охлаждения другого можно определить его теплоемкость.

Предварительно нагретое тело массой m при охлаждении на dT градусов теряет количество теплоты равное

$$dQ = cmdT, \quad (4.13)$$

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

Так как энергии теряется через поверхность тела, то следовательно, можно считать, что количество теплоты dQ_s , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела (T) и окружающей среды (T_0):

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)Sd\tau, \quad (4.14)$$

где α - коэффициент теплоотдачи - плотность теплового потока при перепаде температур на 1К, с единицей измерения Вт/(м²·К). В реальности он изменчив и может зависеть от разности температур. При рассмотрении теплового потока как вектор то он направлен перпендикулярно площади поверхности через которую протекает. α - количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре.

Он зависит от: вида теплоносителя и его температуры, температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания, геометрии тела. Поэтому α определяется экспериментально.

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

$$CmdT = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (4.15)$$

Выражение (4.15) можно представить в виде

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (4.16)$$

Полагая, что C , α , T в малом интервале температур не зависят от коор-

динат точек поверхности образцов, нагретых до одинаковой температуры и при одинаковой температуре окружающей среды, напишем соотношение (4.16) для двух образцов в виде:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.17)$$

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

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.18)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно рассчитать C_2 по формуле:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.19)$$

Зависимость температуры от времени охлаждения образцов подчиняется следующей формуле:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (4.20)$$

где a, b, p, k – константы. $y_0 = T_0$ – температура окружающей среды.

Дифференцируя (4.20), получим

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (4.21)$$

По уравнению (4.21) была вычислена скорость охлаждения образцов. Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения, был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (4.22)$$

где m , и S – масса и площадь поверхности образца, T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно [166-168].

Измерение теплоемкости сплавов производилось на установке, представленной на рисунке 4.20.

Электропечь 4 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец 5 (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара 6. Термопары подведены к цифровому измерителю UT71В 7, который производит прямую фиксацию результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Печь включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 2, при напряжении 30 В, которое показывает цифровой измеритель 9208 L 1. По показаниям термометра отмечается значение начальной температуры. Вдвигается образец в печь и нагревается до определённой температуры.

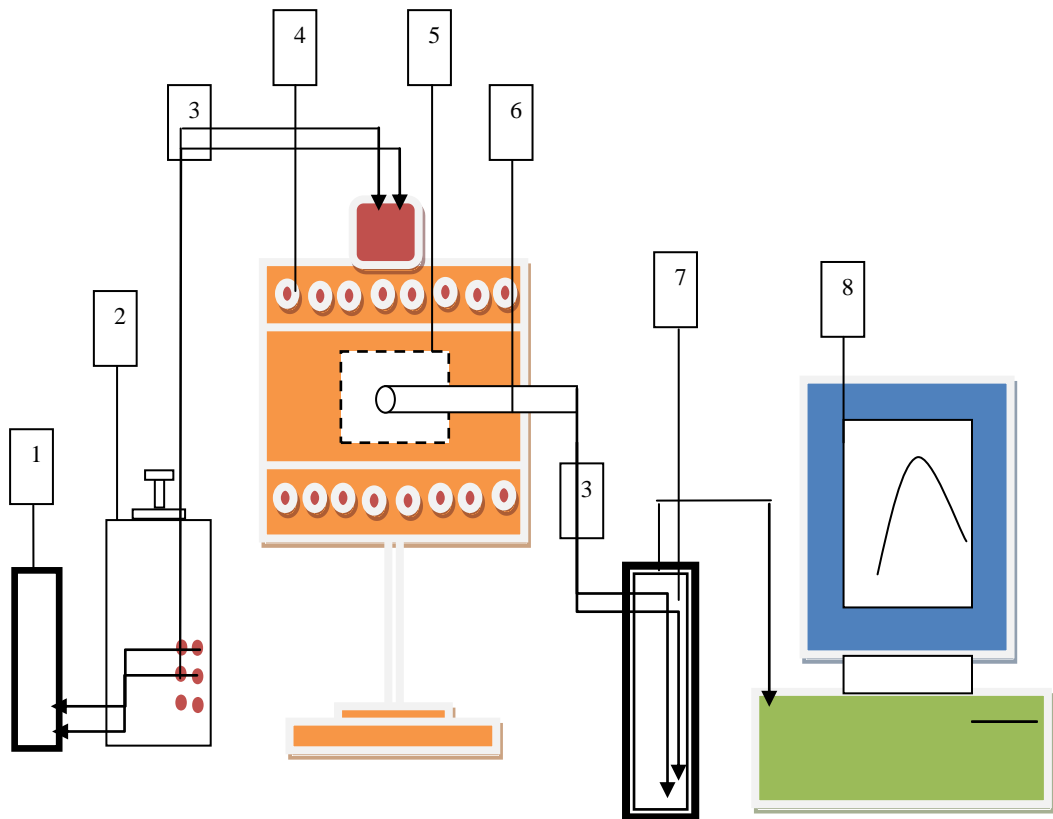


Рисунок 4.20. Схема установки для измерения теплоемкости твердых тел [166-168].

Температура контролируется по показаниям цифрового измерителя UT71B 7. Затем образец быстро выдвигается из печи, температура фиксируется на компьютере 8 и одновременно начинается отсчет времени через каждые 10 сек. при охлаждении образца до комнатной температуры. Обработка результатов производилась с использованием программы MS Excel. Коэффициент регрессии составлял 0,993-0,998. Образцы имели следующие геометрические размеры: диаметр цилиндра 16 мм, длина 30 мм. Исследования проводились в интервале температур 293-873К. Доверительный уровень методики составляет ~ 96%. В качестве эталонного образца был принят медный образец. Объектом исследования являлся алюминий марки А99 и его сплавов с церием, празеодимом и неодимом. Графическая зависимость изменения температуры от времени охлаждения для алюминия приведена на рисунке 4.21.

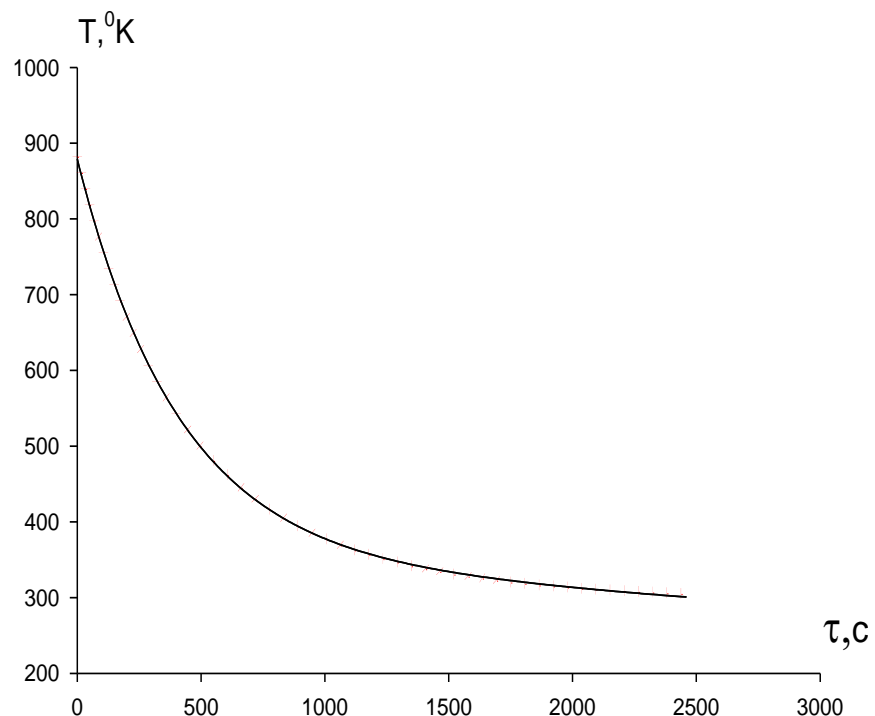


Рисунок 4.21. Зависимость изменения температуры от времени охлаждения для алюминия: * точки – эксп., сплошная линия - расчет по уравн.(4.21).

**относится для всех графиков*

Расчет произведен по формуле

$$T = 520.6409 \exp(-0.0025 \tau) + 358.4859 \exp(-0.0000731 \tau)$$

Температурная зависимость изменения скорости охлаждения и коэффициента теплоотдачи для алюминия характеризуется кривыми, представленными на рисунках 4.22 и 4.23 [169].

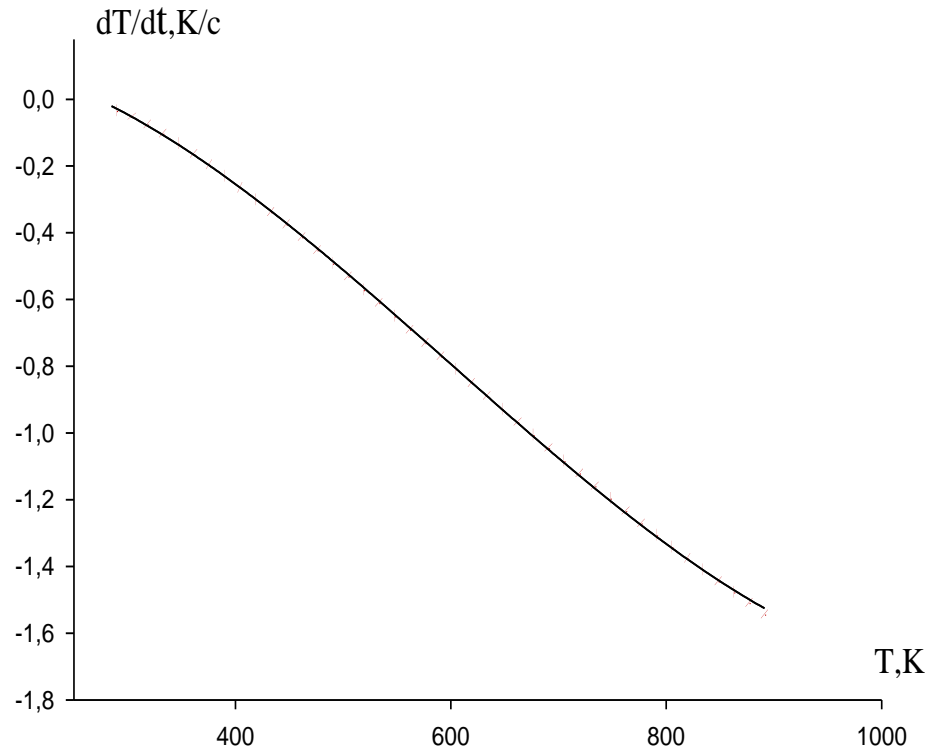


Рисунок 4.22. Зависимость изменения скорости охлаждения алюминия от температуры

Расчет коэффициента теплоотдачи произведен по формуле:

$$|\alpha(T)| = -11,3385 + 0,0396 T + 1,2468 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,6252 \cdot 10^{-8} T^3$$

Определяемая из эксперимента величина C_p включает в себя не только энергию колебаний решетки C_v (по Дебаю), но также энергию термического возбуждения коллективизированных электронов $C_э$, энергию термического расширения ΔC , энергию образования вакансий C_v при высокой температуре и дополнительную энергию из-за ангармоничности колебаний решетки $C_{анг}$. Таким образом: $C_p = C_v + C_э + C_v + C_{анг}$.

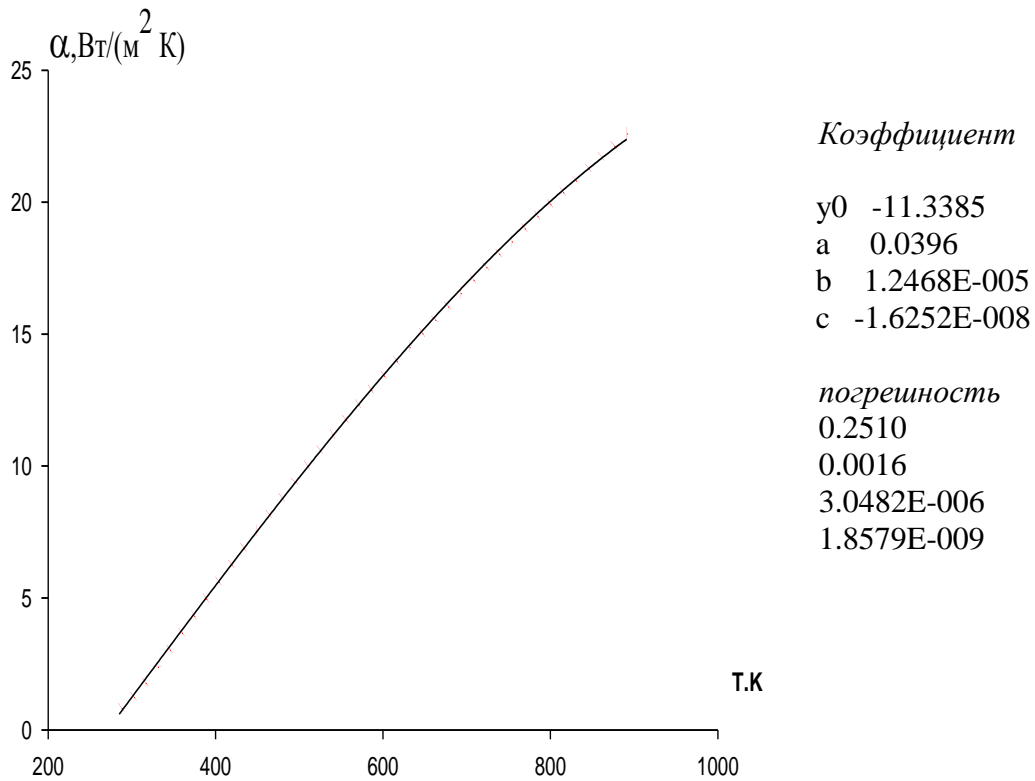


Рисунок 4.23. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминия марки А99

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава сильно неотличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу Неймана - Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1 C_1 + x_2 C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов.

Величина удельной теплоемкости сплавов также вычислена по формуле $C = \frac{|\alpha(T)|S(T-T_0)}{m(dT/d\tau)}$.

Наблюдается корреляция между экспериментальными и расчетными результатами. Получено уравнение для температурной зависимости

изменения удельной теплоемкости Дж/(кг·К) алюминия в интервале температур 293 - 873 К (рис.4.24).

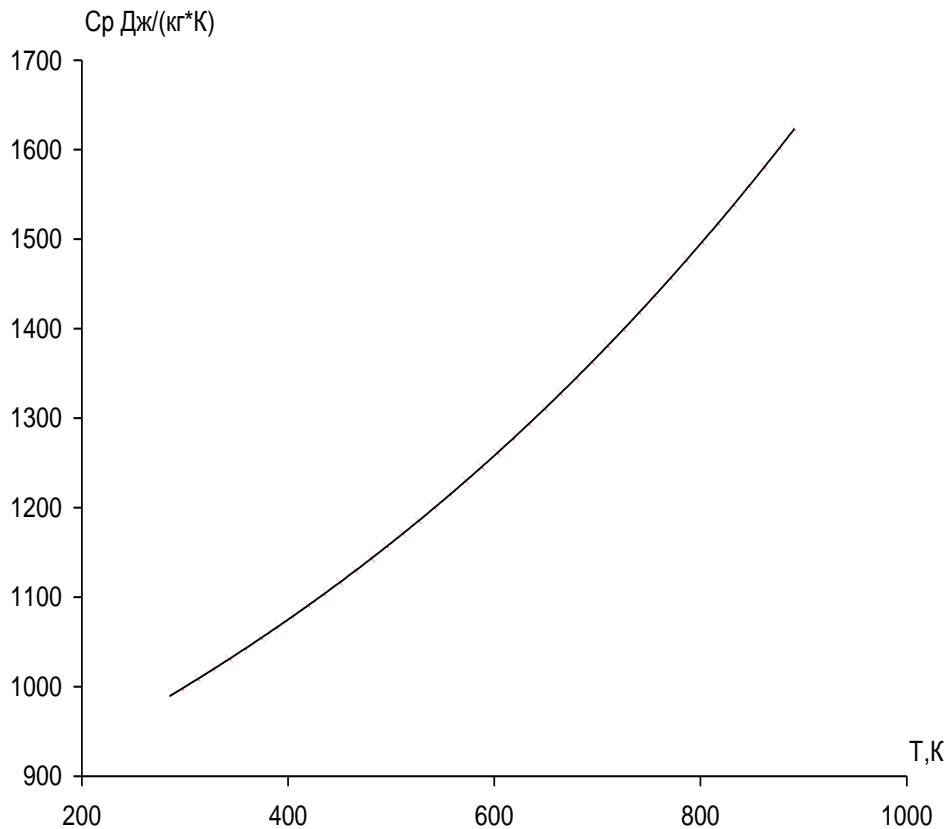


Рисунок 4.24. Температурная зависимость удельной теплоемкости Al

Расчет удельной теплоемкости алюминия произведен по формуле :

$$C_p = 822,4000 + 0,5000T + 0,0002T^2 + 2,4310 \cdot 10^{-7} T^3$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов системы Al-Ce.

Зависимость температуры сплавов алюминия с малыми добавками цезия (0,05, 0,1 и 0,5мас.%) от времени и скорости охлаждения представлены на рисунках 4.25и 4.26. Кривые выражаются следующими уравнениями:

$$\text{Al} + 0,05\% \text{Ce} \quad T = 556,6776 \cdot \exp(-0,0031047 t) + 345,5207 \cdot \exp(-1,0545 \cdot 10^{-4} t),$$

$$\text{Al} + 0,1\% \text{Ce} \quad T = 595 \cdot \exp(-0,0029162 t) + 339,4489 \cdot \exp(-9,2585 \cdot 10^{-5} t),$$

$$\text{Al} + 0,5 \% \text{Ce} \quad T = 604 \cdot \exp(-0,0027686 t) + 330,6940 \cdot \exp(-7,9561 \cdot 10^{-5} t).$$

Коэффициент теплоотдачи алюминиево-цериевых сплавов в зависимости от температуры подчиняется следующим уравнениям:

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

$$\text{Al} + 0.05\% \text{Ce} \quad |\alpha(T)| = -8,4270 + 0,0202T + 5,2914 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,8848 \cdot 10^{-8}T^3;$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{Ce} \quad |\alpha(T)| = -12,9123 + 0,0496T - 5,6418 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,7685 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{Ce} \quad |\alpha(T)| = -13,0248 + 0,0514T - 1,1800 \cdot 10^{-5}T^2 - 8,6997 \cdot 10^{-10}T^3.$$

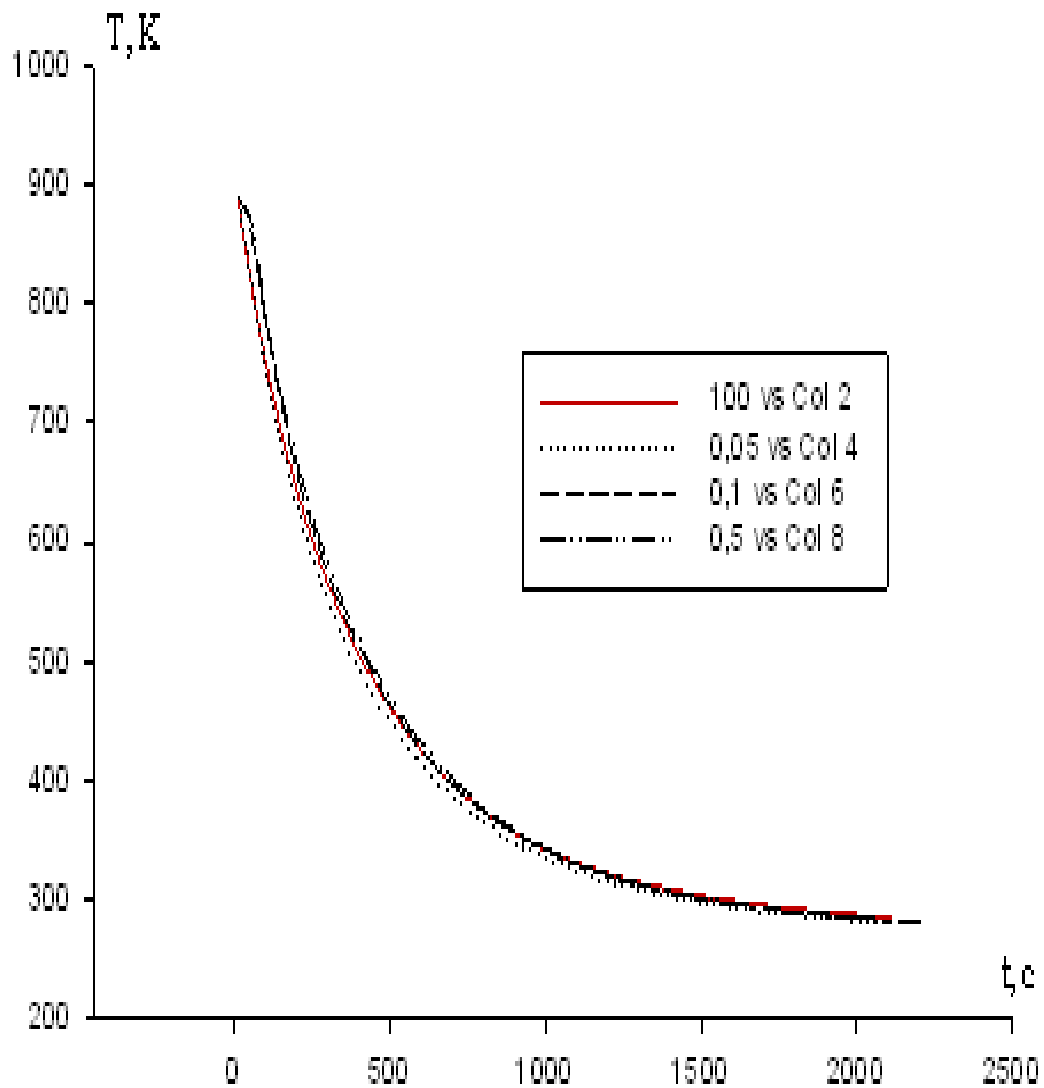


Рисунок 4.25. Зависимость температуры от времени охлаждения для сплавов системы Al-Ce

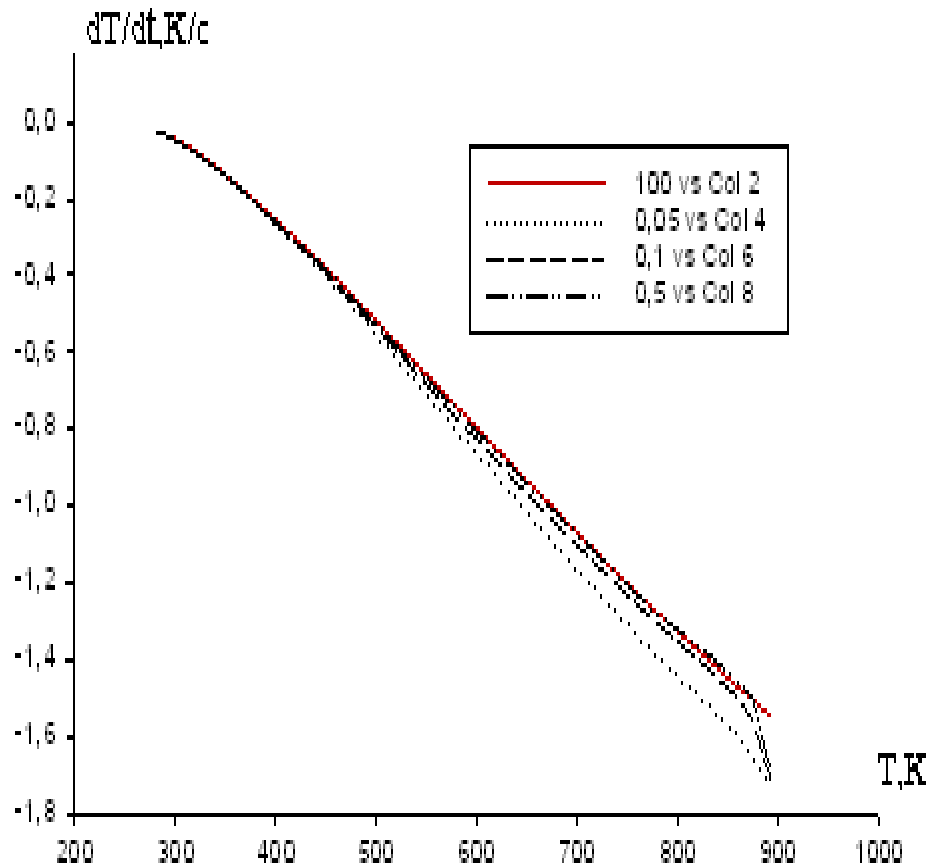


Рисунок 2.26. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Al-Ce

Экспериментальные данные позволили составить уравнения температурной зависимости теплоёмкости алюминиево-цериевых сплавов

$$\text{Al} + 0.05\% \text{Ce} \quad C_p = 822,0445 + 0,4999T + 1,9973 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4306 \cdot 10^{-7}T^3;$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{Ce} \quad C_p = 821,6910 + 0,4998T + 1,9946 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4302 \cdot 10^{-7}T^3;$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{Ce} \quad C_p = 818,8551 + 0,4991T + 1,9732 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4272 \cdot 10^{-7}T^3.$$

Зависимость изменения теплоемкости алюминиево-цериевых сплавов от температуры характеризуется заметным повышением теплоемкости с ростом температуры (рис.4.27). С увеличением концентрации церия в сплаве удельная теплоемкость уменьшается.

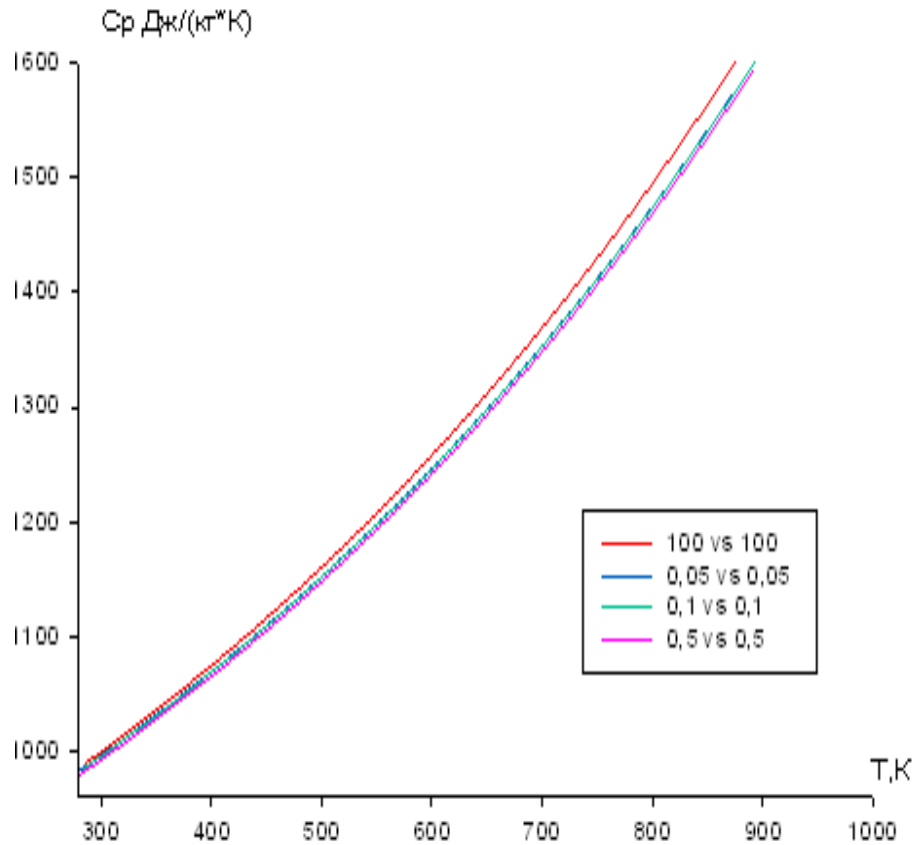


Рисунок 4.27. Зависимость C_p сплавов алюминия с церием от температуры.

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов системы Al-Pr

Экспериментальные данные удельной теплоемкости сплавов системы Al-Pr приведены в таблице 4.13.

Кривые зависимости температуры образцов от времени охлаждения и скорости охлаждения представлены на рис. 4.28 и 4.29. Кривые выражаются следующими уравнениями

$$\text{Al} \quad T = 555,4775 \cdot \exp(-0,0028 t) + 340,1132 \cdot \exp(-9,9815 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0,05\% \text{ Pr} \quad T = 613,6556 \cdot \exp(-0,0027255 t) + 322,5755 \cdot \exp(-6,5357 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0,1\% \text{ Pr} \quad T = 577,9058 \cdot \exp(-0,0030140 t) + 342,2162 \cdot \exp(-9,9387 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0,5\% \text{ Pr} \quad T = 575,3124 \cdot \exp(-0,0029876 t) + 337,5390 \cdot \exp(-8,8334 \cdot 10^{-5} t)$$

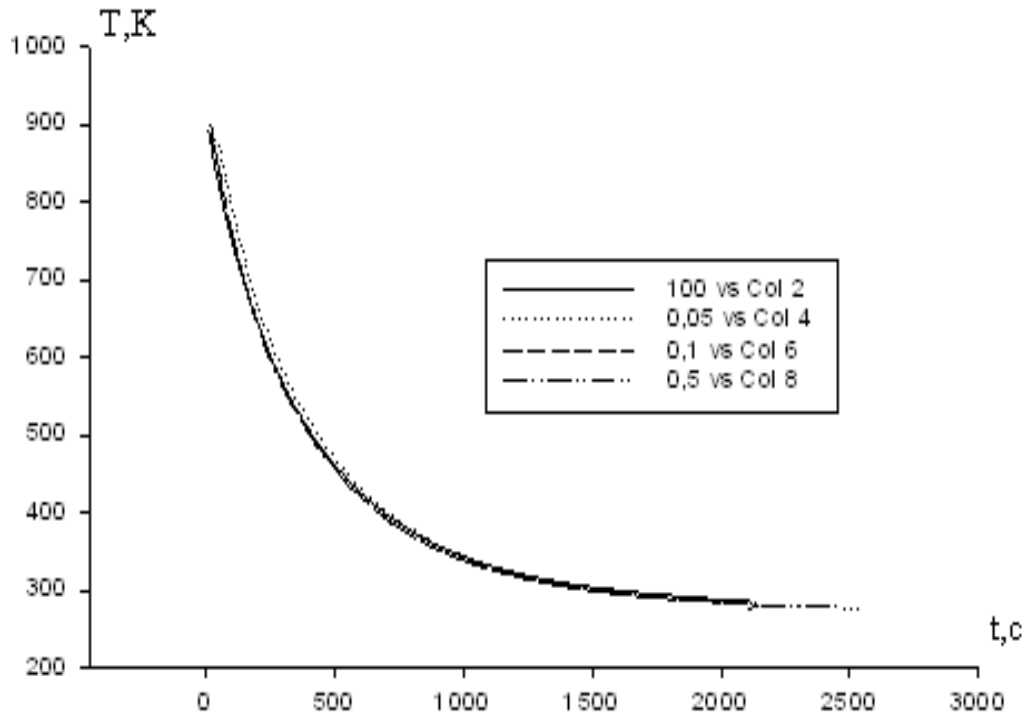


Рисунок 4.28. График зависимости температуры сплавов системы Al-Pr

Формулы для расчета удельной теплоемкости сплавов алюминия с празеодимом:

$$\text{Al} \quad C_p = 822,4000 + 0,5000T + 0,0002T^2 + 2,4310 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Al} + 0.05\% \text{Pr} \quad C_p = 822,0364 + 0,5T + 1,9959 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4324 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{Pr} \quad C_p = 821,6729 + 0,4999T + 1,9918 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4324 \cdot 10^{-7}T^3 \cdot$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{Pr} \quad C_p = 818,7643 + 0,4997T + 1,9591 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,4378 \cdot 10^{-7}T^3$$

Формулы для расчета коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия с празеодимом имеют вид:

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

$$\text{Al} + 0.05\% \text{Pr} \quad |\alpha(T)| = -11,4001 + 0,0390T + 1,9478 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,5130 \cdot 10^{-8}T^3 \cdot$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{Pr} \quad |\alpha(T)| = -9,8504 + 0,0299T + 3,3942 \cdot 10^{-5}T^2 - 4,1983 \cdot 10^{-8}T^3 \cdot$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{Pr} \quad |\alpha(T)| = -8,2521 + 0,0188T + 5,7057 \cdot 10^{-5}T^2 - 4,1983 \cdot 10^{-8}T^3 \cdot$$

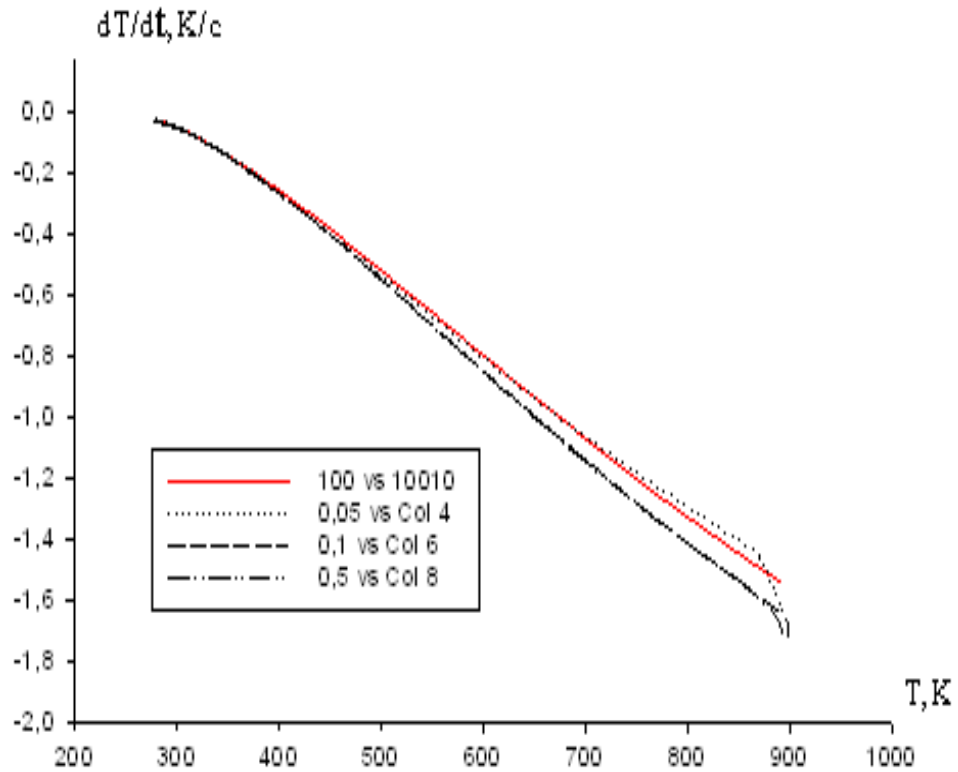


Рисунок 4.29. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Al-Pr

Таблица 4.13

Изменения C_p сплавов системы Al-Pr от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К
	Al		0.05Pr		0.1 Pr		0.5 Pr
618.2	1623.541	615.7	1599.549	618.1	1584.468	618.2	1593.294
550.2	1526.152	553.5	1510.49	547.5	1509.598	548.5	1498.25
479.0	1432.664	474.1	1414.054	470.8	1411.169	471.9	1400.612
431.4	1374.183	434.6	1356.984	432.9	1352.212	428.5	1355.019
390.4	1326.739	389.3	1307.683	387.8	1304.666	386.2	1305.962
337.6	1269.166	340.8	1260.349	340.5	1255.968	341.3	1247.506
292.7	1223.183	292.8	1214.976	287.5	1210.354	288.5	1209.828
234	1166.96	235.9	1159.588	233.7	1159.292	235.4	1153.201
188.7	1126.417	188.2	1119.605	187.2	1118.31	185.2	1116.591
114.6	1065.06	116.3	1060.736	114.6	1059.006	116.1	1055.408
57.6	1021.732	56.8	1018	56.3	1017.088	57.5	1014.13
25.8	998.5578	25.0	995.1884	25.2	994.7827	25.0	991.5371
12.2	989.7744	12.2	986.3701	12.2	986.1021	12.2	982.7476

Кривая зависимости теплоотдачи сплавов данной системы представлена на рисунке 4.30.

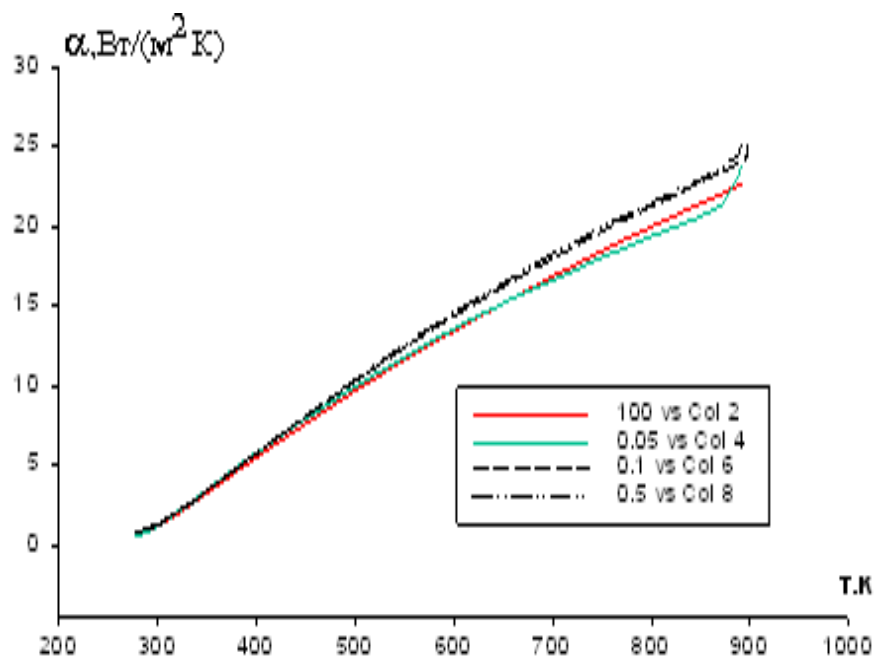


Рисунок 4.30. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Al-Pr

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов системы Al-Nd

Экспериментальные данные температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы алюминий - неодим приведены в таблице 4.14.

Кривые зависимости температуры образцов от времени и скорости охлаждения представлены на рисунках 4.31 и 4.32.

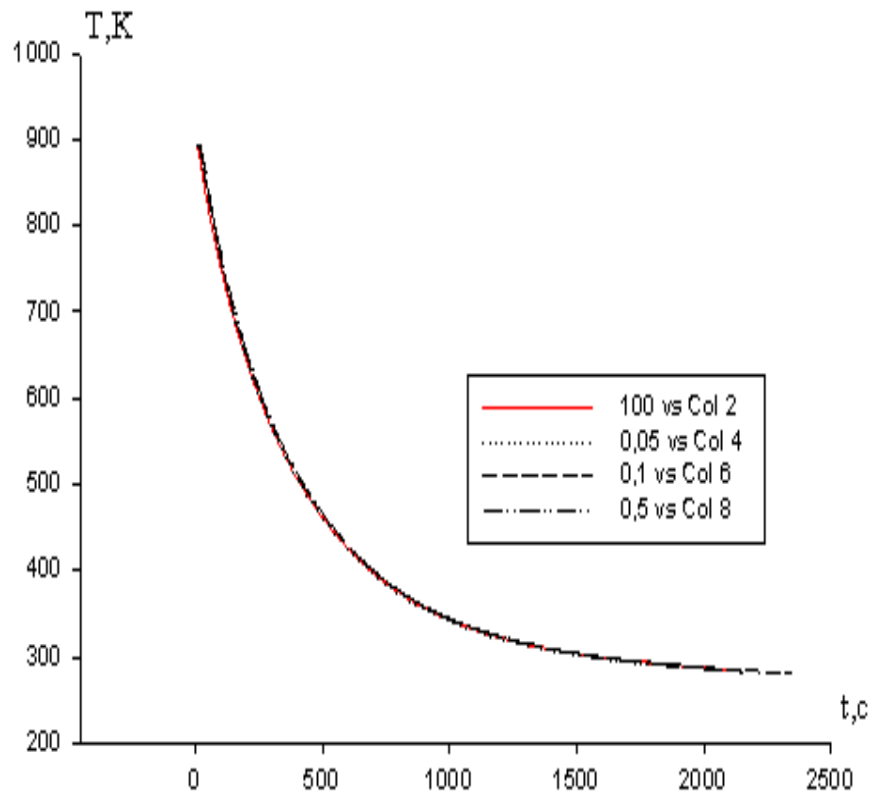


Рисунок 4.31. График зависимости температуры от времени охлаждения для сплавов системы Al-Nd

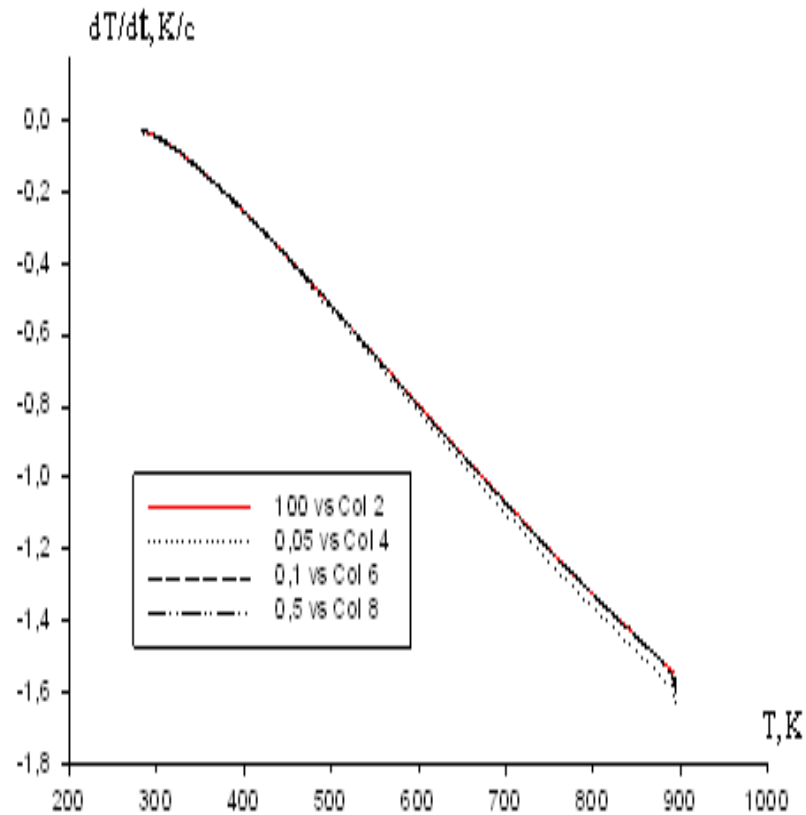


Рисунок 4.32. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Al-Nd

Кривые температурной зависимости скорости охлаждения сплавов алюминия с неодимом выражаются следующими уравнениями:

$$\text{Al} \quad T = 555,4775 \cdot \exp(-0,0028 t) + 340,1132 \cdot \exp(-9,9815 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0.05\% \text{ Nd} \quad T = 567,4725 \cdot \exp(-0,0029431 t) + 343,5789 \cdot \exp(-9,7574 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{ Nd} \quad T = 572,7137 \cdot \exp(-0,0028135 t) + 336,4537 \cdot \exp(-8,2583 \cdot 10^{-5} t)$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{ Nd} \quad T = 567,4725 \cdot \exp(-0,00294316 t) + 343,5789 \cdot \exp(-9,7574 \cdot 10^{-5} t)$$

Формулы для расчета теплоемкости сплавов алюминия с неодимом:

$$\text{Al} \quad C_p = 822,4000 + 0,5000 T + 0,0002 T^2 + 2,4310 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\text{Al} + 0.05\% \text{ Nd} \quad C_p = 822,0710 + 0,4998 T + 1,9989 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4301 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{ Nd} \quad C_p = 821,7421 + 0,4996 T + 1,9978 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4292 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{ Nd} \quad C_p = 819,1104 + 0,4979 T + 1,9892 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,4218 \cdot 10^{-7} T^3$$

Формулы для расчета коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия с неодимом:

$$\text{Al} + 0.05\% \text{ Nd} \quad |\alpha(T)| = -10,5282 + 0,0346 T + 2,3099 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,2173 \cdot 10^{-8} T^3.$$

$$\text{Al} + 0.1\% \text{ Nd} \quad |\alpha(T)| = -10,2946 + 0,0332 T + 2,4684 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,3233 \cdot 10^{-8} T^3.$$

$$\text{Al} + 0.5\% \text{ Nd} \quad |\alpha(T)| = -11,8297 + 0,0433 T + 5,8195 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,2118 \cdot 10^{-8} T^3.$$

На рисунке 4.33 приведена зависимость теплоемкости от температуры для сплавов системы Al-Nd, которая характеризуется повышением теплоемкости с ростом температуры.

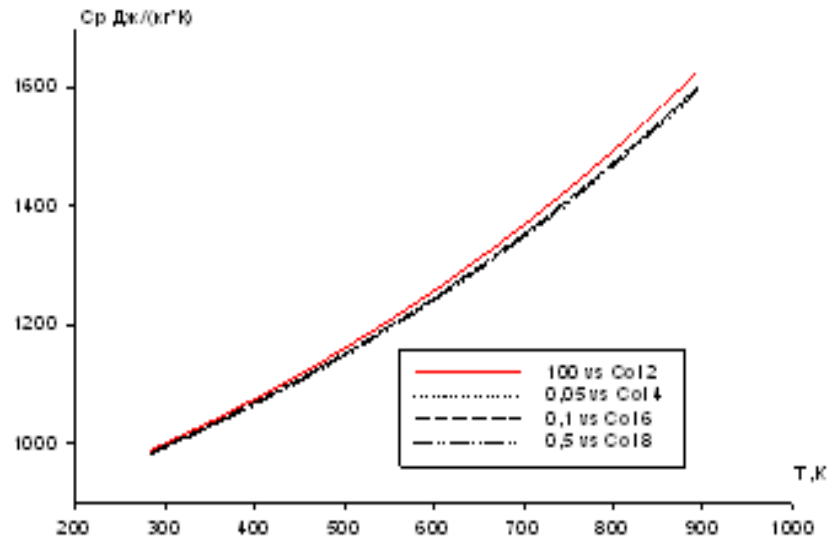


Рисунок 4.33. Зависимость теплоемкости от температуры для сплавов системы Al-Nd

Таблица 4.14

Зависимость C_p от температуры для сплавов системы Al-Nd

$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ Дж/кг·К
	Al		0.05%Nd		0.1%Nd		0.5%Nd
618.2	1623.541	620.4	1601.416	620.4	1600.75	621.6	1597.144
550.2	1526.152	547.8	1501.35	549.7	1503.235	541.8	1487.89
479.2	1432.664	474.6	1408.975	478	1412.621	483.9	1414.967
431.4	1374.183	425.7	1351.748	428	1354.6	424.5	1345.371
390.4	1326.739	393.6	1316.037	388.1	1309.521	393.4	1310.937
337.6	1269.166	338.4	1257.905	335.3	1254.243	339.4	1254.263
292.7	1223.183	293.1	1213.149	291.9	1211.501	294.6	1210.105
234	1166.96	233	1157.628	234.2	1158.222	235.2	1155.317
188.7	1126.417	273	1118.345	189	1119.147	189.5	1115.91
114.6	1065.06	115.3	1060.507	114.9	1059.77	114.9	1056.321
57.6	1021.732	56.3	1017.006	57.8	1017.66	57.8	1014.358
24.8	998.2066	25	995.1913	25	994.7884	25.1	991.6338
12	989.2905	12	986.3735	12	985.9745	12	982.7823

Глава 5. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЦИНКОМ, КАДМИЕМ, ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ.

5.1 Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Ускоренное развитие различных отраслей промышленности, разработка новых технологических процессов, протекающих в агрессивных средах, предъявляют к конструкционным материалам на основе алюминия высокие требования. В процессе эксплуатации изделий из алюминиевых сплавов, вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой происходит коррозия. Установление причин коррозионного разрушения позволяет правильно выбрать метод защиты.

Разнообразие условий внешней среды требует использования различных средств для определения коррозионной стойкости в разных случаях, как лабораторного исследования, так и практических испытаний.

Результаты коррозионных испытаний должны дать возможность сделать заключение о коррозионном поведении того или иного металла или сплава в эксплуатационных условиях.

В рамках данной работе использован потенциодинамический метод. Электрохимические исследования сплавов проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки 10 мВ/сек. с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянно ($20^{\circ}\text{C}\pm 2$) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования. Затем поляризовали в обратном направлении до потенциала – 160 мВ, в результате чего происходило подщелачивание при-

электродного слоя поверхности сплава, наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении.

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

5.2. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Zn, Al-Cd, Al-Ga и Al-In.

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

Увеличение концентрации цинка в алюминии приводит к смещению стационарного потенциала к более отрицательным значениям (табл.5.1). Потенциалы коррозии алюминиево-цинковых сплавов незначительно отличаются друг от друга. С увеличением содержания цинка в алюминии в область отрицательных потенциалов смещаются также потенциалы питтингообразования и репассивации. Оценка стойкости сплавов алюминия к питтинговой коррозии может быть осуществлена путём сопоставления значений стационарных потенциалов и потенциалов питтингообразования в одних и тех же условиях испытаний. Стационарные потенциалы алюминиево-цинковых сплавов находятся в области между потенциалами полной пассивации и потенциалами питтингообразования, т.е. в пассивной области. Оценку стойкости можно провести, применяя одну из характеристик питтингостойкости $\Delta E_{п.о.}$ [170]: $\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{стац.}$. Уменьшение величины $\Delta E_{п.о.}$ для исследованных сплавов системы Al-Zn в среде 3%-ного раствора хлорида натрия от 0,311В для чистого алюминия до 0,055В для сплава с 7% цинка свидетельствует об ухудшении способности сплавов к самозалечиванию возникающих в результате коррозии питтинговых поражений. Таким образом,

можно констатировать, отрицательное влияние цинка на электрохимическую коррозию алюминия обусловленное ухудшением показателей питтингоустойчивости, повышенным значением плотностей токов начала и полной пассивации сплавов по сравнению с нелигированным металлом. Зависимость стационарного потенциала и плотности тока начала пассивации от содержания цинка в алюминий представлена на рисунке 5.1.

С целью изучения динамики образования защитного слоя на сплавах алюминия с цинком, выбирались сплавы, содержащие 0,005; 0,05; 0,1 и 2,5мас.% легирующего компонента.

Таблица 5.1

Электрохимические свойства алюминиево-цинковых сплавов [171]

Содержание цинка в алюминии мас. %	Электрохимические характеристики						
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,750	1,400	0,680	0,730	0,80	0,20
0,002	1,005	1,750	1,300	0,720	0,770	0,86	0,26
0,005	1,021	1,750	1,300	0,780	0,770	0,88	0,28
0,01	1,025	1,750	1,300	0,720	0,770	0,90	0,30
0,05	1,035	0,750	1,300	0,720	0,770	0,92	0,32
0,1	1,048	0,750	1,300	0,890	0,910	0,94	0,33
0,4	1,068	0,750	1,300	0,900	0,920	0,96	0,33
0,8	1,071	1,750	1,300	0,900	0,930	1,03	0,36
1,0	1,075	1,750	1,300	1,020	1,150	1,11	0,36
2,5	1,078	1,750	1,300	1,030	1,150	1,19	0,36
5	1,082	1,750	1,300	1,030	1,200	1,24	0,38
7	1,085	1,750	1,300	1,030	1,200	1,27	0,38

Результаты исследования представлены в таблице 5.2. Изменение потенциала коррозии сплавов в среде 3%-ного раствора хлорида натрия фиксировалось в течение двух часов. Для всех изученных составов наблюдается отклонение коррозионного потенциала в сторону положительных значений. Образование защитного слоя завершается к 50-60 минутам и мало зависит от химического состава сплавов.

Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов систем Al-Cd, Al-Ga и Al-In, как и чистый алюминий характеризуется наличием активно-пассивной области, пассивной области и областью транспассивной активности (рис.5.2-5.4). У сплавов по сравнению с алюминием

Таблица 5.2

Изменение потенциала коррозии сплавов системы алюминий -цинк от времени в среде 3%-ного раствора хлорида натрия

Время, мин.	Содержание цинка в алюминии, мас.%			
	0,005	0,05	0,1	2,5
0,5	1,100	1,120	1,146	1,200
1	1,082	1,097	1,121	1,163
5	1,069	1,080	1,102	1,141
10	1,056	1,067	1,086	1,124
20	1,045	1,056	1,072	1,109
30	1,037	1,048	1,061	1,092
40	1,028	1,042	1,056	1,085
50	1,024	1,038	1,051	1,081
60	1,022	1,036	1,048	1,078
120	1,022	1,036	1,048	1,078

протяжённость пассивной области на потенциодинамических кривых значительно меньше. С ростом концентрации легирующего элемента в спла-

ве наблюдается скачок в величины плотностей токов начала и полной пассивации (рис 5.5). Последнее приводит к смещению потенциала

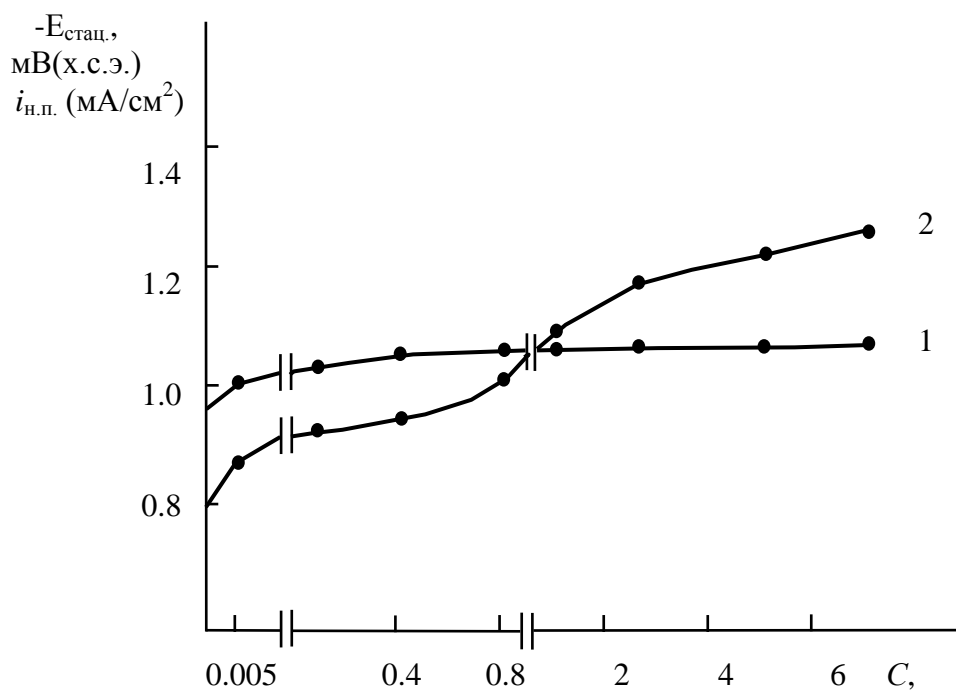


Рисунок 5.1. Зависимость стационарного потенциала ($-E_{\text{стационар}}$, В) (1) и и плотности тока начала пассивации ($i_{\text{н.п.}}$, мА/см²) (2) от содержания Zn в Al

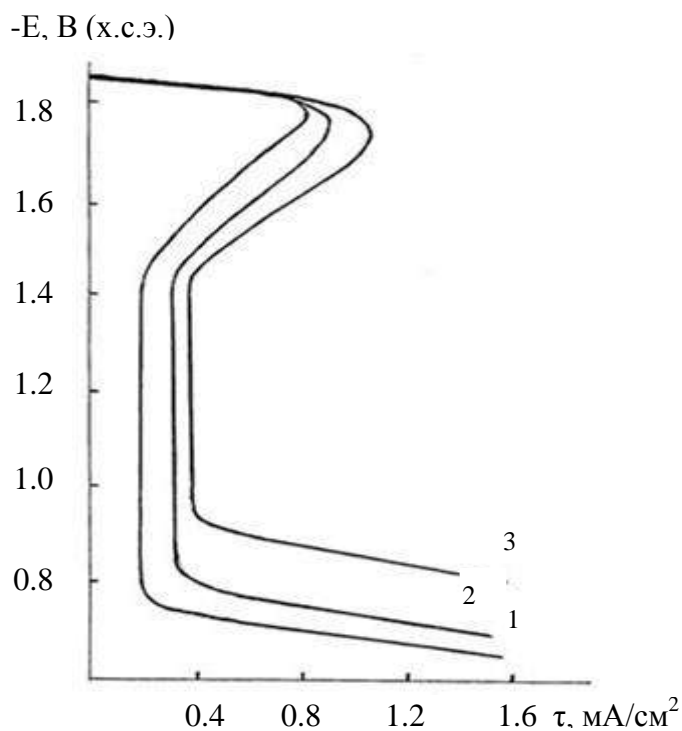


Рисунок 5.2. Потенциодинамические кривые сплавов системы алюминий- кадмий, содержащих кадмия, мас. %: 0,005(1) 0,4(2), 2,5(3)

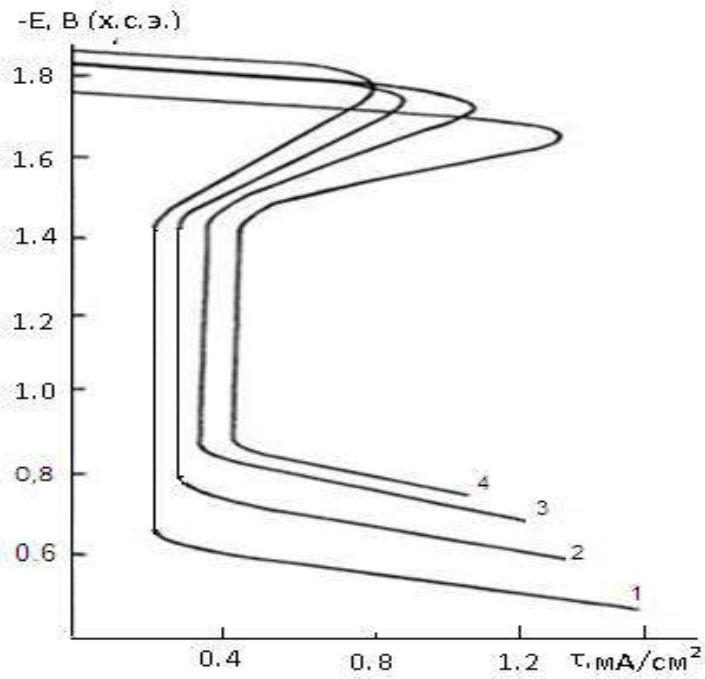


Рисунок 5.3. Потенциодинамические кривые сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga, мас. %: 0,0 (1) 0,6(2), 2,0(3) 10,0 (4)

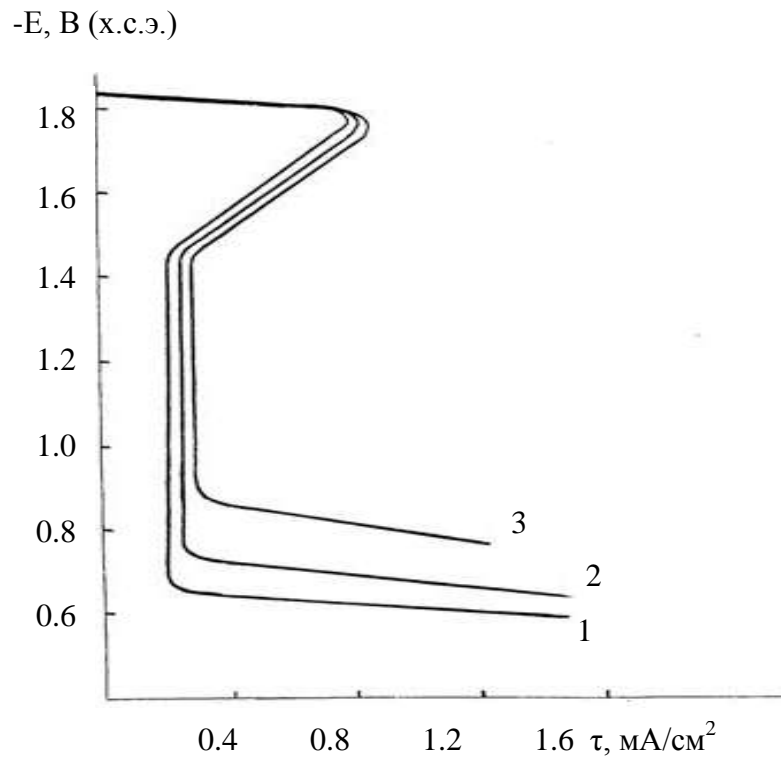


Рисунок 5.4. Потенциодинамические кривые сплавов системы алюминий индий, содержащих индия, мас. %: 0,05 (1) 2,0(2), 10,0(3)

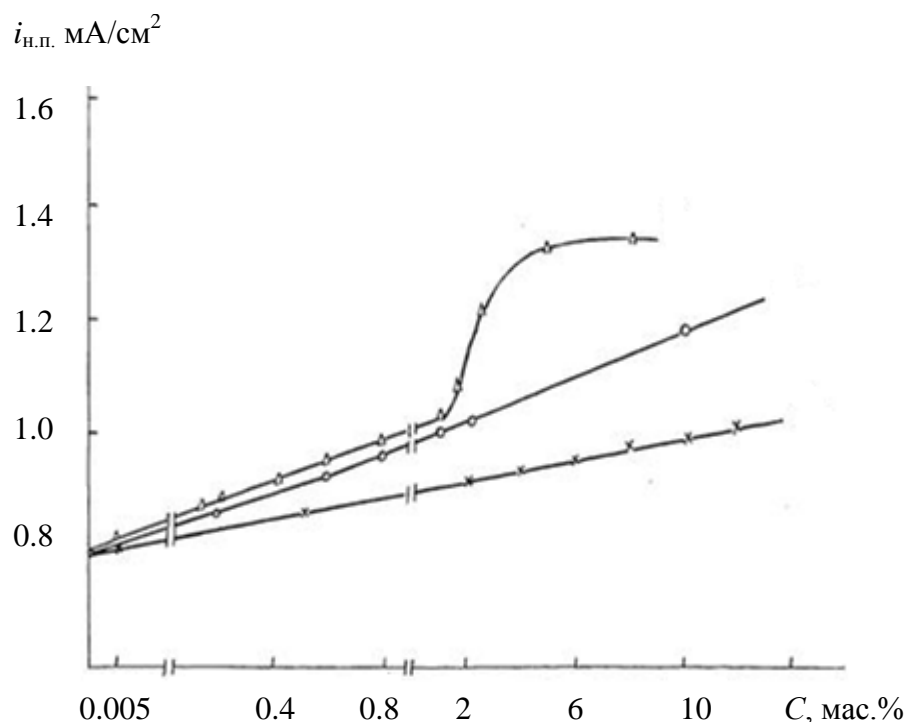


Рисунок 5.5. Изменения плотность тока начала пассивации ($i_{н.п.}$ mA/cm²) от содержание (C, мас.%) галлия, индия и кадмия в алюминии [172]

образования питтинга в область отрицательных значений в результате которого наблюдается значительное сужение протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых. Всё это свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

При одной и той же концентрации легирующих элементов добавки галлия более интенсивно уменьшают ширину пассивной области на потенциодинамических кривых, чем индий и кадмий.

Легирование алюминия галлием, индием и кадмием способствует смещению потенциалов питтингообразования и репассивации в более отрицательную область (табл. 5.3-5.5). Приведенная на рисунке 5.6 зависимость изменение стационарного потенциала от времени для сплавов с различным содержанием второго компонента показывает уклонение потенциала в положительную область значений. Изменения стационарного потенциала

от концентрации легирующих компонентов (рис. 5.7) характеризуется по иному. При добавке галлия и индия стационарный потенциал смещается в отрицательную область, кадмия в область положительных потенциалов. Это, несмотря на то, что стандартные электродные потенциалы галлия (-0,53 В) и индия (-0,34 В) более положительны, чем у алюминия (-1,66 В). В плане разработки протекторных сплавов на основе алюминия с кадмием, индием, и галлием, две последние представляют практический интерес.

5.3. Влияние галлия и индия на электрохимические свойства алюминиево-цинковых сплавов и разработка протекторных сплавов.

Сплавы алюминия с цинком широко применяются для литья протекторов, предназначенных для систем электрохимической защиты металлических изделий, конструкций и сооружений, эксплуатирующийся в агрессивных природных средах морской, пластовой и подтоварной воде.

Сущность электрохимической защиты заключается в том, что при изменении потенциала металла процесс его коррозии замедляется или превращается. Разновидностью такого метода является протекторная защита, осуществляемая катодной поляризацией металла путём подключения к нему другого металла, имеющего более отрицательный потенциал.

Для большинства конструкционных металлов известны величины защитных потенциалов [172]. Например, в морской воде и основных пластовых и подтоварных водах они отвечают значением приведенных в таблице 5.6.

Как следует из данных таблице 5.6, для всех металлов оптимальный защитный сдвиг потенциала составляет 200мВ. Это обусловлено тем, что при катодной поляризации металлов степень защиты изменяется согласно зависимостям, описываемым кривыми, показанными на рисунке 5.8 [173]. Для практических целей величину защитного сдвига потенциала выбирают соответствующей заштрихованной области на рисунке 5.8. При этом в

зависимости от требований, предъявляемых к конструкции, степень защиты можно выбрать любую и по ней определить необходимый катодный сдвиг потенциала.

Таблица 5.3

Электрохимические свойства алюмининиево-кадмиевых сплавов в среде 3%-ного раствора электролита NaCl при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с

Содержание Cd в Al мас. %	Электрохимические характеристики						
	-E _{стац.} за 1 час	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,65	1,40	0,680	0,730	0,80	0,20
0,005	0,986	1,55	1,45	0,840	0,880	0,82	0,23
0,01	0,986	1,56	1,45	0,840	0,880	0,83	0,23
0,05	0,986	1,56	1,44	0,840	0,880	0,85	0,24
0,1	0,985	1,55	1,44	0,850	0,890	0,88	0,24
0,2	0,985	1,55	1,44	0,850	0,890	0,90	0,24
0,4	0,970	1,55	1,45	0,850	0,890	0,92	0,24
0,6	0,955	1,56	1,45	0,850	0,890	1,93	0,26
0,8	0,940	1,56	1,45	0,850	0,890	0,95	0,26
1,0	0,920	1,58	1,45	0,890	0,900	1,04	0,26
1,5	0,918	1,58	1,45	0,890	0,900	1,10	0,30
2,5	0,898	1,57	1,45	0,890	0,900	1,23	0,30
5	0,858	1,58	1,45	0,890	0,900	1,34	0,30
7	0,801	1,58	1,45	0,890	0,900	1,35	0,31

Таблица 5.4

Электрохимические свойства алюминий-галлиевых сплавов в среде 3%-ного раствора электролита NaCl при скорости развёртки потенциала 10мВ/с

Содержание Ga в Al мас. %	Электрохимические характеристики						
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,65	1,40	0,680	0,730	0,80	0,20
0,005	1,069	1,74	1,45	0,745	0,715	0,82	0,28
0,05	1,200	1,75	1,45	0,750	0,770	0,84	0,30
0,1	1,200	1,76	1,45	0,755	0,775	0,85	0,30
0,2	1,250	1,76	1,45	0,755	0,780	0,87	0,32
0,4	1,290	1,76	1,45	0,780	0,795	0,90	0,33
0,6	1,320	1,76	1,45	0,800	0,815	0,94	0,33
0,8	1,340	1,75	1,45	0,805	0,820	0,98	0,33
1,0	1,350	1,75	1,45	0,825	0,835	1,00	0,34
1,5	1,350	1,76	1,45	0,833	0,843	1,01	0,34
1,8	1,350	1,75	1,45	0,845	0,855	1,01	0,34
2,0	1,357	1,75	1,45	0,865	0,870	1,02	0,34
10	1,356	1,86	1,46	0,880	0,885	1,23	0,36
15	1,356	1,75	1,46	0,890	0,895	1,32	0,36
20	1,356	1,76	1,46	0,900	0,915	1,39	0,38

Таблица 5.5

Электрохимические свойства алюминиево-индиевых сплавов в среде 3%-ного раствора электролита NaCl при скорости развёртки потенциала 10мВ/с

Содержание In в Al мас. %	Электрохимические характеристики						
	$-E_{\text{стац.}}$	$-E_{\text{н.п.}}$	$-E_{\text{п.п.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{р.п.}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п.}}$
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,65	1,40	0,680	0,730	0,80	0,20
0,005	1,010	1,73	1,50	0,750	0,785	0,81	0,26
0,05	1,020	1,73	1,50	0,755	0,770	0,83	0,26
0,2	1,050	1,73	1,50	0,840	0,775	0,84	0,27
2,0	1,270	1,72	1,50	0,900	0,780	0,92	0,28
4,0	1,274	1,72	1,50	0,900	0,795	0,94	0,28
8,0	1,275	1,70	1,50	0,915	0,815	0,98	0,29
12,0	1,275	1,70	1,50	0,930	0,820	1,02	0,30

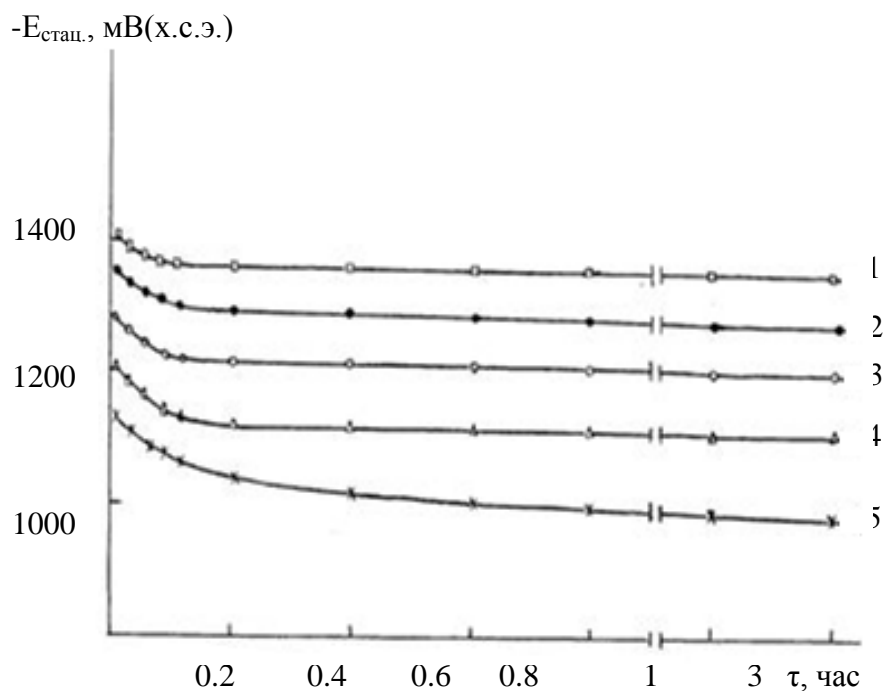


Рисунок 5.6. Изменения стационарного потенциала ($-E_{\text{стац.}}$, мВ/с, х.с.э.) во времени (τ , час) для сплавов систем Al-Cd (Ga, In) при содержании (мас.%) 1-2,0 Ga, 2-2,0 In, 3-0,05 Ga, 4-2,5 Cd, 5-алюминия марки А5.

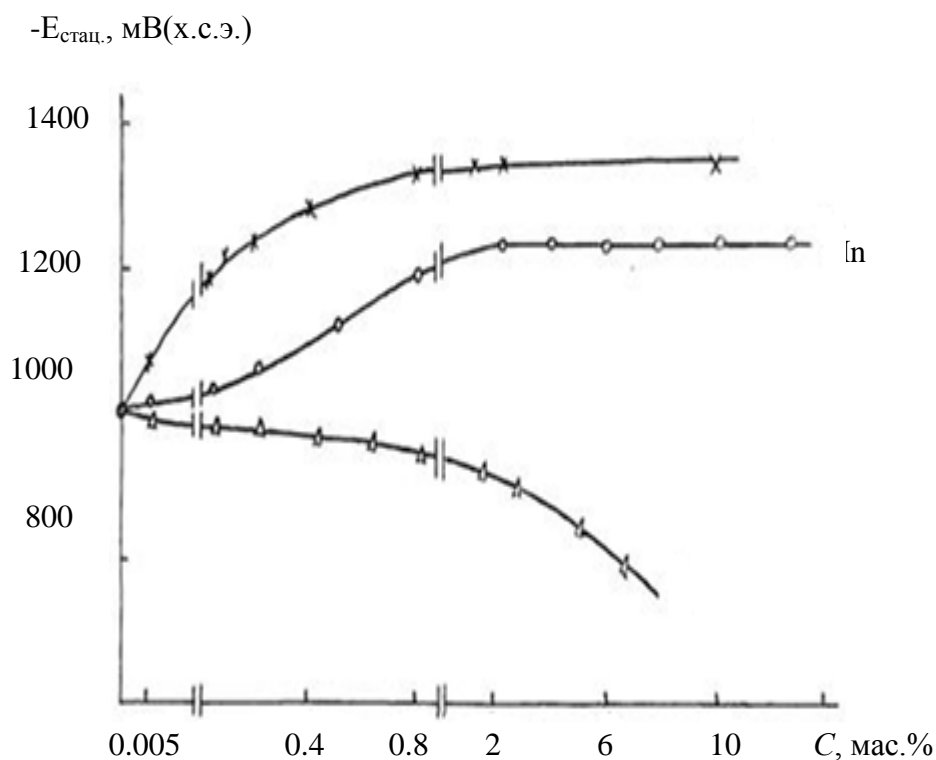


Рисунок 5.7. Зависимость стационарного потенциала ($-E_{ст.}$, мВ, х.с.э.) от содержания (C , мас.%) галлия, индия и кадмия в алюминии.

Таблица 5.6

Усредненные значения защитных потенциалов основных групп сплавов в нейтральных природных водах

Сплавы	Отрицательные потенциалы, мВ		Защитный сдвиг потенциалов, мВ
	стандартный	защитный	
Нержавеющая сталь	100	300	200
Низколегированная и углеродистая стали	400	600	200
Алюминиевые сплавы	550	750	200

При протекторной защите имеем два сопряжённых процесса: катодную поляризацию металла конструкции и анодную поляризацию протектора

токов, возникающим при их соединении и погружении в электролит. Сила тока зависит от многочисленных факторов, определяют зону защитного действия протектора и скорость его растворения т.е. срок службы. Алюминиевые протекторные сплавы отличаются большей токоотдачей.

Эффективность и практическое применение протекторных материалов определяется следующим критериям и предъявляемыми к этим материалам техническими требованиями: невысокой анодной поляризуемостью, стабильными во времени и малоизменяющимся при широких режимах анодной поляризации отрицательным потенциалом; высокими и стабильными величинами токоотдачи, выхода полезного тока, коэффициента полезного действия.

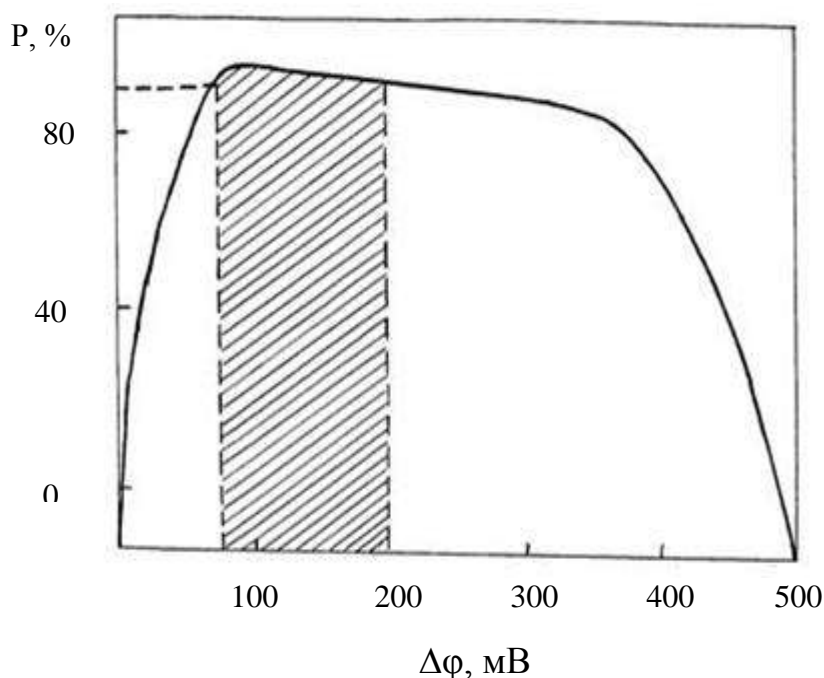


Рисунок 5.8. Влияние катодного сдвига потенциала ($\Delta\phi$) алюминиевых сплавов на степени их защиты (P)

Влияние легирующих элементов представляет практический интерес для установления требований к регламентируемому их содержанию в сплавах. В связи с этим для активации алюминий-цинковых сплавов нами были выбраны такие известные активизирующие металлы, как галлий и индий, содержание которых в сплавах составляло 0,005; 0,05 и 0,5% (по массе).

Методика предварительной подготовки образцов и исследования аналогичны вышеописанным (раздел 5.1).

Результаты исследования приведены в таблице 5.7 [174].

Таблица 5.7

Электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn-Ga, и Al-Zn-In в среде 3%-ного раствора электролита NaCl

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

Из таблицы 5.7 видно, что добавки галлия и индия значительно смещают в отрицательную область потенциала коррозии алюминиево-цинковых сплавов среде 3%-ного раствора хлорида натрия. При этом разница стационарных потенциалов легированных галлием и индием незначительна. Так, если стационарный потенциал сплава алюминия с 1мас.% цинка равно -

1,755В, то при добавки 0,5мас.% галлия к этому сплаву она составляет - 1,319В, а при добавки 0,5% индия равняется -1,323 В. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легирование галлием (от 0,52мА/см² до 1,36мА/см²), так и при легирование индием (от 0,56 мА/см² до 1,30мА/см²). В обоих случаях не наблюдается значительное увеличение плотности тока полной пассивации.

Легирование галлием и индием алюминиево-цинковые сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов при анодной защиты стальных сооружений [175,176].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алюминиевые сплавы, обладая комплексом полезных свойств, являются перспективными материалами для современной техники. Литературный обзор свидетельствует о том, что продолжаются исследования структуры, физико-химических, механических, технологических свойств бинарных и многокомпонентных алюминиевых сплавов. Однако расширение сферы применения алюминиевых сплавов требует уточнения и систематизации имеющихся сведений и проведения новых исследований с целью разработки новых составов сплавов.

Анализ полученных сплавов на электронном микроскопе указывает на высокое соответствие составов заданных и полученных составов.. Структура двойных сплавов в пределах исследованных составов представляется $Al+\text{эвт.}$ ($\alpha-Al+Al_{11}PZM_3$).

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

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

Процесс окисления алюминиево-бериллиевых сплавов характеризуется небольшой скоростью окисления при минимальном содержании бериллия и интенсивностью при содержании бериллия более 60 мас.%, что можно объяснить легкоплавкостью эвтектики и её влиянием, а также преобладанием β -

фазы, которая характеризуется более высокой активностью. Идентификация образующихся продуктов указывает на образование оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и BeO . Продуктами окисления сплавов образующихся в сплавах содержащих более 20 мас.% бериллия, являются BeO как основная фаза и сложные оксиды составов $3\text{BeOAl}_2\text{O}_3$ и BeOAl_2O_3 (BeAl_2O_4). Добавки магния от 0,2 до 6,0 мас.% усиливают скорость окисления алюминия в 4 раза. В системе Al -ЩЗМ минимальной скоростью обладают интерметаллические составы, а максимальной – сплавы с повышенным содержанием ЩЗМ. Поведение сплавов системы Al -ЩЗМ (Ca , Sr , Ba) при высоких температурах объясняется тем, что, во-первых, ЩЗМ сами по себе являются химически активными металлами с высоким сродством к кислороду. Отношение Полинга-Бедворса, оценивающее защитную способность оксидов, для ЩЗМ меньше единицы, то есть оксидная пленка, образующаяся на поверхности образцов, рыхлая, что не может тормозить процесс окисления.

С другой стороны, на диаграммах состояния систем Al -ЩЗМ имеется несколько эвтектик (CaAl_2+Ca), ($\text{Al}+\text{SrAl}_4$), которые характеризуются пониженными температурами плавления, и металлиды с высокой температурой плавления, обусловленные высокой энергией межатомного взаимодействия разноименных атомов. Также при переходе от кальция к стронцию и барию атомные и ионные радиусы увеличиваются, а потенциалы ионизации, теплота испарения и образования оксидов снижаются, что позволяет заключить, что при переходе от кальция к стронцию и барию скорость окисления уменьшается. Все это в совокупности и объясняет окисляемость указанных сплавов. Сплавы систем Al - Zn (Cd , Ga , In) в процессе окисления в зависимости от концентрации и температуры ведут себя по-разному. Цинк и кадмий в интервале до 7,0 мас.% уменьшают окисление алюминия. Дальнейшее увеличение цинка приводит к резкому повышению скорости окисления, что связано с высоким давлением паров цинка. Продукты окисления представляют собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, In_2O_3 и оксиды сложных составов на основе Zn , Al , Ga . Алюминиевым сплавам с небольшим содержанием РЗМ характерно интенсивное

окисление по сравнению с чистым алюминием, что по видимому можно объяснить образованием трещин за счёт разных коэффициента объёмного расширения. Образующиеся трещины могут служить дополнительной поверхностью реагирования.

Изучение окисляемости твердых интерметаллических соединений систем алюминий - церий (празеодим, неодим) указывает на общность диаграммы соостояния и диаграммы окисления, выражающий в том, что интерметаллиды с высокой температурой являются более жаростойкими за счет сильной химической связи разноимённых компонентов молекул (рис.5.9).

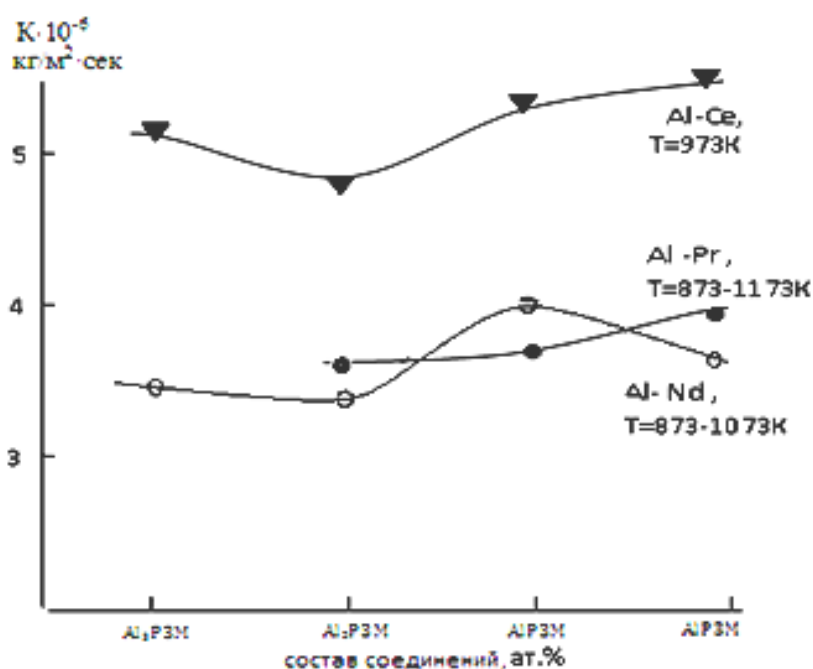


Рисунок 5.9. Зависимость изменения средней скорости окисления от состава ИМС систем Al-Ce (Pr, Nd).

При переходе от лантана к неодиму наблюдается уменьшение средней скорости окисления, что сопровождается повышением значений энергии активации. Системы располагаются по схеме $\text{Al-La} \rightarrow \text{Al-Ce} \rightarrow \text{Al-Pr} \rightarrow \text{Al-Nd}$, что соответствует активности по сродству к кислороду и изменению энтальпий образования и температур плавления соединений, атомных радиусов и потенциалов ионизации РЗМ.

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

Выявляется многофакторность процесса окисления сплавов, т.е. проявляется зависимость жаростойкости сплавов от температуры, концентрации легирующих элементов и их природа, растворимость и сродство к кислороду, свойства образующихся продуктов окисления, структуры сплава и оксидной пленки и др.

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

С использованием метода калориметрии растворения определены значения энтальпии растворения сплавов и интерметаллических соединений систем Al-La (Ce, Pr и Nd). Содержание легирующих элементов в исследованных составах сплавов составляло до 6,0 мас.%. Для алюминиевого сплава, содержащего незначительное количество лантана (от 0,05 мас.%) величина энтальпии растворения в два раза больше чем для чистого алюминия. Для сплавов других систем наблюдается обратный эффект. По мере увеличения содержания РЗМ в составе ИМС наблюдается повышение их энтальпии растворения. Интерметаллическому соединению состава $Al_2PЗМ$ приходится минимальное значение энтальпии растворения.

Определены энтальпии образования ИМС систем Al-PЗМ (Ce, Pr, Nd) по термохимическому циклу, учитывая экспериментально полученные результаты и справочных данных по энтальпии растворения ИМС. На основании полученных результатов проведен системный анализ и установлена закономерность в изменении энтальпии образования ИМС от природы и состава PЗМ.

Обобщая литературные и экспериментальные значения энтальпии образования ИМС систем Al-PЗМ построена концентрационная зависимость этой величины для изученных систем, которая представлена на рисунке 5.10. Из рисунка видно, что указанная зависимость имеет максимум который соответствует составу $Al_2PЗМ$ при концентрации PЗМ, равной 33,3 ат%.

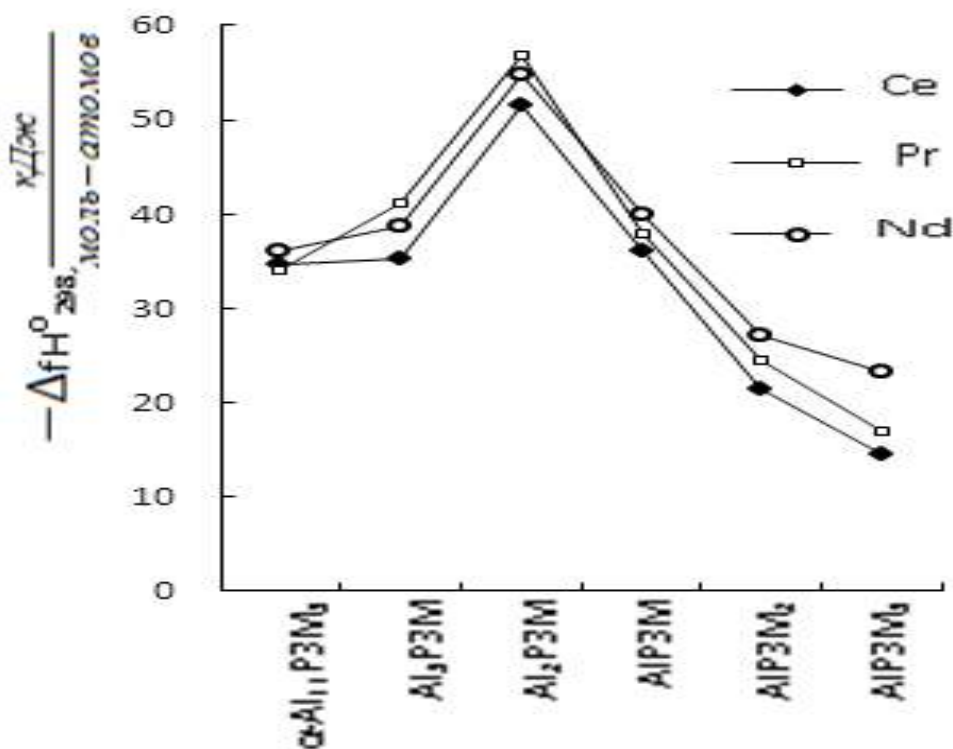


Рисунок 5.10. Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМС систем Al-PЗМ.

Характер кривых зависимости изменения энтальпии образования ИМС от состава (рис. 5.10) позволяет выявить следующие закономерности.

По изменению величины энтальпии образования интерметаллические соединения разделяются на две подгруппы с максимальным значением для ИМС состава Al_2P_3M :

1) Для первой подгруппы соединений, содержащих PЗМ меньше, чем соединения Al_2P_3M , характерно повышение значение энтальпии образования соединений с ростом концентрации PЗМ в них.

2) Соединений содержащих PЗМ больше чем состав Al_2P_3M характеризуются наличием асимбатной зависимости изменения энтальпией образования интерметаллических соединений от концентрации PЗМ и состава схожих соединений. Рост концентрации PЗМ в соединениях приводит к убылью значений энтальпии образования. Схожим по составу соединений характерно резкое увеличение значений энтальпии образования.

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

Используя полуэмпирический метод, учитывающий особенности электронного строения PЗМ проведена системный анализ термических свойств ИМС систем Al-PЗМ. В результате, установленные и уточненные значений величины температур плавления соединений, образующихся в системах Al-PЗМ, позволили установить следующие закономерности в изменениях этой важной характеристики:

- температура плавления всех соединений в зависимости от состава изменяется идентично. Данная зависимость делится на две области с пиком относящейся к составу Al_2P_3M с наибольшей термической устойчивостью. В области концентраций соединений с низким содержанием PЗМ с ростом концентрации PЗМ в соединений температура плавления соединений повышается до состава Al_2P_3M . Далее с повышением количество PЗМ в соединений наблюдается обратный эффект. Область с высокой концентрацией PЗМ, в свою очередь, разделится на две зоны. Зоне относящейся к ИМС элементов

подгруппы церия характерно более низкие температуры плавления по сравнению с ИМС элементов подгруппы иттрия;

- кривые зависимости изменения температуры плавления ИМС от природы редкоземельных металлов имеют различный характер. Для соединений составов Al_3R_3M , $\alpha-Al_{11}R_3M_3$ и $\beta-Al_{11}R_3M_3$, то есть с низким содержанием редкоземельного металла, с повышением порядкового номера R₃M наблюдается понижение температуры плавления. Для соединений, богатых R₃M (AlR_3M , $Al_2R_3M_3$, AlR_3M_2 и AlR_3M_3), характерно повышение температуры плавления соединений с возрастанием порядкового номера редкоземельного металла. Для соединений состава Al_2R_3M при переходе от лантана к лютецию значительное изменение температуры плавления не наблюдается. На всех кривых наблюдается проявление тетрад-эффекта.

При легировании алюминия церием, празеодимом и неодимом наблюдается снижение удельной теплоемкости. Все изученные сплавы характеризуются повышением теплоёмкости с ростом температуры. Необходимо отметить, что исследование теплофизических свойств является многофакторным экспериментом, и при незначительных изменениях концентрации компонентов сплава больших изменений в значениях не наблюдается.

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

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы двойные и многокомпонентные сплавы алюминия с элементами II и III групп периодической таблицы. Сканирующим электронным микроскопом определено химический состав и структура сплавов и интерметаллических соединений систем Al-PЗМ. Установлено, что химический состав сплавов соответствует заданному. Микроструктура представляет собой твердый раствор алюминия +эвтектику (α -Al+Al₁₁PЗМ₃).
2. Изучением окисления бинарных и тройных сплавов систем Al-ЩЗМ (PЗМ, Be, Mg, Zn, Cd, Ga, In) в жидком и твердом состояниях установлено, что окисления сплавов подчиняются линейно-параболическому и параболическому законам в интервале температур исследований. С ростом температуры независимо от состава сплавов скорость окисления увеличивается. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов в бинарных и тройных системах. Процесс окисления сплавов в зависимости от природы компонентов сплавов и температуры контролируется во многом диффузией. Сплавы алюминия с ЩЗМ и PЗМ интерметаллического состава имеют наименьшие значения скорости окисления, в частности, состава PЗМАl₂. Изменение энергетических параметров по ряду PЗМ удовлетворительно коррелирует с изменением энтальпий образования и температур плавления ИМ соединений. Легирование алюминия магнием до 6,0 мас.% значительно повышает его окисляемость. В продуктах окисления сплавов, богатых вторым компонентом, доминирующей фазой является оксид на их основе, тогда как сплавы, богатые алюминием, при окислении характеризуются образованием алюминатов различного состава. Выявлено, что на окисляемость бинарных и многокомпонентных сплавов влияют растворимость легирующего компонента, природа компонентов сплава, их сродство к кислороду, температура, состав и структура продуктов окисления.

3. Определены величины энтальпии растворения сплавов и интерметаллидов систем Al-PЗМ (La, Ce, Pr и Nd). Введение PЗМ $\leq 1,0$ мас.% к алюминию по-разному влияет на значения энтальпии растворения. При добавке лантана просматривается увеличение значений энтальпии растворения сплава по сравнению с чистым алюминием. В других системах при концентрациях PЗМ $\leq 1,0$ мас.% наблюдается двукратное уменьшение величины энтальпии растворения сплавов по сравнению с чистым алюминием. Интерметаллические соединения систем Al-PЗМ (Ce, Pr и Nd) имеют близкие величины энтальпии растворения. Увеличение концентрации PЗМ в соединениях приводит к росту их энтальпии растворения. Минимум значения энтальпии растворения характерен соединению $Al_2PЗМ$.
4. Определены величины энтальпии образования ИМС систем Al-PЗМ с установлением закономерностей их изменений от состава и природы PЗМ, заключающихся в том, что:
- максимум значений энтальпии образования соответствует составу $Al_2PЗМ$. По изменению энтальпии образования в зависимости от концентрации, соединения делятся на две подгруппы;
 - в ИМС, расположенных левее $Al_2PЗМ$, по мере роста концентрации PЗМ происходит симбатное увеличение энтальпии образования. Незначительное повышение энтальпии образования отмечено среди сходных по составу соединений;
 - в ИМС, расположенных правее $Al_2PЗМ$, рост концентрации PЗМ уменьшает энтальпии их образования. Линейное повышение энтальпии образования наблюдается для сходных по составу соединений. Составлены уравнения концентрационной зависимости энтальпии образования ИМС каждой подгруппы.
5. Выявлены закономерности в изменении температуры плавления соединений систем Al-PЗМ от состава ИМС и природы PЗМ, в частности:
- зависимость изменения температуры плавления от состава ИМС характеризуется разделением на две области. Соединения $Al_2PЗМ$ имеют

наибольшую термическую стойкость. В ИМС, богатых алюминием, по мере увеличения концентрации РЗМ температура плавления повышается, а в богатых РЗМ - снижается. В последней области наблюдается повышение температуры плавления соединений РЗМ иттриевой подгруппы над цериевой;

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

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

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

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

- изменения стационарного потенциала сплавов во времени в положительную область значений;
- смещения стационарного потенциала алюминия в отрицательную область при добавках цинка, галлия и индия, в положительную - кадмия;
- сдвиг потенциалов питтингообразования и репассивации к более отрицательным значениям, увеличении плотностей токов начала и полной пассивации при легировании алюминия Zn, Cd, Ga и In.

Алюминиево-цинковые сплавы, легированные галлием и индием, обладают высокими значениями отрицательного потенциала коррозии, рекомен-

дуются в качестве протекторов для защиты стальных конструкции и сооружений.

- 8.** Разработанные новые составы алюминиевых сплавов, которые защищены пятью патентами Республики Таджикистан. Один из них (сплав на основе алюминия, Малый патент № ТЈ 212) внедрен на ГУКП «Троллейбус» в качестве токосъёмных вставок для троллейбусов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы. Справ. изд. / С.Г. Алиева, М.Б.Альтман, С.М.Амбарцумян и др.. 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Металлургия, 1984. -528с.
2. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. изд. Пер с англ./ Под ред. Хэтча Дж. Е. –М.: Металлургия, 1989.422с.
3. Фридляндер, И.Н. Алюминий и его сплавы / И.Н. Фридляндер. Издат. «Знание», 1965. 62с.
4. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии [Текст] / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов // Под ред. И.В. Семеновой. - 3-е изд., перераб. и доп.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 416 с.
5. Азаренков, Н.А. Коррозия и защита металлов.ч.1., Химическая коррозия металлов [Текст] / Н.А. Азаренков, С.В.Литовченко, И.М. Никлюдов, П.И. Стоев. Учебное пособие, Харьков: ХНУ, 2007. -187с.
6. Мингулина, Э.И. Курс общей химии. и доп. [Текст] / Э.И. Мингулина, Г.Н. Масленникова, Н.В. Коровин, Э.Л. Филиппов // Под ред. Коровина Н.В. 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 1990.-446 с.
7. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты и металлов / Н. П. Жук. –М: Металлургия, 1976. -472с.
8. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов / А.П. Авдеенко,А.Е, Поляков. – Краматорск, ДГМА, 2003. – 104 с.
9. Кеше, Г. Коррозия металлов.Физико-химические принципы и актуальные проблемы. / Г. Кеше Пер нем. М.: Металлургия,1981.-400с.
10. Ватолин, А.Н. Коррозия и защита металлов/А.Н. Ватолин В.В. Рогачев // Изд-во ГОУ-ВПО УГТУ–УПИ, 2008.-59с.
11. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс. Дж. Майер // Пер с англ. Под ред. Ульянина Е.А.- Металлургия, 1987. -184с.
12. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П.Кофстад –М.: Мир, 1969. -392с.

13. Сакович, Г.Г. Химическая (газовая) коррозия металлов / Г.Г. Сакович; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. – 38-40с.
14. Шаров, М.В. Свойства расплавленных металлов / М.В. Шаров, Ю.П. Пименов. -М.: Наука, 1974. -185с.
15. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. И. Напалков, С.В. Махов. - М.: МИСиС, 2002. -376с.
16. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский. –М.: Metallurgy, 1986. 222с.
17. Малахов, А.Н. Основы металловедения и теории коррозии / А.Н Малахов, А.П. Жуков. –М.: Высшая школа, 1978. -192с.
18. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс // Пер с англ. – М.: Машгиз.,1962. -855с.
19. Войтович, Р.Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р. Ф. Войтович, Э.И. Головкин – Киев.: Науково Думка, 1980. -285с
20. Лепинский, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинский, В.Киселев //рук. Деп. В ВИНТИ.1976.-с.342-354
21. Лепинский, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов /Б.М. Лепинский, А.А.Киташев, А.А.Белоусов, В.И. Киселев. -М.: Наука, 1979.-116с.
22. Ершов, Г.С. Строение и свойства жидких твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А.Черняков. –М.:Metallurgy, 1978. -248с.
23. Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии / А.П. Жуков, А.И.Малахов - 2-е изд. перераб. и доп.-М.:высшая школа,1991.-168с.
24. Шлугер,М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, ф.Ф. Ажотин, Е.А.Ефимов -М.:Metallurgy,1981. -216с.
25. Маттсон,Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттсон- пер.с шведск /Под ред. КолотыркинаЯ.М. –М.: Metallurgy, 1991.-158с.
- 26.Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / А.Я. Радин // Вопросы технологии литейного производства -М.:Московский авиационно-технологический институт,

- 1961, вып. 49. - С. 98-118.
27. Абрамов, Г. Р. Теоритические основы электрометаллургии алюминия / Г.Р. Абрамов –м.:Металлургиздат,1963.-207с.
 28. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, А.С. Максименко // Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск,1973.- С.16-20.
 29. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков,М.В. Мальцев // Кристаллография. 1957.-Т.2.-вып.5. –С.628-633.
 30. Haginoya, I. Oxidation of molten Al-Mg alloys / I.Haginoya, T. Fucusako / Trans.Jap. Inst. Metals,1983.-V.24.-№9.-P.613.
 31. Haginoya, I. Oxidation of molten Al-Mg alloys in air / I. Haginoya // J.Inst. light metals.1974.-V.27.-№7.-P.364-371.
 32. Haginoya, I. Oxidation of molten Al-Mg alloys in air-CO₂ atmosphere / I. Haginoya, T. Fucusako // J.Inst. light metals.1979.-V.29.-№7.-P.285-290.
 33. Лепинских, Б.М. Исследование кинетики окисления сплавов Al-Mg в жидком состоянии / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Рукопись депонирован в ВИНТИ №554-76.
 34. Белоусов, А.А. Изучение кинетики окисления жидких сплавов барий-алюминий / А.А. Белоусов, Б.М.Лепинских // Рукопись депонирован в ВИНТИ №555-76.
 35. Лепинских, Б.М. Физико-химические свойства жидких сплавов щелочноземельных металлов с алюминием / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Труды института металлургии УНЦ АН СССР.1978.-№31 - С.29-39.
 36. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.Киташев, А.Н. Белоусов -М.: Наука, 1973.-С.106.

37. Лепинских, Б.М. Об окислении металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Изв. АН СССР. Металлы, 1974.- №5.-С.51-54.
38. Фабрикант, С.А. Изучение кинетики окисления сплавов системы Al-Sn при высоких температурах / С.А. Фабрикант, И.И. Минко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз.- Кишенёв, 1968.С.125-130.
39. Попова, В. Структурно-кинетическое исследование окисляемости сплавов титана с алюминием / В. Попова, З. Карнилова, Э.Лазарев // Защита металлов. -1974. -Т.10. -№3. -С.345-348.
40. Игнатов, Д. Окисляемости сплавов титана с алюминием / Д. Игнатов, З. Карнилова, Э.Лазарев, Э. Попова // Изв. АН СССР. Металлы. -1972. - №2. -С.204-209.
41. Молчанова, Е. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов / Е. Молчанова. -М.: Машиностроение, 1964. -С.194.
42. Hishimura, U. Study of the oxidation of molten aluminium alloys / U. Hishimura // J. Min. metall. -Kyoto.-1988. -V.655.-№10.-P.1774.
43. Хауффе, К. Реакция в твердых телах и на их поверхность / К. Хауффе // Иностранная литература. -1963. -Т.2. -275с.
44. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. -М.: Металлургия, 1965. -428 с.
45. 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.
46. Ганиев И.Н. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном / И.Н.Ганиев, Л.Т. Джураева // Литейное производство.- 1989. - № 3.- С. 90.

47. Джураева, Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-скандий / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Докл. АН Тадж. ССР.- 1989.- Т.32, № 8.-С. 533-536.
48. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-празеоим / И.Н., Ганиев, Л.Т. Джураева // Изв. АН Тадж.ССР. Деп. ВИНТИ № 4558-В89 от 11 июля 1989.
49. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1990.- № 6.- С. 87-90.
50. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-церий / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 35-40.
51. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 41-46.
52. 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.
53. Мальцев, М.В. Электронографическое исследование окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах / М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.Н.Цыпин //Изв.АН СССР, 1956,т.ХХ, №7,с.824-828
54. Шаров, М.В. Свойства расплавленных металлов / М.В. Шаров, Ю.П.Пименов –М.:Наука,1974,с.106-109.
55. Schmitz, Ch. Handbook of Aluminium Recycling / Ch. Schmitz, Vulkan-Verlag GmbH, 2006, 454 p. электронный ресурс: <http://aluminium-guide.ru/>.
56. Киселев, В. Труды 1-ой Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов / В. Киселев, Б. Лепинских, Р. Захаров, А. Серерякова –свердловск,1974,-с.33-35.
57. Серебренников, В.В. Химия редкоземельных элементов / В.В. Серебренников -Томск, 1959, т.1, -521с.
58. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова и др. // Справочник. –М.: Изд-во «Металлургия», 1978. - 472с.

59. Попов, Н. А. Взаимодействие сплавов Al+PЗМ с реакционными средами в области температур 100-600°C / Н. А. Попов- Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, -Екатеринбург, 2015.-24с.
60. Kubasahewski, O. Review 5-of alloy thermodynamics. Thermodynamics of nuclear materials / O. Kubasahewski, – Viena: IAEA, 1968, p. 685 – 698.
61. Баянов, А. П. Состояние исследований по термодинамическим сплавам редкоземельных металлов / А.П. Баянов // Журн. физ. химии, 1971, т. 45, № 8, с. 1889 – 1899.
62. Баянов, А. П. Расчет энтальпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Изв. АН СССР, неорган. Матер., 1973, т. 9, № 6, с. 959 –963.
63. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D.Desai, D.T. Hawrins and at. al. – Metals park, Ohio: ASM, 1973, 1433 p.
64. Термические константы веществ: Справ. Изд. В 10-ти вып. Под ред. В.П. Глушко. –М.: Изд. АН СССР, Изд.-во ВНИТИ, 1982.
65. Лебедев, В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В. А., Лебедев, В.И. Кобер. Л.Ф. Ямщиков Справ. Изд.–во Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1989. – 336 с.
66. Рохлин, Л. Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы / Л. Л. Рохлин – М.: Наука, 1980. – 198 с.
67. Синявский, В. Д. Диаграмма состояния металлических систем. В 2^x томах / В. Д. Синявский, – М.: Metallurgy, 1996. – 546 с.
68. Раззози, М.Б. Физико-химические и термодинамические характеристики сплавов и интерметаллидов систем алюминий - лантаноиды (Ln-La, Ce, Pr и Nd): д и с. кан.хим.наук / М.Б. Раззози.-Душанбе, 2012.
69. Мирзоев, Ш.И. Окисление, термические итермодинамические свойства интерметаллидов систем Al – Ce, Al - Pr и Al – Nd: д и с. кан.хим.наук / Ш.И. Мирзоев.-Душанбе, 2009.

- 70.Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын – М.: Наука, 1990. – 240 с.
- 71.Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов, – М.: Наука, 1973. – 247 с.
- 72.Ямщиков, Л.Ф., Лебедев В.Ф., Кобер В.И. и др. / Л.Ф., Ямщиков, В.Ф. Лебедев, В.И. Кобер – Тез. Докл. III Всесоюзн. совещ. по термодинамике металлических сплавов. – Минск; Изд-во БГУ, 1976. с. 66-68.
- 73.Лебедев, В.А. АС. 441506 СССР. МКИ GOIn 27/46.Способ определения фазового состава и термодинамических свойств сплавов / В.А. Лебедев, В.И. Пятков, И.Ф. Ничков, С.П. Распопин // Открытия. изобретения. 1974. № 32, с. 108.
- 74.Есин, О.П. К расчету энтальпий образования расплавов при калориметрических измерениях / О. П. Есин, П. В. Гельд // Теплофизика высоких температур, 1974.т. 12, № 4, с. 887 – 892.
- 75.Ямщиков, Л.Ф. Методика статистической обработки результатов определения первых теплот растворения металлов в изотермическом калориметре смешения / Л.Ф., Ямщиков, В.А. Лебедев, И.Ф. Ничков, С. П. Распопин // Научные сообщ. IV Всесоюз конфр. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Инст. металлургии УНЦ АН СССР. – Свердловск: Полиграфист, 1980. ч – 2, с. 482 – 485.
- 76.Шубин, А.Б. Термодинамические свойства хлоридных расплавов, содержащих скандий, и сплавов скандия с алюминием, медью и свинцом / А.Б. Шубин Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Екатеринбург, - 2012
- 77.Шубин, А. Б. Энтальпии смешения сплавов редкоземельных металлов с алюминием: модельные расчеты / А. Б. Шубин, К. Ю. Шуняев // Расплавы. - 2010. - N 1. - С. 44-50. - Библиогр.: с. 50-56.
- 78.Баянов, А.П. Вероятная информация о характере химической связи из термодинамических данных для сплавов с участием лантаноидов / Тевисы

- докладов 3-го Всесоюз. научно-техн. Совещ-я по термодинамике металлических сплавов. Минск, 1976. Изд-во БГУ им. В.И.Ленина,-219с.
- 79.Шубин, А.Б. К вопросу о термодинамических свойствах жидких сплавов алюминия со скандием / А.Б. Шубин, К.Ю. Шуняев, Т.В. Куликова. // Металлы. – 2008. – №5. – С.9-14
- 80.Jung, W.G. Standard molar enthalpies of formation of PdAl, PtAl, ScAl, YAl and LaAl / W.G. Jung, O.J. Kleppa, L. Topor // J. Alloys Compd. – 1991. – V.176. – №2. – P.309-318.
81. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some 5d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry / S.V. Meschel, O. J. Kleppa // J. Alloys Compd. – 1998. – V.280. – №1-2. – P.231-239.
- 82.Reddy, R. G., Thermodynamic properties of Ti-Al intermetallics / R. G. Reddy, A. M. Yahya, L. Brewer // J. Alloys and Compounds, N 2, т.321, 2001.с.223-227.
83. Starink, M.J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics / M. J. Starink //Internat. materials reviews, 2004, v. 49, № 3 – 4 p. 191 – 226.
- 84.Cacciamani G. R. Thermodynamic modeling of some aluminium – rare earth binary systems : Al -Ce and Al - Nd CALPHAD / G. Cacciamani R, Ferro № 25, Issue 4, 2001. p. 583 -597.
85. Gao, M.C. Reassessment of Al - Ce and Al - Nd binary systems supported by critical experiments and first – principles energy calculations / M.C. Gao, N. Unlu, M. Mihalkovic // Metallurgical and materials Trans A., v. 36, 2005, p. 3262 – 3279
- 86.Ганиев, И.Н. Теплоты растворения интерметаллидов систем Al- Zn – РЗМ / И.Н. Ганиев, А.З Икромов, Т.Н. Пягай и др. //Извест. АН Респуб. Таджикистан, № 1 – 2 (8), 1994. с. 60 – 63.

87. Джураев, Т.Д. Оценка энтальпии образования интерметаллидов состава AB_3 с участием ЩЗМ / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов, Н.А. Вербицкая //Журн. физ. хим., т. 61, № 6, 1987., с. 1662 – 1669.
88. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition metals heat of formation and charge transfer in alloys /A.R. Miedema J. Less – common metals, 1973, v. 32, № 2, p. 117 - 136
89. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys / A.R. Miedema, R. Boom, F. R. De Boer J. Less – com. met., 1976, v. 41, № 4, p. 283 - 298
90. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys, part 11 / A.R. Miedema J. Less – com. met., 1976. v. 46, № 1, p. 67 – 83.
91. Boon R. On the heat of mixing of liquid alloys part II. / R. Boom, F. R. De Boer, A.R. Miedema J. Less – com. met., 1976, v. 46, № 4, p. 271 – 284.
92. Шубин, А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П. Оценка теплот образования сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / А.Б. Шубин, Л.Ф. Ямщиков, С.П. Распопин //Изв. вузов. Цветная металлургия, № 4, 1986. с. 73 – 76.
93. Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. Термодинамика интерметаллических соединений переходных металлов / Б.М.Могутнов, Л.А. Шварцман // Термодинамические свойства интерметаллических фаз. – Киев : ИПМ АН УССР, 1982. с.14 – 23.
94. Кобер, В.И., Термодинамические свойства соединений церия с алюминием /В.И. Кобер, И.Ф. Ничков, С.П. Распопин, А.С. Кандратов // Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1982, № 5, с. 101. – 102
95. Зайцев, А.И. Термодинамика и аморфизация расплава $Al - La$ /А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, В.В. Мальцев и др. – //Докл. Российской Акад. наук, т. 393, № 3, 2003.с. 357 - 360
96. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг – М.: Мир, 1974. – 846 с
97. Баянов А.П. Модель энтальпии образования интерметаллических соединений / А.П. Баянов Ж. физ.хим., т. 52, № 12. 1978.с. 31-39

98. Бацанов С.С. Геометрическая система электро-отрицательностей / С.С. Бацанов // Ж. физ. хим., 1964, т. 5, № 2, с. 293 – 301.
99. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенографический анализ. – М. Изд-во МГУ, 1969. – 160 с.
100. Азарев Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: Иностран. лит., 1961. – 363 с.
101. Курбонова, М.З. Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий- бериллий / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Матер. Межд. конф. «16 сессия Шӯрои Олӣ Республики Таджикистан (12 созыва) и её историческая значимость в развитии науки и образования» - Душанбе, 2002, с. 110-111.
102. Курбонова, М.З. Окисление алюминиевых сплавов с бериллием и щелочноземельными металлами: д и с. кан. хим. наук / М.З. Курбонова.- Душанбе, 2004, 116с.
103. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление сплавов системы Al-0,2 Mg / И.Н. Ганиев, Б.Ш. Нарзиев, Б.Б. Эшов // Мат. Межд. научно-практ. конф. «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» - Душанбе, 2010, с. 15-16
104. Нарзиев, Б.Ш. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава AMg6, легированного скандием / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008, т. 50, №7, -с. 541-543.
105. Иброхимов, С.Ж. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава AMg4, легированного скандием / С.Ж. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013, т. 56, №6, с. 472-475.
106. Гасик, Л. Структура и качество промышленных сплавов и лигатур / Л. Гасик, В. Игнатов, М. Гасик -Киев:, Техника, 1975, 187с.
107. 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.
108. Мондольфо, Л. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Мон-

дольфо – М.: Металлургия, 1970. – 639 с.

109. Торопов, Н.А. Диаграмма состояние силикатных систем /Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева -Л.: Наука, 1969.т.1. 882 с.
110. 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.
111. Эшов, Б.Б. Кинетика окисления жидких алюминиевых сплавов с цинком и кадмием / Б.Б. Эшов, А.Э. Бердиев // Матер. юбилейной науч. конф., посв. 95-летию со дня рождения акад. АН РТ В.И.Никитина, Душанбе, 1997, с. 36-37.
112. Цест, А. О свойствах алюминатов кадмия / А. Цест, П. Кабанова // Вестник Каз ССР, №1, 1956, с. 4-7.
113. Эшов, Б.Б. Взаимодействие жидких металлов подгруппы галлия с кислородом газовой фазы / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Тез. докл. Межд. научно-практ. конф. «Научно-техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды», Душанбе-Хужданд, 1996, с. 51-52.
114. Эшов, Б.Б. Окисление сплавов системы алюминий-галлий / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова // Матер. респ. научно-практ. конф. «Технический прогресс и производство», Душанбе, 1999, с. 50-52.
115. Эшов, Б.Б. Окисление жидких сплавов алюминия с индием кислородом воздуха / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев// Тез. докл. Межд. научно-практ. конф. «Научно-техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды», Душанбе-Хужданд, 1996, с.50-51.
116. Ганиев, И.Н. Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Металлы, 2000, №2, с.129-133.
117. Ганиев, И.Н. Коррозия жидких сплавов системы Al-Si / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1994, №1-2(8), с.41-47.

118. Разази, М.Б. Синтез и окисление интерметаллидов цериевой подгруппы / М.Б. Разази, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Проблемы современной координационной химии». – Душанбе, Таджикский национальный университет, 2011, с.180-181.
119. Kofstad, P. Oxidation of metals determination of activation energies / P. Kofstad // Acta chem. Scand 1958. V. 12. № 4. P. 239-244.
120. Савицкий, Е.М. Редкие металлы – материалы технического прогресса / Е.М. Савицкий, В.Д. Терехова // Обработка лёгких и жаропрочных сплавов, М.: Наука. 1976. с. 39-49.
121. Леонов, А.И. Высокотемпературная химия церия в сплавах оксида церия / А.И. Леонов, А.В. Андреева, В.Е. Швайко-Швайковский, Э.К. Келлер // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966, т. 2. № 3, с. 517-529.
122. Леонов, А.И. Реакция между CeO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах и свойства образующихся алюминатов церия / А.И. Леонов, Э.К. Келлер // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 11. с. 1905-1910.
123. Белецкий, М. Электронографическое исследование окислов неодима / М. Белецкий, М. Ерусалимский // Докл. АН СССР. 1960, т. 133, с. 355 – 358.
124. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление алюминиево-стронциевых лигатур / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Мухитдинов // Литейное производство, 2001, №5, с.15-18.
125. Курбанова, М.З. Высокотемпературная коррозия сплавов системы Al-Be-Ca / М.З. Курбанова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Матер. межвуз. научно-практ. конф. «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». - Душанбе, 2004, с.67-68.
126. Курбанова, М.З. Кинетика окисления твёрдых алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами, легированных бериллием / М.З. Курбанова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан, 2001, т. XL, №1-2, с.41-45.
127. Курбанова, М.З. Влияние бериллия на окисление сплава Al-2,5%Be / М.З. Курбанова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Матер. Межд. конф. «Совре-

- менная химическая наука и её прикладные аспекты». -Душанбе, 2006, с. 115-117.
128. Иброхимов, С.Ж. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Самарского научного центра РАН, 2014, т.16, №4, с. 256-260.
129. Инкин, С.В. Исследование процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов / С.В. Инкин, В.Д. Белов, В.А. Логунов, А.В. Курдюмов – М.: Металлургия, 1984,с.31-36.
130. Эшов, Б.Б. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава, легированного лантаном / Б.Б. Эшов, Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Материалы VI Нумановских чтений. –Душанбе, 2009, с.162-164.
131. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, Х.О. Одинаев // Цветные металлы, 2012, №12, с.82-85.
132. Пупликова, О.Н. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия / О.Н. Пупликова, В.П. Глыбин, Г.Д. Полешко, Г.И. Новиков //Ж. неорганической химии, 1978, т.23, вып. 12. – 3378 с.
133. Мищенко, К.П. Хлористый калий как калориметрический эталон / К.П. Мищенко, Ю.Я. Каганович //Ж. Приклад. химии, 1949, т. 22, вып.10. – 1078 с.
134. Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полгорацкий – Л.: Химия,1968. – 36 с.
135. Попов, М.М. Термометрия и калориметрия / М.М. Попов – М.: Изд-во МГУ, 1954. – 340 с.
136. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М. Скуратов, В.П Колесов, А.Ф. Воробьева – М.: Изд-во МГУ, 1964, ч. 1, с. 231.
137. Dawber, J.G. Heats of immersion of titanium dioxide pigments / J.G. Dawber, L.V. Guest, L. Lawbourn // Thermochim. acta, 1972, v. № 6, p. 471.

138. Ионова, Г.В., Закономерности изменения свойств лантанидов и акти-
нидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын – М.: Наука, 1990. – 240 с.
139. Тейлор, К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов /
К.Тейлор, – М.: Мир, 1974. – 224 с.
140. Костромина, Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов / Н.А. Ко-
стромина, – М.: Наука, 1980. – 219 с.
141. Бандуркин, Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкозе-
мельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев –
М.: Наука, 1984. – 229 с.
142. Спицын, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов /
Спицын, В.И. Л.И. Мартыненко – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 252 с.
143. Кустов, Е.Ф. Электронные спектры соединений редкоземельных элемен-
тов / Е.Ф. Кустов, Г.А. Бандуркин и др. – М.: Наука, 1981. – 303 с.
144. Спицын, В.И. / В.И. Спицын, Г.В. Ионова // Докл. АН СССР, 1985, т.
285, № 2, с.399–402.
145. Резницкий, Л.А. Изменение энергий Гиббса при изменении координа-
ции некоторых катионов редкоземельных элементов и иттрия / Л.А.
Резницкий // Ж. физ.Химии, 2001, т. 75, № 7, с. 1331–1332
146. Оксиненко, И.И. Корреляционный анализ в физико – химии соединений
трехвалентных ионов лантаноидов / И.И. Оксиненко // Докл. АН СССР.,
1982, т. 266, № 5, с. 1157 – 1159.
147. Мешкова З.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов /
З.Б. Мешкова, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович
// Коорд. хим., 1986, т. 12, вып. 4, с. 481 – 484.
148. Тейлор, К. Физика редкоземельных соединений / К.Тейлор, М. Дерби –
М.: Мир, 1974. – 374 с.
149. Мирсаидов У.М., Маруфи В.К., Бадалов А. Системный анализ термоди-
намических свойств галогенидов лантанидов / У.М. Мирсаидов, К. Ма-
руфи, А. Бадалов // Ж. физ. химии, 1992, т. 66, № 9, с. 2335 – 2342.

150. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский – Минск: Современ. шк. 2005. – 608 с.
151. Эшов, Б.Б. Энтальпия растворения сплавов систем алюминия с добавками лантана, церия, празеодима и неодима / Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, С.Т. Рустамов // Мат. XIX Ежегодной. конф. по химической термодинамике в России (RCCT-2013). –М.: 2013, с.96-97.
152. Эшов, Б.Б. Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов систем алюминий-лантан и алюминий-церий / Б.Б. Эшов, М.Б. Разази, А.Б. Бадалов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2012, №1(146), с.92-99.
153. Хоммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В.Хоммингер, Г.Хоне – М.: Химия, 1989,– 176 с.
154. Равдел, А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Под. ред. А. А. Равделя и А.М. Пономаревской. – Л.: Химия, 1983, с. 48-77.
155. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский– М.: Атомиздат, 240 с.
156. Эшов, Б.Б. Калориметрическое определение энтальпии образования интерметаллидов системы алюминий-церий / Б.Б. Эшов, М.Б. Разази, Ш.И. Мирзоев, А.Б. Бадалов // Матер. IV Межд. научно- прак. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе: ТТУ им. М. Осими, 2010, с.142-144.
157. Бадалов, А.Б. Термодинамические характеристики процессов плавления и полиморфного превращения интерметаллидов состава $Al_{11}Ln_3$ / А.Б. Бадалов, Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2005, т. XLVIII, №9-10, с.86-90.
158. Эшов, Б.Б. Термодинамические свойства интерметаллидов системы алюминий-неодим / Б.Б. Эшов, М. Раззози, А.М. Сафаров, А.Б. Бадалов // Вестник Таджикского технического университета, 2010, №1(9), с.25-28.

159. Razazi, M.B., Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / M.B. Razazi, R. Amini, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Materials science research India, 2012, №1, v.9, p.158-163.
160. Razazi, M.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / M.B. Razazi, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Innova ciencia (USA), 2012, v.4, iss.7, p.48-54.
161. Razazi, M.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys with cerium, praseodymium and neodymium / M.B. Razazi, R.Amini, B.B. Ishov A. Badalov // Oriental journal of chemistry (USA), 2012, №4, v.28, p.1625-1629.
162. Badalov, A.B. Thermochemical Properties of Intermetallic Compounds of aluminium-lanthanides and lanthanides-antimonide / A.B. Badalov, M. Razzazi, B.B. Ishov, R. Amini // Abst.book 2th International conf.on Materials Heat Treatment «ICMH-2011», Majlesi Bransh, Islamic Azad University, Isfahan, Iran, p.79-84.
163. Бадалов А.Б., Эшов Б.Б., Мирзоев Ш.И. Термические и термодинамические свойства интерметаллидов системы Al-Ln.- Матер. XV11 Междун. конф. по химической термодинамике в России (RCCT-2009), Казань, 2009.- с.263.
164. Eshov B.B. Semitheoretical method for calculating thermal and thermodynamic characteristic intermetallic compounds / B.B. Eshov, Sh.I. Mirzoev, A.B. Badalov // Intern. Confer. on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, 2009, p.116.
165. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1989.- 384 с.
166. Низомов, З. Исследование температурной зависимости коэффициент-теплоотдачи меди, люминия А7 и цинка / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, З.И. Аvezов // Матер. междунар. конф. «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики».- Душанбе: Бахт LTD, 2010.- С. 38-41.

167. Гулов, Б.Н. Сравнение температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия А7 / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета, 2011.- Вып. 3.- С. 23-26.
168. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Мат. IV- Межд. научно-прак. конф. «Перспективы развития науки и образования».- Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2010.- С. 188-191.
169. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010, т.54, №1, с. 53-59.
170. Фрейман, Л.И. Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты металлов / Л.И.Фрейман –М.: Наука, 1981, с.51-54
171. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиево-цинковых сплавов в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, М. Шукроев, Б.Б.Эшов // Журнал прикладной химии, 1995, т. 68, №6, с.1030-1032.
172. Радин, А.И. Свойства расплавленных металлов / А.И.Радин-М.: наука, 1974,с.116-122.
173. Вол, А.Е. Строение свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол –М.: Металлургия, т.1, 1959,с.532-535
174. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М. Шукроев, Б.Б. Эшов // Журнал прикладной химии, 1993, т. 66, №7, с.1636-1638.
175. Эшов, Б.Б. Влияние галлия и индия на электрохимическую коррозию Al-Zn сплавов в нейтральной среде / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, И.Н. Ганиев // Материалы науч. конф., посв. памяти акад. И.У.

Нуманова, Душанбе, Институт химии им.В.И Никитина АН РТ, 1994, с.41-42.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ


 «Утверждаю»
 Директор ГКУП «Троллейбус»
 Саидов Ф.Х.
 «14» _____ 2008 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся: представители ГКУП «Троллейбус» гл.инженер Музаффаров М.М., гл.инженер ДЕПО-2 Абдулов С., инженер эксплуатации Баходуров З., водители троллейбусов Одилов У., Рафиқов С. и Отдела материаловедения Академии наук Республики Таджикистан, ст.н.сотр., к.х.н. Эшов Б.Б., науч.сотр. Маркаев А.Г., науч. сотр. Исмоилов Р.А. составили настоящий акт о следующем:

В течении май-июнь месяцев 2008г. проведена испытания токосъемных вставок для троллейбусов по малому патенту РТ, №ТJ 212, разработанный и произведенный Отделом материаловедения АН РТ.

Испытания проведены на троллейбусах по маршруту №9 г.Душанбе, протяженностью 12км, с 15 остановками. В результате испытаний определились срок службы токосъемных вставок. Срок службы определялось по результатам измерения толщины токосъемника после износа. В итоге установлено продление срока службы токосъемников в 1,5 раза по сравнению с аналогами.

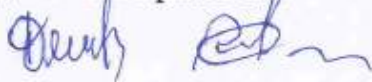
Работа выполнена согласно теме: «Разработка научных основ технологии производства новых материалов на основе цветных металлов, их сплавов и местного сырья для промышленности Республики Таджикистан».

Технический эффект: Срок службы токосъёмников увеличилось на 1,5 раза.

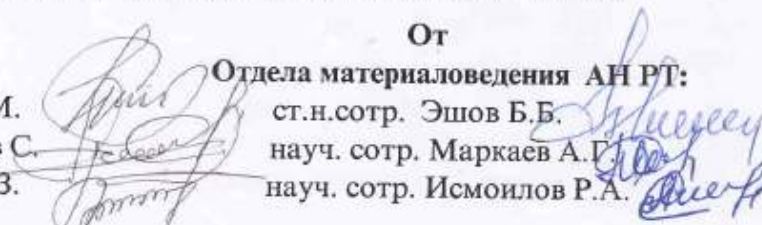
Экономический эффект: 1500,0 \$ США на 100 шт. токосъемных вставок.

От
ГКУП «Троллейбус» :
гл. инж. Музаффаров М.М.
гл. инж. ДЕПО-2 Абдулов С.
инж. эксп-ции Баходуров З.
водители троллейбусов:

Одилов У, Рафиқов С.



От
Отдела материаловедения АН РТ:
ст.н.сотр. Эшов Б.Б.
науч. сотр. Маркаев А.Г.
науч. сотр. Исмоилов Р.А.



Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Эшов Б.Б.**

Является автором изобретения **Низколегированный алюминиевый сплав**

На изобретение выдан малый патент №ТТ **465**

Патентобладатель: Государственное научно-экспериментальное и производственное учреждение АИ Республики Таджикистан, Открытый университет города Маджлиси Исфахана Исламской Республики Иран

Страна **Таджикистан, Иран**

Сов авторы: **Мохаммад Рамази, Обидов З.Р., Гапиев И.Н., Обидов Ф.У., Ризо Амшан, Масъуд Ризоовода, Араш Охбалтифар, Ахмед Наср, Мехди Курда, Сулов Б.Н.**

Приоритет изобретения **29.08.2011**

Дата подачи заявки **29.08.2011**

Заявка № **1100651**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **29 сентября 2011**

Малый патент выдан с **29 августа 2011** г. по **29 августа 2011** г.
Патент

Настоящее удостоверение представляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством



Республика Таджикистан

(19) TJ (11) 465(51) МПК(2013.01) С 22 С
21/12Е 02 В 3/12ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1100651

(22) 29.08.2011

(16) Бюл.65, 2011

(71) Обидов З.Р. (ТД).

(72) Мухаммад Разоли (ИР); Обидов З.Р. (ТД);
Гашиев И.П. (ТД); Обидов Ф.У. (ТД); Эмоми
Б.Б. (ТД); Ризо Амин (ИР); Махсуд Ризолода
(ИР); Араш Эббасифар (ИР); Ахмад Наср (ИР);
Мехди Курди (ИР); Гулов Б.Н. (ТД).(73) Государственное научно-эксперимен-
тальное и производственное учреждение АН
Республики Таджикистан (ТД); Открытый
университет города Мадишиси Исфакана Не-
ладской Республики Иран (ИР).(54) **ПНЕКОЛЕГИРОВАННЫЙ АЛЮ-
МИНИЕВЫЙ СПЛАВ**(56) 1. Гулов С.С., Гашиев И.Н., Умарова Т.М.,
Бердиев А.Э. Коррозионно-электрохимическое
поведение сплава АК7М2-0,05% Sr, легированно-го германием в среде 3%-ного раствора № С1.
//Патенты АН Республики Таджикистан.- 2009.-
Т.52-№ 6.-С. 160-163.2. Гулов С.С., Гашиев И.Н., Бердиев А.Э. Влияние
свинца на кинетику окисления твердого сплава
АК1М2. // Вестник ТГУ, им. М.С.Осимья.- 2008.
№ 3. С. 30-35.(57) Изобретение относится к высокопрочным
алюминиевым сплавам, предназначенным в каче-
стве конструктивных материалов для производ-
ства авиа- и ракетно-космической техники и приборостроения.Цель изобретения - улучшение антикоррози-
онной стойкости сплава-конструкционного мате-
риала, что достигается дополнительным введением
в сплав скандия. Пнеколегированный алюминий-
евый сплав (АК1М2+Sc) содержит, мас.-%: кремний
1,0; марганец 2,0; скандий 0,005-0,5; алюминий - остальное.

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Городской Эшов Б.Б.

Является автором изобретения Низколегированный алюминиевый сплав

На изобретение выдан эшвай патент №10 451

Изобретателями Ганиев И.И., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б., Обидов З.Р.,
Маркаев А.Г., Исмонлов Р.А.

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.И., Обидов Ф.У., Обидов З.Р., Маркаев А.Г.,
Исмонлов Р.А.

Приоритет изобретения 20.04.2011

Дата подачи заявки 20.04.2011

Заявка № 1100588

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан 2 сентября 2011

Малый действует с 20 апреля 2011 г. по 20 апреля 2021
Патент

Настоящее удостоверение выдается в соответствии с правами и льготами,
установленными действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **451**(51) **МПК(2006) C22C 18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1102588
 (22) 20.04.2011
 (46) Бюл 64, 2011
 (71) Галиев И.Н. (TJ); Обидов Ф.У. (TJ); Эшон Б.Б. (TJ); Обидов З.Р. (TJ); Маршав А.Т. (TJ); Исмаилов Р.А. (TJ)
 (72) Галиев И.Н. (TJ); Обидов Ф.У. (TJ); Эшон Б.Б. (TJ); Обидов З.Р. (TJ); Маршав А.Т. (TJ); Исмаилов Р.А. (TJ)
 (73) Галиев И.Н. (TJ); Обидов Ф.У. (TJ); Эшон Б.Б. (TJ); Обидов З.Р. (TJ); Маршав А.Т. (TJ); Исмаилов Р.А. (TJ)
 (54) **НИЗКОЛЕГИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ С ПЛАВ**
 (56) 1. Обидов З.Р., Галиев И.Н., Эшон Б.Б., Ахмедов И.Т. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава Al-11,18% Fe, легированного никелем // Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург, 2010. № 83. №2.-С. 264-267.

2

ко-химические свойства сплава Al-11,18% Fe, легированного никелем // Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург, 2010. № 83. №2.-С. 264-267.

(57) Изобретение относится к высокопрочным алюминиевым сплавам, предназначенным для лопатки ротора турбомашин авиационных двигателей, которые подвержены сильной коррозии.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-заготовки ротора турбомашин авиационных двигателей, что достигается дополнительным введением в сплав стронция. Изобретенный алюминиевый сплав содержит, мас.%: железа 0,01-2,0; кремния 0,05-2,0; стронция 0,005-0,5; алюминий - остальное. Скорость коррозии сплава - 0,09-0,13 г/м²·ч

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Эшов Б.Б.

Является автором изобретения Сплав на основе алюминия

На изобретение выдан малый патент №П 312

Патентообладатель Ганиев И.Н., Нарзиев Б.Ш., Эшов Б.Б., Обидов З.Р.,
Норова М.Т.

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.Н., Нарзиев Б.Ш., Обидов З.Р., Норова М.Т.

Приоритет изобретения 14.01.2010

Дата подачи заявки 14.01.2010

Заявка № 1000409

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан 16 марта 2010

Малый действителен с 14 января 2010 г. по 14 января 2020 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством.



Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Эшов Б.Б.**

Является автором изобретения **Сплав на основе алюминия**

На изобретение выдан личный патент №ТД 311

Патентобладатели **Ганиев И.П., Нарзиев Б.Ш., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Сафаров А.М., Обидов З.Р.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.П., Нарзиев Б.Ш., Норова М.Т., Сафаров А.М., Обидов З.Р.**

Приоритет изобретения **14.01.2010**

Дата подачи заявки **14.01.2010**

Заявка № **1000408**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **16 марта 2010**

Малый действителен с **14 января 2010** г. по **14 января 2020** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством



Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ ТД 212

на изобретение
Сплав на основе алюминия

Патентообладатель: Обидов Ф.У., Гапиев И.Н., Эшов Б.Б., Маркаев А.Г.,
Имомджонов Р.А., Норова М.Г.

Страна: Республика Таджикистан

Автор (авторы): Обидов Ф.У., Гапиев И.Н., Эшов Б.Б., Маркаев А.Г.,
Имомджонов Р.А., Норова М.Г.

Приоритет изобретения: 19.12.2008

Дата подачи заявки: 19.12.2008

Заявка № 0800266

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан 1 апреля 2009

Малый патент действует с 19 декабря 2008 г. по 19 декабря 2018 г.





Российская Федерация

№: Т.1: С.212

№: МПК(2006) С22
С.21/00ОУДАУТБЭННЭ ГЭХЭЛЭГ
БЭЛЭМЭГ

Описание изобретения

К МАЛОМУ ЦАГЕГЭ

(2) 099/06

(12) 1997/08

(46) Бэл. 54 (2), 2009

(71) АН ИТ, Государственное научно-исследовательское и производственное предприятие ИТ.

(72) Обидов Ф.У. (Т), Гинзов В.Н. (Т), Эшеш Б.Б. (Т), Марказ А.Г. (Т), Аскалов Р.А. (Т), Норов М.Т. (Т).

(73) Обидов Ф.У. (Т), Гинзов В.Н. (Т), Эшеш Б.Б. (Т), Марказ А.Г. (Т), Аскалов Р.А. (Т), Норов М.Т. (Т).

(54) СЛАН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

(56) 1. А.С. СССР № 451772 от 30.11.1974 г.

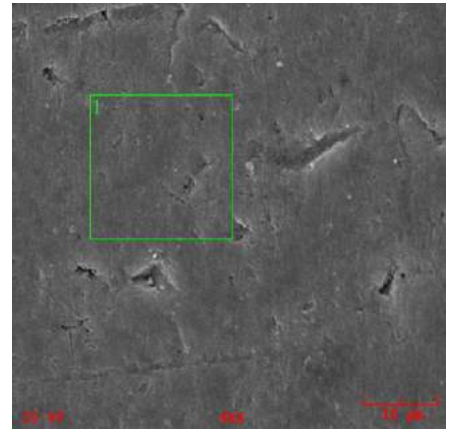
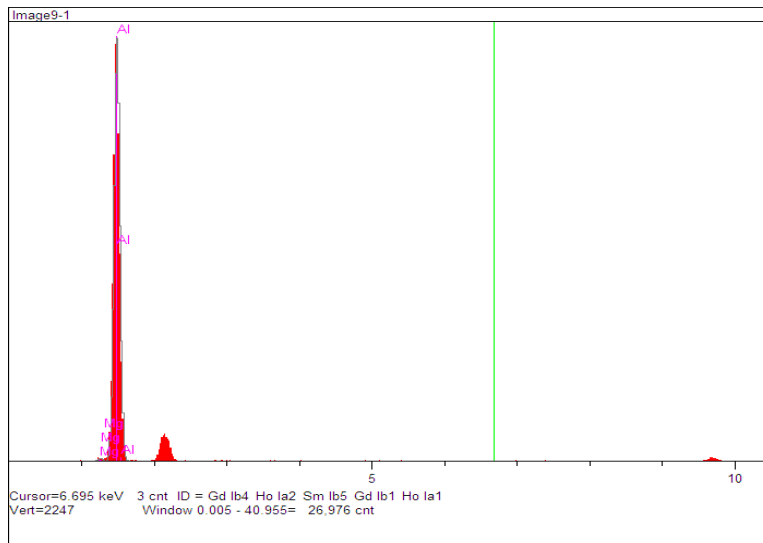
2. А.С. СССР № 456025 от 05.01.1975 г.

(57) Изобретение относится к области разработки сплавов на основе алюминия, предназначенных

для изготовления контактных сплавов при работе в условиях граничного трения.

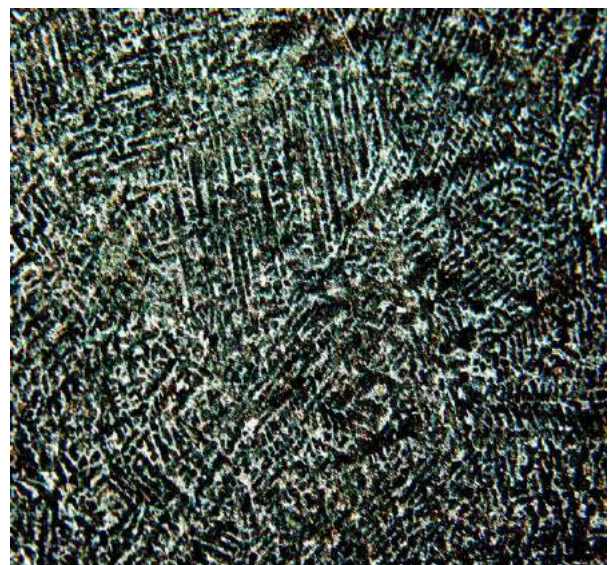
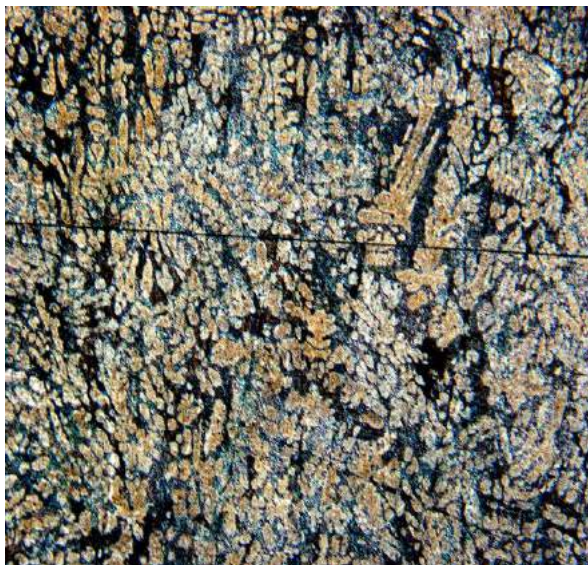
Цель изобретения - повысить срок службы сплавов, работающих в условиях граничного трения.

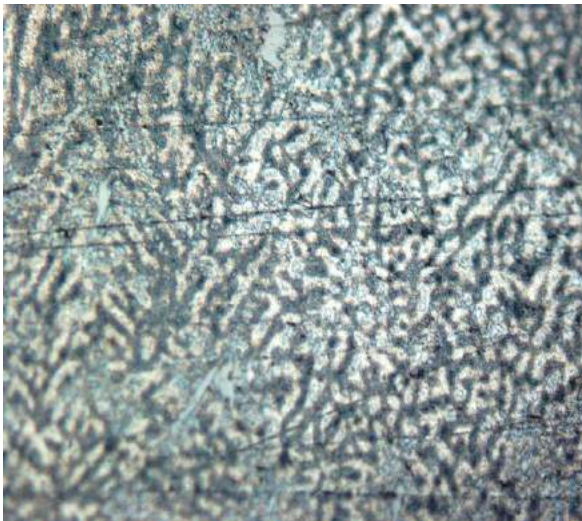
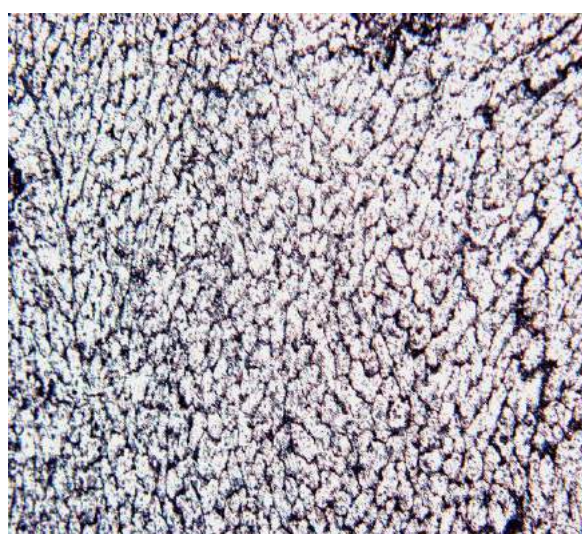
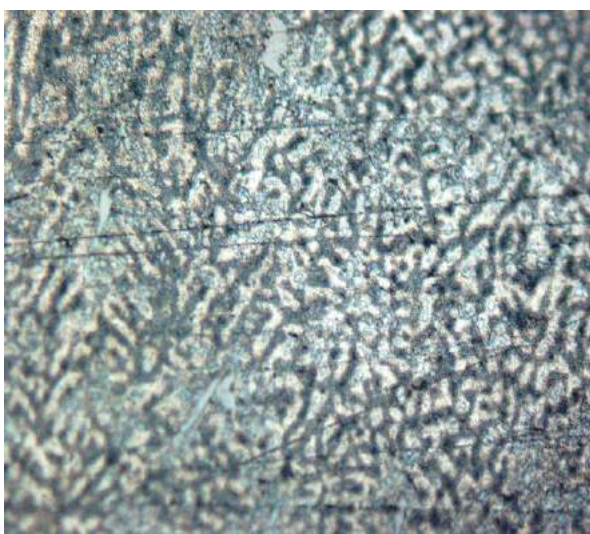
Цель достигается - путем улучшения коррозионной стойкости, повышения твердости и других механических свойств, тем самым повышается адгезионного слоя на основе алюминия содержащего медь 0,5 - 1,5%, никель 1,0 - 2,5 %, хромия 1,0 - 2,0%, титана 0,05 - 0,2%, марганца 0,2 - 1,0%, вольфрама 0,5 - 2,2%, сурьмы 0,2 - 3,0%, железа 0,5 - 3,5%. Испытания показали, что в результате легирования упомянутыми элементами эксплуатационные характеристики сплавов повышены в 1,5 раза при равных условиях смазки.



Элемент	Единицы	Конц	Ошибка	Интенсив- ность	Линия
Al	вес.%.	99.536	29.571	2,156.92	Ка
Mg	вес.%.	0.464	2.233	14.80	Ка
Итого	вес.%.	100.000			

Дифракционные линии алюминиевого сплава, содержащего 0,5 % Mg.





Микрофотографии алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами