

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

На правах рукописи

Иброхимов Насимжон Файзуллоевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА AMg2
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Специальность: 05.02.01 – материаловедение (в машиностроении)

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, академик
АН Республики Таджикистан
профессор

Ганиев Изатулло Наврузович;

кандидат физико-математических
наук, доцент

Низомов Зиёвиддин

Душанбе -2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ (Обзор литературы).....	9
1.1. Теплоемкость алюминия, магния и некоторых редкоземельными металлов.....	9
1.2. Кинетические особенности окисления алюминиевых сплавов с магнием и с редкоземельными металлами.....	23
1.3. Анодное поведение алюминиевых сплавов с магнием и с редкоземельными металлами.....	28
1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	35
ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИИ СПЛАВА АМг ₂ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	38
2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел.....	38
2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АМг ₂	44
2.3. Влияние скандия на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг ₂	48
2.4. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг ₂ , легированного иттрием.....	58
2.5. Теплоемкость и термодинамические функции сплава АМг ₂ , легированного церием.....	67
2.6. Влияние празеодима на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АМг ₂ ,	76
2.7. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АМг ₂ , легированного неодимом.....	85
2.8. Заключение по 2 главе.....	93

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АМг ₂ , ЛЕГИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	96
3.1. Методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов.....	96
3.2. Окисление сплава АМг ₂ , легированного скандием, в твёрдом состоянии.....	101
3.3. Влияние иттрия на кинетику окисления сплава АМг ₂ , в твёрдом состоянии.....	106
3.4. Кинетика окисления сплава АМг ₂ , легированного церием, в твёрдом состоянии.....	112
3.5. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг ₂ , в твёрдом состоянии.....	118
3.6. Кинетика окисления сплава АМг ₂ , легированного неодимом, в твёрдом состоянии.....	119
3.7. Заключение по 3 главе.....	127
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА АМг ₂ , ЛЕГИРОВАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	128
4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов.....	128
4.2. Анодное поведение сплава АМг ₂ , легированного скандием, иттрием, церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl.....	130
4.3. Обсуждение результатов.....	141
ВЫВОДЫ.....	146
ЛИТЕРАТУРА.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Аллюминиево-магниевые сплавы широко используются в промышленности. В промышленности широко используется большая группа сплавов типа АМг1, АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6, которые относятся к сплавам системы АL-Mg. С ростом содержания магния в сплавах типа «магналий» твёрдость и усталостная прочность повышается, а пластичность понижается.

Эти сплавы от других отличает высокая коррозионная стойкость, хорошая свариваемость и высокая пластичность. Сплав АМг2 в обратной охлаждающей воде под действием различных ионов проявляет высокую стойкость к питтинговой коррозии. Сплавы типа АМг для достижения максимальной коррозионной стойкости приготавливаются из алюминия повышенных сортов (99,7% Аl) и выше.

Промышленным сплавам типа АМг присуща зависящая от типа структуры коррозия под напряжением, а также при >5% Mg склонность к межкристаллитной коррозии (МКК). Сплавы проявляют чувствительность к МКК при содержании магния >1,4%, однако известно, что при концентрации до 3,5% Mg сплавы АМг1, АМг2 и АМг3 не проявляют чувствительности к МКК, что объясняется дискретным распределением чистой β-фазы по границам зерен в связи с малым распределением твердого раствора. Известно, что сплавы системы Аl-Mg являются коррозионностойкими в нагартованном состоянии, поскольку состояние нагартовки не изменяет на границах зерен характер распределения выделений, из-за чего распад твердого раствора ускоряется. Когда содержание магния в сплавах АМг3, АМг4, АМг5 и АМг6 увеличивается более 3,5%, они могут подвергаться коррозионному растрескиванию (КР) и МКК, важное значение при этом имеют условия внешней среды и определенное структурное состояние.

Для аллюминиевых магниевых сплавов системы Аl-Mg электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют большую роль, чем для

сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования плёнки β -фазы по границам целесообразно для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию.

Для устранения указанных недостатков сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами. Среди легирующих элементов важное место отводится редкоземельным металлам, так как они значительно улучшают коррозионную стойкость алюминия и его сплавов с магнием [5].

В литературе нет сведений о физико-химических и теплофизических свойствах сплавов алюминия с магнием и редкоземельными металлами. Традиционно, теплофизическими свойствами являются такие свойства, как теплопроводность, термическое расширение и теплоемкость. При различных внешних воздействиях физико-химические свойства материалов определяют закономерности поведения различных материалов. Для сплавов алюминия с магнием до настоящего времени такие сведения крайне малы и разрозненны.

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

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

- изучена температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с РЗМ;
- получены уравнения, описывающие температурную зависимость термодинамических функции сплава АМг2 с РЗМ;
- установлены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава АМг2 РЗМ, а также механизм окисления сплавов;
- изучены концентрационные зависимости изменения анодных характеристик сплава АМг2 с РЗМ;

- выявлено влияние концентрации хлорид-ионов на коррозионную стойкость сплавов в среде электролита NaCl.

Научная новизна работы:

- получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава АМг2 с РЗМ;

- определены энергетические и кинетические данные процесса окисления сплава АМг2 с РЗМ; показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям;

- расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- установлены основные электрохимические параметры коррозии сплава АМг2 с РЗМ и анодный механизм процесса.

Практическая значимость работы:

- экспериментально полученные данные по температурным зависимостям теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамическим функциям сплава АМг2 с РЗМ пополняют страницы соответствующих справочников;

- экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 510) используется в научных и учебных целях на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете им. М. С. Осими;

Методология и методы исследования:

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

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;

- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ50-1.1);

- рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.0);

- металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»;
- ИК-спектроскопическое исследование (UR-20) фазового состава образующихся плёнок.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплава АМг2 с РЗМ;
- полученные энергетические и кинетические данные процесса высокотемпературного окисления сплава АМг2 с РЗМ;
- механизм окисления сплавов;
- основные характеристики процесса анодной коррозии сплава АМг2 с РЗМ и его концентрационные зависимости в среде электролита NaCl;
- разработанные способы повышения коррозионной стойкости сплавов и составы разработанных композиций.

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Металлургия Прииртышья в реализации программы форсированного индустриально-инновационного развития Казахстана» (Алматы, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвященной 50-летию кафедры «Оптика и спектроскопия» Таджикского национального университета (Душанбе, 2011); Международной конференции по физике конденсированного

состояния, посвященной 85-летию академика А.А. Адхамова (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» ТПНУ Н.А. Каримова (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Таджикский технический университет им. ак. М.С. Осими (Душанбе, 2014); научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвященной 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ (Душанбе, 2014); Десятая Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий», Таджикский технический университет им. ак. М.С. Осими-Тамбовский государственный технический университет (Душанбе-Тамбов, 2016).

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

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

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 161 странице компьютерного набора, включает 77 рисунков, 66 таблиц, 103 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

1.1. Теплоемкость алюминия, магния и некоторых редкоземельных металлов

Теплоемкость алюминия. При атмосферном давлении, равном $T_{пл}=933,61$ К [1] у алюминия имеется г.ц.к. структура решетки, которая при температуре 298 К имеет период a - 0,40496 нм [2]. Зависимость температуры коэффициента и линейного расширения (ТКЛР) алюминия представлена обычным для металлов видом с более слабым ростом выше и высокой нелинейностью ниже её. Небольшое её увеличение вновь наблюдается при приближении к температуре плавления [3, 4].

Сведения о теплоемкости алюминия [1, 5] приведены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1.

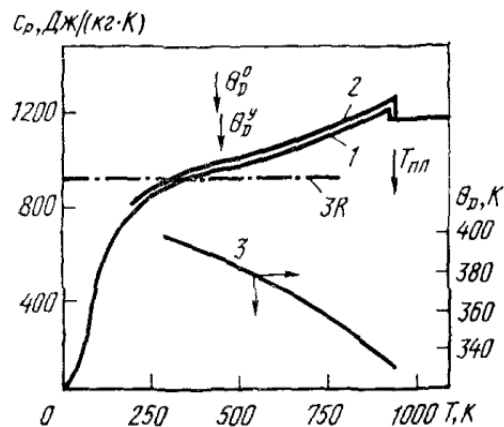


Рисунок 1.1 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 - [5], 2 - [1], 3 - данные [6] от температуры Дебая (θ_D).

Из рисунка 1.1 видно, что, пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоемкость при приближении температуры к точке плавления увеличивается, затем следует небольшой скачок и $C_p^{жс}/3R$ - 1,23. Для алюминия коэффициент электронной теплоемкости равен: $\gamma_e=1,35$ мДж/(моль·К²) [2, 4].

Представленные в таблице 1.1 результаты [7, 4] характеризуют алюминий чистотой 99,999%, при температуре ниже 400 К имеют погрешность в 1%, в интервале температур от 400 К до температуры плавления - 2% и в жидком состоянии металла погрешность составляет 3%.

Таблица 1.1 - Теплофизические свойства алюминия [1, 4, 7, 8, 9, 10]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
50	-	483,6	358 [*]	1350	0,0478/0,0476	-
100	2.725	800.2	228 [*]	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	903.7	109 [*]	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550 ^{*1}	1153.8	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99 [*]
933,61 _s	2.368	1228.2	68.0 ^{*1}	217.7 ^{*1} /208 ^{*1}	10.74 ^{*1} /10.565 [*]	1.06
933,61 _l	2.350	1255.8	35.2 ^{*1}	98.1-	-24.77-25.88	1.06
1000	2.290	1176.7	36.4 ^{*1}	100.6-	-28.95	1.04
1100	-	1176.7	39.5 ^{*1}	106.4-	-31.77	-
1200	-	1176.7	42.4 ^{*1}	-	-34.40	-
1400	-	1176.7	44.8 ^{*1}	-	-36.93	-

*¹ Данные требуют уточнения.

*² Числитель - данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель - данные, рекомендованные [7] (см. [9]);

*³ Числитель - данные, рекомендованные в работе [10], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель - то же, скорректированные.

У алюминия высокие абсолютные значения имеет коэффициент температуропроводности, который характеризуется для твердого состояния выше 150 К отрицательным температурным коэффициентом, а в жидкой фазе - положительным.

Представленные на рисунке 1.2 значения можно отнести к металлу с относительным остаточным сопротивлением, равном $r=1600$, у которых в интервале температур 700-900 К погрешность составляет 4%, и 8% - за пределами данного интервала [9, 75].

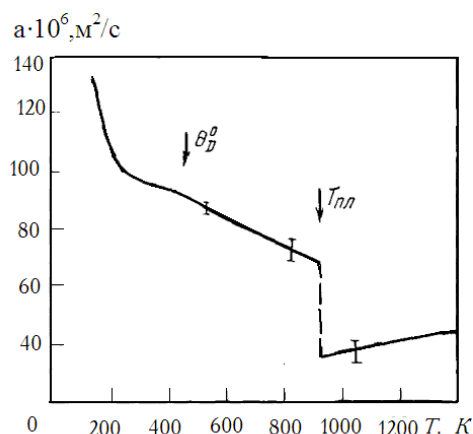


Рисунок 1.2 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) алюминия [7].

$$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$$

Теплопроводность алюминия обеспечивается его электронной составляющей, как в жидком, так и в твердом состояниях. Показано, что при 800 К решеточный вклад составляет не более 2%, что несколько меньше приведенной погрешности, которая составила около 5% [11].

Теплоемкость магния. Магний при нормальном давлении до $T_{пл} = 923$ К имеет г.п.у. структуру с периодами: $a = 0,32094$ мм и $c = 0,52103$ нм при 298 К [3, 4, 12].

Сведения о температуропроводности магния являются предварительными, поскольку нет результатов прямых измерений температурной зависимости α и неизвестна ее анизотропия. Их погрешность

оценивается в 13% [7, 4]. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) магния приведена на рисунке 1.3.

Теплопроводность магния выше 100 К носит электронный характер $\lambda = \lambda_e^L$, а доля решеточной составляющей, согласно оценкам [11, 13], не превышает 3% при $T = 20D^0$ (рисунок 1.4).

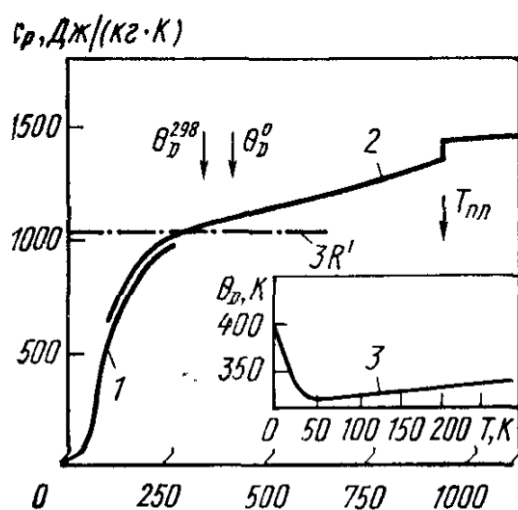


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) магния: 1 - [14]; 2 - [1]; 3 - данные [15] о температуре Дебая (θ_D).

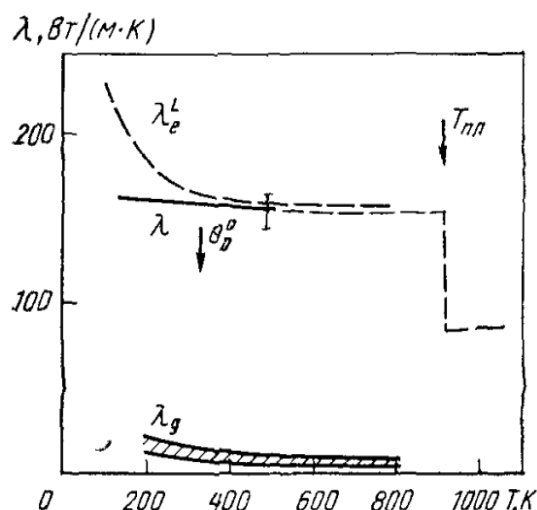


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) магния [8, 16].

Теплоемкость скандия. Скандий является представителем ряда редкоземельных элементов. Последние отличаются специфическими кристаллическими структурами. Данные о теплоемкости скандия выше 273 К обобщены в справочниках [1] и [17] и приведены в таблице 1.2. Отметим, что выше 1000 К теплоемкость существенно превышает классическое значение Дюлонга-Пти: $C_p^L = 3R$. Погрешность приведенных значений до 1000 К и при более высоких температурах $\sim 10\%$.

Данные о результатах измерения температуропроводности скандия приведены в работах [8, 19, 20]. В работе [4, 7] содержатся результаты предварительных оценок. В работе [19] указывается на существенное влияние

текстурованности и термомеханической обработки на температуропроводность. На рисунке 1.5 данные между 300 и 900 К получены экстраполяцией.

Таблица 1.2 - Теплофизические свойства скандия [1, 4, 7, 8, 16, 18]

T, К	d, г/см ³	Cp, Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	$\lambda \cdot 10^{-2}$, Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
100	-	-	-	-	12.2	-
200	-	-	-	-	30.3	-
300	2.99	568	9.35	15.85	52	1.12
400	2.98	586	9.15	15.9	72	1.17
500	2.97	598	9.01	16.0	91	1.18
600	2.96	611	8.885	16.0	109	1.18
700	2.95	627	8.75	16.2	124	1.17
800	2.94	669	8.65	16.5	138	1.16
900	2.93	694	8.60	16.9	151	1.15
1000	2.92	752	8.50	17.2	163	1.15
1200	2.89	815	8.40	18.2	186	1.15
1400	2.87*	881	8.30	19.4	204	1.13
1600	2.83*	884	8.00	19.9	218	1.12
1610 _α	2.83*	983	8.00*	20.0*	219*	-
1610 _β	-	983	-	-	-	-
1610	-	983	9.0*	22*	-	-
1814 _s	-	978	-	-	-	-
1814 _l	-	978	-	-	-	-
1900	-		-	-	-	-

Теплопроводность поликристаллического скандия при температурах 300-1500 К приведена на рисунке 1.5, на котором обобщены высокотемпературные [20, 21, 23] и низкотемпературные данные [16, 21]; погрешность составляет

10%. Решеточная теплопроводность рассчитывалась в работе [19] с учетом фонон-электронного рассеяния. Электронная составляющая теплопроводности, полученная вычитанием из общей решеточной $\lambda_e = \lambda - \lambda_g$, оказалась несколько выше рассчитанной на основе стандартного закона В-Ф-Л: $\lambda_e^{L0} = L_0 T / \rho$.

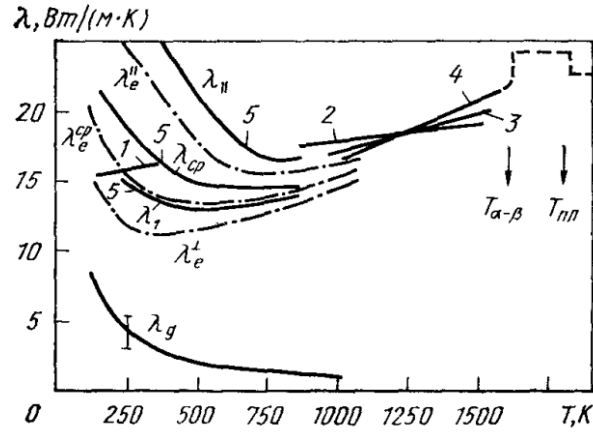


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) скандия: 1 - [21]; 2 - [19] поликристалл; 3 - [22]; 4 - [20]; 5 - λ_{II} , λ_I , λ_{CP} оценки по аналогии с иттрием, λ_{eII}^L и λ_{eI}^L - оценки по данным о ρ_{II} и ρ_I выше 300 К.

На рисунке 1.5 представлены также результаты предположительных расчетов поведения теплопроводности монокристаллического скандия вдоль гексагональной оси и перпендикулярно к ней; $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$, где λ_g - соответствует данному рисунку 1.7, а λ_e^L определена на основе соотношения Видемана-Франца. В таблице 1.3 приведены значения относительного числа Лоренца L/L_0 , где $L = \lambda \rho / T$. Видно, что $L > L_0$ на 15-18%.

Теплоёмкость иттрия. При высоких и средних температурах иттрий имеет гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки при 290 К: $a = 0,36482$ нм, $c = 0,57318$, $V = 19,893$ м³/г и $d = 4,469$ г/см³; решетка иттрия при 1761 К переходит в кубическую о.ц.к. и имеет период a , равный 0,411 нм [7, 12].

Сведения о теплоемкости иттрия представлены в таблице 1.3 и на рисунке 1.6. Отмечается, что при пересечении в районе Θ_D^0 классического значения $3R'$,

температурная зависимость теплоемкости «насыщается», оставаясь почти постоянной до температуры 800 К, однако вновь начинает возрастать при более высоких температурах, и почти в два раза превышает классическое значение для иттрия в жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости иттрия $\gamma_e = 8,5$ мДж/(моль · К²) [2].

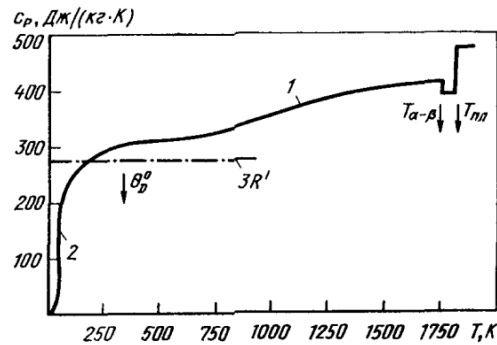


Рисунок 1.6 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) иттрия.

Температуропроводность монокристаллического иттрия ($r=30$) изучалась [19] в интервале 700-1600 К (рисунок 1.6). Сведения для поликристаллов [24, 25] лежат между результатами, полученными для гексагонального и перпендикулярного к нему направлениям, что, видимо, является следствием текстурованности образцов.

Данные о температуропроводности иттрия выше 1600 К [20] носят предварительный характер и требуют уточнения. Сведения о теплопроводности монокристаллического иттрия в интервале температур 700-1600 К, содержащиеся в работах [8, 19], относятся к образцам с $r=30$. Сведения [25] для поликристалла чистотой 99,89% получены, как для твердого β -Y, так и для жидкого иттрия. Погрешность этих результатов $\sim 7\%$. Ниже 500 К приведены предварительные сведения для поликристаллического иттрия [16] и экстраполированные данные λ_{cp} (погрешность 15% при 20 К) (рисунок 1.7).

Таблица 1.3 - Теплофизические свойства иттрия [1, 2, 7, 8]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$			$\rho \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{м}$			$\frac{L}{L_0}$
			$\alpha_{ }$	α_{\perp}	α_{cp}	$\lambda_{ }$	λ_{\perp}	λ_{cp}	$\rho_{ }$	ρ_{\perp}	ρ_{cp}	
100	4.495	-	-	-	-	-	-	-	7.9	20.8	15.9	-
200	4.484	-	-	-	-	-	-	-	-21.1	48.2	40.9	-
300	4.471	298	11.2	8.9	9.6	14.9	11.8	12.7	39.5	80.5	66.7	1.16
400	4.459.	305	10.9	8.8	9.3	14.8	11.9	12.6	55.7	102.5	86.8	1.12
500	4.446.	313	10.7	8.6	9.2	14.9	11.9	12.6	70.2	121.3	104.2	1.08
600	4.432	321	10.5	8.5	9.1	14.9	12.1	12.9	88.2	139.5	122.4	1.07
700	4.417	329	10.4	8.5	9.1	15.1	12.3	13.1	102.5	155.5	137.8	1.05
800	4.401	338	10.5	8.5	9.1	15.6	12.6	13.5	119.0	170.2	153.0	1.06
900	4.383	346	10.6	8.6	9.1	16.1	13.0	14.0	135.5	182.3	166.6	1.06
1000	4.365	355	10.7	8.9	9.4	16.6	13.8	14.6	150.5	193.5	179.1	1.07
1200	4.325	372	10.8	9.4	9.6	17.4	14.6	15.4	178.5	211.0	200.1	1.05
1400	4.28 ^{*1}	389	10.4	9.3	9.6	17.3	15.5	16.0	203.0	219.0	213.6	1.0
1600	4.24 ^{*1}	406	10.0	9.7	9.8	17.2	16.8	16.9	212.0	224.0	219.6	0.95
1751 _α	-	419 ^{*2}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1751 _β	-	393 ^{*2}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1795 _s	-	393 ^{*2}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*¹ Данные требуют уточнения.

*² Числитель - данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель - данные, рекомендованные [7] (см. [9]).

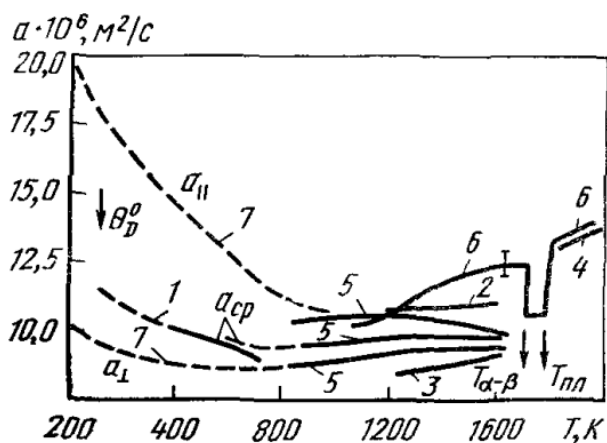


Рисунок 1.7 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (α) иттрия: 1-4 - соответственно [7, 24, 25, 26] для поликристалла; 5 - [19] для монокристалла вдоль оси c ($\alpha_{||}$) и перпендикулярно к ней (α_{\perp}); $\alpha_{cp} = \alpha$ поли; 6 - [20]; 7 – интерполяция данных [19].

Теплоемкость церия. На рисунке 1.8 и в таблице 1.4 представлены сведения о теплоемкости церия. Отметим данные комплексного исследования теплофизических свойств церия [27], при $\gamma = 14$ и суммарном содержании примесей, равном 0,045%, при использовании модулированного лазерного нагрева в инертной атмосфере методом плоских температурных волн. Установлено, что при высокотемпературных структурных переходах теплоемкость изменяется мало, и почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ для жидкого состояния (рисунок 1.8).

Коэффициент электронной теплоемкости церия $y_e = 7,5$ мДж/(моль·К²) (для γ -Ce) [2].

Данные о коэффициенте теплопроводности церия приведены на рисунке 1.9. Теплофизические свойства церия представлены в таблице 1.4. Сведения [8, 19] дополнены результатами комплексного эксперимента [27, 28]. Различие этих немногочисленных результатов достаточно велико, особенно при температуре ниже 800 К, однако теплопроводность церия выше 800 К в среднем равна около $13 \cdot 10^{-6}$ м²/с, как для жидкого состояния, так и для γ - и β -фаз.

Таблица 1.4 - Теплофизические свойства церия [2, 5, 8, 19, 29, 30]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		α·10 ⁶ , м ² /с		λ, Вт/(м·К)		ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
		[5]	[27]	[8]	[27]	[8]*	[30]		
100	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-
300	6.770	292	-	8.60	-	11.18	-	77.0	1.17
348 _β	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 _γ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6.757	202	-	9.70	-	13.2	—	82.0	1.11
500	6.747	212	-	10.50	-	15.0	—	91.0	1.11
600	6.735	228	218	11.00	13.20	16.9	20.00	98.0	1.13
700	6.724	234	226	11.40	13.50	17.9	20.70	103.0	1.07
800	6.707	246	240	11.80	13.70	19.5	22.10	108.0	1.07
900	6.674	258	260	12.30	13.90	21.2	24.10	112.0	1.07
983 _γ	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 _δ	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.70 [31]	-	22.10 [31]	-	-
1077 _s	6.644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077 ₁	6.687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-	-

* Данные обобщены без учета результатов работы [32].

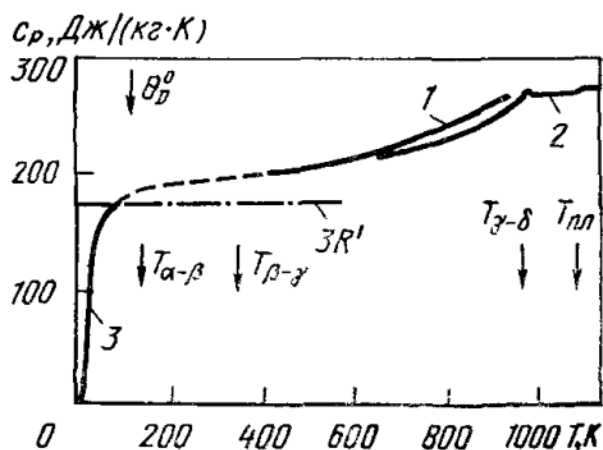


Рисунок 1.8 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) церия: 1 – [27]; 2 – [5]; 3 – [31].

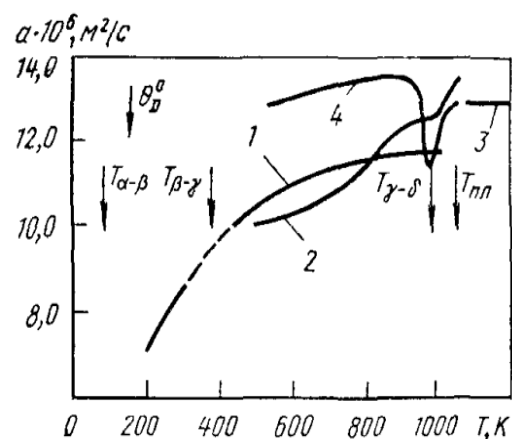


Рисунок 1.9 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) церия: 1 – [7]; 2 – [19]; 3 – [33]; 4 – [17].

Теплоемкость празеодима. В таблице 1.5 приведены данные о теплоемкости празеодима. Эти значения по абсолютной величине в пределах 5% совпадают с калориметрическими данными [5], но отличаются от них тем, что в области 600-800 К имеют нелинейный характер. Теплоемкость их быстро увеличивается выше этой области, и почти в два раза превышает классическое значение для празеодима в жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости празеодима (γ_e) равен 7,28 мДж/(моль·К²) [2].

Авторами работ [19, 34] изучалась температуропроводность поликристаллического празеодима в твердом состоянии, а в жидком – авторами [4, 35].

На рисунке 1.10 приведены также данные комплексного эксперимента [14, 36], которые были проведены на том же материале, что и измерения C_p и ρ . Выявлено, что эти результаты имеют совпадение с результатами оценок [8] и [19] в пределах 10% с данными предварительных исследований [37], которые указывают на слабую аномалию в области 800 К, однако, не подтверждают, что имеют сильный минимум [37].

Таблица 1.5 - Теплофизические свойства празеодима [5, 8, 19, 28]

T, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
		[5]	[27,28]				
100	-	-	-	-	-	40.20	-
200	-	-	-	-	-	55.50	-
300	6.77	184	-	-	12.00	69.10	1.12
400	6.76	202	-	-	13.20	78.40	1.08
500	6.75	211	210	10.50	14.90	89.00	1.08
600	6.74	224	215	11.00	15.60	97.00	1.05
700	6.72	238	226	11.30	17.00	104.00	1.04
800	6.71	253	226	11.20	18.60	111.00	1.05
900	6.69	269	260	11.10	19.70	117.00	1.05
1000	6.68	287	270	11.00	20.20	-	-
1073 _α	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 _β	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208 _l	-6.44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

* Данные [38] для плотности жидкого празеодима.

Обобщенные ранее в работе [8] результаты теплопроводности празеодима дополнены также результатами комплексного эксперимента [27, 28] (рисунок 1.11). Они практически идентичны предварительным исследованиям [19], указывая на преобладание электронного вклада. Опыты [27, 28] подтвердили, что зависимость температуры λ аналогична таковой для λ_e , в неё включена также область $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, но с увеличением температуры разность $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_e$ снижается не так заметно, как это ожидалось при отождествлении ее с $\lambda_g \sim T^1$.

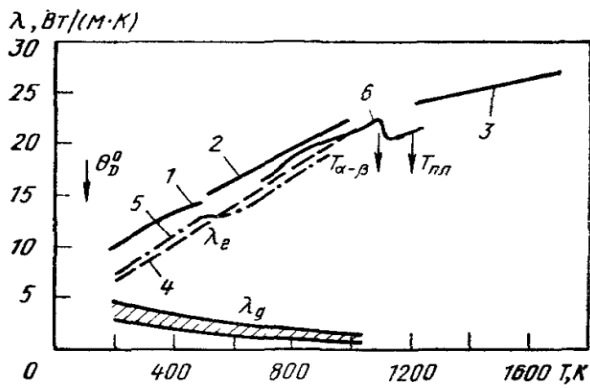


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) празеодима.

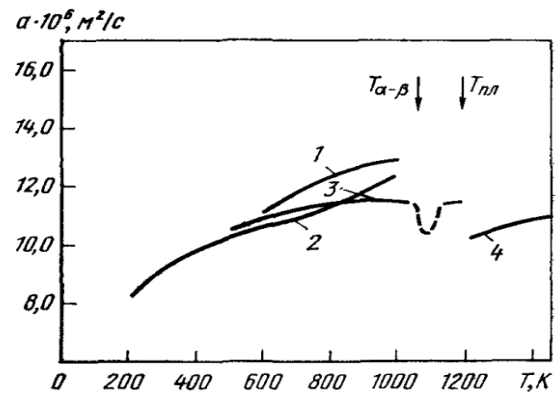


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость общей и электронной теплопроводности (λ) празеодима.

Теплоемкость неодима. На рисунке 1.12 и в таблице 1.6 приведены данные о теплоемкости неодима [5, 31, 39]. Кривая 2 соответствует результатам комплексного исследования теплофизических характеристик неодима методом плоских температурных волн в инертной среде с использованием модулированного лазерного нагрева, содержание примесей, % (по массе): кислорода - 0,014; меди - 0,008; железа - 0,012; углерода - 0,02; фтора - 0,04; церия - 0,1. Результаты в целом совпадают с калориметрическими данными [5], хотя в области 900 К проявляется небольшая аномалия. Следует, что выше 400 К теплоемкость растет с повышением температуры над классическим значением $3R$ и для жидкого состояния превышает его почти вдвое.

Авторами [40] показано, что на температурной зависимости теплоемкости достаточно чистого неодима при температуре ниже 10 К отмечается несколько λ -аномалий, которые связаны с изменением вида магнитного упорядочения, которые для более загрязненных образцов не наблюдаются. Коэффициент электронной теплоемкости неодима $\gamma_e = 8,57$ мДж/(моль·К²) [2].

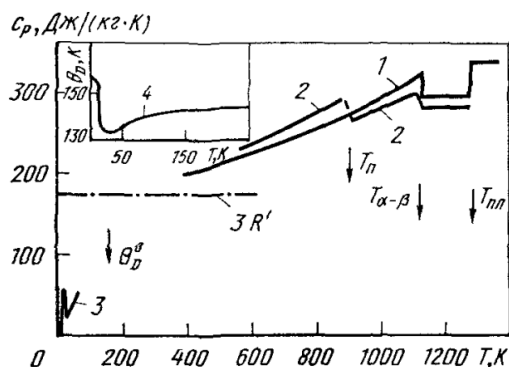


Рисунок 1.12 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) неодима: 1 – [5], 2 – [27], 3 – [40], 4 – данные по температуре Дебая (θ_D) [41].

Таблица 1.6 - Теплофизические свойства неодима [5, 8, 19, 28, 39]

T, К	d, г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
		[5]	[27, 28]				
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-16.1	49	-
300	7.00	190.1	-	12.1	16.3	68	1.4
400	6.99	199.7	-	11.7	16.9	81	1.34
500	6.97	210.1	217	11.3	18.0	90	1.24
600	6.95	223.3	233	11.2	19.2	98	1.21
700	6.94	236.2	250	11.1	20.5	107	1.18
800	6.92	252.8	272	11.1	22.0	115	1.18
900	6.90	271.1	288	11.1	21.5	123	1.21
1000	6.88	291.1	285	10.7	-	129	1.10
1168 _{α}	6.86	318.9	-	-	-	134	-
1168 _{β}	-	309.1	282	-	-	140	-
1200	-	309.1	282	-	-	142 ^{*1}	-
1297 _s	-	309.1	-	-	-	146 ^{*1}	-
1297 ₁	6.57 ^{*1}	338.4	-	-	-	155 ^{*1}	-
1400	-	338.4	-	-	-	156 ^{*1}	-

1.2. Кинетические особенности окисления сплавов алюминия с магнием и редкоземельными металлами

Ввиду того, что на чистом алюминии образуются окисные слои с весьма большой защитной способностью, вопрос о влиянии добавок на скорость его окисления исследовался мало. Хорошо известно благоприятное влияние добавок алюминия к ряду металлов.

Электроннографически [42] установлено, что при окислении в жидком состоянии двойных сплавов алюминия с магнием, железом, медью и цинком образуется γ -модификация оксида алюминия, иногда с несколько увеличенными параметрами решетки.

По практическим соображениям известное внимание привлекли к себе свойства сплавов алюминия с магнием в атмосфере воздуха и паров воды. Электроннографическое исследование сплавов алюминия с 2,4-8% Mg при их нагревании в атмосфере сухого воздуха предпринял де Брукер [43], расширивший и подтвердивший экспериментальные данные, которые были получены до него Престоном и Биркумшоу [44], а также Добинским [45]. Состав образующихся на них пленок во многом зависит от температуры. При высоких температурах (более 350°C и выше температуры плавления) образуется преимущественно оксид магния (с примесью некоторого количества Mg_3N_2) при окислении жидких сплавов в атмосфере воздуха. Пленки бывают желтыми или коричневыми. Наблюдающиеся в практических условиях толстые черные пленки также состоят из MgO. Нагрев сплавов до 120-350°C сопровождается образованием кристаллической γ -модификации оксида алюминия. Например, последовательное нагревание сплавов до 400°C с выдержкой 12 ч при 250°C и их окончательным нагревом до 400°C приводит к образованию двойных пленок, состоящих из оксида магния поверх оксида алюминия. Полагают, что образование верхнего слоя оксида магния объясняется диффузией ионов магния через пленку оксида алюминия и

окислением по поверхности раздела оксид – воздух (точнее по поверхности раздела между Al_2O_3 и MgO).

Смельтцер определял скорость окисления сплава алюминия с 2,9% Mg при 200-550°C и давлении кислорода 76 мм рт. ст. весовым методом [19]. Скорость окисления сплавов подчинялась явно параболической закономерности, причем переход от параболического окисления к линейному наступал тогда, когда толщина пленки достигала приблизительно 1000 Å. Две константы скоростей окисления выражаются следующими уравнениями:

$$k_r = 2 \times 10^{-5} \exp(-33000/RT) \text{ г/см}^4 \cdot \text{сек};$$

$$k_l = 0,2 \exp(-29000/RT) \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}.$$

Согласно теории эти наблюдения можно объяснить действием механизма, предложенного Уэббом, Нортонем и Вагнером. В действительности же, механизм окисления может оказаться несколько сложнее: включение металлического алюминия в окалину вызывает обесцвечивание и потемнение пленок, а зубовидная поверхность раздела сплав – металл свидетельствует об избирательном окислении. На самом деле, сплав окислялся почти с той же скоростью, что и магний, как это наблюдается, например, при взаимодействии алюминиево-магниевых сплавов с парами воды [1].

Авторами [46, 47, 48] для изучения кинетики окисления жидких металлов и сплавов применялся термогравиметрический метод, который основан на постоянном взвешивании расплавленного металла. С помощью катетометра КМ-8 по растяжению пружины фиксировали изменение веса. Для исследования применяли тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм и диаметром 18-20 мм. Исследуемый металл в тигле помещался в печь в изотермической зоне. Металл разогревали и расплавляли в атмосфере очищенного аргона. Измерения производили в атмосфере воздуха в температурном интервале 1073-1773 К

Для исследования окисления твердых сплавов в неизотермических условиях применялся метод массогравиметрии с использованием дериватографа типа Q=1000 (ВНР). Температура печи непрерывно

увеличивалась со скоростью 0,16 К/с. Исследованные сплавы представляли собой порошок с крупностью частиц менее 1 мм.

Ниже приводятся полученные экспериментальные данные по окислению алюминиевых сплавов с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd) в жидком и твердом (порошкообразном) состояниях по данным авторов [48].

В системе алюминий–скандий [49] исследования проводились в интервале температур 1173-1673 К в зависимости от температуры плавления сплавов данных составов. Кривые окисления исследования жидких сплавов имеют параболический вид. Константы скорости окисления в зависимости от состава составляют $2,22 \cdot 10^{-4}$ – $1,66 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с, а значение энергии активации - 50,90-344,03 кДж/моль. Полученные данные показали, что добавки скандия в исследованном диапазоне составов уменьшают скорость окисления алюминия. Образующиеся продукты окисления в основном состоят из Al₂O₃ и Si₂O₃; в сплавах, соответствующих составам интерметаллических соединений - из двойных оксидов ScAlO₃ [32].

В системе алюминий–иттрий исследования проводились на сплавах, содержащих 0,005-3,45 ат.% иттрия для выявления влияния малых добавок иттрия к алюминию и сплавах, содержащих 50,0; 66,7 и 75,0 ат.% иттрия. Константы скорости окисления имеют порядок 10^{-4} - 10^{-3} кг/м²·с. Значения энергии активации находятся в интервале 12,11-159,27 кДж/моль. Малые добавки иттрия увеличивают скорости окисления алюминия, минимум скорости окисления приходится на доли сплавов интерметаллического состава. Кривые окисления имеют параболический вид, и с повышением температуры увеличивается скорость окисления. Продукты окисления сплавов алюминия с иттрием состоят в основном из Y₂O₃, оксидная плёнка интерметаллидов состоит из сложных оксидов алюминия с иттрием состава Y₃Al₅O₁₂ [32].

Сплавы системы алюминий–церий окисляются также, как и сплавы системы алюминий-иттрий. Малые добавки церия увеличивают скорость окисления алюминия. Добавки алюминия к церию уменьшают скорость его окисления. Константы скорости окисления имеют порядок 10^{-3} кг/м²·с.

Окисления исследованных сплавов подчиняются параболическим законам. В координатах $(q/s)^2-t$ кривые окисления укладываются на прямой линии. Исследование продуктов окисления рентгенофазовым методом показало, что окисление сплавов системы алюминий-церий, в отличие от других систем алюминий-РЗМ, заканчивается образованием диоксида церия CeO_2 . Продукты окисления интерметаллидов также характеризуются образованием сложных соединений состава CeAlO_3 [49].

В системе алюминий-празеодим для выявления закономерностей окисления исследованы сплавы, состав которых приведен в таблице 1.7. Там же приведены параметры окисления сплавов во всем диапазоне составов. Минимум скорости окисления и максимум энергии активации относятся к составам сплавов, характеризующихся высокой температурой плавления, то есть интерметаллическим соединениям. Продукты окисления исследованных сплавов состоят из С-модификации Pr_2O_3 , а в сплавах, соответствующих составам интерметаллических соединений, продукты окисления, наряду с С- Pr_2O_3 также содержат α -модификацию Pr_2O_3 [50].

В системе алюминий-неодим исследованы сплавы, содержащие 3,5; 25,0; 66,7; 75,0 и 82,0 ат.% неодима. Установлено, что сплавы эвтектических составов характеризуются минимальными значениями энергии активации (47,7 и 63,7 кДж/моль). Константа скорости окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с [51].

Окисление сплавов систем алюминий-РЗМ в твердом (порошкообразном) состоянии. Минимум скорости окисления для всех исследованных сплавов приходится на сплавы, соответствующие составам интерметаллических соединений. В таблице 1.8 приведены значения кажущейся энергии активаций процесса окисления твердых (порошкообразных) сплавов системы Al-РЗМ. В зависимости от уменьшения значения кажущейся энергии активации и, следовательно, от увеличения скорости окисления исследованные системы располагаются в ряд: Al-Sc, Al-Y, Al-Nd, Al-Pr, Al-Ce [53].

Таблица 1.7 -Параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-празеодим [52]

Содержание празеодима в сплаве, ат.%	Температура окисления, К	Константы скорости окисления, кг/м ² ·с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,00	1073	$4.440 \cdot 10^{-4}$	70.450
	1173	$1.160 \cdot 10^{-3}$	
0,02	1223	$4.080 \cdot 10^{-4}$	55.420
	1273	$4.080 \cdot 10^{-3}$	
0,10	1173	$3.330 \cdot 10^{-3}$	408.590
	1273	$6.660 \cdot 10^{-3}$	
21,00	1673	$1.110 \cdot 10^{-3}$	318.550
	1723	$2.600 \cdot 10^{-3}$	
50,00	1673	$3.330 \cdot 10^{-3}$	159.270
	1723	$5.000 \cdot 10^{-3}$	
	1773	$6.660 \cdot 10^{-3}$	
75,00	1173	$2.910 \cdot 10^{-3}$	63.710
	1273	$4.170 \cdot 10^{-3}$	
	1373	$7.330 \cdot 10^{-3}$	
79,00	1073	$4.000 \cdot 10^{-3}$	43.440
	1173	$5.330 \cdot 10^{-3}$	
94,88	1373	$2.500 \cdot 10^{-3}$	99.850
	1473	$2.080 \cdot 10^{-3}$	
97,49	1273	$1.660 \cdot 10^{-3}$	109.210
	1373	$3.330 \cdot 10^{-3}$	
100,00	1223	$2.910 \cdot 10^{-3}$	106.180
	1373	$3.080 \cdot 10^{-3}$	

Таблица 1.8 - Значения кажущейся активации (кДж/моль) процесса окисления порошкообразных сплавов систем Al-PЗМ [53]

Система	Содержание PЗМ в алюминии, ат.%						
	Эвтектика со стороны алюминия	21	25	33	50	75	90
Al-Sc	-	-	166.2	199.4	141.1	-	166.2
Al-Y	81.43	-	90.0	94.9	78.9	-	-
Al-Ce	22.02	54.0	65.6	38.0	22.9	21.6	19.9
Al-Pr	-	66.5	48.2	47.4	41.6	24.9	23.2
Al-Nd	74.72	132.3	75.5	83.1	99.7	66.5	49.9

1.3. Анодное поведение алюминиевых сплавов с магнием и с редкоземельными металлами

Для сплавов системы Al-Mg при коррозионном растрескивании электрохимические факторы выполняют большую роль, по сравнению со сплавами других систем. Поэтому для усиления сопротивления коррозионному растрескиванию по границам зёрен важное значение имеет предотвращение образования плёнки β -фазы [54].

При расположении промышленных сплавов в морской воде по глубине питтинга выстраивается следующая закономерность: $AMg_2 \rightarrow AMg_3 \rightarrow AMg_4 \rightarrow AMg_5 \rightarrow AMg_6$, то есть максимальной глубиной питтинга обладает последний сплав. Между обычным питтингом и чувствительностью к структурной коррозии отмечается корреляция. С возрастанием степени легированности растёт и пресыщение твёрдого раствора, как следствие увеличивается чувствительность к структурной коррозии. Роль технологических факторов для сплавов AMg_5 и AMg_6 увеличивается, обеспечивая в сплаве равномерное распределение β -фазы [55].

В работе [56] потенциостатическим и гравиметрическим методами исследовано поведение сплавов системы Al-Mg на коррозионностойкость от

содержания в сплаве магния: 0.5; 1.5; 3; 4.5 и 5 мас.%. Потенциостатические исследования проводились при различных скоростях потока: 1.5; 1,0 и 0.5 л/ч. При исследовании насыщенный каломельный электрод использовали в качестве электрода сравнения.

Отмечается, что при температурах 30 и 70°C коррозионные потери исследованных материалов возрастали во времени линейно. Увеличение скорости коррозии при температуре 100°C было отмечено только в течение первых шести суток, затем наблюдалось снижение весовых потерь. Выявлено, Оказалось, что при 30, 70 и 100°C сплавы с 0.5, 1.5 и 3 мас.% Mg (соответственно) являлись наиболее коррозионностойкими, их скорости коррозии составили 0.024 и 0,000 мм/год.

В работе [57] исследована питтинговую коррозию сплава Al-Mg под влиянием ионов охлаждающих вод. Исследование было проведено в воде с аэрацией, представляющей усредненный состав, с содержанием в ней (мг/л): $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 2740, Na_2S - 49, NaCl – 116. Расположенность к питтингу сплава AlMg_2 рассчитывалась по величине критического потенциала питтингообразования $\varphi_{\text{кр.пит.}}$. Кривые были сняты без катодного активирования в аэрированных растворах. В исследованных растворах поверхность сплава AlMg_2 находится в пассивном неустойчивом состоянии при потенциалах начала анодной поляризации. Коррозионный ток периодически изменял знак, то есть поведение во всех растворах электрода было нестабильным [58].

Авторами [59] величина критического потенциала питтингообразования $E_{\text{п.о.}}$ определялась в исследуемых растворах 1200 и 120 и мг/л NaCl . Отмечено, что в таких растворах область пассивности AlMg_2 незначительна и составляет около 0.10 В. Возрастание концентрации хлоридов в десять раз незначительно увеличивает величину $i_{\text{пас.}}$. При этом отмечается разблагораживание $E_{\text{п.о.}}$ на 0.08 В. В работе [2] также приводятся результаты по исследованию влияния вышеперечисленных остальных ионов среды.

Авторами [59] проведено исследование к питтингу сплава AlMg_2 при воздействии различных ионов, в котором в обратной охлаждающей воде

выявлена достаточно высокая стойкость сплава АМг2. Отмечено, что благоприятным является характерное для воды соотношение концентрации хлоридов и бикарбонатов (1:3), при котором адсорбция бикарбонатов снижает активирующее воздействие хлор-ионов. Также питтинг тормозят содержащиеся в воде сульфиды (49 мг/л Na_2S). Это можно объяснить высокой анодной поляризуемостью сплава АМг2 и более положительными значениями $E_{\text{п.о.}}$ в среднего состава охлаждающей воде в сравнении с растворами хлоридов без сульфидов и бикарбонатов.

Имеются также сведения по электрохимическому поведению в разбавленном растворе хлористого натрия алюминиево-магниевых сплавов. Исследования на антикоррозионную устойчивость проводились в водопроводной воде (содержащей 17 мг/л хлор-ионов) температурой 25°C при полном погружении сплава в течение 30 суток. Далее с образцов удалялись продукты коррозии, измерялись число питтингов и небольшая глубина питтинговой коррозии, а также потери массы [60]. Увеличение фиксируемого на анодно-поляризационных кривых тока являлось соответственным потенциалом питтингообразования, величины которых для алюминия были равны 0.50 В, и его сплавов - 0.65 В (по отношению к насыщенному каломельному электроду) [60]. Наибольшая глубина питтингов в неперемешиваемом растворе при любой плотности тока была значительна больше, чем при перемешивании.

Необходимо подчеркнуть, что установленное в своё время Г.В. Акимовым влияние на питтинговую коррозию различных факторов было подтверждено исследованиями других ученых. Представления о формировании в области зарождения питтинга микрогальванических элементов подтверждают новейшие гипотезы о питтинговой коррозии и её механизме. Я.М. Колотыркиным был начат цикл работ, в котором обобщены сведения и исследования по закономерностям пассивации на алюминии [61], им впервые было использовано понятие о критическом потенциале питтингообразования, при достижении которого выявлена возможность появления коррозии,

возникающей избирательно. Далее Я.М. Колотыркин и Л.И. Фрейман доказали, что возникновение питтинговой коррозии возможно не только в присутствии галоид-ионов малых радиусов, но и в присутствии хлорат-ионов больших радиусов, а также не содержащих галоидов ионов.

В работе J.R. Galvele показано, что анионы типа NO_3^- могут выступать, как пассиваторами, так и активаторами в процессах питтинговой коррозии. Некоторые авторы [62, 63] утверждают тоннельное развитие питтинга, допуская, что питтинг возникает часто по кристаллографическим плоскостям. В работе [64] с целью уточнения взаимозависимости структурных и электрохимических факторов при зарождении и развитии питтинговой коррозии проведен цикл исследований. Исследования проводились на различных сплавах, в том числе и на сплаве АМг2. Были исследованы дистиллированная вода, а также различные среды - NH_4NO_3 и NaCl концентраций от 0.001 до 3% [64].

По сравнению с алюминием, потенциал ($E_{\text{п.о.}}$) питтингообразования в сплаве АМг2 в хлоридсодержащих растворах значительно облагораживался. Авторы [59] при легировании алюминия изменение $E_{\text{п.о.}}$ связывали с изменением ионной проводимости пассивной плёнки и увеличением эффекта пассивации. Усиливающие ионную проводимость плёнки добавки сдвигают в отрицательную область, потенциал коррозии ($E_{\text{кор.}}$), при этом могут облагораживать $E_{\text{п.о.}}$.

Для алюминия и сплава АМг2 в дистиллированной воде потенциалы питтингообразования, в отличие от хлоридсодержащих сред, равны, в кипячёной воде $E_{\text{п.о.}}$ облагораживается на 0.30 В, в проточной дистиллированной воде - на 0.15 В [65]. В дистиллированной воде при поляризации на образцах сплава АМг2 менее чётко выражено кристаллографическое развитие питтинга. В связи с увеличением концентрации хлорид-ионов на участке линейного влияния на $E_{\text{п.о.}}$ кристаллографическое развитие питтинга заменяется на не кристаллографическое [59].

Сплавы системы алюминий-церий в литературе имеются противоречивые сведения, относящиеся к коррозии легированного церием алюминия. Некоторые авторы утверждают о незначительном снижении коррозионной стойкости, другие авторы – об усилении коррозионной стойкости [66, 67, 68]. При изучении зависимости от времени выдержки изменения электродных потенциалов алюминиево-цериевых сплавов в среде 3% хлорида натрия выявлено, что стационарный потенциал при выстаивании в течение 500 часов незначительно изменяется.

С увеличением концентрации церия (до 1,0 мас.%) в алюминии отмечается небольшой сдвиг в положительную сторону стационарного потенциала, затем, при повышении концентрации легирующего элемента до 12 мас.% отмечен рост потенциала до значений нелегированного металла. При смещении в положительную область потенциала наблюдается незначительное снижение значений плотностей токов начала и полной пассивации (таблица 1.9). Большие концентрации церия незначительно сдвигают в отрицательную область потенциал питтингообразования алюминия.

Авторы [69] рассматривают возможность использования сплавов системы Al-Ce для защиты стали от коррозионного воздействия в водных средах. в качестве протекторного материала.

Сплавы систем алюминий-празеодим и алюминий-неодим изучением коррозионно-электрохимического поведения сплавов данных систем было показано, что при легировании алюминия неодимом и празеодимом наблюдается смещение в положительную область его электродного потенциала.

При переходе границы однофазной области в этих системах (сплавов, содержащих более 0,1 мас.% РЗМ) отмечается плавное увеличение электродного потенциала, затем, по мере приближения к эвтектической точке (12%), электродные потенциалы алюминия и сплава становятся одинаковыми.

Таблица 1.9 - Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-церий в среде 3% хлористого натрия (скорость развёртки потенциала 5 мВ/с) [70]

Ce, мас.%	-Ен.п.	-Еп.п.	-Еп.о.	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В			мА/см ²	
-	1.600	1.400	0.600	0.16	0.18
0.05	1.200	1.000	0.600	0.12	0.14
0.1	1.100	1.010	0.600	0.10	0.14
0.4	1.100	1.100	0.610	0.11	0.14
1.0	1.200	1.100	0.610	0.12	0.12
7.0	1.300	1.200	0.610	0.10	0.12
10.0	1.300	1.200	0.620	0.12	0.12
12.0	1.300	1.180	0.650	0.20	0.14

В таблице 1.10 представлены снятые при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с анодные характеристики сплавов системы алюминий-неодим. Показано, что добавки к алюминию неодима и празеодима, а также и других РЗМ, незначительно сдвигают потенциал питтингообразования алюминия в отрицательную область. Добавки этих элементов в наибольших количествах значительно снижают плотность тока начала пассивации [71].

При сравнении потенциодинамических кривых алюминия и его сплавов с неодимом отмечается, что фиксируется один максимум на всех анодных кривых, величина которого при концентрациях легирующего элемента 0,1-0,5% уменьшается более чем в 2 раза [71].

Интенсивно уменьшают токи начала пассивации небольшие добавки неодима (0,01%), однако они уступают более высоким его содержаниям по эффективности. С увеличением концентрации легирующего элемента в пределах 2-12% отмечено незначительное увеличение тока пиков

потенциодинамических кривых, которое не достигает уровня для исходного металла, а также мало зависит от содержания в сплаве неодима.

Таблица 1.10 - Электрохимические характеристики (х.с.в.) сплавов системы Al-Nd в среде 3% раствора хлористого натрия [71]

Nd, мас.%	$-E_{н.п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$i_{h.n.}$	$i_{п.п.}$
	В			мА/см ²	
-	1.600	1.42	0.60	0.90	0.22
0.01	1.650	1.45	0.58	0.33	0.13
0.05	1.650	1.48	0.60	0.38	0.12
0.5	1.660	1.50	0.60	0.38	0.14
2.0	1.680	1.49	0.62	0.47	0.12
5.0	1.620	1.42	0.63	0.54	0.12
12.0	1.610	1.39	0.62	0.56	0.18

Результаты зависимости плотности тока активного растворения потенциодинамических кривых от количества неодима в алюминии показывают, что добавление неодима в концентрациях 0,040-0,050% эффективно уменьшают плотность тока активного растворения алюминия в среде 3% раствора NaCl [71].

У легированного неодимом алюминия отмечается незначительное расширение пассивной области, за счёт уменьшения интенсивности пика активного растворения потенциодинамических кривых. Добавки неодима к алюминию марки А995 практически не влияют на потенциал его питтингообразования [71].

В целом, добавки в небольших количествах редкоземельных металлов значительно уменьшают плотности токов полной пассивации и начала пассивации. При этом потенциал питтингообразования остается неизменным, в некоторых случаях сдвигаясь в область отрицательных значений. При концентрации РЗМ (0,1-0,5 мас.%) в алюминии потенциал коррозии сдвигается

в области положительных значений, далее, с последующим увеличением концентрации легирующего элемента вновь отмечается сдвиг потенциалов в отрицательную область. Это объясняется тем, что при больших скоростях охлаждения сплавов заметно увеличивается растворимость РЗМ в алюминии, и пересыщенный твёрдый раствор алюминия характеризуется более положительным потенциалом коррозии и невысокой скоростью электрохимической коррозии. Однако, с появлением в структуре сплавов эвтектики (φ -Al+R₃Al₁₁) картина заметно изменяется. Помимо структурного фактора, большое значение имеет также образующаяся в результате легирования алюминия оксидная плёнка [71].

1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Опыт эксплуатации конструкций и многочисленные исследования показали, что сплавы с незначительными добавками магния, не более 3,5% (АМг1, АМг2 и частично АМг3), не проявляют чувствительности к коррозионному растрескиванию и расслаивающей коррозии [72].

Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что это происходит в связи с малым пресыщением твердого раствора и связано с дискретным распределением по границам зерен частиц β -фазы. Поэтому в кислых и нейтральных средах процесс коррозии ограничен лишь электрохимическим растворением частиц, выходящих на поверхность сплава, которые с электролитом контактируют непосредственно [72].

Данные сплавы в нагартованном состоянии являются коррозионно устойчивыми, так как нагартовка не изменяет характер распределения выделений на границах зерен и ускоряет распад твердого раствора. За счет положительного влияния структурной анизотропии существенно возрастает сопротивление коррозионному питтингу [72].

Электрохимические факторы коррозионного растрескивания для сплавов системы Al-Mg более выражены, чем для сплавов других систем. Поэтому для

повышения сопротивления коррозионному растрескиванию целесообразно предотвращение по границам зерен образования пленки β -фазы. Именно такой способ повышения сопротивления КР среднелегированных магналиев нашел широкое распространение в производственных условиях [72].

Применение методов термомеханической и термической обработки для малолегированных сплавов (более 1,4% магния) играет меньшую роль, чем для высоко- и среднелегированных. Известно, что в полунагартованном состоянии с использованием эффекта низкотемпературной механической обработки, проявляется структурная анизотропия, которая тормозит проникновение вглубь коррозии, также более равномерное распределение β -фазы оказывает положительное влияние. Например, на листах из сплава АМг2 при термомеханической обработке глубина коррозии значительно меньше, чем на обычных нагартованных листах [72].

От неоднородности выделений β -фазы также зависит рост глубины коррозии у сплава АМг2 в условиях морской атмосферы в отожженном состоянии. Таким образом, целесообразно использовать для сплава АМг2 технологию, которая позволит получить плавное распределение избыточной фазы. Однако, малое содержание легирующих элементов при использовании обычной технологии является решающим фактором в определении коррозионной стойкости сплавов. Достаточно высокая коррозионная стойкость сплава АМг2 в различных средах является подтверждением этого [72].

Таким образом, между обычным питтингом и чувствительностью к структурной коррозии (то есть расслаивающей коррозии и коррозионному растрескиванию) в морской воде существует четкая корреляция. При увеличении степени легированности растет пересыщение твердого раствора и, соответственно, склонность к структурной коррозии, которая связана с тенденцией выделения β -фазы [72].

Для повышения коррозионной стойкости сплава АМг2 важное значение имеет выбор добавок, не изменяющих степень его легированности.

Как вытекает из обзора литературы, малые добавки РЗМ являются полезными в плане улучшения стойкости исходного сплава АМг2. Кроме того, РЗМ положительно влияют на кинетику окисления алюминия и его сплавов в жидком и твердом состояниях, снижение скорости окисления.

Приведённые выше сведения свидетельствуют, что в литературе не имеются сведения об окислении сплава АМг2 с РЗМ, о коррозионно-электрохимическом поведении легированного РЗМ сплава АМг2, тепловых и теплофизических свойствах тройных сплавов. Имеющиеся сведения в основном относятся к чистым металлам или двойным сплавам.

Отсюда, изучение физико-химических свойств сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, представляет, как научный, так и практический интерес. Настоящая диссертационная работа посвящена изучению теплофизических функций сплава АМг2 с РЗМ, особенностей окисления сплавов в твердом состоянии и их анодного поведения в среде электролита NaCl различной концентрации, с целью оптимизации концентрации добавок и выбору наиболее перспективных легирующих элементов для базового сплава АМг2.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВА АМg2 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

В настоящее время к алюминиевым сплавам возрос интерес исследователей в связи с их широким использованием в различных областях промышленности. Однако, в общедоступной научной литературе и в сети Интернета отсутствуют данные о температурной зависимости теплоёмкости сплавов алюминия с РЗМ. С другой стороны, имеется мало работ по исследованию чистых металлов, полученных в режиме «нагрева». Монотонное изменение в режиме «нагрева» температуры объекта затруднено из-за существования ряда внешних факторов (теплопроводность окружающей среды, напряжение в сети питания печи и пр.), так как данные эксперименты являются многофакторными. Более простым и приемлемым с этой точки зрения считается исследование образцов в режиме «охлаждения» [4].

Измерения теплоемкости обычно проводятся на установке ИТС-400, которая предназначена для изучения температурной зависимости удельной теплоемкости [73].

Нами исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Данный прибор основан на применении динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [74].

На скамье, которая может перемещаться вправо и влево, смонтирована электропечь 4. Образец 5 (также может двигаться) является цилиндром диаметром 16 мм и высотой 30 мм, имеет с одного конца высверленный канал с вставленной в него термопарой 6. Оба конца термопары соединены с измерителем Digital Multimeter UT71B 7, позволяющим проводить на

компьютере 8 (в виде таблицы) прямую фиксацию результатов измерений. Измерения температуры ведутся с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$.

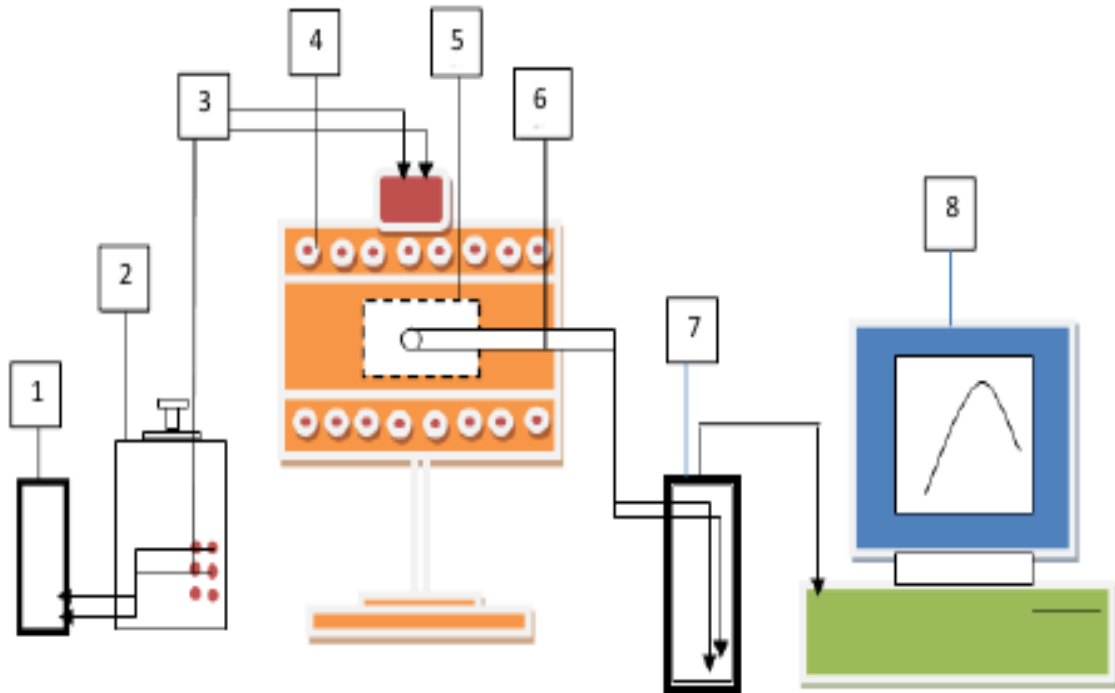


Рисунок 2.1 - Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплава [4, 75].

Устанавливаем напряжение 30 В (Digital Multimeter Di 9208L) 1 и через автотрансформатор (ЛАТР) 2 включаем печь. Значение начальной температуры отмечаем по показаниям термометра. Образец вдвигаем в печь, далее нагреваем до необходимой температуры, по показаниям DigitalMultimeterUT71B 7 контролируя температуру. Затем из печи быстро выдвигаем образец. Значения температуры с этого момента отмечаются на компьютере 8 с одновременным отсчетом времени каждые 10 сек до охлаждения образца (снижая до температуры 35°C). Результаты измерений обрабатывались при помощи программы MSExcel. Далее зависимость температуры охлаждения (T) образца от времени $T=f(\tau)$ оформляем в виде графика. Переведя температуру в шкалу Кельвина, по оси ординат откладываем температуру T , по оси абсцисс - время (τ). Графики строились с помощью программы SigmaPlot. Таким образом,

подобрана такая зависимость, при которой коэффициент регрессии был не ниже 0,998.

Экспериментальное измерение теплоемкости при различных интервалах температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. При расчетах изменении энтропии и энтальпии вещества в интервале 298.15K-Т используют интегралы от теплоёмкости:

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

Энергия Гиббса равна:

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

Измерения теплоемкости основываются на том, что проходящий через серединное сечение тепломера тепловой поток направлен на разогрев ампулы с испытуемым образцом. Оценивается значение теплового потока, поступающего через тепломер, которое рассчитывается по тепловой проводимости тепломера и разнице температур на тепломере, которые определены по независимым градуировочным экспериментам с использованием медного образца. Температурный диапазон до 400°C. В методике погрешность не превышает 6%.

Для измерения удельной теплоемкости металлов мы применяли закон охлаждения Ньютона. Любой предмет, имея температуру выше окружающей среды, охлаждается, и скорость его охлаждения зависит от коэффициента теплоотдачи и величины теплоемкости тела [76-78].

При сравнении кривых охлаждения двух металлических стержней определенной формы (температуры, как функции времени), из которых один является эталоном (известны его скорость охлаждения и теплоемкость) можно рассчитать теплоемкость другого стержня при расчете скорости его охлаждения.

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты dQ , рассчитано по формуле:

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

где c_p^0 – удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени $d\tau$ количество теплоты dQ_S будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$dQ_S = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.4)$$

При перепаде температур на 1 К коэффициент теплоотдачи α (Вт/м²·К) не всегда является постоянным и зависит от разности температур, вследствие чего закон является приближительным. При рассмотрении теплового потока, как вектора, следует учесть, что он перпендикулярно направлен к площади поверхности, через которую при единичном температурном напоре проходит α -количество теплоты, отдаваемое за единицу времени с 1 м² поверхности. На тепловой поток влияет ряд факторов: геометрия тела, состояние поверхности и направление обтекания; режим течения и вид конвекции; температура напора; вид теплоносителя и его температура. Следовательно, α -функция процесса теплоотдачи не является табличной величиной, а определяется экспериментально, являясь расчетной величиной.

Когда из тела тепло выделяется так, что изменяется одинаково температура всех его точек, применяется следующее уравнение:

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

Выражение (2.5) можно представить в виде:

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

Полагая, что C , ρ , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.6) будет следующим:

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

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры ($S_1=S_2$), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1=\alpha_2$ и выражаться уравнением:

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

Из этого уравнения, зная удельную теплоемкость C_{P1}^0 , скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ образцов и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать скорость его охлаждения другого образца $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ и теплоёмкость вещества C_{P2}^0 :

$$C_{P2}^0 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{S_2}{S_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}. \quad (2.9)$$

где: m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца, S_1 и S_2 - их площади поверхности, α_1 и α_2 - их коэффициенты теплоотдачи. При использовании формулы (2.5) можно допустить, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Авторами [4, 75] были рассчитаны зависимости температуры образцов от времени охлаждения для меди и алюминия, что оправдывает применение данного допущения [79, 80]. Результаты, полученные в ходе эксперимента, совпадают с данными, имеющимися в литературных источниках [81, 82].

В таблице 2.1 приводятся наиболее точные термодинамические функции твердого алюминия в интервале температур от 300 до 800, согласно [83]. В таблице 2.1 также представлены для сравнения полученные экспериментальные данные по теплоемкости.

Измеренное авторами [84] при помощи калориметрического метода (в пределах 303-371 К) значение средней удельной теплоемкости алюминия марки А5N равно 826,14 Дж/кг·К, а при вычислении с использованием формулы (2.9) - 892,4 Дж/кг·К.

Таблица 2.1 – Сравнительный анализ удельной теплоемкости (Дж/кг·К) алюминия марки А5N [83, 84]

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

Установлено, что с повышением степени чистоты алюминия увеличивается его удельная теплоемкость. Например, удельная теплоемкость особо чистого алюминия равна 1256,92 Дж/(кг·К), тогда как при снижении количества примесей энергия Гиббса, энтропия и энтальпия снижаются. В таблице 2.2 дана сравнительная оценка значений термодинамических величин алюминия марки А5N со значениями для алюминия неизвестной марки [84].

Таблица 2.2 - Сравнительные значения о изменении термодинамических величин для алюминия марки А5N с данными для алюминия неизвестной марки

Т, К	H(T)-H(0), Дж/моль·К		S(T), Дж/моль·К		G(T), Дж/моль·К	
	Al [82]	Al марки А5N	Al [83]	Al марки А5N	Al [82]	Al марки А5N
300	4.610	6.098	28.501	103.81	13.134	-23.20
400	7.117	8.397	35.703	110.77	17.911	-31.21
500	9.738	11.089	41.547	116.74	22.072	-38.07
600	12.473	14.030	46.531	122.07	25.743	-43.28
700	15.340	17.190	50.948	126.91	29.033	-46.32
800	18.365	20.520	54.984	131.31	32.028	-46.71

Из таблицы 2.2 видно, что расхождение между данными авторов [82-81] для теплоемкости и справочными данными составляет для алюминия менее 1%.

Для исследования сплав АМг2 с содержанием РЗМ до 0,5 мас.% был получен в печи сопротивления марки СШОЛ. Количество РЗМ контролировалось в сплавах использованием микроанализатора к электронному растровому микроскопу Южно-Корейского производства серии AIS-2100. Объекты исследования были представлены в форме цилиндра высотой 30 мм и диаметром 16 мм.

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АМг2 [4, 85, 86]

Исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций сплава марки АМг2 провели по вышеописанной в разделе 2.1 методике [4, 75-79].

Полученные в ходе эксперимента зависимости температуры образца от времени охлаждения для сплава АМг2 представлены на рисунке 2.2 и описываются уравнением вида:

$$T = 430.9709 \exp(-0.0031913\tau) + 353.5009 \exp(-8.9901 \cdot 10^{-5} \tau). \quad (2.10)$$

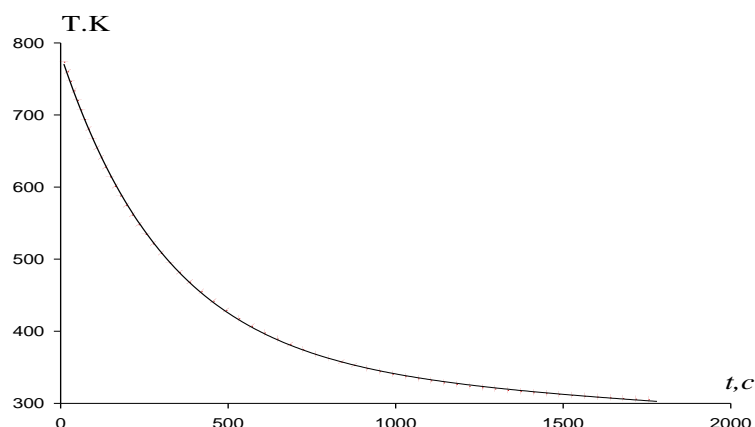


Рисунок 2.2 - График зависимости температуры образца (Т) сплава АМг2 от времени охлаждения: точечная линия - эксперимент, сплошная вычисленная по формуле (2.10).

При дифференциации уравнения (2.8) по τ , для скорости охлаждения сплава АМг2 имеем:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.11)$$

Из уравнения (2.11) нами рассчитаны скорости охлаждения образцов сплава АМг2, которые графически представлены на рисунке 2.3.

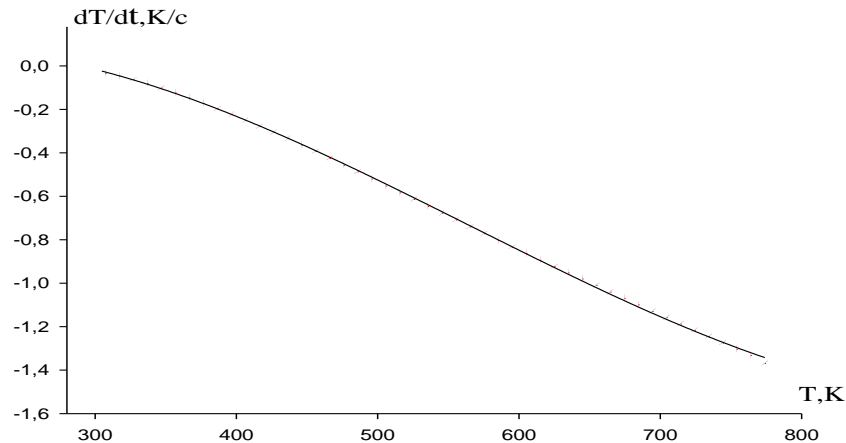


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава АМг2.

С использованием рассчитанных данных по теплоемкости сплава АМг2 и полученных экспериментально величин скорости охлаждения, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) для сплава АМг2 по формуле:

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

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S и m – площадь поверхности и масса образца, соответственно.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АМг2 имеет вид (рисунок 2.4):

$$|\alpha(T)| = -7,3613 + 0,0132T + 5,6799 \cdot 10^{-5}T^2 - 5,1329 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.13)$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АМг2 приведена на рисунке 2.5. В результате эксперимента (учитывая скорость

охлаждения образцов) для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АМг2 в интервале температур 300-800 К получено уравнение:

$$C_p^0 = 414.8201 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (2.14)$$

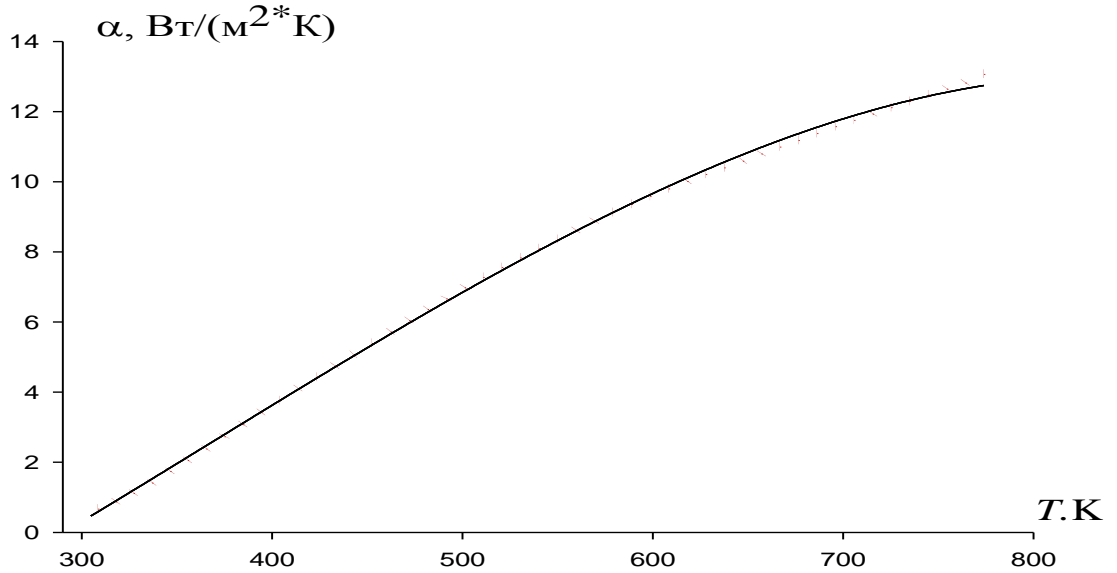


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.12) [4, 86, 87].

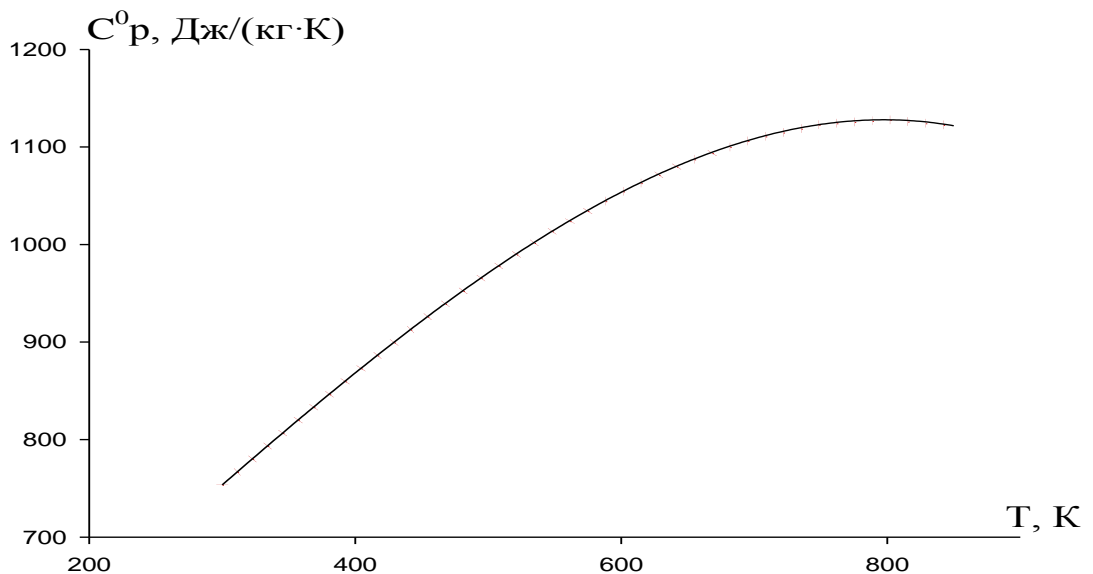


Рисунок 2.5 - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АМг2: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.14).

При вычислении температурной зависимости изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии были применены интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К):

$$C_p^0 = 11.2 + 0.0258T - 2.5899 \cdot 10^{-5}T^2 + 3.5208 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (2.15)$$

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = \int_{298.15K}^T C_p(T) dT, \quad S^0(T) - S^0(298.15K) = \int_{298.15K}^T \frac{C_p}{T} dT, \\ [G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)] \quad (2.16)$$

На рисунках 2.6-2.8 представлены графически полученные для сплава АМг2 следующие уравнения температурных зависимостей изменения энергии Гиббса (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энтальпии (Дж/моль):

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = 11.2T + 0.0129T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 + 8.802 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (2.17)$$

$$S^0(T) - S^0(298.15K) = 11.2 \ln T + 0.0258T - 1.2949 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (2.18)$$

$$G^0(T) - G^0(298.15K) = -11.2T(\ln T - 1) - 0.0129T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 - 2.934 \cdot 10^{-9}T^4. \quad (2.19)$$

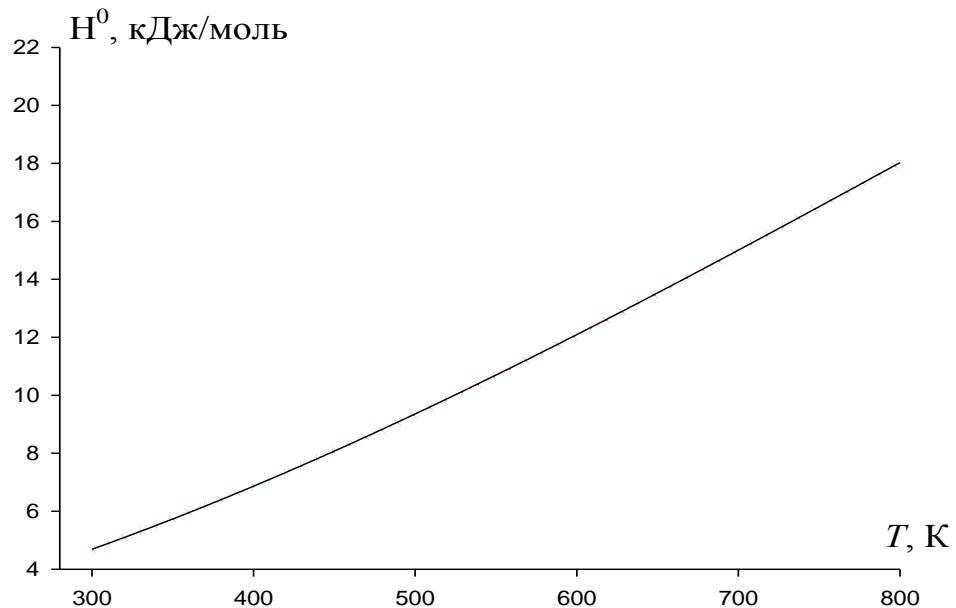


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость изменения энтальпии сплава АМг2: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.17).

При повышении температуры увеличиваются энтальпия, энтропия, удельная теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплава АМг2, а энергия Гиббса снижается. Таким образом, полученные уравнения температурной

зависимости изменении термодинамических функций и теплофизических характеристик описывают данные свойства сплава АМг2 с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$.

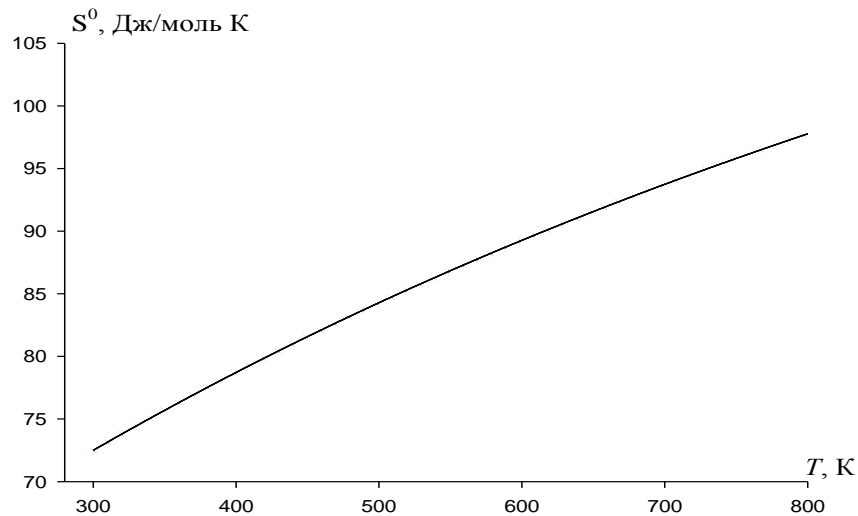


Рисунок 2.7 - Температурная зависимость изменении энтропии для сплава АМг2: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.18).

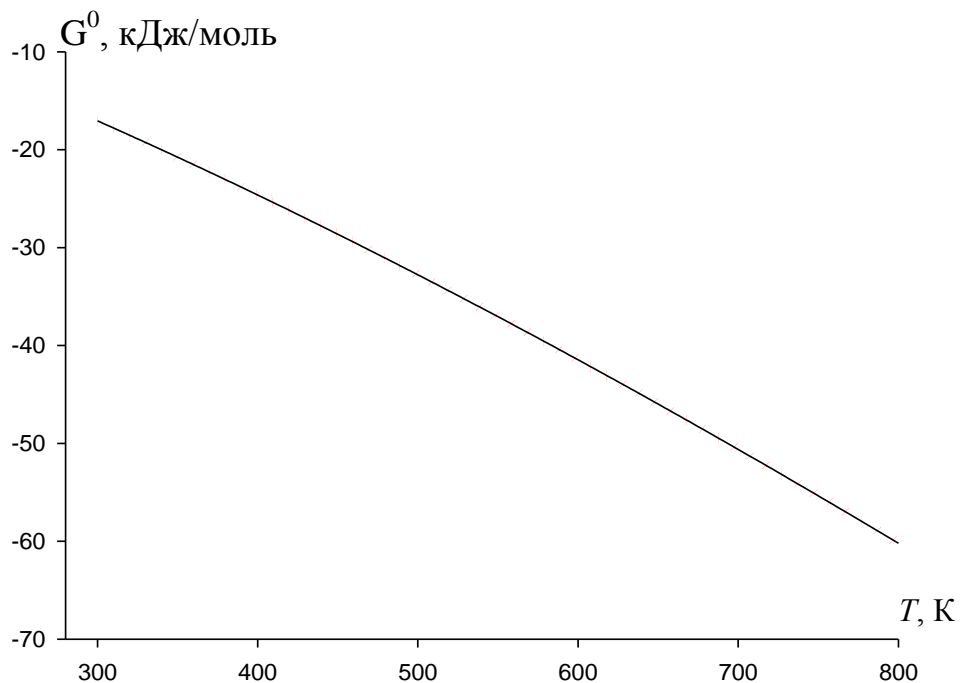


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость изменении энергии Гиббса для сплава АМг2: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.19).

2.3. Влияние скандия на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг2 [4, 88]

На рисунке 2.9 представлены экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава АМг2 со скандием.

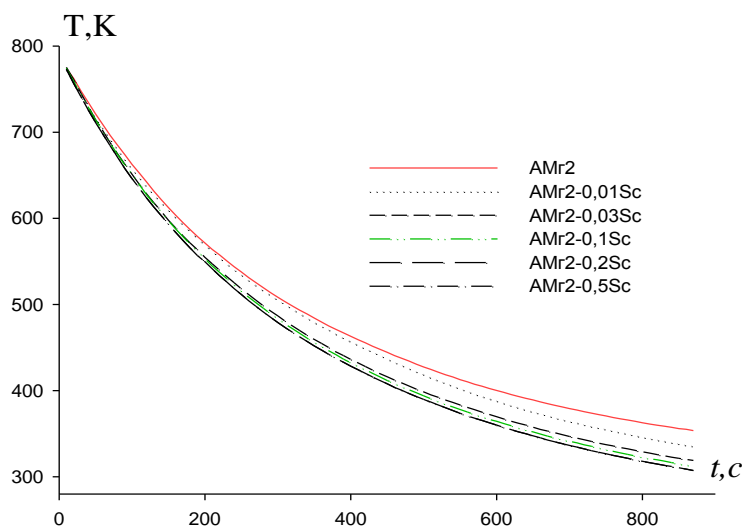


Рисунок 2.9 - График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (t) легированного скандием сплава АМг2.

Проводя дифференциацию уравнения (2.10) по τ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава АМг2 со скандием вида (2.11):

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

Нами по данному дифференцированному уравнению были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплава, приведенные на рисунке 2.10 графически в виде зависимости. В таблице 2.3 для исследованных сплавов представлены значения a , b , p , k , ab , pk из уравнения. Результаты эксперимента обработаны в программе MSExcel, графики построены в программе SigmaPlot. При этих значениях коэффициент регрессии составлял не менее 0,998.

Таблица 2.3 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для сплава АМг2 со скандием [4]

Содержание Sc в АМг2, мас.%	a , К	b , $10^{-3}c^{-1}$	p , К	k , $10^{-n}c^{-1}$	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0.0	460.97	3.19	353.50	$8.99 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.03
0.01	390.09	3.40	391.06	$2.46 \cdot 10^{-4}$	1.32	0.09
0.03	491.52	3.89	399.16	$3.07 \cdot 10^{-4}$	1.91	0.12
0.1	494.91	3.85	395.05	$3.24 \cdot 10^{-4}$	1.90	0.12
0.2	379.74	4.02	408.65	$3.75 \cdot 10^{-4}$	1.52	0.15
0.5	379.74	4.02	408.65	$3.75 \cdot 10^{-4}$	1.52	0.15

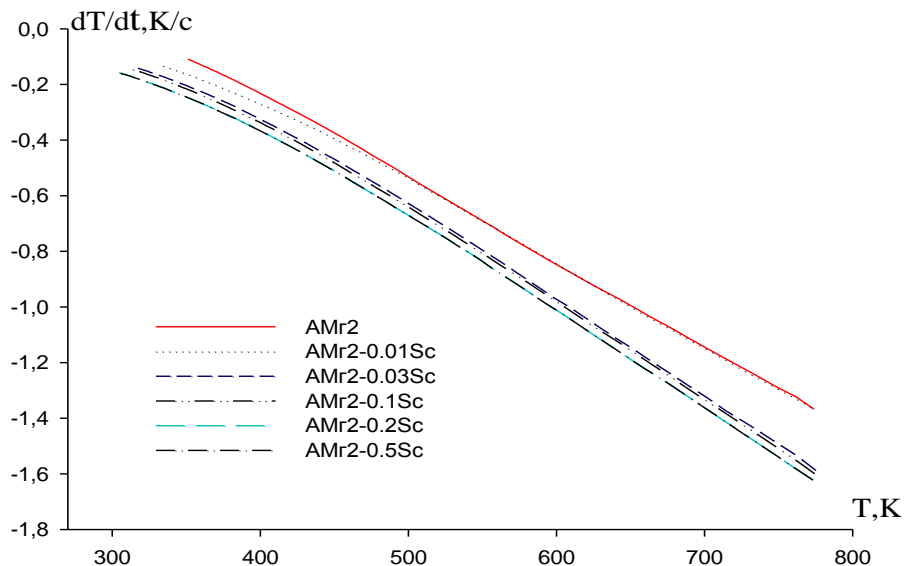


Рисунок 2.10 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМг2, легированного скандием.

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АМг2, легированного скандием, использованы значения α (Т) для сплава марки АМг2 по уравнению (2.13):

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

Обработывая полученные экспериментальные и имеющиеся литературные данные по теплоемкости сплава АМг2 и скандия [5] в программе SigmaPlot, и используя уравнение (2.14), получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АМг2 и

скандия (в скобках представлены соответствующие им коэффициенты регрессии):

$$C_p^{0AMz2} = 414.8201 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (R=1,0000)$$

$$C_p^{0Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (R=1,0000)$$

Затем по полученным экспериментально величинам скорости охлаждения образцов сплавов и по рассчитанным результатам теплоемкости для сплава АМг2 со скандием вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²). Результаты расчёта представлены в таблице 2.4 и на рисунке 2.11.

Таблица 2.4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМг2 со скандием

Т, К	Содержание скандия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	0.28	1.65	2.38	2.74	2.71	3.23
350	1.79	3.03	3.95	4.36	4.33	4.80
400	3.31	4.47	5.59	6.01	6.00	6.41
450	4.81	5.94	7.265	7.68	7.68	8.04
500	6.25	7.40	8.92	9.32	9.35	9.66
550	7.60	8.81	10.54	10.92	10.98	11.25
600	8.82	10.15	12.09	12.44	12.55	12.76
650	9.89	11.37	13.52	13.86	14.04	14.19
700	10.77	12.44	14.81	15.15	15.40	15.48
750	11.42	13.33	15.93	16.29	16.63	16.63
800	11.81	14.00	16.83	17.24	17.69	17.59

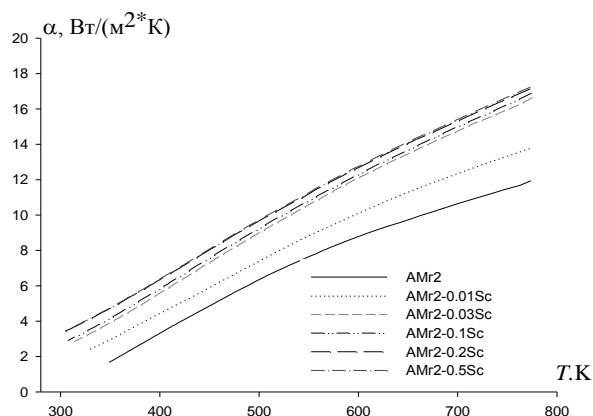


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного скандием.

Применив уравнение (2.14) с использованием значения коэффициента теплоотдачи была рассчитана удельная теплоемкость образцов сплава АМг2, легированного скандием (мас.% Sc):

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Sc} : C_p^0 &= 414.8276 + 0.9584T + 9.5911 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3038 \cdot 10^{-6}T^3, \\
 0.03\% \text{ Sc} : C_p^0 &= 414.8426 + 0.9583T + 9.5882 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.335 \cdot 10^{-6}T^3, \\
 0.1\% \text{ Sc} : C_p^0 &= 414.8956 + 0.9579T + 9.5782 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3024 \cdot 10^{-6}T^3, \\
 0.2\% \text{ Sc} : C_p^0 &= 414.9701 + 0.9573T + 9.5639 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3008 \cdot 10^{-6}T^3, \\
 0.5\% \text{ Sc} : C_p^0 &= 414.1952 + 0.9556T + 9.521 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.296 \cdot 10^{-6}T^3.
 \end{aligned} \right\} (2.20)$$

Рассчитанные данные C_p для сплава АМг2 со скандием через 50 К приведены в таблице 2.5 и на рисунке 2.12.

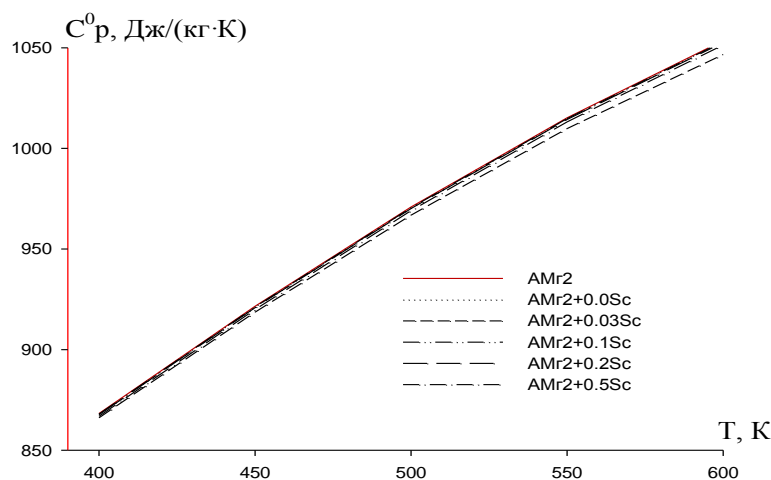


Рисунок 2.12 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава АМг2, легированного скандием.

При вычислении температурной зависимости изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии были применены интегралы от молярной теплоемкости:

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

$$[G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)]$$

Используя уравнение (2.17), получены следующие уравнения температурных зависимостей изменения энтальпии (Дж/моль) для сплава АМг2, легированного скандием, мас.% Sc:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Sc} : H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.2003T + 0.01293T^2 + 8.631 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,8005 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.03\% \text{ Sc} : H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.2007T + 0.01293T^2 + 8.6293 \cdot 10^{-6}T^3 - 9,0112 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Sc} : H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.2021T + 0.01293T^2 + 8.6203 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,791 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.2\% \text{ Sc} : H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.2041T + 0.01292T^2 - 8.6073 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,7802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Sc} : H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.2102T + 0.01290T^2 - 8.5686 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,748 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \right\} (2.21)$$

Таблица 2.5 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) легированного скандием сплава АМг2

Т, К	Содержание скандия в сплаве АМг2, мас.%					
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2	0,5
300	753.49	753.46	753.38	753.30	753.11	752.57
350	753.49	811.86	810.46	811.65	811.41	810.72
400	868.24	868.20	866.13	867.95	867.66	866.83
450	921.57	921.52	918.59	921.23	920.89	919.92
500	970.88	970.83	966.82	970.50	970.12	969.02
550	1015.22	1015.16	1009.84	1014.79	1014.37	1013.16
600	1053.59	1053.53	1046.64	1053.13	1052.68	1051.38
650	1085.02	1084.96	1076.21	1084.54	1084.06	1082.68
700	1108.53	1108.47	1097.57	1108.03	1107.54	1106.12
750	1123.15	1123.09	1109.70	1122.64	1122.14	1120.70
800	1127.89	1127.83	1111.61	1127.39	1126.89	1125.47

Результаты расчёта изменения энтальпии легированного скандием сплава AMr2 через 50 К представлены на рисунке 2.1 и в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/моль) сплава AMr2, легированного скандием

T, К	Содержание скандия в сплаве AMr2, мас.%					
	0.0	0,01	0,03	0,1	0,2	0,5
300	4.68	4.69	4.68	4.69	4.69	4.68
350	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74
400	6.87	6.88	6.87	6.88	6.87	6.87
450	8.08	8.08	8.08	8.08	8.08	8.08
500	9.35	9.36	9.35	9.36	9.36	9.35
550	10.69	10.70	10.68	10.70	10.70	10.69
600	12.09	12.10	12.07	12.10	12.09	12.09
650	13.53	13.54	13.50	13.54	13.54	13.53
700	15.01	15.02	14.97	15.02	15.02	15.01
750	16.51	16.53	16.46	16.53	16.52	16.51
800	18.03	18.05	17.96	18.05	18.04	18.03

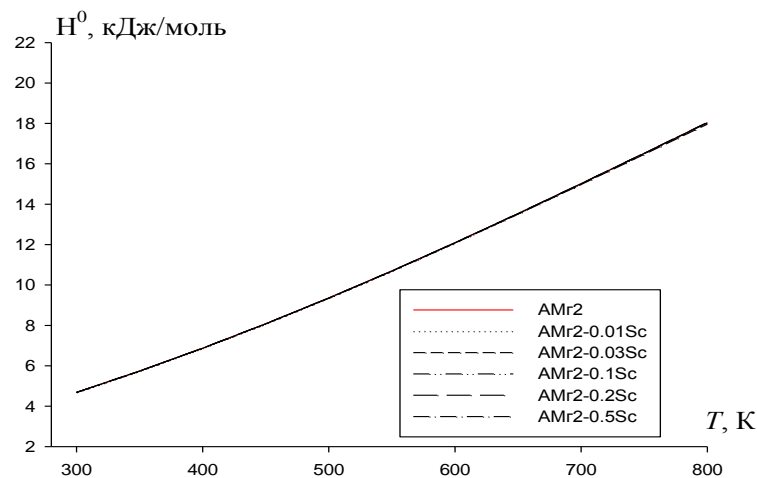


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость изменения энтальпии легированного скандием сплава AMr2.

Используя уравнение (2.18), для температурных зависимостей изменения энтропии сплава АМг2 со скандием получены следующие уравнения, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \quad Sc : S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.2003 \ln T + 0.02587T + 1.2947 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1734 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.03\% \quad Sc : S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.2007 \ln T + 0.02587T + 1.2944 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.2015 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.1\% \quad Sc : S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.2021 \ln T + 0.02586T + 1.2943 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1721 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.2\% \quad Sc : S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.2041 \ln T + 0.02584T + 1.2911 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1707 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.5\% \quad Sc : S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.2102 \ln T + 0.02580T + 1.2853 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1664 \cdot 10^{-8} T^3. \end{aligned} \right\} (2.22)$$

Результаты расчета изменения энтропии по уравнениям (2.22) через 50 К приведены в таблице 2.7 и на рисунке 2.14.

Таблица 2.7 - Рассчитанные значения изменения энтропии (Дж/моль·К) для сплава АМг2 со скандием

Т, К	Содержание скандия в сплаве АМг2, мас. %					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	72.49	72.49	72.50	72.50	72.52
350	75.72	75.75	75.74	75.75	75.76	75.77
400	78.75	78.77	78.76	78.78	78.78	78.80
450	81.59	81.62	81.60	81.62	81.62	81.64
500	84.27	84.31	84.28	84.31	84.31	84.32
550	86.83	86.87	86.82	86.87	86.87	86.87
600	89.25	89.30	89.24	89.30	89.30	89.30
650	91.56	91.61	91.53	91.61	91.60	91.61
700	93.75	93.80	93.71	93.80	93.80	93.80
750	95.83	95.88	95.76	95.88	95.88	95.87
800	97.79	97.84	97.70	97.84	97.84	97.83

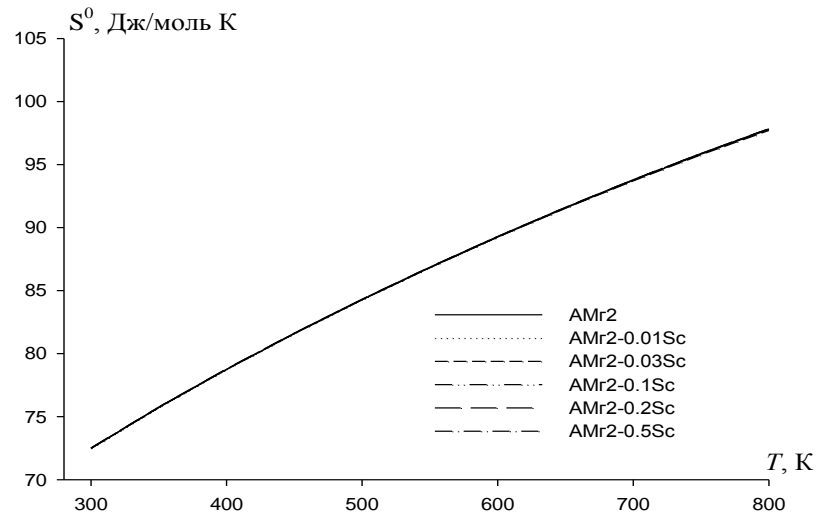


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость изменения энтропии для сплава АМг2 со скандием.

Используя уравнение (2.19), для сплава АМг2 со скандием были получены следующие уравнения температурной зависимости изменения энергии Гиббса, мас.% Sc:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Sc} : G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.2003T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.935 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.03\% \text{ Sc} : G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.2007T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.3147 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.0038 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.1\% \text{ Sc} : G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.2021T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.3097 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.93 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.2\% \text{ Sc} : G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.2041T(\ln T - 1) - 0.01292T^2 - 4.3037 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.9268 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.5\% \text{ Sc} : G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.2102T(\ln T - 1) - 0.01290T^2 - 4.2844 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.916 \cdot 10^{-9}T^4.
 \end{aligned} \right\} (2.23)$$

В таблице 2.8 и графически на рисунке 2.15 приведены данные вычисления температурной зависимости изменения $G^0(T)$ через 50 К для сплава АМг2 со скандием.

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

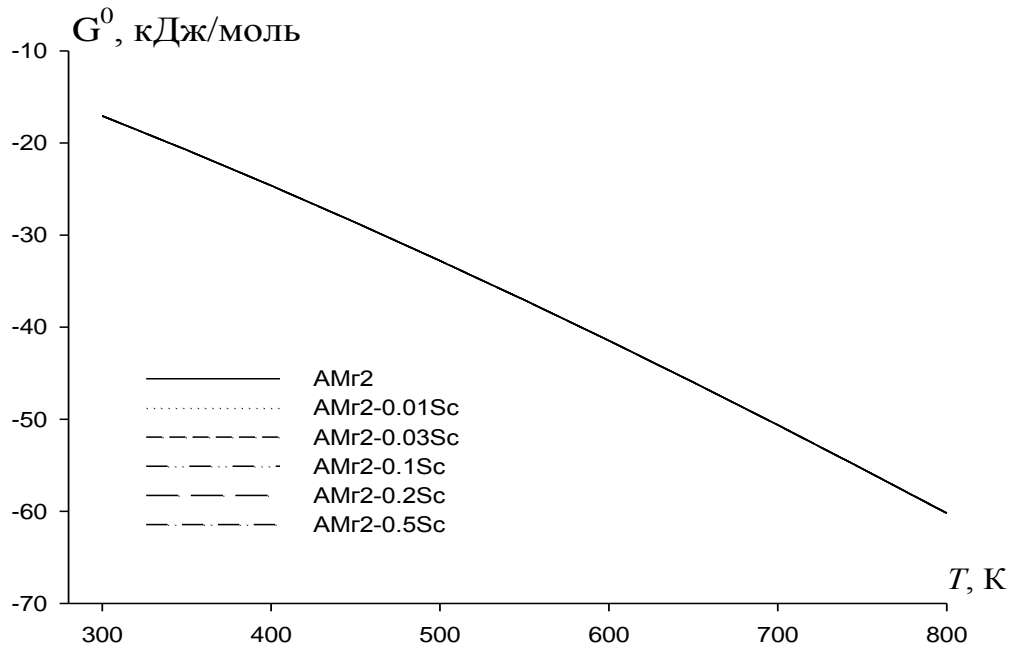


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг2 со скандием.

Таблица 2.8 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/моль·К) для легированного скандием сплава АМг2

Т, К	Содержание скандия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	-17.06	-17.06	-17.06	-17.06	-17.07	-17.07
350	-20.76	-20.77	-20.77	-20.77	-20.77	-20.78
400	-24.63	-24.63	-24.63	-24.64	-24.64	-24.65
450	-28.64	-28.64	-28.64	-28.65	-28.65	-28.66
500	-32.78	-32.79	-32.79	-32.80	-32.80	-32.81
550	-37.06	-37.07	-37.07	-37.08	-37.08	-37.09
600	-41.46	-41.48	-41.47	-41.48	-41.48	-41.49
650	-45.98	-46.00	-45.99	-46.00	-46.00	-46.02
700	-50.62	-50.63	-50.62	-50.64	-50.64	-50.65
750	-55.36	-55.38	-55.35	-55.38	-55.38	-55.39
800	-60.20	-60.22	-60.19	-60.23	-60.22	-60.24

2.4. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг2, легированного иттрием [4, 89]

По вышеописанной в разделе 2.1 методике были сняты кривые зависимости скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с иттрием от времени, которые представлены на рисунке 2.16.

Скорости охлаждения образцов сплава АМг2 с иттрием рассчитаны по уравнению (2.11).

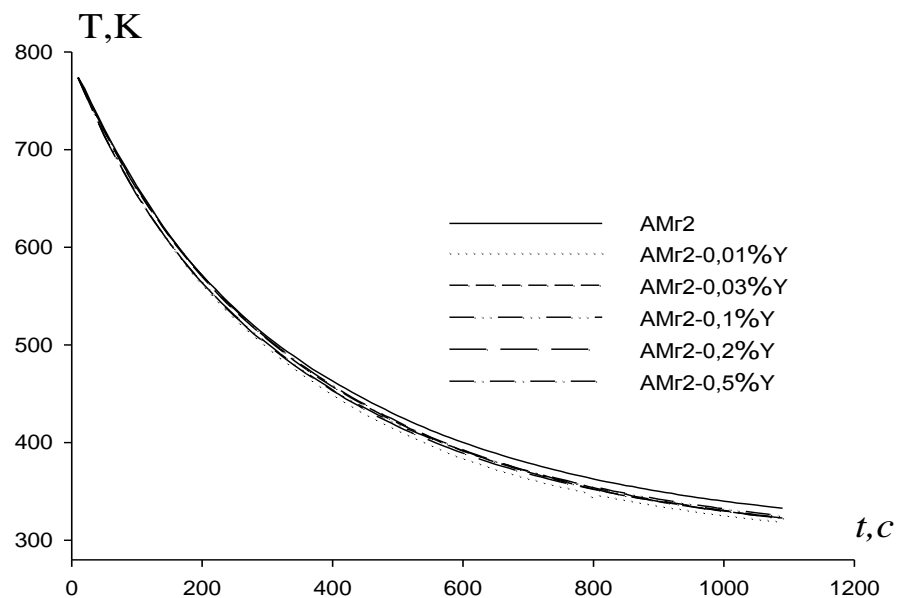


Рисунок 2.16 - График зависимости температуры образцов легированного иттрием сплава АМг2 от времени охлаждения.

Зависимость температуры скорости охлаждения образцов легированного иттрием сплава АМг2 представлена на рисунке 2.17.

Скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (2.11). В таблице 2.9 для исследованных сплавов представлены значения a , b , p , k , ab , pk .

Для вычисления удельной теплоемкости сплава были использованы значения $\alpha(T)$ для сплава АМг2 по уравнению (2.11):

$$|\alpha(T)| = -7,3613 + 0,0132T + 5,6799 \cdot 10^{-5}T^2 - 5,1329 \cdot 10^{-8}T^3.$$

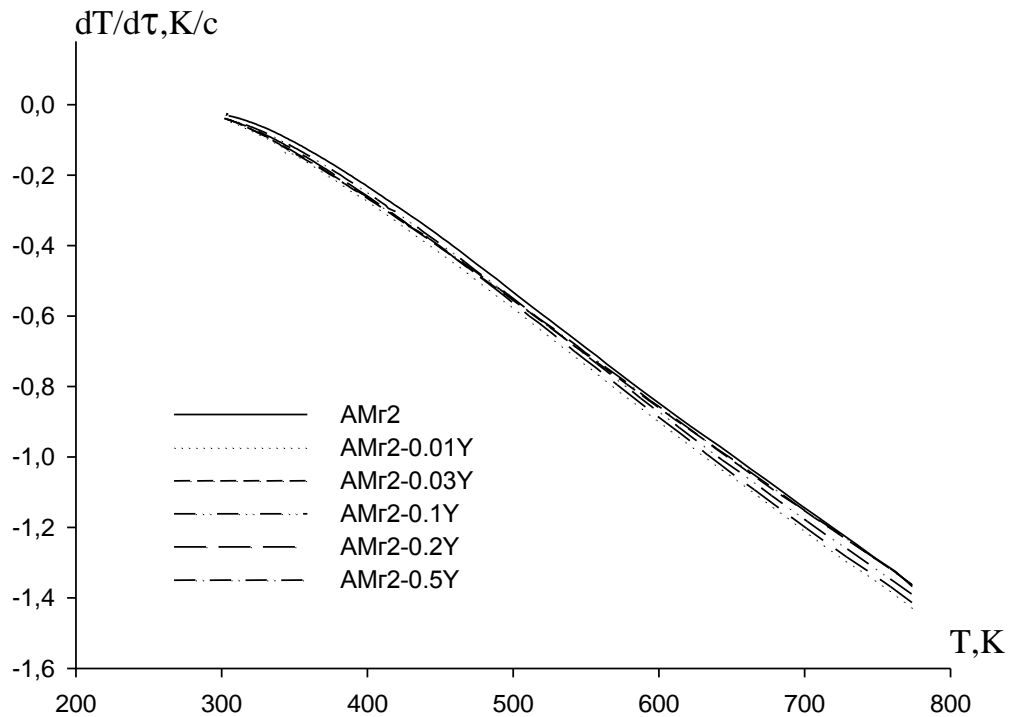


Рисунок 2.17 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМг2 с иттрием.

Таблица 2.9 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для сплава АМг2 с иттрием

Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас.%	a , К	b , $10^{-3}c^{-1}$	p , К	k , 10^{-n} , c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0.0	460.97	3.19	353.50	$8.99 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.03
0.01	441.18	3.28	341.06	$9.77 \cdot 10^{-5}$	1.44	0.02
0.03	443.31	3.11	340.42	$9.03 \cdot 10^{-5}$	1.70	0.03
0.01	494.91	3.85	395.05	$1.16 \cdot 10^{-4}$	1.90	0.04
0.2	431.55	3.28	349.85	$1.06 \cdot 10^{-4}$	1.41	0.03
0.5	442.84	3.09	340.56	$9.07 \cdot 10^{-5}$	1.36	0.03

Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплава была рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²). Результаты расчёта представлены в таблице 2.10 и на рисунке 2.18.

Таблица 2.10 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи
(Вт/К·м²) сплава АМг2 с иттрием

Т, К	Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	0.28	0.12	0.65	0.62	1.08	3.32
350	1.79	1.58	2.45	2.37	2.94	5.65
400	3.31	3.33	4.18	4.09	4.93	7.96
450	4.81	5.10	5.82	5.76	7.03	10.25
500	6.25	6.82	7.37	7.36	9.19	12.52
550	7.60	8.45	8.80	8.85	11.40	14.76
600	8.82	9.94	10.10	10.23	13.61	16.96
650	9.89	11.25	11.25	11.45	15.80	19.12
700	10.77	12.34	12.24	12.50	17.93	21.23
750	11.42	13.15	13.05	13.36	19.97	23.28
800	11.81	13.63	13.67	13.99	21.89	25.27

Используя уравнение (2.14), получены следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости для сплава АМг2 и иттрия:

$$C_p^{0Y} = 281.6429 + 0.0384T + 6.1905 \cdot 10^{-5}T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (2.24)$$

По уравнению (2.5) Используя значения скорости охлаждения и $\alpha(T)$ была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава АМг2 с иттрием, мас.% Y:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Y} : C_p^0 &= 414.8068 + 0.9584T + 9.5916 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3039 \cdot 10^{-6}T^3 ; \\ 0.03\% \text{ Y} : C_p^0 &= 414.7801 + 0.9582T + 9.5898 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3036 \cdot 10^{-6}T^3 \\ 0.1\% \text{ Y} : C_p^0 &= 414.6869 + 0.9576T + 9.5835 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3027 \cdot 10^{-6}T^3 ; \\ 0.2\% \text{ Y} : C_p^0 &= 414.55371 + 0.9567T + 9.5746 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3014 \cdot 10^{-6}T^3 ; \\ 0.5\% \text{ Y} : C_p^0 &= 414.1542 + 0.9539T + 9.5476 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.2976 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

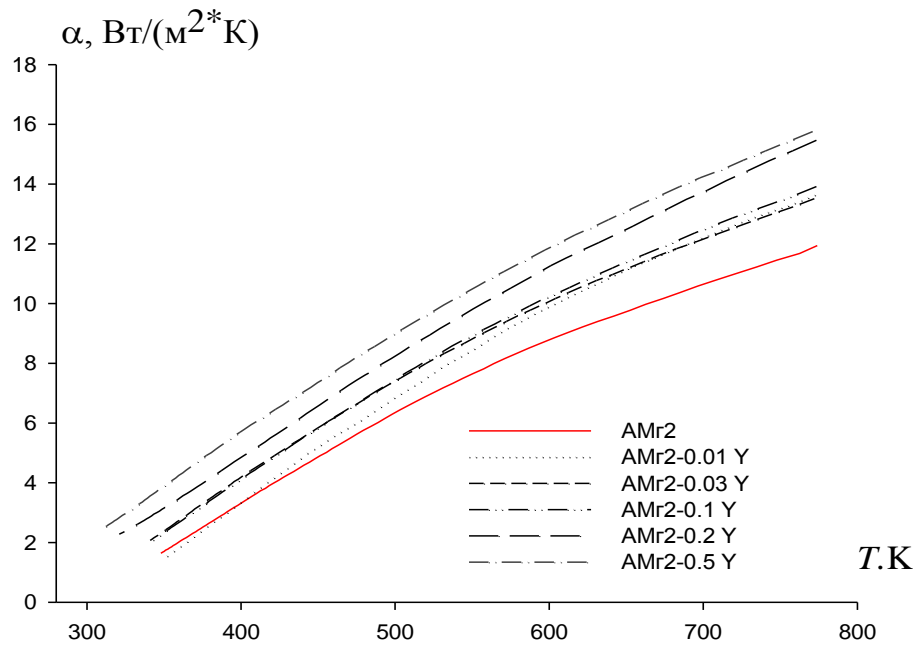


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с иттрием.

Вычисленные значения C_p^0 для сплава АМг2 с иттрием через 50 К представлены в таблице 2.11 и на рисунке 2.19.

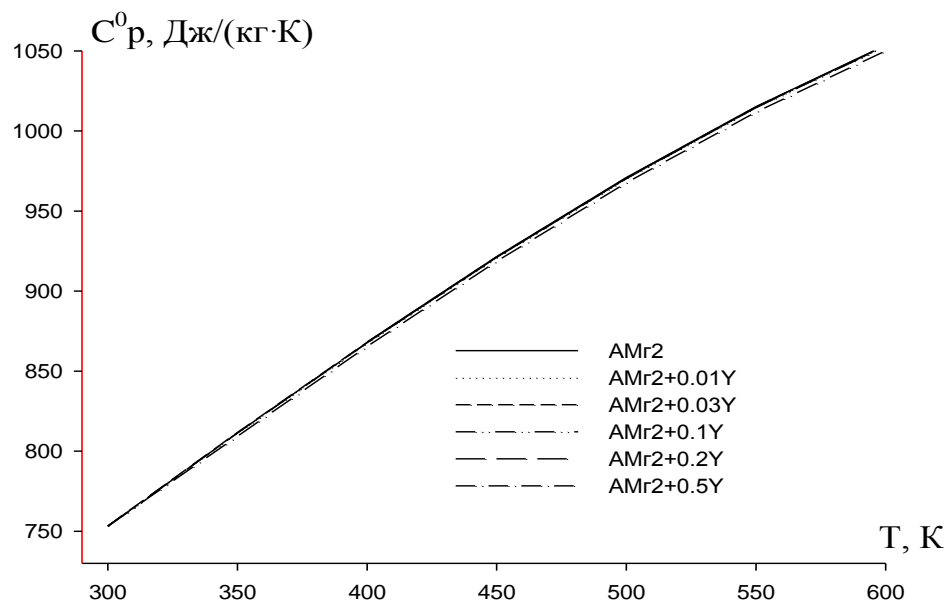


Рисунок 2.19 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов сплава АМг2 с иттрием.

Таблица 2.11 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости
(Дж/кг·К) легированного иттрием сплава АМг2

Т, К	Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	753.49	753.43	753.35	753.05	753.08	751.22
350	811.89	811.82	811.73	811.39	811.45	809.34
400	868.24	868.15	868.07	867.69	867.78	865.43
450	921.57	921.45	921.37	920.96	921.08	918.50
500	970.88	970.75	970.68	970.24	970.39	967.59
550	1015.22	1015.05	1015.00	1014.53	1014.73	1011.73
600	1053.59	1053.40	1053.36	1052.87	1053.12	1049.93
650	1085.02	1084.79	1084.78	1084.28	1084.58	1081.22
700	1108.53	1108.27	1108.29	1107.77	1108.14	1104.64
750	1123.15	1122.84	1122.90	1122.38	1122.82	1119.21
800	1127.89	1127.54	1127.64	1127.13	1127.65	1123.95

При вычислении температурной зависимости изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии применяли интегралы от молярной теплоёмкости:

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

$$[G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)]$$

Используя уравнение (2.17), получены следующие уравнения для температурной зависимости изменения энтальпии (Дж/моль) сплава АМг2 с иттрием, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Y: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1997T + 0.01293T^2 + 8.6323 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,8012 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.03\% \text{ Y: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.199T + 0.01293T^2 + 8.6306 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,7992 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Y: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1965T + 0.01292T^2 + 8.625 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,793 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.2\% \text{ Y: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1924T + 0.01291T^2 + 8.617 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,7842 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Y: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1821T + 0.01287T^2 + 8.5926 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,7587 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \right\} (2.26)$$

Результаты расчёта изменения энтальпии сплава АМг2 с иттрием через 50 К приведены в таблице 2.12 и на рисунке 2.20.

Таблица 2.12 - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/моль) для легированного иттрием сплава АМг2

Т, К	Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	4.68	4.69	4.69	4.68	4.68	4.67
350	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.73
400	6.87	6.88	6.88	6.87	6.87	6.86
450	8.08	8.08	8.08	8.08	8.08	8.06
500	9.35	9.36	9.36	9.36	9.35	9.34
550	10.69	10.70	10.70	10.70	10.69	10.67
600	12.09	12.10	12.10	12.09	12.09	12.06
650	13.53	13.54	13.54	13.54	13.53	13.50
700	15.01	15.02	15.02	15.02	15.01	14.98
750	16.51	16.53	16.53	16.52	16.51	16.48
800	18.03	18.05	18.05	18.04	18.03	17.99

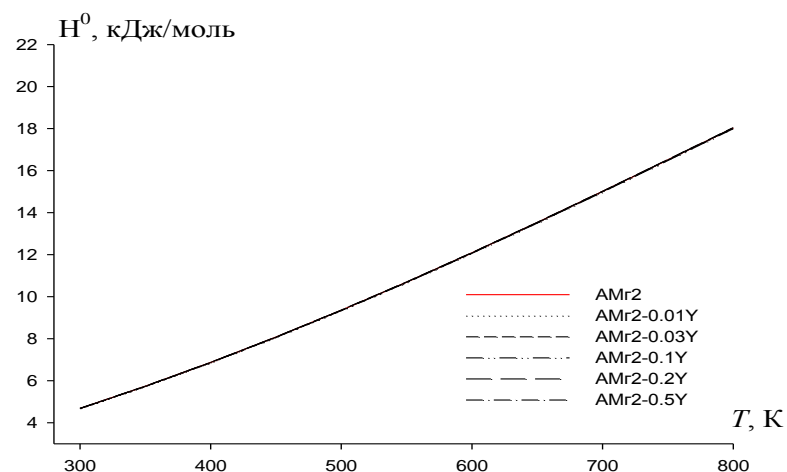


Рисунок 2.20 - Температурная зависимость изменения энтальпии для сплава АМг2 с иттрием.

Используя уравнение (2.18), для температурных зависимостей изменения энтропии сплава АМг2 с иттрием получены уравнения, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Y: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1997 \ln T + 0.02587T + 1.2948 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1735 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.03\% \text{ Y: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.199 \ln T + 0.02587T + 1.2946 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1732 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.1\% \text{ Y: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1965 \ln T + 0.02585T + 1.2937 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1724 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.2\% \text{ Y: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1924 \ln T + 0.02583T + 1.2925 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.179 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.5\% \text{ Y: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1821 \ln T + 0.02587T + 1.2889 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1678 \cdot 10^{-8} T^3. \end{aligned} \right\} (2.27)$$

Результаты расчета температурных зависимостей изменения энтропии сплава АМг2, легированного иттрием, через 50 К приведены в таблице 2.13 и на рисунке 2.21.

Таблица 2.13 - Температурная зависимость изменения энтропии (Дж/моль·К) сплава АМг2 с иттрием

Т, К	Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас. %					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	72.49	72.49	72.46	72.43	72.35
350	75.72	75.74	75.74	75.72	75.68	75.59
400	78.75	78.77	78.77	78.74	78.70	78.61
450	81.59	81.62	81.61	81.59	81.54	81.45
500	84.27	84.31	84.30	84.27	84.23	84.13
550	86.83	86.86	86.86	86.83	86.78	86.68
600	89.25	89.29	89.29	89.26	89.20	89.10
650	91.56	91.60	91.60	91.57	91.51	91.40
700	93.75	93.80	93.79	93.76	93.69	93.59
750	95.83	95.88	95.87	95.84	95.76	95.66
800	97.79	97.84	97.84	97.80	97.72	97.62

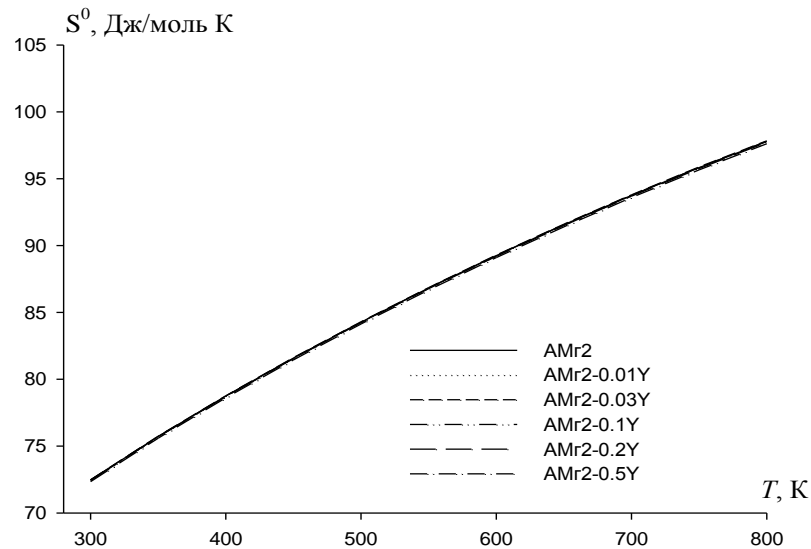


Рисунок 2.21 - Температурная зависимость изменения энтропии для сплава АМг2 с иттрием.

Интегрируя уравнения (2.14) и (2.25) по молярной теплоёмкости, получили следующие уравнения для температурной зависимости изменения энергии Гиббса для сплава АМг2 с иттрием, мас. %:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Y: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1993T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.3157 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.9338 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.03\% \text{ Y: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.199T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.3154 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.9328 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.1\% \text{ Y: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1965T(\ln T - 1) - 0.01292T^2 - 4.312 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.931 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.2\% \text{ Y: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1924T(\ln T - 1) - 0.01291T^2 - 4.308 \cdot 10^{-6}T^3 + 3 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.5\% \text{ Y: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1821T(\ln T - 1) - 0.01287T^2 - 4.2964 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.9193 \cdot 10^{-9}T^4
 \end{aligned} \right\} (2.28)$$

Результаты расчета температурной зависимости изменения $G(T)$ для сплава АМг2 с иттрием через 50 К приведены в таблице 2.14 и на рисунке 2.22.

Как видно из рисунков 2.20-2.22, с увеличением доли иттрия в сплаве АМг2 энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается (рисунок 2.22).

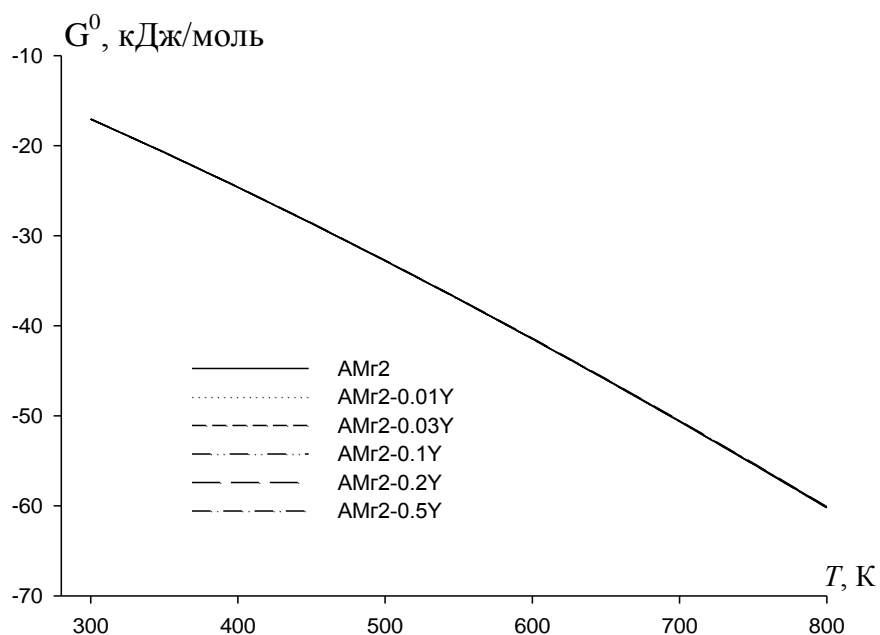


Рисунок 2.22 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг2 с иттрием.

Таблица 2.14 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АМг2 с иттрием

Т, К	Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	-17.06	-17.06	-17.06	-17.06	-17.05	-17.03
350	-20.76	-20.77	-20.77	-20.76	-20.75	-20.73
400	-24.63	-24.63	-24.63	-24.62	-24.61	-24.59
450	-28.64	-28.64	-28.64	-28.63	-28.62	-28.59
500	-32.78	-32.79	-32.79	-32.78	-32.76	-32.73
550	-37.06	-37.07	-37.07	-37.06	-37.04	-37.00
600	-41.46	-41.47	-41.47	-41.46	-41.44	-41.39
650	-45.98	-46.00	-45.99	-45.98	-45.95	-45.90
700	-50.62	-50.63	-50.63	-50.61	-50.58	-50.53
750	-55.36	-55.37	-55.37	-55.35	-55.31	-55.26
800	-60.20	-60.22	-60.21	-60.19	-60.14	-60.09

2.5. Теплоемкость и термодинамических функций сплава АМг2, легированного церием [4, 89]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов легированного церием сплава АМг2 от времени представлены на рисунке 2.23. Кривые $dT/dt-T$ для сплава АМг2 с церием представлены на рисунке 2.24.

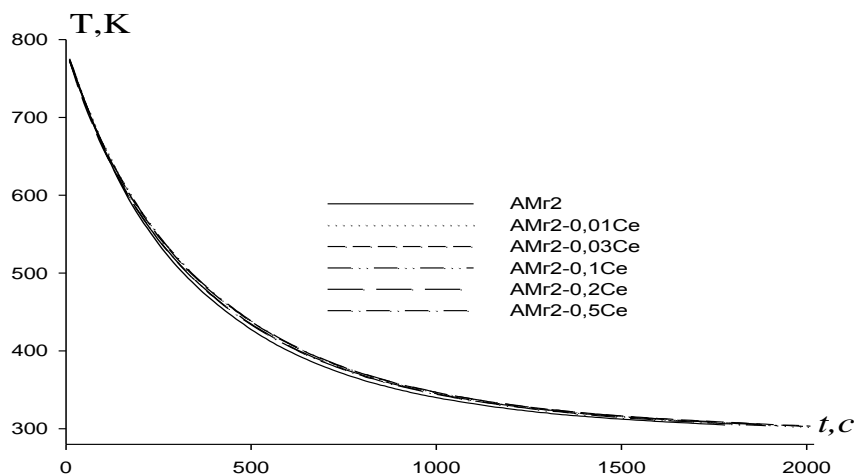


Рисунок 2.23 – Графическая зависимость температуры образцов от времени охлаждения для сплава АМг2 с церием.

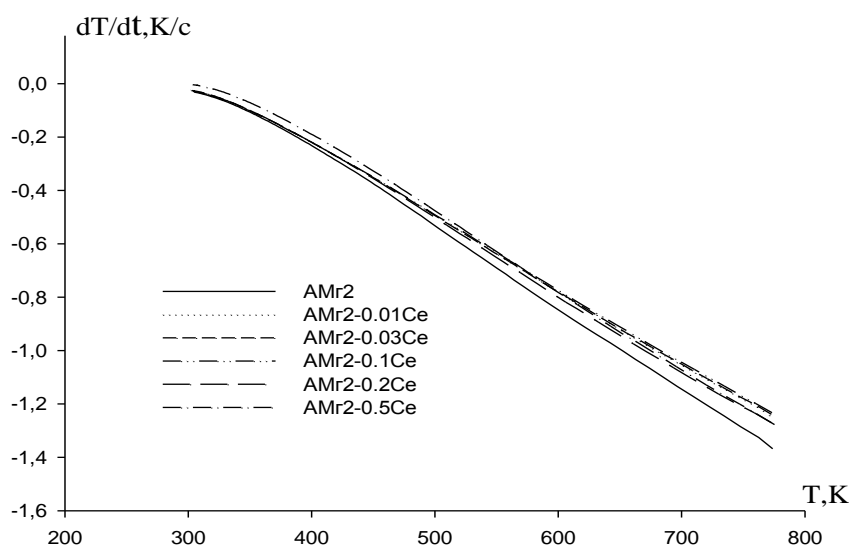


Рисунок 2.24 – Зависимость температуры и скорости охлаждения легированного церием сплава АМг2.

Применив уравнение (2.9), нами были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.15 представлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов по уравнению (2.11).

При расчете удельной теплоемкости сплавов были применены данные α (Т) для сплава АМг2, используя уравнение (2.13):

$$|\alpha(T)| = -7,3613 + 0.0132T + 5.6799 \cdot 10^{-5}T^2 - 5.1329 \cdot 10^{-8}T^3.$$

Таблица 2.15 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk из уравнения (2.11) для легированного церием сплава АМг2

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

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и вычисленным результатам теплоемкости сплавов рассчитали температурную зависимость коэффициента теплоотдачи тройных сплавов.

Результаты расчёта для образцов сплава АМг2 с церием представлены в таблице 2.16 и на рисунке 2.25.

С помощью программы SigmaPlot обрабатывая полученные в результате эксперимента и имеющиеся литературные данные по теплоемкости сплава АМг2 и церия [5], для сплава АМг2 (2.14) и церия были получены следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости (соответствующие коэффициенты регрессии указаны в скобках):

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

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

и сплавов с церием, мас.% Ce:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 414.3641 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 0.03\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 413.4521 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 0.1\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 410.2601 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 0.2\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 405.7001 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 0.5\% \text{ Ce: } C_p^0 &= 392.0201 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3.
 \end{aligned} \right\} (2.29)$$

Таблица 2.16 – Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) в легированном церием сплаве АМГ2

Т, К	Содержание церия в сплаве АМГ2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	0.28	0.26	0.28	0.34	0.31	0.22
350	1.79	1.84	1.96	2.01	2.00	1.48
400	3.31	3.41	3.62	3.66	3.71	3.25
450	4.81	4.96	5.23	5.27	5.40	5.03
500	6.25	6.43	6.76	6.79	7.03	6.77
550	7.60	7.81	8.18	8.21	8.55	8.40
600	8.82	9.05	9.46	9.50	9.93	9.89
650	9.89	10.11	10.56	10.61	11.11	11.18
700	10.77	10.97	11.45	11.52	12.07	12.21
750	11.42	11.59	12.11	12.21	12.74	12.94
800	11.81	11.92	12.50	12.63	13.10	13.32

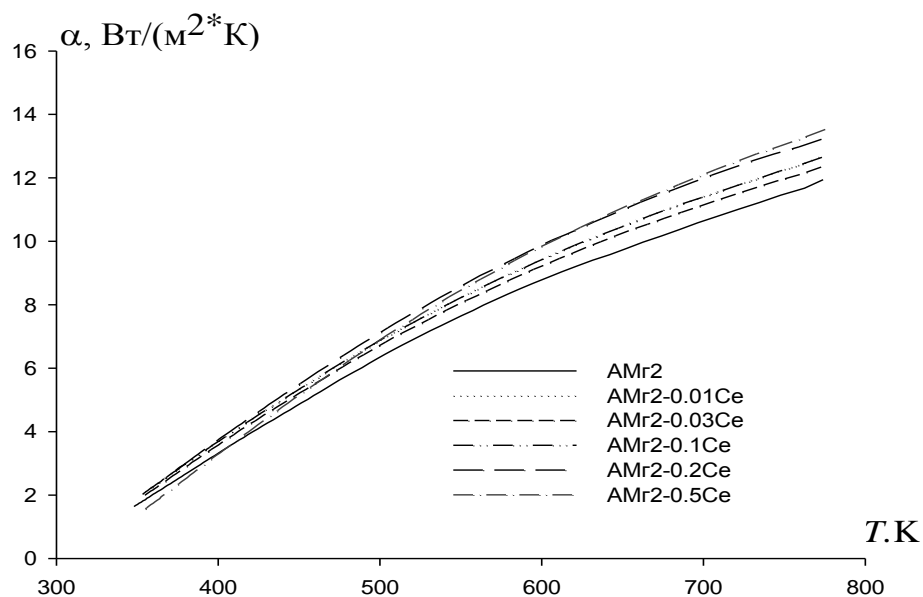


Рисунок 2.25 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с церием.

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АМг2 с церием представлена на рисунке 2.26 и в таблице 2.17.

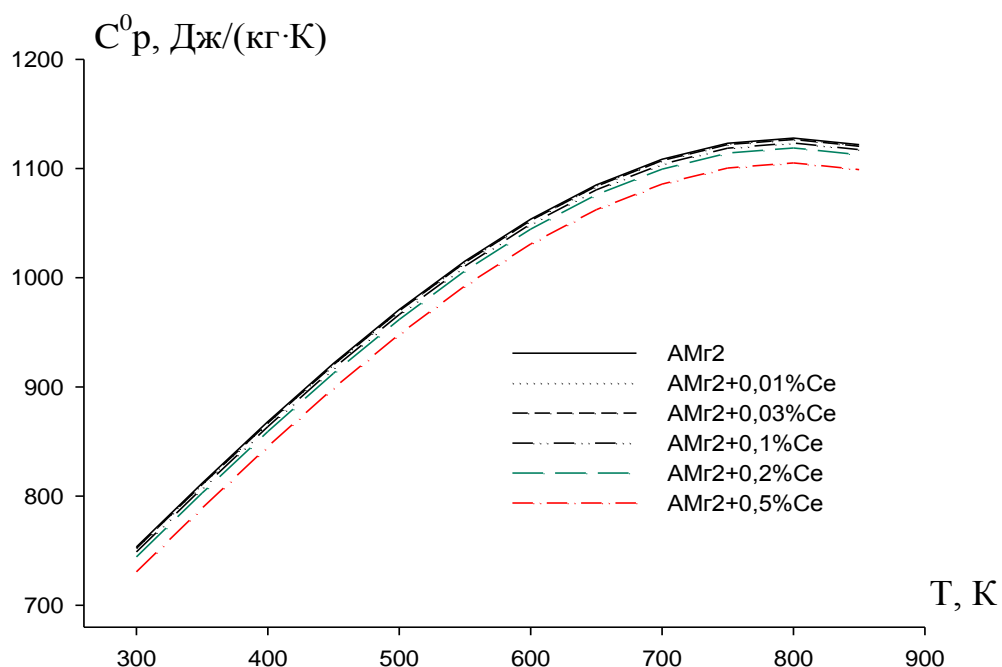


Рисунок 2.26 – Зависимость температуры и удельной теплоёмкости в легированном церием сплаве АМг2.

Таблица 2.17 – Зависимость температуры и удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) в легированном церием сплаве АМг2

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	753.49	753.030	752.12	748.93	744.37	730.69
350	811.89	811.430	810.52	807.33	802.77	789.09
400	868.24	867.780	866.87	863.68	859.12	845.44
450	921.56	921.110	920.19	917.00	912.44	898.76
500	970.88	970.420	969.514	966.32	961.76	948.08
550	1015.21	1014.750	1013.84	1010.65	1006.09	992.41
600	1053.58	1053.130	1052.21	1049.02	1044.46	1030.78
650	1085.01	1084.560	1083.64	1080.45	1075.89	1062.21
700	1108.53	1108.070	1107.16	1103.97	1099.41	1085.73
750	1123.14	1122.690	1121.78	1118.58	1114.02	1100.34
800	1127.890	1127.430	1126.520	1123.330	1118.770	1105.090

При вычислении температурной зависимости изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии применялись интегралы от молярной теплоёмкости:

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

$$[G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)].$$

Используя уравнение (2.15), для изменения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) легированного церием сплава АМг2 получены следующие уравнения, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Ce: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1878T + 0.0129T^2 + 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.03\% \text{ Ce: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.1632T + 0.01293T^2 + 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Ce: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 11.077T + 0.01293T^2 + 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.2\% \text{ Ce: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 10.9539T + 0.01293T^2 + 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Ce: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= 10.5845T + 0.01293T^2 + 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \right\} (2.31)$$

Рассчитанные по уравнениям (2.15 и 2.29) значения изменения энтальпии сплава АМг2 с церием приведены в таблице 2.18 и представлены графически на рисунке 2.27.

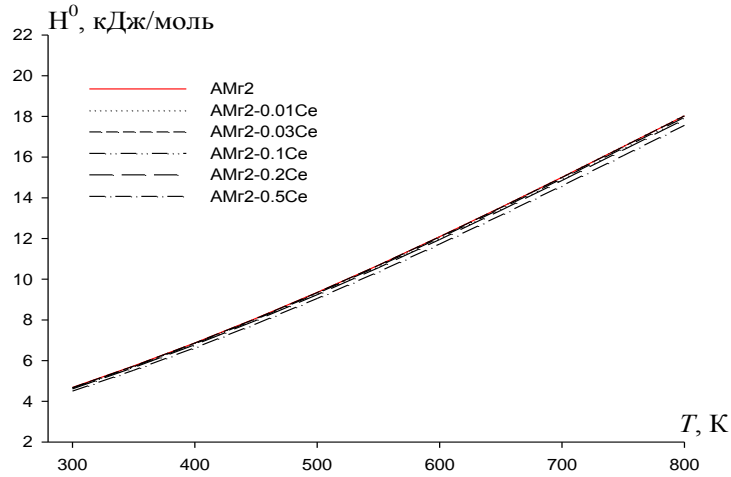


Рисунок 2.27 - Температурная зависимость изменения энтальпии легированного церием сплава АМг2.

Таблица 2.18 - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/моль) сплава АМг2 с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	4.68	4.68	4.67	4.64	4.61	5.52
350	5.73	5.74	5.72	5.69	5.65	6.62
400	6.87	6.88	6.86	6.82	6.77	7.80
450	8.07	8.09	8.06	8.02	7.97	9.05
500	9.35	9.37	9.34	9.30	9.23	10.36
550	10.69	10.71	10.68	10.63	10.56	11.72
600	12.08	12.11	12.07	12.02	11.95	13.14
650	13.52	13.55	13.51	13.46	13.38	14.59
700	15.00	15.04	14.99	14.93	14.85	16.06
750	16.51	16.55	16.50	16.43	16.34	17.55
800	18.03	18.07	18.02	17.95	17.85	19.04

Используя уравнение (2.16 и 2.18), рассчитана температурная зависимость изменения энтропии легированного церием сплава АМг2, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Ce: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1878 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.03\% \text{ Ce: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1632 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.1\% \text{ Ce: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.077 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.2\% \text{ Ce: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 10.9539 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\ 0.5\% \text{ Ce: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 10.5845 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3. \end{aligned} \right\} (2.32)$$

Графическая зависимость изменения энтропии сплава АМг2, легированного церием, от температуры, согласно уравнениям (2.18 и 2.32), приведена на рисунке 2.28 и через 50 К в таблице 2.19.

Таблица 2.19 - Температурная зависимость изменения энтропии (Дж/моль·К) сплава АМг2 с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг2, мас. %					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	72.40	72.28	71.79	71.09	68.98
350	75.72	75.65	75.53	75.03	74.30	72.14
400	78.75	78.67	78.55	78.04	77.30	75.09
450	81.59	81.51	81.39	80.87	80.11	77.86
500	84.27	84.20	84.08	83.54	82.78	80.48
550	86.83	86.75	86.63	86.09	85.31	82.98
600	89.25	89.17	89.06	88.51	87.72	85.36
650	91.56	91.48	91.37	90.81	90.01	87.62
700	93.75	93.67	93.56	92.99	92.19	89.77
750	95.83	95.75	95.64	95.07	94.25	91.81
800	97.79	97.70	97.60	97.02	96.20	93.73

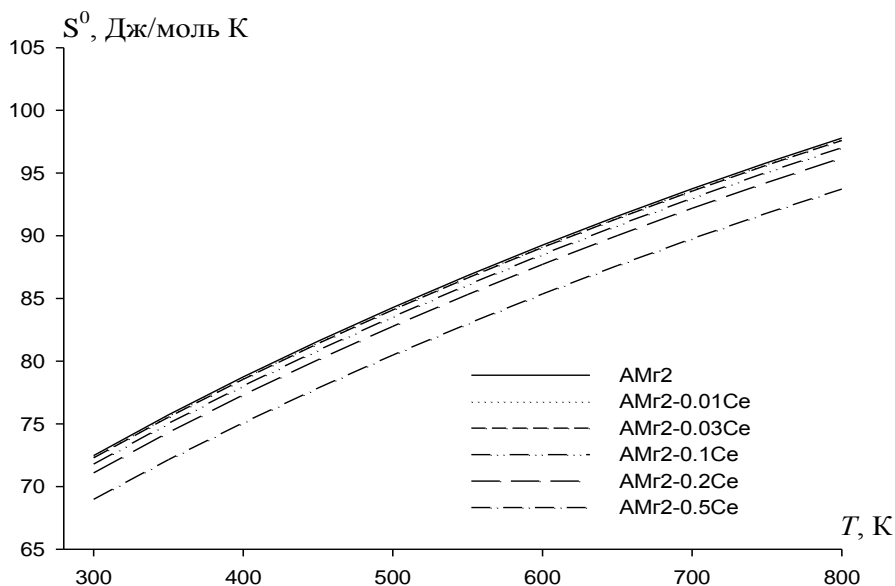


Рисунок 2.28 - Температурная зависимость изменения энтропии легированного церием сплава АМг2.

Как видно из рисунка 2.28, с повышением концентрации церия в сплаве АМг2 энтропия уменьшается, с ростом температуры - увеличивается.

Используя уравнение (2.19), температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг2 с церием выражается следующим уравнением, мас.% церия:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Ce: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1878T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.03\% \text{ Ce: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1632T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.1\% \text{ Ce: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.077T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.2\% \text{ Ce: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -10.9539T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.5\% \text{ Ce: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -10.5845T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4
 \end{aligned} \right\} (2.33)$$

Зависимость температуры и энергии Гиббса для легированного церием сплава АМг2 представлена на рисунке 2.29 и с интервалом 50 К в таблице 2.20.

Как видно из рисунка 2.29, с ростом температуры величина энергии Гиббса сплава АМг2 уменьшается, по мере увеличения концентрации церия - растет.

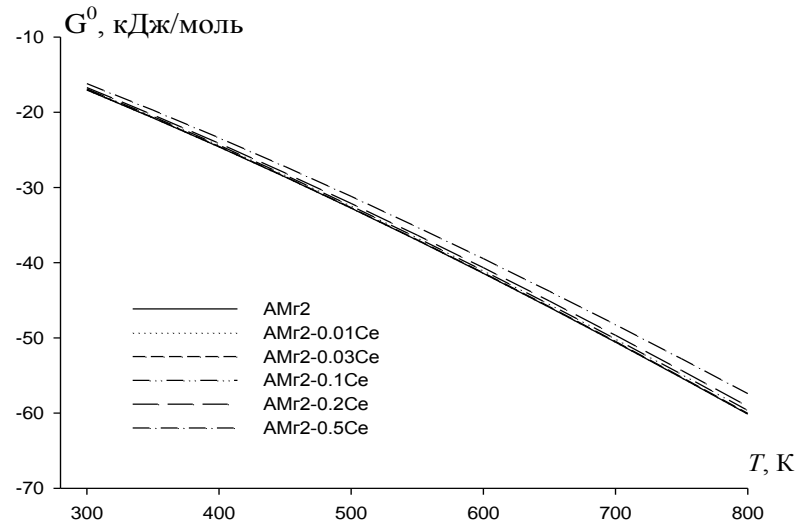


Рисунок 2.29 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АМг₂ с церием.

Таблица 2.20 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/моль·К) легированного церием сплава АМг₂ [4, 89]

Т, К	Содержание церия в сплаве АМг ₂ , мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	-17.05	-17.04	-17.00	-16.88	-16.71	-16.19
350	-20.76	-20.74	-20.70	-20.55	-20.34	-19.72
400	-24.62	-24.60	-24.55	-24.38	-24.14	-23.40
450	-28.63	-28.60	-28.55	-28.35	-28.07	-27.22
500	-32.78	-32.75	-32.69	-32.46	-32.14	-31.18
550	-37.06	-37.02	-36.96	-36.71	-36.35	-35.27
600	-41.46	-41.42	-41.35	-41.07	-40.67	-39.48
650	-45.98	-45.94	-45.86	-45.55	-45.12	-43.80
700	-50.61	-50.57	-50.48	-50.15	-49.67	-48.24
750	-55.35	-55.30	-55.21	-54.85	-54.33	-52.77
800	-60.19	-60.14	-60.05	-59.65	-59.09	-57.41

2.6. Влияние празеодима на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг2 [4]

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава АМг2 с празеодимом от времени представлены на рисунке 2.30.

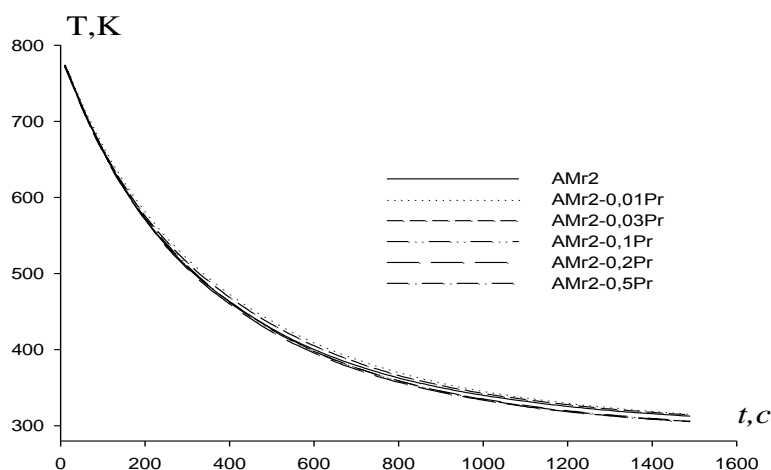


Рисунок 2.30 - Зависимость температуры образца от времени для сплава АМг2 с празеодимом.

Дифференцируя уравнение данной кривой (2.8) по τ , получаем уравнение (2.10) для определения скорости охлаждения сплава Мг2 с празеодимом.

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}.$$

и сплавов Мг2 с празеодимом, мас.% Pr:

$$\left. \begin{aligned} 0.01 \text{ Pr: } T &= 431.7086 \cdot \exp(-0.0029463\tau) + 349.8029 \cdot \exp(-7.8169 \cdot 10^{-5} \tau); \\ 0.03 \text{ Pr: } T &= 432.4487 \cdot \exp(-0.0030034\tau) + 347.7510 \cdot \exp(-7.7725 \cdot 10^{-5} \tau); \\ 0.1 \text{ Pr: } T &= 428.15 \cdot \exp(-0.0031565\tau) + 353.7796 \cdot \exp(-1.0710 \cdot 10^{-4} \tau); \\ 0.2 \text{ Pr: } T &= 428.8090 \cdot \exp(-0.0032066\tau) + 355.0840 \cdot \exp(-1.1341 \cdot 10^{-4} \tau); \\ 0.5 \text{ Pr: } T &= 431.7436 \cdot \exp(-0.00308053\tau) + 350.1293 \cdot \exp(-1.0378 \cdot 10^{-4} \tau). \end{aligned} \right\} (2.34)$$

По этим уравнениям нами рассчитаны скорости охлаждения образцов сплава. В таблице 2.21 для исследованных сплавов представлены значения a , b , p , k , ab , pk из уравнения (2.11), рассчитанные по (2.34). Результаты

эксперимента обработаны в программе MSExcel, и графики строились с помощью программы SigmaPlot. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

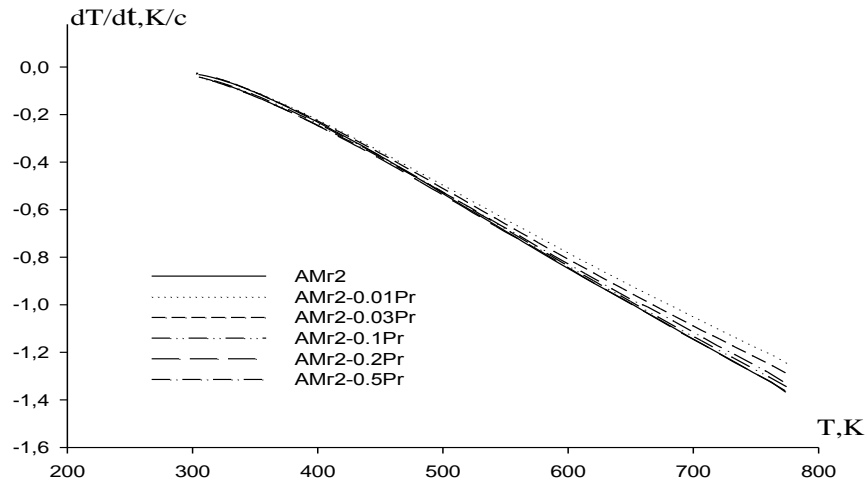


Рисунок 2.31. Зависимость температуры и скорости охлаждения легированного празеодимом сплава АМг2.

Таблица 2.21 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk из уравнения (2.11) сплава АМг2 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас.% Pr	a , К	b , $10^{-3}c^{-1}$	P , К	k , $10^{-n}c^{-1}$	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0,0	460.97	3.19	353.50	$8.99 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.03
0,01	431.70	2.94	349.80	$7.81 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.02
0,03	432.44	3.15	353.77	$7.77 \cdot 10^{-5}$	1.36	0.02
0,1	430.86	3.00	347.75	$1.07 \cdot 10^{-4}$	1.29	0.03
0,2	428.80	3.20	355.08	$1.13 \cdot 10^{-4}$	1.37	0.04
0,5	431.74	3.08	350.12	$1.03 \cdot 10^{-4}$	1.37	0.03

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АМг2 с празеодимом были использованы значения $\alpha(T)$ для сплава АМг2 по уравнению (2.13).

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным результатам теплоемкости образцов сплава была рассчитана зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи α (Т).

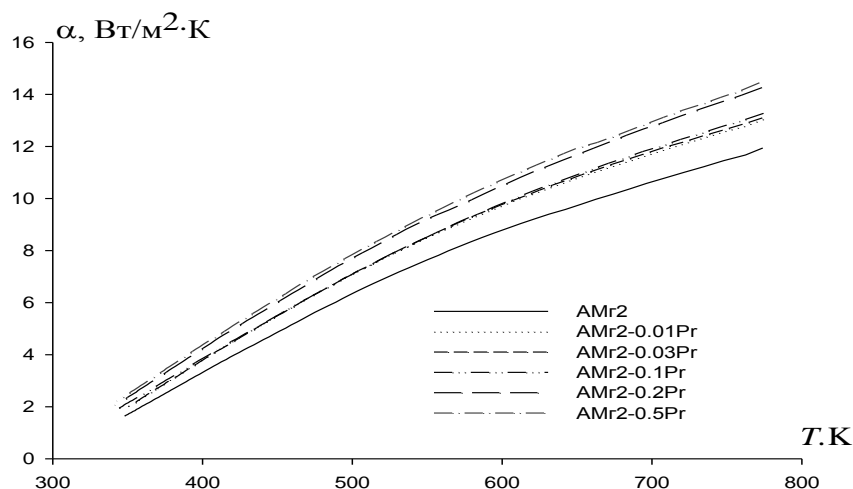


Рисунок 2.32 – Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с празеодимом.

Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) для сплава АМг2 с празеодимом через 50 К представлена в таблице 2.22 и на рисунке 2.32.

С помощью программы SigmaPlot обрабатывая литературные и экспериментально полученные данные теплоемкости сплава АМг2 с празеодимом [5], используя уравнение (2.16), были выведены следующие уравнения зависимости температуры и удельной теплоемкости для легированного празеодимом сплава АМг2:

$$C_p^{0Pr} = 95.2619 + 0.4487T - 6.1746 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.7963 \cdot 10^{-7}T^3;$$

и для сплава АМг2 с празеодимом, мас.% Pr:

$$\left. \begin{aligned} 0.01 \text{ Pr: } C_p^0 &= 414.5755 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.03 \text{ Pr: } C_p^0 &= 414.0863 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3 \\ 0.1 \text{ Pr: } C_p^0 &= 412.3741 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.2 \text{ Pr: } C_p^0 &= 409.068 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.5 \text{ Pr: } C_p^0 &= 402.5901 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

Таблица 2.22 - Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи
(Вт/К·м²) для сплава АМг2 с празеодимом [4]

Т, К	Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	0.28	0.29	0.28	0.54	0.58	0.65
350	1.79	2.05	2.04	2.18	2.41	2.53
400	3.31	3.78	3.77	3.82	4.21	4.36
450	4.81	5.44	5.44	5.44	5.95	6.11
500	6.25	7.01	7.02	6.99	7.59	7.77
550	7.60	8.46	8.49	8.45	9.13	9.31
600	8.82	9.76	9.81	9.79	10.53	10.72
650	9.89	10.89	10.95	10.96	11.78	11.96
700	10.77	11.81	11.90	11.94	12.84	13.03
750	11.42	12.50	12.61	12.70	13.71	13.89
800	11.81	12.93	13.07	13.20	14.34	14.53

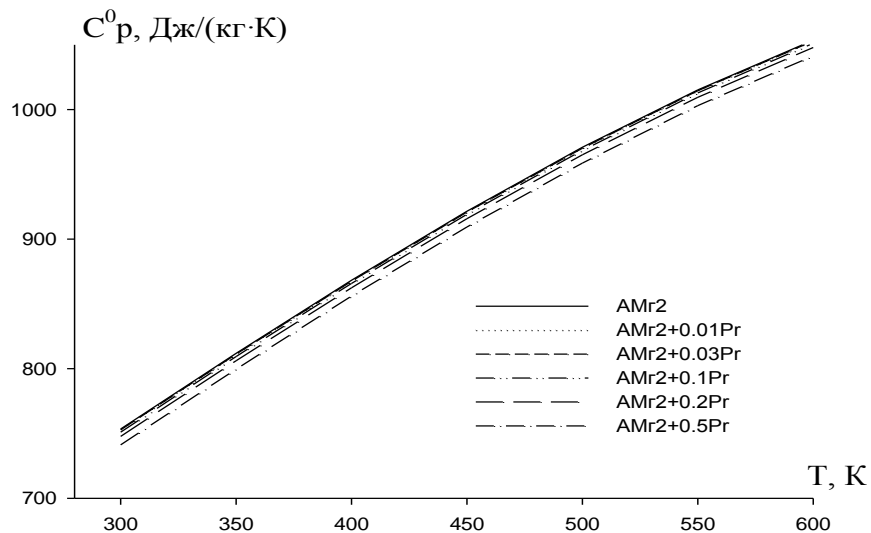


Рисунок 2.33 - Зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг2 с празеодимом от температуры.

Результаты расчёта по формулам (2.35) через 50 К представлены в таблице 2.23.

Таблица 2.23 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг2 с празеодимом [4]

Т, К	Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	753.49	753.25	752.85	751.04	747.74	741.26
350	811.89	811.64	811.25	809.44	806.14	799.66
400	868.24	867.99	867.60	865.79	862.49	856.01
450	921.56	921.32	920.92	919.12	915.81	909.33
500	970.88	970.63	970.24	968.43	965.13	958.65
550	1015.21	1014.97	1014.57	1012.76	1009.46	1002.98
600	1053.58	1053.34	1052.94	1051.14	1047.83	1041.35
650	1085.01	1084.77	1084.37	1082.57	1079.26	1072.78
700	1108.53	1108.28	1107.89	1106.08	1102.77	1096.30
750	1123.14	1122.90	1122.50	1120.70	1117.39	1110.91
800	1127.89	1127.64	1127.25	1125.44	1122.14	1115.66

При вычислении температурной зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии применялись интегралы от молярной теплоемкости.

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

$$[G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)].$$

Используя уравнение (2.17), для сплава АМг2 с празеодимом получены следующие уравнения температурных зависимостей изменения энергии Гиббса (Дж/моль), энтропии (Дж/моль·К) и энтальпии (Дж/моль), мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Pr: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1935T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.03\% \text{ Pr: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1803T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Pr: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1341T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.2\% \text{ Pr: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.068T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Pr: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.8699T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8.802 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \right\} (2.36)$$

Рассчитанные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.35) через 50 К представлены в таблицах 2.24-2.26 и на рисунках 2.34-2.36.

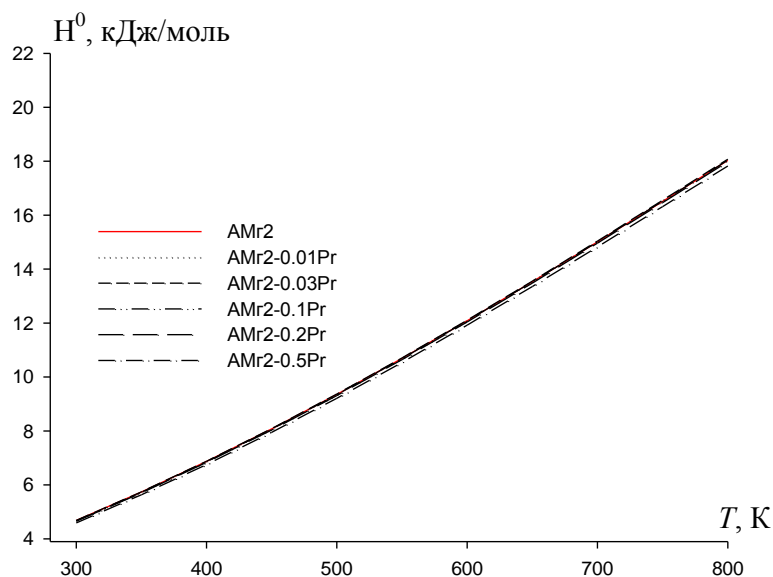


Рисунок 2.34 - Зависимость температуры и изменении энтальпии для легированного празеодимом сплава АМг2.

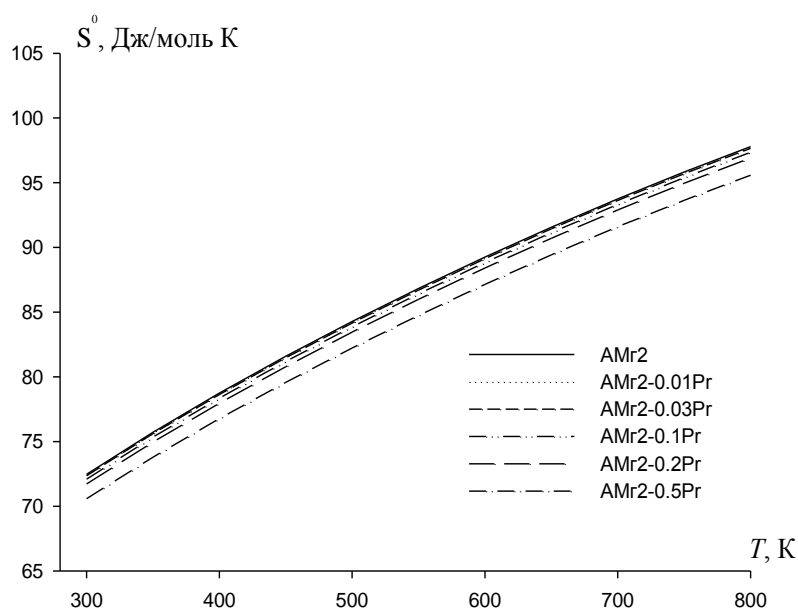


Рисунок 2.35 - Зависимость температуры и изменении энтропии для легированного празеодимом сплава АМг2.

Таблица 2.24 – Зависимость температуры и изменения энтальпии (кДж/моль) сплава АМг2 с празеодимом [4].

Т, К	Содержание празеодима в АМг2, мас.%					
	0.0	0,01	0,03	0,1	0,2	0,5
300	4.68	4.65	4.67	4.67	4.65	4.59
350	5.73	5.70	5.72	5.72	5.70	5.63
400	6.87	6.84	6.86	6.85	6.83	6.75
450	8.07	8.04	8.06	8.06	8.03	7.94
500	9.35	9.31	9.34	9.34	9.31	9.21
550	10.69	10.65	10.68	10.68	10.64	10.53
600	12.08	12.05	12.08	12.08	12.04	11.92
650	13.52	13.49	13.52	13.52	13.48	13.35
700	15.00	14.97	15.01	15.00	14.96	14.82
750	16.51	16.47	16.51	16.51	16.46	16.31
800	18.03	17.99	18.04	18.03	17.98	17.82

Используя уравнение (2.18), зависимость температуры и энтропии легированного празеодимом сплава АМг2 выражается следующими уравнениями, мас.% Pr:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) &= 11.1935 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.03\% \text{ Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) &= 11.1803 \ln T + 0.02585T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.1\% \text{ Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) &= 11.1341 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.2\% \text{ Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) &= 11.068 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.5\% \text{ Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) &= 10.8699 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3.
 \end{aligned} \right\} (2.37)$$

Используя уравнение (2.19), зависимость температуры и энергии Гиббса для легированного празеодимом сплава АМг2 выражается следующими уравнениями, мас.% Pr:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Pr: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1935T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.03\% \text{ Pr: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1803T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.1\% \text{ Pr: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1341T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.2\% \text{ Pr: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.068T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.5\% \text{ Pr: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -10.8699T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9} T^4.
 \end{aligned} \right\} (2.38)$$

Таблица 2.25 - Зависимость температуры и изменении энтропии (Дж/моль·К)
сплава АМг2 с празеодимом

Т, К	Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	71.82	72.13	72.10	71.72	70.59
350	75.72	75.06	75.37	75.34	74.95	73.79
400	78.75	78.06	78.39	78.35	77.95	76.77
450	81.59	80.89	81.22	81.18	80.78	79.57
500	84.27	83.57	83.90	83.86	83.45	82.22
550	86.83	86.11	86.45	86.41	85.99	84.74
600	89.25	88.52	88.87	88.83	88.41	87.14
650	91.56	90.82	91.17	91.13	90.71	89.42
700	93.75	93.01	93.36	93.32	92.89	91.59
750	95.83	95.07	95.43	95.39	94.95	93.64
800	97.79	97.03	97.39	97.35	96.90	95.58

Проведенные исследования показывают, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи, удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

С увеличением концентрации празеодима в сплаве АМг2 теплоемкость, энтальпия энтропия уменьшаются незначительно, а энергия Гиббса незначительно растёт.

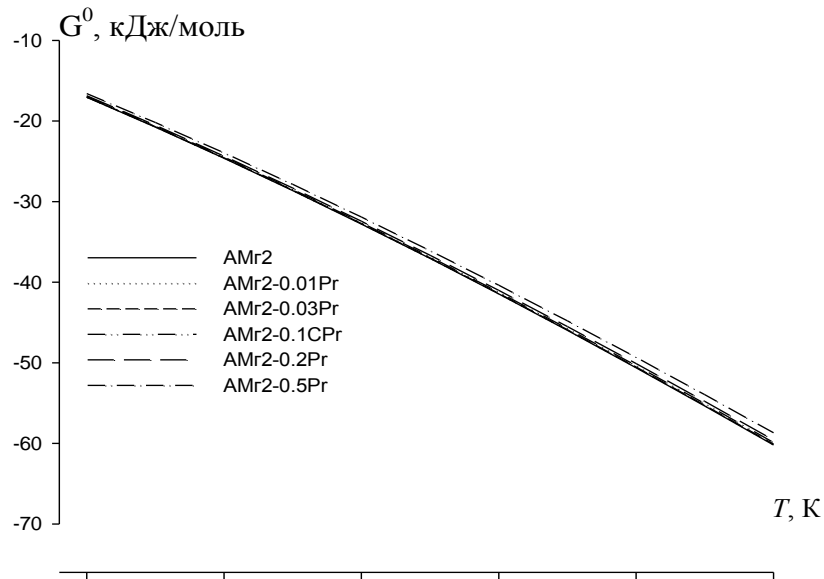


Рисунок 2.36 - Зависимость температуры и изменения энергии Гиббса сплава АМг2 с празеодимом.

Таблица 2.26 - Зависимость температуры и изменения энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АМг2 с празеодимом

Т, К	Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	-17.06	-16.90	-16.97	-16.97	-16.87	-16.59
350	-20.76	-20.57	-20.66	-20.65	-20.54	-20.20
400	-24.63	-24.40	-24.51	-24.50	-24.36	-23.97
450	-28.64	-28.37	-28.50	-28.48	-28.33	-27.88
500	-32.78	-32.49	-32.63	-32.61	-32.44	-31.92
550	-37.06	-36.73	-36.89	-36.87	-36.68	-36.10
600	-41.46	-41.10	-41.27	-41.25	-41.04	-40.39
650	-45.98	-45.58	-45.77	-45.75	-45.51	-44.81
700	-50.62	-50.18	-50.39	-50.36	-50.10	-49.33
750	-55.36	-54.88	-55.11	-55.08	-54.80	-53.97
800	-60.20	-59.68	-59.93	-59.90	-59.60	-58.70

2.7. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АМг2, легированного неодимом [4, 90]

Полученные в ходе эксперимента зависимости температуры образцов легированного неодимом сплава АМг2 от времени охлаждения приведены на рисунке 2.37, температурная зависимость скорости охлаждения сплава - на рисунке 2.38.

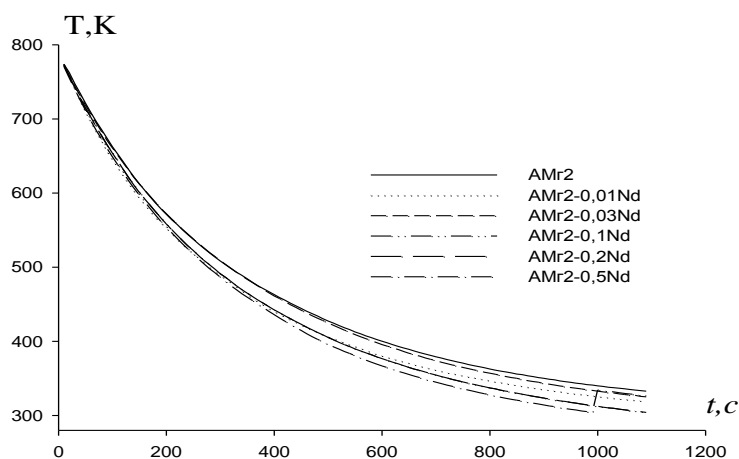


Рисунок 2.37 - График зависимости температуры образцов легированного неодимом сплава АМг2 от времени охлаждения.

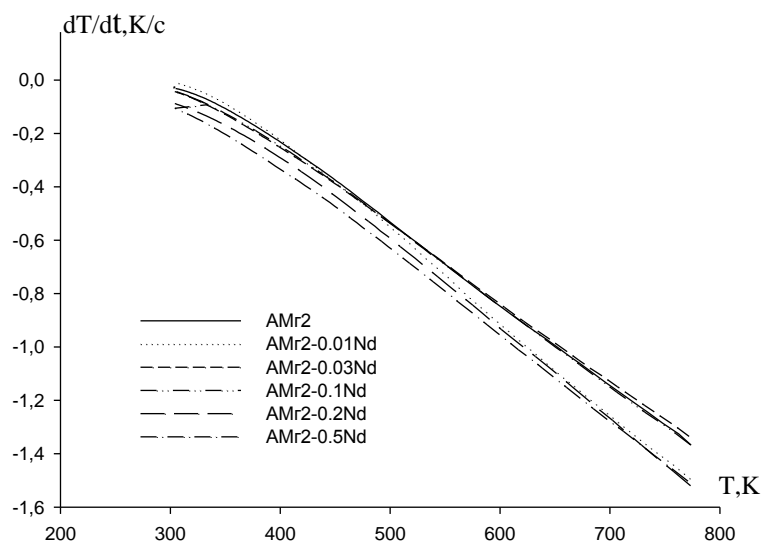


Рисунок 2.38 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМг2 с неодимом.

Скорости охлаждения образцов сплава были найдены по уравнению (2.11). В таблице 2.27 для исследованных легированных неодимом сплавов

АМг2 представлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk , найденные из уравнения (2.11).

При расчете удельной теплоемкости сплава АМг2 с неодимом были использованы значения α (Т) сплава АМг2 по уравнению (2.13). По рассчитанным значениям скорости охлаждения образцов и вычисленным значениям теплоемкости рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ легированного неодимом сплава АМг2 (рисунок 2.39).

Таблица 2.27 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.13) сплава АМг2 с неодимом

Содержание Nd в сплаве АМг2, мас. %	a , К	b , $10^{-3}c^{-1}$	P , К	$k, 10^{-n}c^{-1}$	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0.0	460.97	3.19	353.50	$8.99 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.03
0.01	418.52	3.68	362.89	$1.37 \cdot 10^{-4}$	1.54	0.04
0.03	432.58	3.10	349.06	$1.05 \cdot 10^{-4}$	1.34	0.03
0.1	429.58	3.15	353.47	$1.15 \cdot 10^{-4}$	1.35	0.04
0.2	404.48	3.65	382.32	$2.37 \cdot 10^{-4}$	1.47	0.09
0.5	423.43	3.50	360.08	$2.18 \cdot 10^{-4}$	1.48	0.07

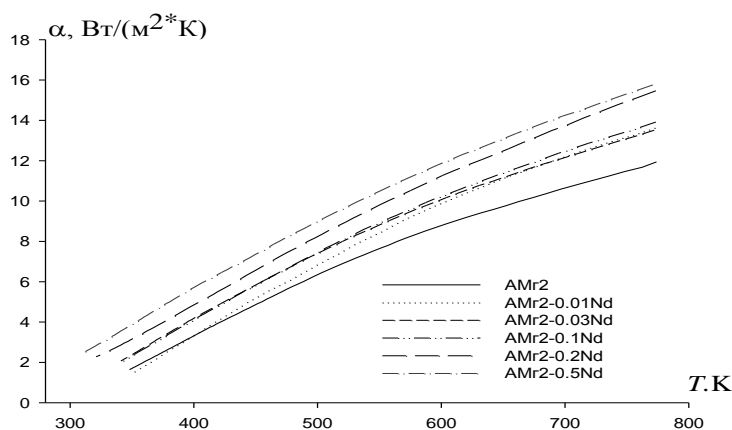


Рисунок 2.39 - Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2 с неодимом.

Зависимость температуры и коэффициента теплоотдачи ($Вт/К \cdot м^2$) сплава АМг2 с неодимом через 50 К представлена в таблице 2.28.

Таблица 2.28 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи
(Вт/К·м²) сплава АМг2 с неодимом

Т, К	Содержание неодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	0.28	0.12	0.65	0.62	1.60	2.52
350	1.79	1.58	2.45	2.374	3.21	4.66
400	3.31	3.33	4.18	4.09	4.82	6.81
450	4.81	5.10	5.82	5.76	6.53	8.97
500	6.25	6.82	7.37	7.363	8.16	11.16
550	7.60	8.45	8.80	8.85	9.74	13.38
600	8.82	9.94	10.10	10.23	11.23	15.64
650	9.89	11.25	11.25	11.45	12.60	17.94
700	10.77	12.34	12.24	12.50	13.82	20.29
750	11.42	13.15	13.05	13.36	14.86	22.70
800	11.81	13.63	13.67	13.99	15.68	25.17

С помощью программы SigmaPlot обрабатывая имеющиеся литературные и полученные в ходе эксперимента результаты по теплоемкости сплава АМг2 и неодима [5], используя уравнение (2.14) для сплава АМг2, были получены уравнения зависимости температуры и удельной теплоемкости:

$$C_p^{Nd} = 164.4881 + 0.0846T - 1.5278 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.9252 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.39)$$

Для сплава АМг2 с неодимом, мас.% Nd:

$$\left. \begin{aligned} 0.01 \text{ Nd: } C_p^0 &= 414.5082 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.03 \text{ Nd: } C_p^0 &= 413.8694 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3 \\ 0.1 \text{ Nd: } C_p^0 &= 411.6510 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.2 \text{ Nd: } C_p^0 &= 408.4818 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.5 \text{ Nd: } C_p^0 &= 398.9741 + 0.9585T + 9.5925 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.304 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \right\} \quad (2.40)$$

Вычисленные значения C_p для сплава АМг2 с неодимом через 50 К представлены в таблице 2.29 и на рисунке 2.41.

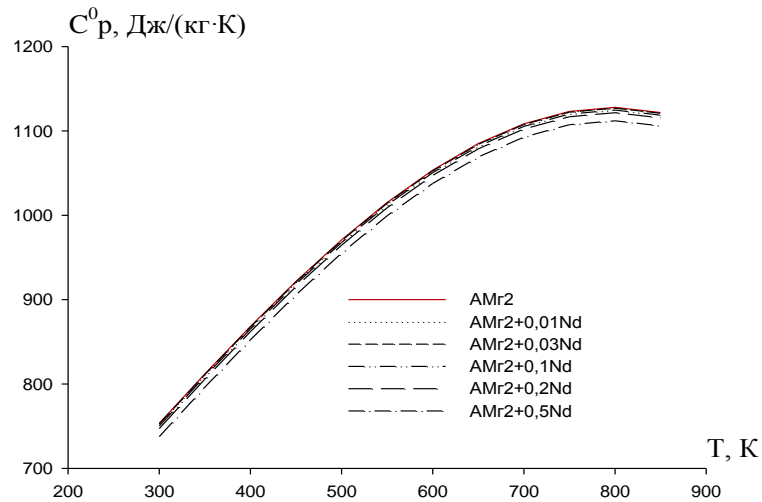


Рисунок 2.40 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава АМг2 с неодимом.

Таблица 2.29 – Зависимость температуры и удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) легированного неодимом сплава АМг2 [4, 90]

Т, К	Содержание неодима в сплаве АМг2, мас. %					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	753.49	753.18	752.54	750.33	747.16	737.65
350	811.89	811.58	810.94	808.73	805.56	796.05
400	868.24	867.93	867.29	865.08	861.91	852.40
450	921.57	921.25	920.62	918.40	915.23	905.72
500	970.88	970.57	969.93	967.71	964.54	955.04
550	1015.22	1014.90	1014.26	1012.05	1008.88	999.37
600	1053.59	1053.27	1052.64	1050.42	1047.25	1037.74
650	1085.02	1084.71	1084.07	1081.85	1078.68	1069.17
700	1108.53	1108.22	1107.58	1105.36	1102.19	1092.68
750	1123.15	1122.84	1122.20	1119.98	1116.81	1107.30
800	1127.89	1127.58	1126.94	1124.72	1121.55	1112.05

При вычисления температурной зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии применялись интегралы от молярной теплоемкости:

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = + \int_{298.15K}^T C_p(T) dT, \quad S^0(T) - S^0(298.15K) = \int_{298.15K}^T \frac{C_p}{T} dT, \\ [G^0(T) - G^0(298.15K)] = [H^0(T) - H^0(298.15K)] - [S^0(T) - S^0(298.15K)].$$

Используя уравнение (2.17), для энтальпии сплавов АМг2 с неодимом (мас.% Nd) получены следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} 0.01\% \text{ Nd: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1917T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.03\% \text{ Nd: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1744T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Nd: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.1145T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.2\% \text{ Nd: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 11.029T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,802 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Nd: } H^0(T) - H^0(298.15K) &= H(300) + 10.7723T + 0.01293T^2 - 8.633 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,802 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \right\} (2.43)$$

Результаты расчёта изменения энтальпии сплава АМг2 с неодимом через 50 К приведены на рисунке 2.41 и в таблице 2.30.

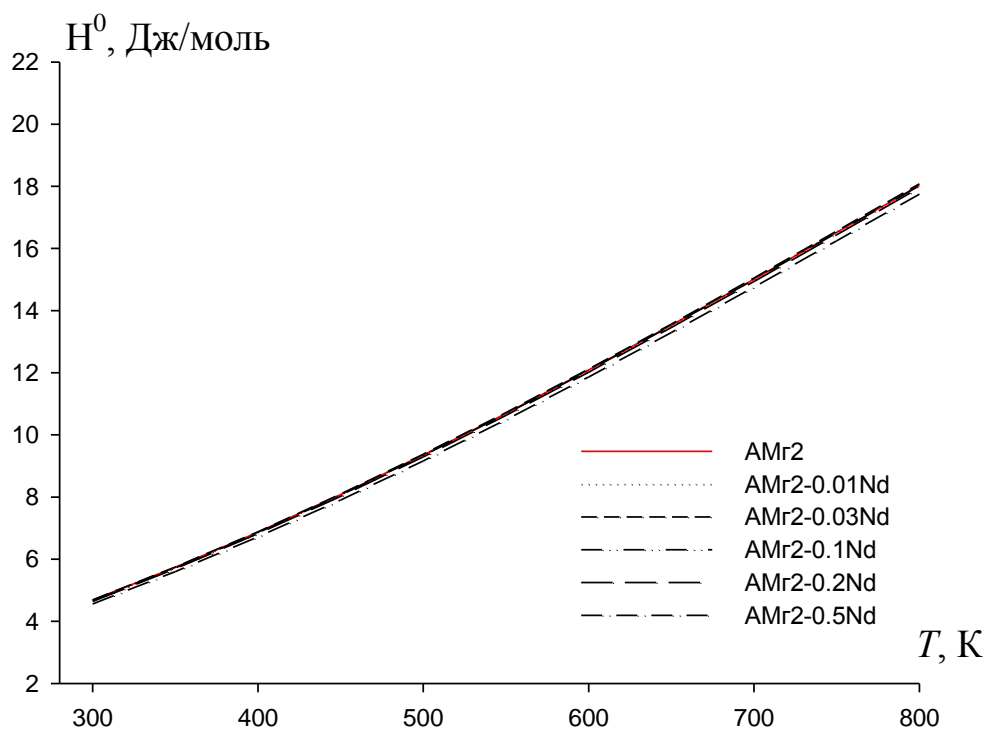


Рисунок 2.41 - Зависимость температуры и изменения энтальпии сплава АМг2 с неодимом.

Таблица 2.30 – Зависимость температуры и изменении энтальпии (кДж/моль) сплава АМг2 с неодимом

Т, К	Содержание неодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	4.68	4.69	4.68	4.67	4.64	4.56
350	5.74	5.75	5.74	5.72	5.69	5.60
400	6.87	6.88	6.88	6.85	6.82	6.71
450	8.08	8.09	8.08	8.06	8.02	7.90
500	9.35	9.37	9.36	9.33	9.29	9.16
550	10.69	10.72	10.71	10.67	10.63	10.49
600	12.09	12.12	12.11	12.07	12.02	11.86
650	13.53	13.56	13.55	13.51	13.46	13.29
700	15.01	15.05	15.03	14.99	14.93	14.75
750	16.51	16.56	16.54	16.50	16.44	16.24
800	18.03	18.08	18.07	18.02	17.95	17.75

Используя уравнение (2.20), температурная зависимость изменении энтропии сплава АМг2 с неодимом (мас.% Nd) выражается следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Nd: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1917 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.03\% \text{ Nd: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1744 \ln T + 0.02585T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.1\% \text{ Nd: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.1145 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.2\% \text{ Nd: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 11.029 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3; \\
 0.5\% \text{ Nd: } S^0(T) - S^0(298.15K) &= 10.7723 \ln T + 0.02587T + 1.2949 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.1736 \cdot 10^{-8} T^3.
 \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

Результаты расчета по уравнениям (2.42) через 50 К приведены в таблице 2.31 и на рисунке 2.42.

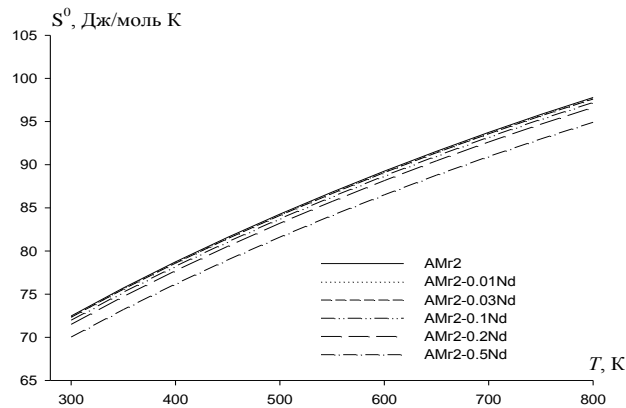


Рисунок 2.42 – Зависимость температуры и изменении энтропии для сплава АМг2 с неодимом.

Таблица 2.31 - Зависимость температуры и изменении энтропии (Дж/моль, К) сплава АМг2 с неодимом

T, K	Содержание неодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	72.47	72.42	72.32	71.98	71.50	70.03
350	75.72	75.67	75.57	75.22	74.72	73.22
400	78.75	78.70	78.59	78.23	77.72	76.18
450	81.59	81.54	81.43	81.06	80.54	78.97
500	84.27	84.22	84.11	83.74	83.21	81.62
550	86.83	86.77	86.66	86.29	85.75	84.13
600	89.25	89.20	89.09	88.71	88.16	86.52
650	91.56	91.51	91.39	91.01	90.45	88.79
700	93.75	93.70	93.58	93.19	92.63	90.95
750	95.83	95.77	95.66	95.26	94.70	93.00
800	97.79	97.73	97.62	97.21	96.64	94.93

Применяя уравнение (2.19), получим следующие уравнения зависимости температуры и энергии Гиббса для легированного неодимом сплава АМг2 (мас.%):

$$\left. \begin{aligned}
 0.01\% \text{ Nd: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1935T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.03\% \text{ Nd: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1803T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.1\% \text{ Nd: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.1341T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4 \\
 0.2\% \text{ Nd: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -11.068T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.5\% \text{ Nd: } G^0(T) - G^0(298.15K) &= -10.8699T(\ln T - 1) - 0.01293T^2 - 4.316 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.934 \cdot 10^{-9}T^4.
 \end{aligned} \right\} (2.43)$$

Результаты расчета температурной зависимости изменения $G(T)$ для сплава АМг2 с неодимом через 50 К приведены в таблице 2.32 и на рисунке 2.43.

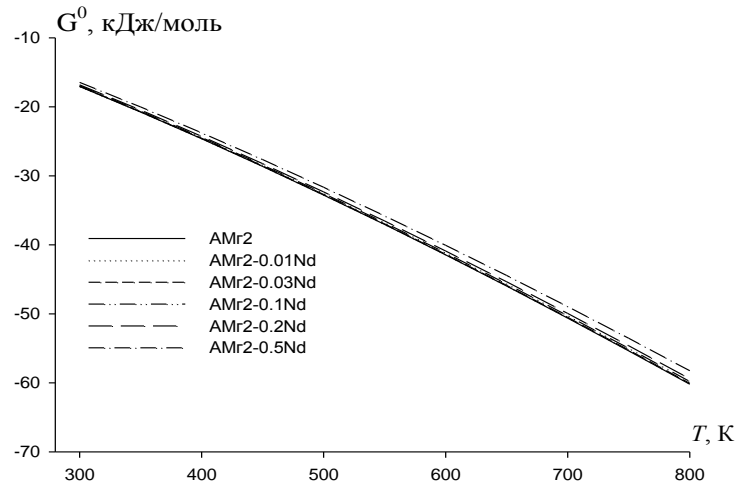


Рисунок 2.43. Зависимость температуры и изменении энергии Гиббса для легированного неодимом сплава АМг2.

Таблица 2.32 - Температурная зависимость изменении энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АМг2 с неодимом

T, К	Содержание неодима в сплаве АМг2, мас.%					
	0.0	0.01	0.03	0.1	0.2	0.5
300	-17.060	-17.050	-17.020	-16.940	-16.820	-16.450
350	-20.760	-20.750	-20.720	-20.620	-20.470	-20.040
400	-24.630	-24.610	-24.580	-24.460	-24.290	-23.770
450	-28.640	-28.620	-28.580	-28.440	-28.240	-27.650
500	-32.780	-32.760	-32.720	-32.560	-32.340	-31.670
550	-37.060	-37.040	-36.990	-36.810	-36.560	-35.810
600	-41.460	-41.440	-41.380	-41.190	-40.910	-40.080
650	-45.980	-45.950	-45.890	-45.680	-45.380	-44.460
700	-50.620	-50.590	-50.520	-50.290	-49.950	-48.960
750	-55.360	-55.320	-55.250	-55.000	-54.640	-53.550
800	-60.200	-60.160	-60.080	-59.810	-59.420	-58.250

2.9. Заключение по 2 главе

В таблицах 2.33–2.34 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и изменении термодинамических функций сплава АМг2 со скандием, иттрием и редкоземельными металлами цериевой подгруппы на примере сплавов, содержащих 0,5 мас.% РЗМ. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. При переходе от скандия к иттрию, а затем к церию величины теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов уменьшаются, далее у сплавов с празеодимом и неодимом увеличиваются, что согласуется с литературными (таблицы 2.33 и 2.34) данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы (таблице 2.33.).

Таким образом, исследована зависимость от температуры удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов систем АМг2-РЗМ, где РЗМ - Sc, Y, Ce, Pr и Nd.

Таблица 2.33 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМг2 со Sc (Y, Ce, Pr, Nd)

Т, К	Теплоемкость						РЗМ [5]				
	АМг2	АМг2 + 0,5 Sc	АМг2 + 0,5 Y	АМг2 + 0,5 Ce	АМг2 + 0,5 Pr	АМг2 + 0,5 Nd	Sc	Y	Ce	Pr	Nd
300	753.5	752.6	751.2	730.7	741.3	737.5	568	398	292	184	190,1
400	868.2	866.8	865.4	845.4	856.0	852.4	586	305	202	202	199,7
500	970.9	969.0	967.6	948.1	958.6	955.0	598	313	212	211	210,1
600	1053.6	1051.4	1049.9	1030.8	1041.3	1037.7	611	321	228	224	223,3
700	1108.5	1106.1	1104.6	1085.7	1096.3	1092.6	627	329	234	238	236,2
800	1127.9	1125.5	1124.0	1105.1	1115.6	1112.0	647	338	246	253	252,8

Таблица 2.34 - Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/моль·°), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (кДж/моль·К) для сплава AMg2 со Sc (Y, Ce, Pr, Nd)

T, К	Энтальпия					
	AMg2	AMg2 + 0.5 Sc	AMg2 + 0.5 Y	AMg2 + 0.5 Ce	AMg2 + 0.5 Pr	AMg2 + 0.5 Nd
300	4.68	4.68	4.67	5.52	4.59	4.56
400	6.87	6.87	6.86	7.80	6.75	6.71
500	9.35	9.35	9.34	10.36	9.21	9.16
600	12.09	12.09	12.06	13.14	11.92	11.86
700	15.01	15.01	14.98	16.06	14.82	14.75
800	18.03	18.03	17.99	19.04	17.82	17.75
Энтропия						
300	72.47	72.52	72.35	68.98	70.59	70.03
400	78.75	78.80	78.61	75.09	76.77	76.18
500	84.27	84.32	84.13	80.48	82.22	81.62
600	89.25	89.30	89.10	85.36	87.14	86.52
700	93.75	93.80	93.59	89.77	91.59	90.95
800	97.79	97.83	97.62	93.73	95.58	94.93
Энергия Гиббса						
300	-7.06	-17.07	-17.03	-16.19	-16.59	-16.45
400	-24.63	-24.65	-24.59	-23.40	-23.97	-23.77
500	-32.78	-32.81	-32.73	-31.18	-31.92	-31.67
600	-41.46	-41.49	-41.39	-39.48	-40.39	-40.08
700	-50.62	-50.65	-50.53	-48.24	-49.33	-48.96
800	-60.20	-60.24	-60.09	-57.41	-58.70	-58.25

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АМг₂, ЛЕГИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов

Окисление твердых металлов и сплавов. Кинетика процесса окисления сплавов и твердых металлов исследовалась термогравиметрическим методом, применялась установка, её принцип действия представлен в работах [90-92]. Данная установка схематически приведена на рисунке 3.1.

Установка представлена печью Таммана (1), в которой для создания контролируемой атмосферы имеется чехол из оксида алюминия (2). Часть чехла сверху закрыта водоохлаждающими крышками (7), к которых имеются отверстия для термодпары (5), газопроводящей трубки (3) и тигля (4) в который помещают исследуемый сплав, подвешивая его к пружине из молибденовой проволоки (12) на платиновой нити (6).

В баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14) помещали предварительно откалиброванную пружину. Чтобы избежать вибрации и сотрясения, на независимой от печи подставке (13) укреплялась пружина в чехле. Холодильник (15) и трон использовали для защиты весов от теплового излучения печи, их помещали в нижнем конце стеклянного баллона.

По растяжению пружины катетометра КМ-8 фиксировали изменения веса. При работе использовали тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм и диаметром 18-20 мм. Тигли предварительно перед опытами прокаливали в течение 1.5 часа в окислительной среде при температуре 1273-1473 К до постоянного веса.

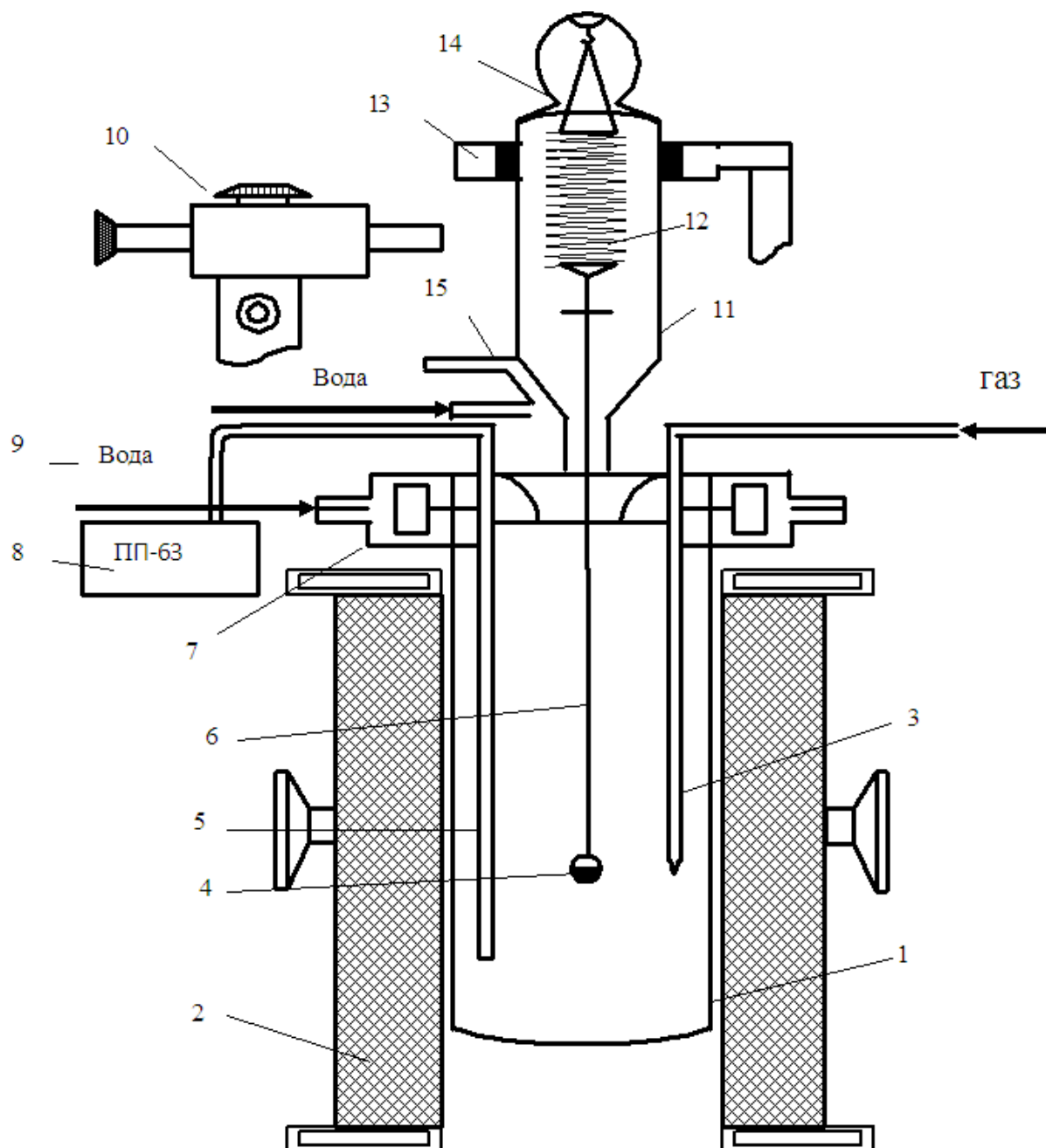


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов:

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

Разогрев металла выполнялся в тигле (4) с исследуемым металлом в атмосфере чистого аргона, тигель размещали в печи в изотермической зоне. Температуру повышали со скоростью 2-3°C в минуту. До разогрева печи катетометр настраивали на указатель пружины, точку отсчёта записывали на шкале, затем изменение веса контролировали в течение нагрева. Каждую новую точку отсчёта после достижения заданного режима записывали в журнал. Опыты были проведены в атмосфере воздуха. Для очистки инертных газов от паров воды использовали установку, состоящую из склянки Тищенко с гранулированной КОН и сосуда Дрекслея с концентрированной серной кислотой. На выходе была установлена низкотемпературная ловушка.

От кислорода аргон очищали с использованием раствора серной кислоты с цинковой амальгамой (20). По показаниям реометра регулировали расход газа. Температуру измеряли с помощью платино-платинородиевой термопары (5), её горячий спай располагался по уровню поверхности расплава. Термометр был помещен в чехол из оксида алюминия. Показания температуры холодного спая для стабильности термостатировали при 0°C с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В».

Регулировали нагрузку печи тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Для регистрирования температуры применяли милливольтметр.

После окончания исследования охлаждали систему, взвешивали тигель с содержимым для определения реакционной поверхности. Оксидную плёнку, образовавшуюся на поверхности образца, снимали и методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии исследовали её структуру.

По исходной формуле константы скорости окисления (K) рассчитывали погрешность опыта:

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

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

Суммируя относительные ошибки, рассчитывали относительную ошибку эксперимента:

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

Каждое слагаемое было рассмотрено отдельно. Точность взвешивания рассчитывали по следующей формуле:

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

Ошибка при взвешивании на аналитических весах до и после опыта представлена числителем второго и третьего слагаемого величины $0.0001_{мс}$. В процессе эксперимента чувствительность пружинных весов или их точность взвешивания (ΔG) была определена калибровкой весов вместе с тиглем с навеской, платиновой нитью и подвеской. Вместе с этим весы проверялись для поддержания постоянства модуля упругости пружин. В эксперименте использовались весы, имеющие следующие параметры:

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

$$D = 3.8 \cdot 10^2 \text{ м}.$$

Схема калибровки: $m + a$:

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

$$m + 3a$$

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

$$m + na$$

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

где: Δh – фиксированное с помощью катетометра КМ-8 (с ценой деления $0.10 \cdot 10^{-3}$ м) растяжение пружины, которая. κ - постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг), m - вес всей системы. Отсчёт вели по укрепленному на нижнем конце пружины указателю и его перемещению. По приведённой схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг чувствительность (ΔG) отградуированных весов была равна $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг. В процессе эксперимента учитывалось испарение металла по ошибке ΔL , которая имеет свою величину для каждого металла и оценивалась следующим образом: металл разогревали до необходимой температуры и выдерживали в атмосфере инертного газа, очищенного от влаги и кислорода, затем потерю веса (массы) металла определяли по разности веса металла до и после нагрева.

Поверхность реагирования вычислялась с использованием катетометра КМ-8, который имел границы измерения 0.0-0.5 м. Учитывая шероховатости поверхности, при точности измерений ± 0.000030 м погрешность составляла $\pm 1.9\%$. Другой член уравнения - $\Delta t/t$ по величине чрезвычайно мал:

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

и при расчетах его можно не учитывать.

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, на уровне поверхности расплава которой располагался горячий спай. Температура измерялась с точностью ± 2 градуса, а ошибка в измерениях была равна :

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

По уравнению (3.2) рассчитана относительная ошибка эксперимента, которая составила:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62. \quad (3.9)$$

Нами методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии исследован фазовый состав образующихся плёнок. Спектры сняты на двулучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$.

Перед исследованием оксидная плёнка тщательно растиралась в вибраторе. Взятая навеску массой $0.002 \cdot 10^{-3}$ кг перемешивалась с бромистым калием марки «ОСЧ». Для исследования готовилась таблетка диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м, которую прессовали при постоянной откачке воздуха под давлением $1500 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$ в специальной вакуумной пресс-форме. Таблетку помещали в спектрофотометр вместе с обечайкой. Сопоставляя полученные спектры со спектрами стандартных образцов, определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенофазовый метод анализа. Метод основан на получении дифракционной картины с помощью сплошного спектра или же падающего пучка и изменения ориентировки кристалла. В рамках настоящей диссертационной работы мы применили метод порошка. Порошки оксидов исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с применением

медного K_{α} - излучения. Образцы растирали в агатовой ступке до состояния порошка, насыпали равномерным тонким слоем на поверхность каретки аппарата и снимали дифрактограммы. Фазовый состав продуктов окисления определен при сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов и теоретически рассчитан.

Сплавы массой 20 г получали под избыточным давлением 0.5 МПа в атмосфере гелия в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.31/16ИЗ. С учётом угара металлов проводилась шихтовка сплавов. Полученные сплавы выборочно контролировались взвешиванием образцов до и после сплавления, а также химическим анализом. Затем проводилась выборка сплавов и исследовались сплавы, у которых до и после сплавления разница в массе не превышала 2% (отн.).

3.2. Окисление сплава АМг2, легированного скандием, в твёрдом состоянии [49]

В промышленных сплавах содержится от 0.45 до 13 мас.% магния и примерно 13-14 мас.% суммировано других элементов, таких как Ti, В, Ве, Li, Cr, Cu, Zr, Ni, Zn, Si, Fe и Mn. Сплавы системы алюминий-магний являются перспективными для получения композиций более сложного состава, так как имеют удовлетворительные механические свойства и высокую коррозионную стойкость [91].

Выбор легирующим элементом скандия определяется тем, что он наиболее стойкий против окисления при нагреве вплоть до температуры 1173 К, среди других редкоземельных металлов. Скандий при длительном хранении на воздухе при комнатной температуре практически не окисляется, вследствие образования на его поверхности защитной пленки толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ [92].

Была синтезирована серия сплавов с содержанием скандия 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% для изучения влияния скандия на кинетику окисления сплава АМг2 в твердом состоянии.

Значения кажущейся энергии активации рассчитывали по тангенсу угла наклона из уравнения зависимости $\lg K - 1/T$, скорость окисления - по проведенным к нескольким точкам кривых окисления касательным. В таблицах 3.1 и 3.2 и графически на рисунках 3.2 и 3.3.

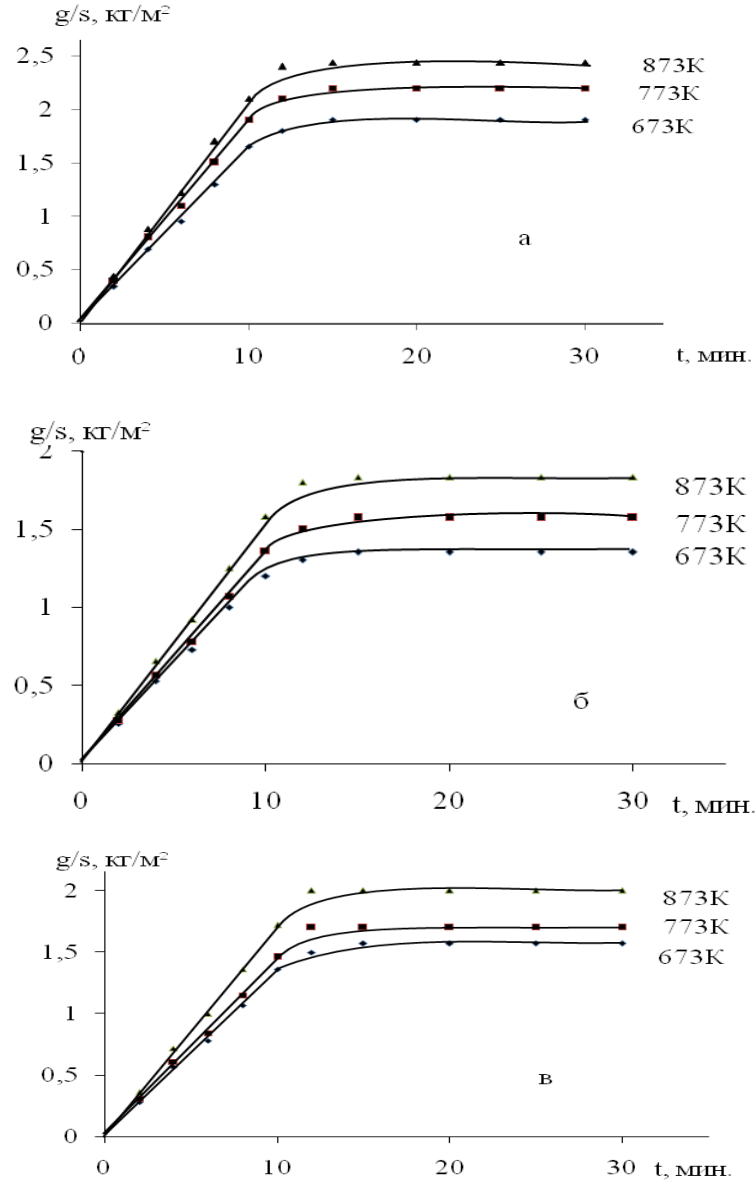


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления сплава AlMg2 (а), легированного скандием, мас. %: 0.01 (б); 0.03 (в).

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления легированного скандием сплава АМг2, в твердом состоянии

Содержание Sc в сплаве АМг2, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	2.910	39.30
	773	3.330	
	873	3.830	
0.01	673	3.050	33.40
	773	3.650	
	873	4.080	
0.03	673	3.000	36.60
	773	3.520	
	873	4.000	
0.10	673	2.950	38.60
	773	3.350	
	873	3.960	
0.20	673	2.860	40.50
	773	3.400	
	873	3.650	
0.50	673	2.720	51.30
	773	3.370	
	873	3.460	

Славы в твердом состоянии окисляли на воздухе. Увеличение массы образца измеряли при постоянной температуре во времени, по которому рассчитывали рост оксидной пленки. Кинетика окисления сплава АМг2 в твердом состоянии была исследована при температурах 673, 773 и 873 К (рисунок 3.2а). В зависимости от температуры истинная скорость окисления изменялась от $2.91 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 673 К до $3.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при

температуре 873 К. Кажущаяся энергия активации окисления была равна 39.30 кДж/моль (таблица 3.1).

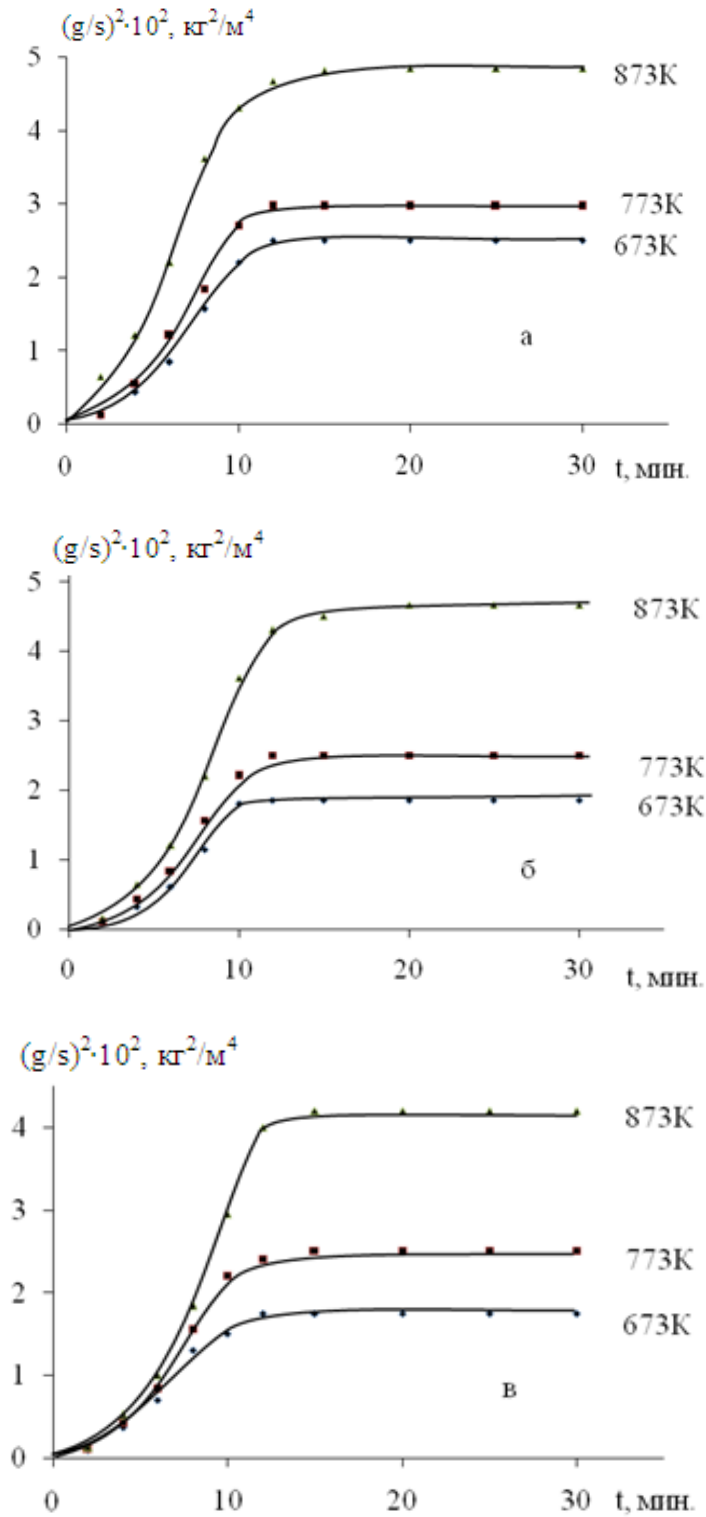


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного скандием, мас. %: 0.1 (а); 0.2 (б); 0.5 (в) [96].

На рисунке 3.2б в качестве примера представлены кинетические кривые окисления легированного скандием сплава АМг2 (скандия - 0.01 мас.%). На кривых отмечено резкое увеличение удельного веса образца в начале процесса, затем происходит его замедление. Выявлено, что процесс окисления завершается примерно к 15-20 минутам, поскольку после этого времени не отмечено изменение массы образца вплоть до 30 минут. По сравнению с исходным сплавом, у сплава, содержащего 0.01 мас.% скандия, отмечена повышенная окисляемость. При увеличении скорости окисления наблюдается снижение значения кажущейся энергии активации. Если величина энергии активации исходного сплава равна 39.30 кДж/моль, то значение этого параметра для легированного 0.01 мас.% скандия сплава составило 33.40 кДж/моль. Выявленная зависимость влияния скандия на окисляемость сплава АМг2 наблюдается для всех исследованных составов.

Следовательно, допустимо легирование сплава АМг2 в пределах 0.1-0.5 мас.% скандия.

Окисление сплава АМг2, легированного 0.1 мас.% скандия, изучали при 673, 773 и 873 К. Из приведенных на рисунке 3.3а кинетических кривых окисления видно, что максимальная величина $\Delta g/s$ равняется $4.84 \cdot 10^2$ кг/м², минимальная составляет $2.5 \cdot 10^2$ кг/м². Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости скорости окисления от обратной температуры, составляет 38.6 кДж/моль (таблица 3.1). Сплав АМг2, содержащий 0.2-0.5 мас.% скандия, имеет наименьшую скорость окисления по сравнению с исходным сплавом.

Следует заключить, исходя из данных таблицы 3.2 и нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - τ (рисунок 3.3), что окисление сплавов протекает по гиперболической зависимости. Кинетические кривые гиперболического характера (рисунок 3.3) свидетельствуют, что взаимодействие сплава с газовой фазой протекает в диффузионной области.

Таблица 3.2 - Результаты обработки кривых окисления сплава АМг2, легированного скандием, в твёрдом состоянии

Содержание скандия в сплаве АМг2, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент регрессии, R
0.1	673	$y=0,000x^4 - 0,002x^3 + 0,039x^2 + 0,012x$	0.971
	773	$y=0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,116x^2 - 0,182x$	0.992
	873	$y=0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,130x^2 - 0,008x$	0.991
0.2	673	$y=0,000x^4 - 0,001x^3 + 0,029x^2 + 0,007x$	0,964
	773	$y=-0,002x^3 + 0,039x^2 + 0,012x$	0,971
	873	$y = - 0,004x^3 + 0,079x^2 - 0,080x$	0,981
0.5	673	$y= - 0,001x^3 + 0,020x^2 + 0,055x$	0,966
	773	$y = - 0,002x^3 + 0,037x^2 + 0,018x$	0,973
	873	$y= - 0,004x^3 + 0,080x^2 - 0,131x$	0,982

Как следует из данных таблицы 3.1, при исследованных температурах и составах скандий в количествах 0,1-0,5 мас.% уменьшает скорость окисления сплава АМг2, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации окисления.

3.3. Влияние иттрия на кинетику окисления сплава АМг2, в твёрдом состоянии [93]

Изучению процесса окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии посвящены работы [92-94]. Имеются ограниченные сведения об окислении алюминиевого–магниевого сплавов и влиянии третьего компонента на них [93, 95].

Иттрий - химически активный металл, реагирует с щелочами и кислотами, сильно окисляется при нагревании на воздухе. Однако, может немного повысить сопротивляемость к окислению многих сталей и сплавов. Иттрий используется, как легирующая и модифицирующая добавка к сплавам на основе многих металлов. Повышает жаропрочность магниевых и алюминиевых сплавов [93, 95].

Для исследования влияния иттрия на кинетику окисления твердых сплавов АМг2 была синтезирована серия сплавов с содержанием иттрия 0.01, 0.03, 0.1, 0.2 и 0.5 мас.%. Окисление сплавов проводили в твердом состоянии в интервале температур 623-873 К.

Результаты исследования кинетики окисления сплава АМг2, легированного иттрием, в твердом состоянии приведены на рисунках 3.4 и 3.5 в координатах $(g/S)-t$ и $(g/s)^2-t$. По углу наклона прямых рассчитана скорость окисления (К). Кажущаяся энергия активации окисления (Е) вычислена из зависимости логарифма скорости реакции окисления от обратной температуры $(lgK-1/T)$.

С ростом температуры повышается скорость окисления образцов сплавов (таблица 3.3). Однако, дальнейшее окисление рассматриваемых сплавов протекает, по-видимому, по различным механизмам. Для сплавов с 0.2 и 0.5 мас.% иттрия наблюдается явная тенденция к снижению скорости окисления, которая после 15 мин становится близкой к нулю.

Приведённые на рисунке 3.4 кривые линии соответствуют уравнению $Y=Kt^n$, в котором в зависимости от состава окисляемого сплава величина n находится в пределах 2-5 (таблица 3.4). Из данных таблицы 3.4 и графического рисунка 3.5, исходя из нелинейной зависимости $(g/s)^2-t$ можно сделать вывод, что окисление сплавов протекает по гиперболической зависимости.

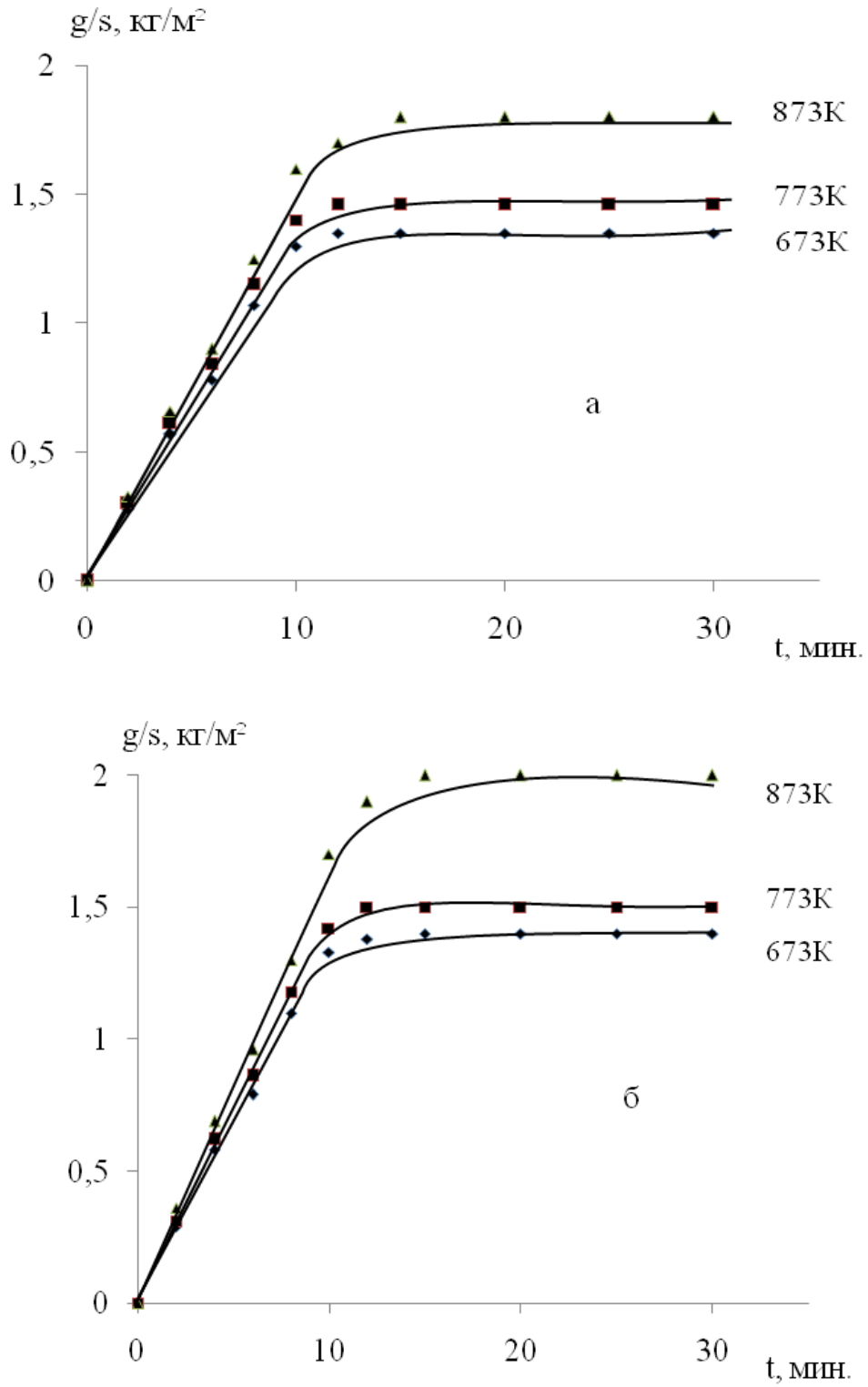


Рисунок 3.4 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного иттрием, мас. %: 0.03 (а); 0.1 (б).

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2, легированного иттрием, в твердом состоянии

Содержание Y в сплаве АМг2, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	2.91	39.30
	773	3.33	
	873	3.83	
0.03	673	2.50	62.80
	773	2.75	
	873	3.06	
0.10	673	2.62	92.10
	773	2.81	
	873	3.12	
0.20	673	2.66	80.60
	773	3.00	
	873	3.33	
0.50	673	2.92	71.20
	773	3.32	
	873	3.66	

Таблица 3.4 - Результаты обработки кривых окисления сплава АМг2, легированного иттрием, в твёрдом состоянии

Содержание иттрия в сплаве АМг2, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент регрессии, R
0.0	673	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.045x^2 - 0.030x + 0.265$	0.997
	773	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.054x^2 - 0.048x + 0.333$	0.997
	873	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.006x^3 + 0.069x^2 - 0.089x + 0.408$	0.996
0.03	673	$y = -1E-06x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.017x^2 + 0.096x + 0.010$	0.996
	773	$y = -1E-06x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.019x^2 + 0.101x + 0.011$	0.996
	873	$y = -1E-06x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.021x^2 + 0.100x + 0.020$	0.996
0.1	673	$y = -1E-06x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.017x^2 + 0.099x + 0.011$	0.996
	773	$y = -1E-06x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.019x^2 + 0.105x + 0.012$	0.997
	873	$y = -8E-07x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.022x^2 + 0.099x + 0.029$	0.995
0.2	673	$y = -5E-07x^5 + E-05x^4 - 0.002x^3 + 0.044x^2 - 0.069x + 0.046$	0,999
	773	$y = -1E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.071x^2 - 0.167x + 0.201$	0,997
	873	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.102x^2 - 0.286x + 0.428$	0,999
0.5	673	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.139x^2 - 0.529x + 0.707$	0,996
	773	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.011x^3 + 0.173x^2 - 0.707x + 0.984$	0,994
	873	$y = -8E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.022x^3 + 0.298x^2 - 1.178x + 1.611$	0,996

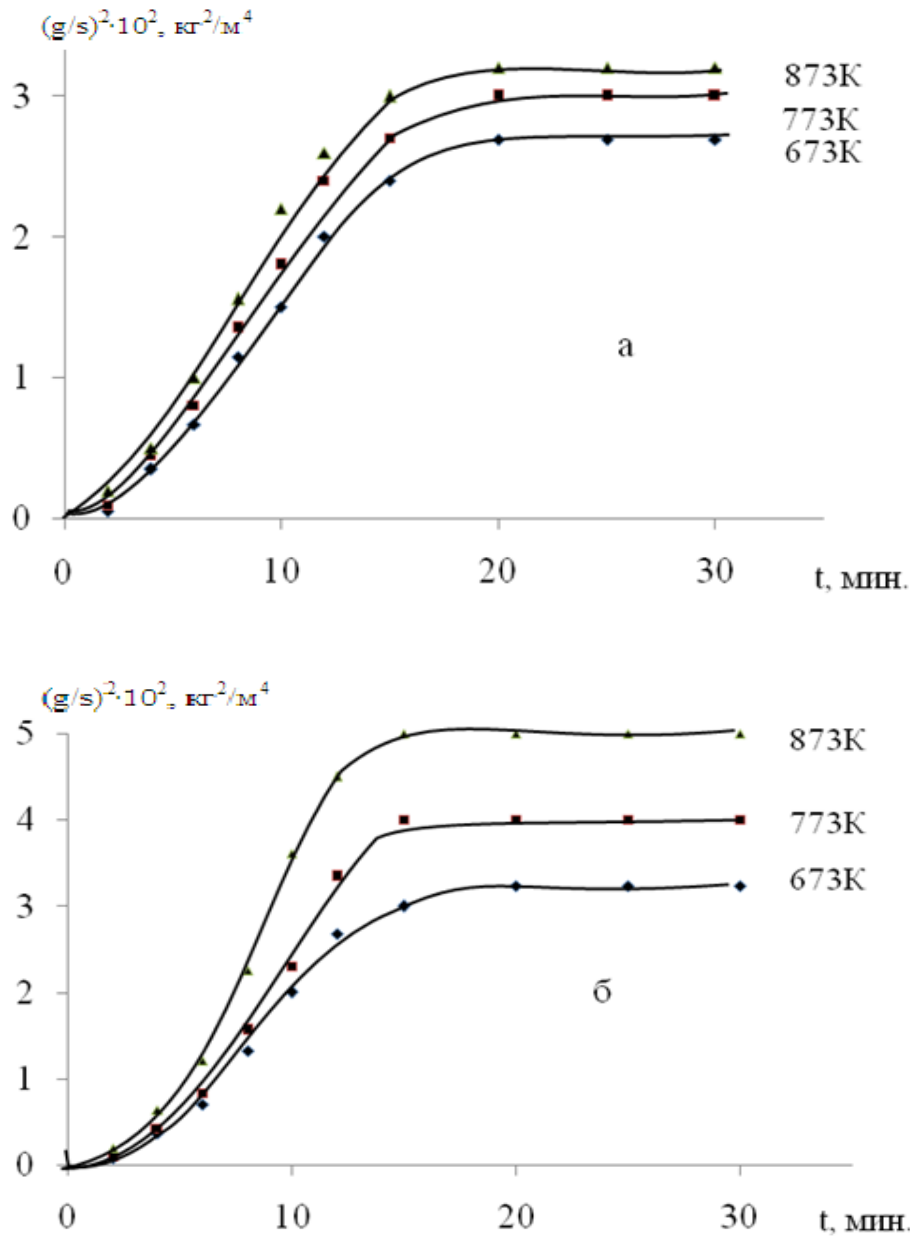


Рисунок 3.5 - Кинетические кривые окисления сплава Al+2%Mg, легированного иттрием, мас.%.: 0.2 (а); 0.5 (б).

На рисунке 3.6 представлены соответствующие температуре 873 К изохроны окисления. По мере повышения содержания иттрия до 0.1 мас.% наблюдается тенденция к снижению скорости окисления, что сопровождается ростом кажущейся энергии активации.

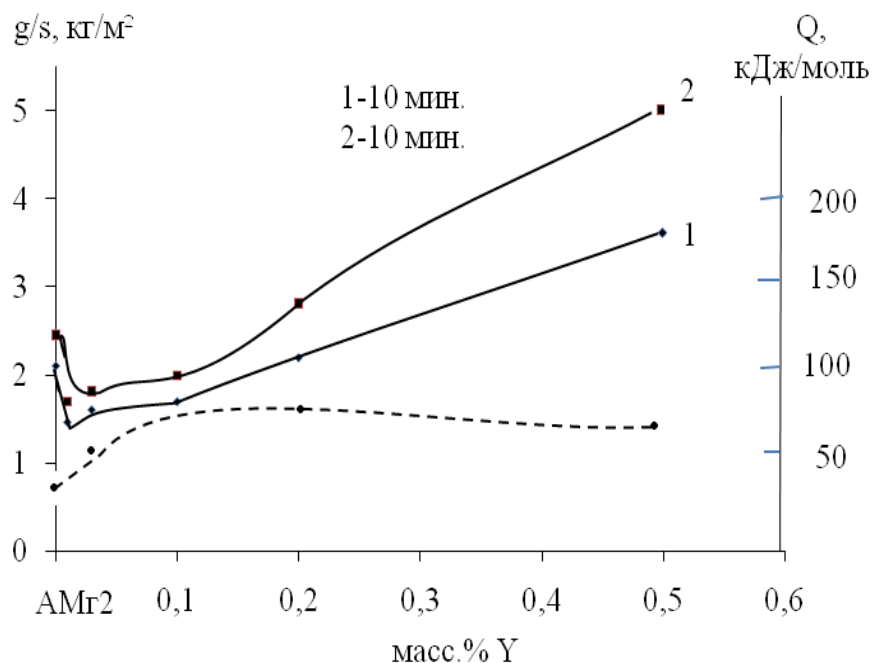


Рисунок 3.6 - Изохронны окисления сплава АМг2, легированного иттрием, при 873 К.

3.4. Кинетика окисления сплава АМг2, легированного церием, в твердом состоянии [96]

К алюминиево-магниевым сплавам наблюдается повышенный интерес производителей и исследователей, в связи с широким использованием их в различных отраслях промышленности. Разработка таких сплавов из-за их окисления крайне затруднена. Авторами работ [46, 47] изучен процесс окисления двойных алюминиево-магниевых сплавов. В литературе представлены ограниченные данные о влиянии третьего компонента на окисляемость алюминиево-магниевых сплавов.

Для изучения влияния на окисление сплава АМг2 церия была синтезирована серия сплавов с содержанием церия от 0.01 до 0.5% (по массе). При окислении сплавов применяли термогравиметрический метод на установке, схема которой подробно описана в разделе 3.1.

Изучение кинетики окисления легированного церием сплава АМг2 (0.01 мас.% церия) при температурах 673, 773 и 873 К выявило, что кинетическим

кривым процесса в течение 5-10 минут характерна линейная зависимость от времени (рисунок 3.7а) и значительная скорость окисления. Затем, кривые плавно сменяются параболами по мере повышения защитных способностей оксидной плёнки. Оксидная плёнка, сформированная на образцах сплава в начальных стадиях процесса, по-видимому, не имеет достаточно сильных защитных свойств из-за слабых диффузионных затруднений, создаваемых большим количеством кислородных вакансий. Процесс окисления легированного церием сплава АМг2 (0.01 мас.% церия) заканчивается в течение 15-25 минут. В таблице 3.5 обобщены энергетические и кинетические параметры процесса окисления данного сплава.

Кинетические кривые окисления легированного церием сплав АМг2 (0.03 мас.% церия) представлены на рисунке 3.7б. Отмечается равномерный монотонный рост толщины оксидной плёнки, и процесс окисления полностью предотвращается при 20 минутах. Как видно из рисунка 3.7б, с ростом температуры скорость окисления усиливается.

На рисунке 3.7в представлены результаты окисления сплава, содержащего 0.1 мас.% церия, изученного при 673, 773 и 873 К. Минимальная величина $\Delta g/S$ при окислении составила 1.58 кг/м^2 , максимальная - 2.2 кг/м^2 .

Представленные на рисунке 3.8 кривые соответствуют уравнению $Y=Kt^n$, в котором в зависимости от состава окисляемого сплава величина n находится в пределах 2-5 (таблица 3.6). Из данных таблицы 3.6 и нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - τ (рисунок 3.8) можно сделать вывод, что окисление сплавов носит гиперболический характер.

Вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$ кажущаяся энергия активации окисления составляет 23.9 кДж/моль (рисунок 3.9).

При легировании сплава АМг2 0.2 мас.% церия отмечается некоторое уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления и увеличение истинной скорости окисления по сравнению с исходным сплавом. Если значение истинной скорости окисления сплава АМг2, содержащего 0.01 мас.%

церия, с энергией активации, равной 31.90 кДж/моль, в интервале температур 673-873 К изменяется от $3.32 \cdot 10^{-4}$ до $4.16 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, то скорость окисления сплава, содержащего 0.5 мас.% церия, в этом же интервале температур равна $4.16 \cdot 10^{-4}$ - $5.00 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, величина кажущейся энергией активации при этом равна 16.40 кДж/моль (таблица 3.6).

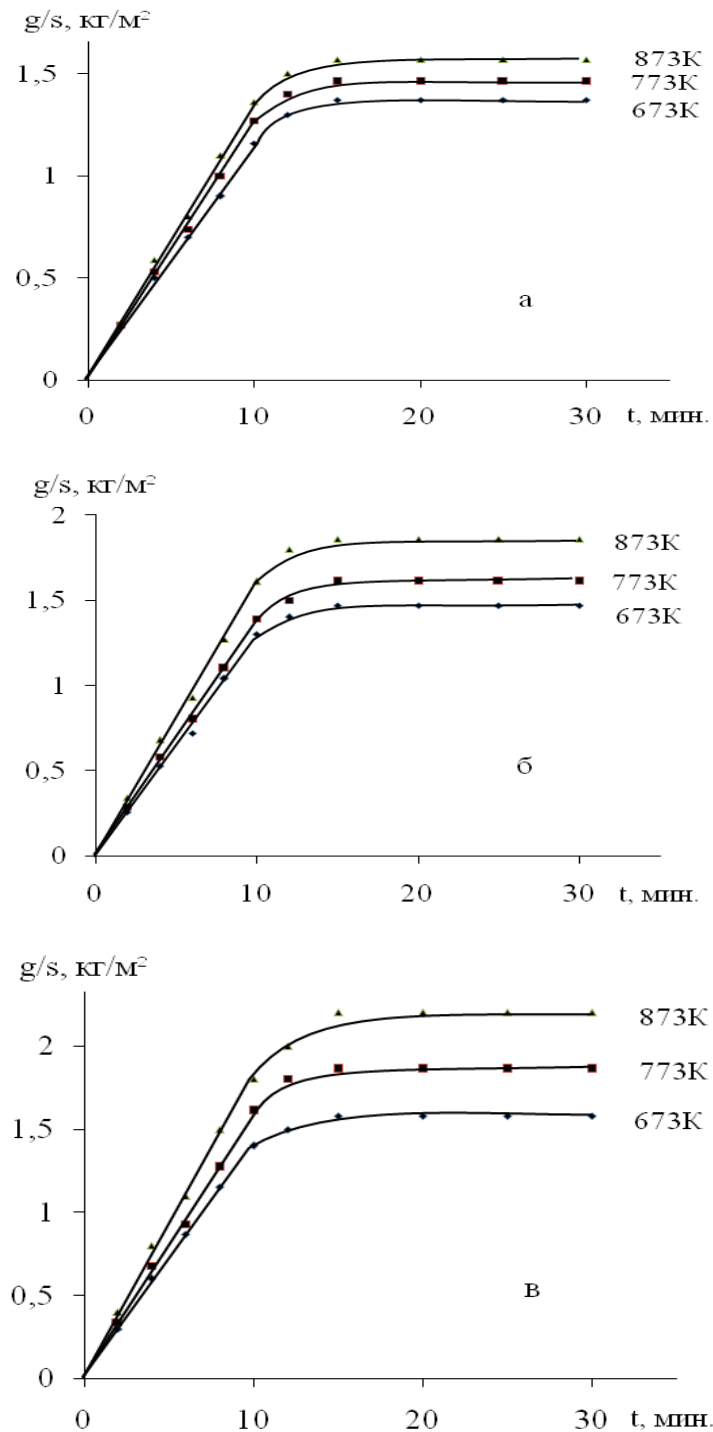


Рисунок 3.7 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного церием, мас. %: 0.01 (а); 0.03 (б); 0.1 (в).

Таблица 3.5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2, легированного церием

Содержание Се в сплаве АМг2, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	2.91	39.30
	773	3.33	
	873	3.83	
0.01	673	3.32	31.90
	773	3.83	
	873	4.16	
0.03	673	3.44	27.40
	773	3.72	
	873	4.44	
0.10	673	3.75	23.90
	773	3,75	
	873	4.50	
0.20	673	3,81	21.30
	773	3,83	
	873	4.66	
0.50	673	4.16	16.40
	773	4.44	
	873	5.00	

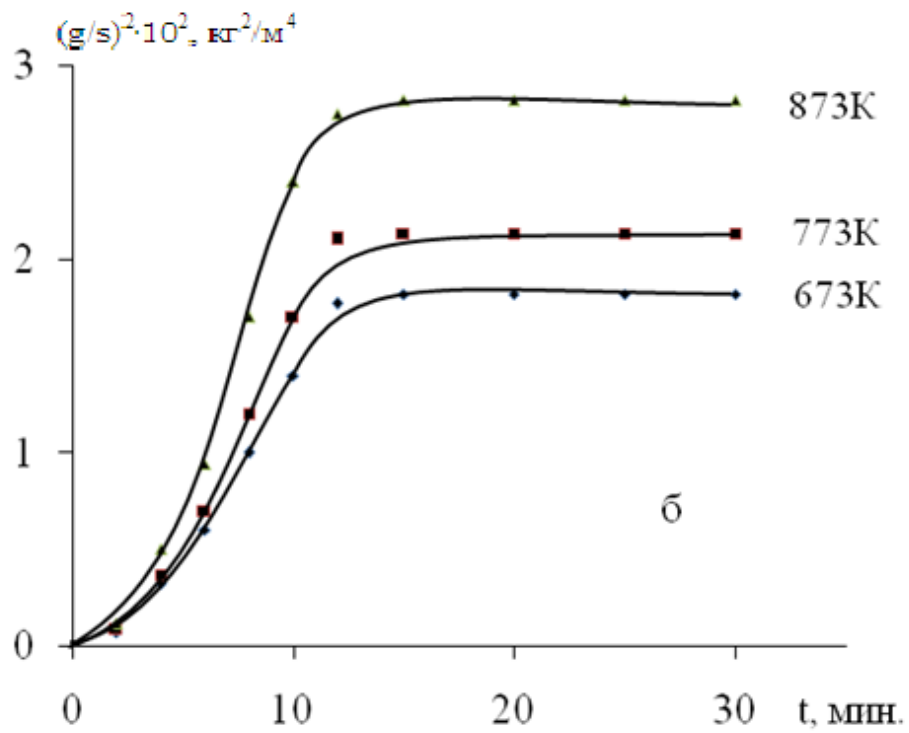
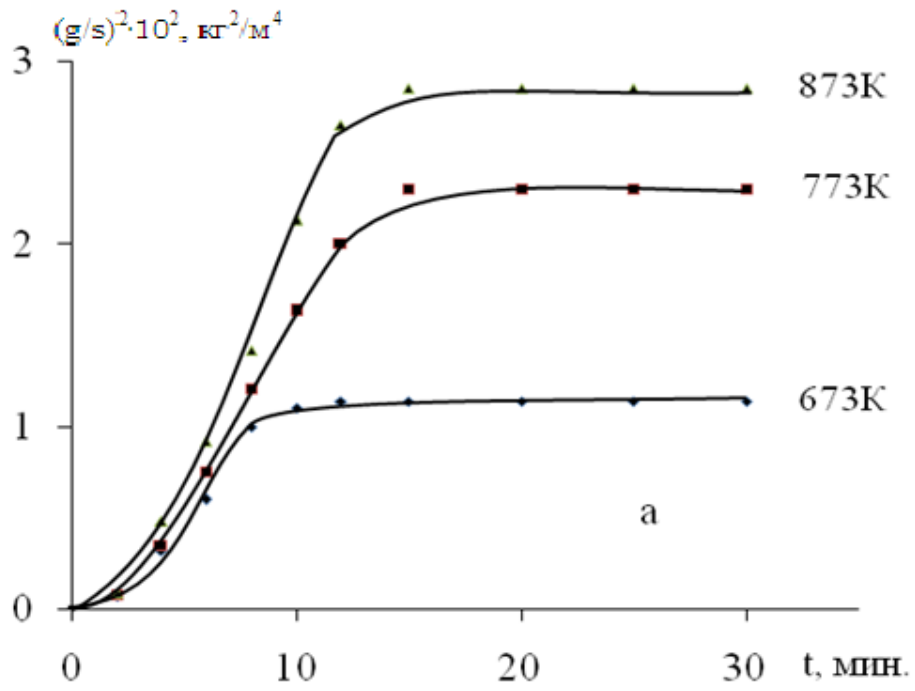


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного церием, мас. %: 0.2 (а); 0.5 (б).

Таблица 3.6 - Результаты обработки кривых окисления сплава АМг2, легированного церием, в твёрдом состоянии

Содержание церия в сплаве АМг2, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
0.2	673	$y = 0,5x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,044x^2 - 0,032x$	0,986
	773	$y = 0,000x^4 - 0,002x^3 + 0,033x^2 - 0,004x$	0,994
	873	$y = 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,079x^2 - 0,123x$	0,994
0.5	673	$y = 0,000x^4 - 0,001x^3 + 0,028x^2 - 0,001x$	0,985
	773	$y = 0,000x^4 - 0,002x^3 + 0,033x^2 - 0,000x$	0,981
	873	$y = 0,000x^4 - 0,002x^3 + 0,043x^2 + 0,014x$	0,977

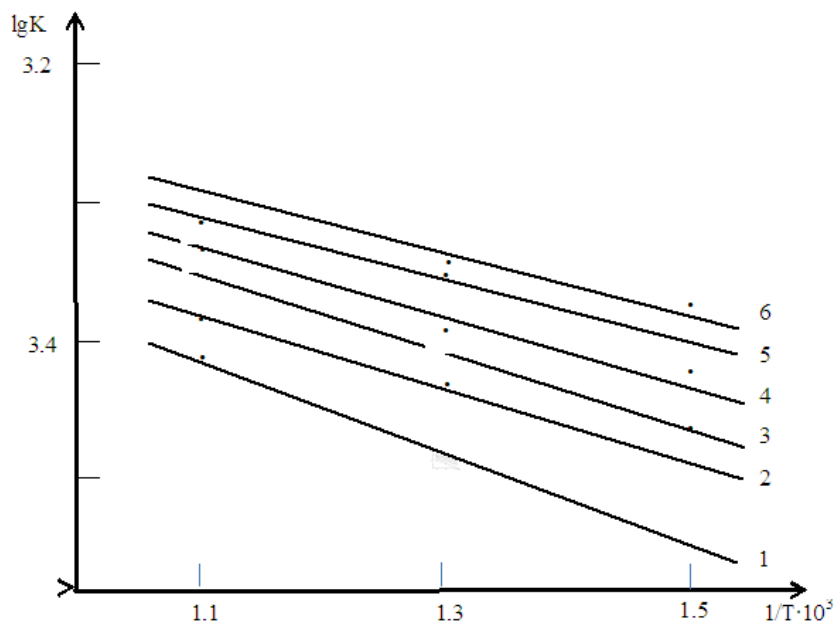


Рисунок 3.9 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АМг2 (1), легированных церием, мас. %: 0.01 (2); 0.03 (3); 0.1 (4); 0.2 (5); 0.5 (6) сплавов.

Из приведенной на рисунке 3.9 зависимости $\lg K$ - $1/T$ для легированного церием сплава АМг2 видно, что сплав, содержащий 0.5 мас. % церия, имеет наименьшее значение кажущейся энергии активации, составляющее 16.40

кДж/моль и, соответственно, максимальную истинную скорость окисления, составляющую при 773 К $4.44 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. У остальных сплавов отмечаются более низкие величины истинной скорости окисления в сравнении с данным сплавом, однако по значениям данный показатель выше, чем для исходного сплава. Зависимость $\lg K - 1/T \cdot 10^3$ имеет прямолинейный характер.

3.5. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг2, в твёрдом состоянии [97]

Окисление твердого сплава АМг2 с празеодимом проводили в атмосфере воздуха при температурах 873, 773 и 673 К. Содержание в сплаве легирующего компонента - празеодима варьировалось в пределах 0.01-0.5 мас.%. Результаты опытов приведены в таблицах 3.7-3.8 и графически на рисунках 3.10-3.11. В начале процесса всем кинетическим кривым окисления характерно интенсивное взаимодействие твёрдого сплава с кислородом воздуха.

Кинетическим кривым окисления сплавов, содержащих 0.1 и 0.5 мас.% празеодима, свойственен более вытянутый характер, чем содержащим 0.01 и 0.05 мас.% празеодима сплавам. У легированного максимальным количеством празеодима сплава АМг2 (0.5 мас.% празеодима) наблюдается минимальное приращение удельного веса, чем у всех остальных и, соответственно, у этого сплава отмечена наименьшая окисляемость. Взаимодействие сплавов и окислительных компонентов приблизительно к 15-20 минутам заканчивается.

Кинетические кривые процесса окисления легированного празеодимом сплава имеют гиперболический характер. Энергетические и кинетические величины процесса окисления легированного празеодимом сплава АМг2, в твёрдом состоянии представлены в таблице 3.7. Как видно из таблицы 3.7, у всех сплавов с увеличением температуры отмечается повышение скорости окисления, независимо от состава сплава.

С увеличением содержания легирующего элемента снижается скорость окисления, о чём свидетельствует рост кажущейся энергии активации процесса.

Данные таблицы 3.8 и рисунка 3.11 свидетельствуют о гиперболическом характере протекания процесса окисления сплавов.

Таблица 3.7 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АМг2, легированного празеодимом, в твердом состоянии

Содержание Pr в сплаве АМг2, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	2.91	39.30
	773	3.33	
	873	3.83	
0.01	673	2.85	40.30
	773	3.25	
	873	3.78	
0.03	673	2.76	46.30
	773	3.12	
	873	3.61	
0.10	673	2.55	58.50
	773	3.03	
	873	3.46	
0.20	673	2.46	60.30
	773	2.88	
	873	3.35	
0.50	673	2.32	71.50
	773	2.67	
	873	3.24	

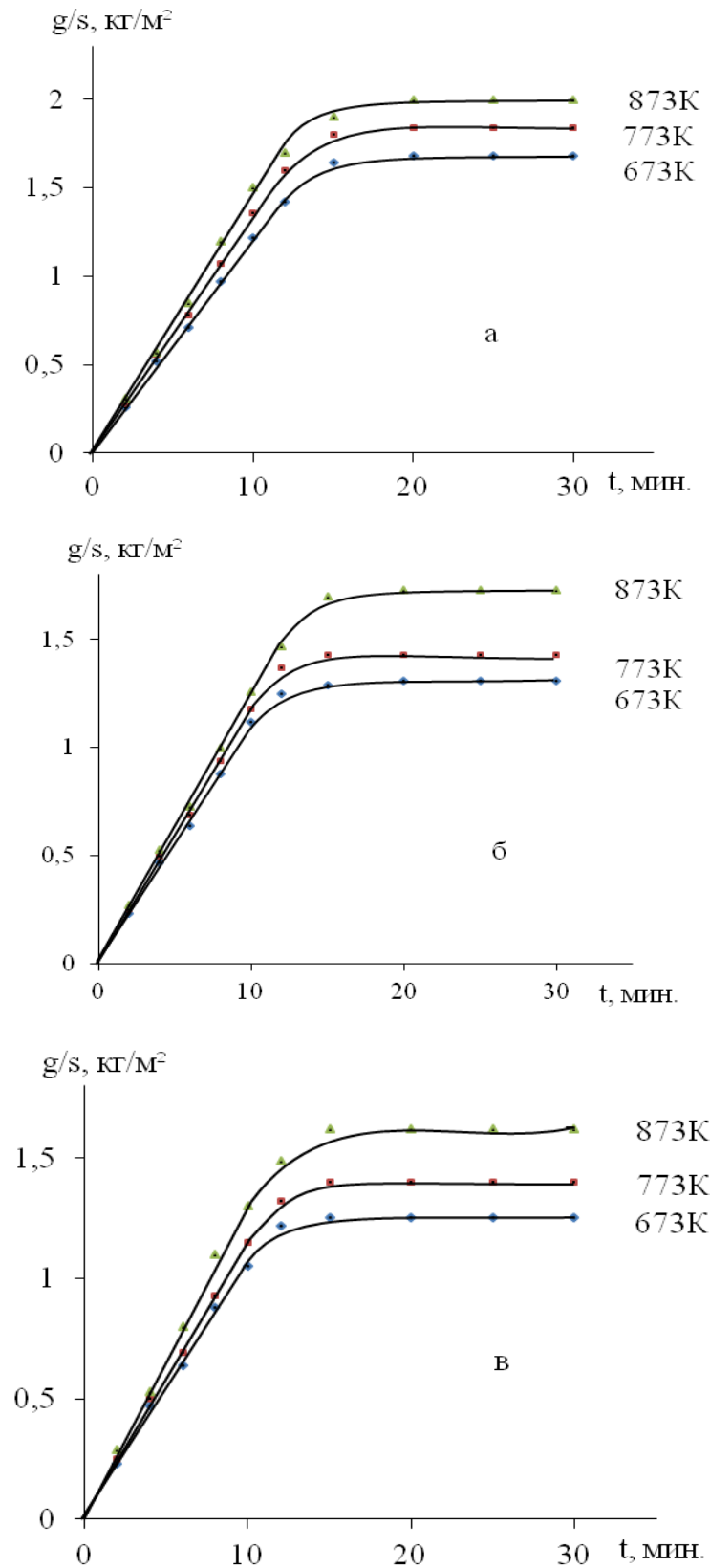


Рисунок 3.10 - Кинетические кривые окисления сплава АМг₂, легированного празеодимом, мас. %: 0.01 (а); 0.03 (б); 0.1 (в).

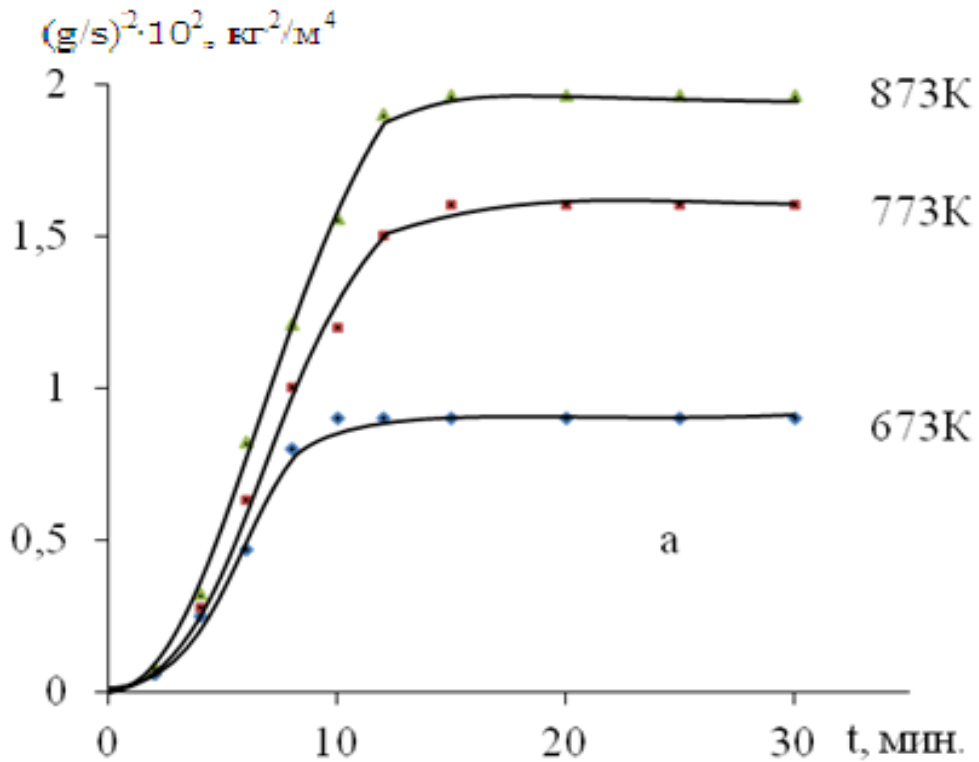
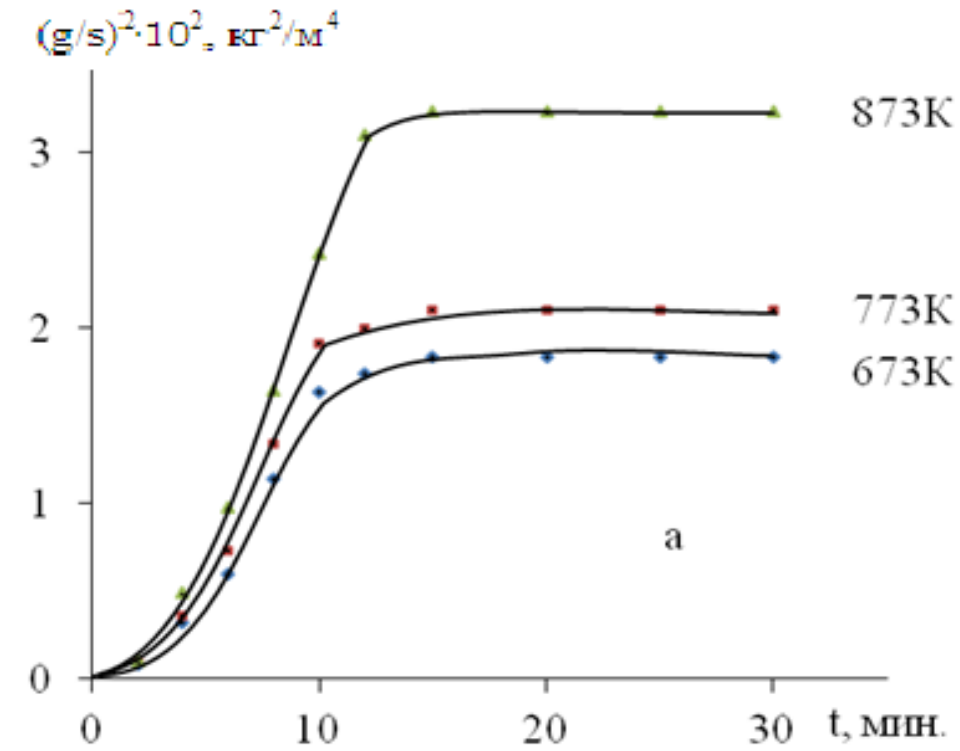


Рисунок 3.11 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2, легированного празеодимом, мас. %: 0.2 (а); 0.5 (б).

Таблица 3.8 - Результаты обработки кривых окисления АМг2, легированного празеодимом, в твёрдом состоянии

Содержание празеодима в сплаве АМг2, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R ²
0.0	673	$y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0041x^2 + 0,1648x$	0.992
	773	$y = 1E-05x^4 - 0,0007x^3 + 0,0048x^2 + 0,1905x$	0.992
	873	$y = 2E-05x^4 - 0,0009x^3 + 0,0064x^2 + 0,2083x$	0.990
0.2	673	$y = 3E-05x^4 - 0,0018x^3 + 0,0277x^2 + 0,0123x$	0.971
	773	$y = 3E-05x^4 - 0,002x^3 + 0,031x^2 + 0,0217x$	0.969
	873	$y = 5E-05x^4 - 0,0033x^3 + 0,0545x^2 - 0,0393x$	0.981
0.5	673	$y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,006x^2 + 0,0661x$	0.936
	773	$y = 2E-05x^4 - 0,0013x^3 + 0,0202x^2 + 0,0266x$	0.987
	873	$y = 3E-05x^4 - 0,0017x^3 + 0,0262x^2 + 0,0304x$	0.983

Сплав, легированный 0.5 мас.% празеодима имеет минимальную окисляемость. Наблюдается, что при температуре 873 К величина скорости окисления легированного 0.01 мас.% празеодимом сплава равна $3.78 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек., однако, при этой же температуре скорость окисления легированного 0.5 мас.% празеодимом сплава составляет $2.24 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек (таблица 3.7).

3.6. Кинетика окисления сплава АМг2, легированного неодимом, в твёрдом состоянии

Неодим в металлическом состоянии способен окисляться уже при комнатной температуре, с повышением температуры до 473 К его скорость окисления медленно увеличивается. При температуре выше 523 К скорость окисления неодима увеличивается резко. Неодим, окисляясь на воздухе, как

при нагревании до 673 К, так и при комнатной температуре, образует С-форму Nd_2O_3 .

Окисление сплава АМг2 с участием неодима нами проведено для сплавов, содержащих 0.01; 0.03; 0.1; 0.2; и 0.5 мас.% неодима. Опыты проводились при температурах 873, 773 и 673 К в атмосфере воздуха. Результаты исследования приведены в таблице 3.9 и графически представлены на рисунке 3.12.

На рисунке 3.12 в качестве примера представлены кинетические кривые окисления легированного 0.01-0.5 мас.% неодимом сплава АМг2, в твердом состоянии, при температуре 873 К. Сплав, содержащий 0.01 мас.% неодима, имеет более высокие значения удельного привеса за единицу времени.

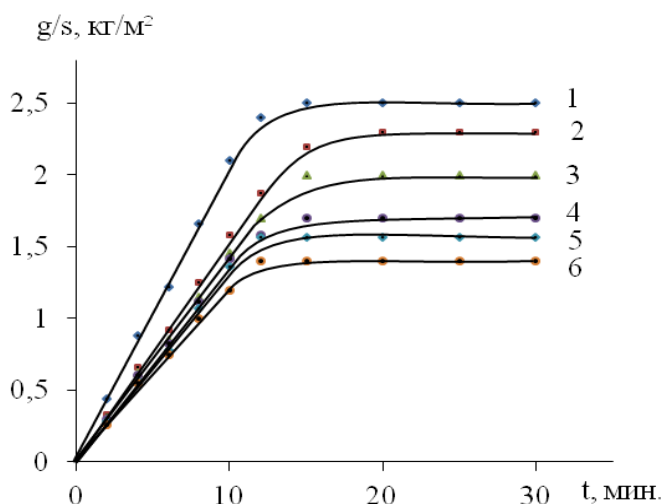


Рисунок 3.12 - Кинетические кривые окисления сплава АМг2 (1), содержащего неодим, мас. %: 0.01 (2); 0.03 (3); 0.1 (4); 0.2 (5); 0.5 (6) при 873 К.

Легированный неодимом сплав АМг2 (0.1 мас.% Nd) вследствие отсутствия оксидной пленки окисляется интенсивно в начальной стадии процесса. Взаимодействие наблюдается по всей поверхности реагирования. Затем процесс замедляется вследствие уменьшения площади реагирования из-за образования пленки. Реакция может полностью останавливаться в зависимости от свойств пленки или, в случае меньшего объема пленки, её пористости, растрескивания и других дефектов оксидной пленки протекать далее. Однако в этом случае реакция не будет обладать начальной скоростью.

По-видимому, в данном случае образуется достаточно плотная пленка, которая закрывает доступ кислорода к поверхности сплава. Об этом свидетельствуют приведенные в таблице 3.9 вычисленные значения скорости окисления.

Из таблицы. 3.9 видно, что величина скорости окисления легированного неодимом сплава АМг2 (0.01 мас.% Nd) при температуре 873 К составляет $3.76 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек, а величина для легированного неодимом сплава АМг2 (0.5 мас.% Nd) при этой же температуре уменьшается до $3.16 \cdot 10^{-4}$ кг/см²·сек.

Таблица 3.9 - Энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплава АМг2, модифицированного неодимом

Содержание Nd в сплаве АМг2, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	2.91	39.30
	773	3.33	
	873	3.83	
0.01	673	2.84	41.40
	773	3.21	
	873	3.76	
0.03	673	2.64	47.30
	773	3.12	
	873	3.54	
0.10	673	2.45	53.60
	773	3,00	
	873	3.47	
0.20	673	2.31	62.50
	773	2.88	
	873	3.29	
0.5	673	2.17	76.1
	773	2.74	
	873	3.16	

Кажущаяся энергия активации окисления для исследованных составов сплавов находится в пределах от 41.4 до 76.1 кДж/моль, соответственно. Таким образом, выявлено, что добавки неодима в исследованные составы сплава снижают окисляемость алюминиево-магниевого сплава АМг2.

3.7. Заключение по 3 главе

Как отмечалось выше, продукты окисления твердых сплавов исследовались методом инфракрасной спектроскопии. На рисунке 3.13 в качестве примера представлены ИК-спектры продуктов окисления сплава АМг2, легированного иттрием. Как показало исследование продуктов окисления данных систем, при окислении сплавов возможно образование, как простых, так и сложных оксидов.

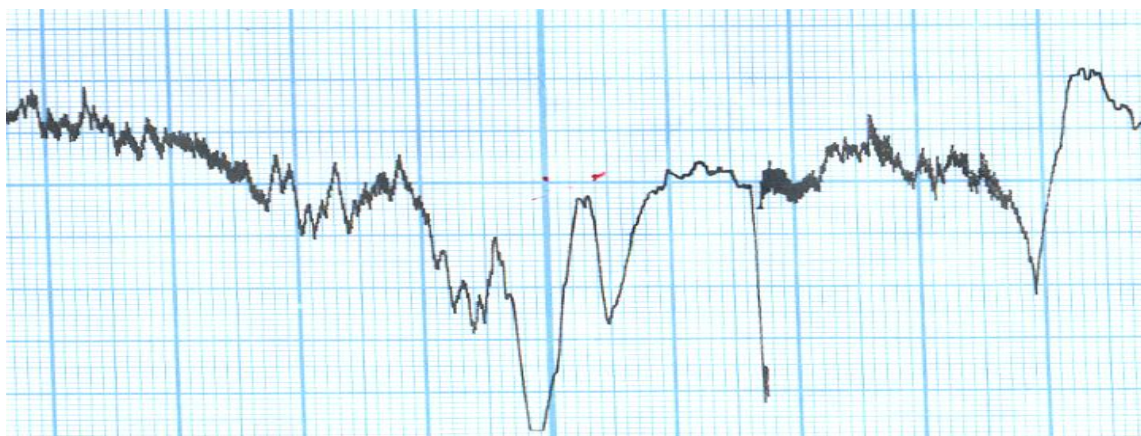


Рисунок 3.13 - ИК-спектры продуктов окисления сплава АМг2 с иттрием.

В ИК-спектрах продуктов окисления сплава АМг2 с иттрием частоты поглощения при 790, 685, 680, 640, 598, 470 и 455 см^{-1} можно отнести к связям Al-O. Полосы поглощения с такими величинами чаще всего отмечаются в оксидах сплавов алюминия, которые содержат минимальное количество (0.01-0.05 мас.%) редкоземельных металлов. Частоты 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495 см^{-1} , по-видимому, необходимо отнести к связям в оксидах сложного состава при участии редкоземельных металлов (PrAlO_3 , NdAlO_3).

Данным механизмом образования оксидов характеризуются и другие сплавы, имеющие в составе редкоземельные металлы.

От активности металла зависит степень участия в формировании оксидной пленки второго компонента. К подобным металлам можно отнести такие компоненты, как магний и алюминий, при малых их концентрациях они образуют в сплаве плёнки, гетерогенные по структуре. В образовании оксидной пленки эти металлы играют основную роль после определённого предела их концентрации.

Образование простых оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с стандартной свободной энергией образования оксидов, стандартной теплотой образования, активностью компонентов сплава, температурой и т.д. Стандартная свободная энергия образования и стандартная теплота образования оксида алюминия в 3 раза, а редкоземельных металлов примерно в 3.5 раза больше, чем у оксида магния. С этой позиции можно предположить, что доминирующей фазой в продуктах окисления будет оксид алюминия [101].

В таблице 3.10 обобщена зависимость кажущейся энергии активации сплава АМг₂, легированного РЗМ, от их порядкового номера.

Таблица 3.10 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АМг₂, легированного РЗМ, от их порядкового номера

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

Из таблицы 3.10 видно, что при переходе от скандия к иттрию кажущаяся энергия активации процесса окисления сплава АМг2 увеличивается и далее при переходе к сплавам с церием, празеодимом и неодимом увеличивается далее. Среди перечисленных легирующих компонентов наиболее устойчивыми к окислению, судя по величине энергии активации, следует считать сплавы, содержащие 0,1-0,5 мас.% иттрия, празеодима и неодима, энергия активации которых почти в 2 раза превышает таковую для исходного сплава АМг2.

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

Таким образом, установлены основные кинетические параметры и механизм процесса окисления сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, в твёрдом состоянии. Показано, что наряду со скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом, только церий увеличивает окисляемость исходного сплава АМг2, а остальные металлы уменьшают скорость его окисления. Экспериментально показано, что окисление сплавов протекает по гиперболическому закону. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА АМg₂, ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Для исследования коррозии металлов давно и плодотворно применяются электрохимические методы, особенно потенциодинамические. Используя эти методы, получена информация большой ценности, являющаяся существенным достижением науки об коррозионостойких материалах. Используя потенциодинамические методы исследования, появилась возможность оценки в пассивном состоянии и при пассивации роли электродного потенциала в поведении металлов или сплавов. Как известно, взаимозависимость скорости растворения и потенциала считается для металлов важнейшей коррозионной характеристикой, которая может быть применена, как для выбора способа защиты металлов в заданных условиях, так и для прогнозирования их коррозионной стойкости [98, 103].

Для исследования электрохимических свойств тройных сплавов применялись потенциостатические методы исследования. Сплавы для электро- и коррозионно-химических исследований были получены с использованием алюминиевых лигатур в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ. Из полученных сплавов отливались стержни длиной 140 мм и диаметром 8 мм. Нерабочая часть образцов была изолирована смолой (смесь из 50% парафина и 50% канифоли). Торец электрода считали рабочей поверхностью. Предварительно перед погружением в рабочий раствор образца зачищали наждачной бумагой его торцевую часть, обезжировали, полировали, тщательно промывали спиртом, затем помещали в раствор 0,03 и 3,0% NaCl. С помощью термостата МЛШ-8 в ячейке поддерживалась постоянная температура раствора - 20°C.

При проведении электрохимических исследований образцы сплавов

поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от установившегося при погружении потенциала до быстрого повышения электрического тока в результате питтингообразования. Далее поляризовали образцы в обратном направлении до потенциала 1.800 мВ, для подщелачивания приэлектродного слоя поверхности сплава. Следующим этапом была поляризация образцов вновь в положительном направлении. В качестве примера на рисунке 4.1 приведена полная поляризационная диаграмма сплава Al+0.2% Mg + 0.05% Y, которая демонстрирует последовательность кривых. Когда на пассивирующем, находящемся в активном состоянии сплаве отмечалась коррозия, то её скорость можно замедлить, смещая потенциал, как в сторону положительных (анодная защита), так и отрицательных значений.

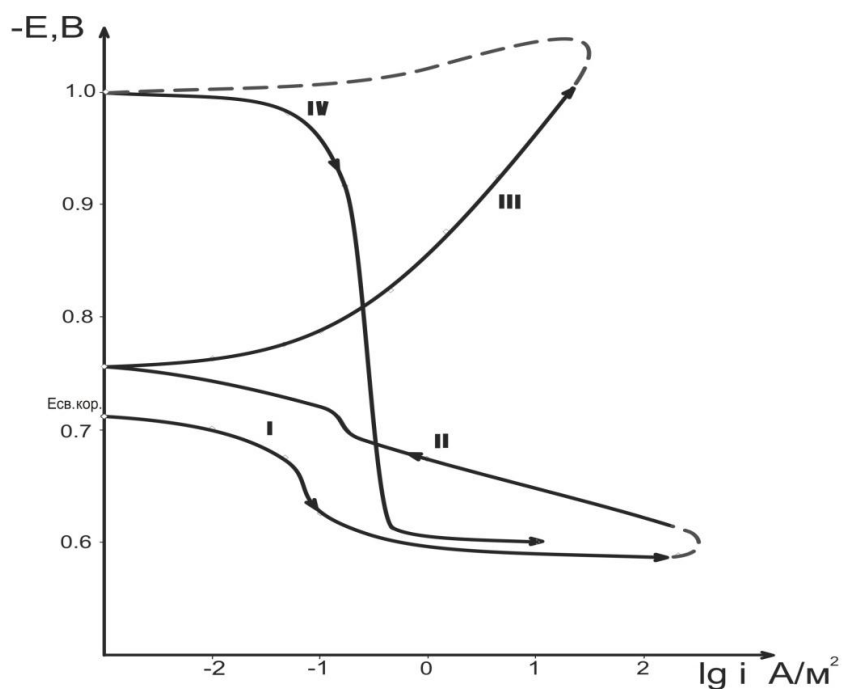


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная кривая сплава Al+0.2% Mg + 0.05% Y в среде 3% электролита NaCl.

Изучение коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-магниевого сплава марки АМг2, легированного скандием, иттрием, церием, празеодимом и неодимом, было проведено в среде электролита NaCl с концентрациями 3,0 и 0.03% по методике, описанной в работах [99-101]. Скорость развёртки потенциала на потенциостате ПИ-50.1.1 составляла 2 мВ/с.

Расчёт тока коррозии проводили с учётом таффеловской наклонной $V_k=0.12$ В по катодной кривой, так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода [52]. В свою очередь, скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вычисляется по формуле:

$$K = i_{\text{корр}} \cdot K,$$

где: $K = 0.335$ г/А·ч для алюминия [102].

Характер коррозии определялся визуально.

4.2. Анодное поведение сплава АМг2, легированного скандием, иттрием, церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl

Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплава АМг2, легированного скандием, иттрием, церием, празеодимом и неодимом, проводилось на потенциостате ПИ-50.1 в присутствии электролита NaCl с концентрациями 3.0 и 0.03%.

Нами исследованы коррозионные и электрохимические свойства легированного редкоземельными металлами сплава АМг2 (РЗМ – 0.5; 0.2 и 0.1 мас.%). Результаты изучения коррозионных и электрохимических свойств сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, приведены на рисунках 4.2-4.7 и в таблицах 4.1-4.9, соответственно в присутствии электролита 3.0 и 0.03% NaCl. Все представленные в таблицах характеристики даны относительно хлорсеребряного электрода, скорость развёртки потенциала составляла 2 мВ/с.

Графически на рисунке 4.2 приведена зависимость потенциала свободной коррозии от времени сплава АМг2, легированного различным количеством скандия (а), иттрия (б) и церия (в), в среде 3% раствора NaCl, которые показывают, что при погружении сплава в раствор NaCl происходит незначительное смещение потенциала в положительную область.

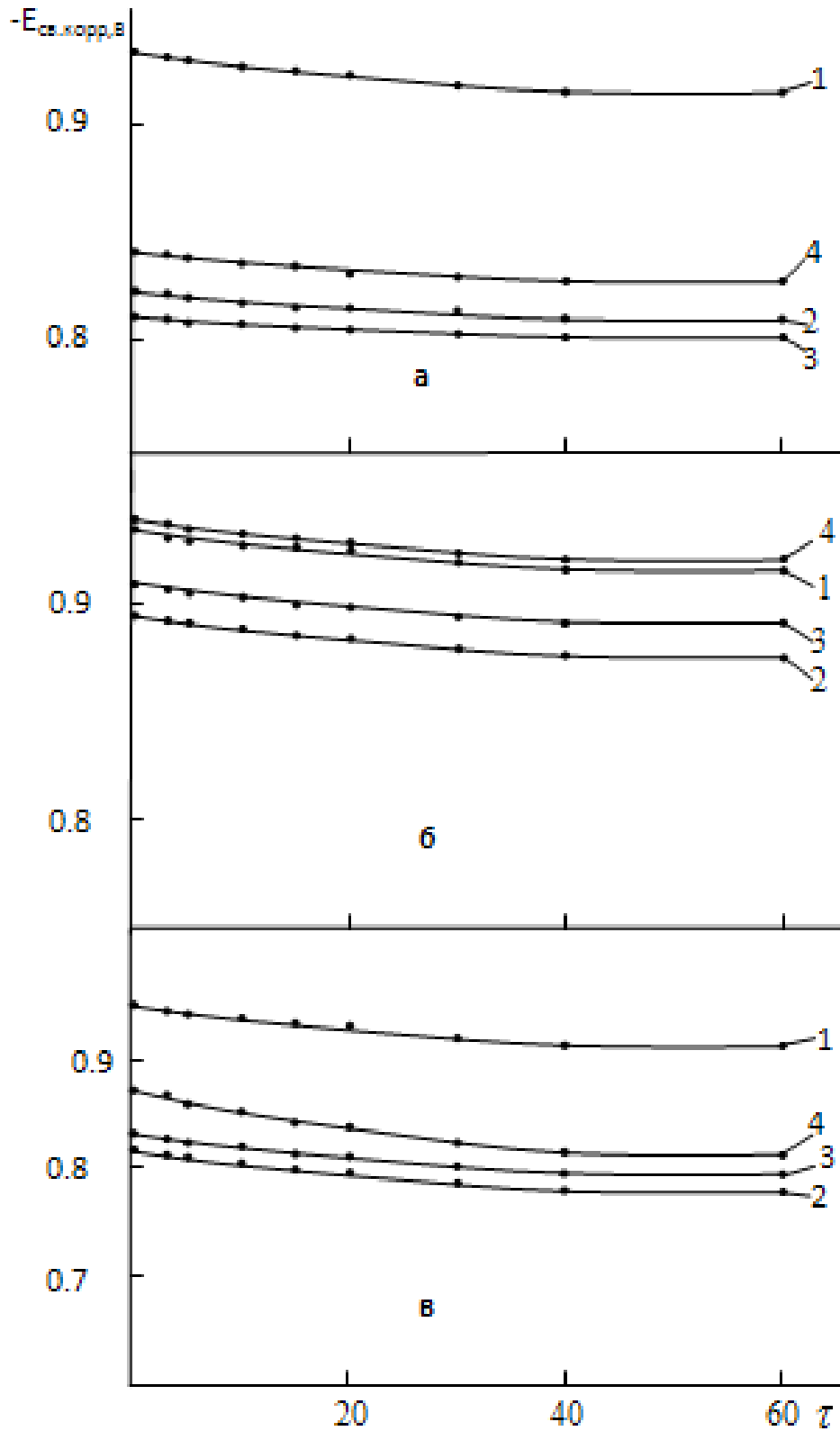


Рисунок 4.2 - Изменение потенциала свободной коррозии $E_{св.кorr}$ (В) во времени τ (мин) сплава АМг2 (1), содержащего скандий (а), иттрий (б) и церий (в) (2-4), в среде электролита 3% NaCl ($C_{Sc, Y, Ce}$ (мас.%): 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.5).

Таблица 4.1 - Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава АМг2, легированного празеодимом, во времени в среде электролита NaCl

Среда	Содержание Pr в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
3% NaCl	-	0.945	0.940	0.933	0.926	0.920	0.917	0.915	0.915
	0.1	0.780	0.773	0.768	0.766	0.763	0.761	0.758	0.758
	0.2	0.777	0.775	0.773	0.770	0.768	0.766	0.765	0.765
	0.5	0.827	0.823	0.820	0.816	0.811	0.806	0.800	0.800
0,03% NaCl	-	0.890	0.889	0.880	0.879	0.877	0.876	0.875	0.875
	0.1	0.705	0.704	0.700	0.699	0.697	0.696	0.695	0.695
	0.2	0.722	0.720	0.717	0.713	0.712	0.712	0.711	0.711
	0.5	0.752	0.751	0.748	0.745	0.744	0.742	0.740	0.740

Как видно из таблиц 4.2 и 4.3, с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии сплава АМг2, легированного празеодимом и неодимом, снижается, вследствие снижения коррозионной стойкости сплавов при воздействии ионов хлора. При сравнении потенциала свободной коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2 и сплавов с добавками 0.2 мас.% празеодима и неодима в средах электролита NaCl с концентрациями 3.0 и 0.03%, отмечается, что его значение для исходного сплава АМг2 составляет: -0.875; -0.915 В, а у сплавов с добавками празеодима и неодима оно равняется: -0.711; -0.765 В и -0.695; -0.744 В, соответственно.

Анодные ветви поляризационных кривых сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), приведены на рисунках 4.3-4.8. Как видно из хода кривых, с повышением содержания третьего компонента – скандия и иттрия наблюдается их смещение в положительную область, при этом потенциал питтингообразования легированных сплавов повышается, соответственно в средах электролита NaCl с концентрациями 3.0 и 0.03%.

Таблица 4.2 - Изменение во времени потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) легированного неодимом сплава АМг2, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание Nd в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
3% NaCl	-	0.945	0.940	0.933	0.926	0.920	0.917	0.915	0.915
	0.1	0.744	0.744	0.741	0.738	0.735	0.734	0.730	0.730
	0.2	0.761	0.760	0.756	0.750	0.747	0.746	0.744	0.744
	0.5	0.808	0.808	0.806	0.799	0.797	0.796	0.795	0.795
0,03% NaCl	-	0.890	0.889	0.880	0.879	0.877	0.876	0.875	0.875
	0.1	0.697	0.695	0.690	0.688	0.687	0.685	0.680	0.680
	0.2	0.711	0.710	0.708	0.702	0.698	0.697	0.695	0.695
	0.5	0.739	0.739	0.737	0.730	0.729	0.729	0.728	0.728

Таблица 4.3 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМг2, легированного скандием, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание скандия в сплаве, мас.%	Электрохимические свойства потенциала (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{кorr.}}$	$-E_{\text{по.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{кorr.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.810	1.070	0.655	0.698	0.016	5.36
	0.2	0.803	1.058	0.645	0.685	0.015	5.03
	0.5	0.829	1.085	0.670	0.712	0.017	5.70
0.03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.715	0.935	0.617	0.665	0.013	4.36
	0.2	0.722	0.922	0.605	0.657	0.014	4.69
	0.5	0.745	0.974	0.660	0.708	0.017	5.69

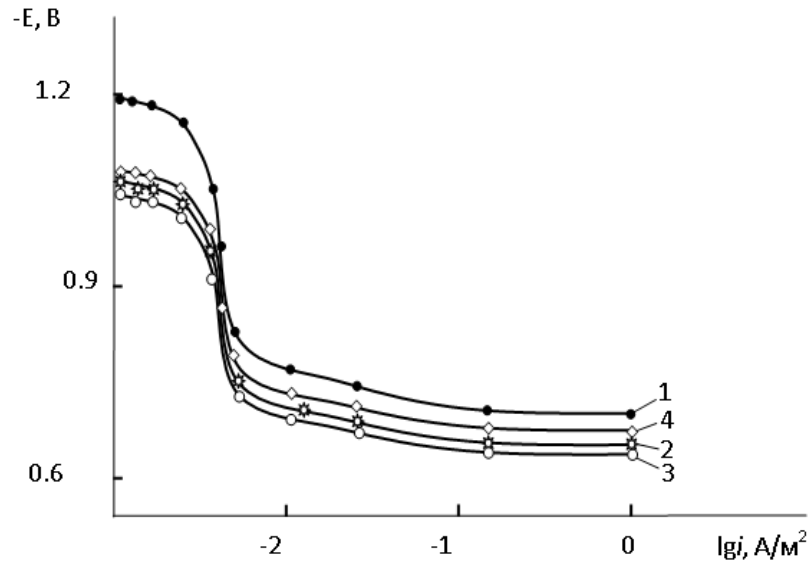


Рисунок 4.3 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава АМг2 (1), содержащего скандий, мас. %: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), в среде электролита 3% NaCl.

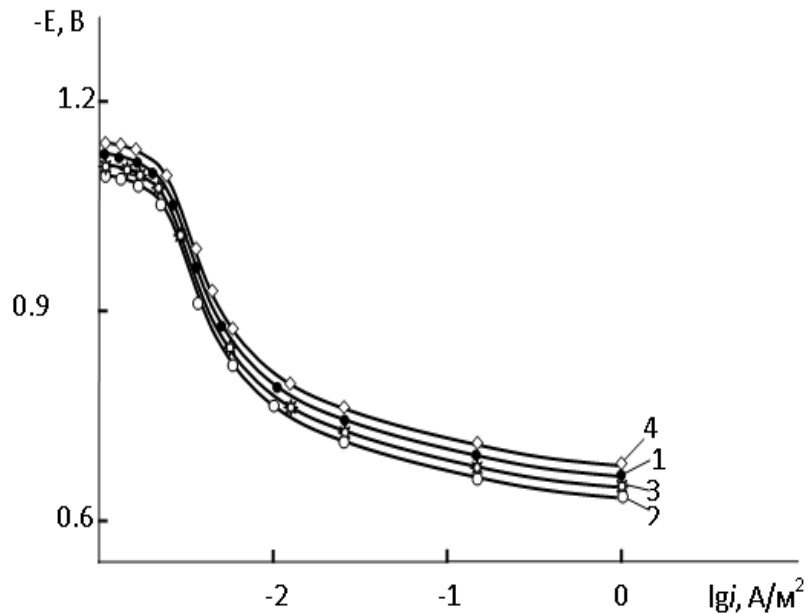


Рисунок 4.4 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава АМг2 (1), содержащего иттрий, мас. %: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), в среде электролита 0.03% NaCl.

Анодные кривые для сплава с содержанием иттрия 0.5% (кривая 4) располагаются правее кривых исходного сплава АМг2, что показывает на более высокую скорость анодной коррозии сплава с иттрием по сравнению с исходным сплавом АМг2 (рисунок 4.4). Кривые 2 и 3 с добавками 0.1 и 0.2 мас.% церия, празеодима и неодима сдвигаются в более положительную область потенциалов в сравнении с кривой 1 исходного сплава АМг2. Данная зависимость характерна для всех исследованных сред, представлена на рисунках 4.5-4.8.

Результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в таблицах 4.3–4.7, свидетельствуют о том, что добавки 0.1 и 0.2 мас.% РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd) к исходному сплаву АМг2 в двух исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость исходного сплава. Дальнейшее легирование сплава АМг2 0.5 мас.% редкоземельными металлами незначительно сдвигает указанные потенциалы в область отрицательных значений. До катодной поляризации практически невозможно фиксировать потенциал питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В), что объясняется расположением последнего в интервале значения стационарного потенциала. Репассивационный потенциал ($-E_{реп.}$, В) сплава АМг2, легированного скандием, иттрием и элементами подгруппы церия в пределах 0.1-0.2 мас.%, во всех изученных средах электролита NaCl также сдвигается в область положительных значений, что ещё раз свидетельствует об улучшении пассивации в нейтральных средах образующихся коррозионных питтинговых очагов. Данная зависимость поведения сплавов характерна всем исследованным средам (таблицы 4.3-4.7).

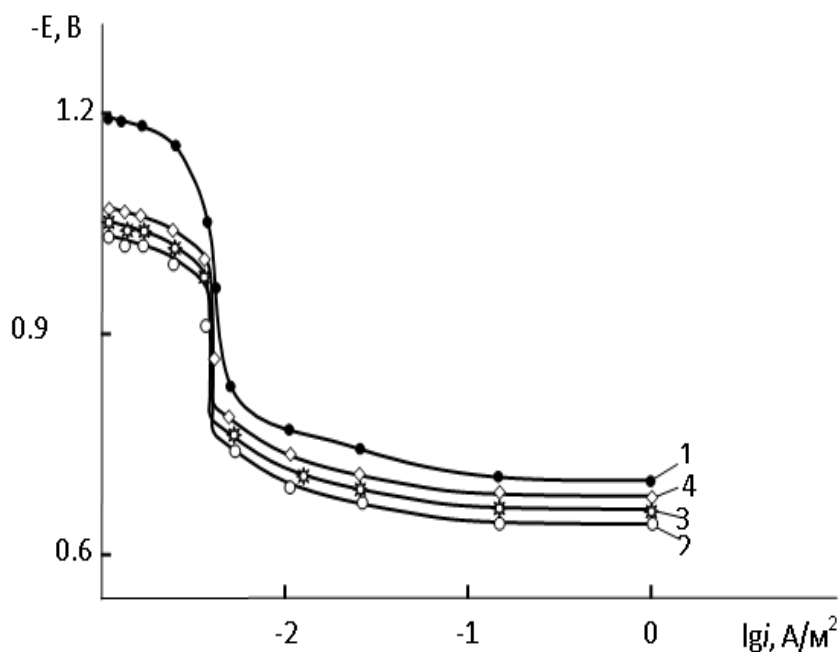


Рисунок 4.5 - Анодные поляризационные кривые сплава АМг2 (1), содержащего церией, мас.‰: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек, в среде электролита 3% NaCl.

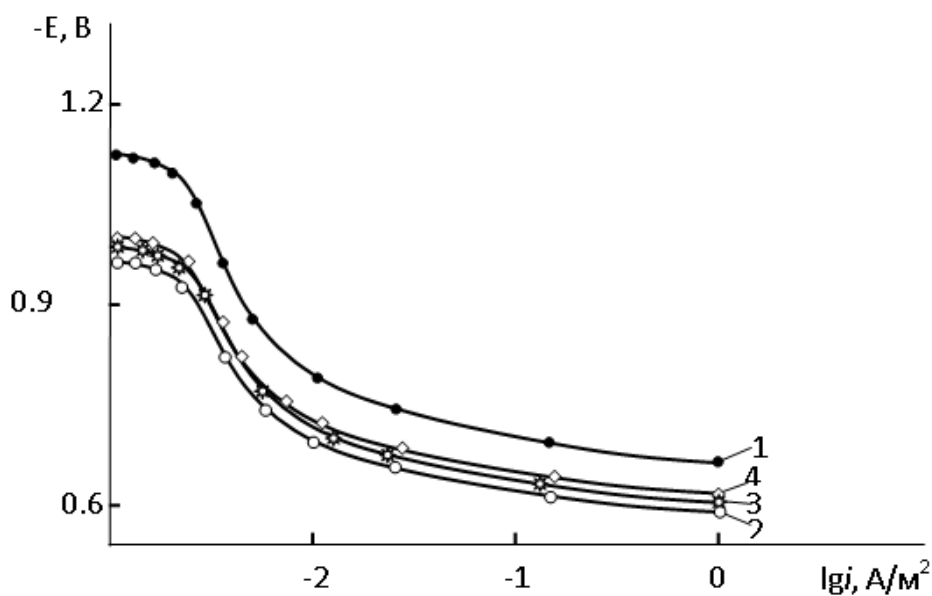


Рисунок 4.6 - Анодные поляризационные кривые сплава АМг2 (1), легированного празеодимом, мас.‰: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек, в среде электролита 0.03% NaCl.

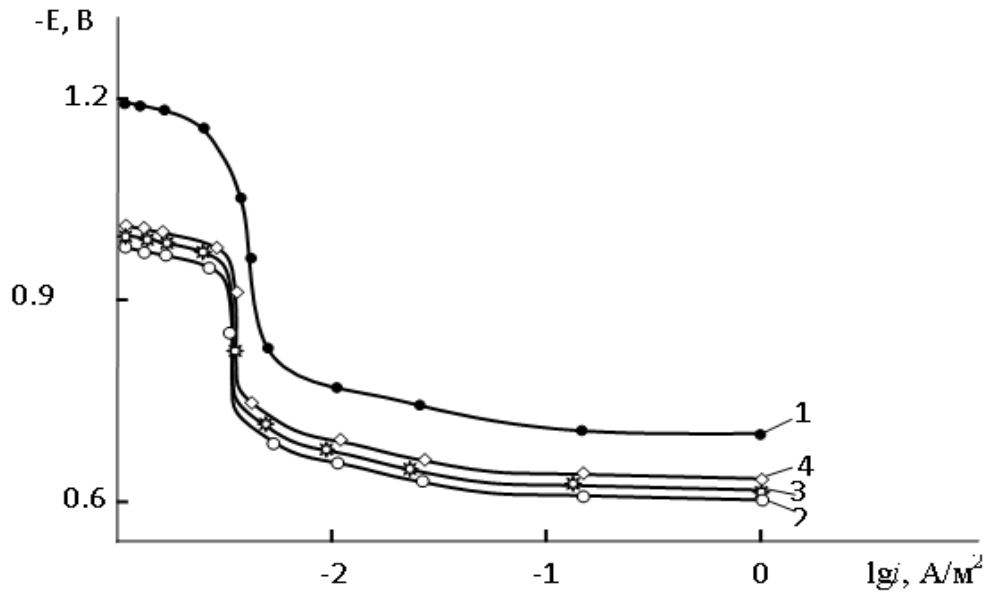


Рисунок 4.7 - Анодные поляризационные кривые сплава АМг2 (1), легированного празеодимом, мас. %: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек, в среде электролита 3% NaCl.

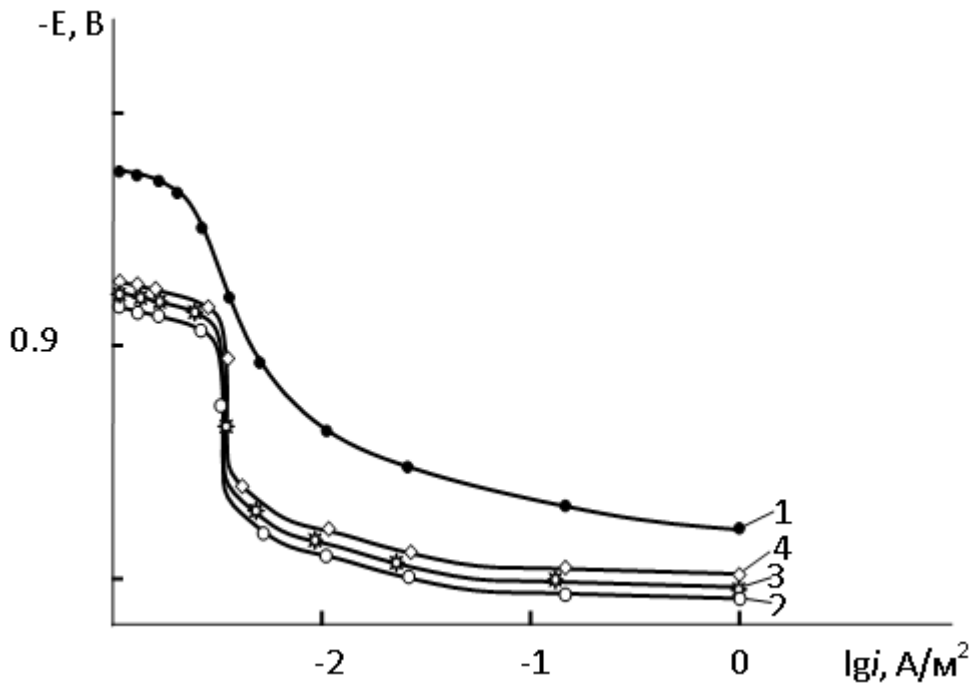


Рисунок 4.8 - Анодные поляризационные кривые сплава АМг2 (1), легированного неодимом, мас. %: 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4), со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек, в среде электролита 0.03% NaCl.

Таблица 4.4 – Коррозионные и электрохимические характеристики легированного иттрием сплава АМг2, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание иттрия в сплаве, мас. %	Электрохимические свойства потенциала (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В				A/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.875	1.170	0.684	0.723	0.017	5.70
	0.2	0.890	1.184	0.695	0.735	0.018	6.03
	0.5	0.920	1.205	0.710	0.762	0.020	6.70
0.03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.830	1.116	0.640	0.682	0.014	4.69
	0.2	0.844	1.126	0.654	0.695	0.017	5.69
	0.5	0.885	1.149	0.685	0.722	0.019	6.37

Таблица 4.5 – Коррозионные и электрохимические характеристики легированного церием сплава АМг2, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание церия в сплаве, мас. %	Электрохимические свойства потенциала (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В				A/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.780	1.048	0.640	0.682	0.015	5.03
	0.2	0.795	1.055	0.659	0.675	0.014	4.69
	0.5	0.816	1.073	0.685	0.700	0.016	5.36
0.03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.710	0.990	0.600	0.650	0.012	4.02
	0.2	0.734	1.005	0.610	0.665	0.013	4.36
	0.5	0.755	1.039	0.634	0.685	0.015	5.03

Таблица 4.6 – Коррозионные и электрохимические характеристики легированного празеодимом сплава АМг2, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание празеодима в сплаве, мас.%	Электрохимические свойства потенциала (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В				A/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.758	1.005	0.625	0.660	0.013	4.36
	0.2	0.765	1.016	0.634	0.675	0.012	4.02
	0.5	0.800	1.055	0.660	0.705	0.014	4.69
0.03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.695	0.976	0.590	0.633	0.010	3.35
	0.2	0.711	0.990	0.605	0.652	0.011	3.69
	0.5	0.740	1.009	0.620	0.665	0.013	4.36

Таблица 4.7 – Коррозионные и электрохимические характеристики сплава АМг2, легированного неодимом, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание неодима в сплаве, мас.%	Электрохимические свойства потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В				A/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	0.915	1.195	0.705	0.765	0.018	6.03
	0.1	0.730	0.980	0.600	0.643	0.011	3.69
	0.2	0.744	0.994	0.612	0.675	0.010	3.35
	0.5	0.795	1.018	0.638	0.691	0.012	4.02
0.03% NaCl	-	0.875	1.135	0.675	0.743	0.016	5.40
	0.1	0.680	0.966	0.575	0.612	0.008	2.68
	0.2	0.695	0.979	0.580	0.627	0.009	3.02
	0.5	0.728	0.995	0.605	0.644	0.010	3.35

Зависимость скорости коррозии сплава АМг2 от содержания редкоземельных металлов в среде электролита 0.03 и 3% NaCl представлена в

таблицах 4.8 и 4.9. Скорость и плотность тока коррозии имеют минимальное значение при легировании исходного сплава АМг2 0.1÷0.2 мас.% неодимом (1.5-2 раза меньше по сравнению с исходным сплавом), следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Таблица 4.8 - Зависимость скорости коррозии сплава АМг2 от содержания редкоземельных металлов в среде электролита 3% NaCl

Леги- рующий элемент	Содержание РЗМ, мас.%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	скорость коррозии							
	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$	A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$	A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$	A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$	
скандий	0.018	6.03	0.016	5.36	0.015	5.03	0.017	5.70
иттрий	0.018	6.03	0.017	5.70	0.018	6.03	0.020	6.70
церий	0.018	6.03	0.015	5.03	0.014	4.69	0.016	5.36
празеодим	0.018	6.03	0.013	4.36	0.012	4.02	0.014	4.69
неодим	0.018	6.03	0.011	3.69	0.010	3.35	0.012	4.02

Плотность тока коррозии исходного сплава АМг2 в среде 0,03 и 3% NaCl составляет 0.016 и 0.018 A/m^2 , соответственно, а у сплава с добавкой 0.2 мас.% неодима равняется: 0.010 и 0.012 A/m^2 , соответственно, в средах электролита 0.03 и 3% NaCl (таблицы 4.8 и 4.9). Установленная зависимость согласуется с изменением скорости коррозии сплава АМг2, содержащего скандий, иттрий, церий, празеодим и неодим. Исследования свидетельствуют, что с ростом концентрации хлорида натрия, то есть с увеличением доли ионов хлорида, наблюдается рост скорости коррозии сплавов на 20-50%.

Таблица 4.9 - Зависимость скорости коррозии сплава АМг2 от содержания редкоземельных металлов в среде 0.03% NaCl

Леги- рующий элемент	Содержание РЗМ, мас.%							
	0.0		0.1		0.2		0.5	
	скорость коррозии							
	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	А/м ²	г/м ² ·ч	А/м ²	г/м ² ·ч	А/м ²	г/м ² ·ч	А/м ²	г/м ² ·ч
скандий	0.016	5.40	0.013	4.36	0.014	4.69	0.017	5.69
иттрий	0.016	5.40	0.014	4.69	0.017	5.69	0.019	6.37
церий	0.016	5.40	0.012	4.02	0.013	4.36	0.015	5.03
празеодим	0.016	5.40	0.010	3.35	0.011	3.69	0.013	4.36
неодим	0.016	5.40	0.008	2.68	0.009	3.02	0.010	3.35

Таким образом, можно сделать вывод, что в пределах концентрации 0.1÷0.2% РЗМ проявляется эффект легирования сплава АМг2, следовательно, исследованные составы сплава к анодной коррозии наиболее устойчивы.

4.3. Обсуждение результатов

Учитывая, что коррозия алюминиево-магниевых сплавов протекает по питтинговому механизму, основное внимание уделялось исследованию влияния на основные характеристики сплавов концентрации электролита и легирующего элемента, а также расчету потенциалов питтингообразования сплавов. Питтинг возникает в связи с нарушением на отдельных участках поверхности сплавов и металлов пассивного состояния и в результате воздействия анионов-активаторов. На участках, подвергшихся питтингу, оксидные пленки разрушаются более ускоренно, вызывая местное активирование. Данное активирование также может быть вызвано адсорбционным вытеснением кислорода анионами-активаторами на участках, где прочность связи металла с кислородом ниже, чем с анионами.

При исследовании легированных РЗМ алюминиево-магниевых сплавов наблюдается, что питтингоустойчивость сплавов увеличивается с ростом концентрации РЗМ до 0.2 мас.%, при этом наблюдается сдвиг в более положительную область потенциалов питтингообразования и свободной коррозии. Сплавы, легированные неодимом и празеодимом являются более перспективными в этом плане. Результаты исследования представлены в таблицах 4.10 и 4.11.

Сплавы, содержащие до 0.2% иттрия, скандия и элементов цериевой подгруппы, имеют повышенную коррозионную стойкость, что можно объяснить их хорошей растворимостью в сплаве АМг2 и способностью к образованию на их поверхности защитной плёнки оксидов, отличающейся устойчивостью к ионам хлора и отсутствием дефектов (таблицы 4.10 и 4.11).

Таблица 4.10 - Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) от концентрации электролита NaCl легированного редкоземельными металлами сплава АМг2

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

Таблица 4.11 - Изменение потенциала питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) , в среде электролита NaCl сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами

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

Зависимость скорости коррозии сплава АМг2 от содержания скандия, иттрия и элементов подгруппы церия в средах электролита 0.03 и 3% NaCl представлена в таблице 4.12 и графически на рисунке 4.9. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в сплаве при увеличении до 0.2 мас.% концентрации РЗМ происходит равномерный спад скорости коррозии, при дальнейшем повышении концентрации легирующего компонента скорость коррозии исходного сплава АМг2 несколько увеличивается (таблица 4.12). Среди РЗМ самыми эффективными легирующими компонентами являются празеодим и неодим (рисунок 4.9).

Таблица 4.12 - Зависимость скорости коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч) сплава АМг2 от содержания редкоземельных металлов в среде электролита NaCl

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

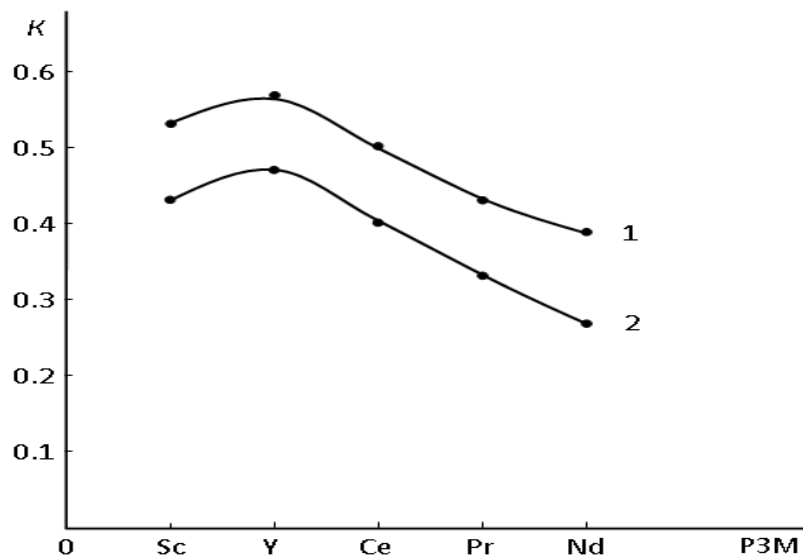


Рисунок 4.9 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$, (г·м⁻²·ч⁻¹) сплава АМг2, содержащего по 0.1 мас.% скандия, иттрия и элементов подгруппы церия, от порядкового номера РЗМ в средах электролита 3 (1) и 0.03% (2) NaCl.

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

- с увеличением концентрации скандия потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$) сдвигается в положительную область значений от -0.915 до -0.715 В (таблица 4.11);
- потенциал коррозии ($-E_{\text{корр.}}$) сплава АМг2, легированного иттрием, находится в области $-0.915 \div -0.830$ В (таблицы 4.4 и 4.11);
- сплавы с минимальным содержанием ($0.1 \div 0.2$ мас.%) элементов подгруппы церия по сравнению со сплавами систем АМг2-Sc и АМг2-Y характеризуются положительным значением потенциалов (питтингообразования, коррозии и репассивации), однако, дальнейшее легирование РЗМ (0.5 мас.%) последовательно смещает величину указанных потенциалов в отрицательную сторону (таблицы 4.3-4.7);
- скорость коррозии сплавов имеет минимальное значение при добавке неодима 0.1 мас.%, (в 2 раза уменьшается по сравнению со сплавом основы), и дальнейшее увеличение содержания неодима способствует некоторому снижению скорости коррозии исходного сплава (таблицы 4.8, 4.9 и 4.12);
- ход анодных кривых показывает, что при увеличении от 0.1 до 0.2 мас.% концентрации третьего компонента - РЗМ происходит смещение кривых в область положительных значений (рисунок 4.3-4.8).

При сравнении коррозионно-электрохимических характеристик сплавов систем АМг2-Sc(Y, Ce, Pr, Nd), можно отметить, что оптимальному содержанию РЗМ соответствует концентрация: $0.1 \div 0.2$ мас.%. Из всех рассмотренных систем самое минимальное значение скорости коррозии соответствует сплавам системы АМг2-Nd.

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

ВЫВОДЫ

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

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

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АМг₂, легированного редкоземельными металлами, и показано, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Показано, что добавки иттрия, скандия, неодима и празеодима увеличивают устойчивость исходного сплава АМг₂ к окислению. При этом кажущаяся энергия окисления сплавов при легировании указанными металлами увеличивается от 39.3 до 76.1 кДж/моль, а истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Добавки церия к исходному сплаву АМг₂ увеличивают

его окисляемость, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации у всех исследованных сплавов.

4. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплавов и показано, что продукты окисления сплавов в основном состоят из оксидов алюминия - Al_2O_3 , магния - MgO и оксидов состава $RAIO_3$, где R - РЗМ. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления определяется активностью металла, входящего в состав сплава. При определенной их концентрации в сплаве они играют основную роль в формировании на поверхности образцов сплава оксидной пленки. Доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АМг2, легированного редкоземельными металлами, в среде электролита NaCl и показано, что добавки РЗМ до 0,2 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава АМг2 в 1,5-2,0 раза. При этом значительно увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в более положительную область значений. В этом плане более перспективными являются сплавы, легированные празеодимом и неодимом. Установлено, что с увеличением концентрации ионов хлора в электролите в 1,5-2,0 раза возрастает скорость коррозии сплавов.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
2. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Metallurgy, 1985. –671 с.
3. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. / В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgy, 1989. -384 с.
4. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами [Текст] / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. -153 с.
5. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park. 1973. -165 p.
6. Pather, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures Some new correlation / P.D. Pather, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol. –1979. –V.55a. - №2. –P.159-163.
7. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S–N Y,W IFI / Plenum, 1973. –649 p.
8. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. –М.: Metallurgy, 1984. –200 с.
9. Но, С.У. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / С.У. Но, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. –1974. –V.3, suppl. №1.
10. Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотника. –М: Энергоатомиздат, 1984. –321 с.
11. Williams, R.K. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys / R.K. Williams, W. Fulkerson // Thermal Conductivity Proc. 1-th Conf W Laf. –USA, 1968. –P.1-180.

12. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. –192 с.
13. Klemens, R.Y. Thermal diffusivity of metals and alloys / R.Y. Klemens, R.K. Williams // *Metals Rev.* –1986. –V.31. –№5. –P.197-215.
14. Таблица физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. –М.: Атомиздат, 1976. –1006 с.
15. Крокнел А.К. Поверхность Ферми / А.К. Крокнел. –М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
16. TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties. V.1-5. Thermal Conductivity Plenum Pub Corp–N–Y. 1969.
17. Зиновьев, В.Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / Обзоры по теплофизическим свойствам веществ: –Ч.1. Обзор экспериментальных данных. –М.: ИВТ АН СССР. –1978. –№4. –С.121; -Ч.1.1 Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов. -М.: ИВТ АН СССР. –1979. –№4. –119 с.
18. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. -М.: Наука, 1974. –291 с.
19. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность 3d переходных металлов в твёрдом и жидком состояниях / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц и [др.] // *Физика металлов и металловедение.* –1986. –Т.61. –С.1128-1135.
20. Мардыкин, И.П. Фазовые переходы в тяжелых лантаноидах и их тепловые свойства / Физико-механические и теплофизические свойства металлов / И.П. Мардыкин. – М.: Наука, 1976. –С.105-111.
21. О переносных свойствах редкоземельных металлов при высоких температурах / В.И. Костюков, Л.П. Филиппов, И.И. Новиков, С.Н. Банчила // *ТВТ.* –1982. –Т.30. -№5. –С.986-988.
22. Vedernikjv, M.V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Vedernikjv // *adv. in Phys.* –1969. –V.18. –P.337-370.

23. Colvin, R.V. Electrical resistivity of Sciences / R.V/ Colvin, S. Arajis / J. Appl. Phys. –1963. –V.34. –P.286-290.
24. Навиков, И.И. Исследование теплофизических свойств лантаноидов при высоких температурах / И.И. Навиков, В.И. Костюков // ИФЖ. -1980. –Т.34. –С.1010-1012.
25. Навиков, И.И. Температуропроводность и электросопротивление иттрия и гадолиния при высоких температурах / И.И. Навиков, И.П. Мардыкин // Атомная энергия. –1976. –Т.40. -№1. –С.63-64.
26. Навиков, И.И. Исследование теплофизических свойств гольмия, лютеция и иттрия при высоких температурах / И.И. Навиков, В.И. Костюков, Л.П. Филиппов // Изв. АН СССР. Металлы. –1978. –№4. –С.89-93.
27. Куриченко, А.А. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева / А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // ТВТ. –1986. –Т.24. -№3. –С.493-499.
28. Финлянд, М.А. Свойства редких элементов. Справочник: Изд. 2-е, перераб. и доп. / М.А. Финлянд, Е.И. Семенова. -М.: Металлургия, –1964. –912 с.
29. Ивлиев, А.Д. Высокотемпературный фазовый переход в неодиме и празеодиме / А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // ФТТ. –1981. –Т.23. –С.1190-1192.
30. Волкенштейн, Н.В. Эффект Холла неодима и самария / Н.В. Волкенштейн, Г.В. Федоров // ФТТ. -1965. –Т.7. –С.3213-3217.
31. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства жидкого церия / И.П. Мардыкин, А.А. Вертман // Изв. АН СССР. Металлы. –1972. –№1. –С.95-98.
32. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии / Т.С. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, А.Д. Шамсидинов // ДАН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. - №1-2. -С.71-75.
33. Волкенштейн, Н.В. Влияние магнитного порядка на электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных металлов / Н.В.

- Волкенштейн, Г.Ф. Федоров, В.Е. Старцев // Изв. АН СССР. Физика. –1964. –Т.28. –С.540-545.
34. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства празеодима в твёрдом и жидком состояниях / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. –№4. –С.77–80.
35. Measurement of the heat capacity of neodymium in the range 2–10 K and zero magnetic field / E.M. Forgan, C.M. Muirhead, D.W. Jones, K.A. Gschneider // J. Phys. F. Met. Phys. –1979. –V.9. -№4. –P.651–660.
36. Gschneidner, K.A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Metals ed. By / K.A. Gschneidner, R. Eyring / North Holland publishing company Amsterdam, N–J: Oxford. –1978. -V.1. –229 p.
37. Electrical resistivity of solid and liquid Pr, Nd and Sm / C. Hiemstra, P. Keegstra, W.I. Masseliuk, J.B. Van Zutveld // J. Phys. F. Met. Phys. –1984. – V.14. –P.1867–1875.
38. Rosen, M. Elastic moduli and ultrasonic attenuation of praseodymium, neodymium and samarium from 4,2 to 300 K / M. Rosen // Phys. Rev. –1969. – V.180. – P.540–544.
39. Spedding, F.H. Electrical resistivity of scandium single crystal / F.H. Spedding, D. Cress, B.J. Beandry // J. Less. Comm. Met. –1971. -V.23. –P.263–270.
40. Волкенштейн, Н.В. Кинетические явления в редкоземельных системах: Научные труды / Н.В. Волкенштейн, И.М. Носкова // ИФМ ФН СССР. – 1968. –Вып.27. –С.130–134.
41. Особенности теплового расширения поликристаллического лантана, празеодима и неодима в интервале температур 290–870 К / С.А. Фризен, А.Д. Ивлиев, Л.К. Кашапова, Н.И. Морева // Физика металлов и металловедение. -1985. –Т.60. -№2. –С.398–400.
42. Мальцев, М.В., Чистяков, Ю.Д., Цыпин, М.И. - ДАН СССР. -1959. -№99. – С.813.
43. De Brouckerel. - J. Inst. Met. -1945. - №71. –P.131.
44. Preston, G.D., Bricumshaw, L.L. - Phil. Mag. – 1935. -№20. –P.706.

45. Dobinski, S. - Phil. Mag. -1936. -№21. –Р.686.
46. Лепинских, Б.М. Исследование кинетики окисления сплавов Al-Mg в жидком состоянии / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Рукопись деп. в ВИНТИ. №554.
47. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. – М.: Наука, 1973. –С.106.
48. Нарзиев, Б.Ш. Окисление твёрдого алюминиево-магниевого сплава Al+0.2% Mg, легированного лантаном / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Материалы VI Нумановских чтений. -Душанбе: Дониш, 2009. - С.162-164.
49. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Сe в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Н.А. Курбонова // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1986. -С.198.
50. Джураева, Л.Т. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов системы Al-La (Ce, Pr) / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, Н.А. Курбонова // Тезисы докладов IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии. –Свердловск, 1985. - С.199.
51. Ганиев, И.Н. Окисления сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1995. -№4. -С.41-46.
52. Лепинских, В.М. Об окислении жидких металлов и сплавов из газовой фазы / В.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. Металлы. -1974. - №5. -С.51-54.
53. Джураева, Л.Т. Окисление алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: дис. канд. хим. наук / Л.Т. Джураева. - Душанбе, 1988. -с.121-123.
54. Умарова, Т.М. Коррозия двойных сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. -Душанбе, 2007. – 258 с.

55. Умарова, Т.М. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // ДАН Республики Таджикистан. -2003. –Т. 46. -№1-2. -С.53-58.
56. Sanad, S.H. Corrosion of Al- Mg alloys in sodium chloride Solution / S.H. Sanad, A.A. Ismail // Corros. Prev. and Contr. -1982. -V.29. -№6. -P.21-23.
57. Rolfs, U. Metallkundliche und electronics UntersuchungenUber die interkristalline Korrosion on einer AlMg - 9.56 Knetlegierung / U. Rolfs, H. Kaiser, H. Kirsches // Werkst. und Korros. - 1979. -V.30. -№8. -P.529-535.
58. Черепанова, Г.Л. Исследование влияния ионов охлаждающих вод на питтинговую коррозию сплава Al-Mg / Г.Л. Черепанова, А.В. Шрейер // Журнал прикладной химии. - 1972. -Т.45. –Вып.9. -С.1958-1963.
59. Ahmed, Zaki. Corrosiona and corrosiona prevention of Al- alloys in Desalination plants: a review. Solution / Ahmed Zaki // Anti-Corros. Meth. and Mater. -1981. - V.28. -№6. -P.4-7.
60. Muller, I.L. Piting Potential of high putity binary aluminum alloys / I.L. Muller, J.R. Galvele // Corros. Sci. -1977. -V.17. -№12. -P.995-1007.
61. Колотыркин, Я.М. - Успехи химии. -1989. -Т.31. -№3. –С.322.
62. Galvele, J.R. Corrosion: aqueous process and passive films Academic Press. / J.R. Galvele // Tratisе on Material Science and Technology. -1983. -V.23. -P.50-57.
63. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. -М.: Metallургия, 1984. -400 с.
64. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков. - М.: Metallургия, 1979. -224 с.
65. Синявский, В.С. Электрохимическое и фактографическое исследование зарождения питтинговой коррозии в алюминиевых сплавах / В.С. Синявский // Защита металлов. -1986. -Т.22. -№6. -С.903-912.
66. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – Германия, Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. - 198 с.

67. Nayeb-Hashemi A.A., Clfrk J.B/ The M- Ca system// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987.V.8.№1. P.58-65.
68. Storchheim S., Aluminum Powder Metallurgy Finally Made Commercially Praktikal, Progress in Powder Metallurgy, Vol 18, 1962, p 124-130.
69. Пленкова, Л.С. Коррозия некоторых алюминиевых сплавов в водных растворах /Л.С. Пленкова, В.Г. Бундже, П.И. Заботин // Изв. АН КазССР. Серия химия. - 1985. -№1. -С.19.
70. Нарзиев, Б.Ш. Анодное поведение и окисление сплава Al+0,2% Mg с РЗМ / Б.Ш. Нарзиев, И.Н. Ганиев. - Германия, Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. -100 с.
71. Ганиев, И.Н. Исследование анодного поведения сплавов систем Al-Sc (Y, Pr, Nd) в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, И. Юнусов, В.В. Красноярский // ЖПХ. -1987. -№9. -С.2119-2123.
72. http://metallicheckiyportal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/aluminii/korroziionnie_svoistva_nizkolegirovannogo_alyminia/1
73. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в. монотонном режиме / Е.С. Платунов –М. : Энергия, 1973. - 144 с.
74. Малый патент № TJ 510 Республика Таджикистан. Установка для измерения теплоемкости твердых тел / Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Авезов З., Иброхимов Н.Ф. Приоритет изобретения от 03.10.2011.
75. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
76. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. - М.: Металлургия, 1989. -384 с.
77. Brooks, R.E. Bingham the specific heat of aluminum from 330 to 890°K and contributions from the formation of vaCencies and anharmonic effects Original Research Article / R.E. Brooks // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1968. –V.29. – Is.9. -P.1553-1560.

78. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. - Т.1. - Кн. 1 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, С.П. Медведев и [др.]. -М.: Наука, 1978. 496 с.
79. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2% Cu / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета. -2011. -Вып.3 .-С.123-130.
80. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аезов. // Материалы IV Международной научно-практической конф. «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе: Изд-во Таджикского технического университета им. ак. М.С. Осими, 2010. -С.188-191.
81. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. - М.: МИСиС, 2005. - 376 с.
82. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // ДАН ТаджССР. -1990. -Т.33. - №6. -С.380-383.
83. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и [др.] // ДАН Республики Таджикистан. – 2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.
84. Дасоян, М.А. Химические источники тока / М.А. Дасоян. -М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. -231 с.
85. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость теплофизических свойств сплавов АМг6 и АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш.Вазиров, И.Н. Ганиев и [др.] // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе: Изд-во Таджикского технического университета им. ак. М.С. Осими, 2014. -Ч.1. -С. 212-214.
86. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия сплавов АМг2, АМг4 и АМг6 / Н.Ф.

- Иброхимов, С.Ж. Иброхимов, И.Н. Ганиев // Материалы Международной конференции по физике конденсированного состояния, посвящ. 85-летию академика А.А. Адхамова. - Душанбе: Дониш, 2014. -С.121-123.
87. Низомов, З. Сравнения температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия марки А7 / З. Низомов, Н.Ф. Иброхимов, Б.Н. Гулов и [др.] // Вестник Таджикского технического университета. – 2011. -№1(13). -С.8-10.
88. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного скандием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов и [др.] // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвящ. 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» Н.А. Каримова. –Душанбе, 2014. -С.41-44.
89. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи легированного иттрием сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев и [др.] // Материалы научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. –Душанбе, 2014. -С.149-151.
90. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного неодимом / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов и [др.] // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2014. -Ч.1. -С.203-206.
91. Наумкин, О.П., Игнатов, Д.Ю. - Известия АН СССР. Metallургия и горное дело. -1963. - №5. -С.141.
92. Ганиев, И.Н. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиево-скандиевых сплавов / И.Н. Ганиев // Защита металлов. -1995. - Т.31. -№6. -С.597-600.

93. Белоусов, Б.Ш. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Б.Ш. Белоусов, В.М. Денисов, С.А. Истомин и [др.]. - Екатеринбург, УрО РАН, 2002. - 600 с.
94. Денисов, В.М. Аллюминий и его сплавы в жидком состоянии / В.М. Денисов, В.В. Пингин, Л.Т. Тимофеева и [др.]. - Екатеринбург, УрО РАН, 2005. - 268 с.
95. Влияние иттрия на кинетику окисления твёрдого сплава Al+2.0% Mg / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, А.Э. Бердиев // ДАН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. - №7. -С.559-564.
96. Кинетика окисления сплава Al+2.0% Mg, легированного церием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, А.Э. Бердиев // ДАН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№5. -С.407-411.
97. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава AMg₂, в твердом состоянии / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы АН РФ. -2015. -№4. -С.15-19.
98. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия щелочноземельных металлов / Н.С. Фрумина, Н.И. Горонова, С.Г. Муштокова. - М.: Наука, 1974. -С.252.
99. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия кальция / Н.С. Фрумина, Н.И. Горонова, С.И. Еременко. - М.: Наука, 1975. -С.152.
100. Аналитическая химия / Н.С. Полуэктов и [др.]. - М.: Наука, 1978. -С.224.
101. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.II / Г. Шарло. -М.: Химия, 1969. -С.952-955.
102. Рэмзден, Э.Н. Начало современной химии. Справочное издание / Пер. с нем. / Э.Н. Рэмзден. -Л.: Химия, 1989. -С. 874.
103. Умарова, Т.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Al-V и Al-Nb / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // ЖПХ. -1990. -№2. -С.434-436.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Иброхимов Н.**

Является автором изобретения Установка для измерения теплоёмкости твердых тел

На изобретение выдан малый патент №ТJ **510**

Патентообладатель **Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф.,
Авезов З., Иброхимов Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф.,
Авезов З.**

Приоритет изобретения **03.10.2011**

Дата подачи заявки **03.10.2011**

Заявка № **1100659**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **12 апреля 2012**

Малый действителен с **3 октября 2011** г. по **3 октября 2021** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **510**(51) **МПК(2011.01) G01K**
17/08ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1100659

(22) 03.10.2011

(46) Бюл. 72, 2012

(71) Низомов З. (ТJ), Гулов Б. (ТJ), Саидов Р. (ТJ), Обидов З.Р. (ТJ), Мирзоев Ф. (ТJ), Авезов З. (ТJ), Иброхимов Н. (ТJ).

(72) Низомов З. (ТJ), Гулов Б. (ТJ), Саидов Р. (ТJ), Обидов З.Р. (ТJ), Мирзоев Ф. (ТJ), Авезов З. (ТJ), Иброхимов Н. (ТJ).

(73) Низомов З. (ТJ), Гулов Б. (ТJ), Саидов Р. (ТJ), Обидов З.Р. (ТJ), Мирзоев Ф. (ТJ), Авезов З. (ТJ), Иброхимов Н. (ТJ).

(54) **Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел**

(56) 1. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973.- 142с.

2. Туровский Я.А., Бартенев Г.М. Определе-ние теплоемкости металлов методом охлаждения. ЖТФ 10.- вып. 6, 1940.- 514 с.

2

(57) Изобретение относится к области теплотехни-ке в частности, к измерительным установкам твёрдых тел.

Целью изобретения является измерений теплоёмкости твёрдых тел выше критических точек путём медленного охлаждения металлических материалов.

В частности, предлагается установка с содержанием электропечь СШОЛ, который позволяет равномерно нагреть цилиндрический образец с помощью термопары, подающий сигнал об изменение температуры внутри образца в цифровой термометр «Digital Multimeter DI9208L», который подаёт прямой фиксации результатов на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составляет 0.1°C , а погрешность 1%.

Изобретение относится к области теплотехники в частности, к измерительным установкам твердых тел.

Известна установка измерения теплоемкости твердых тел, разработанного Платуновым Е.С. выпускаемые Актюбинским заводом [Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973.- 142с.].

Недостатком данной установки являются: - шаг температуры составляет 25°C , т.е. каждую 25°C (5-10 минут) получают данные о теплоемкости твердых тел; - установка определяет теплоемкости твердых тел до 400°C ; - расчеты показывают, что максимальная общая относительная погрешность экспериментальных данных теплоемкости составляет 5.1%.

Известна установка для измерения теплоемкости твердых тел, выбранная в качестве прототипа, содержащего электропечь, образец; гальванометр; лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) и секундомер [Туровский Я.А., Бартенев Г.М. Определение теплоемкости металлов методом охлаждения. ЖТФ 10.- вып. 6, 1940.- 514 с.].

Недостатком данной установки являются: долгое время обработки экспериментальных данных; расчеты показывают, что максимальная общая относительная погрешность экспериментальных данных теплоемкости составляет 3.2%.

Целью изобретения является измерений теплоемкости твердых тел выше критических точек путём медленного охлаждения металлических материалов.

Поставленная цель достигается тем, что установка для измерения теплоемкости твердых тел, содержащее электропечь СШОЛ (1), который позволяет равномерно нагреть цилиндрический образец (2) с помощью термопары (3), подающий сигнал об изменении температуры внутри образца в цифровой термометр «Digital Multimeter DI9208L» (4), который подаёт прямой фиксации результатов на компьютере (5) в виде таблицы. Точность измерения температуры составляют 0.1°C , а погрешность 1%.

Схематическое изображение установки для измерения теплоемкости твердых тел, представле-

но на фигуре включающие узлы: 1-электропечь СШОЛ; 2-образец; 3-термопара; 4-цифровой термометр «Digital Multimeter DI9208L»; 5-компьютер; 6-лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 7 – вольтметр.

Электропечь (1) смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец (2) (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр длиной 30мм и диаметром 16мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара (3). Концы термопары подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (4). Включаем электропечь (1) через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (6), установив напряжение 30В с помощью вольтметра 7. По показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (4), отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем образец (2) в электропечь (1), и нагреваем до 600°C , контролируя температуру по показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (4) образец быстро выдвигаем из электропечи. С этого момента фиксируем температуру (по показаниям цифрового термометра она может быть до 600°C). Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (4) на компьютер (5) через каждый 10с, до охлаждения температуры образца ниже 35°C . На фиг. 2 график зависимости температуры образца (Т) от времени охлаждения $t: T=f(t)$,

где t – время охлаждения;

T – температура образца;

f – площадь образца

Вся обработка результатов измерений проводилась на компьютер с помощью программы Microsoft Office Excel, а графики строились с помощью программы Sigma Plot.

Таким образом, как правило, удалось подобрать такую зависимость в данной установке, что погрешность аппроксимации не превышала 1%, о чём свидетельствует сокращения времени обработки экспериментальных данных и увеличения их точности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Установка для измерения теплоемкости твердых тел, содержащая электропечь, образец, электрический измерительный прибор и лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), отличающаяся тем,

что применена электропечь СШОЛ, в высверленный с одного конца образца канал установлена термопара, подключенная к цифровому термометру, присоединенному к компьютеру.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ДОНИШГОҶИ
МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17
тел.: (+992-37) 221-77-11, факс: (+992-37) 221-48-84734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17
e-mail: tgnu@mail.tj, tnu.int.re@gmail.comаз «___» _____ соли 201__
от «___» _____ 201__ годасод.№ _____
исх.№ _____Утверждаю»
Ректор ТНУ, академик АН РТ
Имомзода М.С.

АКТ

о внедрении изобретения в научный и учебный процессы

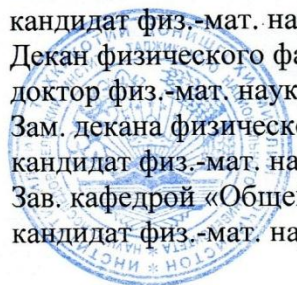
Настоящий акт составлен о том, что изобретение по патенту Республики Таджикистан №ТJ 510 от 03.10.2011 «Установка для измерения теплоемкости твердых тел» с 2011 г. по настоящее время используется при выполнении диссертационных работ, при выполнении лабораторных работ студентами физического факультета на кафедре общей физики и в Отделе физики конденсированных сред НИИ Таджикского национального университета.



Авторами изобретения являются сотрудники и соискатели Отдела физики конденсированных сред и кафедры общей физики Низомов З., Гулов Б.Н., Саидов Р.Х., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Аvezов З., Иброхимов Н.Ф.

Прибор по патенту №ТJ 510 позволяет проводить исследования кинетики и механизмов охлаждения твердых тел, а также температурной зависимости теплоемкости, термодинамических функций и коэффициента теплоотдачи при конвективном теплообмене, коэффициента теплового излучения металлов и сплавов.

Факт практического использования изобретения подтверждаем:

Директор научно-исследовательского института ТНУ,
кандидат химических наук, доцент
Зав. отделом «Физики конденсированного состояния»
кандидат физ.-мат. наук, доцент
Декан физического факультета,
доктор физ.-мат. наук, профессор
Зам. декана физического факультета по науке
кандидат физ.-мат. наук, стар. преп.
Зав. кафедрой «Общей физики»
кандидат физ.-мат. наук, доцент



 Шеров К.М.
 Табаров С.Х.
Салихов Д.К.
 Ходжаев Ю.
 Акдодов Д.М.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11, Факс: (+992 37) 221-71-35,
E-mail: rector.ttu@mail.ru, Web: www.ttu.tj

от «__» _____ 2017г. № _____
на № _____ от «__» _____ 2017г.



«Утверждаю Ректор ТТУ

им. академика М.С. Осими

д.т.н., профессор

Одиназода Х.О.

АКТ

о внедрении изобретения «Установка для измерения теплоемкости твердых тел»
в учебный процесс

Настоящий акт составлен о том, что изобретение по патенту республики Таджикистан № TJ 510 от 03.10.2011 «Установка для измерения теплоемкости твердых тел» в течение 2011г. по настоящее время используется при выполнении лабораторных работ студентами, магистрантами и аспирантами на кафедрах «Физики» и «Материаловедения, металлургические машины и оборудования». Авторами изобретения являются Низомов З., Иброхимов Н.Ф., Обидов З.Р., Гулов Б., Саидов Р., Аvezов З., Мирзоев Ф. Прибор по патенту №TJ 510 позволяет провести определения температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи металлов и сплавов.

Факт использования изобретения подтверждаем:

Декан факультета
«Инновационных технологий» к.т.н.



Идиев М. Т.

Зам декан по науке факультета
«Инновационных технологий» к.т.н., доцент

Ганиева Н.И.

Зав. кафедрой «МММиО» факультета
«Инновационных технологий» к.т.н

Гулов С.С.

Зав. кафедрой «Физики» факультета «Энергетики»
кандидат физико-математических наук, доцент

Ходжахонов И.Т.