

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

На правах рукописи

ПУЛОТОВ Парвезджон Рузибоевич

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

05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
главный научный сотрудник
Эшов Бахтиёр Бадалович

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (обзор литературы).....	10
1.1. Взаимодействия алюминия и магния с элементами периодической системы	10
1.2. Коррозионно-электрохимические свойства алюминия, магния, алюминиево-магниевых сплавов	19
1.3. Окисление двойных и многокомпонентных алюминиево-магниевых сплавов	25
1.4. Заключение по литературному обзору и постановки задачи.....	27
Глава 2. СИНТЕЗ СПЛАВОВ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	28
2.1. Приготовление сплавов и методика исследования коррозионно- электрохимические свойства металлов и сплавов	28
2.2. Коррозионно- электрохимические свойства промышленного сплава АМгЗ с добавками скандия.....	43
2.3. Коррозионно- электрохимические свойства промышленного сплава АМгЗ с добавками лантана	46
2.4. Коррозионно- электрохимические свойства промышленного сплава АМгЗ с добавками церия.....	52
2.5. Коррозионно- электрохимические свойства промышленного сплава АМгЗ с добавками празеодима	58

2.6	Коррозионно- электрохимические свойства промышленного сплава АМгЗ с добавками неодима.....	64
Глава 3.	ОКИСЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	70
3.1	Методы исследование окисления металлов, сплавов и продуктов их окисления.....	70
3.2.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками скандия.....	74
3.3.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками лантана.....	77
3.4.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками церия.....	80
3.5.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками празеодима.....	83
3.6.	Окисления промышленного сплава АМгЗ с добавками неодима.....	80
3.7.	Заключение.....	83
Глава 4	ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМгЗ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	85
4.1.	Методика исследования теплоемкости металлов и сплавов...	89
4.2.	Влияния скандия и иттрия теплоемкость, теплопроводность промышленного сплава АМгЗ.....	94
4.3.	Влияния церия, празеодима и неодима теплоемкость, теплопроводность промышленного сплава АМгЗ.....	104
4.4.	Заключение.....	114
	ВЫВОДЫ.....	125
	ЛИТЕРАТУРА.....	127

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

К наиболее распространённым металлам относящийся к конструкционным, наряду с железом, можно отнести алюминий, медь, магний, бериллий, титан и других металлов. Им присуще особы свойства в отличие от черных металлов. Их широко применяют в машиностроение, электронике, строительной отрасли, летательных аппаратов разного уровня, и др. Естественно кроме них существует целый класс неметаллических конструкционных материалов. Каждый из них в силу свой специфических свойств имеют определенные преимущества и недостатки.

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

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

Изучение диаграммы состояния алюминия с другими элементами периодической системы способствовало разработке целого ряда новых двухкомпонентных и многокомпонентных сплавов на основе алюминия. Учитывая состав чистоту исходных компонентов сплавов трудно представить, в общем, существование двухкомпонентных сплавов, кроме сплавов на основе особо чистых металлов. С другой стороны установлено заметное влияние других элементов на свойства алюминия при незначительных количествах. Сотые доли процента добавки некоторых

металлов приводит к улучшению механических свойств, что немаловажно при использовании алюминия в качестве конструкционного материала, повышению химической устойчивости, жаропрочности и жаростойкости. На сегодня известно о положительном влиянии щелочноземельных редкоземельных металлов, а также некоторых переходных элементов периодической таблицы при определенных концентрациях. Однако, новая техника, ухудшения общей и промышленной экологии, требует разработки новых сплавов алюминия отвечающим современным требованиям. Последнее требует проведение комплексных исследований для разработки новых сплавов или улучшений свойств существующих сплавов. Алюминий с магнием образует серий промышленных сплавов, которые имеют важное конструкционное значение. Вместе с тем недостаточная изученность влияния таких перспективных элементов как редкоземельные на свойства сплавов на основе алюминия не позволяет, судит об общих закономерностях их влияния на свойства алюминиевых сплавов, а также расширит сферы их использования. Тем более, что улучшение эксплуатационных свойств сплавов, также как усовершенствование методов и средств их повышение обеспечат снижению экономических потерь и дальнейшего технического прогресса.

Цель работы состояла в изучение взаимодействие алюминиевого сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами с коррозионной средой, установление механизма и закономерности их взаимодействия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- приготовит сплав АМгЗ промышленного состава, легированного редкоземельными металлами (РЗМ), в частности Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd и провести анализ химического состава на соответствие;
- исследовать коррозионно-электрохимические свойства сплавов в среде раствора жидкого электролита хлорида натрия различной концентрации;

-исследовать кинетики газовой коррозии сплава АМгЗ, содержащего РЗМ при высокой температуре;

-исследовать температурной и концентрационной зависимости изменения теплофизических свойств сплава АМгЗ, содержащего РЗМ.

Научная новизна работы состоит в следующем:

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

-установлено механизм и кинетика параметров окисления алюминиево–магниевого сплава АМгЗ, легированного РЗМ в твердом состоянии. Выявлены закономерности изменения скорости газовой коррозии от температуры и состава сплавов;

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

-исследовано температурная зависимость изменения теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами. Выявлено закономерности этих изменения заключающейся в том, что повышение температуры и концентрации редкоземельных металлов приводит к увеличению теплоемкости и коэффициент теплоотдачи сплавов. Фазовые переходы в виду отсутствия скачков на кривой зависимости изменения теплоемкости от температуры не наблюдаются. Определена температурная зависимость теплофизические свойства алюминиево-магниевого сплава (АМгЗ), легированного РЗМ;

Практическая значимость работы заключается в разработке состава сплавов с наименьшей скоростью окисления и устойчивостью к электрохимической коррозии, а также оптимизации состава алюминиево–

магниевого сплава, легированного РЗМ позволяющая регламентировать технологию получения сплавов и экономит дорогостоящих металлов.

Работа выполнялась в рамках государственной программы «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологий на 2007-2015гг», «Программа использования научно-технических результатов в промышленности Республики Таджикистан на 2010-2015гг».

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования влияния редкоземельных металлов на электрохимическую коррозию алюминиево–магниевого сплава АМгЗ;
- механизм и кинетика окисления алюминиево-магниевого сплава, легированного РЗМ в атмосфере воздуха;
- температурная и концентрационная зависимости теплофизических свойств алюминиево-магниевого сплава (АМгЗ), легированного РЗМ;

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных приборов для исследования, апробированных методик, публикацией результатов в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и международных научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: респ. научно-техн. конф, посвящ. 50-летию механико-технологического факультета, Душанбе, 2011; XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», Душанбе, 2017; респ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, 2013,

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и международных журналах и 8 материалов в республиканских международных конференциях.

Личный вклад автора. Экспериментальные результаты, приведенные в работе, получены лично автором. Постановка цели и задачи исследований,

обсуждения результатов, их интерпретация и публикация проведено автором при участие научного руководителя.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 136 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 68 таблицами, 57 рисунок. Список использованной литературы включает 79 библиографических ссылок.

ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Обзор литературы)

1.1. Взаимодействия алюминия и магния с элементами периодической системы.

Теоретический анализ диаграммы состояния металлических систем позволяет установить температуру плавления, кристаллизации определенного сплава, определить его структуру. Однако, следует отметить, технологические, механические и многие другие свойства зависят от химического состава сплава и его структуры. Методика изучения такой зависимости был предложен Курнаковым Н.С. путем построения диаграммы «состав – свойство», (рис.1.1) которая составляет основу физико-химического анализа сплавов и позволяет разрабатывать новых составов сплавов с заданными свойствами [2].

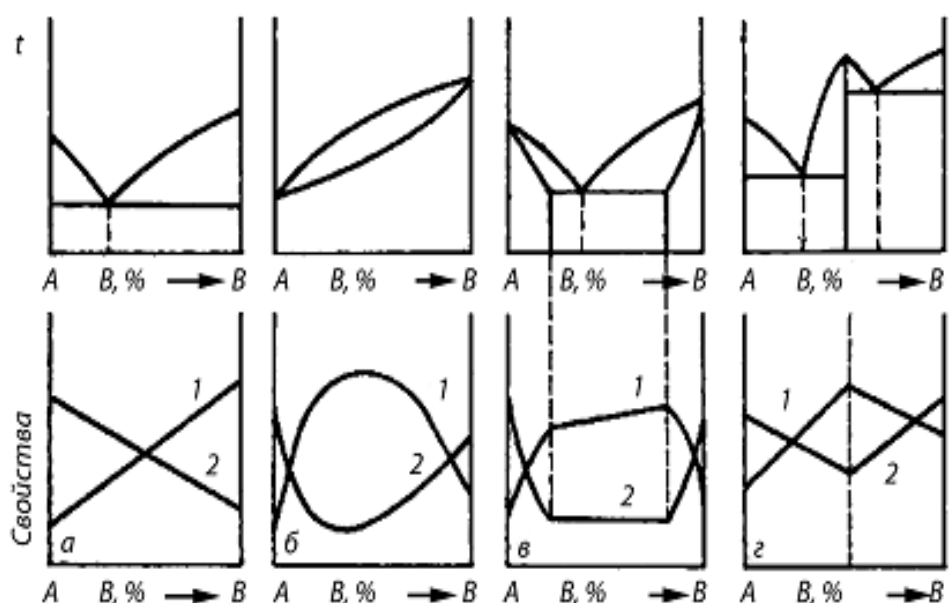


Рисунок 1.1- Зависимость свойств сплавов от типа диаграмм состояния двойных металлов [2]

Изменения свойств сплава по линейному закону свидетельствует об образовании механической смеси (диаг. а). При этом значения свойств сплава находятся в интервале между свойствами чистых компонентов.

Образования неограниченных твердых растворов приводит к криволинейной зависимости изменения свойств сплава, которые характеризуется максимумом при приблизительно одинаковом количестве компонентов сплава (диаг. б). В случае образовании ограниченных твердых растворов в области однофазных твердых растворов свойства меняется криволинейно, а прямолинейно в двухфазной области (диаг. в). По диаграмме (г) минимуму или максимуму свойств сплавов отвечает концентрация компонентов [2].

О влияние различных легирующих элементов на свойства алюминиевых сплавов имеются достаточно подробная и полная информация в работах [3-20].

Легирующие компоненты влияют на свойства алюминиевых сплавов в трех направлениях:

- образование твердого раствора, сохраняющегося при нормальной температуре;
- формирование избыточных фаз, различных по количеству, форме и распределению;
- получение эвтектики.

Основные системы легирования алюминиевых сплавов приведены на рисунке 1.2.

Деформируемые конструкционные алюминиевые сплавы – это, главным образом, сплавы алюминия с четырьмя компонентами: Cu, Mg, Zn и Si, к числу которых относительно недавно добавились Li и Ag [3-6]. Все перечисленные компоненты выбраны по одному признаку – они имеют наибольшую по сравнению с другими известными элементами растворимость в твердом алюминии, резко снижающуюся с понижением температуры, в результате чего при охлаждении сплавов с этими компонентами из твердого раствора выделяются интерметаллидные фазы, а при нагреве – растворяются. Это фазовое превращение (единственное в твердых алюминиевых сплавах) открыло возможность в сильной степени

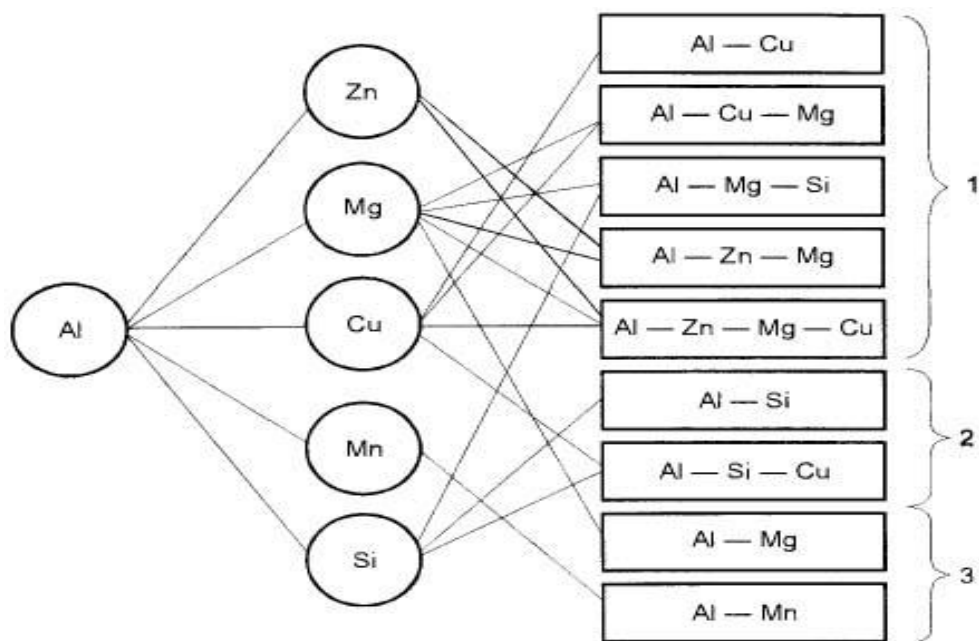


Рисунок 1.2- Основные системы легирования алюминиевых сплавов

влиять на структуру и свойства сплавов посредством термической обработки. Промышленные сплавы, разработанные на основе систем Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Li, Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg-Ag, имеют высокий комплекс свойств после упрочняющей термической обработки (заковки и старения), когда матрицей сплава является твердый раствор, упрочненный дисперсными частицами интерметаллидных фаз, выделившихся из твердого раствора при старении.

Бериллий добавляется для уменьшения окисления при повышенных температурах [4]. Небольшие добавки бериллия (0,01-0,05%) применяют в алюминиевых литейных сплавах для улучшения текучести в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания (поршней и головок цилиндров).

Бор вводят для повышения электропроводимости и как рафинирующую добавку. Бор вводится в алюминиевые сплавы, используемые в атомной энергетике (кроме 19 деталей реакторов), т.к. он поглощает нейтроны, препятствуя распространению радиации. Бор вводится в среднем в количестве 0,095-0,1%.

Металлы с низкой температурой плавления, такие как висмут, свинец, олово, кадмий вводят в алюминиевые сплавы для улучшения обрабатываемости резанием. Эти элементы образуют мягкие легкоплавкие фазы, которые способствуют ломкости стружки и смазыванию резца. Железо. В малых количествах ($>0,04\%$) вводится для увеличения прочности и улучшения характеристик ползучести.

Добавка индия в пределах $0,05 — 0,2\%$ упрочняет сплавы алюминия при старении, особенно при низком содержании меди.

Примерно $0,3\%$ кадмия вводят для повышения прочности и улучшения коррозионных свойств сплавов.

Кальций придает пластичность. При содержании кальция 5% сплав обладает эффектом сверхпластичности.

Кремний является наиболее используемой добавкой в литейных сплавах. В количестве $0,5-4\%$ уменьшает склонность к трещинообразованию. Олово улучшает обработку резанием. Титан. Основная задача титана в сплавах — измельчение зерна в отливках и слитках, что очень повышает прочность и равномерность свойств во всем объеме [15-18].

В комбинации с основными легирующими элементами часто применяют другие легирующие элементы: висмут (Bi), бор (B), хром (Cr), свинец (Pb), никель (Ni), титан (Ti) и цирконий (Zr). Эти элементы обычно применяют в небольших количествах (до $0,1\%$ по массе, хотя B, Pb и Cr могут составлять до $0,5\%$), чтобы придать им особые свойства, модифицировать сплавы для специальных целей, таких как литейные качества, обрабатываемость, теплостойкость, коррозионная стойкость, прочность и т.п.

В работе [19] методами теории функционала плотности определены энергии сегрегации B, Si, P, Cr, Ni, Zr и Mg на специальной границе зерен $\Sigma 5$ (210) [100] и на открытой поверхности (210) алюминия, а также рассчитана энергия расщепления границы зерен.

На рисунке 1.3 гистограммой показано значения парциальной молярной энергии когезии легирующих элементов в алюминиевых сплавах.

Полученные данные указывают на положительные значения χ для Zr, Cr, Si и Ni, усиливающий эффект на силу связи. Повышенное значение когезионной прочности сплава зависит от значение χ . Магний и фосфор уменьшают величину силы связи в сплаве.

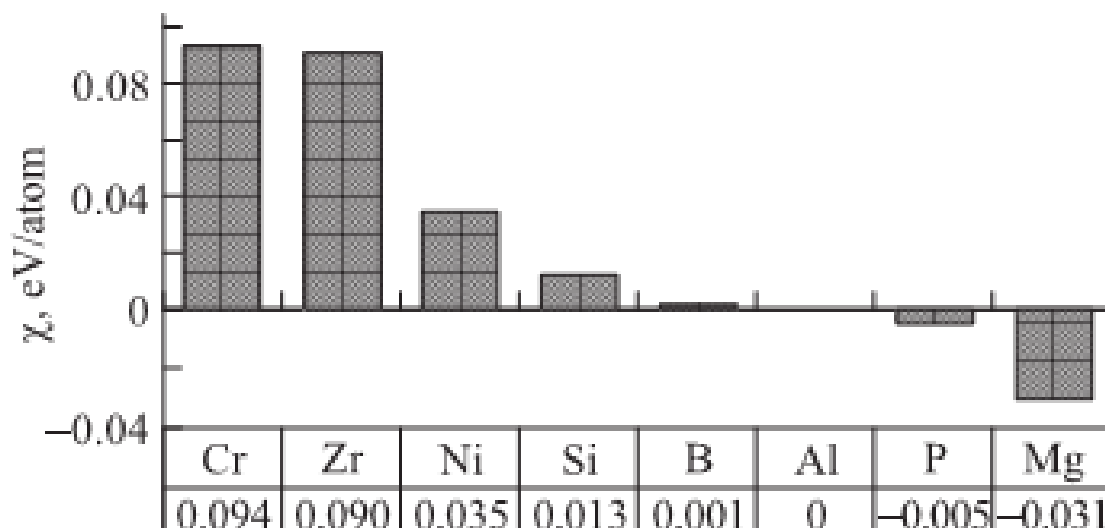


Рисунок 1.3- Распределение легирующих элементов по значениям парциальной молярной энергии когезии χ в алюминиевых сплавах.

При введение таких элементов как бор, фосфор, кремний и магний обогащаются как внешняя поверхность так и граница зерен.

Кремний и никель занимают позиции внедрения, магний и цирконий позиции замещения.

При использовании металлов в чистом виде как конструкционных материалов не обеспечиваются требуемых эксплуатационных свойств изделий. По этой причине в технике их используют в виде сплавов. Алюминий отличают низкая плотность, высокие тепло- и электропроводность, хорошая коррозионная стойкость во многих средах за счет образования на поверхности металла плотной оксидной пленки. Алюминий высокопластичен и легко обрабатывается давлением, однако

при обработке резанием возникают осложнения, одной из причин которых является налипание металла на инструмент.

В зависимости от того, какие примеси присутствуют в алюминии, наблюдаются изменения его коррозионных, физических, механических и технологических свойств. Большинство примесей отрицательно сказываются на электропроводности алюминия. Наиболее распространенные примеси: железо, кремний. Железо, наряду с электропроводностью, снижает пластичность и коррозионную стойкость, повышает прочностные свойства алюминия. Присутствие железа в сплавах алюминия с кремнием и магнием отрицательно сказывается на свойствах сплава. Только в тех сплавах алюминия, где присутствует никель, железо считается полезной примесью.

Наиболее распространенная примесь в алюминиевых сплавах – кремний. Данный металл, а также медь, магний, цинк, марганец, никель и хром вводят в алюминиевые сплавы как основные компоненты. Соединения CuAl_2 , Mg_2Si , CuMgAl_2 – эффективно упрочняют алюминиевые сплавы.

Основные легирующие элементы в алюминиевых сплавах. Марганец повышает коррозионную стойкость. Кремний является основным легирующим элементом в ряде литейных алюминиевых сплавов (силуминов), поскольку он участвует в образовании эвтектики. Ni, Ti, Cr, Fe повышают жаропрочность сплавов, затормаживая процессы диффузии и образуя стабильные сложнолегируемые упрочняющие фазы. Литий в сплавах способствует возрастанию их модуля упругости. Вместе с тем магний и марганец снижают тепло- и электропроводность алюминия, а железо – его коррозионную стойкость [1].

Магналивые сплавы по сравнению с силуминами имеют ряд преимуществ:

1. В связи с тем, что плотность магния ($\gamma\text{Mg}=1740 \text{ кг/м}^3$) почти в 1,5 раза меньше плотности алюминия легирование алюминия магнием приводит к уменьшению плотности сплавов. В связи с этим замена

силуминов на магниевые сплавы приводит к облегчению конструкций;

2. Будучи сплавами на основе твёрдого раствора они в закаленном состоянии имеют гомогенную структуру, что способствует более высокой коррозионной стойкости и обеспечивает высокие пластические свойства. Последнее обстоятельство позволяет применять эти сплавы для тяжёлонагруженных деталей, работающих в условиях динамических нагрузок.

3. основной причиной высокой коррозионной стойкости Al-Mg сплавов в растворах хлористых солей, морской среде и щелочных растворах считается образование на поверхности изделия плотной гидратной плёнки, замедляющей дальнейший коррозионный процесс.

Магний является высокореакционным металлом, поэтому наличие его в сплавах в больших количествах усложняет процессы плавки и литья. В связи с этим применение сплавов Al-Mg целесообразно тогда, когда силумины не могут обеспечить требуемый комплекс свойств. Диаграмма состояния системы Al-Mg относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью магния в алюминии (рис. 1,4)[20].

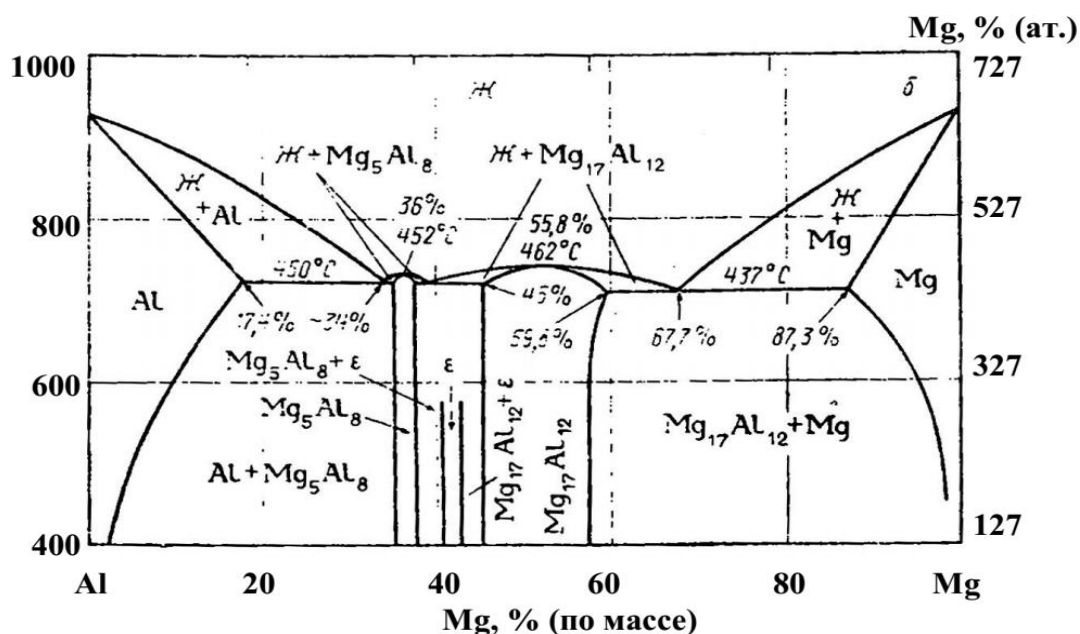


Рисунок 1.4- Диаграмма состояния Al – Mg

Основные закономерности изменения свойств подчиняются следующим правилам: При взаимной нерастворимости компонентов свойства сплавов изменяются по закону прямой линии (закону аддитивности). В таком случае свойства всех сплавов системы находятся в интервале между свойствами чистых компонентов (рис.1.5,а). При образовании компонентами непрерывных твердых растворов свойства сплавов изменяются по криволинейному закону с образованием максимума или минимума при 50 %-ом составе (рис. 1.5, б). При образовании компонентами ограниченных твердых растворов диаграмма состав–свойство является комбинацией двух ранее рассмотренных диаграмм. В интервале концентраций, соответствующих однофазным твердым растворам, свойства изменяются по криво- линейному закону, а в двухфазной области – по прямолинейному, причем крайние точки прямолинейного участка соответствуют уровню свойств предельно насыщенных твердых растворов, образующих данную смесь (рис. 1.5, в). Образование в системе химических соединений соответствует экстремуму на диаграмме состав–свойство (рис. 1.5, г). Такие точки называют сингулярными точками. На практике возможны существенные отклонения от данного закона, связанные с изменением размера и формы кристаллов, их взаимного расположения, температуры и других факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на сплавы-смеси и приводящих к нарушению прямолинейной зависимости. Например, измельчение зерна влечет за собой повышение твердости и прочности сплавов относительно прямой, описываемой диаграммой состав–свойство. Характер усадочной раковины, жидкотекучесть, горячеломкость, линейная усадка, химическая неоднородность и пр. также определяются составом и, следовательно, типом диаграммы (рис. 1.5). Наибольшей жидкотекучестью обладают сплавы эвтектического состава. В чистых металлах и эвтектических сплавах отсутствует пористость.

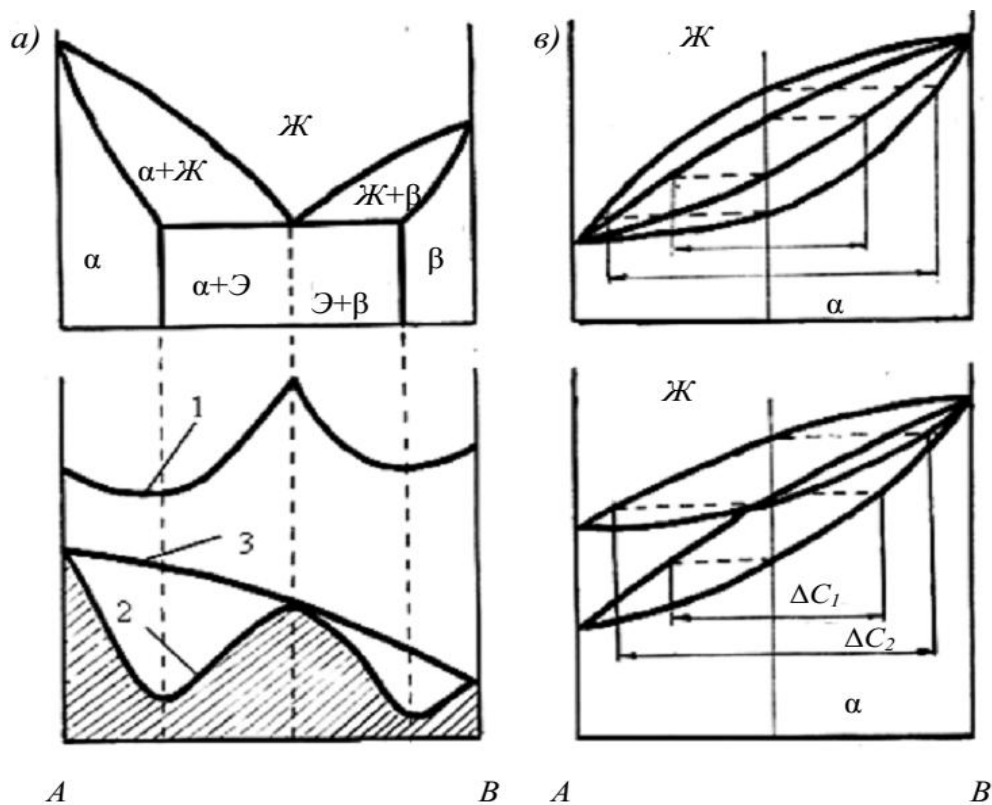


Рисунок 1.5 –Зависимость литейных свойств (а) и ликвации (б,в) от состава:1- жидкотекучесть, 2- усадочная раковина, 3-суммарное изменение объема

В промежуточных сплавах изменение объема металла при кристаллизации распределяется между объемом усадочной раковины и порами, находящимися под ней. Максимальная пористость наблюдается в области наибольших температурных интервалов кристаллизации (рис. 15,а). Максимальному интервалу кристаллизации соответствует также наибольшая склонность к образованию горячих трещин.

В твердых растворах интервал кристаллизации влияет на степень внутрикристаллической ликвации. Чем больше интервал кристаллизации (рис. 1.5, б) и больше разница в температурах плавления компонентов при одинаковом интервале (рис. 1.5, в), тем выше уровень ликвации.

Диаграммы состояния и диаграммы состав–свойство имеют большое практическое значение при создании новых сплавов и для подбора оптимального состава легкоплавких шлаков. В производстве сплавов и при сварке, легкоплавкие шлаки, изолируя жидкий металл от контакта с внешней

средой, не допускают растворения в нем таких газов как O, H, N, существенно ухудшающих качество металла. Кроме того, шлаки используют для удаления из расплава пустых пород и вредных примесей.

Таким образом, диаграммы состояния позволяют:

- изучать состояние сплава в зависимости от концентрации, температуры и давления, в том числе определять фазовый состав и структуру, а также оценивать химический состав фаз и их соотношение;
- определять температуры и описывать процессы фазовых превращений, происходящих в сплаве данной концентрации при нагреве и охлаждении, а также получаемую структуру;
- качественно и количественно оценивать характер изменения большинства свойств сплава на основе диаграмм состав–свойство;
- использовать для синтеза многокомпонентных сплавов, что сокращает объем экспериментальных исследований;
- применять диаграммы состояния для разработки технологических параметров процессов литья, сварки, горячей пластической деформации, термической и химико-термической обработки [21]

1.2. Коррозионно-электрохимические свойства алюминия, магния, алюминиево-магниевых сплавов

В работе [22] изучено структура, механические и коррозионные свойства алюминиево-магниевых сплавов, скандием и установлено, что концентрация скандия как легирующего элемента должно находиться на уровне 0,15-0,3%.

Также выявлено, что эффект упрочнения скандия зависит от скорости кристаллизации отливки. Чем больше скорости кристаллизации тем больше скандия аккумулируется в твердом растворе. Указывается на незначительное уменьшение механических свойств сплава и его сварных соединений свидетельствующий об коррозионной устойчивости сплава.

К сплавам системы Al-Mg относится большая группа широко

используемых в промышленности сплавов: АМг1, АМг2, АМг4, АМг6. Они отличаются высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью. Магний образует с алюминием φ-твёрдый раствор, концентрация которого при повышении температуры увеличивается от 1.4 до 17.4% в результате растворения фазы Mg_2Al_3 . Но сплавы, содержащие до 7% Mg, дают незначительное упрочнение при термообработке.

Авторами [19] подробно изучалась стойкость АМг2 к питтингу. Проведённое исследование склонности АМг2 к питтингу под действием различных ионов объясняет достаточно высокую стойкость АМг2 в обратной охлаждающей воде. Характерное для воды соотношение качеств гидрокарбонатов и хлоридов (360:120) является благоприятным, так как адсорбция гидрокарбонатов подавляет активирующее действие хлоридов. Содержащиеся в воде сульфиды (49 мг/л Na_2S) также тормозят питтинг. Вышесказанное объясняет высокую анодную поляризуемость АМг2 и более положительный потенциал питтингообразования в охлаждающей воде среднего состава по сравнению с растворами хлоридов без гидрокарбонатов и сульфидов.

Для повышения максимальной коррозионной стойкости сплавы приготавливают из повышенных сортов алюминия 99.7% и выше, то есть примесей (Fe и Si) в них меньше, чем в других алюминиевых сплавах. Известно, что промышленным сплавам также присуща склонность к межкристаллической коррозии (МКК) (>5% Mg) и коррозии под напряжением, зависящей от типа структуры. При содержании $Mg > 1.4\%$, сплавы могут быть чувствительны к МКК, но практика показывает, что при концентрации до 3.5% сплавы АМг1, АМг2, АМг3 не проявляют чувствительности к МКК, что можно объяснить дискретным распределением частиц β-фазы по границам зёрен в связи с малым пресыщением твёрдого раствора. Как известно, сплавы системы Al-Mg коррозионностойки и в нагартованном состоянии, так как нагартовка ускоряет распад твёрдого

раствора, но не меняет характер распределения выделений на границах зёрен. При содержании $Mg > 3.5\%$, (АМг3, АМг4, АМг5, АМг6) в определённом структурном состоянии при учёте условий внешней среды они могут подвергаться МКК и коррозионному растрескиванию (КР).

Для сплавов алюминиево-магниевого системы электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют большую роль, чем для сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования плёнки β -фазы по границам зёрен целесообразно и для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию.

Если попытаться расположить промышленные сплавы по глубине питтинга в морской воде, то получится ряд:



то есть последний сплав обладает максимальной глубиной питтинга. В данных условиях наблюдается корреляция между чувствительностью к структурной коррозии и обычным питтингом. По мере роста степени легированности возрастает насыщенность твёрдого раствора и соответственно чувствительность к структурной коррозии. Поэтому для сплавов АМг5, АМг6 возрастает роль технологических факторов, обеспечивающих равномерное распределение β - фазы в сплаве.

Исследовалась МКК деформируемого алюминиево-магниевого сплава,

содержащего 9.56% магния [20]. Сплав AlMg-9.56 выплавляли из алюминия

марки А999 и магния 99.98% чистоты. Авторам не удалось получить сплав, представляющий собой чистую β -фазу, но был получен гетерогенный сплав, содержащий 45% β -фазы и 55% пересыщенных смешанных α -кристаллов с 14% Mg. В дальнейшем этот сплав обозначается как сплав D.

Для электрохимических исследований образцы изолировали так, что рабочей оставалась поверхность, равная 0.25 см^2 . Эта поверхность шлифовалась, полировалась алмазной пастой и перед опытом

обезжиривалась ацетоном. Снимались как гальваностатические, так и потенциостатические поляризационные кривые. При снятии гальваностатических кривых при каждом значении плотности тока образец выдерживался до достижения стационарного значения потенциала. При снятии потенциостатических кривых при каждом значении потенциала образец выдерживался 24 ч. Каждое измерение проводилось на новом образце и в свежем электролите.

В потенциодинамических опытах со сплавом D, в отличие от деформируемого сплава, во всех случаях достигались стационарные значения плотностей тока. На кривой сплава D отмечается область независимости плотности тока от потенциала протяжённостью более чем 100 мВ. В дополнительных опытах с перемешиванием электролита авторами [20] измерялись очень низкие плотности тока. В этой области потенциалов образцы покрываются толстой, не очень прочной светло-серой плёнкой. После удаления плёнки видна слегка протравленная поверхность.

Исследовано влияние ионов охлаждающих вод на питтинговую коррозию сплава AlMg. Лабораторные исследования проводились в воде, имитирующей средний состав аэрируемой массы, содержащей (мг/л): NaCl - 1.16, Na₂S - 49, Na₂SO₄·10H₂O - 2740. Склонность AlMg₂ к питтингу оценивалась величинами критического потенциала питтингообразования E_n . Кривые снимались в аэрированных растворах без катодного активирования. Поверхность AlMg₂ в исследованных растворах при потенциалах начала анодной поляризации находится в неустойчивом пассивном состоянии. Поэтому поведение электрода во всех растворах было нестабильным – коррозионный ток периодически менял знак [21].

В исследованиях коррозионной стойкости алюминиевых сплавов, применяемых в установках для обессоливания морской воды, показано, что наиболее стойкими к питтинговой коррозии оказались сплавы системы Al-Mg [22].

При рН морской воды, равном 6-7, сплавы не подвергаются заметной питтинговой коррозии до температуры 125°C, но при рН 5 температура 75°C уже способствует значительной питтинговой коррозии. Критический потенциал питтингообразования $E_{п.о.}$ при низких температурах и рН морской воды, равном 5-8, остаётся отрицательнее потенциала защиты $E_{рп}$, но с повышением температуры значение потенциала смещается в сторону положительных значений, пока не достигает значения $E_{рп}$, в результате чего склонность к питтинговой коррозии возрастает. Показано также, что с повышением температуры воды возрастает скорость коррозии, но снижается плотность питтингов. Так, для сплава с 2.5% Mg характерно снижение плотности питтингов с 0.37 до 0.07 при повышении температуры с 82° до 105°C.

Известны данные об электрохимическом поведении алюминиевых сплавов в разбавленном растворе хлористого натрия. Так, плоские образцы травили в 10% водном растворе NaOH, нейтрализовали в 30%-ной HNO₃, промывали и сушили. Коррозионное испытание проводили в водопроводной воде (при полном погружении, при t=25°C), содержащей 17 мг/л ионов хлора, в течение 30 суток. После испытаний продукты коррозии с образцов удаляли, измеряли потери массы, число питтингов и наибольшую глубину питтинговой коррозии [23].

Поскольку литейные Al-Mg сплавы привлекают внимание высокой пластичностью и коррозионной стойкостью, то актуальной остаётся проблема изыскания Al-Mg сплава с высокими механическими характеристиками, не склонного к образованию трещин. Авторы I.L Muller и J.R. Galvele показали, что применение методов математической статистики позволило установить количественную связь между химическим составом и механическими свойствами литейных Al-Mg сплавов [24].

Нужно отметить, что влияние различных факторов на питтинговую коррозию, установленное в своё время Г.В. Акимовым, получило

подтверждение в дальнейших работах отечественных и зарубежных авторов. Множество новейших гипотез о механизме питтинговой коррозии не исключает представлений о формировании микрогальванических элементов в области зарождения pit. Впервые Я.М. Колотыркиным были сделаны обобщения по закономерностям пассивации на алюминии [25], где было введено понятие о критическом потенциале питтингообразования, по достижению которого реализуется возможность появления избирательной коррозии. Чуть позже Л.И. Фрейман и Я.М. Колотыркин показали, что питтинговая коррозия возникает не только в присутствии галоид-ионов с малым радиусом, но и при наличии хлор-ионов с большим радиусом, а также ионов, не содержащих галоидов.

Работа J.R. Galvele даёт повод для неоднозначного толкования роли анионов типа Na_2O как активаторов и пассиваторов процесса питтинговой коррозии. Принято, что питтинг ориентируется зачастую по кристаллографическим плоскостям, но некоторые авторы утверждают о тоннельном развитии питтинга [26].

В работе [27] проведены исследования с целью уточнения взаимозависимости электрохимических и структурных факторов при зарождении и развитии питтинговой коррозии. Объектом исследования явился, в том числе, и сплав АМг2. Исследуемыми средами служили NaCl и NH_4NO_3 концентрации от 0.001 до 3%, а также дистиллированная вода.

В сплаве АМг2, содержащем 23% Mg, потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) в хлоридсодержащих растворах заметно облагораживается по сравнению с алюминием. Аномальное изменение $E_{\text{п.о.}}$ при легировании алюминия ранее авторы [28] связывали с увеличением эффекта пассивации и изменением ионной проводимости пассивной плёнки. Элементы, увеличивающие ионную проводимость плёнки, смещают потенциал коррозии ($E_{\text{кор.}}$) в отрицательную область, но при этом могут облагораживать $E_{\text{п.о.}}$.

В отличие от хлор-ионов содержащих сред, потенциалы питтингообразования в дистиллированной воде одинаковы для алюминия и

сплава АМг2, в проточной дистиллированной воде $E_{п.о.}$ облагораживается на 150 мВ, в кипячёной – на 300 мВ [29]. На образцах сплава АМг2 уже при поляризации в дистиллированной воде кристаллографическое развитие питтинга выражено менее чётко. С увеличением концентрации хлор-ионов на участке линейного влияния на $E_{п.о.}$ кристаллографическое развитие питтинга уступает место некристаллографическому.

Одновременное разоблагораживание $E_{п.о.}$ и увеличение тока пассивации наблюдается и в растворах NH_4NO_3 : ток пассивации уменьшается при уменьшении концентрации раствора; $E_{п.о.}$ изменяется несколько сложнее – сохранение линейной зависимости отмечено при больших концентрациях (аналогично среде хлор-иона); $E_{п.о.}$, достигнув значения 1.55 В при $10^{-1}M NH_4NO_3$, далее не меняется [30].

Важная, хотя и вторичная роль структурных факторов также очевидна. Прежде всего они, как было показано, способствуют распределению реальных развивающихся питтингов на поверхности, а также, что немаловажно с практической точки зрения, скорости их проникновения в металл. Ранее было показано, что при транскристаллитном развитии питтинговых каналов они ориентируются на интерметаллические вторые фазы. Исходя из особенностей коррозии АМг2, заключающейся в увеличении количества проникающих каналов в нитратных растворах при легировании магнием, можно полагать, что в этом случае сказывается степень неупорядоченности твёрдого раствора, а, возможно, также наличие субмикросегрегаций магния [31].

1.3. Окисление двойных и многокомпонентных алюминиево-магниевых сплавов

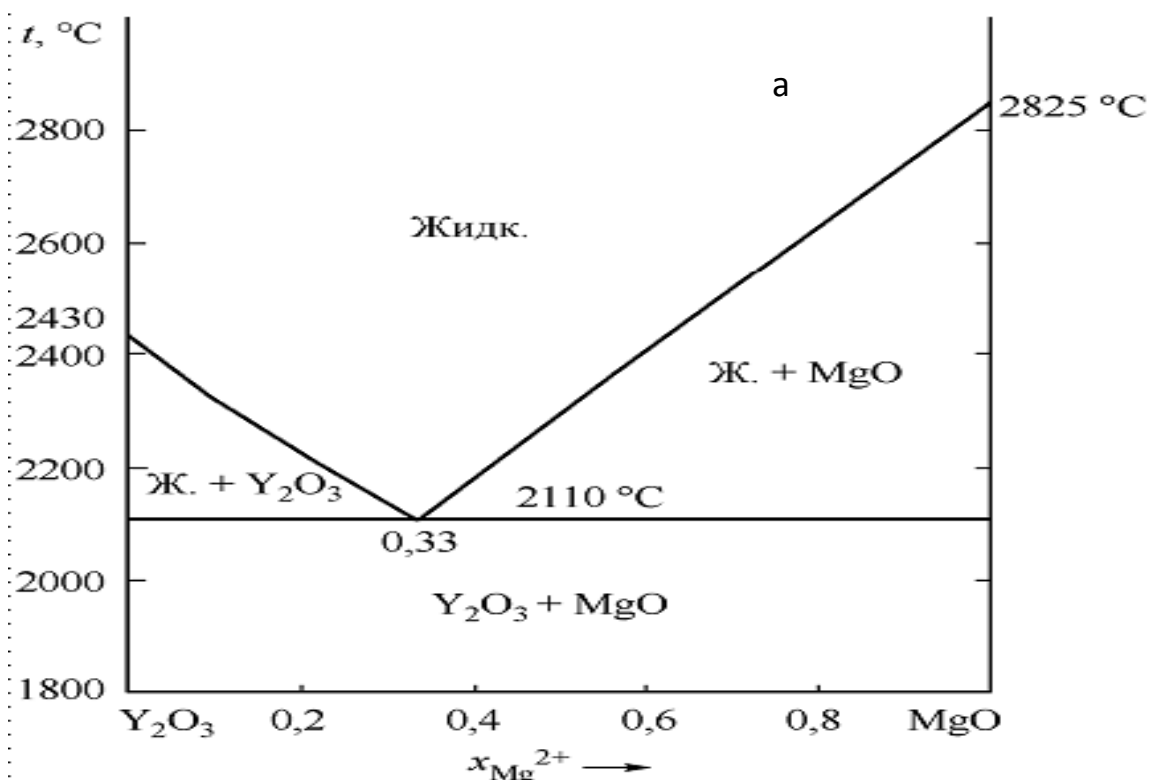
В связи с актуальности данной проблемы окислению алюминиевых сплавов посвящено много работ [32-56].

В гетерогенных процессах реагирующие компоненты системы находятся в разных фазах и, естественно, реакции протекают на границе их раздела. В общем случае начало окисления жидких металлов до образования

защитной пленки можно разделить на несколько стадий. К ним относится перенос молекул из объема газовой фазы к поверхности расплава, адсорбция газа и химическая реакция на границе раздела фаз, перенос с поверхности металла в объем, определяющий перераспределение кислорода.

После формирования оксидной пленки на поверхности жидкого металла механизм окисления существенно усложняется. В него включаются этапы перехода границы раздела металл - оксид ионами кислорода, металла и электронами; диффузия этих компонентов через оксидную пленку и адсорбция кислорода на её поверхности. Суммарная скорость реакции определяется её наиболее медленным этапом. Подобные реакции делятся на два основных класса. В первом из них скорость определяется массопередачей, и процесс протекает в диффузионном режиме. Если скорость реакции определяется взаимодействием на границе раздела фаз, то процесс протекает в кинетическом режиме [32-38].

Используя теории субрегулярных ионных оксидных расплавов авторами [57] построены диаграмм состояний MgO–Y₂O₃; б) Al₂O₃–Y₂O₃ (рис.1.6). Установлены координаты линий ликвидуса для указанных систем.



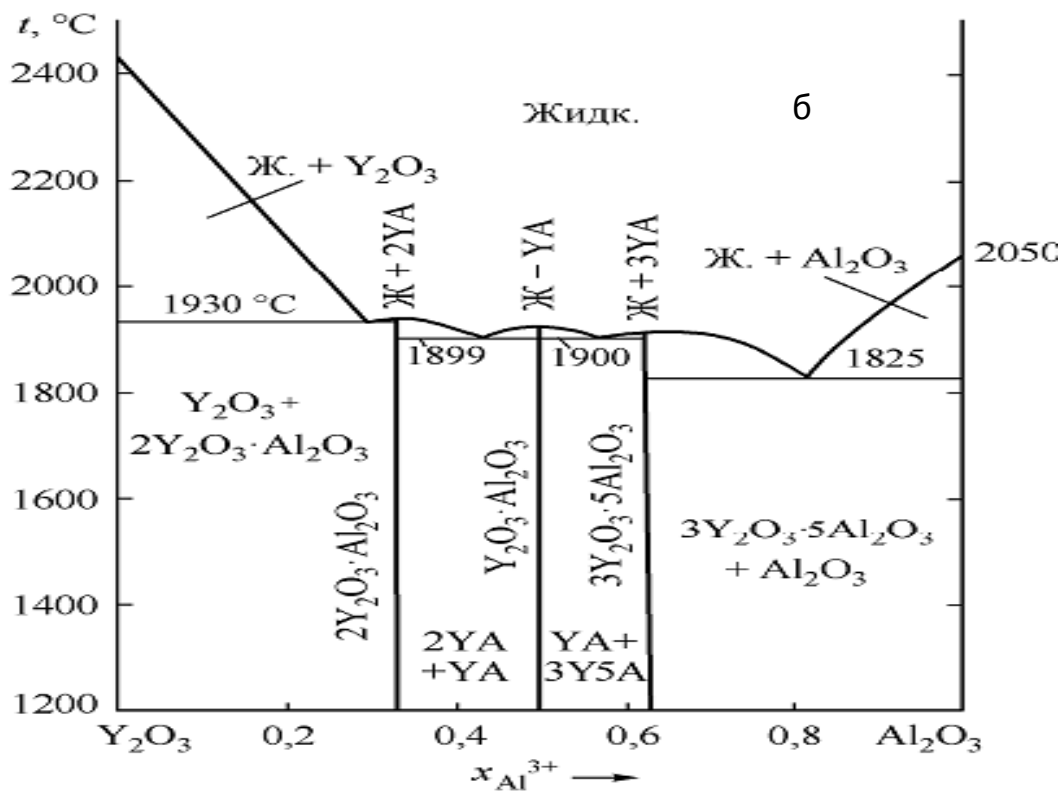


Рисунок 1.6-Расчетные диаграммы состояния систем а) $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$; б) $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ [57]

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

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

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

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

В данной работе для приготовления сплавов использовано алюминий марки А7 (табл.2.1), магний –марки ХЧ., лантан - Ла-ЭО, празеодим - ПрМ-1, неодим - НМ-2 (ТУ48-40-205-72). Редкоземельные металлы – скандий, церий, лантан, празеодим и неодим, а также титан использованы в виде лигатур с содержанием от 2 до 10 % редкоземельного металла и титана.

Таблица 2.1- Химический состав алюминия марки А7

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

Для получения сплавов проведено расчет шихтовых материалов, так как от правильного выполнения данной операции зависит количественное соответствие полученного и заданного состава сплавов. Расчет проведено по формуле

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

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

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

y- угар элемента, %

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

При приготовлении сплавов учитывалось имеющиеся в алюминий примеси и содержание алюминия в лигатурах. Исходя из этого, был получен сплав, состав которого приведено в таблице 2.2. Этот состав соответствует среднему составу промышленного сплава АМгЗ.

Таблица 2.2- Химический состав сплава АМгЗ

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

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

Сплавы были приготовлены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 мПа. Лигатуры вводили в сплав в шахтной печи.

Для определения состава сплавов был использован атомно-эмиссионный анализ.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ сплавов

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) - метод анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150-800 нм.

Для исследования состава сплавов по данному методу использован дифракционный спектрограф ДФС-452. Прибор имеет многоканальный

оптический регистрирующий систему МОРС-9. Источником возбуждения служил электрическая дуга. В качестве примера на рисунках 2.1-2.3 приведены аналитические линии для цинка, магния, лантана, железа и церия, которые показывают наличие алюминия и его примесей, магния и легирующих компонентов.

Количество и интенсивность спектральных линий зависит от концентрации определяемого компонента в сплаве (рис.2.1-2.3).

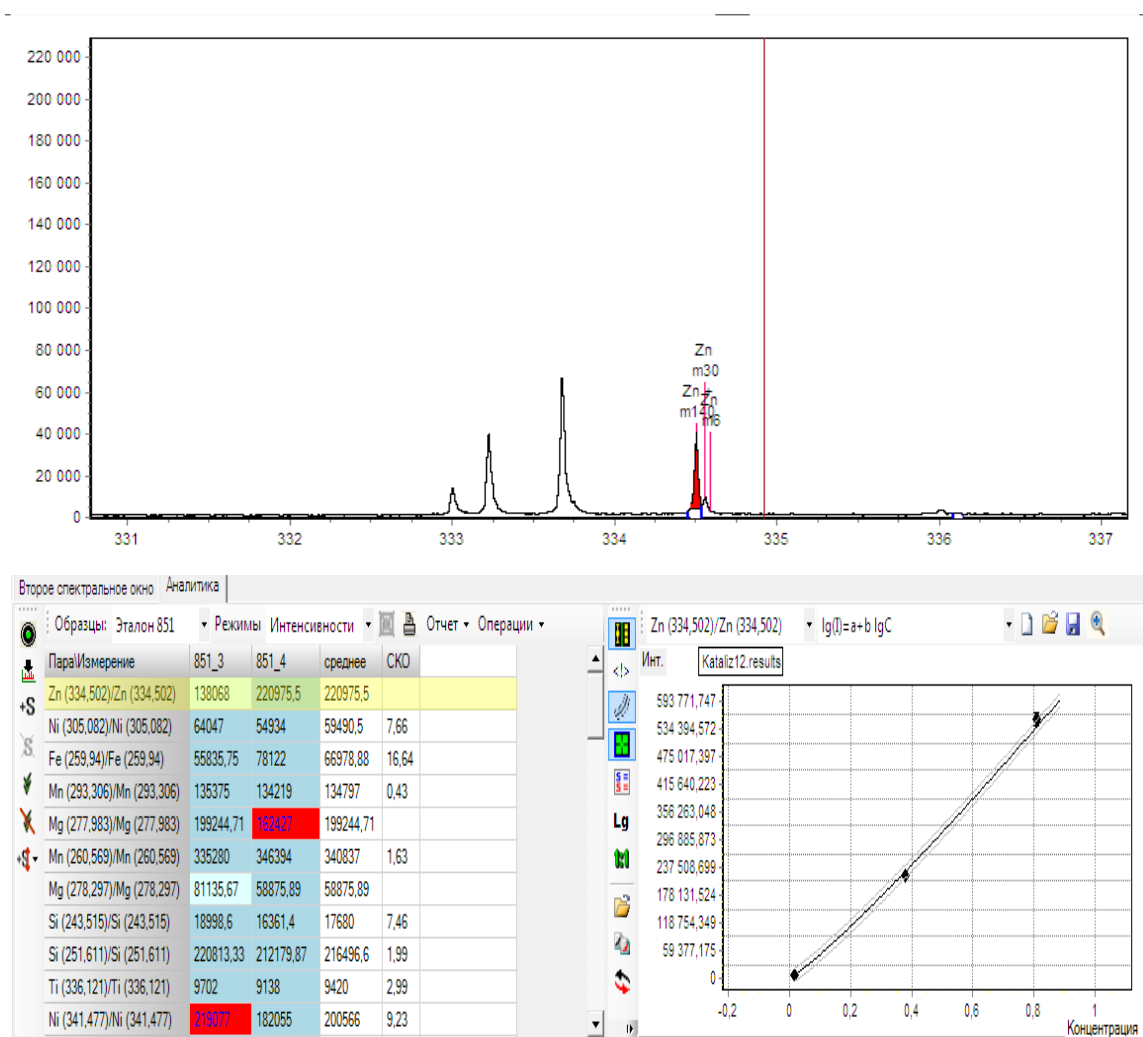


Рисунок 2.1- Спектральные линии цинка в образце

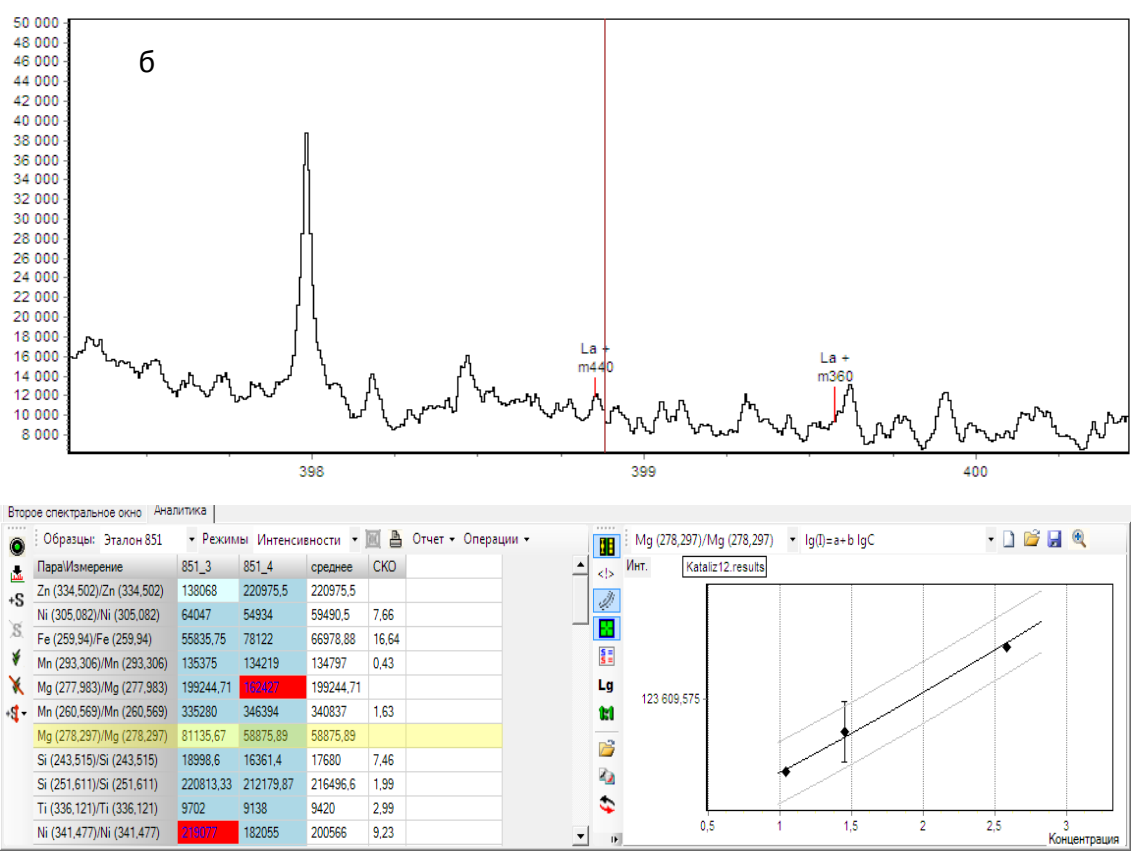
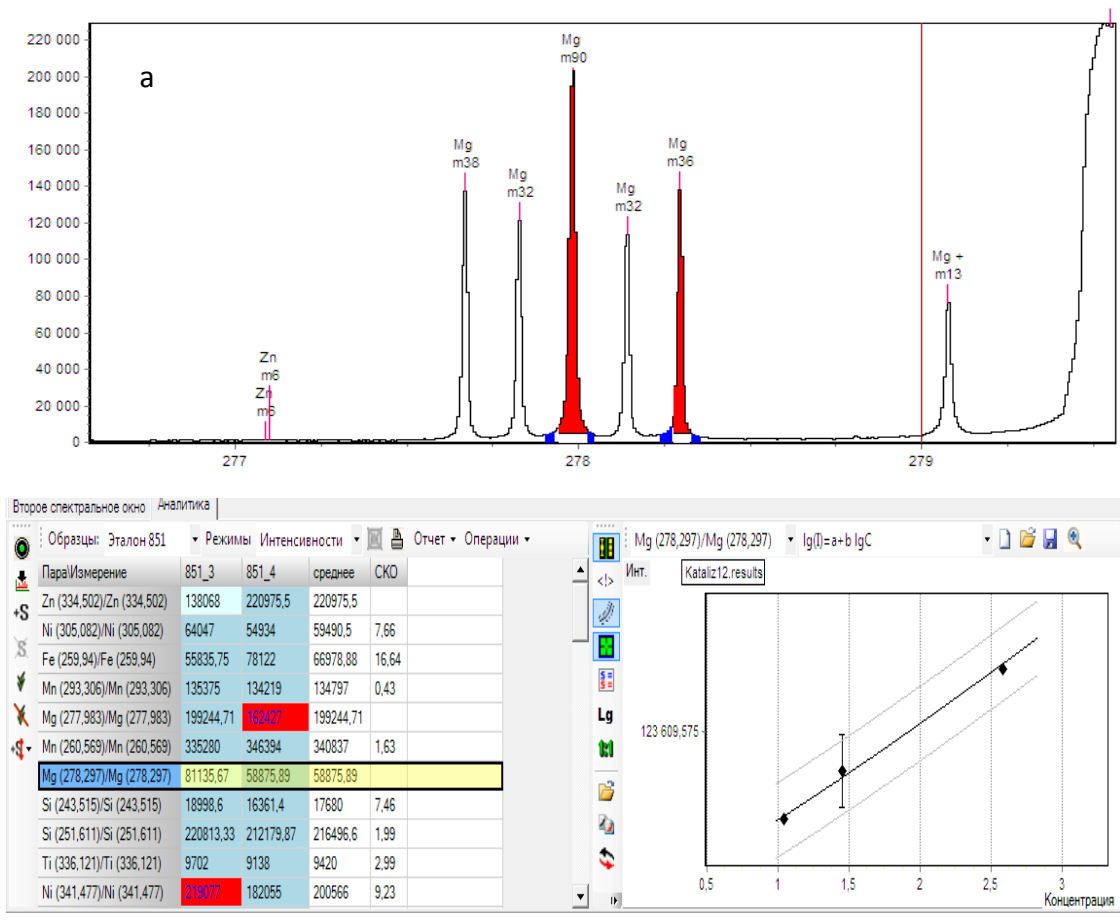


Рисунок 2.2- Спектральные линии магния (а) и лантана(б) в образце

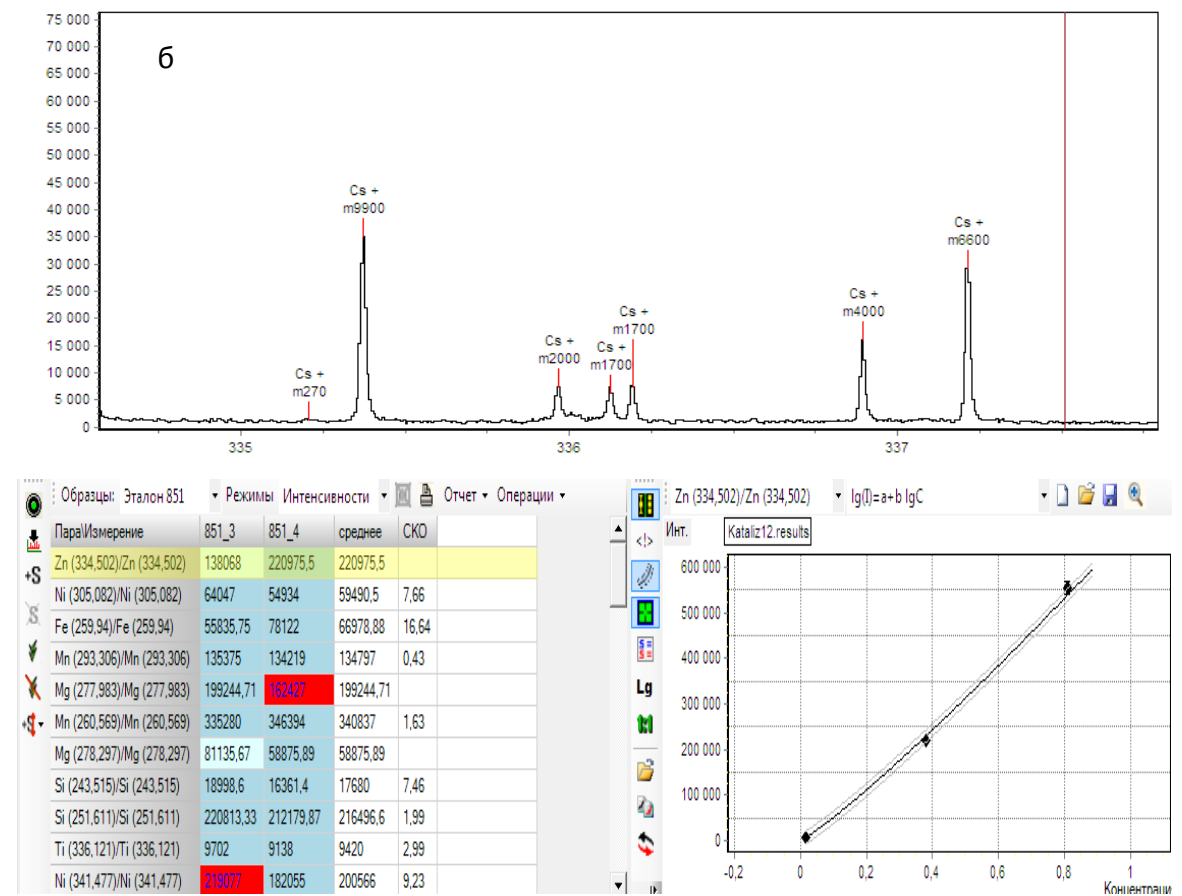
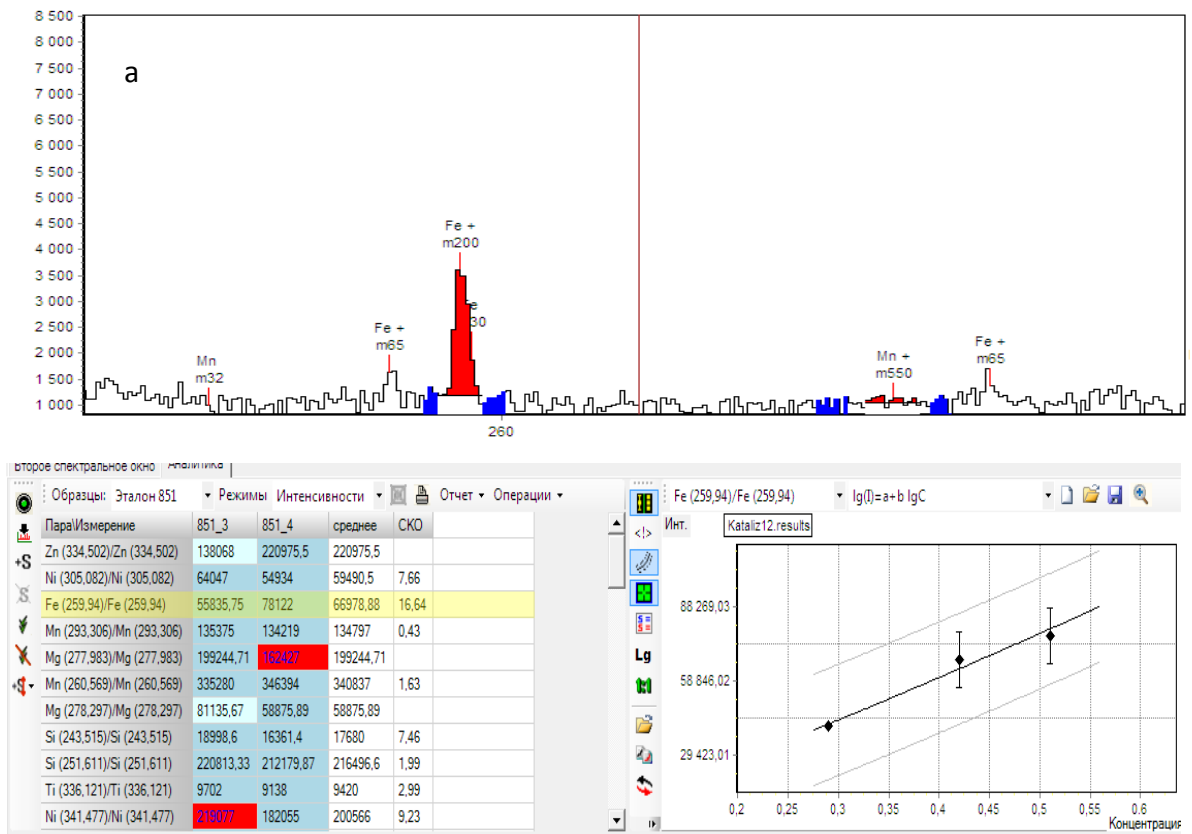


Рисунок 2.3- Спектральные линии железа (а) и церия (б) в образце

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

Проведенный анализ свидетельствует о соответствии заданных и полученных составов сплавов.

2.2. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Получение алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные и щелочноземельные металлы, связано с трудностями синтеза из-за высокой химической активности вводимых в алюминий компонентов, когда температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Эти обстоятельства вызывают необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащенной алюминием лигатуры.

Из полученного расплава для исследования коррозионно-электрохимических свойств отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Электрохимические исследования алюминиевых сплавов с магнием и РЗМ проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки 2 мВ/с с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянно (20⁰С) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

При электрохимических испытаниях потенциодинамическим методом образцы (рис. 2.4) поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования. Затем поляризовали в обратном направлении до потенциала -1600 мВ, в результате происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава, после чего образцы поляризовали вновь в положительном направлении.

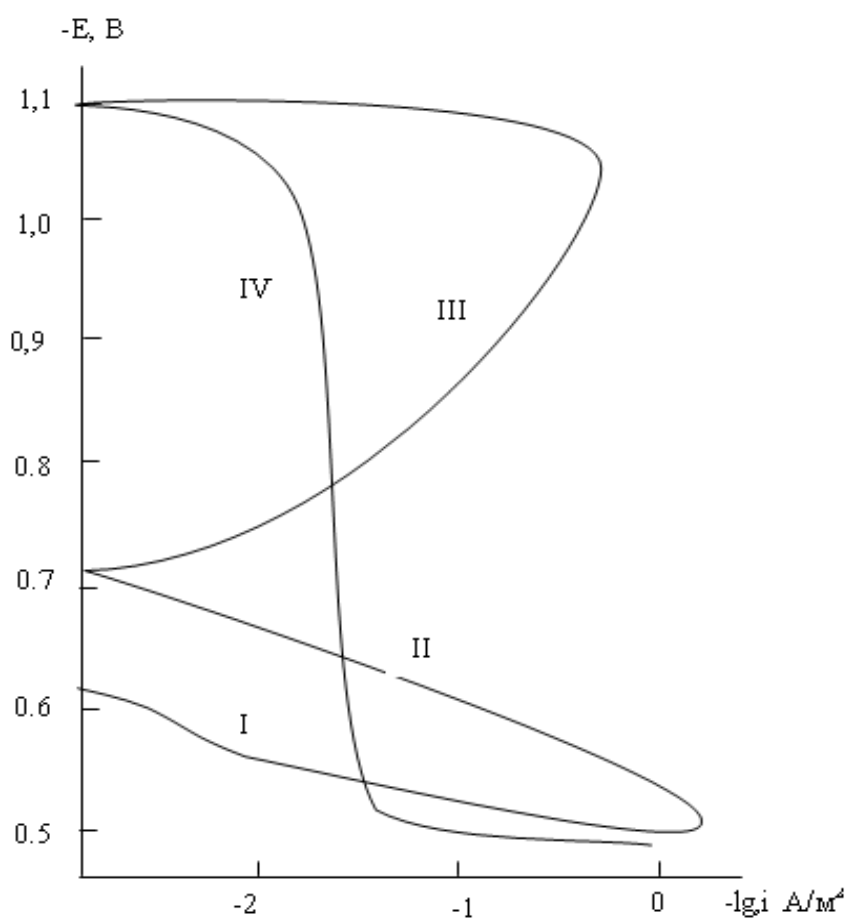


Рисунок 2.4—Полная поляризационная кривая сплава АМгЗ в среде 3%-ного электролита NaCl

Исследования проводились в нейтральной среде 3% раствора NaCl согласно ГОСТу 9.017 – 74, то есть в имитате морской воды, с учётом влияния хлор-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-магниевых сплавов, легированных РЗМ. На полученных таким

образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($-E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор}$ и $I_{кор}$), потенциал репассивации ($E_{рп.}$), определяемый графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной $v_k = 0.12V$, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода [69]. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор} \cdot K,$$

где: $K = 0.335 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ для алюминия [70].

2.3. Исследование влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Как было изложено выше содержание скандия, как и других легирующих, составляло 0.05, 0.1, 0.3 и 0.5 % по массе, что позволит провести сравнительный анализ.

Результаты исследования влияние скандия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ представлены на рисунках 2.5-2.7 и в таблицах 2.3-2.8.

В таблице 2.3 приведены изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св. корр.}$, В) сплава АМгЗ, легированного скандием во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl. Как видно из данных таблиц 2.3, 2.5 и 2.7 и рисунках 2.5-2.7 при всех концентрациях электролита наблюдается отклонение потенциала свободной коррозии в положительную область. Изменения этого показателя от концентрации скандия во всех трех концентрациях раствора характеризуется также смещением в положительную область.

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

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

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплавов, представленные в таблицах 2.4-2.6, свидетельствуют, что добавки скандия до 0,5 мас.% к исходному сплаву АМгЗ сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость исходного сплава.

Потенциал репассивации ($-E_{\text{реп.}}$) сплава АМг32, легированного скандием, во всех исследованных средах электролита NaCl смещается также в положительную область значений, что ещё раз свидетельствует об улучшении пассивируемости образующихся питтинговых коррозионных очагов в нейтральных средах. Подобное поведение сплавов характерно во всех исследованных средах.

Плотность тока коррозии исходного сплава АМг3 в среде 0,03 и 3% NaCl составляет 0.036 и $0.072 \cdot 10^{-2}$ А/м², соответственно, а у сплава с добавкой 0.5 мас.% скандия равен 0.027 и $0.060 \cdot 10^{-2}$ А/м², соответственно, в среде 0.03 и 3%-ного электролита NaCl (таблица 10). Исследования свидетельствуют, что с ростом концентрации хлорида натрия, то есть с увеличением доли ионов хлорида, наблюдается рост скорости коррозии сплавов на 40-50% (таблиц 2.4-2.6).

Таким образом, можно заключить, что эффект легирования сплава АМг3 проявляется в пределах исследованных концентрации скандия, что позволяет считать данные составы наиболее устойчивыми к анодной коррозии.

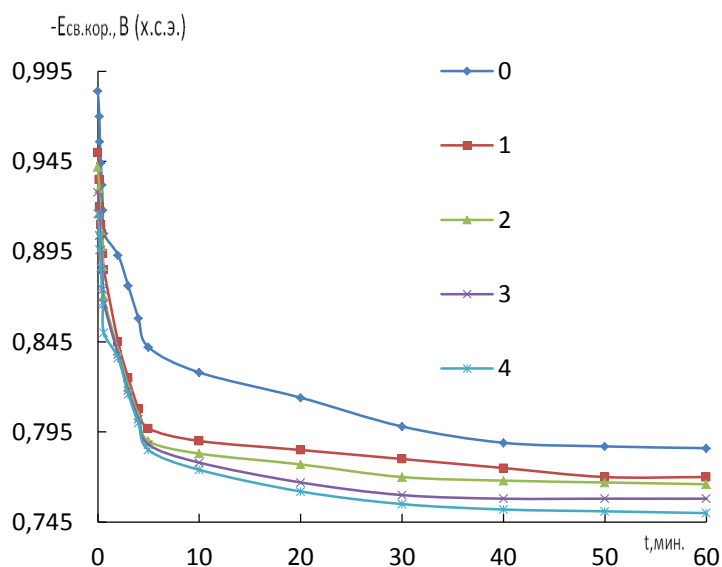


Рисунок 2.5-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМг3 (1) содержащего скандия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 в среде 3,0%-ном растворе NaCl

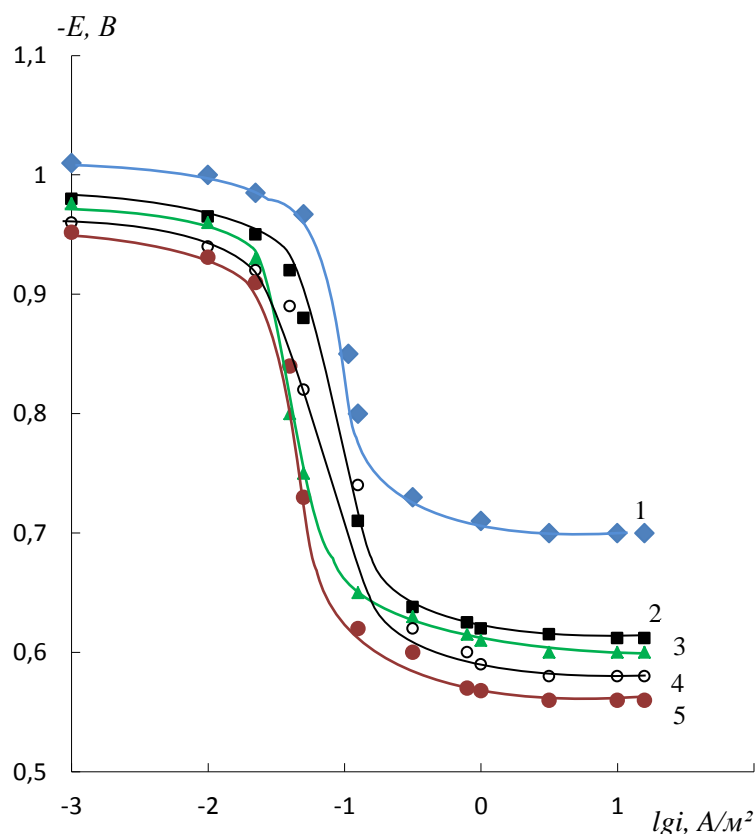


Рисунок 2.6- Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Al-Mg, содержащих скандий, % по массе: 1-0,0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в среде 3% NaCl.

Таблица 2.4- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlMg3, легированного скандием в среде 3%- ного NaCl.

Содержание Sc в сплаве, % по массе.	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,770	0,980	0,612	0,760	0,070	23,45
0.1	0,766	0,976	0,600	0,748	0,067	22,44
0.3	0,758	0,970	0,592	0,740	0,063	21,10
0.5	0,750	0,964	0,584	0,740	0,060	20,10

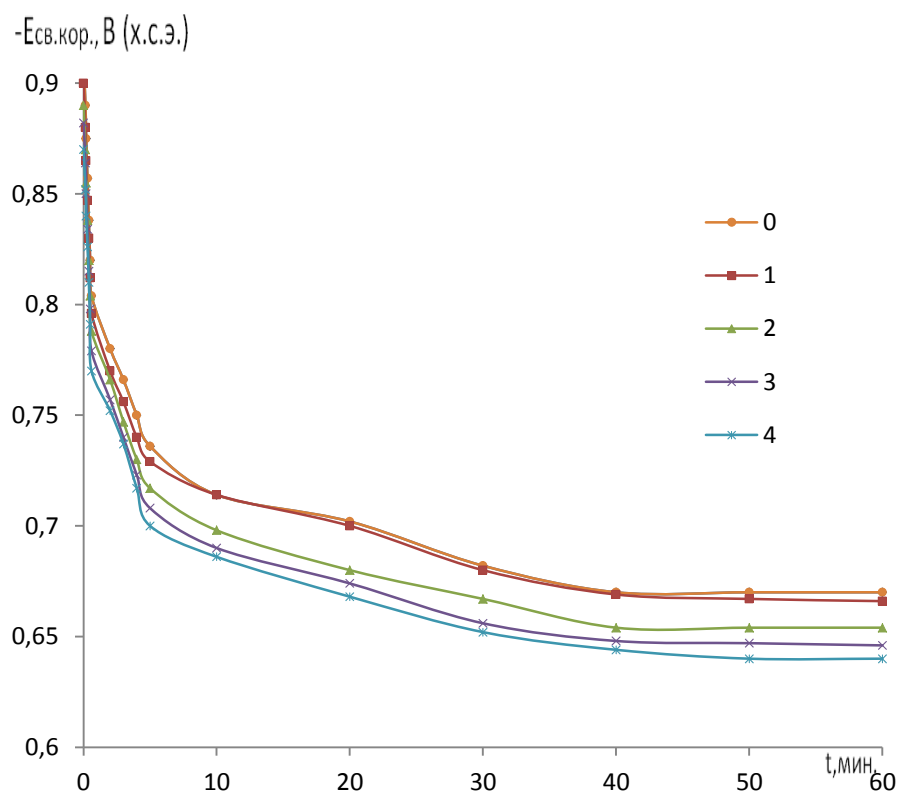


Рисунок 2.7-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМг3 (0) содержащего скандия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 в среде 0.3%-ном растворе NaCl

Таблица 2.5-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМг3, легированного скандием во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки. мин	Содержание скандия, % по массе				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,900	0,890	0,882	0,870
0,15	0,890	0,880	0,870	0,864	0,852
0,2	0,875	0,865	0,855	0,850	0,840
0,3	0,857	0,847	0,838	0,834	0,826
0,4	0,838	0,830	0,820	0,815	0,810

Продолжение табл.2.5					
0,5	0,820	0,812	0,804	0,798	0,791
0,6	0,804	0,796	0,788	0,779	0,770
2	0,780	0,770	0,766	0,757	0,752
3	0,766	0,756	0,747	0,740	0,737
4	0,750	0,740	0,730	0,723	0,717
5	0,736	0,729	0,717	0,708	0,700
10	0,714	0,714	0,698	0,690	0,686
20	0,702	0,700	0,680	0,674	0,668
30	0,682	0,680	0,667	0,656	0,652
40	0,670	0,669	0,654	0,648	0,644
50	0,670	0,667	0,654	0,647	0,640
60	0,670	0,666	0,654	0,646	0,640

Таблица 2.6-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного скандием в среде 0,3%- ного NaCl.

Содержание скандия в сплаве, % по массе	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,666	0,976	0,575	0,720	0,053	17,75
0.1	0,654	0,962	0,566	0,712	0,050	16,75
0.3	0,646	0,954	0,552	0,700	0,047	15,74
0.5	0,640	0,944	0,540	0,686	0,044	14,74

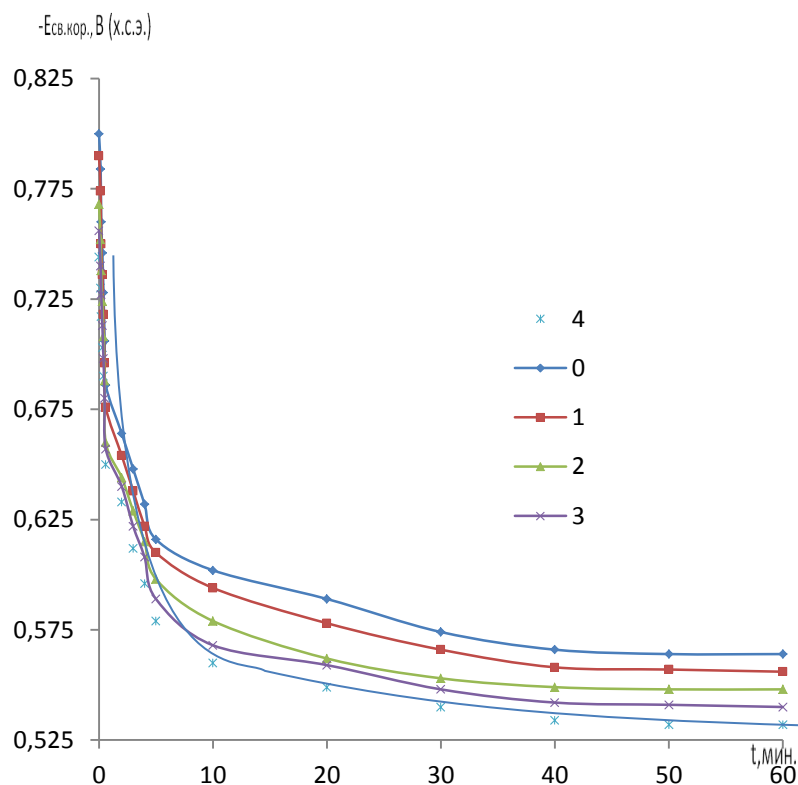


Рисунок 2.8-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего скандия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 в среде 0.03%-ном растворе NaCl

Таблица 2.7-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного скандием во времени, в среде электролита 0.03%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание скандия, % по массе				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,800	0,790	0,768	0,756	0,744
0,15	0,784	0,774	0,752	0,740	0,730
0,2	0,760	0,750	0,738	0,727	0,717
0,3	0,746	0,736	0,724	0,713	0,703
0,4	0,728	0,718	0,708	0,698	0,690

Продолжение табл.2.7					
0,5	0,706	0,696	0,688	0,680	0,676
0,6	0,686	0,676	0,660	0,657	0,650
2	0,664	0,654	0,644	0,640	0,633
3	0,648	0,638	0,629	0,622	0,612
4	0,632	0,622	0,615	0,608	0,596
5	0,616	0,610	0,598	0,589	0,579
10	0,602	0,594	0,579	0,568	0,560
20	0,589	0,578	0,562	0,559	0,549
30	0,574	0,566	0,553	0,548	0,540
40	0,566	0,558	0,549	0,542	0,534
50	0,564	0,557	0,548	0,541	0,532
60	0,564	0,556	0,548	0,540	0,532

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

Содер-ние Sc в сплаве, % по массе.	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,556	0,950	0,548	0,654	0,035	11,72
0.1	0,548	0,940	0,540	0,644	0,032	10,72
0.3	0,540	0,932	0,528	0636	0,030	10,05
0.5	0,532	0,920	0,520	0,630	0,027	9,045

2.4. Исследование влияние иттрия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ.

Исследованные составы содержали от 0,05 до 0,5 % по массе иттрия. Результаты изучения коррозионных свойств легированного иттрием сплав АМгЗ в среде жидкого электролита NaCl различной концентрации представлены на рисунках 2.9-2.11 и в таблицах ----

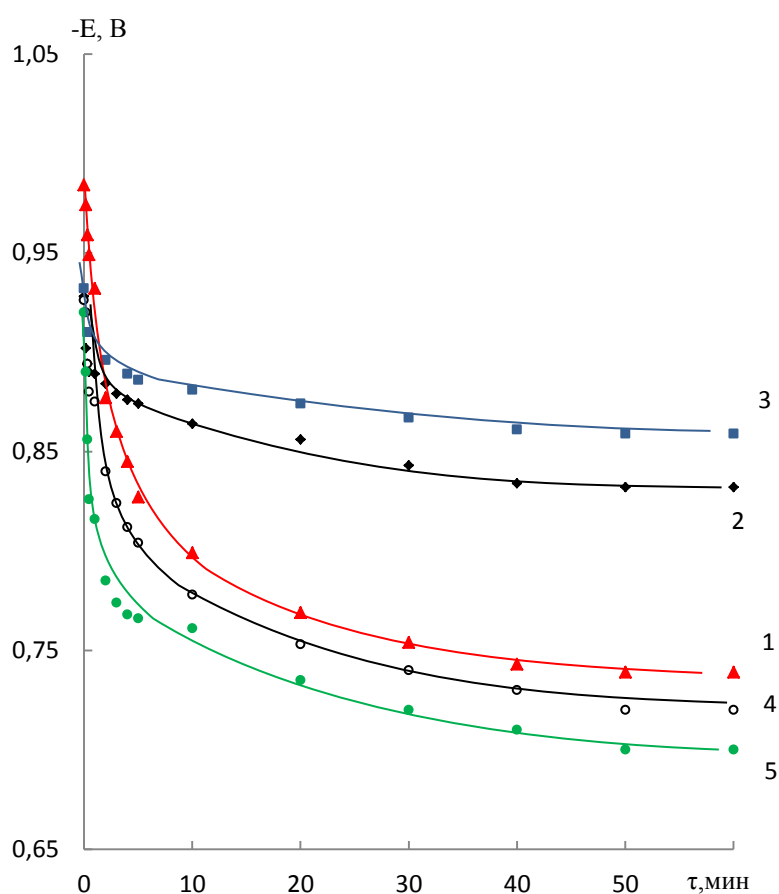


Рисунок 2.9- Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ(1), содержащего иттрия, % по массе: 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3 и 5-0.5. в среде 3,0%-ном растворе NaCl

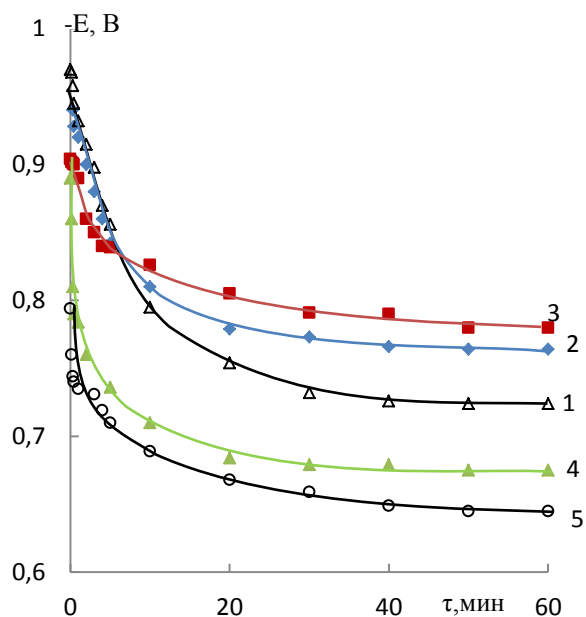


Рисунок 2.10- Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АМг3(1), содержащего иттрия, % по массе: 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3 и 5-0.5 в среде 0.3%-ном растворе NaCl

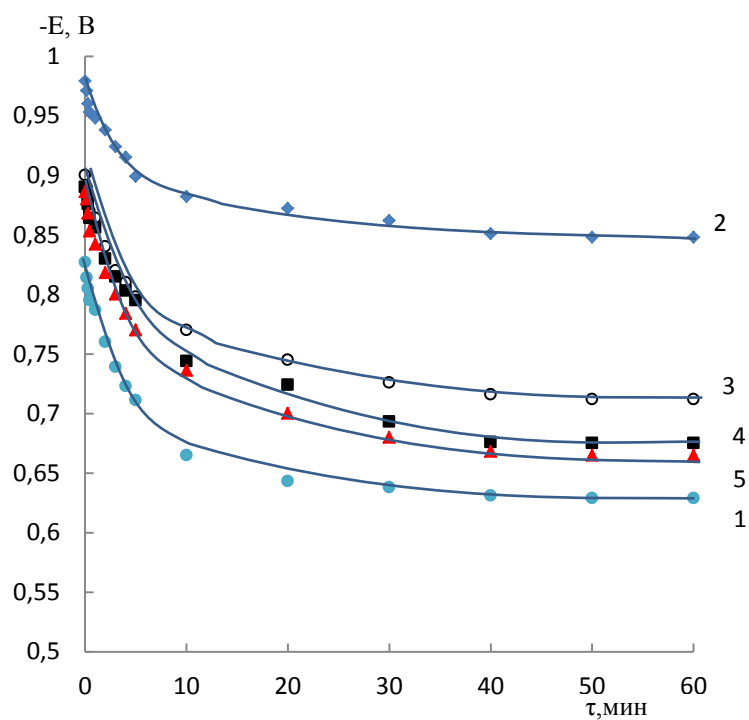


Рисунок 2.11- Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АМг3 (1), содержащего иттрия, % по массе: 2-0.05, 3-0.1, 4-0.3.5-0.5 в среде 0.03%-ном растворе NaCl

Таблица 2.9- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ+ Y в среде электролита NaCl

Содержание Y в сплаве, % по массе	-E _{св.корр}	-E _{корр}	-E _{п.о}	-E _{реп}	I _{корр.}	K·10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
3% NaCl						
0,05	0.872	1.316	0.762	0.810	0.0090	3.015
0,1	0.852	1.312	0.772	0.834	0.0065	2.176
0,3	0.710	1.150	0.600	0.760	0.0072	2.412
0,5	0.680	1.280	0.680	0.780	0.0079	2.646
0.3% NaCl						
0,05	0.670	0.800	0.456	0.708	0.0032	1.072
0,1	0.630	0.966	0.530	0.740	0.0058	1.943
0,3	0.586	1.144	0.660	0.592	0.0056	1.876
0,5	0.576	1.080	0.600	0.642	0.0065	2.177
0.03% NaCl						
0,05	0.848	1.176	0.576	0.740	0.0060	1.043
0,1	0.660	1.030	0.450	0.648	0.0030	1.005
0,3	0.644	0.994	0.436	0.650	0.0053	1.776
0,5	0.630	0.980	0.477	0.634	0.0062	2.077

Потенциалы питтингообразования (E_{п.о}) репассивации (E_{реп}) во всех случаях смещаются в область положительных значений. Плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов системы Al-Mg-Y с ростом концентрации хлорид-ионов увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов, не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. Что касается

концентрации иттрия то видно что, при исследованных концентрациях хлорид-ионов добавки иттрия в количестве 0,1-0,3 % по массе уменьшают скорость электрохимической коррозии алюминиево-магниевого сплава АМгЗ. Положительное действие иттрия на анодные свойства сплава АМгЗ не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость сплава зависит, также от изменения и модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплавов.

2.4. Исследование влияние лантана на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

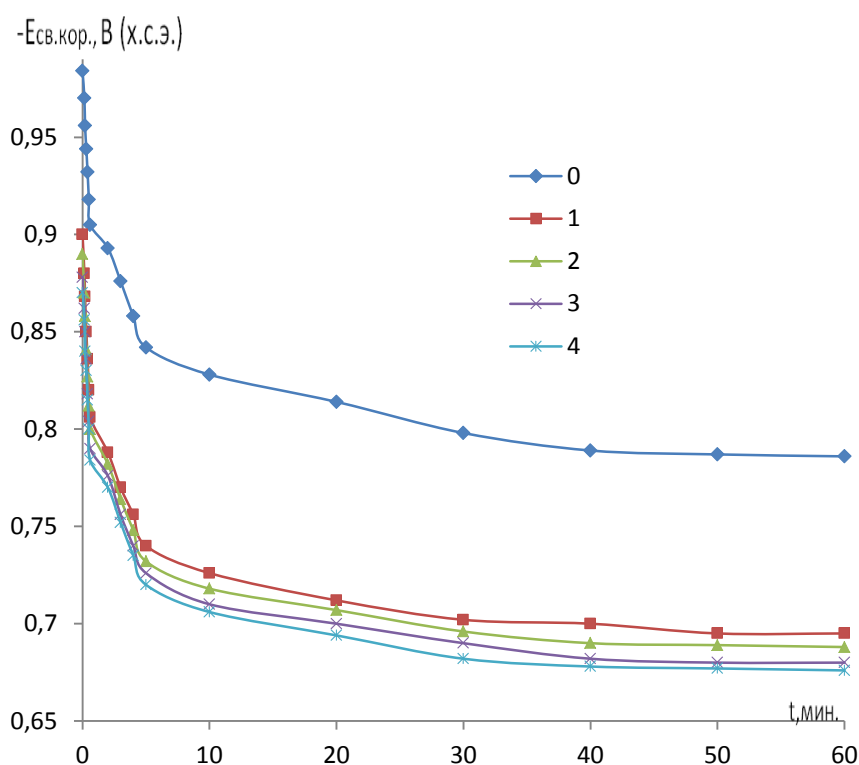


Рисунок 2.12-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего лантана от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 % по массе в среде 3,0 %-ном растворе NaCl

Таблица 2.10-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного лантаном во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

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

Таблица 2.11- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 3%- ного NaCl.

Содержание La в сплаве, % по массе.	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,695	0,976	0,614	0,736	0,071	23,78
0.1	0,688	0,970	0,600	0,730	0,069	23,11
0.3	0,680	0,968	0,590	0,724	0,066	22,11
0.5	0,676	0,960	0,578	0,724	0,062	20,77

Таблица 2.12-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) сплава АМгЗ, легированного лантаном во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержания La, % по массе.				
	-	0.05	0.1	0.3	0.5
0	0,910	0,810	0,780	0,770	0,762
0,15	0,890	0,790	0,762	0,752	0,746
0,2	0,875	0,776	0,750	0,737	0,730
0,3	0,857	0,758	0,738	0,720	0,714
0,4	0,838	0,740	0,724	0,707	0,700
0,5	0,820	0,726	0,710	0,690	0,686
0,6	0,804	0,710	0,696	0,674	0,670
2	0,780	0,694	0,680	0,658	0,654
3	0,766	0,676	0,664	0,642	0,638
4	0,750	0,658	0,650	0,627	0,620

5	0,736	0,640	0,637	0,617	0,606
10	0,714	0,628	0,624	0,607	0,594
20	0,702	0,614	0,612	0,596	0,580
30	0,682	0,604	0,600	0,587	0,578
40	0,670	0,596	0,593	0,580	0,576
50	0,670	0,595	0,591	0,580	0,575
60	0,670	0,594	0,590	0,580	0,574

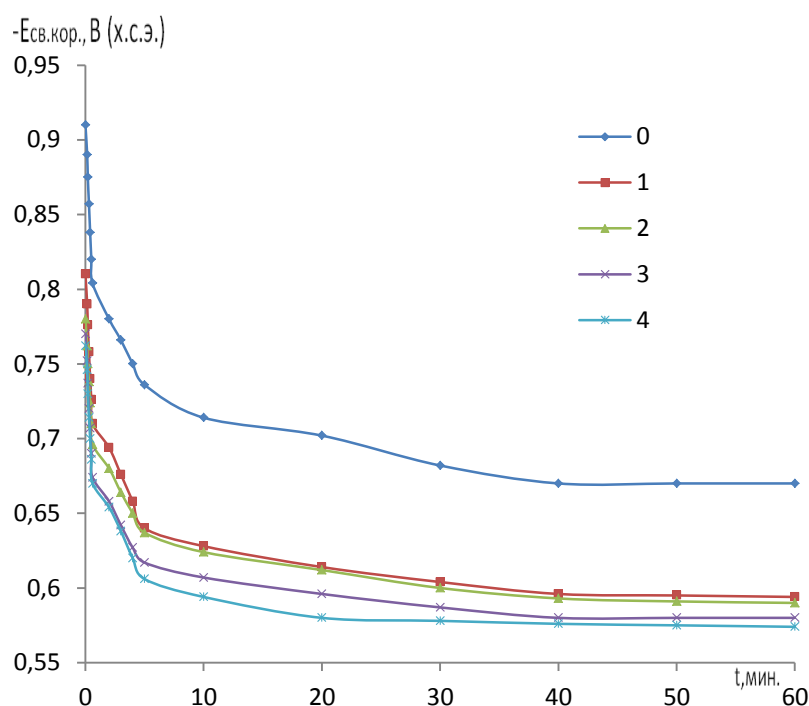


Рисунок 2.13-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего лантана от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4- 0,5% по массе в 0.3 %-ном растворе NaCl

Таблица 2.13-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 0,3%- ного NaCl.

Содержание лантана в сплаве, % по массе.	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
0	0,91	0,736	0,640	0,637	0,617	0,606
1	0,81	0,714	0,628	0,624	0,607	0,594
2	0,78	0,702	0,614	0,612	0,596	0,580
3	0,75	0,682	0,604	0,600	0,587	0,578
4	0,72	0,670	0,596	0,593	0,580	0,576
5	0,70	0,670	0,595	0,591	0,580	0,575
6	0,68	0,670	0,594	0,590	0,580	0,574

	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,594	0,974	0,624	0,690	0,055	18,42
0.1	0,590	0,972	0,618	0,678	0,052	17,42
0.3	0,580	0,963	0,610	0,670	0,049	16,41
0.5	0,574	0,956	0,606	0,666	0,046	15,41

Таблица 2.14-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного лантаном во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

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

50	0,564	0,500	0,495	0,490	0,481
60	0,564	0,500	0,494	0,490	0,480

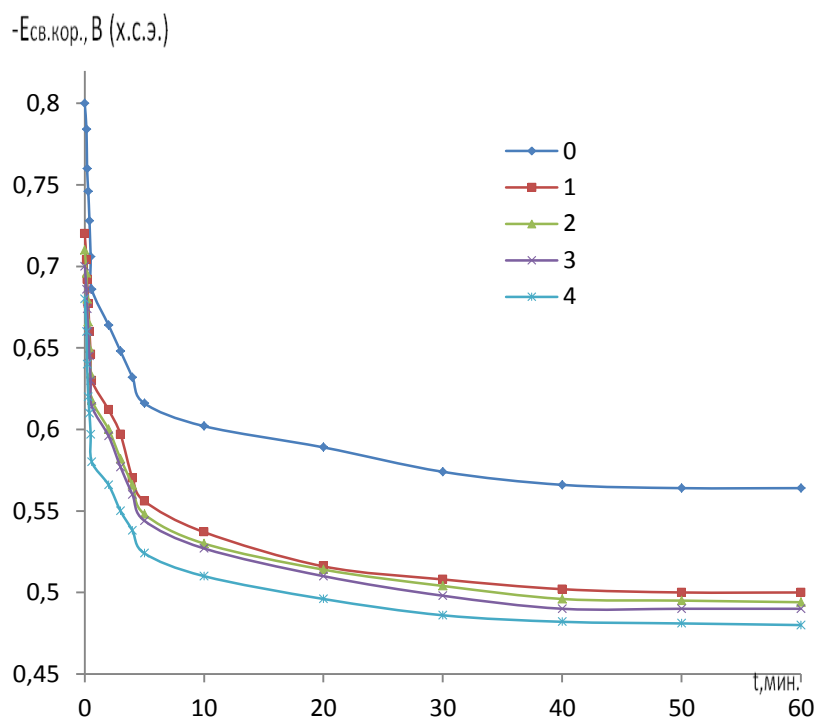


Рисунок 2.14-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего лантана от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 % по массе в 0.03 %-ном растворе NaCl

Таблица 2.15- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного лантаном в среде 0,03%- ного NaCl.

Содержание La в сплаве, % по массе.	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,500	0,970	0,510	0,600	0,033	11,05

0.1	0,494	0,966	0,500	0,568	0,031	10,38
0.3	0,490	0,960	0,492	0,562	0,028	9,380
0.5	0,480	0,950	0,484	0,556	0,025	8,375

2.5. Исследование влияние церия на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Таблица 2.16-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

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

50	0,787	0,706	0,697	0,690	0,681
60	0,786	0,705	0,696	0,690	0,680

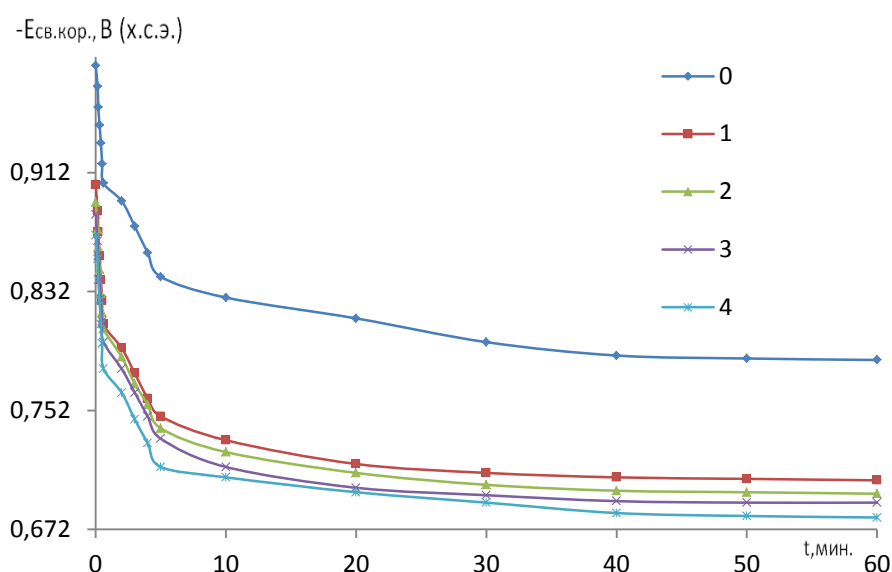


Рисунок 2.15-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего церия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 % по массе в 3.0%-ном растворе NaCl

Таблица 2.17-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного церием в среде 3%- ного NaCl.

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

0.5	0,680	0,945	0,670	0,736	0,059	19,76
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Таблица 2.17-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

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

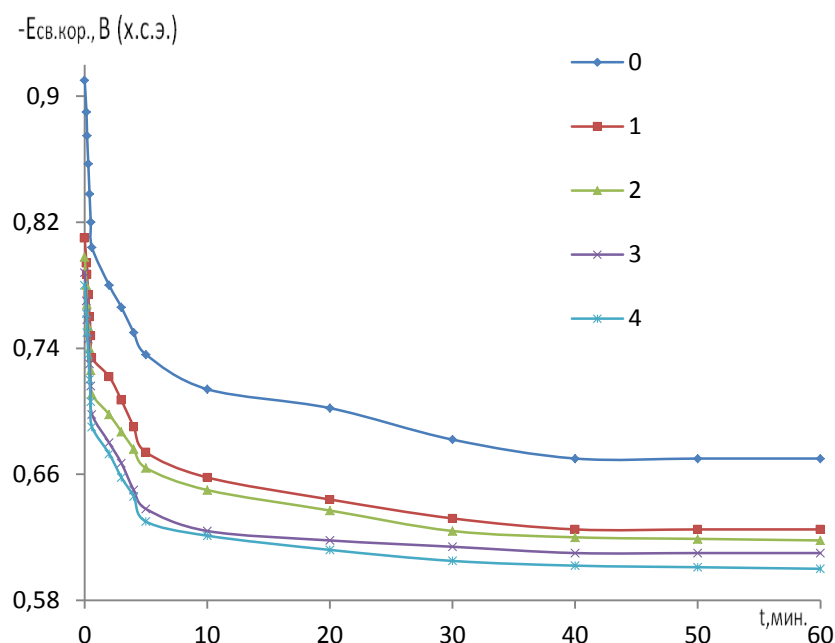


Рисунок 2.16-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМГЗ (0) содержащего церия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 по массе в 0,3 %-ном растворе NaCl

Таблица 2.18-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМГЗ, легированного церием в среде 0,3%- ного NaCl.

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

Таблица 2.19-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного церием во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

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

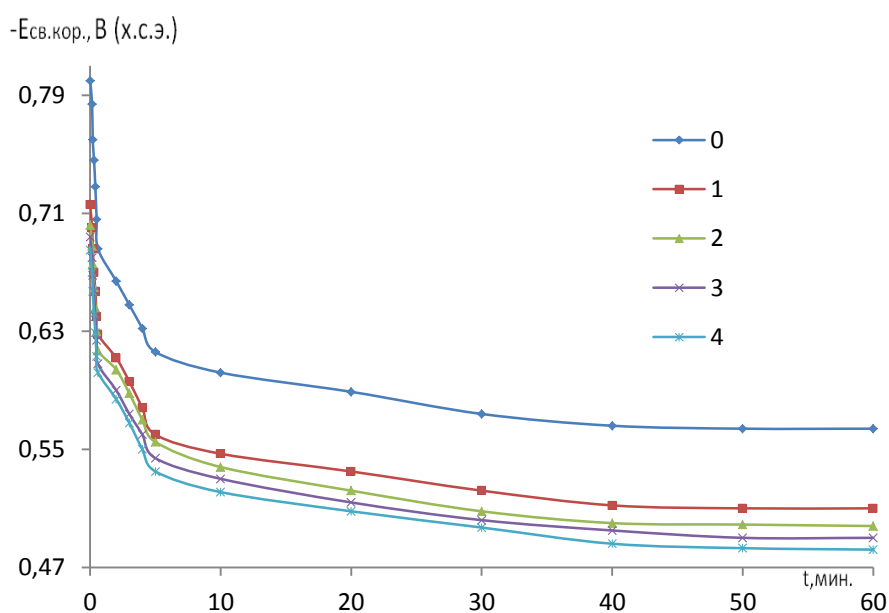


Рисунок 2.17-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего церия от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 5 по массе в 0.03 %-ном растворе NaCl

Таблица 2.20-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного церием в среде 0,03%- ного NaCl.

Содержание Се в сплаве, % по массе	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,564	0,980	0,560	0,660	0,036	12,06
0.05	0,510	0,956	0,520	0,610	0,034	11,39
0.1	0,498	0,948	0,512	0,596	0,030	10,05
0.3	0,490	0,940	0,504	0,590	0,029	9,71
0.5	0,482	0,934	0,498	0,590	0,026	8,71

2.5. Исследование влияние празеодима на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Результаты исследования представлены на рисунках 2.17-2.19 и в таблицах 2.21-2.26.

Таблица 2.21-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

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

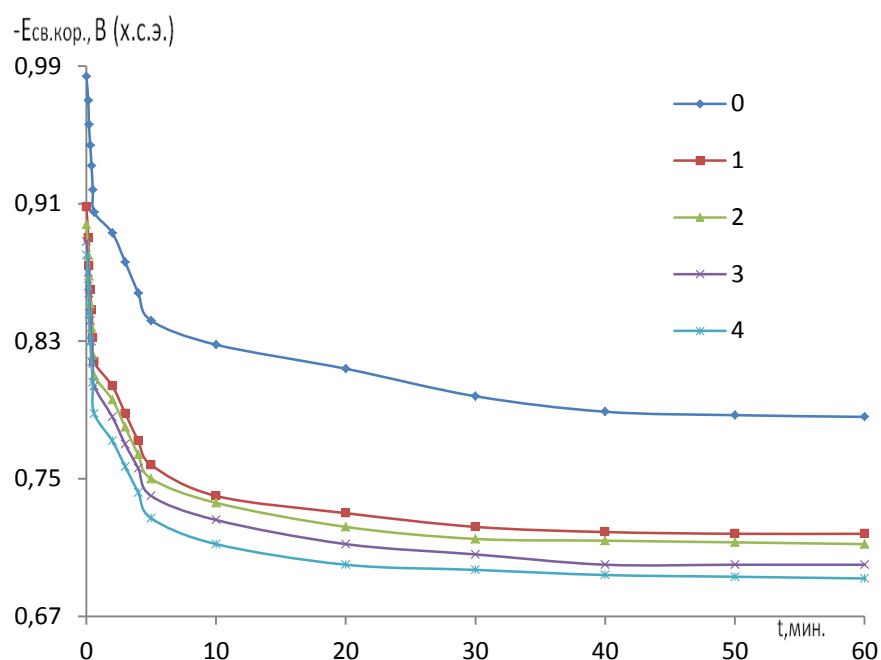


Рисунок 2.18-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМГЗ (0) содержащего празеодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 по массе в 3,0%-ном растворе NaCl

Таблица 2.22-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМГЗ, легированного празеодимом в среде 3%- ногоNaCl.

Содержание Pr в сплаве, % по массе	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,786	1,020	0,700	0,770	0,072	24,12
0.05	0,718	0,968	0,682	0,765	0,067	22,44
0.1	0,712	0,960	0,670	0,760	0,064	21,44
0.3	0,700	0,950	0,658	0,754	0,060	20,10
0.5	0,692	0,940	0,644	0,750	0,058	19,43

Таблица 2.23-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

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

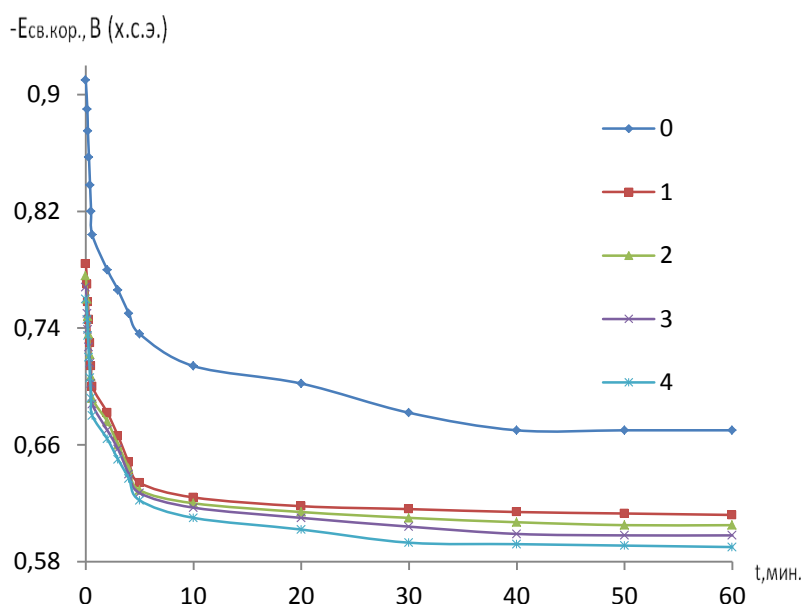


Рисунок 2.19-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего празеодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,55 по массе в 0.3%-ном растворе NaCl

Таблица 2.24-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного празеодимом в среде 0,3%- ного NaCl.

Содержание Pr в сплаве, % по массе	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-Е _{св.к.}	-Е _{корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{рп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0.05	0,612	0,942	0,590	0,715	0,052	17,42
0.1	0,605	0,930	0,580	0,710	0,049	16,41
0.3	0,598	0,922	0,568	0,705	0,046	15,41
0.5	0,590	0,910	0,556	0,705	0,042	14,07

Таблица 2.25-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного празеодимом во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

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

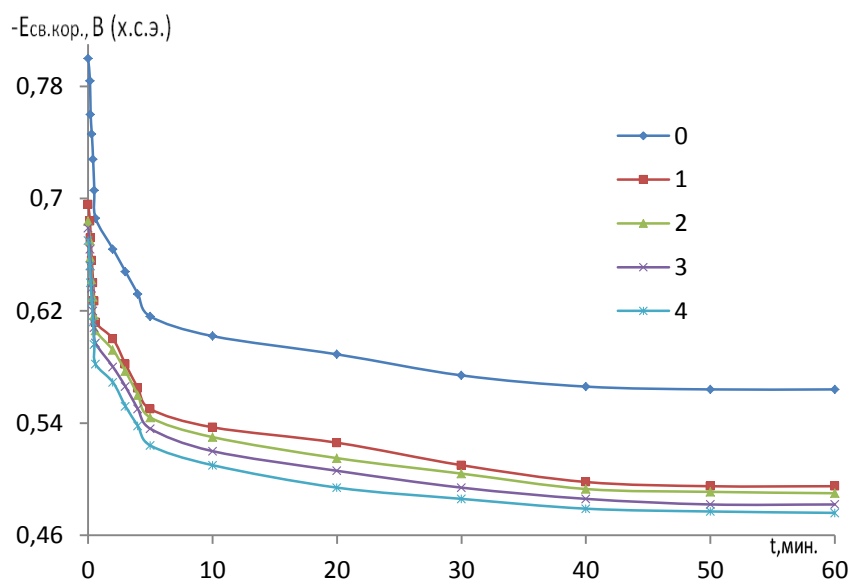


Рисунок 2.20-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего празеодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 по массе в 0.03%-ном растворе NaCl

Таблица 2.26-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного празеодимом в среде 0,03%- ногоNaCl.

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

2.6. Исследование влияние неодима на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ

Результаты представлены на рисунках ----- и в таблицах ---

Таблица 2.27-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl

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

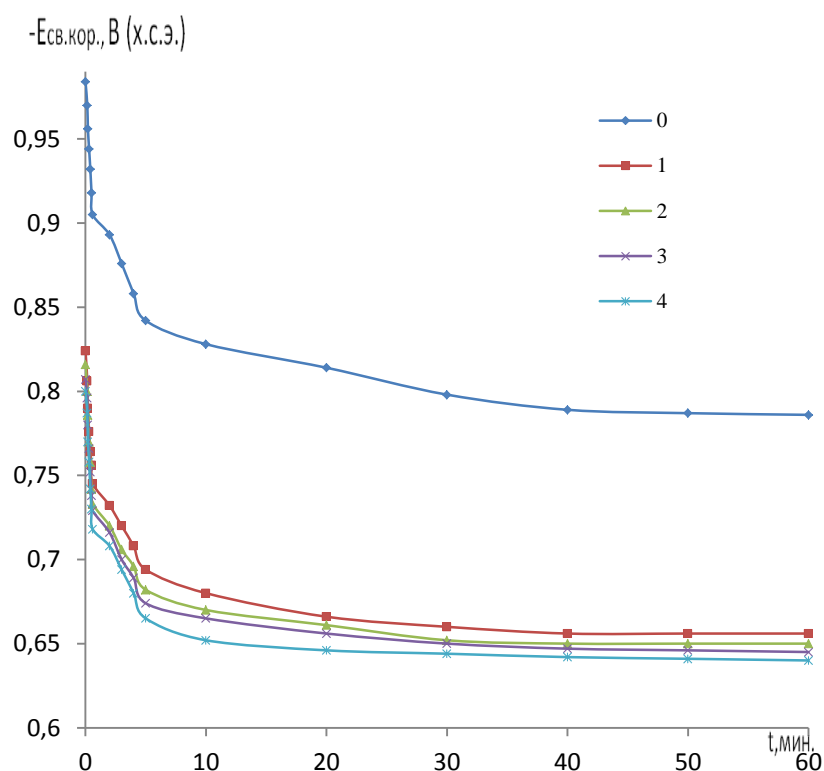


Рисунок 2.21-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМГЗ (0) содержащего неодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 % по массе в 3.0%-ном растворе NaCl

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

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

Таблица 2.29-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

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

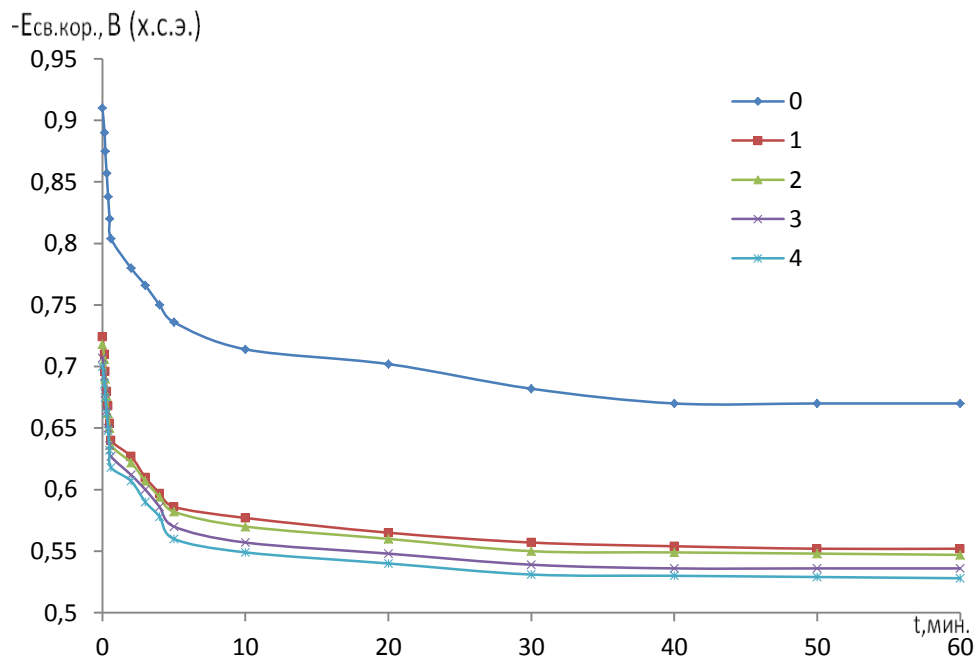


Рисунок 2.22-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего неодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 в 0,3%-ном растворе NaCl

Таблица 2.30-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного неодимом в среде 0,3%- ногоNaCl.

Содержание Nd в сплаве, % по массе	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0,670	1,010	0,654	0,724	0,056	18,76
0,05	0,552	0,934	0,642	0,718	0,051	17,08
0,1	0,547	0,926	0,630	0,714	0,048	16,08
0,3	0,536	0,918	0,618	0,708	0,045	15,07
0,5	0,528	0,910	0,610	0,708	0,043	14,40

Таблица 2.31-Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.корр., В) сплава АМгЗ, легированного неодимом во времени, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

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

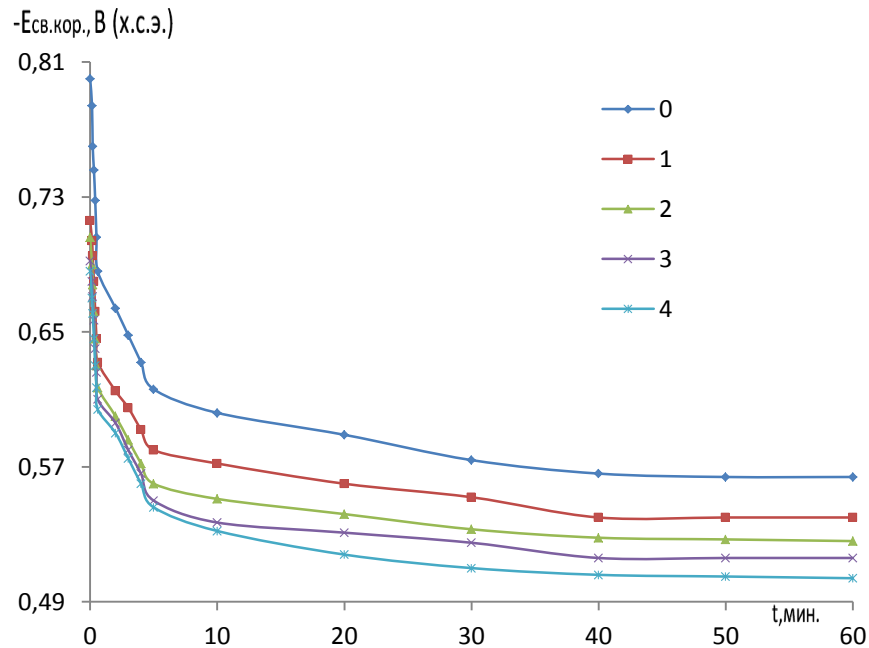


Рисунок 2.23-Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АМгЗ (0) содержащего неодима от времени: 1- 0,05; 2-0,1;3-0,3;4-0,5 в 0.03%-ном растворе NaCl

Таблица 2.32-Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АМгЗ, легированного неодимом в среде 0,03%- ного NaCl

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

ГЛАВА III. ОКИСЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АМg3 С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Методика исследования кинетики высокотемпературной коррозии металлов и сплавов

Окисление твердых металлов и сплавов. Изучение кинетики процесса окисления твердых металлов и сплавов проводилось методом термогравиметрии с использованием установки, принцип работы, который описан в работах [1-3]. Схема установки представлена на рисунке 3.1.

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

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

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

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Перед началом измерения катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта. Исследование проводили в атмосфере

воздуха. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий спай, который находился на уровне поверхности расплава. Термометр помещали в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0⁰С с помощью нуля - термостата марки «Ноль-В».

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью ±2⁰С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали милливольтметр.

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

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

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

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

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

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

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

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

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

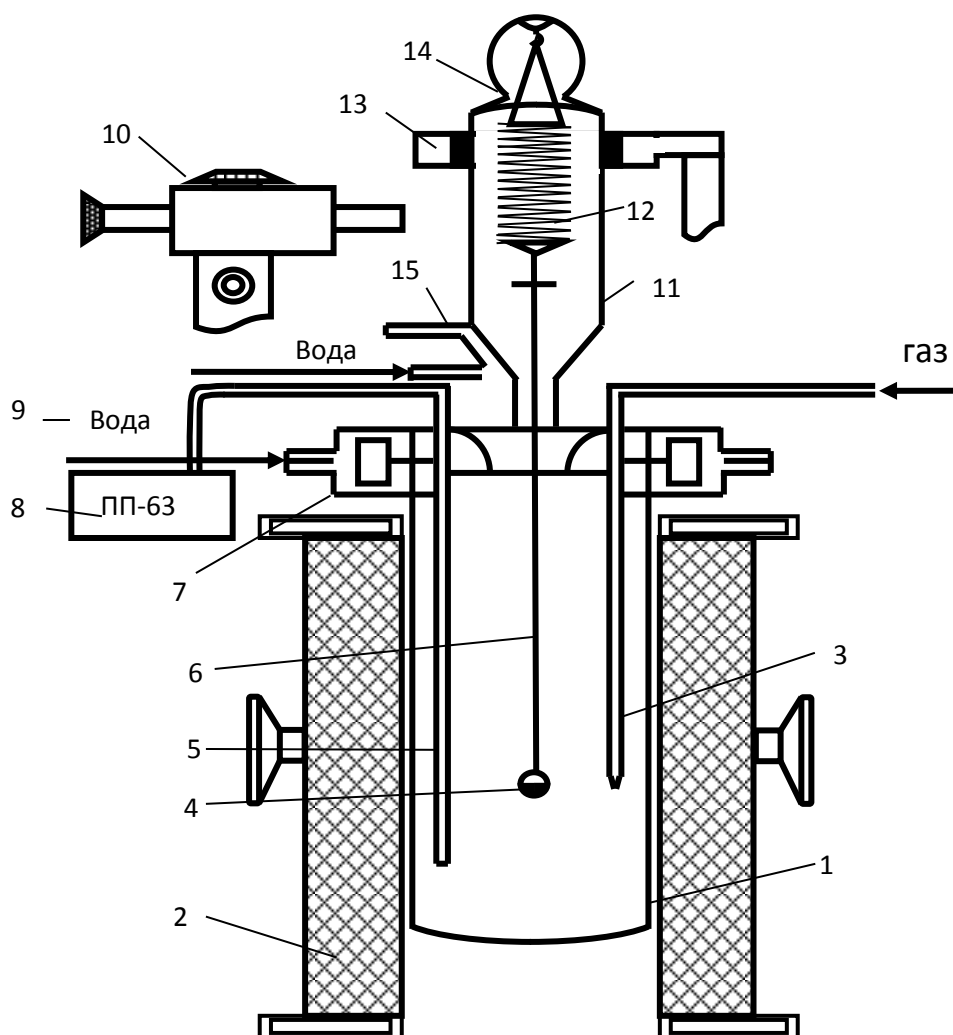


Рисунок 3.1 -Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана, 2-чехол из оксида алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4-тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемая крышка, 8-потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12-пружина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

Используемые в работе весы имели следующие параметры:

$$D = 3.8 \cdot 10^{-2} \text{ м},$$

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

Схема калибровки: $m + a$

$$m + a + \kappa \Delta h \tag{3.4}$$

$$m + 3a$$

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

$$m + na$$

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

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

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

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

и может при расчётах не учитываться.

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

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

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2.2) составляет:

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

Рентгенофазовый метод анализа. Целью метода является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка с помощью сплошного спектра. В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного K_{α} - излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и насыпали на поверхность каретки аппарата тонким равномерным слоем для снятия дифрактограммы. При сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов с теоретически рассчитанными, определён фазовый состав продуктов окисления.

3.2. Окисление сплава АМг3 содержащего скандия

К сплавам системы Al-Mg относится большая группа широко используемых в промышленности сплавов: АМг0,5; АМг1; АМг2; АМг3; АМг4; АМг5; АМг6. Из них изготавливают все виды полуфабрикатов: листы и плиты, прессованные изделия (прутки, профили, панели, трубы), поковки и штамповки, проволоку заклепочную и сварочную.

Согласно диаграмме состояния системы Al-Mg, при температуре эвтектики (450⁰С) в алюминии растворяется 17,4 % Mg. При понижении температуры растворимость уменьшается.

Для получения сплавов были использованы алюминий марки А995 и промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая 2.5 масс. % скандия. Содержание скандия в сплаве АМг3 составляло 0.05; 0.1; 0.3 и 0.5 % по массе.

Результаты расчетов представлены в таблице 3.1.

Кривые окисления сплава АМг3, построенные при температурах 723,773 и 823К, характеризуются линейной скоростью окисления в начале процесса (5-10мин.), затем по мере роста толщины оксидной пленки переходят в параболическую. Истинная скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $4.75 \cdot 10^{-4}$ до $5.11 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·сек. Кажущаяся

энергия активации процесса окисления составляет величину 85,2 кДж/моль. С целью выявления общих закономерностей исследование сплавов проведено при одинаковых температурах.

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

Содержание скандия в сплаве АМгЗ, % по массе	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/м ² ·сек.	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	4,75	85,2
	773	4,96	
	823	5,11	
0.05	723	4,31	96,3
	773	4,59	
	823	4,87	
0.1	723	3,88	109,7
	773	4,12	
	823	4,63	
0.3	723	3,41	118,9
	773	3,81	
	823	4,29	
0.5	723	3,35	122,4
	773	3,67	
	823	4,08	

При добавке скандия в количестве до 0.05 масс. % наблюдается незначительное снижение скорости окисления исходного сплава. Дальнейшее повышение концентрации скандия в пределах исследованных составов так же снижают скорости окисления. Если, при легировании сплава

0.05% по массе скандием при температуре 773К скорость окисления составляет $4.59 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек, то при этой же температуре и увеличении концентрации легирующей добавки в два раза скорость окисления также снижается (табл. 3.1). Эту закономерность можно отслеживать и по величинам кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления. В качестве примера на рисунке 3.2 приведены кинетические кривые окисления твердого сплава АМгЗ, легированного 0,05 и 0.5% по массе скандием, при различных температурах. Видно, что с ростом температуры наблюдается увеличение привеса образца, который после 20 мин. приобретает постоянное значение.

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

Изучение продуктов окисления с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-3 (скорости вращения счетчика 2 градуса в минуту, Ураб.=36кВ, I=20мА) показало, на наличие в них оксидов магния и алюминия, а также сложные по составу с присутствием скандия. В данном сплаве в первую очередь окисляется магний, что обусловлено его активностью и низкой защитной способностью пленки оксида магния.

Таким образом, установлено положительное влияние скандия на окисляемость сплава АМгЗ.

Рисунок 3.2. Кривые окисления сплава АМгЗ, содержащего 0,05 (а) и 0.5(б) мас. % скандия.

3.3. Окисление сплава АМгЗ с добавками лантана

Исследование проведено при высоких температурах в атмосфере воздуха. Лантан в сплав введен в виде лигатуры из расчёта содержания в сплаве 0.05, 0.1, 0.3и 0.5 мас.%.

Результаты исследования представлены на рисунке 3.4 и в таблице 3.2.

Кривые окисления сплавов представлены на рисунке 3.4. Кинетические кривые характеризуются интенсивным ростом скорости окисления в начальных стадиях. Далее по мере проявления защитной способности образовавшихся оксидов скорость окисления замедляется.

Как видно из кинетических кривых окисления сплава, содержащего 0,05 мас.% лантана (рис. 3.4а), приращение удельного веса больше, чем у сплава, легированного 0,5 мас.% лантаном.

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

На рисунке 3.4б приведены кинетические кривые окисления сплава АМгЗ, легированного 0,5 мас.% лантаном, которые имеют более растянутый характер.

Окисление прекращается к 20-25 минутам. Максимальный привес составляет 9,1 мг/см² при температуре 873К, а минимальный привес равняется 8,5 при температуре 773К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава АМгЗ, легированного лантаном, приведены в таблице 3. 2.

Лантан, как и предыдущие редкоземельные элементы, снижает окисляемость исходного сплава во всем диапазоне концентрации. Значение скорости окисления уменьшается от $6,48 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с для исходного сплава до $1,9 \cdot 10^{-4}$

кг/м²·с, для сплава, легированного 0,1 мас.% лантаном, а значение кажущейся энергии активации увеличивается от 74,5 кДж/моль, для нелегированного сплава до 136,78 кДж/моль.

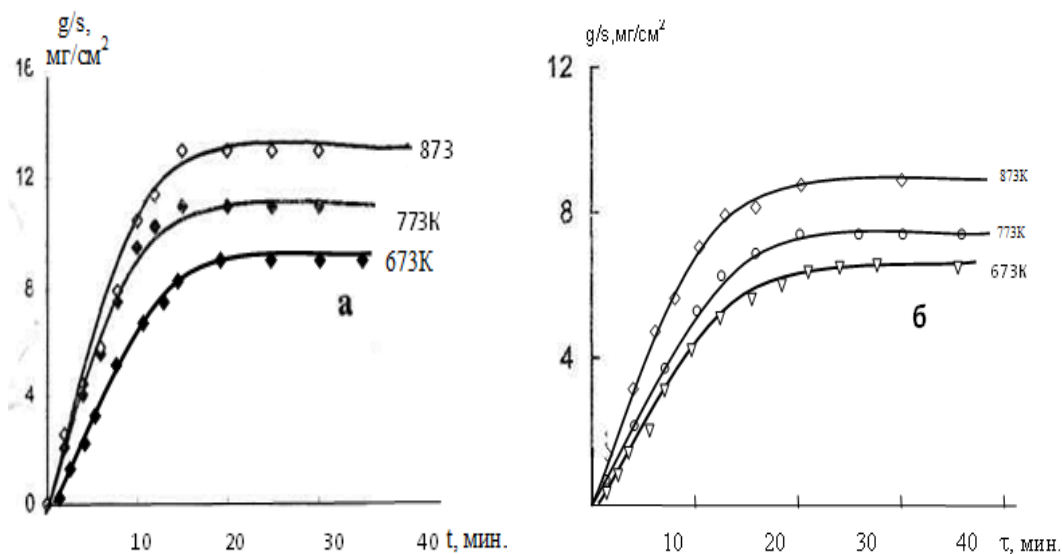


Рисунок 3.4- Кривые окисления сплава АМгЗ, легированного 0,05(а) и 0,3 мас.%(б) La.

Таблица 3.2-Параметры процесса окисления твердого сплава АМгЗ, легированного La

Содержание La в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Скорость окисления, К·10 ⁻⁴ кг/м ² ·с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673К	4,22	74,5
	773	5,31	
	873	6,48	
0,05	673	3,79	89,34
	773	4,8	
	873	6,1	
0,1	673	3,2	103,96
	773	4,2	
	873	5,34	

0,3	673	1,9	136,78
	773	3,3	
	873	4,7	
0,5	673	2,9	112,61
	773	3,5	
	873	5,2	

Как видно из данных таблицы 3.2, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Зависимость скорости окисления сплавов от концентрации легирующего компонента выглядит иначе.

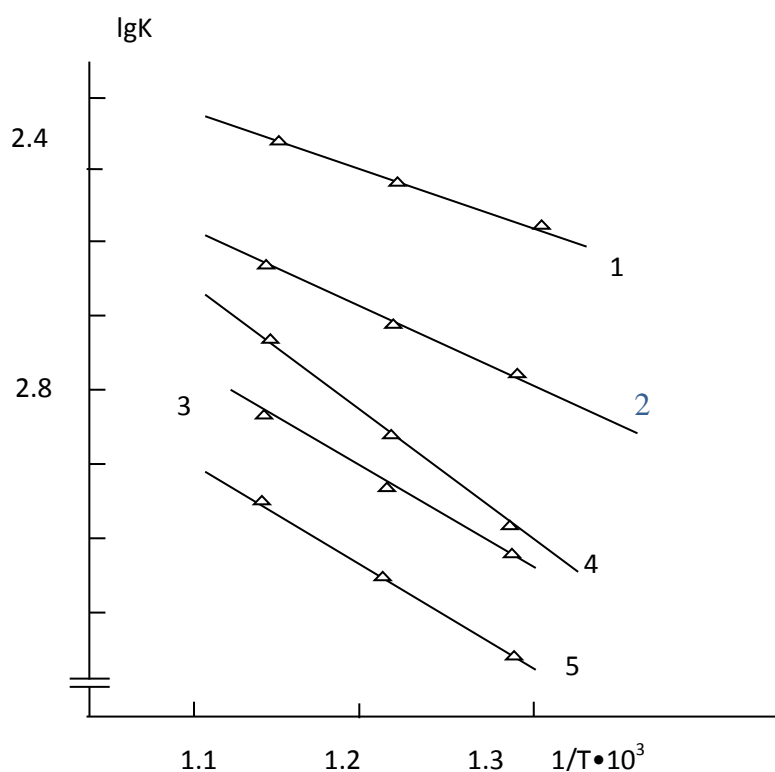


Рисунок 3.5. Зависимость $\lg K-1/T$ для сплава АМг3, легированного La, мас. %: 1- 0,0; 2- 0,05; 3-0,1; 4-0,3; 5-0.5.

Минимальное значение скорости окисления относится к сплаву, содержащему 0,05 мас.% лантана.

Приведенная на рисунке 3.5 зависимость $\lg K- 1/T$ показывает, что сплав, содержащий 0,3мас.% лантана, имеет наибольшее значение кажущейся

энергии активации – 136,78 кДж/моль, соответственно минимальное значение скорости окисления $1,9 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с. Остальным сплавам характерно повышенное значение скорости окисления по сравнению с данным сплавом, хотя оно ниже, чем у исходного сплава.

3.4. Окисление сплава АМгЗ с добавками празеодима

Окисление твердых сплавов системы Al-Mg-Pr исследовано при температурах 673, 773 и 873 К. Концентрация празеодима регулировалась от 0,05 до 0,5 мас.%. В качестве примера на рисунке 3.6 приведены кривые окисления сплава АМгЗ, содержащего празеодима. Все сплавы в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха.

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

Таблица 3.3- Параметры процесса окисления твердого сплава АМгЗ, легированного Pr

Содержание Pr в сплаве, мас.%	Тем-тура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации кДж/моль
0,0	673	4,22	74,5
	773	5,31	
	873	6,4	
0,05	673	3,97	88,2
	773	5,2	
	873	6,29	
0,1	673	3,71	97,1
	773	4,68	
	873	6,14	

0,3	673	3,36	108,7
	773	4,12	
	873	5,85	
0,5	673	2,97	126,9
	773	3,91	
	873	5,59	

Всем кинетическим кривым характерны параболический вид. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава $AlMg_3$, легированного празеодимом, представлены в таблице 3.3.

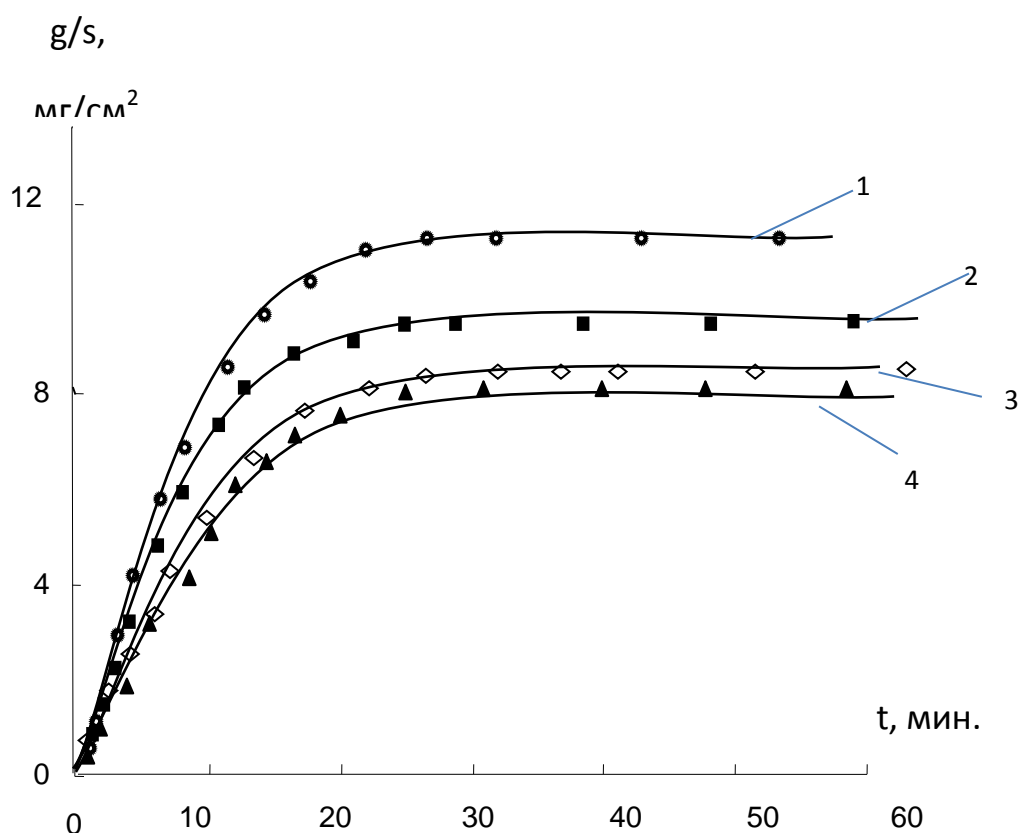


Рисунок 3.6- Кривые окисления сплава $AlMg_3$, содержащего Pr, мас.‰: 1- 0,05; 2-0,1; 3- 0,3 и 4-0,5 при $T=773K$.

Как видно из таблицы, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Скорость окисления в зависимости состава легирующего элемента уменьшается. Наименьшей окисляемостью обладает сплав, легированный 0,5мас.‰

празеодимом. Если значение скорости окисления сплава, легированного 0,05мас.% празеодимом при температуре 873К составляет $6,29 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, то при этой же температуре скорость окисления сплава, легированного 0,5мас.%, равняется $5,59 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с.

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

Исследование продуктов окисления изученных систем показало, что при окисления сплавов образуются как простые, так и сложные оксиды. Образование простых оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с температурой, активностью компонентов сплава, стандартной теплотой образования, стандартной свободной энергией образования и т.д. Стандартная теплота образования и стандартная свободная энергия образования оксида алюминия в 3 раза, а редкоземельных металлов приблизительно в 3,5 раза выше, чем оксида магния. С этой позиции можно предположить, что доминирующей фазой в продуктах окисления будет оксид алюминия.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АМГЗ, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ И ЛАНТАНОМ.

Процессы теплообмена при нагреве и охлаждении твердых тел во внешней среде во многом определяются теплофизическими и иными физическими свойствами этих тел, главными из которых являются теплопроводность, теплоемкость, массовая плотность, температуропроводность.

Возникающие температурные градиенты по сечению изделий вызывают образование в них внутренних напряжений, уровень которых зависит от таких физико-механических характеристик, как коэффициенты объемного и линейного термического расширения, модули упругости фаз и материала в целом, значения удельного объема фаз и их изменения при фазовых превращениях, предел упругости материала при комнатной температуре.

При проведении некоторых расчетов приходится учитывать и значения основных прочностных свойств, таких как пределы упругости и текучести, временного сопротивления разрыву и др.

Теплофизические, физико-механические и, конечно, механические свойства металлических материалов определяются их химическим составом, фазовым и структурным состоянием соответствующих сплавов и видом термической обработки.

Все рассмотренные теплофизические и физико-механические свойства металлов и сплавов изменяются при нагреве и охлаждении. Поэтому важно знать не только абсолютные значения каждого из свойств, характеризующие изучаемые материалы при комнатной температуре, но закономерности их изменения при нагреве и охлаждении.

Понятие теплоемкости связано с затратами тепловой энергии на повышение температуры тела в процессах нагрева.

В зависимости от применяемой меры количества вещества различают:

удельную массовую теплоемкость, измеряемую в Дж/(кг·К); объемную- в Дж/(м³·К); мольную- в Дж/(моль·К); атомную- в Дж/(г-атом·К).

Ранее энергию выражали в калориях:

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж};$$
$$1 \text{ Дж} = \frac{1}{4,1868} \text{ кал} = 0,239 \text{ кал}.$$

Аналитическое выражение теплоемкости имеет вид

$$C = \frac{dQ}{dT \cdot m},$$

Средняя теплоемкость в интервале температур

$$C = \frac{Q_{2-1}}{m(T_2 - T_1)}$$

где Q- подведенное количество тепла, Дж; T- температура, m- масса тела. [103.104].

Теплоемкость выражает способность вещества к тепловой аккумуляции, его тепловую инерцию.

Теплоемкость является одной из основных характеристик, необходимых для выполнения теплотехнических расчетов распределения температур в изделиях при нагреве и охлаждении, а также для определения длительности теплообменных процессов (нагрева, прогрева по сечению, длительности и скорости изменения температуры в результате развития фазовых превращений).

Теплоемкость металлов и сплавов зависит от температуры, в связи с чем в теплофизических расчетах следует учитывать степень этого температурного влияния на тепловую емкость нагреваемого или охлаждаемого вещества.

Изменение теплоемкости обусловлено с приращением энергии тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке с учетом вклада дефектов кристаллического строения и электронов проводимости. Теория, однако, не позволяет точно рассчитать численные значения теплоемкости, поэтому на практике используются экспериментальные методы определения

теплоемкости, результаты которых приводятся в справочной литературе. Такими справочниками являются специальные издания по физическим величинам.

4.1. Методы исследования теплофизических свойств металлов и сплавов

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др.

Для оценки теплоемкости твердых химических соединений может быть использовано правило Неймана-Коппа, в соответствии с которым мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения.

В данной работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован метод охлаждения [23-25,56]. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи

Если взять два металлических стержня определенной формы, то, сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты dQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет равно

$$dQ = cm dT, \quad (4.1)$$

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

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

$$dQ_s = -\alpha (T - T_0) S d\tau \quad (4.2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи – плотность теплового потока при перепаде температур на 1К, который измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может даже зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площади поверхности, через которую протекает. α - количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Оно зависит от вида теплоносителя и его температуры; от температуры напора, вида конвекции и режима течения; от состояния поверхности и направления обтекания; от геометрии тела. Поэтому α величина расчётная, а не табличная определяется экспериментально.

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

$$cm dT = -\alpha (T - T_0) S d\tau \quad (4.3)$$

Выражение (3.3) можно представить в виде

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

Полагая, что C , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образцов, нагретых до их одинаковой температуры при одинаковой температуре окружающей среды, напомним соотношение (3.4) для двух образцов в следующем виде:

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

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

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (4.6)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно вычислить скорости охлаждения и удельную теплоемкость C_2 из уравнения:

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

Зависимость температуры от времени охлаждения образцов подчиняется следующей формуле:

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

где a, b, p, k – константы.

Дифференцируя (3.8) по τ , получим

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

По формуле (4.9) была вычислена скорость охлаждения образцов.

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения, был вычислен коэффициент теплоотдачи α (Вт/Км²) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (4.10)$$

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

Измерение теплоемкости сплавов производилось на установке, представленной на рисунке 4.1.

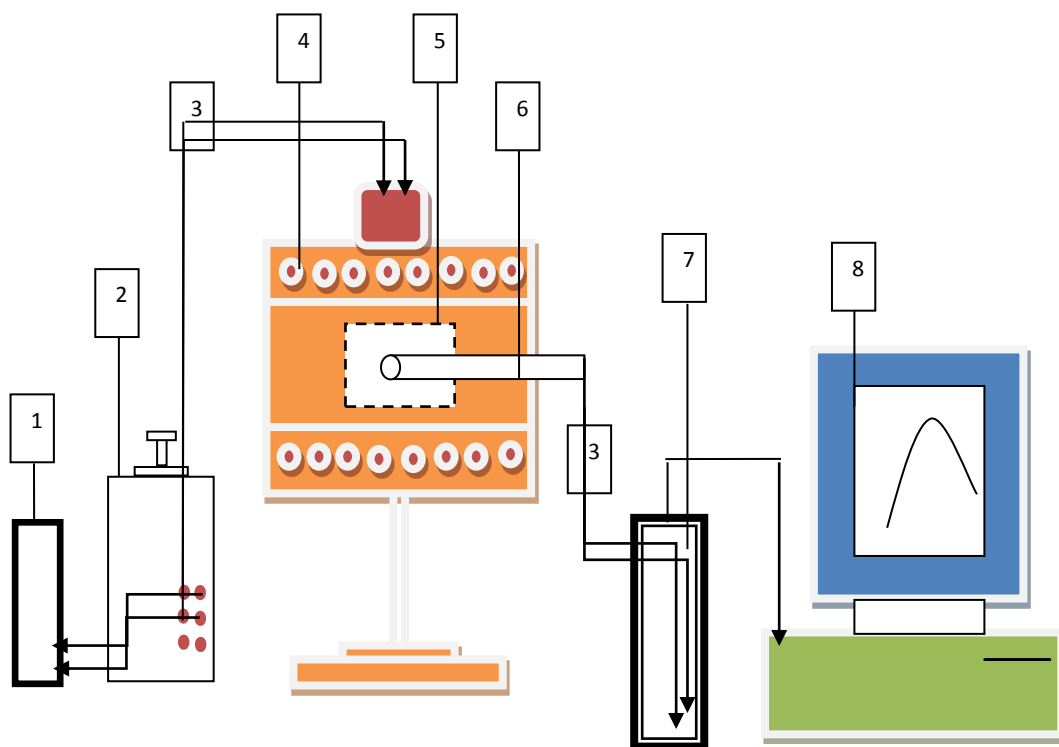


Рисунок 4.1 - Схема установки для измерения теплоемкости металлов и сплавов методом охлаждения [23-25,56].

Электропечь 4 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец 5 (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара 6. Термопары подведены к цифровому измерителю UT71B7, который производит прямую фиксацию результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры 0.1°C . Печь включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 2, при напряжении 30 В, которое показывает цифровой измеритель 9208 LI. По показаниям термометра отмечается значение начальной температуры. Вдвигается образец в печь и нагревается до определённой температуры. Температура контролируется по показаниям цифрового измерителя UT71B7. Затем образец быстро выдвигается из печи, фиксируется на компьютере 8

температура и одновременно начинается отсчет времени через каждые 10 сек. При охлаждении образца до комнатной температуры. Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы MS Excel. Графики зависимости температуры охлаждения (Т) образца от времени (t): $T=f(t)$ строились с помощью программы SigmaPlot. Коэффициент регрессии составлял 0.998. Образцы для исследования представляли собой стержни диаметром 16 мм, длиной 30 мм. Исследования проводились в интервале температур 293-873К.

4.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АМгЗ

Данные о термодинамических свойствах АМгЗ от температуры в литературы не представлены. Теплоёмкость АМгЗ измеряли методом охлаждения [4]. Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм. Для измерения температуры использовано измеритель Digital Multimeter UT71В, который позволял прямой фиксации результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составила 1,0 °С. Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы, на MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляли величину более $R_{\text{корр}} > 0,999$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида (рис.4.2):

$$T = 220,8061 \exp(-0,005833 \tau) + 309,0552 \exp(-9,851610^{-5} \tau). \quad (1)$$

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов

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

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения образцов.

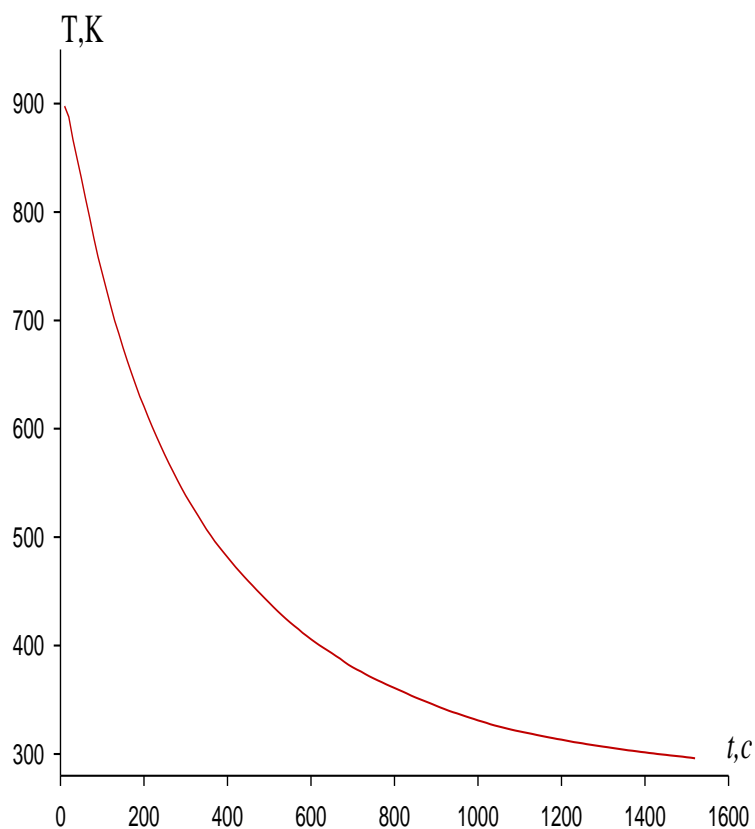


Рисунок 4.2-График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (t) для сплава АМгЗ.

Графическая форма этой зависимости представлена на рисунке 4.3.

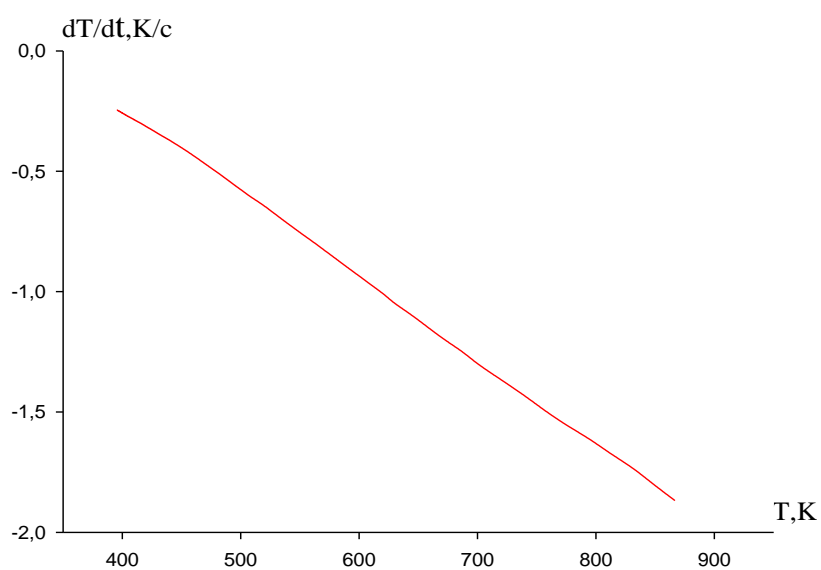


Рисунок 4.3-Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ.

Данные по теплоемкости АМгЗ были заимствованы из [3]. График температурной зависимости удельной теплоемкости АМгЗ приведена на рисунке 4.4. В результате обработки этих данных получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) АМгЗ в интервале температур 293 - 600 К:

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

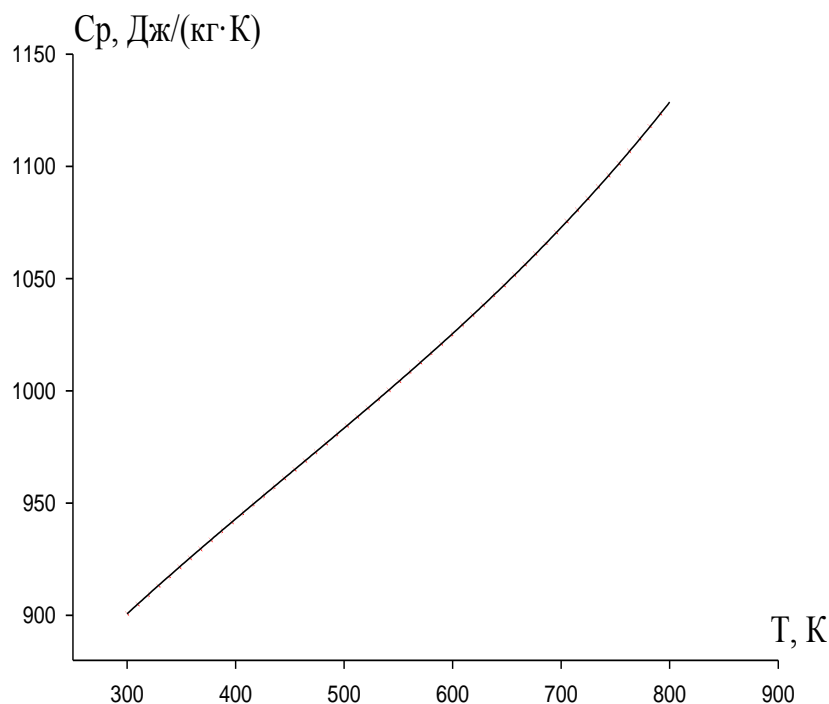


Рисунок 4.4- Зависимость $C_p(T)$ АМгЗ от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия - вычисленная по формуле (2)).

Используя вычисленные данные по теплоемкости АМгЗ и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, нами была рассчитана коэффициент теплоотдачи α (Вт/К·м²) для АМгЗ по следующей формулы:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T-T_0) \cdot S} \quad (3)$$

где m , и S - масса и площадь поверхности образца, T и T_0 — температура образца и окружающей среды, соответственно. Для АМгЗ температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рис.4.5):

$$|\alpha(T)| = -3,5623 - 0,004434T + 8,9828 \cdot 10^{-5}T^2 - 6,0146 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (4)$$

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К):

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

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (6)$$

Для АМгЗ получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рис. 4.6-4.8):

$$H(T) = H(0) + 19,5941T + 0,01019T^2 - 7,03 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,8875 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (7)$$

$$S(T) = 19,594 \ln T + 0,02038T + 1,0546 \cdot 10^{-5}T^2 - 5,1833 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (8)$$

$$G(T) = -19,594T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,515 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2958 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (9)$$

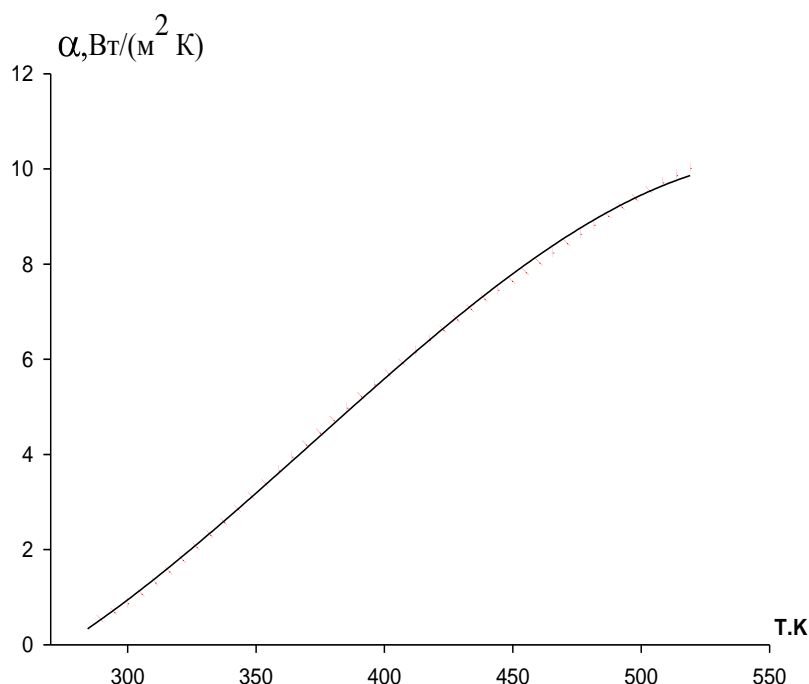


Рисунок 4.5- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи АМгЗ: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (4).

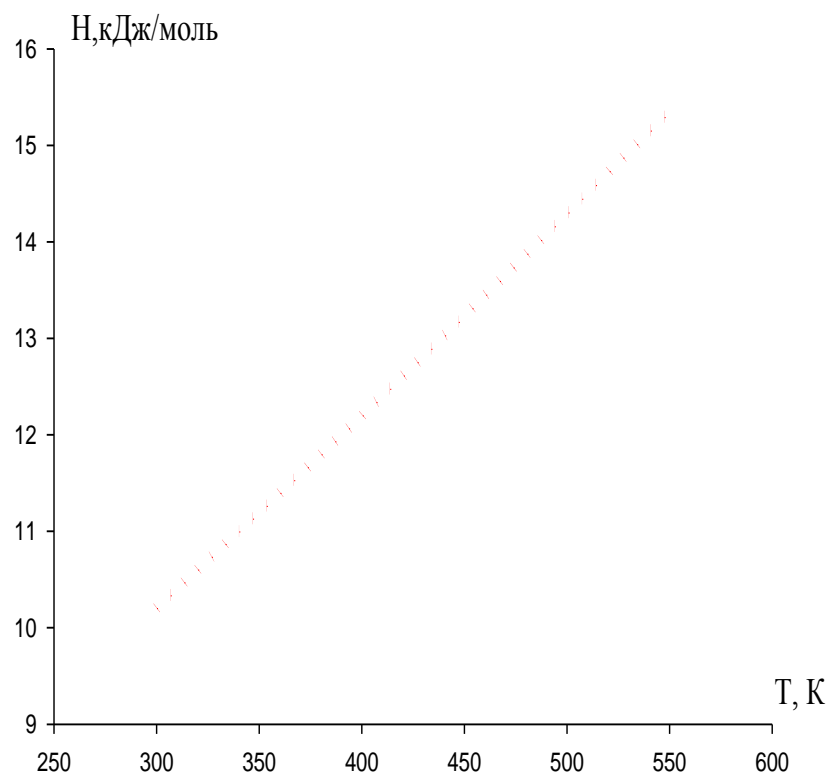


Рисунок 4.6- Температурная зависимость энтальпии для АМгЗ:

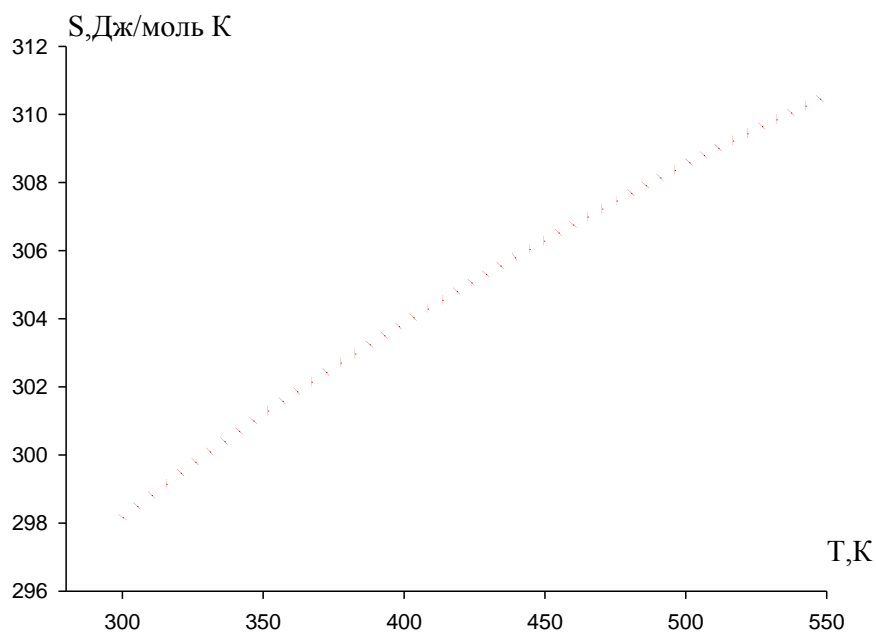


Рисунок 4.7- Температурная зависимость энтропии для АМгЗ:

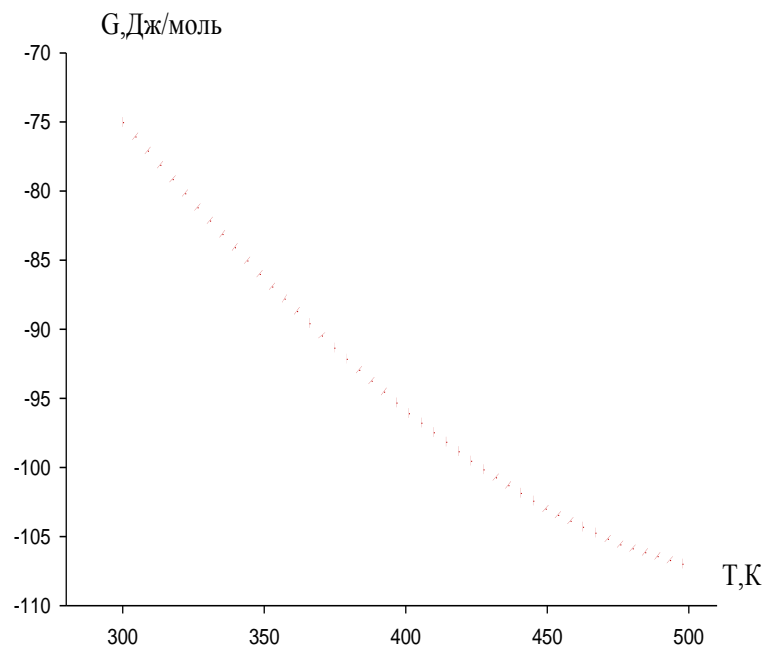


Рисунок 4.8- Температурная зависимость энергии Гиббса для АМгЗ:

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия АМгЗ увеличивается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций АМгЗ $H(T)$, $S(T)$ и $G(T)$, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти свойства.

4.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМгЗ, легированного скандием

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава АМгЗ со скандием представлены на рисунке 4.9.

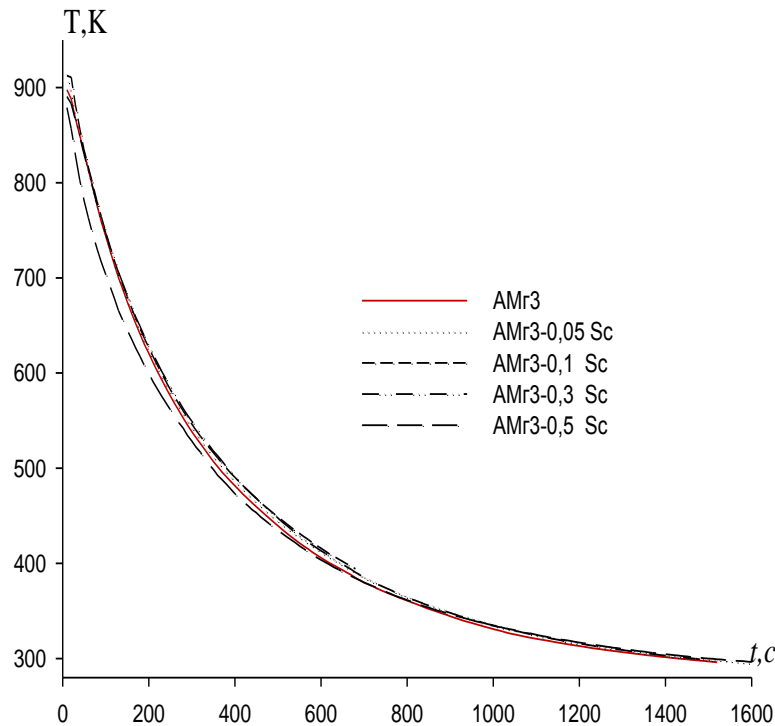


Рисунок 4.9- График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (t) для сплава АМгЗ, легированного скандием.

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (1)$$

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплава АМгЗ со скандием вида (2):

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплава. Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 4.1. Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составляет не менее 0,998. Зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, легированного скандием от температуры представлено на рисунке 4.10.

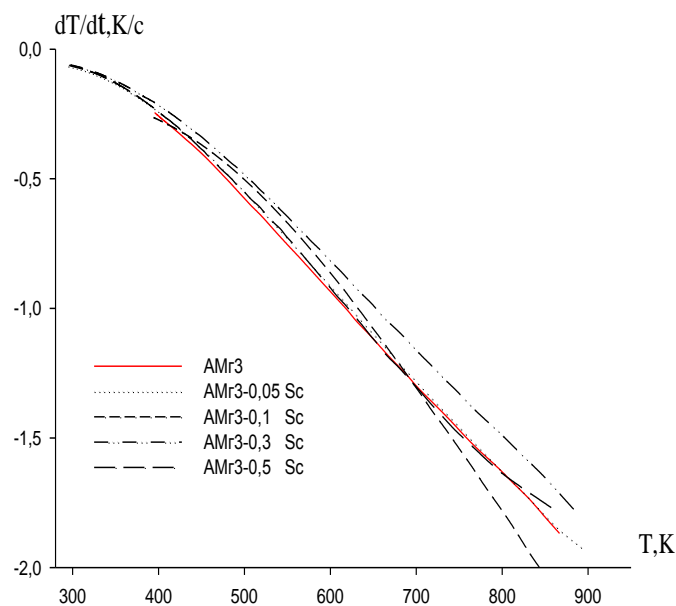


Рисунок 4.10- Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, легированного скандием.

Таблица 4.1-Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2) для сплава АМгЗ со скандием.

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

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АМгЗ, легированного скандием были использованы $\alpha(T)$ для алюминиевого сплава марки АМгЗ по уравнению

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

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АМгЗ

получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АМгЗ (4) и скандием (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии) :

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

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

Коэффициент теплоотдачи образцов находили по следующему уравнению:

$$|\alpha| = \frac{C_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt}}{T - T_0} \quad (5)$$

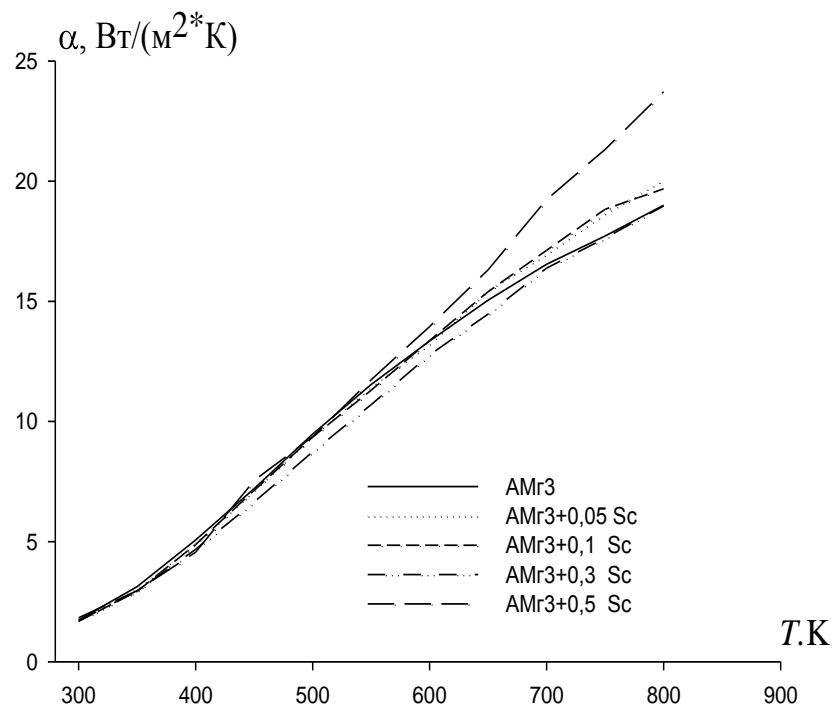


Рисунок 4.11- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного скандием

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α (Вт/К·м²) для сплава АМгЗ со скандием. Результаты расчёта представлены в таблице 4.2. и на рисунке 4.11.

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава АМгЗ по уравнению (5):

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

и легированного скандием сплава мас. %:

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

$$0.1\% \text{ Sc } C_p = 728.1399 + 0.7572T - 7.8380 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7783 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (6)$$

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

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

Вычисленные значения C_p для сплава АМг3 со скандием через 50 К представлена в таблице 4.3 и на рисунке 4.12.

Таблица 4.2- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМг3 со скандием

Т, К	Содержание Sc в сплаве АМг3, % по массе				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
300	1,74	1,80	1,68	1,70	1,83
350	3,13	3,07	2,93	2,94	2,96
400	5,07	4,93	4,88	4,68	4,56
450	7,21	7,16	7,13	6,64	7,54
500	9,48	9,41	9,35	8,73	9,37
550	11,54	11,48	11,30	10,70	11,74
600	13,35	13,24	13,37	12,77	13,95
650	15,05	15,47	15,40	14,47	16,31
700	16,54	16,98	17,12	16,38	19,23
750	17,72	18,67	18,83	17,63	21,32
800	19,00	20,06	19,68	18,97	23,72

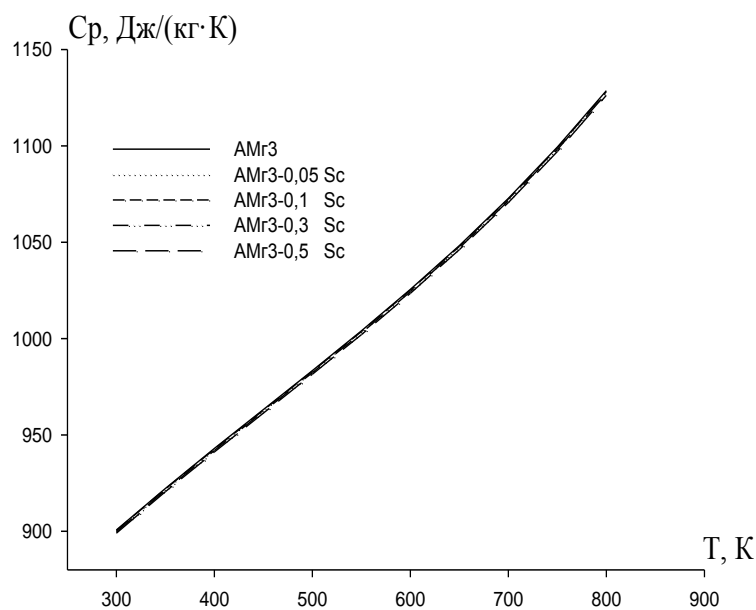


Рисунок 4.12-Зависимость удельной теплоёмкости C_p от температуры (Т) для сплава АМгЗ, легированного скандием.

Таблица 4.3- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ со скандием.

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

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p dT, \quad S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава АМгЗ.

$$H(T) = H(0) + 19,5941T + 0,01019T^2 - 7,03 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,8875 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (7)$$

и легированным скандием сплава, мас.% :

$$0.05\% \text{ Sc } H(T) = H(0) + 19.59T + 0,010215T^2 - 7.0293 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.8867 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Sc } H(T) = H(0) + 19.5942T + 0,01015T^2 - 7.0306 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.8872 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.3\% \text{ Sc } H(T) = H(0) + 19.6032T + 0,01015T^2 - 7.0326 \cdot 10^{-6}T^3 - 3.8872 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{ Sc } H(T) = H(0) + 20.6194T + 0,01015T^2 - 7.0376 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.89 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Результаты расчёта энтальпии сплава АМгЗ со скандием через 50К приведены в таблице 4.4 и на рисунке 4.13.

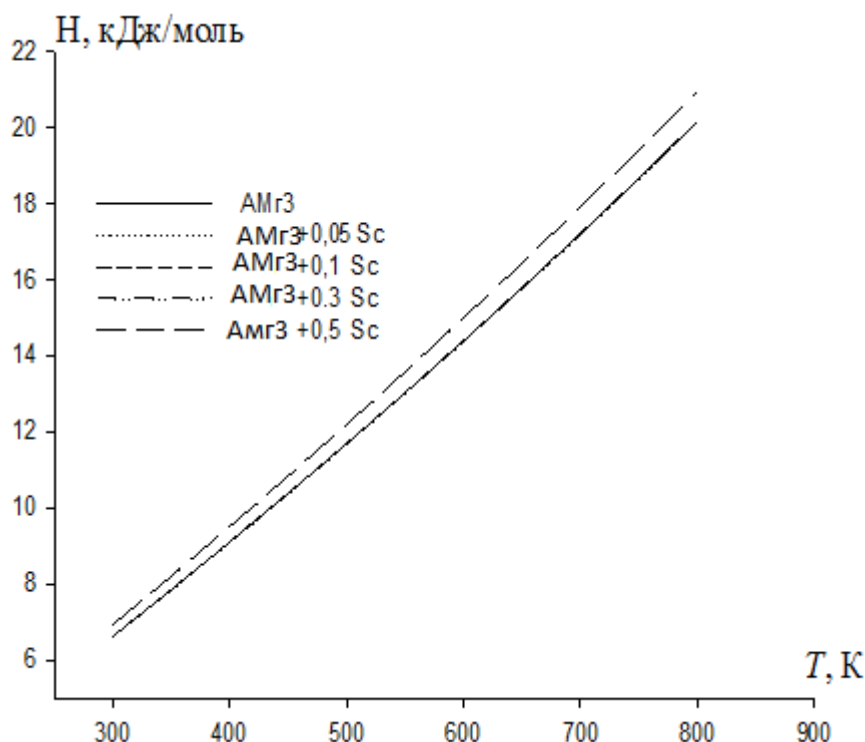


Рисунок 4.13. Температурная зависимость энтальпии для сплава АМгЗ, легированного скандием.

Таблица 4.4.- Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К) сплава АМгЗ, легированного скандием

Т,К	Содержание скандия в сплаве АМгЗ, % по массе				
	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	6,64	6,63	6,63	6,64	6,94
350	7,86	7,86	7,86	7,86	8,22
400	9,12	9,11	9,11	9,11	9,52
450	10,40	10,39	10,39	10,40	10,85
500	11,71	11,70	11,70	11,70	12,21
550	13,05	13,03	13,03	13,04	13,60
600	14,41	14,39	14,40	14,40	15,01
650	15,80	15,79	15,79	15,79	16,45
700	17,23	17,21	17,21	17,22	17,93
750	18,69	18,67	18,67	18,67	19,44
800	20,19	20,16	20,16	20,17	20,98

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии сплава АМгЗ

$$S(T) = 19,594 \ln T + 0,02038T + 1,0546 \cdot 10^{-5}T^2 - 5,1833 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (8)$$

и сплава со скандием, % по массе

$$0.05\% \text{ Sc } S(T) = 19.59 \ln T + 0,0203 T - 1.0509 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.1823 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.1\% \text{ Sc } S(T) = 19.5942 \ln T + 0,0203 T - 1.0546 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.183 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.3\% \text{ Sc } S(T) = 19.6032 \ln T + 0,0203 T - 1.0549 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.1836 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.5\% \text{ Sc } S(T) = 19.6194 \ln T + 0,0203 T - 1.0556 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.1836 \cdot 10^{-9}T^3$$

Результаты расчета энтропии по уравнению (8) через 50К приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.14.

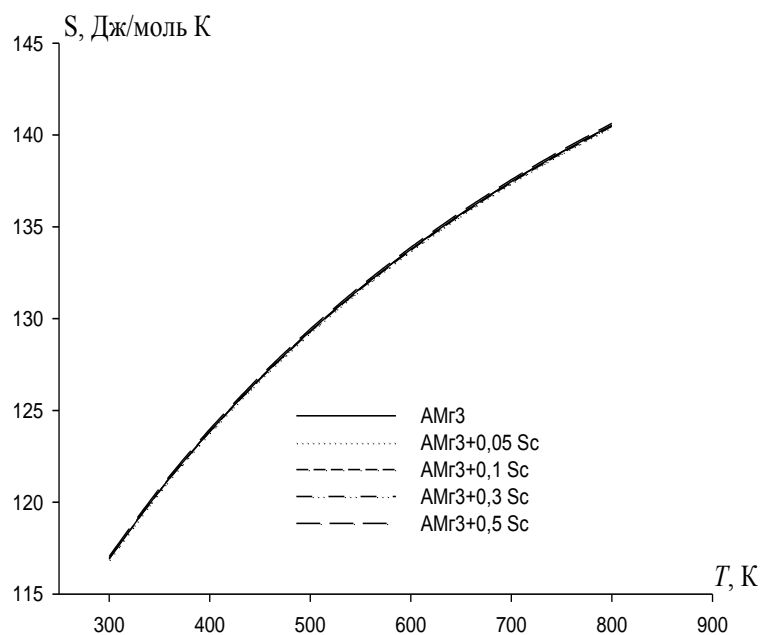


Рисунок 4.14. Температурная зависимость энтропии для сплава АМг3 с скандием

Таблица 4.5-Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль К) для сплава АМг3 со скандием

Т,К	Содержание Sc в сплаве АМг3, % по массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	116,93	116,88	116,90	116,95	117,04
350	120,62	120,57	120,59	120,65	120,74
400	123,86	123,81	123,83	123,88	123,98
450	126,74	126,69	126,71	126,76	126,86
500	129,32	129,27	129,28	129,34	129,44
550	131,66	131,60	131,61	131,67	131,77
600	133,77	133,71	133,73	133,78	133,88
650	135,70	135,64	135,65	135,71	135,81
700	137,46	137,40	137,41	137,46	137,57
750	139,07	139,00	139,01	139,07	139,17
800	140,53	140,47	140,47	140,53	140,63

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса сплава АМгЗ:

$$G(T) = -19,594T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,515 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2958 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (9)$$

и сплава со скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Sc } G(T) = -19.59T(\ln T - 1) - 0,01015T^2 + 3.4797 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2956 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.1\% \text{ Sc } G(T) = -19.5942T(\ln T - 1) - 0,01015T^2 + 3.5154 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2958 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.3\% \text{ Sc } G(T) = -19.6032T(\ln T - 1) - 0.01015T^2 + 3.5164 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2959 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.5\% \text{ Sc } G(T) = -19.94T(\ln T - 1) - 0.01015T^2 + 3.5184 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2966 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АМгЗ со скандием через 50 К приведены в таблице 4.6 и на рисунке 4.15.

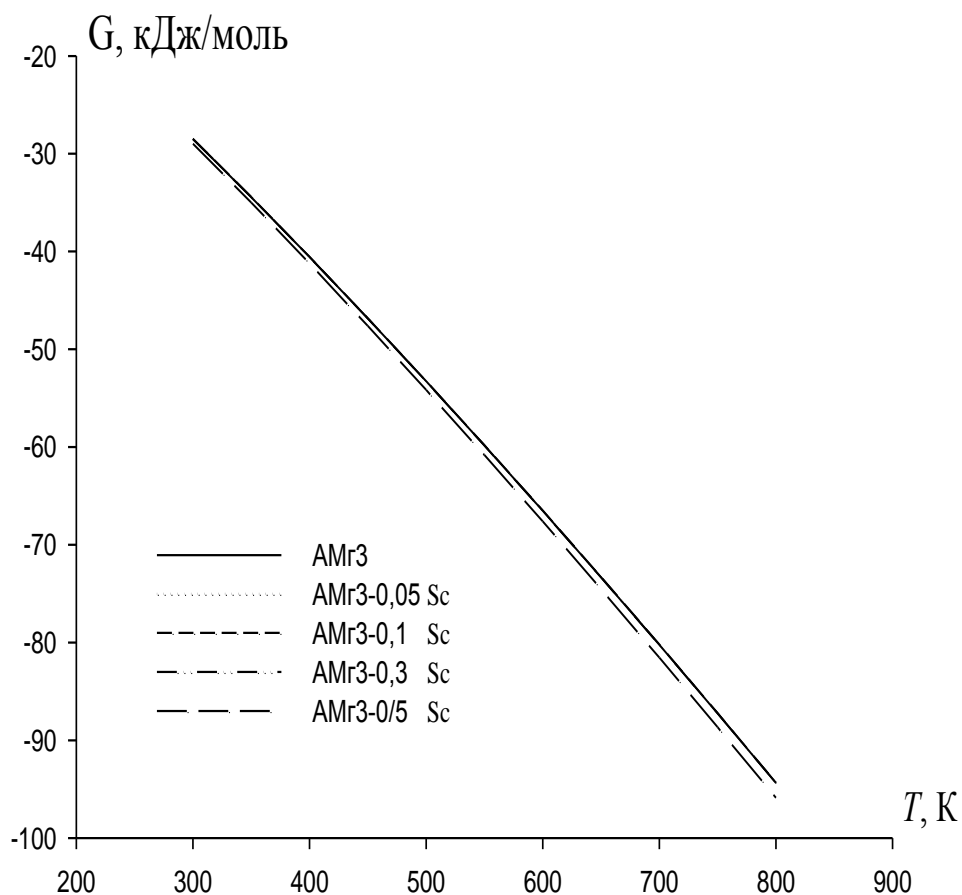


Рисунок 4.15- Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АМгЗ с скандием

Таблица 4.6- Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол·К) сплава АМгЗ со скандием

Т,К	Содержание эрби в сплаве АМгЗ, % по массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	-28,48	-28,47	-28,48	-28,49	-28,97
350	-34,43	-34,42	-34,43	-34,44	-35,02
400	-40,56	-40,55	-40,55	-40,57	-41,24
450	-46,85	-46,83	-46,84	-46,86	-47,63
500	-53,28	-53,26	-53,27	-53,29	-54,17
550	-59,84	-59,82	-59,83	-59,85	-60,84
600	-66,53	-66,51	-66,51	-66,54	-67,63
650	-73,33	-73,31	-73,31	-73,34	-74,54
700	-80,24	-80,21	-80,22	-80,25	-81,56
750	-87,25	-87,22	-87,23	-87,26	-88,68
800	-94,36	-94,33	-94,34	-94,37	-95,91

Проведенные исследования показала, что с ростом температуры энтальпия, энтропия, Гиббс удельная теплоемкость увеличивается.

4.4.Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМгЗ, легированного иттрием

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава АМгЗ с иттрием представлены на рисунке 4.16.

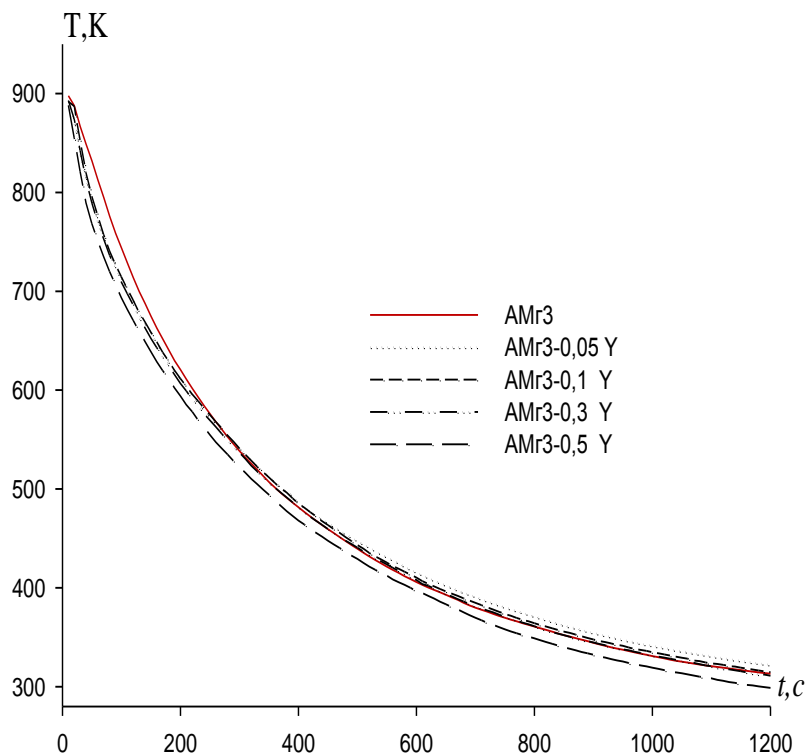


Рисунок 4.16- График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (t) для сплава АМгЗ, легированного иттрием

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (1)$$

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплава АМгЗ со иттрием вида (2):

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (2)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплава. Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 1. Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составляет не менее 0,998.

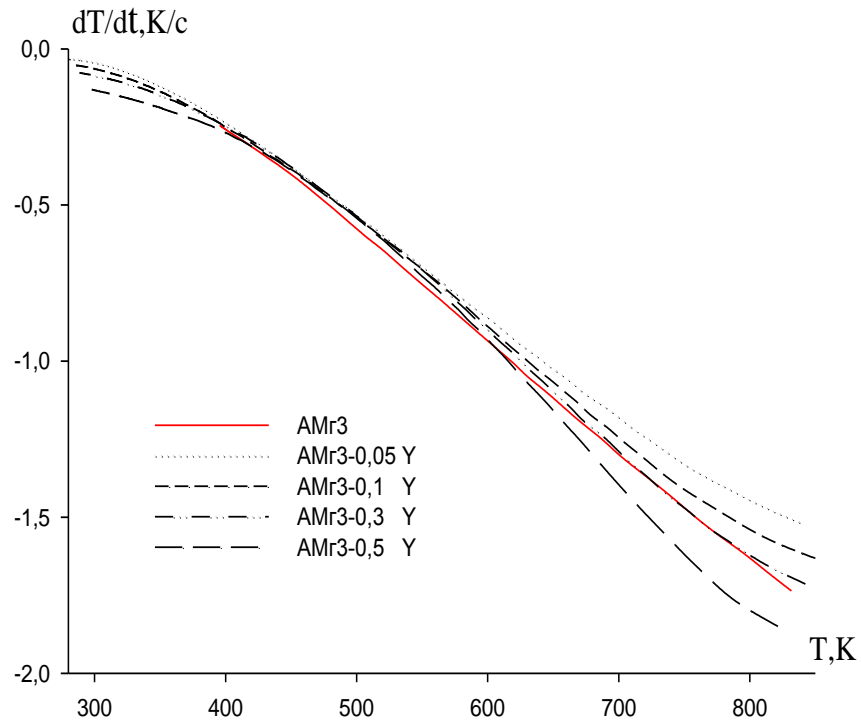


Рисунок 4.17- Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, легированного иттрием

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

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

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АМгЗ, легированного иттрием были использованы $\alpha(T)$ для алюминиевого сплава марки АМгЗ по уравнению $|\alpha(T)| = -3,5623 - 0,004434T + 8,9828 \cdot 10^{-5}T^2 - 6,0146 \cdot 10^{-8}T^3$ (3)

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АМгЗ и иттрия получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АМгЗ (4) и иттрия (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии) :

$$C_p^{AMg3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8} T^3, (R=1,0000) \quad (4)$$

$$C_p^Y = 281.6429 + 0.0384T + 6.1905 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=1,0000)$$

Из уравнение (5) для коэффициента теплоотдачи образцов сплавов получим следующее уравнение:

$$\alpha(T) = \frac{C_p(T) \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)}{(T - T_0) \cdot S} \quad (5)$$

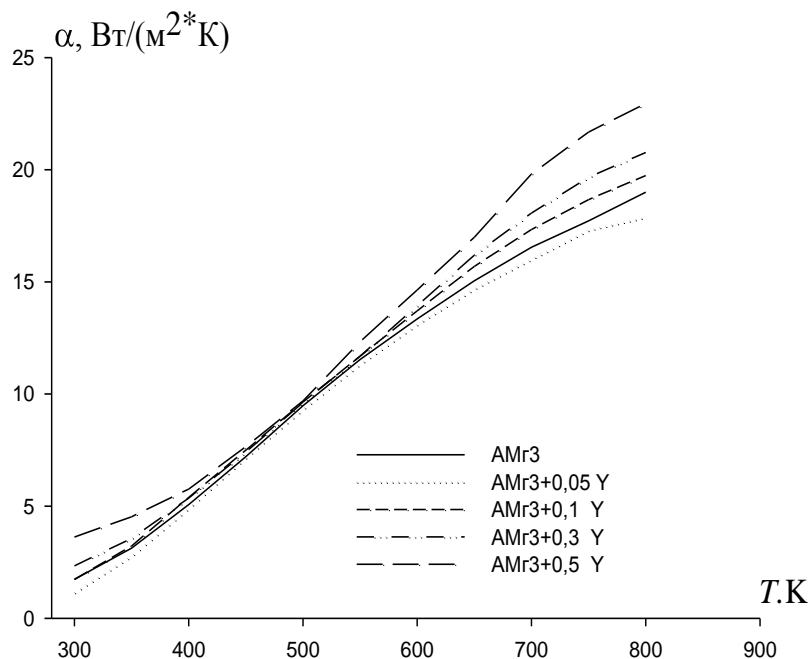


Рисунок 4.18- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного иттрием

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α (Вт/К·м²) для сплава АМгЗ с иттрием. Результаты расчёта представлены в таблице 4.8 и на рисунке 4.18

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава АМг3 по уравнению (5):

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

и легированных иттрием сплава, % по массе :

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

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

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

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

Вычисленные значения C_p для сплава АМг3 с иттрием через 50 К представлена в таблице 4.9 и на рисунке 4.19.

Таблица 4.8- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМг3 с иттрием

T, К	Содержание иттрия в сплаве АМг3, % по массе				
	0.0	0.05	0.1	0.3	0.5
300	1,74	1,14	1,73	2,34	3,62
350	3,13	2,77	3,22	3,56	4,53
400	5,07	4,90	5,39	5,36	5,76
450	7,21	7,15	7,50	7,41	7,65
500	9,48	9,32	9,64	9,62	9,69
550	11,54	11,33	11,69	11,69	12,33
600	13,35	13,10	13,71	13,93	14,64
650	15,05	14,68	15,69	16,19	16,99
700	16,54	16,01	17,33	18,07	19,80
750	17,72	17,30	18,67	19,66	21,68
800	19,00	17,88	19,74	20,77	22,95

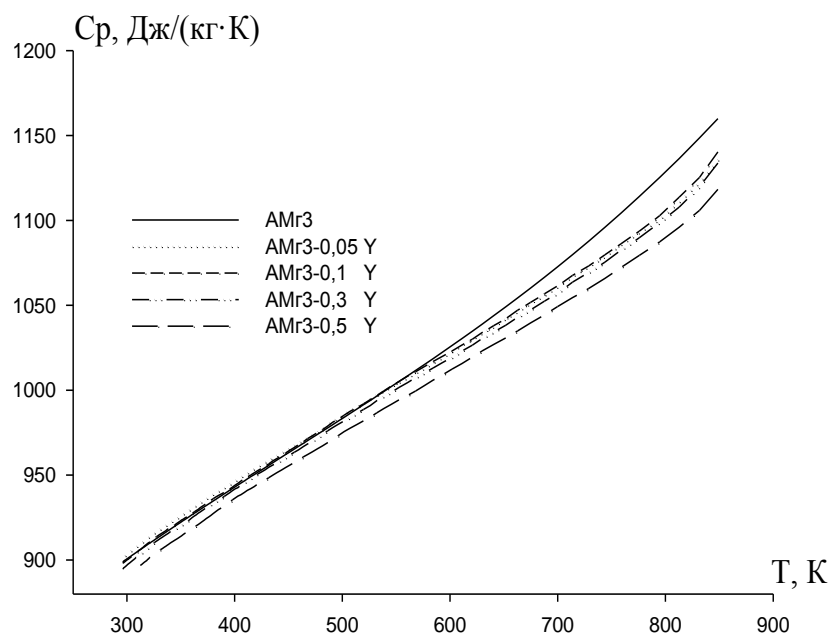


Рисунок 4.19- Зависимость удельной теплоёмкости C_p от температуры (Т) для сплава АМгЗ, легированного иттрием

Таблица 4 .9- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ с иттрием

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

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T c_p dT, \quad S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава АМГЗ.

$$H(T) = H(0) + 19,5941T + 0,01019T^2 - 7,03 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,8875 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (7)$$

и легированного иттрием сплава, % по массе.

$$0.05\% \text{ Y } H(T) = H(0) + 19.6019T + 0,01015T^2 - 7.032 \cdot 10^{-5}T^3 + 3.8885 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Y } H(T) = H(0) + 19.6177T + 0,01015T^2 - 7.036 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.8907 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.3\% \text{ Y } H(T) = H(0) + 19.6809T + 0,0102T^2 - 7.0523 \cdot 10^{-6}T^3 - 3.8997 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{ Y } H(T) = H(0) + 19.7511T + 0,01025T^2 - 7.0706 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.9102 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Результаты расчёта энтальпии сплава АМГЗ со иттрием через 50К приведены в таблице 4.10 и на рисунке 4.20

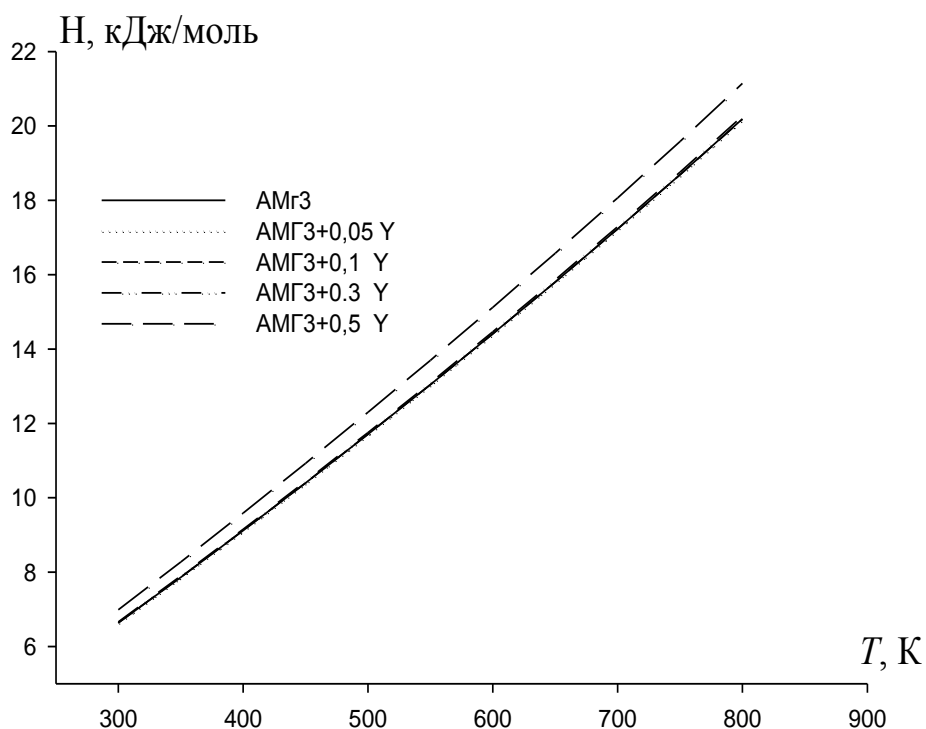


Рисунок 4.20- Температурная зависимость энтальпии для сплава АМГЗ, легированного иттрием.

Таблица 4.10- Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К) сплава АМгЗ, легированного иттрием

Т,К	Содержание иттрия в сплаве АМгЗ, % по массе				
	0.0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	6,64	6,64	6,64	6,66	6,99
350	7,86	7,86	7,87	7,89	8,27
400	9,12	9,11	9,12	9,15	9,59
450	10,40	10,39	10,40	10,44	10,93
500	11,71	11,70	11,71	11,75	12,30
550	13,05	13,04	13,05	13,09	13,70
600	14,41	14,40	14,41	14,46	15,12
650	15,80	15,79	15,80	15,86	16,58
700	17,23	17,22	17,23	17,29	18,06
750	18,69	18,67	18,69	18,76	19,58
800	20,19	20,17	20,18	20,26	21,14

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии сплава АМгЗ

$$S(T) = 19,594 \ln T + 0,02038T + 1,0546 \cdot 10^{-5} T^2 - 5,1833 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (8)$$

и сплава со иттрием, % по массе:

$$0.05\% \text{ Y } S(T) = 19.6019 \ln T + 0,0203 T - 1.0548 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.1846 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.1\% \text{ Y } S(T) = 19.6177 \ln T + 0,0203 T - 1.0554 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.1876 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.3\% \text{ Y } S(T) = 19.6809 \ln T + 0,024 T - 1.0578 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.1996 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.5\% \text{ Y } S(T) = 19.7911 \ln T + 0,0205 T - 1.0606 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.2136 \cdot 10^{-9} T^3$$

Результаты расчета энтропии по уравнениям (8) через 50К приведены в таблице 4.11 и на рисунке 4.21.

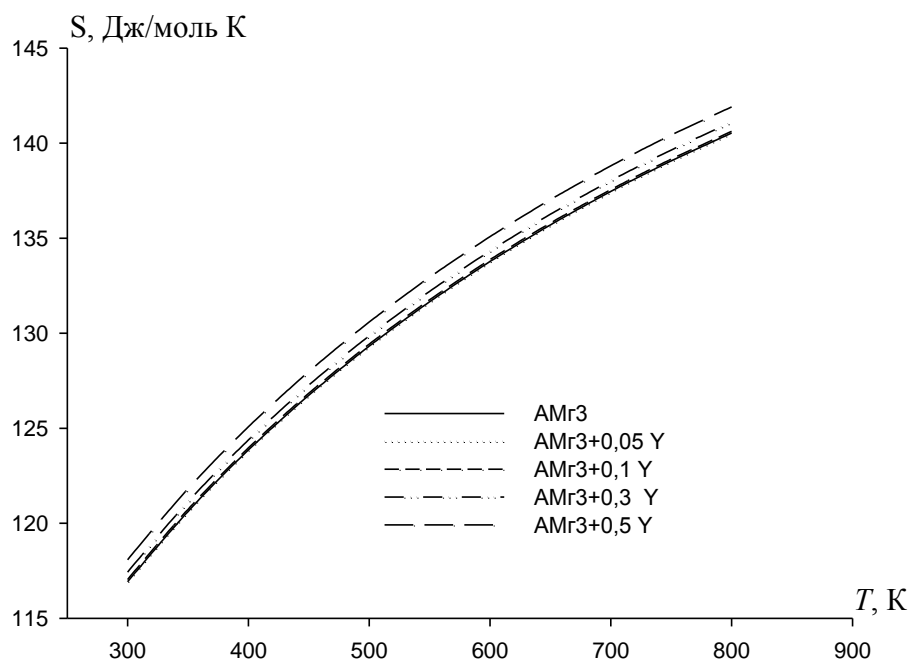


Рисунок 4.21- Температурная зависимость энтропии для сплава АМгЗ с иттрием.

Таблица 4.11- Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль К) для сплава АМгЗ с иттрием

Т,К	Содержание иттри в сплаве АМгЗ, % по массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	116,93	116,95	117,04	117,42	118,08
350	120,62	120,64	120,73	121,13	121,81
400	123,86	123,88	123,97	124,38	125,08
450	126,74	126,75	126,85	127,27	127,99
500	129,32	129,33	129,43	129,86	130,59
550	131,66	131,66	131,76	132,21	132,95
600	133,77	133,77	133,87	134,33	135,08
650	135,70	135,70	135,80	136,26	137,03
700	137,46	137,46	137,56	138,03	138,81
750	139,07	139,06	139,16	139,64	140,43
800	140,53	140,52	140,62	141,11	141,91

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса сплава АМгЗ:

$$G(T) = -19,594T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,515 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2958 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (9)$$

и сплава с иттрием, % по массе:

$$0.05\% \text{ Y } G(T) = -19.6019T(\ln T - 1) - 0,01015T^2 + 3.516 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2961 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.1\% \text{ Y } G(T) = -19.6177T(\ln T - 1) - 0,01015T^2 + 3.518 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2969 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.3\% \text{ Y } G(T) = -19.6809T(\ln T - 1) - 0.0102T^2 + 3.5257 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2999 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.5\% \text{ Y } G(T) = -19.7911T(\ln T - 1) - 0.01025T^2 + 3.5354 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.3034 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АМгЗ с иттрием через 50 К приведены в табл. 5 и на рис. 7.

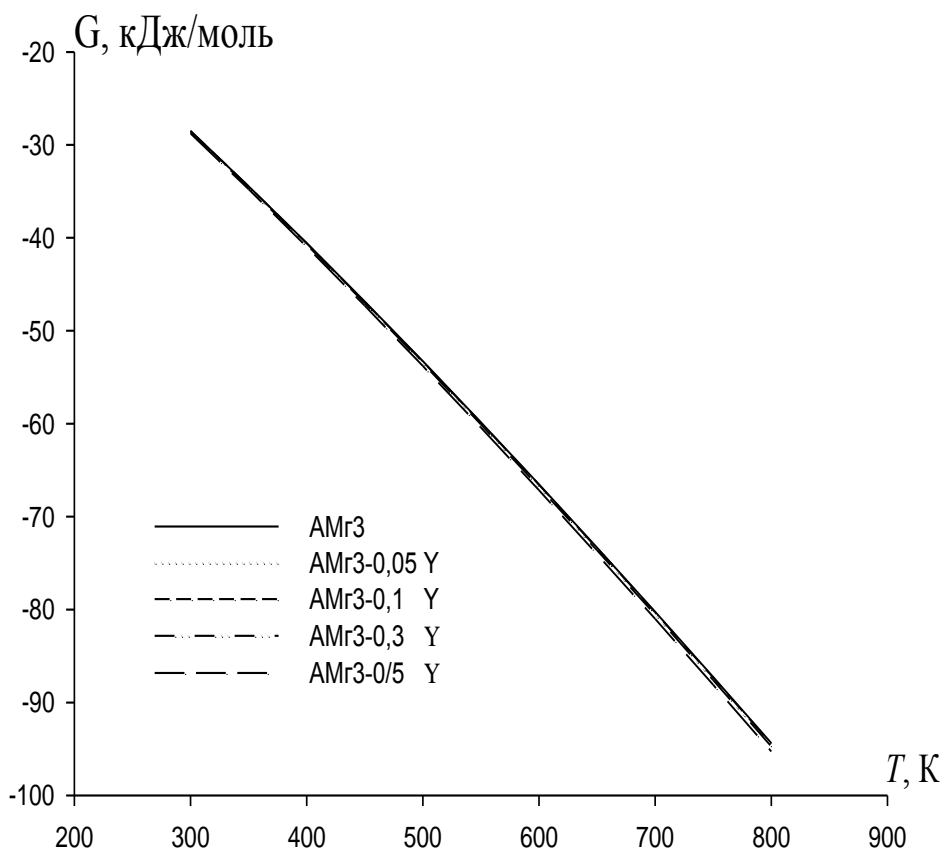


Рисунок 4.22- Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АМгЗ с иттрием

Таблица 4.12- Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол·К) сплава АМгЗ со иттрием

Т,К	Содержание иттри яв сплаве АМгЗ, % по массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	-28,48	-28,49	-28,52	-28,61	-28,77
350	-34,43	-34,44	-34,47	-34,58	-34,77
400	-40,56	-40,57	-40,61	-40,73	-40,96
450	-46,85	-46,86	-46,90	-47,05	-47,31
500	-53,28	-53,29	-53,34	-53,50	-53,80
550	-59,84	-59,85	-59,91	-60,10	-60,43
600	-66,53	-66,54	-66,60	-66,81	-67,18
650	-73,33	-73,34	-73,41	-73,64	-74,05
700	-80,24	-80,25	-80,33	-80,58	-81,03
750	-87,25	-87,26	-87,35	-87,62	-88,11
800	-94,36	-94,37	-94,47	-94,76	-95,29

Проведенные исследования показала, что с ростом температуры энтальпия, энтропия, Гиббс удельная теплоемкость увеличивается.

4.5. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМгЗ, легированного лантаном

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава АМгЗ с лантаном представлены на рисунке 4.23

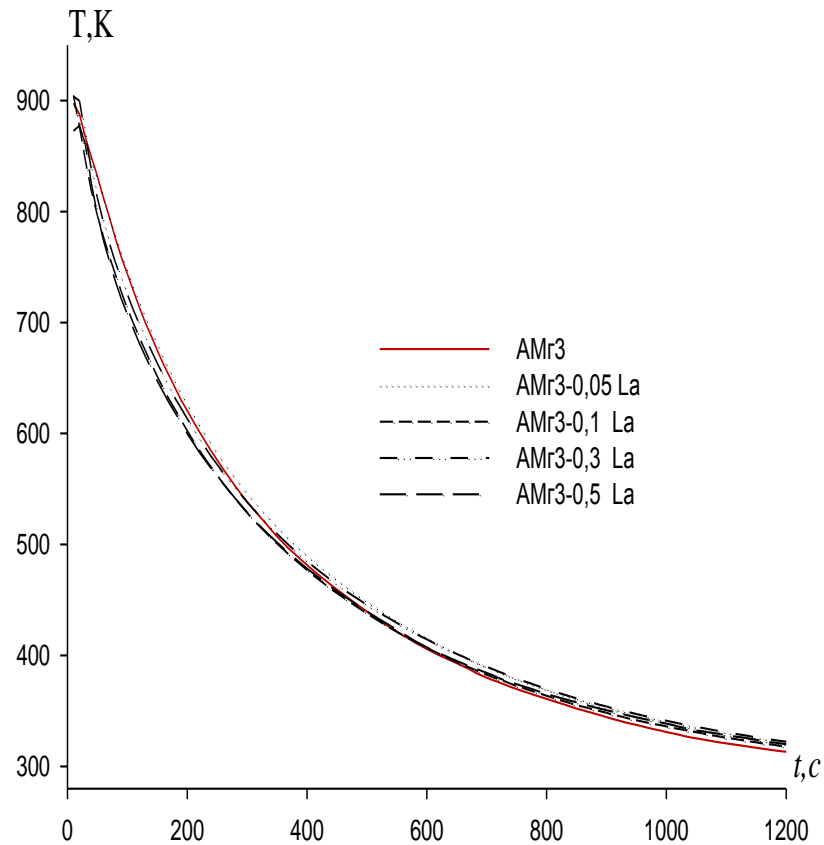


Рисунок 4.23. График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (t) для сплава АМгЗ, легированного лантаном

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (1)$$

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплава АМгЗ со лантаном вида (2):

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплава (рис.4.24). Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 4.13 . Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составляет не менее 0,998.

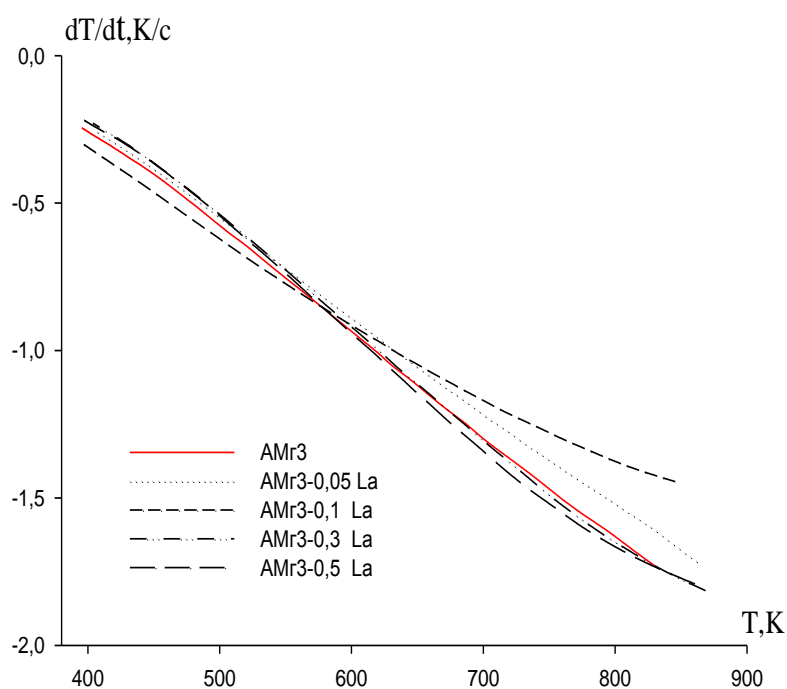


Рисунок 4.24. Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АМгЗ, легированного лантаном

Таблица 4.13-Значения коэффициентов a , b , ρ , k , ab , ρk в уравнение (2) для сплава АМгЗ с лантаном

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

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АМгЗ, легированного лантаном были использованы α (Т) для алюминиевого сплава марки АМгЗ по уравнению

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

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АМгЗ и лантана получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АМгЗ (4) и лантана (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии) :

$$C_p^{AMg3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (R=1,0000) \quad (4)$$

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

Из уравнения (5) для коэффициента теплоотдачи образцов сплавов получим следующее уравнение:

$$|\alpha| = \frac{C_p \cdot m \cdot (dT/d\tau)}{F \cdot (T - T_0)} \quad (5)$$

Результаты расчёта представлены в таблице 4.14 и на рисунке 4.25.

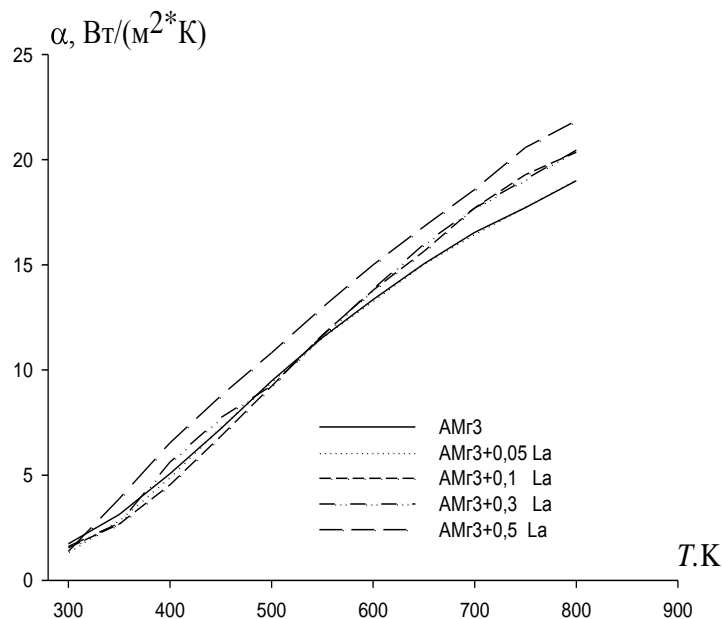


Рисунок 4.25. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного лантаном

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α (Вт/К·м²) для

сплава АМГЗ со лантаном.

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава АМГЗ по уравнению (6):

$$C_p^{AMz3} = 19,5941 + 0,02038T - 2,1093 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,5551 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (6)$$

и легированных лантаном сплава мас.% La:

$$0.05\% \text{ La } C_p = 728.1287 + 0,7551T - 7.8351 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7776 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0.1\% \text{ La } C_p = 727.8789 + 0.7567T - 7.8304 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7743 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (7)$$

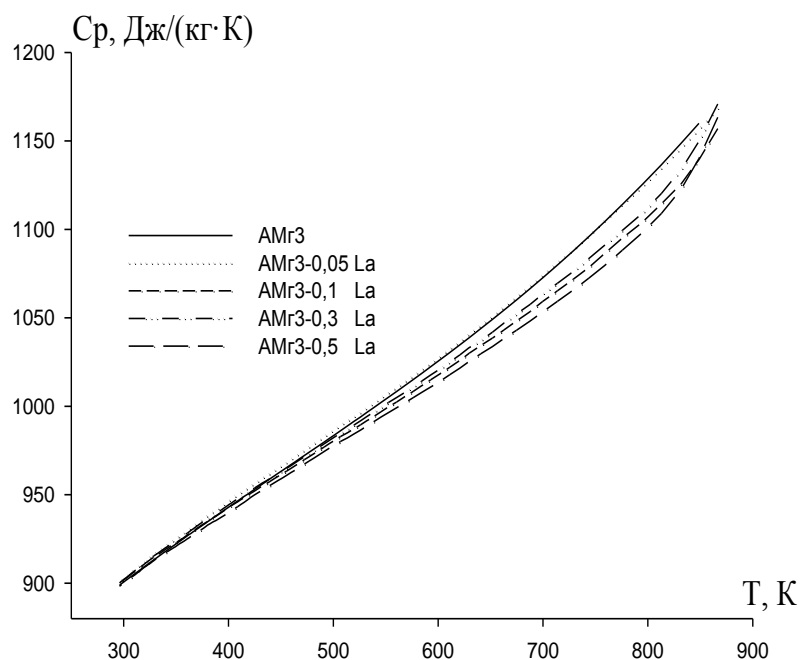
$$0.3\% \text{ La } C_p = 726.88 + 0.7548T - 7.8089 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7608 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$0.5\% \text{ La } C_p = 725.8810 + 0.7529T - 7.7874 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.7474 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава АМГЗ с лантаном через 50 К представлена в таблице 4.15 и на рисунке 4.26.

Таблица 4.14 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплава АМГЗ с лантаном

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



Рисунке 4.26- Зависимость удельной теплоёмкости C_p от температуры (Т) для сплава АМгЗ, легированного лантаном.

Таблица 4.15- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АМгЗ с лантаном

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

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p dT, \quad S = \int_0^T C_p d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава АМгЗ.

$$H(T) = H(0) + 19,5941T + 0,01019T^2 - 7,03 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,8875 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (7)$$

и легированным лантаном сплава, мас. % :

$$0.05\% \text{ La } H(T) = H(0) + 19.6157T + 0.01015T^2 - 7.0356 \cdot 10^{-5}T^3 + 3.891 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ La } H(T) = H(0) + 19.6527T + 0,0102T^2 - 7.0473 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.8975 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.3\% \text{ La } H(T) = H(0) + 19.7856T + 0,01025T^2 - 7.085 \cdot 10^{-6}T^3 - 3.917 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{ La } H(T) = H(0) + 19.9254T + 0,0103T^2 - 7.1253 \cdot 10^{-6}T^3 + 3.944 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Результаты расчёта энтальпии сплава АМгЗ со лантаном через 50К приведены в таблице 4.16 и на рисунке 4.27.

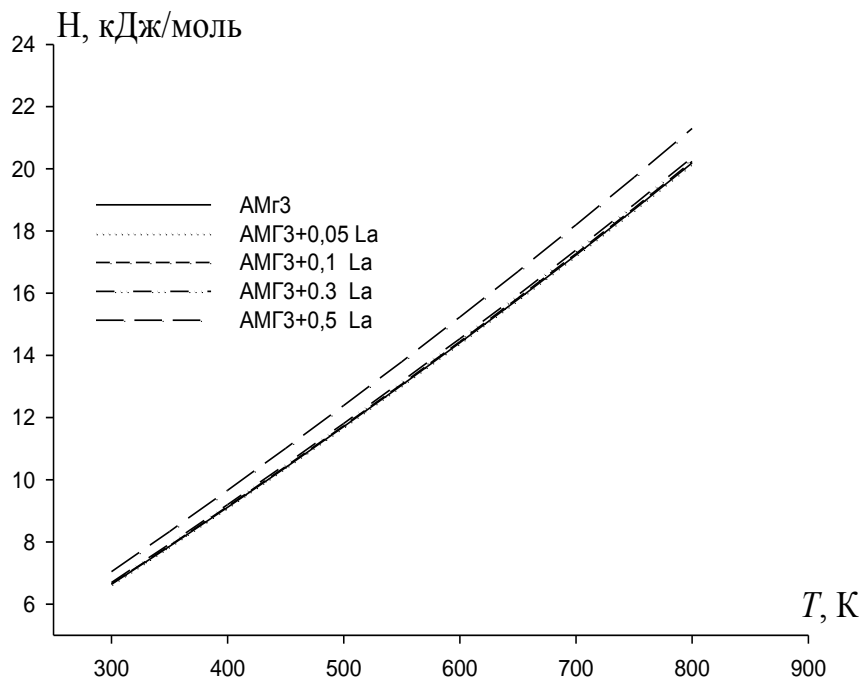


Рисунок 4.27. Температурная зависимость энтальпии для сплава АМгЗ, легированного лантаном.

Таблица 4.16- Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К) сплава АМгЗ, легированного лантаном

Т,К	Содержание лантана в сплаве АМг2, % массе				
	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5
300	6,64	6,64	6,65	6,70	7,04
350	7,86	7,87	7,88	7,94	8,34
400	9,12	9,12	9,14	9,20	9,66
450	10,40	10,40	10,43	10,49	11,01
500	11,71	11,71	11,74	11,81	12,39
550	13,05	13,04	13,08	13,16	13,80
600	14,41	14,41	14,45	14,54	15,24
650	15,80	15,80	15,84	15,94	16,70
700	17,23	17,23	17,27	17,38	18,20
750	18,69	18,68	18,74	18,86	19,73
800	20,19	20,18	20,24	20,37	21,30

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии сплава АМгЗ

$$S(T) = 19,594 \ln T + 0,02038 T + 1,0546 \cdot 10^{-5} T^2 - 5,1833 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (8)$$

и сплава с лантаном, % по массе:

$$0.05\% \text{ La } S(T) = 19.6157 \ln T + 0,0203 T - 1.0553 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.188 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.1\% \text{ La } S(T) = 19.6527 \ln T + 0,0204 T - 1.0571 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.1966 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.3\% \text{ La } S(T) = 19.7856 \ln T + 0,0205 T - 1.0627 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.2266 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.5\% \text{ La } S(T) = 19.9254 \ln T + 0,0206 T - 1.0688 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.2586 \cdot 10^{-9} T^3$$

Результаты расчета энтропии по уравнениям (8) через 50К приведены в таблице 4.17 и на рисунке 4.28.

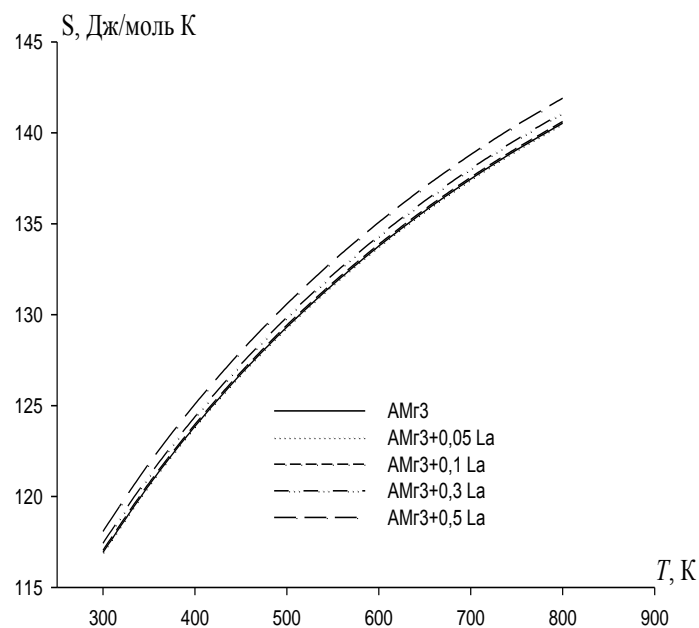


Рисунок 4.28. Температурная зависимость энтропии для сплава АМг3 с лантаном.

Таблица 4.17-Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль К) для сплава АМг3 с лантаном.

Т,К	Содержание лантана в сплаве АМг3, % массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	116,93	116,95	117,04	117,42	118,08
350	120,62	120,64	120,73	121,13	121,81
400	123,86	123,88	123,97	124,38	125,08
450	126,74	126,75	126,85	127,27	127,99
500	129,32	129,33	129,43	129,86	130,59
550	131,66	131,66	131,76	132,21	132,95
600	133,77	133,77	133,87	134,33	135,08
650	135,70	135,70	135,80	136,26	137,03
700	137,46	137,46	137,56	138,03	138,81
750	139,07	139,06	139,16	139,64	140,43
800	140,53	140,52	140,62	141,11	141,91

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса сплава АМгЗ:

$$G(T) = -19,594T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,515 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2958 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (9)$$

и сплава со лантаном, мас. % :

$$0.05\% \text{ La } G(T) = -19.6157T(\ln T - 1) - 0,01015T^2 + 3.5154 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.297 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.1\% \text{ La } G(T) = -19.6527T(\ln T - 1) - 0,0102T^2 + 3.5237 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.2691 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.3\% \text{ La } G(T) = -19.7856T(\ln T - 1) - 0.01025T^2 + 3.542 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.3096 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.5\% \text{ La } G(T) = -19.9254T(\ln T - 1) - 0.0103T^2 + 3.5627 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.3146 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АМгЗ со лантаном через 50 К приведены в табл.4.18 и на рис.4.29.

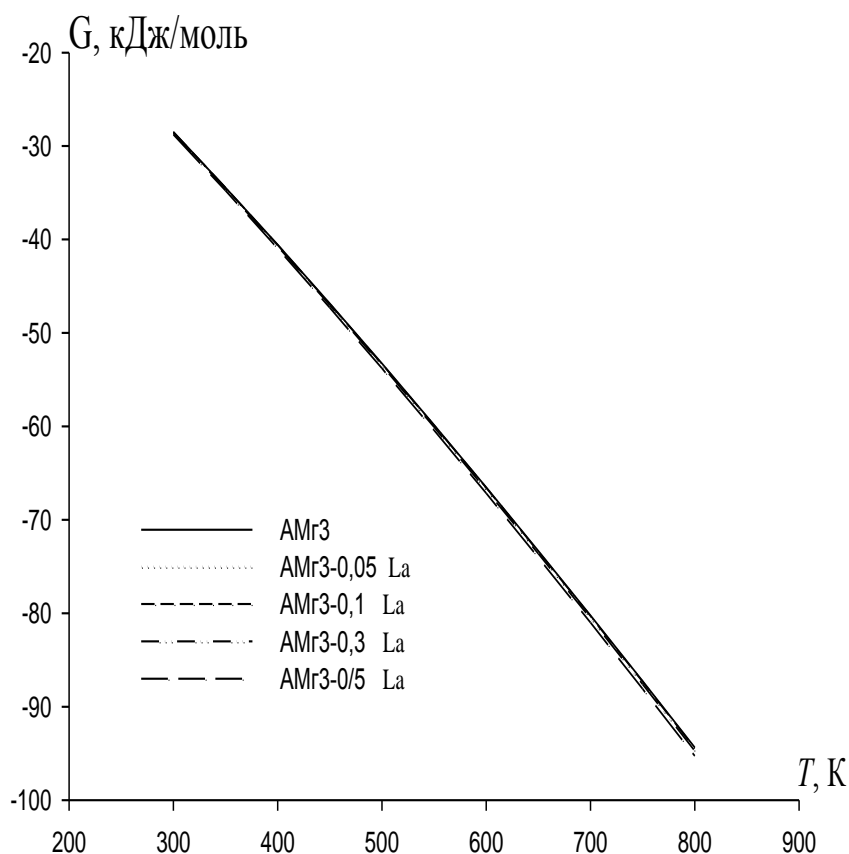


Рисунок 4.29. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АМгЗ с лантаном

Таблица 4.18- Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АМгЗ со лантаном.

Т,К	Содержание лантана в сплаве АМгЗ, % по массе				
	0,0	0,01	0,03	0,1	0,2
300	-28,48	-28,49	-28,52	-28,61	-28,77
350	-34,43	-34,44	-34,47	-34,58	-34,77
400	-40,56	-40,57	-40,61	-40,73	-40,96
450	-46,85	-46,86	-46,90	-47,05	-47,31
500	-53,28	-53,29	-53,34	-53,50	-53,80
550	-59,84	-59,85	-59,91	-60,10	-60,43
600	-66,53	-66,54	-66,60	-66,81	-67,18
650	-73,33	-73,34	-73,41	-73,64	-74,05
700	-80,24	-80,25	-80,33	-80,58	-81,03
750	-87,25	-87,26	-87,35	-87,62	-88,11
800	-94,36	-94,37	-94,47	-94,76	-95,29

Проведенные исследования показала, что с ростом температуры энтальпия, энтропия, Гиббс удельная теплоемкость увеличивается.

ВЫВОДЫ

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

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АМгЗ, легированного Sc, La, Ce, Pr и Nd в твердом состоянии в воздушной атмосфере. Окисления контролируется диффузией. Редкоземельные металлы в пределах до 0,5% незначительно снижают окисления алюминиево-магниевого сплава. Если при добавке магния силы связи в объеме твердого раствора ослабляются, то редкоземельные металлы по видимому, оказывают упрочняющее воздействие. Здесь также влияет образование интерметаллических соединений, которые образуются в расплаве и которые вводятся вместе с лигатурой. Температурный фактор для всех сплавов одинаковы, т.е. с ростом температуры скорость окисления повышается. В целом наиболее оптимальной концентрацией редкоземельных металлов можно считать до 0,2-0,4%.

3. Рентгенофазовым анализом установлено, что доминантной фазой в продуктах окисления сплавов являются Al_2O_3 , и MgO. Роль этих оксидов характеризуется тем, что магний находясь на границе зерен первым начинает окисляться. Оксидная пленка магния достаточно пористая, что

способствует дальнейшему росту окисления. Тем временем оксид алюминия достаточно прочное, что приводит к замедлению процесса. В продуктах окисления сплавов с участием редкоземельных металлов обнаружено присутствия оксидов типа шпинели, которые, по-видимому, закрывают поры оксида магния и тем самым тормозить процесс в целом.

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

5. Исследованием температурной зависимости изменения теплоемкости, коэффициента теплоотдачи сплава АМгЗ, легированного редкоземельными металлами выявлено закономерности этих изменения заключающейся в том, что повышение температуры и концентрации редкоземельных металлов приводит к увеличению теплоемкости и коэффициент теплоотдачи сплавов. Фазовые переходы в виду отсутствия скачков на кривой зависимости изменения теплоемкости от температуры не наблюдаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М., Флорианович, А.В. Хорошилов // Под ред. И.В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с.
2. Винник П.Г, Материаловедение / П.Г. Винник, О.Н. Морозова, А.Н. Копыл //Ростов н/Д:ИПО ПИ ЮФУ, 2007.-220с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник; в 3 т.: Т. 1 / Под общ. Ред. Н.П. Лякишева.-М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
4. L.F. Mondolfo, Aluminum Alloys – Structure & Properties, Boston: Butterworths, 1976.
5. Каблов Е.Н., Авиационное материаловедение: итоги и перспективы. / Е.Н. Каблов // Вестник Российской академии наук, том 72, №1, 2002. – С. 3-12.
6. Фридляндер И.Н., Алюминиевые сплавы - перспективный материал в машиностроении. / И.Н. Фридляндер // Машиностроение и инженерное образование, 2004, № 1, С. 33-37.
7. Алиева С.Г., Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман , С.М. Амбарцумян и др.: 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Metallurgy, 1984. - 528 с.
8. Фридляндер И.Н., Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / И.Н. Фридляндер // - М.: Metallurgy, 1979. 208 с.
9. Беляев А.И., Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Беляев , О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др. – // М.:Metallurgy, 1983. -280 с.
10. Алюминий: свойства и физическое материаловедение: Справ. изд. Пер. с англ. / Под. Ред. Хэтча Дж.Е. – М.: Metallurgy, 1989. 422 с.
11. Белецкий В.М., Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов; под. общ. ред. академика РАН И.Н. Фридляндера // - Киев.: Коминтех, 2005.-365 с.

12. Луц А.Р., Алюминий и его сплавы: Учебное пособие / Сост. А.Р. Луц, А.А. Суслина // – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.
13. Фридляндер И. Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970-2000 и 2001-2015гг. / И.Н. Фридляндер // Технология лёгких сплавов. -2002г.-№4.- с.12-17.
14. Фридляндер, И. Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе / И. Н. Фридляндер // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2002. N 7. - С. 24-29
15. Рохлин, Л.Л. Исследование совместного влияние скандия и хрома на структуру и механические свойства алюминиево-магниевых сплавов / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Хорькова, М.Н. Болотова. Металловедение и терм. обр-ка: науч.-техн. и произв. журн.; - №3,-2008. <http://aluminium-guide.ru/>
16. Черкасов В.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных алюминиевых сплавов, легированных скандием / В.В. Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова, Е.В. Белов, Г.М. Кузнецов // <https://viam.ru/public/files/1996/1996-202012.pdf>
17. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов [Текст]/ А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др.; учеб. для вузов; М.: Металлургия, 1989.-368 с.
18. Елагин, В.И. Пути развития высокопрочных и жаропрочных конструкционных алюминиевых сплавов в XXI столетии [Текст]/ В.И. Елагин / Металловед. и терм. обр-ка металлов: науч.-техн. и произв. журн.,- №9.-2007. С. 3-11.
19. Разумовский В.И., Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах // В.И. Разумовский , Ю.Х. Векилов, и др. Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 11, стр.2081-2085

20. Буслаева Е.М. *Материаловедение [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Буслаева Е.М.— Электрон. текстовые данные.— Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2012.— 148 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/735.html>.— ЭБС «IPRbooks»*
21. Сергеев Ю.Г. *Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Кристаллизация расплавов. Механические и физические свойства, диаграммы состояния : учеб. пособие. / Ю.Г. Сергеев и др.. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 99 с.*
22. Черкасов В.В., Особенности формирования структуры и свойств литейных Al-Mg-сплавов , легированных скандием / В.В. Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова и др.// электронный ресурс: [www.viam.ru/ public](http://www.viam.ru/public)
23. Sanad S.H., Ismil A.A., Corrosion of Al-Mg alloys in sodium chloride solution.// *Corros. Prev. And contr.* 1982. -№ 6. –С.29,
24. Rohlf V., Kaiser H., Kaesche H. Metallkundliche und electronnische Untersuchungen Uber die interkristalline Koraosion on einer AlMg – 9.56 Knetlegierung// *Werkst, und Korros.*, 1979. -Т.30.- № 8, -Р. 529-535 (нем.).
25. Черепанова Г.Л., Шрейдер А.В. Исследование влияния ионов охлаждающих вод на питтинговую коррозию сплава Al-Mg.// *ЖПХ.* 1972. -Т. 45. Вып. 9. С. 1958 – 1963.
26. Ahmed Zaki. Corrosion and corrosion prevention of Al-alloys in desalination plants: a review solution.// *Anti-Corros. Menh. and Mater.*1981. -Т.28. - № 6.Р. 4-7.
27. Muller I.I., Galvele J.R. Pitting Potential of high putity binary Aluminum alloys. // *Corros. Sci*, 1977.-Т.17.- № 12.Р. 995 – 1007.
28. Колотыркин Я.М. *Успехи химии.* -Т. 31.- № 3.-С. 922.
29. Galvele J.R. *Corrosion: aqueous process and passive films Academic Press.* // *Treatise on Material Science and Technology.* V. 23. 1983. Н. 1-57.
30. Синявский В.С., Вальков В.А. *Коррозия и защита алюминиевых сплавов.* М. // *Металлургия.* 1979. –С.124.

31. Синявский В.С. и др. Электрохимическое и фактографическое исследование зарождения питтинговой коррозии в алюминиевых сплавах. // Защита металлов. 1986.Т. 22.- № 6.- С. 903 – 912.
32. Маколин И.А. Окисление магния и его сплавов при повышенных температурах. //Прикладная химия.1951.-Т.234.-С. 460
33. Кеше Г. Коррозия металлов. М : Металлургия. 1984.-С. 400.
34. Новиков И.И., Золоторевский В.С. Дентридная ликвация в сплавах. -М.: Наука. 1966. –156с.
35. Азаренков, Н.А. Коррозия и защита металлов.ч.1., Химическая коррозия металлов [Текст] / Н.А. Азаренков, С.В.Литовченко, И.М. Никлюдов, П.И. Стоев. Учебное пособие, Харьков: ХНУ, 2007. -187с.
36. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. –М: Металлургия, 1976. -472с.
37. Кеше, Г. Коррозия металлов.Физико-химические принципы и актуальные проблемы. / Г. Кеше Пер нем. М.: Металлургия,1981.-400с.
38. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс. Дж. Майер // Пер с англ. Под ред. Ульянина Е.А.- Металлургия, 1987. -184с.
39. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П.Кофстад –М.: Мир, 1969. -392с.
40. Сакович, Г.Г. Химическая (газовая) коррозия металлов / Г.Г. Сакович; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. – 38 -40с.
41. Шаров, М.В. Свойства расплавленных металлов / М.В. Шаров, Ю.П. Пименов. -М.: Наука, 1974. -185с.
42. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. И. Напалков, С.В. Махов. - М.: МИСиС, 2002. -376с.
43. Алюминий и его сплавы: Учебное пособие / Сост. А.Р.Луц, А.А. Суслина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.:ил.

44. Фридляндер, И.Н. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе / И.Н. Фридляндер и др. *Металлов-е и терм. обработка мет-ов: науч.-техн. и произ. журнал*, №7, 2005.- С.17-21/
45. Квасов, Ф.И. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин [Текст]/ Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер/ М.: *Металлургия*, 1984. 240 с.
46. Бер, Л.Б. Влияние режимов закалки и старения на фазовый состав, механические свойства и сопротивление МКК листов из сплава типа 1370 / Л.Б. Бер, В.С. Синявский, В.В. Захаров, Е.Я. Капуткин, В.Д. Калинин, Т.Д. Ростова,
47. О.Г. Уколова, Е.С. Титкова. *Технология легких сплавов: науч.-техн. журн.*; -№4,-2008, 15-23 с.
48. Захаров, В.В. Влияние скандия, переходных металлов и примесей на упрочнение алюминиевых сплавов при распаде твердого раствора / В.В. Захаров, Т.Д. Ростова. *Металлов-е и терм. обработка мет-ов: науч.-техн. и произ. журнал*, №9, 2007.- С.12-19.
49. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский. –М.: *Металлургия*, 1986. 222с.
50. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс // Пер с англ. – М.: *Машгиз.*,1962. -855с.
51. Войтович, Р.Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р. Ф. Войтович, Э.И. Головкин – Киев.: *Науково Думка*, 1980. -285с
52. Лепинский, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинский, В.Киселев //рук. Деп. В ВИНТИ.1976.-с.342-354
53. Лепинский, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов /Б.М. Лепинский, А.А.Киташев, А.А.Белоусов, В.И. Киселев. -М.: *Наука*, 1979.- 116с.
54. Ершов, Г.С. Строение и свойства жидких твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А.Черняков. –М.:*Металлургия*, 1978. -248с.
55. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / А.Я. Радин // *Вопросы технологии литейного*

- производства -М.:Московский авиационно-технологический институт, 1961,вып.49.-С.98-118.
56. Абрамов, Г. Р. Теоритические основы электрометаллургии алюминия / Г.Р. Абрамов –м.:Металлургиздат,1963.-207с.
57. Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. диаграммы состояния оксидных систем с Y_2O_3 / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия», № 4, том. 14, 2014. С.-1-10.
58. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, А.С. Максименко // Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск,1973.-С.16-20.
59. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков,М.В. Мальцев // Кристаллография. 1957.-Т.2.-вып.5. –С.628-633.
60. Лепинских, Б.М. Исследование кинетики окисления сплавов Al-Mg в жидком состоянии / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Рукопись депонирован в ВИНТИ №554-76.
61. Белоусов, А.А. Изучение кинетики окисления жидких сплавов барий-алюминий / А.А. Белоусов, Б.М.Лепинских // Рукопись депонирован в ВИНТИ №555-76.
62. Лепинских, Б.М. Физико-химические свойства жидких сплавов щелочноземельных металлов с алюминием / Б.М. Лепинских, А.Н. Белоусов // Труды института металлургии УНЦ АН СССР.1978.-№31 - С.29-39.
63. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.Киташев, А.Н. Белоусов -М.: Наука, 1973.-С.106.
64. Лепинских, Б.М. Об окислении металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Изв. АН СССР. Металлы,1974.-№5.-С.51-54.

65. Фабрикант, С.А. Изучение кинетики окисления сплавов системы Al-Sn при высоких температурах / С.А. Фабрикант, И.И.Минко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз.- Кишенёв, 1968.С.125-130.
66. Попова, В. Структурно-кинетическое исследование окисляемости сплавов титана с алюминием / В. Попова, З. Карнилова, Э.Лазарев // Защита металлов. -1974. -Т.10. -№3. -С.345-348.
67. Игнатов, Д. Окисляемости сплавов титана с алюминием / Д. Игнатов, З. Карнилова, Э.Лазарев, Э. Попова // Изв. АН СССР. Металлы. -1972. - №2. -С.204-209.
68. Hishimura, U. Study of the oxidation of molten aluminium alloys / U. Hishimura // J. Min. metall. –Kyoto.-1988. -V.655.-№10.-P.1774.
69. Хауффе, К. Реакция в твердых телах и на их поверхность / К. Хауффе // Иностранная литература. -1963. -Т.2. -275с.
70. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. –М.: Металлургия, 1965. -428 с.
71. Стручева, Н.Е. Исследование кинетики окисления сплавов редкоземельных металлов с магнием и алюминием / Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев // Известия Алтайского государственного университета. - 2000. -№3(17). -С.25-27.
72. Ганиев И.Н. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном / И.Н.Ганиев, Л.Т. Джураева // Литейное производство.- 1989. - № 3.- С. 90.
73. Джураева, Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-скандий / Л.Т. Джураева, И.Н.Ганиев // Докл. АН Тадж. ССР.- 1989.- Т.32, № 8.-С. 533-536.
74. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-празеодим / И.Н., Ганиев, Л.Т. Джураева // Изв. АН Тадж.ССР. Деп. ВИНТИ № 4558-В89 от 11 июля 1989.
75. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий / И.Н.

- Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1990.- № 6.- С. 87-90.
76. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-церий / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 35-40.
77. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 41-46.
78. Стручева, Н.Е. Особенности кинетики окисления сплавов системы церий-алюминий / Н.Е.Стручева, В.Д.Картавых, В.А.Новоженков //Известия алтайского государственного университета,3(17),2000. С.25-27.
79. Мальцев, М.В. Электронографическое исследование окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах / М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.Н.Цыпин //Изв.АН СССР, 1956,т.ХХ, №7,с.824-828