

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

ЭСАНОВ Нельмат Рузиевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА
АЖ2.18 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ
ПОДГРУППЫ**

Специальность

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Хакимов Абдувохид Хамидович

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	7
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....13	
1.1. Теплоёмкость алюминия, железа и редкоземельных металлов - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y	13
1.2. Влияние редкоземельных металлов на кинетические характеристики окисления алюминия и сплава АЖ2.18.....	31
1.3. Влияние элементов II группы Периодической таблицы на кинетику процесса окисления сплава АЖ2.18.....	33
1.4. Изучение анодных характеристик сплава АЖ2.18 с элементами II группы Периодической таблицы и редкоземельными металлами в среде электролита NaCl.....	34
1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задач.....	42
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С СОДЕРЖАНИЯМИ РЗМ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.....44	
2.1. Измерение теплоёмкости твёрдых тел, основы теории метода и схема установки.....	44
2.2. Влияние температуры на изменение величин удельной теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18.....	46
2.3. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок лантана.....	51
2.4. Зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 с добавками церия от температуры.....	59

2.5. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок празеодима.....	66
2.6. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок неодима.....	73
2.7. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок самария.....	80
2.8. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок европия.....	87
2.9. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок иттрия.....	95
2.10. Заключение по второй главе.....	101

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СПЛАВА АЖ2.18 С СОДЕРЖАНИЯМИ САМАРИЯ, ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ.....	105
3.1. Методика исследования кинетики окислительных процессов сплава АЖ2.18 с содержаниями лантана, самария и европия.....	105
3.2. Изучение влияния лантана на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”.....	110
3.3. Изучение влияния самария на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”.....	115
3.4. Изучение влияния европия на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”.....	122
3.5. Заключение по третьей главе.....	129

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЖ2.18 С ДОБАВКАМИ ЛАНТАНА, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ.....	131
4.1. Методика и материалы изучения анодных свойств сплава АЖ2.18 с РЗМ.....	131
4.2. Система “Al+2.18%Fe” и влияние лантана на её анодное поведение в	

нейтральной среде.....	134
4.3. Влияние самария на анодное поведение сплава “АЖ2.18”	
в электролитической среде.....	141
4.4. Влияние европия на анодные и электрохимические характеристики	
сплава “АЖ2.18”.....	147
4.5. Выводы по четвёртой главе.....	153
ВЫВОДЫ.....	156
Список использованных источников.....	158

Список сокращений:

ПК – питтинговая коррозия

х.э.с. - хлорсеребряный электрод сравнения

с.в.э. - стандартный водородный электрод

$E_{\text{св.к.}}$ – потенциал свободной коррозии

$E_{\text{рп}}$ – потенциал репассивации

$E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя)

$E_{\text{кор.}}$ – потенциал коррозии

$E_{\text{нп}}$ – потенциал начала пассивации

$E_{\text{пп}}$ – потенциал полной пассивации

$\Delta E_{\text{пас.}}$ – ширина пассивной области

$i_{\text{кор}}$ – ток коррозии

$i_{\text{рпс}}$ – ток растворения из пассивного состояния

$i_{\text{нп}}$ – ток начала пассивации

$i_{\text{пп}}$ – ток полной пассивации

РЗМ – редкоземельные металлы

ЩЗМ – щёлочноземельные металлы

НПК – научно-практическая конференция

ТНУ – Таджикский национальный университет

АН – Академия наук

ТГПУ – Таджикский государственный педагогический университет им.

С. Айни

ТТУ – Таджикский технический университет им. акад. М. Осими

ТУТ – Технологический университет Таджикистана

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. Сплавы системы Al-Fe являются интересными с практической точки зрения, они находят широкое применение, как конструкционные материалы, потому что в содержании вторичного алюминия вторичном может присутствовать до 5.0% Fe. Известно, что содержания Fe в сплавах существенно снижает пластичность и коррозионностойкость сплавов алюминия. Одним из основных методов удаления из алюминиевых сплавов Fe является метод фильтрования, который достаточно трудоёмкий и дорогостоящий в аппаратурном оформлении. Поэтому в данном диссертационном исследовании в качестве альтернативы исследованы разработанные сплавы Al-Fe с различными легирующими компонентами. Также известным фактом является то, что в высокопрочных сплавах Al-Fe при увеличении в них содержаний Fe происходит изменение физико-химических свойств этих сплавов, а именно усиливаются такие характеристики, как электросопротивление, вязкость расплавов, ползучесть, и снижаются величины теплопроводности и предела усталости, поскольку в сплавах происходит формирование фазы FeAl_3 [1-3].

Сплавы Al с содержаниями Fe и редкоземельных металлов также находят применение, как проводниковые материалы в различных областях техники и производства – это шины, стержни, кабели, провода, авиационные и автомобильные двигатели, эти сплавы используют в электротехнике и электронике [4].

В литературных источниках практически отсутствуют данные о влиянии иттрия (Y) и химических элементов группы лантаноидов (лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu)) на изменение термодинамических и теплофизических характеристик сплавов Al-Fe, а также изменение анодных и кинетических характеристик этих сплавов при введении в них La, Sm и Eu [5, 6].

Степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследований. Разработка новых композиций на основе сплавов Al-Fe с заданными характеристиками представляется возможной в случае имеющейся информации о термодинамических характеристиках каждого из легирую-

ших химических элементов, которые присутствуют в сплаве Al-Fe. В настоящее время перспективно дальнейшее улучшение химических и физических свойств этих сплавов за счёт введения в их состав редкоземельных и щёлочноземельных металлов, малорастворимых или практически нерастворимых в твёрдых алюминиевых растворах, однако имеющих способность образовывать химические соединения на основе алюминия.

В настоящее время проводятся исследования по использованию редкоземельных металлов в качестве легирующих элементов сплавов и показано, что их применение положительно влияет на физические, механические свойства и структуру этих сплавов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования – определение для алюминиевого сплава “АЖ2.18” с различными содержаниями иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия термодинамических, кинетических и анодных характеристик для использования в отдельных отраслях промышленности.

Объектом исследования являлся сплав Al-Fe с эвтектическим составом Al+2.18%Fe (мас%); металлический лантан марки “ЛаМ-1” (ТУ 48-4-218-72), металлический церий “ЦеМ-1” (48-4-529-90), металлический празеодим марки “ПрМ-1” (ТУ 48-4-215-72), металлический неодим марки “НМ-2” (ТУ 48-4-205-72), металлический самарий “СмМ-1” (ТУ 48-4-207-72), металлический европий “ЕвМ-1” (ТУ 48-2-217-72) и металлический иттрий “ИтМ-1” (ТУ 48-4-208-72).

Предметом исследования являются алюминиево-железные сплавы АЖ2.18 на основе технических сортов Al.

Задачи исследования. Для решения поставленной задачи решались следующие задачи:

- изучены величины теплоёмкости и изменения термодинамических характеристик сплава “АЖ2.18” с различными содержаниями редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) в зависимости от температуры;

- изучена кинетика окисления твёрдых тройных алюминиевых сплавов “АЖ2.18-La” (Sm и Eu) с определением механизмов протекания окислительных процессов в них;
- экспериментальными методами проведено определение влияния легирующих элементов РЗМ цериевой подгруппы на анодные характеристики сплава “АЖ2.18” в электролитических средах NaCl;
- после определения химических и физических характеристик тройных сплавов проведена их оптимизация и показаны возможности их применения в различных областях.

Методы исследования. Теплоёмкостные характеристики изучены в режиме “охлаждения” с применением рентгенофазового, металлографического, термогравиметрического, потенциостатического методов. Математическую и статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office в программе “MS Excel” и программе “SigmaPlot-10”.

Отраслью исследования является физическая химия алюминиевых сплавов с железом и элементами подгруппы РЗМ.

Этапы исследования включают синтез и сертификацию новых алюминиевых сплавов, изучение тепловых, теплофизических, кинетических и анодных характеристик алюминиевых сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y.

Основная информационная и экспериментальная база. Экспериментальные исследования выполнены с помощью известного научного оборудования: импульсный потенциостат “ПИ-50-1.1”; термогравиметрические весы; прибор для определения в твёрдых телах величин теплоёмкости в режиме “охлаждения”, металлографический микроскоп марки “ERGOLUX AMC”.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на сертифицированных модернизированных и

усовершенствованных приборах и установках, их достаточной воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Научная новизна исследования.

- Установлены основные закономерности изменения теплоёмкости и термодинамических характеристик для сплавов “АЖ2.18” с РЗМ цериевой подгруппы в зависимости от количества модифицирующего компонента и температуры. Показано, что теплоёмкость, значения энталпии и энтропии сплавов АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы увеличиваются при увеличении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, уменьшаются. При увеличении в сплавах АЖ2.18 содержания элементов РЗМ цериевой подгруппы величины энталпии и энтропии также возрастают, а величины энергии Гиббса уменьшаются.

- Экспериментально подтверждено, что для твёрдых сплавов “АЖ2.18” с различными содержаниями РЗМ цериевой подгруппы их скорости окисления увеличиваются при увеличении температуры. Константы скоростей этих окислительных процессов имеют порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Окислительные процессы в сплавах АЖ2.18 с различными содержаниями элементов РЗМ протекают согласно гиперболическим закономерностям.

- Установлено потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2.0 мВ/с), что при введении в исходный сплав АЖ2.18 элементов РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) с содержаниями от 0.5 до 2.5 мас% скорость коррозии увеличивается на 10-20%. При этом для исследуемых сплавов происходит смещение величин потенциалов репассивации, питтингообразования и свободной коррозии в более отрицательные значения, а в ряду сплавов с элементами РЗМ – La→Ce→Pr→Nd→Sm→Eu – величины скорости коррозии увеличиваются.

Теоретическая ценность исследования. В диссертации изложены теоретические аспекты исследований температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций, влияния структуры, изменений энергетических и кинетических характеристик, изменений электрохимического и коррозионного поведения сплава АЖ2.18 с РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y),

изменение окисляемости и коррозионноустойчивости алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от концентрации электролитических растворов NaCl и содержания РЗМ.

Практическая ценность исследования. Выполненные исследования показывают, что введение в алюминиевый сплав АЖ2.18 различных содержаний РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) увеличивают скорости коррозии в сравнении с исходным сплавом. Возрастает устойчивость изученных сплавов к окислительным процессам при высоких температурах. Выполненные исследования позволили подобрать концентрации модифицирующих добавок (РЗМ цериевой подгруппы) для повышения устойчивости исходного сплава “АЖ2.18” к высокотемпературному окислению.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения изменений теплоёмкостных и термодинамических характеристик для алюминиевого сплава “АЖ2.18” с различными содержаниями РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) от температурных режимов;
- энергетические и кинетические характеристики окислительного процесса для алюминиевого сплава “АЖ2.18” с различными содержаниями РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y), а также механизмы окислительных процессов в указанных сплавах. Идентифицированы продукты, образующиеся в процессах окисления, определены их функции в протекании окислительного процесса;
- изменения анодных характеристик и скоростей коррозии для алюминиевого сплава “АЖ2.18” с различными содержаниями РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) в зависимости от содержания РЗМ и концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl;
- алюминиевые сплавы “АЖ2.18” оптимальных составов, которые имеют минимальную окисляемость и максимальную жароустойчивость, предлагаемые для изготовления деталей различного оборудования.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результа-

тов, в формулировке основных положений и выводов диссертационного исследования.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные положения диссертации и отдельные вопросы, относящиеся к предмету диссертационного исследования, докладывались и обсуждались на:

международных: Международной научно-практической конференции (НПК) “Актуальные проблемы естественных и экономических наук” (Азербайджан, 2022 г.); Международной НПК “Металлургия: технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1 (Новокузнецк, СибГИУ, 2019 г.); Международной НПК “Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых” (Бустон, Горнometаллургический институт Таджикистана, 2019 г.); Международной НПК “Вопросы физической и координационной химии”, посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсуфова (Душанбе, 2019 г.); Международной НПК, посвящ. 70-летию академика М. И. Илолова (Душанбе, 2018 г.); Международной НПК “Перспективы развития физической науки”, посвящ. памяти (80-летию) чл.-корр. АН РТ, доктора физико-математических наук, профессора Ф.Х. Хакимова (Душанбе, 2017 г.);

республиканских: Республиканской НПК “Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов” (Душанбе, Центр исследования инновационных технологий при НАН Таджикистана, 2021 г.); Республиканской НПК “Ломоносовские чтения”, посвящ. 75-летию Победы в Великой Отечественной войне (1941-1945) (Душанбе, 2020 г.); Республиканской НПК “Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры”, посвящ. объявлению 2019-2021 гг. “Годами развития села, туризма и народных ремёсел” (Душанбе, 2019 г.); Республиканской НПК “Роль народного творчество в развитии и устойчивости национальной культуры” посвящ. объявлению 2019-2021 гг. “Годами развития села, туризма и народных ремёсел” (Душанбе, Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни, 2019 г.); Республиканской НПК “Наука и техника для устойчивого развития” (Душанбе, 2018 г.); Республиканской НПК “Современные проблемы естественных наук” (Душанбе, 2018 г.).

бе, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017 г.); Республиканской НПК “XIV Нумановские чтения: Вклад молодых учёных в развитие химической науки”, посвящ. Году молодёжи (Душанбе, 2017г.).

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 18 научных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 13 статей в материалах международных и республиканских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, четыре главы, основные выводы и приложения, изложена на 173 страницах компьютерного набора, включает 77 рисунков, 69 таблиц, 134 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

1.1. Теплоёмкость алюминия, железа и редкоземельных металлов - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y

Алюминий и его теплофизические свойства. У алюминия при $T_{пл}=933.15$ К и нормальном давлении [1] кристаллическая решётка представлена гранецентрированной кубической структурой (ГЦК-структура), которая имеет параметры $a=0.40496$ нм при $t=298$ К [2]. Отмечается влияние температуры на температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) Al, которое характерно для всех металлов, однако имеются и отличия для алюминия – у него отмечено небольшое увеличение выше ТКЛР и сильная нелинейность ниже. При температуре, близкой к $T_{пл}$ отмечается снова небольшое увеличение (рисунок 1). Полученные данные по теплоёмкости алюминия [1, 3] изображены на рисунке 1 и приведены в таблице 1. Теплоёмкость при приближении температуры к точке плавления растёт, пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$. Далее, зафиксирован небольшой скачок и $C_p^ж/3R = 1,23$. Коэффициент электронной теплоёмкости для алюминия $\gamma_e = 1,35$ мДж/(моль · К²).

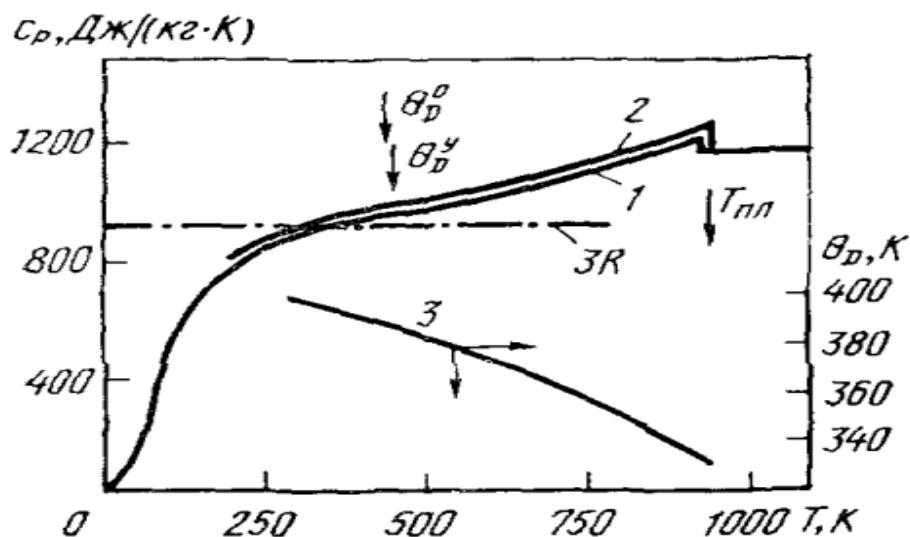


Рисунок 1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) алюминия: 1 - [3], 2 - [1]; 3 - данные [4] от температуры Дебая (θ_D).

Таблица 1

Теплоёмкость и теплофизические свойства Al

T, K	d, g/cm ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	$\lambda, \frac{Вт}{м\cdot К}$	$\rho \cdot 10^8, \frac{Ом\cdot м}{}$	$\frac{L}{L_0}$
50	-	483,6	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2.725	800.2	228	300.4/302	0.442/0.4400	-
200	2.715	903.7	109	236.8/237	1.587/1.5840	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.600	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550	1153.8	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933,61 _s	2.368	1228.2	68.0	217.7/208	10.74/10.565	1.06
933,61 _l	2.350	1255.8	35.2	98.1-	-24.77-25.88	1.06
1000	2.290	1176.7	36.4	100.6-	-28.95	1.04
1100	-	1176.7	39.5	106.4-	-31.77	-
1200	-	1176.7	42.4	-	-34.40	-
1400	-	1176.7	44.8	-	-36.93	-

Результаты таблицы 1, обобщённые при $t < 400$, описывают теплоёмкостные и теплофизические характеристики особо чистого Al (99,999%) [1, 5-8]. В данном случае погрешность равна 1%, до температуры плавления – 2%. Для жидкого Al погрешность в пределах 3%.

Fe и его теплофизические характеристики. При $t=1183$ K и нормальном давлении кристаллическая решётка Fe представлена структурой ОЦК (объёмно-центрированной кубической), при 293 K структура с периодом

$\alpha = 0,39665$ нанометр [2, 5, 10]. Эту модификацию ниже точки Кюри ($1042 \pm 0,5$ К) [7, 9] называют α -Fe. До 1183 К парамагнитной области это β -железо. При 1189 К гамма-железо меняет структуру кристаллической решётки на ГЦК-структуре (гранецентрированную кубическую) со значением периода $\alpha = 0,46569$ нанометр. При 1667 К происходит переход $\alpha \rightarrow \gamma$, и железо вновь приобретает ОЦК структуру кристаллической решётки, период которой (a) составляет 0.30433 нм при $T_{пл.} = 1811$ К [8, 9].

Достаточно хорошо изучена теплоёмкость железа. Обобщённые в работах результаты приведены в таблице 2 [1-3, 7-10]. Точка критической аномалии теплоёмкости Fe соответствует λ -аномалии вида $C_p \sim |T - T_c|^{-\alpha}$, с критическим индексом (α), равном (-0.120 ± 0.01). Коэффициент электронной теплоёмкости Fe (γ_e) равен 5.0 мДж/(моль·К²).

Лантан и его теплофизические характеристики. При температурах нагревания до 583 К и ниже температуры охлаждения до 533 К для La характерна двойная гексагональная плотноупакованная структура (ГПУ-структура) кристаллической решётки, которая при $t=293$ К имеет параметры: $\alpha = 0,37740$ нанометр, $c = 1,2171$ нанометр; плотность $d = 6,146$ г/см³, атомный объем $V = 22,602$ см³/моль. Выше 583 К $T_{\alpha-\beta}$ до 1138 К ($T_{\beta-\gamma}$) лантан имеет ГЦК-структуру (гранецентрированную кубическую) решётки с периодом $a = 0,5303$ нм при 598 К и ОЦК-структуру - от 1138 К до точки плавления (при 1160 К $\alpha = 0,426$ нанометр); $T_{пл.}=1191$ К [13]. Отметим, что температуры, при которых происходят переходы фаз, зависят от чистоты La, кроме того, значительный гистерезис точек переходов и их свойств зависит от темпов нагревания или охлаждения металла. Данные о теплоёмкости лантана обобщены в справочниках [3, 13] и приведены в таблице 3 и на рисунке 2.

На рисунке 2 представлены данные комплексного исследования теплофизических характеристик La – общее содержание примесей (%): 0.02% углерода, 0.01% азота, 0.01% кислорода, 0.005% фтора, 0.002% железа, 0.004% меди, следы сопутствующих РЗМ, $r=6$.

Таблица 2

Теплоёмкостные и теплофизические характеристики Fe

T, K	d, g/cm³	Cp, Дж/(кг·К)	a·10⁶, м²/с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10⁸, Ом·м	L₁/L₀
100	-	-	216.1	-	-	-
200	-	-	385.0	30.9	-	5.1
300	7.87	447	450.0	22.70	79.9	10.2
400	7.84	489	491.1	18.10	69.4	16.4
500	7.81	531	530.7	14.90	61.8	24.2
600	7.77	572	573.1	12.40	55.1	33.5
700	7.73	618	619.9	10.20	48.7	44.8
800	7.70	678	679.1	8.18	42.7	58.6
900	7.66	770	772.8	6.30	37.2	74.0
1000	7.62	1034	975.1	4.06	32.0	91.4
1042 _T	7.61	1236	1409.0	2.71	25.4*¹	102.2
1100	7.59	829	794.1	4.80	30.2	106.5
1183A	-	742	716.2	5.40	30.0	111.0
1200	-	607	604.8	6.10	29.0	109.0
1300	-	608	607.1	6.20	29.0	111.9
1400	-	638	640.1	6.60	31.5	117.2
1600	-	667	673.8	6.90	34.1	122
1667 _β	-	679	685.1	6.90	34.1	-
1667 _γ	-	737	723.4	6.50	35.1	-
1800	-	760	799.5	6.40	35	-
1810 _s	-	762	805.8	6.40	35	130
1810 _I	7.04	825	834.9	6.8	39	133
200	-	825	835.0	-	-	138

Указанные измерения были проведены в инертной среде модуляционным методом плоских температурных волн, при этом применялся модулированный лазерный нагрев. Отмечено, что выше температуры 800-900 К вновь наблюдается существенное увеличение теплоёмкости по сравнению с классическим значением $3R'$ [15-17].

На рисунке 3 и в таблице 3 представлены результаты о теплопроводности лантана, усреднённые на основе данных [3, 15-17] с погрешностью $\sim 10\%$. Электронная составляющая La является основным вкладом в теплопроводность [18], а значение (λ_g) вычислялось, учитывая фонон-электронное рассеяние. При средних значениях t имело место отличие, которое рассчитывалось согласно закону В-Ф-Л, от λ_e^g - по разности $(\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g)$, обусловленное неупругими эффектами, но при высоких температурах $\lambda_e^L = \lambda_e^g$.

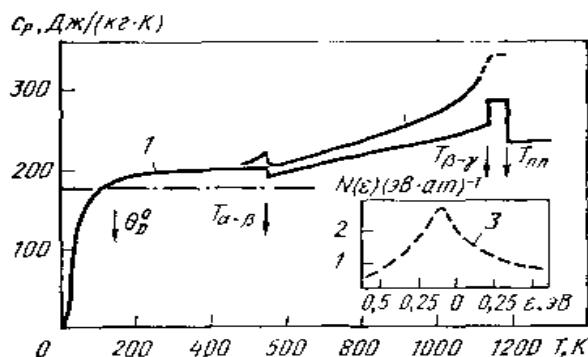


Рисунок 2. Изменение удельной теплоёмкости (C_p) лантана от температуры:
1 - [11, 12]; 2 - [13]; 3 - предварительные данные о плотности электронных состояний лантана вблизи уровня Ферми; θ_D^0 - [14.]

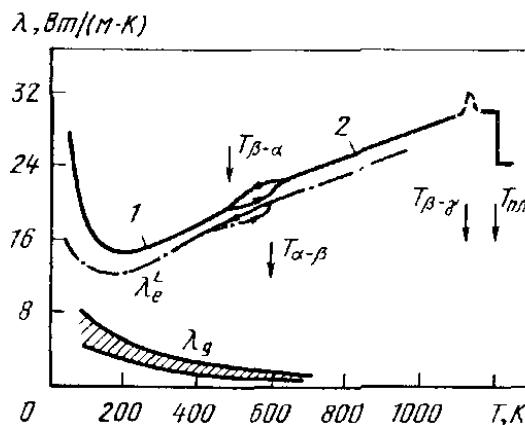


Рисунок 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) лантана: 1 - [1]; 2 - [19].

Таблица 3

Теплоёмкостные и теплофизические характеристики La

T, K	d, г/см ³	Cp, Дж/(кг·К)		a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
100	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-	-
300	6,17	195,2	-	10,9	13,1	61,7	1,10
400	6,16	196,9	-	12,3	15,0	72,1	1,10
500	6,15	198,6	207	12,7	17,0	79,2	1,09
583 _α	-	199,4	-	-	-	-	-
583 _β	-	195,7	-	-	-	-	-
600	6,13	200,1	214	14,0	18,5	81	1,02
700	6,12	208,8	228	15,1	21,3	86	1,07
800	6,10	217,8	251	15,4	23,5	92	1,11
900	6,09	227,4	267	15,7	25,5	95	1,11
1000	6,07	237,6	277	16,1	27,0	98	1,10
1141 _β	-	252,9	-	-	-	-	-
1141 _γ	-	284,3	-	-	-	-	-
1193 _s	-	284,3	-	-	-	-	-
1193 _l	-	236,1	-	-	-	-	-
1200	5,9 *	236,1	-	-	-	-	-
1400	-	236,1	-	-	-	-	-

* Данные [3] по плотности жидкого лантана.

Церий и его теплофизические свойства. Результаты о теплоёмкости церия представлены на рисунке 4 и в таблице 4. Все данные комплектируированного лазерного нагрева при $r=14$ и суммарных содержаний примесей (0,045%) получены методом плоских температурных волн в инертной атмосфере. Выявлено, что при высокотемпературных структурных переходах теплоёмкость изменяется мало и для жидкого состояния Ce выше классического значения $3R'$ в два раза (рисунок

4). Для гамма-церия коэффициент электронной теплоёмкости (γ_c) равен 7,5 кДж/(моль·К²) [2]. На рисунке 5 показаны данные о коэффициенте температуропроводности церия. В таблице 4 приведены теплоёмкостные и теплофизические характеристики церия.

Результатами комплексного эксперимента дополнены сведения по работам [22, 23]. Различие результатов небольшого числа работ [4, 24] достаточно огромное, особенно при t ниже 800 К. Величины температуропроводности церия, как при $t > 800$ К для фаз γ - и β -, так и для жидкого церия, составляют примерно $13 \cdot 10^{-6}$ м²/с [2, 3, 22, 30, 43].

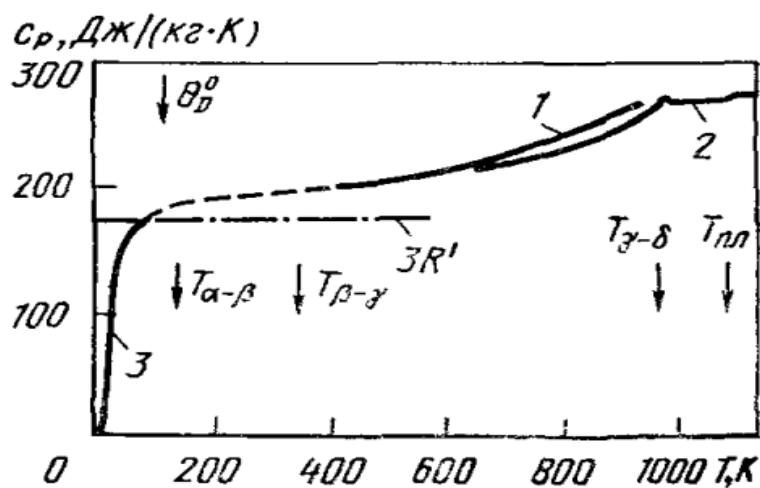


Рисунок 4. Температурная зависимость теплоёмкости (C_p) церия: 1 – [10]; 2 – [13]; 3 – [24].

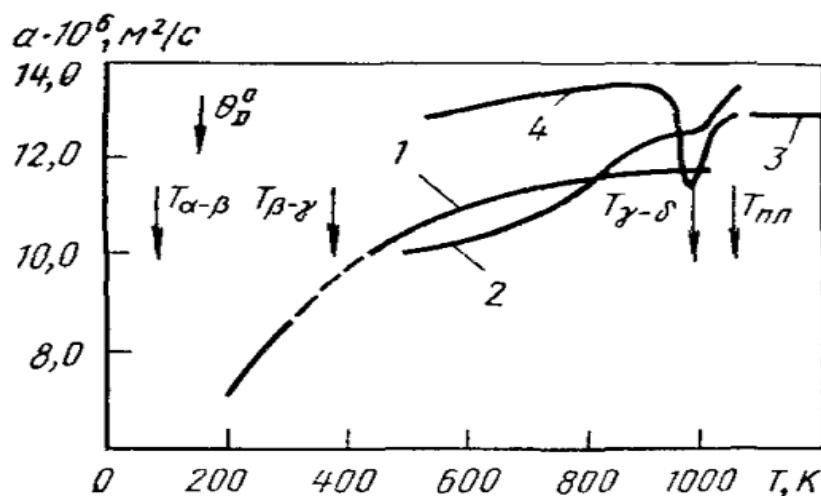


Рисунок 5. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) церия: 1 – [3]; 2 – [21]; 3 – [23]; 4 – [43].

Таблица 4

Теплоёмкостные и теплофизические характеристики Ce

T, K	d, г/см ³	Cp, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с		λ , Вт/(м·К)		$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
100	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-
300	6.770	292	-	8.6	-	11.18	-	77.0	1.17
348 β	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 γ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6.757	202	-	9.7	-	13.2	-	82.0	1.11
500	6.747	212	-	10.5	-	15.0	-	91.0	1.11
600	6.735	228	218	11.0	13.2	16.9	20.00	98.0	1.13
700	6.724	234	226	11.4	13.5	17.9	20.70	103.0	1.07
800	6.707	246	240	11.8	13.7	19.5	22.10	108.0	1.07
900	6.674	258	260	12.3	13.9	21.2	24.10	112.0	1.07
983 γ	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 δ	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.7 [16]	-	22.10 [16]	-	-
1077S	6.644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077I	6.687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-	-

Теплофизические характеристики Pr (празеодима). В таблице 5 представлены сведения о теплоёмкости празеодима [14, 32]. В пределах 5% эти значения совпадают по абсолютной величине с калориметрическими данными. В области температур 600-800 К они отличаются тем, что имеют нелинейный характер. Выше этой области их теплоёмкость быстро растёт [1, 3, 32]. Для празеодима приблизительно в два раза выше классическое значение 3R' в жидкоком состоянии, а его коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e) равен 7,28 мДж/(моль·К²) [2].

Таблица 5

Теплоёмкость и теплофизические характеристики Pr

T, K	d, г/см ³	Cp, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L_0
		[14]	[13, 32]				
100	-	-	-	-	-	40.20	-
200	-	-	-	-	-	55.50	-
300	6.77	184	-	-	12.00	69.10	1.12
400	6.76	202	-	-	13.20	78.40	1.08
500	6.75	211	210	10.50	14.90	89.00	1.08
600	6.74	224	215	11.00	15.60	97.00	1.05
700	6.72	238	226	11.30	17.00	104.00	1.04
800	6.71	253	226	11.20	18.60	11.00	1.05
900	6.69	269	260	11.10	19.70	117.00	1.05
1000	6.68	287	270	11.00	20.20	-	-
1073 _α	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 _β	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208 _l	-6.44	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

Теплофизические свойства неодима (Nd). На рисунке 6 и в таблице 6 приведены данные о теплоёмкости неодима [14, 26-28]. Результатам общего исследования теплофизических характеристик и теплоёмкости неодима соответствует кривая 2. Данные получены в инертной среде методом плоских температурных волн с применением модулированного лазерного нагрева [14, 27, 30]. Показано, что содержание примесей, % (по массе): железа - 0,012; кислорода - 0,014; меди - 0,008; фтора - 0,04; углерода - 0,02; церия - 0,1. Приведённые результаты совпадают в целом с данными, полученными методом калориметрии [14], но в области температур около 900 К проявляется небольшая аномалия.

Таблица 6

Теплоёмкость и теплофизические характеристики Nd

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ_2 , Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
		[13]	[14]				
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-16.1	49	-
300	7.00	190.1	-	12.1	16.3	68	1.40
400	6.99	199.7	-	11.7	16.9	81	1.34
500	6.97	210.1	217	11.3	18.0	90	1.24
600	6.95	223.3	233	11.2	19.2	98	1.21
700	6.94	236.2	250	11.1	20.5	107	1.18
800	6.92	252.8	272	11.1	22.0	115	1.18
900	6.90	271.1	288	11.1	21.5	123	1.21
1000	6.88	291.1	285	10.7	-	129	1.10
1168α	6.86	318.9	-	-	-	134	-
1168β	-	309.1	282	-	-	140	-
1200	-	309.1	282	-	-	142	-
1297s	-	309.1	-	-	-	146	-
12971	6.57	338.4	-	-	-	155	-
1400	-	338.4	-	-	-	156	-

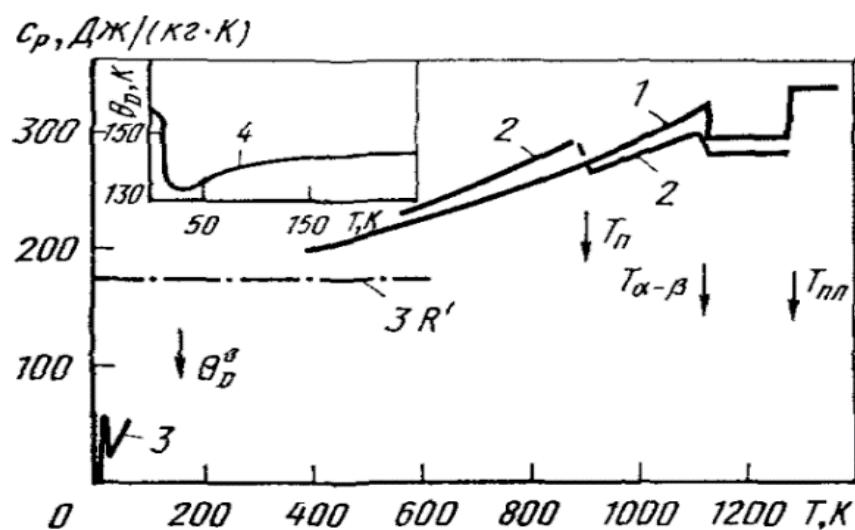


Рисунок 6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) неодима: 1 – [2], 2 – [9], 3 – [12], 4 – данные по температуре Дебая (θ_D) [29].

Самарий (Sm) и его теплофизические свойства. При комнатной температуре самарий в примитивной ячейке имеет ромбоэдрическую структуру. Параметры решётки, приведённые в работе [1] для не примитивной гексагональной структуры при 298 К: $\alpha = 0,3629$ нанометр, $c=26,207$ нанометр, атомный объем 20,000 $\text{см}^3/\text{моль}$, плотность $d = 7.520 \text{ г}/\text{см}^3$. Согласно данным, при $T_{\alpha-\beta} = 1007 \text{ К}$ происходит переход самария в ГПУ-фазу с периодами $\alpha = 0,3663$ нанометр, $c = 0,58448$ нанометр ($T_{\beta \rightarrow \alpha} = 1000 \text{ K}$); β -фаза, согласно данным, может стабилизироваться примесями и существовать при температурах ниже 1000 К.

На рисунке 7 и в таблице 7 представлены сведения о теплоёмкости самария [1, 36]; данные [1] получены методом плоских температурных волн с модулированным лазерным нагревом в инертной атмосфере для Sm с массовым содержанием примесей: кислорода 0,01%, углерода 0,01%, азота 0,003%, меди 0,0025%, железа 0,001%; $r = 18,4$. В области 900 К отмечается небольшая аномалия и выше 1100 К теплоёмкости близки к калориметрическим [36] и почти вдвое превышают значение $3R$. Коэффициент электронной теплоёмкости самария (γ_e) = 11.5 $\text{кДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)$.

На рисунке 8 ранние данные о температуропроводности самария дополнены результатами, которые получены при комплексном исследовании Sm [29] на аналогичном образце, для которого были получены сведения о теплоёмкости, приведённые на рисунке 9. Эти результаты совпадают с результатами [29], но аномалия температуропроводности сместилась для данных [1, 14] в область более высоких температур, возможно, вследствие различной чистоты образцов.

На рисунке 9 обобщены данные о теплопроводности самария [31]. Теплопроводность увеличивается выше 800 К, но имеется достаточно значительная разница данных, представленных разными авторами [31-33] для абсолютной величины теплопроводности, что можно объяснить проявлением в текстурованных образцах Sm анизотропных эффектов. Положительный температурный коэффициент теплопроводности объясняется значениями электронной компоненты для Sm, где отмечается различие значений $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$ и $\lambda_e^L = L_0 T / \rho$, при этом различии

для средних температур электронное число Лоренца S_m выше стандартного электронного числа (L_0) за счёт неупругих вкладов [1, 16-18, 38].

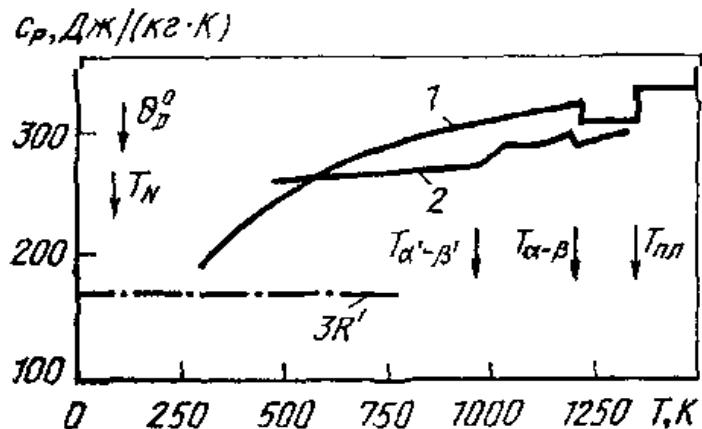


Рисунок 7. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) самария: 1 - [7]; 2 - [32].

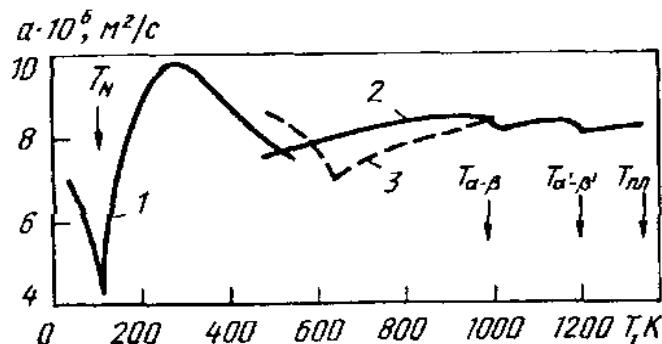


Рисунок 8. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) Sm: 1 - [1]; 2 - [17]; 3 - [29].

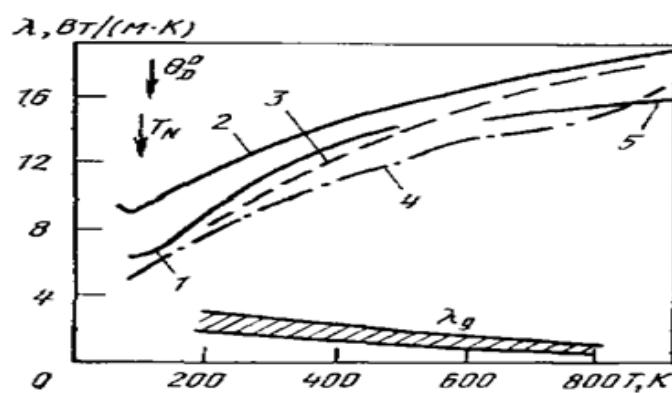


Рисунок 9. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) Sm: 1 - [8]; 2 - усреднённые данные [13] из [16]; 3 - $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_e$; 4 - $\lambda_e^L = \lambda_0 T / p$; 5 - данные [37]; λ_e - [1].

Таблица 7

Теплоёмкостные и теплофизические характеристики Sm

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
100	-	-	-	-	-	64	-
200	-	-	-	-	-	78	-
300	7.530	196.6	-	8.64	12.8	90	1.40
400	7.515	220.8	-	8.01	13.3	100	1.36
500	7.496	248.9	261	7.39	13.8	111	1.25
600	7.477	271.5	263	7.17	14.1	122	1.20
700	7.450	282.2	265	7.54	14.9	140	1.20
800	7.420	292.9	267	7.82	15.5	148	1.20
900	7.390	297.1	269	8.09	16.1	152	1.15
973 _α	-	272.0	-	-	-	154	-
973 _β	-	279.0	-	-	-	156	-
1000	7.310	301.3	580	8.05	16.5	157	1.06
1100	7.280	309.7	288	8.05	16.9	160	1.01
1200	7.240	321.9	295	8.08	17.3	163	1.00
1300	7.200	312.5	310	8.06	18.0	168	1.00
1351 _s	7.17	312.5	315	-	-	170	-
1351 _l	-	-	-	-	-	-	-
1400	-	334.2	-	-	-	64	-
1500	6.91	334.2	-	-	-	78	-

Европий и его теплофизические характеристики (Eu). По сравнению с другими лёгкими редкоземельными металлами кристаллическая структура Eu имеет существенные различия. Так, для Eu характерна кристаллическая решётка ОЦК-структурь при температурах ниже T_{пл.} (то есть ниже 1095 K) со следующими параметрами: при t=297 K $\alpha=0.45827$ нм, $d = 5,244$ г/см³, $V_{пл.}=28,979$ см³/моль.

При $t > 90$ К структура кристаллической решётки претерпевает изменения, переходя в антиферромагнитную геликоидальную в антиферромагнитном состоянии, причём оси этой структуры и рёбра кубической решётки являются параллельными [3, 17, 39].

Для Eu его зависимость коэффициента линейного расширения от температуры (ТКЛР) отражена на рисунке 10, по данным [1, 40]. Изменения плотности Eu от температуры были вычислены согласно величин ТКЛР (таблица 8). Согласно данным [16, 41], при $t = 298.15$ К плотность (d_0) Eu равна $5,30 \cdot 10^3$ кг/м³.

Таблица 8

Теплоёмкость и теплофизические характеристики Eu [2, 8, 29, 36]

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
300	5.25	178.5	10.5*	9.8*	86	1.0
400	5.20	184.1	9.8*	9.3*	102	1.0
500	5.16	191.8	9.6*	9.5*	120	1.0
600	5.13	199.5	9.8	10.0	140	1.0
700	5.10	207.2	9.9	10.5	159	1.0
800	5.07	217.1	10.4	11.5	175	1.0
900	5.04*	232.5	11.1	13.0	186	1.0
1000	5.00*	250.4	-	-	193*	-
1099 _s		269.5	-	-	-	-
1099 _l		251.0	-	-	-	-
1200		251.0	-	-	-	-
1400		251.0	-	-	-	-

Примечание: * Данные [3, 39-41] получены экстраполяцией.

Сведения о теплоёмкости европия приведены на рисунке 10 и в таблице 8. Кривая температурной зависимости удельной теплоёмкости имеет максимум вблизи точки Нееля и при комнатных температурах близка к $3R'$. Выше 400-600 К теплоёмкость быстро растёт с повышением температуры, но при $T_{\text{пл.}}$ изменяется

незначительно. Для жидкого Eu, как и для всех редкоземельных металлов, теплоёмкость достигает значений, почти вдвое превышающих классические $3R'$. Коэффициент электронной теплоёмкости европия (γ_e) = 3,69 мДж/(моль·К²) [16, 42].

На рисунках 11 и 12 для Eu приводятся изменения его коэффициента температуропроводности (α) и коэффициента теплопроводности (λ) в зависимости от температуры [10, 23, 31, 32].

Общая теплопроводность европия близка к электронной составляющей, которая и определяет её положительный температурный коэффициент. Погрешность приведённых на рисунке 13 и в таблице 8 значений составляет 10-15%.

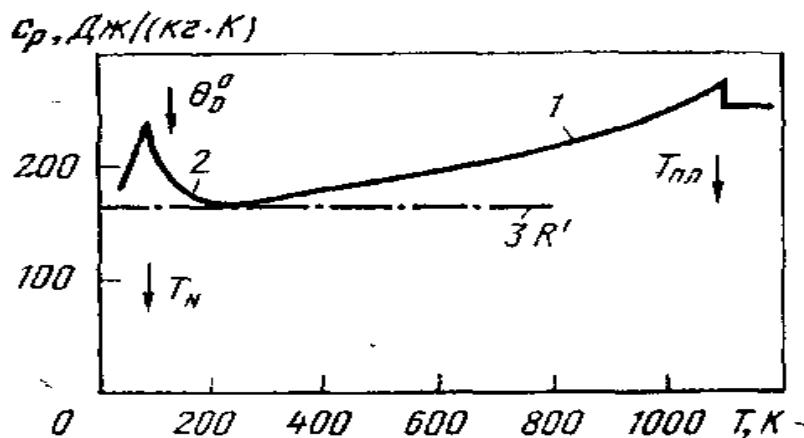


Рисунок 10. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) европия [39] ниже 150 К - [41].

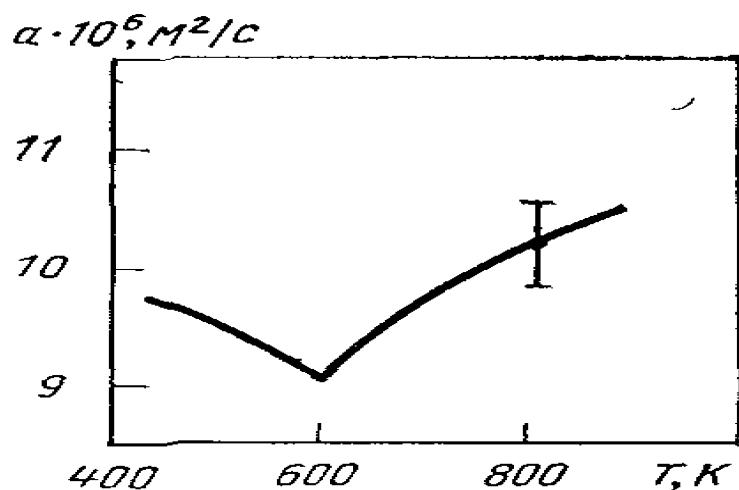


Рисунок 11. Влияние температуры на изменение величин коэффициента температуропроводности (α) для Eu [23].

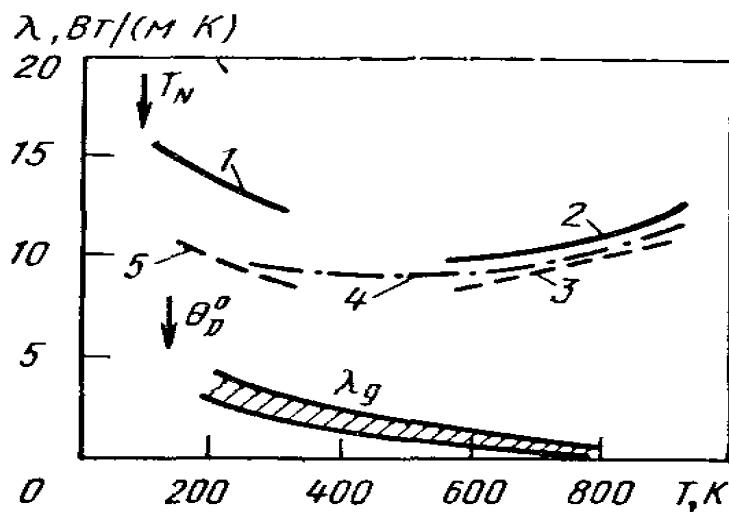


Рисунок 12. Изменение величин коэффициента теплопроводности (λ) Еи в зависимости от температуры: 1 – [10]; 2 - [23]; 3 - $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$; 4- $\lambda_e^L = \lambda_0 T/p$; где: p по [31]; 5 - то же, p по; λ_e – [32].

Иттрий (Y) и его теплофизические характеристики. Данные о теплоёмкости и теплофизических характеристиках иттрия (Y) [24, 29] представлены в таблице 9 и на рисунке 13. Видно, что температурная зависимость теплоёмкости “насыщается”, когда классическое значение $3R'$ пересекается в области θ_D^0 . При этом, указанная зависимость до $t=800$ К является постоянной. Увеличение температуры >800 К вызывает рост данной зависимости, которая достигает значения в 2 раза большее, чем классическое значение для теплоёмкости Y в жидким состоянии. Для Y коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e) равен $8,5$ мДж/(моль·К²) [2].

Для иттрия в монокристаллическом состоянии при $t=700-1600$ К исследована его температуропроводность при $r=30$ (рисунок 13) [44]. Полученные данные для Y находятся близко к данным поликристаллов в гексагональном и перпендикулярном к нему направлениям [45]. Это, видимо, связано с текстурированием образцов. Результаты о температуропроводности иттрия выше 1600 К [24, 46] являются предварительными и требуют уточнения (рисунок 15) [1, 2, 23, 29, 45].

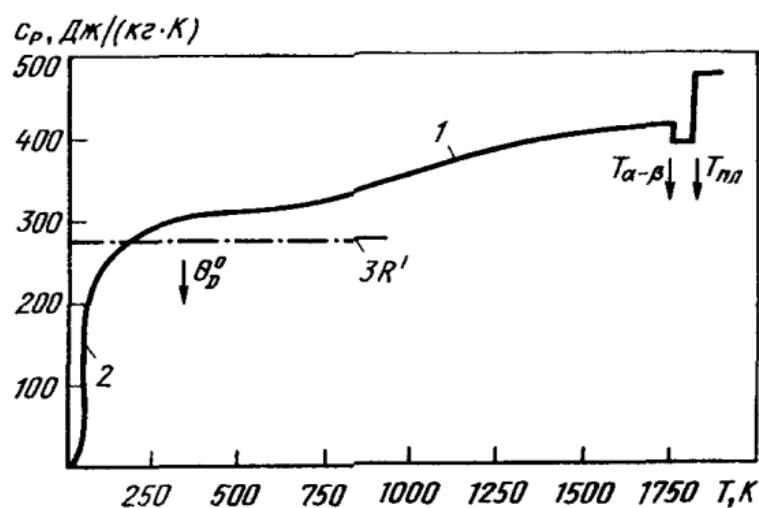


Рисунок 13. Температурная зависимость теплоёмкости (C_p) иттрия [47].

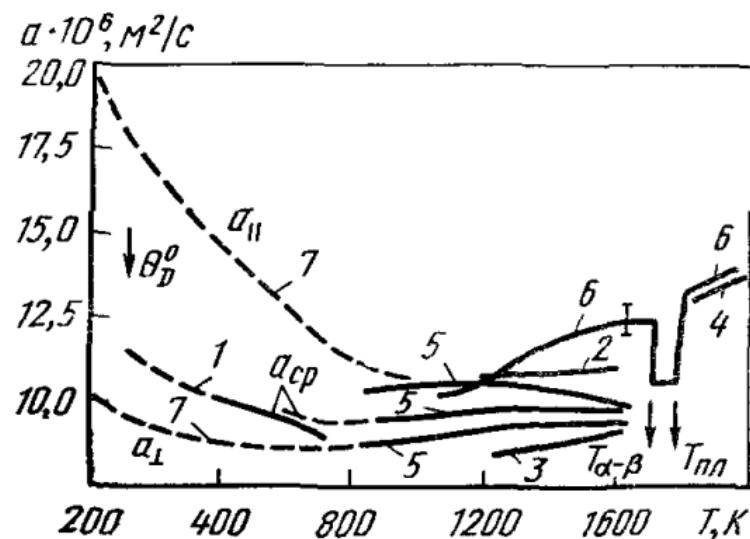


Рисунок 14. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) иттрия [48].

Таблица 9

Теплоёмкостные и теплофизические характеристики иттрия

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

*² Числитель - данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель - данные, рекомендованные [23].

1.2. Влияние редкоземельных металлов на кинетические характеристики окисления алюминия и сплава АЖ2.18

Сравнительно легкоплавкие металлы La, Ce и Pr, как отмечают авторы работ [57-64], имеют высокие температуры кипения, иначе, они являются, по аналогии с галлием, трудноиспаряемыми. С другой стороны, из лантаноидов только Eu и Y [52, 59] имеют минимальные температуры кипения и являются наиболее легколетучими (таблица 10) [68, 69].

Таблица 10

Некоторые свойства элементов подгруппы скандия и редкоземельных металлов цериевой подгруппы

Элементы и простые вещества	Содержание в земной коре, мас%	Плотность, г/см ³	T _{пп.} , °C	T _{кип.} , °C	Атомный радиус, нм	Ионный радиус Э ³⁺ , нм	Потенциал ионизации, В			E° _{3+/Э} , В
							Э→Э+ _{е-}	Э+→Э ²⁺ _{е-}	Э ²⁺ →Э ²⁺ _{е-}	
Sc	6.0.10 ⁻⁴	2.99	1539	2832	0.161	0.068	6.54	12.80	24.75	-2.077
Y	2.8.10 ⁻³	4.72	1509	3357	0.181	0.088	6.38	12.23	20.51	-2.372
La	1.8.10 ⁻³	6.17	920	3454	0.187	0.106	5.61	11.43	19.17	-2.522
Ce	4.5.10 ⁻³	6.66	795	3257	0.183	0.103	6.54	12.31	19.87	-2.483
Pr	7.0.10 ⁻⁴	6.78	935	3212	0.182	0.101	5.76	11.54	20.96	-2.462
Nd	2.5.10 ⁻³	7.00	1024	3127	0.182	0.099	6.31	12.09	21.51	-2.462
Pm	-	7.22	1027	2730	0.181	0.098	5.90	11.70	22.00	-2.431
Sm	7.0.10 ⁻⁴	7.54	1072	1752	0.181	0.096	5.60	11.40	24.00	-2.414
Eu	1.2.10 ⁻⁴	5.26	826	1597	0.202	0.095	5.67	11.24	24.56	-2.407

В твёрдом состоянии для твёрдых порошкообразных сплавов таких систем, как “Al-La”, “Al-Ce”, “Al-Pr”, “Al-Nd”, “Al-Sc” и “Al-Y” минимальное значение скорости окисления характеризует сплавы интерметаллических составов. Согласно данным [55-65], в таблице 11 обобщены величины энергии активации окислительных процессов порошкообразных (твёрдых) сплавов составов: “Al-La”, “Al-Ce”, “Al-Pr”, “Al-Nd”, “Al-Sc” и “Al-Y” [55-60].

Таблица 11

Величины кажущейся энергии активации (кДж/моль) окислительных процессов в порошкообразных сплавах систем “Al-PЗМ”

Система	Эвтектика со стороны Al	Содержание РЗМ в Al, ат%					
		21	25	33	50	75	90
Al-Sc	-	-	166.20	199.40	141.10	-	162.2
Al-Y	81.43	-	90.02	94.90	78.90	-	-
Al-La	44.32	66.48	67.22	71.22	62.32	66.43	53.18
Al-Ce	22.02	54.01	65.64	38.02	22.85	21.60	19.94
Al-Pr	-	66.48	48.19	47.36	41.55	24.90	23.21
Al-Nd	74.72	132.27	75.54	83.10	99.72	66.48	49.86

По увеличению скорости окислительного процесса (при снижении величин кажущейся энергии активации) перечисленные сплавы находятся в ряду алюминия и редкоземельных металлов [57-64].

Согласно данным [52-64], в таблице 12 обобщены величины кажущейся энергии активации окислительных процессов твёрдых сплавов “АЖ2.18” в зависимости от содержания Ce, Pr и Nd. В исходный сплав “АЖ2.18” при различных температурах (673-773-873 К) были введены добавки Ce, Pr и Nd в концентрациях 0.01-0.50 мас%. Как видно из таблицы 12, при введении в исходный сплав Ce в нём значительно снижается устойчивость к окислению в атмосферном воздухе [60-67].

Таблица 12

Изменение величин кажущейся энергии активации окислительных процессов твёрдого сплава “АЖ2.18” от введения различных содержаний Ce, Pr и Nd

Система	Содержание Ce, Pr и Nd в сплаве, мас%					
	0.0	0.01	0.05	0.10	0.20	0.50
АЖ2.18+Ce	148.0	134.2	107.4	98.7	75.6	54.2
АЖ2.18+Pr		148.5	153.4	159.2	167.1	184.2
АЖ2.18+Nd		149.2	157.1	165.8	177.4	190.7

1.3. Влияние элементов II группы Периодической таблицы на кинетику процесса окисления сплава АЖ2.18

При температурах 1530-1600°C изучен процесс окисления трёх сплавов Al-Fe. Установлено, что с повышением температуры для всех образцов скорости окислительных процессов увеличиваются. Также определено, что скорости окисления для чистых компонентов выше по сравнению с их сплавами [52].

Применительно к исследованному авторами алюминиевому сплаву АЖ2.18 с добавками магния, бериллия и лития, необходимо подчеркнуть, что первый и третий металл повышают скорость окисления указанного сплава. Это связано с тем, что при добавлении магния и лития увеличивается поступление кислорода к поверхности реагирования, в результате чего повышается окисляемость сплавов. Добавки бериллия, наоборот, снижают окисление указанного алюминиевого сплава (таблица 13) [74-78].

С учётом изменения значений кажущейся энергии активации реакций окисления изученного сплава, модифицированного магнием, бериллием и литием, их следует расположить в ряд:



В таблице 14 представлены результаты кинетических исследований реакций окисления исследуемого сплава с добавками щёлочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) [68, 69].

Таблица 13

Изменение величин кажущейся энергии активации окислительных процессов твёрдого сплава “АЖ2.18” от введения различных содержаний Li, Be и Mg [54, 55, 75]

Система	Содержание Li, Be и Mg в сплаве, мас%					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
АЖ2.18+Li	149.0	132.54	118.91	102.28	86.37	-
АЖ2.18+Be		154.98	162.88	169.67	177.63	189.00
АЖ2.18+Mg		128.33	114.93	105.38	95.79	84.28

Таблица 14

Изменение величин кажущейся энергии активации окислительных процессов твёрдого сплава “АЖ2.18” от введения различных содержаний

Ca, Sr и Ba [79-81]

Содержание компонентов в сплаве “АЖ2.18”, мас%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	добавка, мас%					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Ca	149.0	146.3	140.4	130.6	116.7	80.0
Sr	149.0	139.4	126.7	115.0	105.5	69.7
Ba	149.0	132.0	123.1	111.5	97.6	53.9

1.4. Изучение анодных характеристик сплава АЖ2.18 с элементами II группы Периодической таблицы и редкоземельными металлами в среде электролита

NaCl

В таблицах 15 и 16 обобщены результаты, полученные авторами в [82] при исследовании изменения анодных характеристик исходного сплава АЖ2.18 от введения различных содержаний Mg, Be и Li. Отмечено, что в эвтектической точке (α -Al₃Fe) происходит сокращение числа фаз, а также изменение типа кристаллов интерметаллического соединения (FeAl₃) от игольчатых к шаровидным.

Показано, что введение в исходный сплав содержаний Mg, Be и Li значительно (в 2 раза) увеличивает коррозионноустойчивость исходного сплава АЖ2.18.

Кроме того, введение содержаний Mg, Be и Li в исходный сплав улучшает его анодные характеристики, оказывает положительное влияние на скорость коррозии сплава в точке эвтектики в электролитических средах хлорида натрия [83].

Таблица 15

Изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и иттингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава АЖ2.18 при введении в него различных содержаний Li, Mg и Be в электролитических средах с различными концентрациями NaCl [84-89]

NaCl, %	Содержание Li, Be и Mg в сплаве, мас%	Добавки Li		Добавки Be		Добавки Mg	
		$E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.680	0.500	0.680	0.500	0.680	0.500
	0.005	0.658	0.480	0.680	0.510	0.620	0.480
	0.010	0.640	0.465	0.650	0.500	0.600	0.460
	0.050	0.580	0.440	0.630	0.480	0.530	0.450
	0.100	0.545	0.439	0.600	0.460	0.500	0.420
	0.500	-	-	0.588	0.450	0.484	0.400
0.30	-	0.712	0.520	0.712	0.520	0.712	0.520
	0.005	0.672	0.510	0.720	0.520	0.650	0.510
	0.010	0.660	0.500	0.680	0.515	0.610	0.480
	0.050	0.648	0.500	0.657	0.500	0.580	0.460
	0.100	0.560	0.470	0.633	0.500	0.540	0.450
	0.500	-	-	0.620	0.480	0.518	0.444
3.00	-	0.735	0.585	0.735	0.585	0.735	0.585
	0.005	0.690	0.585	0.790	0.540	0.680	0.550
	0.010	0.682	0.540	0.770	0.525	0.620	0.540
	0.050	0.655	0.520	0.720	0.510	0.600	0.520
	0.100	0.576	0.500	0.700	0.510	0.560	0.500
	0.500	-	-	0.684	0.500	0.533	0.500

Таблица 16

Изменение скорости коррозии сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний Li, Mg и Be в электролитических средах с различными концентрациями NaCl [88, 91]

Среда NaCl	Содержание Li, Be, и Mg в сплаве, мас%	Скорость коррозии					
		сплавов с Li		сплавов с Be		сплавов с Mg	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·ч	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·ч
0.03%	-	0.92	3.1	0.92	3.1	0.92	3.1
	0.005	0.73	2.5	0.88	2.95	0.74	2.48
	0.010	0.65	2.2	0.74	2.48	0.68	2.28
	0.050	0.52	1.8	0.69	2.31	0.60	2.01
	0.100	0.48	1.6	0.62	2.07	0.52	1.74
	0.500	-	-	0.60	2.01	0.50	1.67
0.30%	-	1.10	3.4	1.10	3.4	1.10	3.7
	0.005	0.86	2.9	0.98	3.28	0.82	2.75
	0.010	0.72	2.5	0.86	2.88	0.70	2.35
	0.050	0.63	2.2	0.74	2.48	0.63	2.11
	0.100	0.58	2.0	0.70	2.35	0.54	1.81
	0.500	-	-	0.68	2.28	0.51	1.71
3,00%	-	1.12	4.1	1.12	4.1	1.12	4.1
	0.005	0.93	3.2	1.10	3.68	0.86	2.88
	0.010	0.88	3.0	0.96	3.22	0.80	2.68
	0.050	0.74	2.5	0.84	2.81	0.68	2.28
	0.100	0.60	2.3	0.76	2.55	0.56	1.87
	0.500	-	-	0.70	2.35	0.53	1.77

Выявлены зависимости электрохимических и коррозионных характеристик сплавов и закономерности изменения их электрохимических потенциалов [84-91]. Установлены составы систем, которые могут быть использованы при разработке

новых сплавов с участием низкосортного алюминия для нужд отраслей промышленности.

В алюминиевом углу системы первично кристаллизуются четыре фазы: Al, FeAl₃, Be и Be₅Fe₂Al₄ [75]. В системе имеется тройная эвтектика, по-видимому, состоящая из Al, Be и Be₅Fe₂Al₄. В твёрдом состоянии в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором находится фаза FeAl₃ (в которой может раствориться до 1,4% Be), твёрдый раствор на основе бериллия и тройное соединение. Фаза Be₅Fe₂Al₄ (15,8% Be и 42,8% Fe) имеет моноклинную кристаллическую решётку (пространственная группа C²/m). В элементарной ячейке 12 узлов, причём некоторые из них свободны, так что в среднем на элементарную ячейку приходится 11 атомов. Параметры решётки: $a = 7,718 \text{ \AA}$, $b = 4,4554 \text{ \AA}$, $c = 4,542 \text{ \AA}$; $\beta = 124^\circ 32$; плотность фазы 3,470 г/см³. Соединение представляет собой фазу Лавеса вида MgCu₂. Только атомы железа и бериллия располагаются в позициях атомов меди. При этом симметрия решётки падает от кубической до моноклинной. Другое соединение Be₄FeAl (30,2% Be и 47,1% Fe) имеет ГЦК-решётку (пространственная группа Fd³m, 24 атома в элементарной ячейке) с параметром $a = 6,06 \text{ \AA}$; оно изоморфно соответствующим хромовым, марганцевым, никелевым соединениям и образует с ними твёрдые растворы. Маловероятно, чтобы эта фаза находилась в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором. Данные [88] приведены относительно распределения железа между твёрдой и жидкой фазами в сплавах, богатых бериллием [75].

Введение 0,046% Be в алюминий, содержащий 30 ч. на 1 млн. ч. железа, устраняет эффект закрепления вакансий железом. При этом понижается температура рекристаллизации и формируется текстура (100) [001], характерная для алюминия, не содержащего железа.

В этой системе тройные соединения не образуются. Две двойные фазы FeAl₃ и Mg₅Al₈ находятся с алюминиевым твёрдым раствором в равновесии. При 450°C происходит тройное эвтектическое превращение Ж→Al+FeAl₃+Mg₅Al₈ [76]; эвтектика скорее всего содержит 0,15% Fe и 33% Mg. Она имеет полностью вырожденную структуру. Растворимость железа в фазе Mg₅Al₈ и магния в фазе

FeAl_3 пренебрежимо мала. Растворимость железа в алюминии в твёрдом состоянии, по-видимому, уменьшается при введении магния. Растворимость магния уменьшается при модифицировании железом: максимальная растворимость при температуре тройной эвтектики в присутствии железа составляет 14,1% Mg, а в двойной системе - 17,4% Mg. Исследован процесс выделения тепла при растворении сплавов системы “Al-Fe” в магнии [77].

В случае быстрого охлаждения кристаллизации сплавов в неравновесных условиях резко усиливается тенденция к вырождению эвтектики. Поэтому крупные кристаллы фазы FeAl_3 могут формироваться даже при низкой концентрации железа. Кроме того, в сплавах, содержащих 2-3% Mg, появляется соединение Mg_5Al_8 [78].

Добавка железа приводит к некоторому измельчению зерна в отливках из сплава системы “Al-Mg”. Модифицирование железом ухудшает коррозионную стойкость этих сплавов, но мало влияет на коррозию под напряжением и расслаивающую коррозию. Скорость диффузии магния в алюминии при введении железа мало изменяется. Уменьшение величины первичных кристаллов соединения FeAl_3 при добавке магния, возможно, объясняется тем, что магний способствует оседанию более крупных кристаллов в процессе плавки.

Влияние ЩЗМ на анодные характеристики сплава АЖ2.18. В таблицах 17 и 18 представлены обобщённые результаты исследования сплава АЖ2.18 с добавками ЩЗМ [92]. Величины потенциалов свободной коррозии исследованных сплавов с АЖ2.18 при увеличении в них содержаний ЩЗМ - Ba, Ca и Sr изменяются в более положительные значения. Кроме того, потенциалы свободной коррозии сплавов АЖ2.18 с добавками Ba, Ca и Sr при увеличении содержания хлоридов в электролитических растворах NaCl снижаются: при 0.03% NaCl – от (-0,680 В) до (-0,860 В) при 3.0% NaCl, что наглядно видно в таблице 17) [93].

Выявленные закономерности характерны для всех сплавов АЖ2.18 со всеми ЩЗМ [94]. Снижение величин потенциалов свободной коррозии для изученных сплавов отмечается в ряду: Ca → Sr → Ba. Значения потенциалов питтингообра-

зования при этом также снижаются, сдвигаясь в более отрицательные значения (таблица 18).

Таблица 17

Изменение потенциалов (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний Ca, Sr и Ba в электролитических средах с различными концентрациями NaCl [95]

NaCl, %	Содержание ЩЗМ, мас%	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.680	0.484	0.680	0.484	0.680	0.484
	0.005	0.700	0.350	0.690	0.518	0.672	0.450
	0.010	0.690	0.340	0.682	0.500	0.665	0.440
	0.050	0.670	0.320	0.670	0.487	0.654	0.440
	0.100	0.660	0.320	0.658	0.460	0.640	0.430
	0.500	0.640	0.300	0.640	0.450	0.634	0.415
0.30	-	0.850	0.560	0.850	0.560	0.850	0.560
	0.005	0.840	0.520	0.794	0.530	0.790	0.480
	0.010	0.830	0.520	0.780	0.510	0.770	0.450
	0.050	0.790	0.480	0.768	0.500	0.754	0.440
	0.100	0.770	0.460	0.740	0.480	0.720	0.440
	0.500	0.762	0.450	0.700	0.464	0.695	0.418
3.00	-	0.860	0.600	0.860	0.600	0.860	0.600
	0.005	0.860	0.560	0.860	0.550	0.858	0.500
	0.010	0.856	0.520	0.848	0.534	0.840	0.484
	0.050	0.844	0.500	0.832	0.518	0.832	0.460
	0.100	0.830	0.470	0.818	0.500	0.810	0.446
	0.500	0.820	0.460	0.800	0.480	0.798	0.420

Таблица 18

Изменение величин скорости коррозии сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний Ca, Sr и Ba в электролитических средах с различными концентрациями NaCl

NaCl, %	Содержание ЩЗМ, мас%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, A/m ²	K·10 ³ , г/m ² ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, A/m ²	K·10 ³ , г/m ² ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$, A/m ²	K·10 ³ , г/m ² ·час
0.03	-	0.130	4.35	0.130	4.35	0.130	4.35
	0.005	0.125	4.19	0.122	4.09	0.118	3.95
	0.010	0.120	4.02	0.118	3.95	0.115	3.85
	0.050	0.115	3.85	0.115	3.85	0.112	3.75
	0.100	0.113	3.79	0.112	3.75	0.090	3.01
	0.500	0.110	3.69	0.100	3.35	0.080	2.69
0.30	-	0.160	536	0.160	5.36	0.160	5.36
	0.005	0.148	4.96	0.145	4.86	0.140	4.69
	0.010	0.135	4.52	0.130	4.35	0.133	4.45
	0.050	0.130	4.35	0.124	4.15	0.129	4.32
	0.100	0.127	4.25	0.120	4.02	0.124	4.15
	0.500	0.122	4.08	0.118	3.95	0.110	3.68
3.00	-	0.170	5.70	0.170	5.70	0.170	5.70
	0.005	0.165	5.53	0.162	5.42	0.160	5.36
	0.010	0.156	5.22	0.150	5.03	0.148	4.96
	0.050	0.150	5.02	0.146	4.89	0.140	4.69
	0.100	0.145	4.86	0.134	4.48	0.135	4.52
	0.500	0.130	4.35	0.131	4.38	0.128	4.29

Выявлено, что добавки к алюминиевому сплаву АЖ2.18 Ca, Sr и Ba с содержаниями до 0.5 мас% сопровождаются увеличением его анодной устойчивости в среде хлорида натрия в 1.5-2.0 раза.

В этой системе образуется несколько тройных соединений, однако в сплавах, богатых алюминием, в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором могут находиться только фазы FeAl_3 и CaAl_4 [94-99].

Влияние РЗМ на анодные характеристики сплава АЖ2.18. Для алюминиевого сплава АЖ2.18 с добавками Ce, Y, Nd, Pr и Gd в среде NaCl авторами [100-103] исследованы коррозионно-электрохимические и протекторные свойства. Проведение исследований этих сплавов в электролитических средах NaCl с концентрациями хлор-ионов 3.00-0.30-0.03% показали, что указанные РЗМ можно использовать, как модификаторы алюминиевых сплавов с высоким содержанием железа. Минимальное содержание Nd, Pr и Gd для повышения коррозионной устойчивости в среде 3% хлорида натрия составляет 0.01 мас%. В среде 0.30% хлорида натрия в количестве 0.05 мас% достаточен любой из рассмотренных в экспериментах РЗМ. При этом стальные поверхности защищались от коррозии электрохимическим методом с использованием протекторов, полученных из сплава алюминия (рисунок 15).

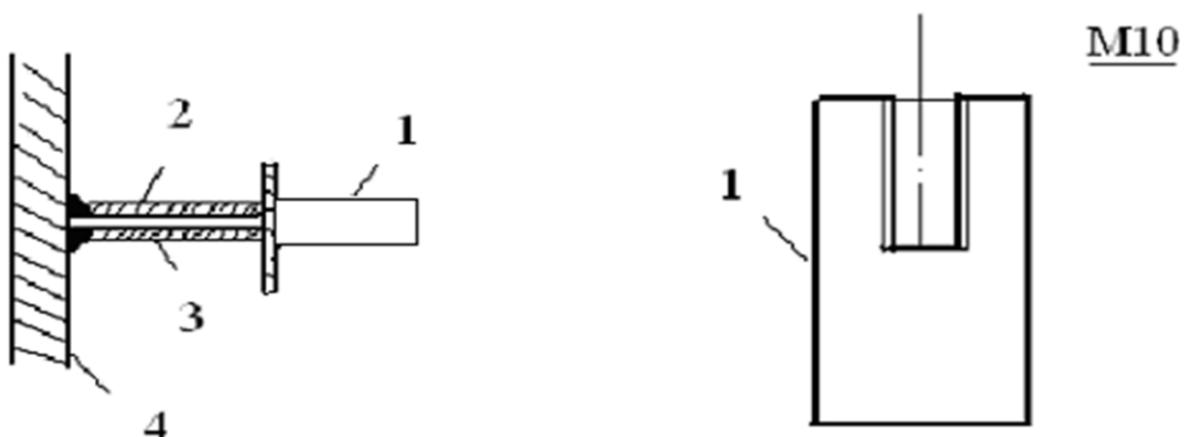


Рисунок 15. Монтаж протектора на стальную конструкцию: 1 – протектор; 2 – проводник (шпилька); 3 – изоляционный слой; 4 – защищаемая поверхность стальной конструкции.

Протектор представляет собой отливку цилиндрической формы из алюминиевого сплава с добавками Fe, Mn, Sn и цериевого мишметалла (церий, лантан, железо). Роль проводников одновременно выполняют поддерживающие шпильки из стали марки Ст.3. По ним к защищаемой конструкции проходит ток. Часть их без резьбы изолировалась. Остальная часть с резьбой являлась протектором [100-106].

1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задач

Анализ литературного обзора по физико-химическим свойствам и структурообразованию алюминиевого сплава АЖ2.18 (Al+2.18% Fe) с металлами II группы таблицы Менделеева показал большую перспективность применения их в автомобильной промышленности, машиностроении и различных отраслях техники. В связи с этим, изучение коррозионной стойкости, кинетики окисления и теплофизических свойств тройных сплавов Al-Fe является актуальным вопросом сегодняшнего дня. Это объясняется тем, что коррозия металлических изделий, оборудования и конструкций наносит значительный экономический и экологический ущерб народному хозяйству любой промышленно развитой страны. В связи с ростом коррозионной стойкости конструкционных материалов повышается их эксплуатационно-техническая надёжность. Кроме того, анализ литературных данных показал, что в указанном направлении проведённых исследований недостаточно, особенно по сплавам, планирующимся изучить в настоящей работе. Литературные данные по рассматриваемому вопросу свидетельствуют о том, что за последние 40 лет сведения об указанном выше сплаве “АЖ2.18%” с La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и элементами РЗМ подгруппы иттрия отсутствуют. Поэтому, для получения базы данных о сплаве необходимо провести большой цикл исследований.

В связи с изложенным, перед нами стояла основная задача – получить сплавы “АЖ2.18” с La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и элементами РЗМ подгруппы иттрия. С применением полученных диаграмм состояния исследованных систем изучить

влияние концентрации добавок на коррозионно-электрохимические свойства, температурную зависимость теплоёмкости и термодинамических функций, а также процессы высокотемпературного окисления сплавов.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С СОДЕРЖАНИЯМИ РЗМ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

2.1. Измерение теплоёмкости твёрдых тел, основы теории метода и схема установки

В последние десятилетия РЗМ (редкоземельные металлы) широко используются, как модифицирующие добавки для алюминиевых сплавов. Особые свойства, крайне необходимые для функционирования большинства физических устройств, были обнаружены при исследовании редкоземельных металлов, их строения и физико-химических характеристик. Исследование уникальных свойств РЗМ позволило исследователям использовать их, как добавки к алюминиевым сплавам, в частности, к сплаву АЖ2.18 с целью улучшения свойств этих сплавов.

Для проведения исследований, во-первых, было необходимо синтезировать на основе исходного сплава АЖ2.18 образцы сплавов с различными содержаниями РЗМ. Содержание Fe в исходном сплаве Al-Fe составляло 1.18 мас%, насыщение алюминия необходимым содержанием железа осуществлялось непосредственно в электролизной ванне Государственного унитарного предприятия “TALCO”. Указанные образцы сплавов синтезировались при $t=750\text{-}850^{\circ}\text{C}$ в универсальной шахтной печи (лабораторной) с программным управлением “СШОЛ”. В алюминиевых лигатурах содержание РЗМ находилось в пределах не менее 10%. Проведение химических анализов по контролю в образцах сплавов содержания Fe, различных примесных соединений и РЗМ осуществлялось в химической лаборатории ГУП “TALCO”. Предварительно лигатуры синтезировались в вакуумной электропечи марки “СНВЭ-1.3.1/16 И4”. Составы полученных образцов контролировались предварительным их взвешиванием и взвешиванием после введения в них содержаний РЗМ. Для исследований выбирались те синтезированные сплавы, в которых разница масс до и после сплавления составляла $<2\%$. По форме изготовленные образцы представляли собой цилиндры $\varnothing 16$ мм и длиной 30 мм.

Удельная теплоёмкость образцов сплавов была измерена в широком температурном диапазоне на основании закона Ньютона-Рихмана (закона охлаждения). Затем, с использованием рассчитанных значений скорости охлаждения сплавов вычислялись удельные теплоёмкости эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ по выражению:

$$C_{P_2}^0 = C_R^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}, \quad (2.1)$$

где: $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ - величины скоростей охлаждения для образцов полученных сплавов и эталонного образца при определённой t ;

$m_1 = \rho_1 V_1$ – масса эталонного образца, г;

$m_2 = \rho_2 V_2$ – масса исследуемого образца, г.

Как известно, тела с более высокой температурой отдают часть тепла телам с более низкими температурами. Данный процесс является релаксационным и его сущность заключается в установлении и поддержании в любой системе термодинамического равновесия, а так как в каждой системе имеется значительное количество компонентов, то в общем система описывается их экспонентой в определённом промежутке времени. Если принимается, что от нагретого тела тепло передаётся в окружающую среду с более низкой температурой, то окружающая среда обладает более высокой теплоёмкостью. В этом случае t окружающей среды принимается постоянной (T_0), а для определения изменения температуры тела от времени (τ) будет равным выражению: $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, в котором: ΔT – является разностью температур между нагретым телом и окружающей средой; ΔT_1 – является разностью t между нагретым телом и окружающей средой при (τ) равной 0, (τ_1) – является const охлаждения, которая равна промежутку времени, за который значение разности t нагретого тела и окружающей среды снижается в (e) раз.

Нами в диссертационном исследовании использована методика определения теплоёмкости, которая приводится в [3, 24, 27, 55]. Установка, которую использовали для проведения изучения теплоёмкости, в виде схемы приведена на рисунке 16. Но так как принцип действия этой установки приводится во многих работах,

то нет необходимости подробно на нём останавливаться. Основные составляющие установки также приводятся на рисунке 16. Показания температуры фиксируются через каждые 5 секунд до полного охлаждения исследуемых образцов и эталонного образца с помощью цифрового термометра марки “Digital Multimeter DI9208L”.

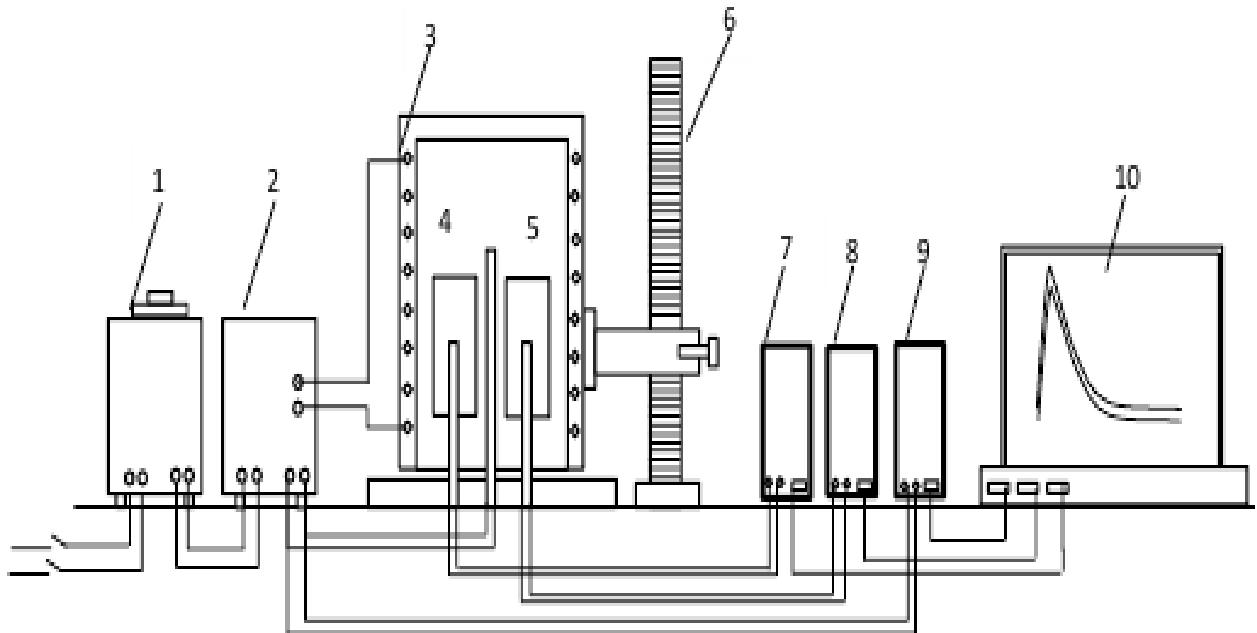


Рисунок 16. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон; 6-стопка электропечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр общего назначения; 9-цифровой термометр эталона; 10-регистрационный прибор.

2.2. Влияние температуры на изменение величин удельной теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18

Для определения влияния температуры на изменение величин удельной теплоёмкости в исследуемых образцах строятся графики (термограммы), представляющие собой кривые линии охлаждения образцов в зависимости от температуры процесса [107-116].

С целью определения влияния изменения t образца сплава АЖ2.18 по сравнению с эталонным образцом (в качестве эталонного образца использован Cu марки “M00” (Cu-M00), а также для определения скорости охлаждения данного образца от времени его охлаждения были построены термограммы, которые пока-

заны, соответственно, на рисунках 17 и 18. Изменение температуры фиксировали через каждые 0.1 К. Изменение t образца рассчитывали согласно выражению:

$$T = T_0 + \frac{1}{2}[(T_1 - T_0)e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0)e^{-\tau/\tau_2}] \quad (2.2)$$

Далее с целью определения значений скорости охлаждения исследуемых образцов, выражение (2.2) дифференцировали по (τ), согласно следующему выражению:

$$\frac{dT}{d\tau} = -(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1})e^{-\tau/\tau_1} + (\frac{T_2 - T_0}{\tau_2})e^{-\tau/\tau_2}. \quad (2.3)$$

Значения удельной теплоёмкости (C_p) для сплава АЖ2.18 определялись сравнением с эталонным образцом (Си марки М00), для которого было известно значение удельной теплоёмкости, в температурном диапазоне от 300 до 800 К. Значения C_p для образца сплава АЖ2.18 были вычислены согласно выражению:

$$C_p^{0, AJK2.18} = 0.902 + 8.24 \cdot 10^{-4}T - 740 \cdot 10^{-7}T^2 + 3.10 \cdot 10^{-10}T^3. \quad (R^2 = 99.99) \quad (2.4)$$

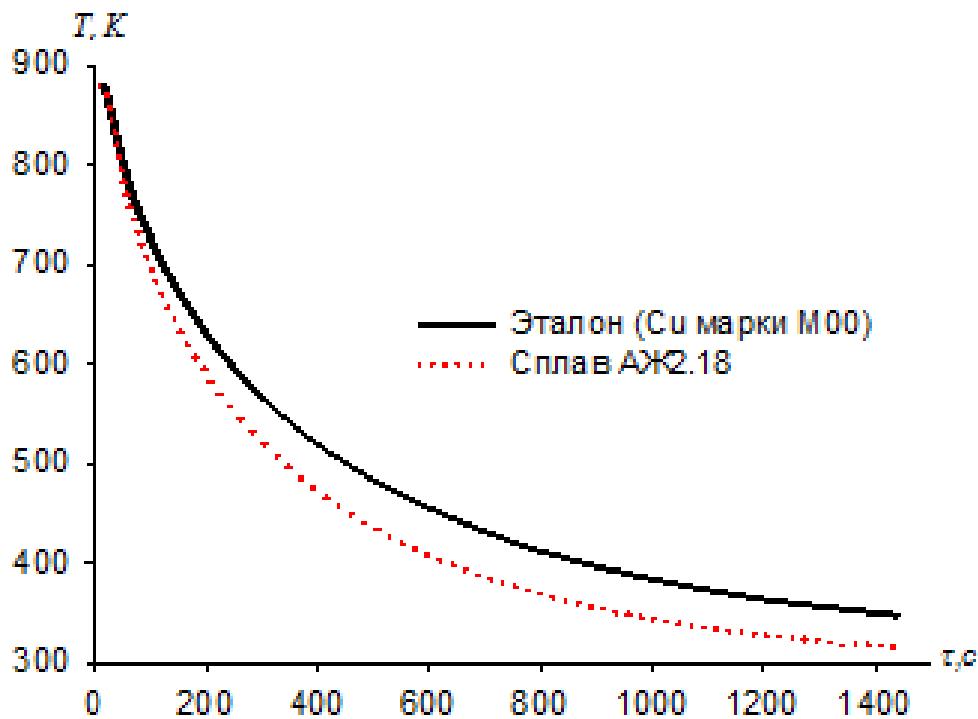


Рисунок 17. Влияние температуры на время охлаждения сплава АЖ2.18 и эталонного образца (Си марки “М00”), по данным [109, 113].

Для сплава АЖ2.18 зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) от температуры описывается кривой, приведённой на рисунке 19.

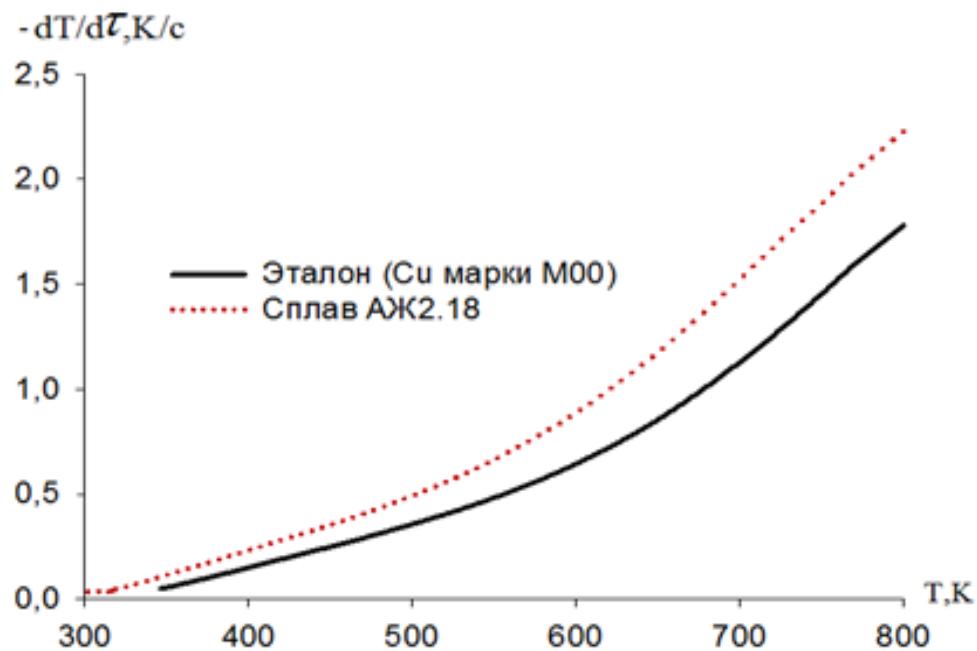


Рисунок 18. Изменение скоростей охлаждения образца сплава АЖ2.18 и эталонного образца (Cu-M00) от температуры процесса [37].

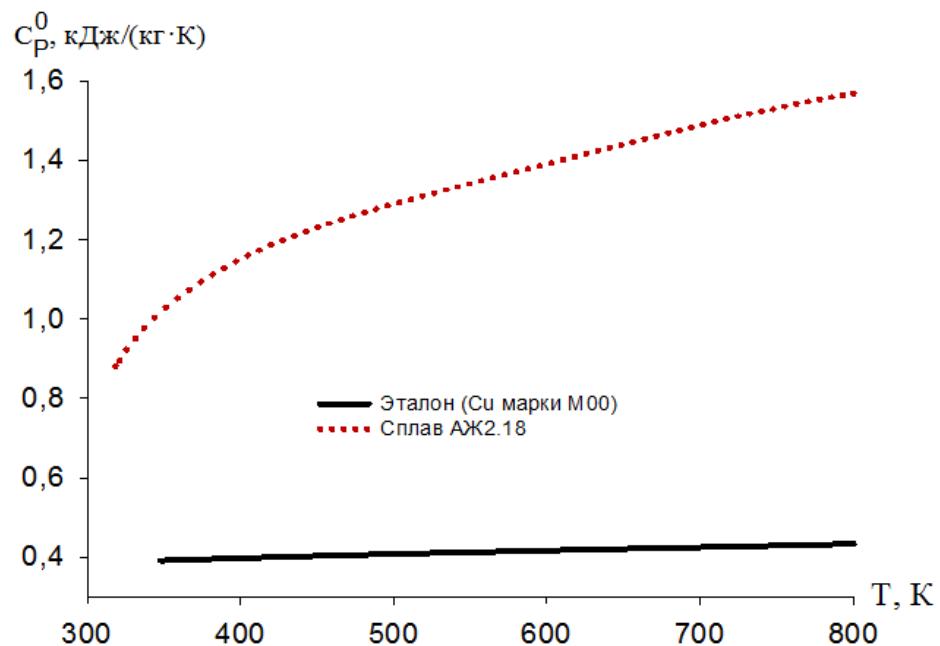


Рисунок 19. Влияние температуры на изменение величин удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$) для образца сплава АЖ2.18 и эталонного образца (Cu- M00).

Также для образца сплава АЖ2.18 определялась зависимость величины коэффициента теплоотдачи от температуры, вычисления проводили согласно выражению:

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.5)$$

в котором: Т – температура исследуемого образца;

T_0 – температура окружающей среды;

S - площадь поверхности образца, мм;

m - масса образца, г.

Для исследуемого образца сплава АЖ2.18 изменение коэффициента теплоотдачи от t по сравнению с эталонным образцом (Cu-M-00) приводится на рисунке 20.

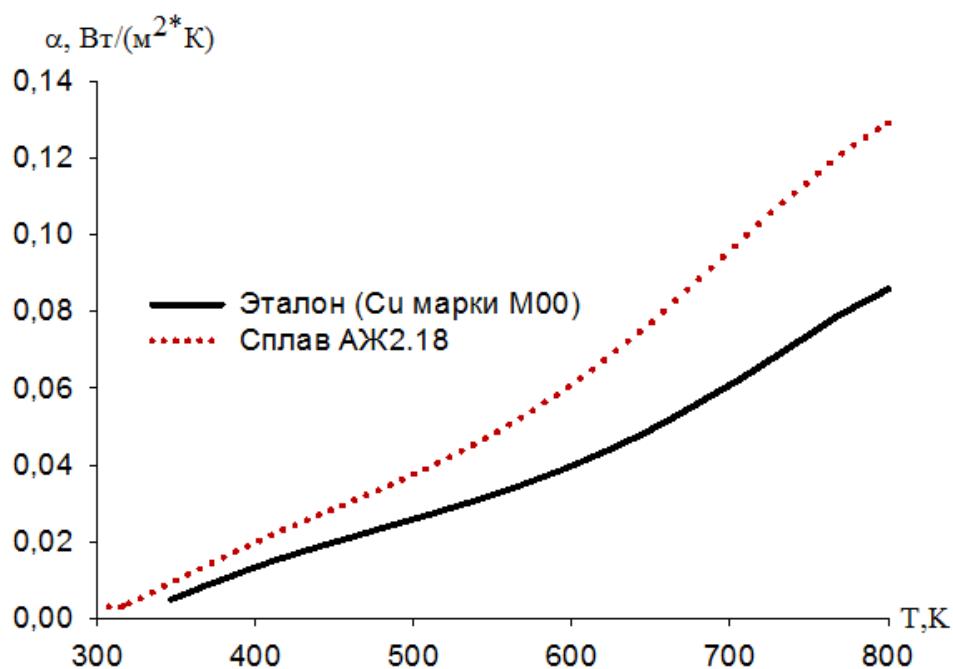


Рисунок 20. Изменение коэффициента теплоотдачи от t образца сплава АЖ2.18 по сравнению с эталонным образцом (Cu-M-00).

Далее рассчитывали изменения термодинамических характеристик (энталпии, энтропии и энергии Гиббса) в зависимости от изменения температуры, интегрируя полиномы значений теплоёмкости согласно выражению (2.1).

Изменения энталпии:

$$[H^\circ(T) - H^\circ(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.6)$$

Изменения энтропии:

$$[S^o(T) - S^o(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.7)$$

Изменения энергии Гиббса:

$$[G(T) = H(T - T_0)] - TS(T - T_0); \quad (2.8)$$

для всех термодинамических характеристики значение T_0 составляло 273,15 К.

Полученные экспериментальным путём зависимости изменения термодинамических характеристик от изменения температуры для образца сплава АЖ2.18 приводятся на рисунке 21, определение значений термодинамических характеристик проводили через каждые 100 К.

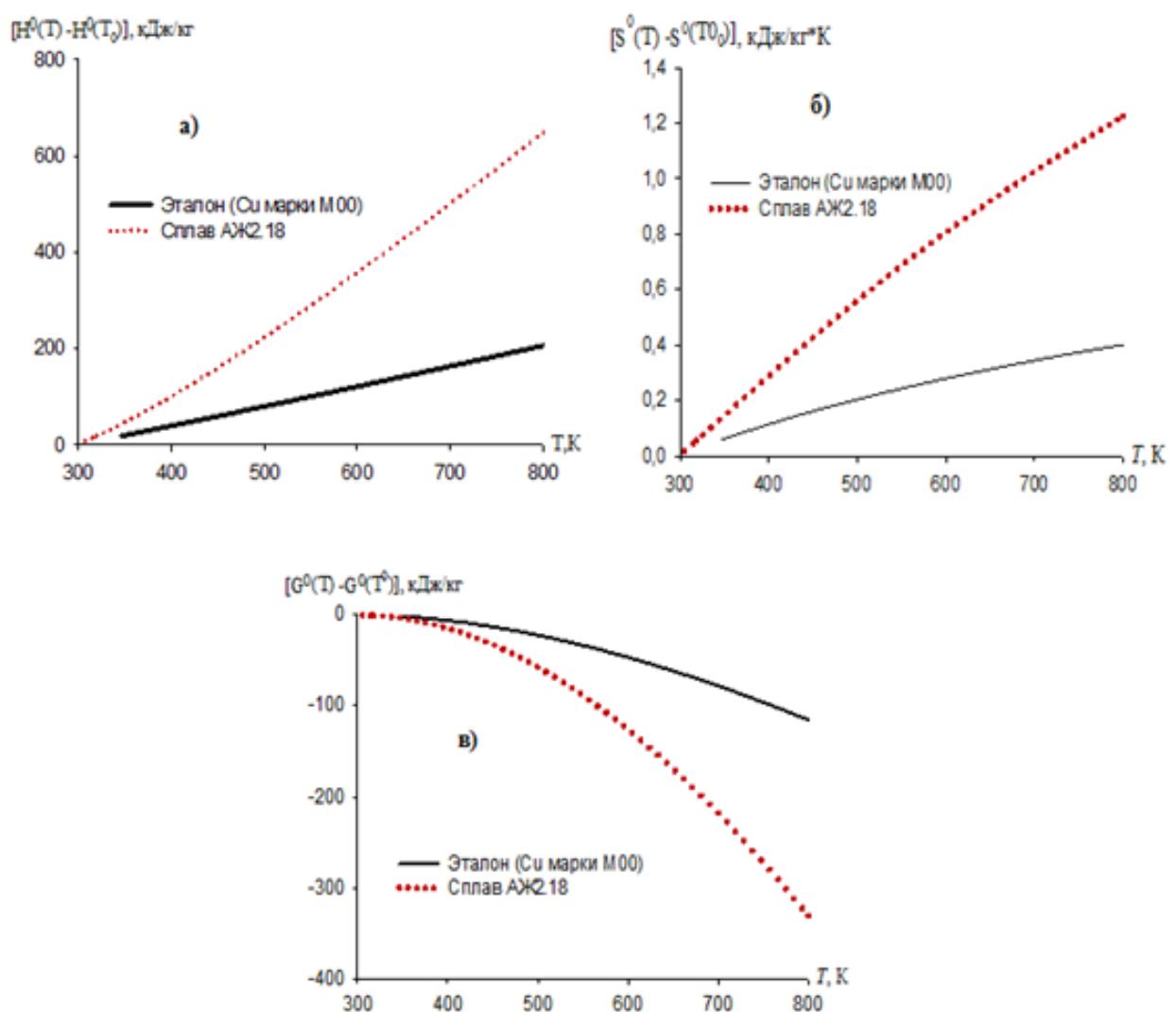


Рисунок 21. Изменение величин энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от изменения температуры для образца сплава АЖ2.18 и эталонного образца (Cu-M00).

Из рисунков 19-21 видно, что при повышении температуры удельная теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, величины энтропии, энтальпии для сплава АЖ2.18 увеличиваются, а для величины энергии Гиббса наблюдается обратная зависимость, она снижается. Таким образом, для образца сплава АЖ2.18 получены полиномы изменения теплофизических и термодинамических характеристик в зависимости от температуры. На основании полученных данных определялась величина коэффициента корреляции ($R_{\text{кор.}}$), которая составила 0.999.

2.3. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок лантана

В данном разделе первым этапом явилось получение экспериментальных данных, характеризующих изменение времени охлаждения от температуры образцов сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний лантана (Ln). Расчёты изменения времени охлаждения от t проводились согласно выражению (2.2), полученные данные приводятся на рисунке 22 . Содержание Ln варьировалось в пределах от 0.1 до 2.5%.

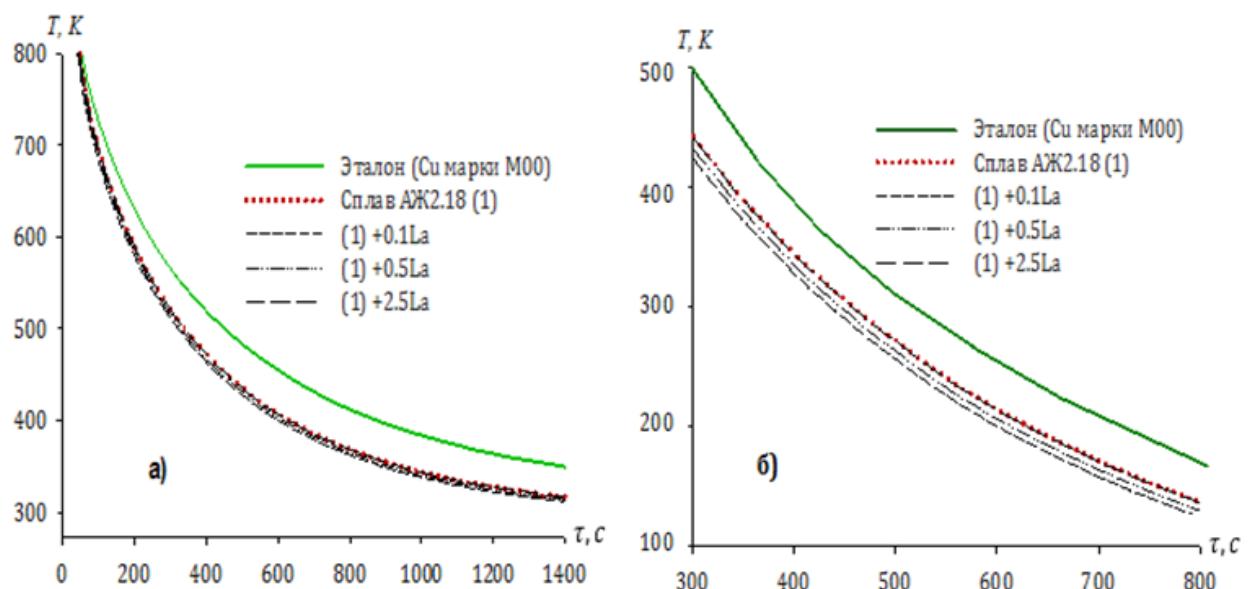


Рисунок 22. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La при 300-800 К (а) и при 100-500 К (б) в сравнении с эталоном (Cu-M00).

Как видно из рисунка 22, при увеличении температуры процесса время охлаждения исследуемых образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La снижается, так, например, при 400 К время охлаждения составляет примерно 900 секунд, а при 700 К - примерно 200 секунд.

Значения скорости охлаждения для образцов сплавов АЖ2.18" с различными содержаниями La вычисляли согласно выражению (2.3), полученные результаты в виде графика приведены на рисунке 23. Величины коэффициентов, которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры, обобщены в таблице 19. Обработка результатов осуществлялась в приложении "Microsoft Excel", построение графиков - в программе "SigmaPlot-10", коэффициент регрессии был равен <0.99 8.

Таблица 19

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание La в образцах, мас%	ΔT_1 , К	t_1 , с	ΔT_2 , К	t_2 , с	$\Delta T_{01}/t_1$, К/с	$\Delta T_{02}/t_2$, К/с	ΔT_0 , К
0.0	202.67	85.47	426.43	439.67	2.37	0.96	199.25
0.1	194.54	83.33	421.49	432.71	2.33	0.97	295.59
0.5	196.52	83.33	425.79	432.71	2.35	0.98	297.60
2.5	198.48	85.47	426.29	439.54	2.32	0.96	298.99
Эталон	169.63	91.74	424.82	516.23	1.84	0.82	222.09

В таблице 20 и на рисунке 24 приведены через каждые 100 К рассчитанные данные удельной теплоёмкости - C_p для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La.

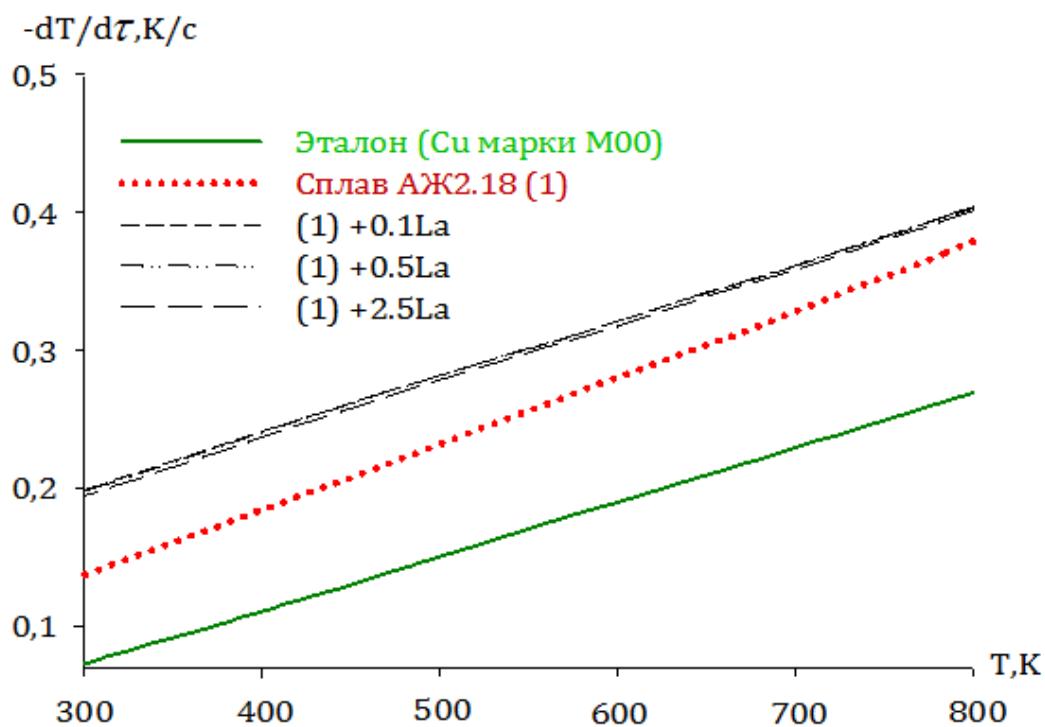


Рисунок 23. Изменение скоростей охлаждения от t для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Таблица 20

Изменение величин удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание La в образцах, мас%	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1	0.8501	1.1896	1.3691	1.4576	1.5241	1.6376
0.5	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580
2.5	0.8807	1.2186	1.3942	1.4930	1.5605	1.7121
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

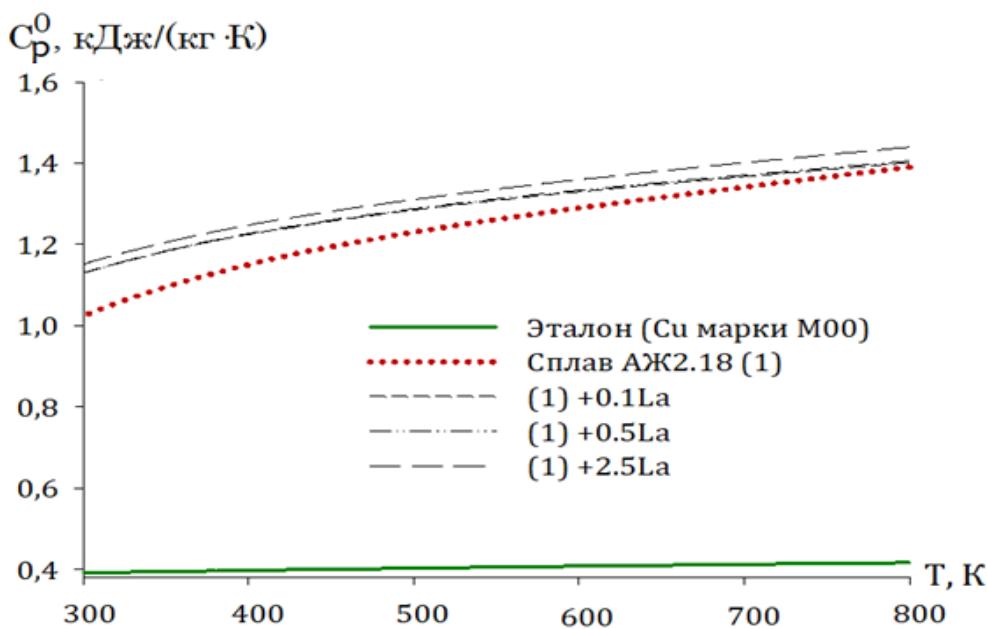


Рисунок 24. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00).

Как видно из таблицы 20 и рисунка 24, при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний La величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры. Так, для исходного сплава АЖ2.18 величина (C_p) равна 0.8291 кДж/(кг·К) при 300 К, при введении в исходный сплав 2.5% La при 300 К величина (C_p) составляет 0.8807 кДж/(кг·К), увеличиваясь до 1.7121 кДж/(кг·К) при 800 К.

Кроме того, с использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи этих образцов сплавов от температуры по выражению (2.5). Зависимость коэффициента теплоотдачи указанного выше сплава от температуры отражена в таблице 21 и на рисунке 25.

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 24, получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры. Они подчиняются выражению (2.9). В таблице 22 представлены значения коэффициентов по выражению (2.9).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.9)$$

Таблица 21

Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание La в образцах, мас%	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0155	0.0336	0.0548	0.0877	0.1257	0.1701
0.5	0.0154	0.0332	0.0545	0.0867	0.1242	0.1691
2.5	0.0145	0.0326	0.0543	0.0854	0.1208	0.1682
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

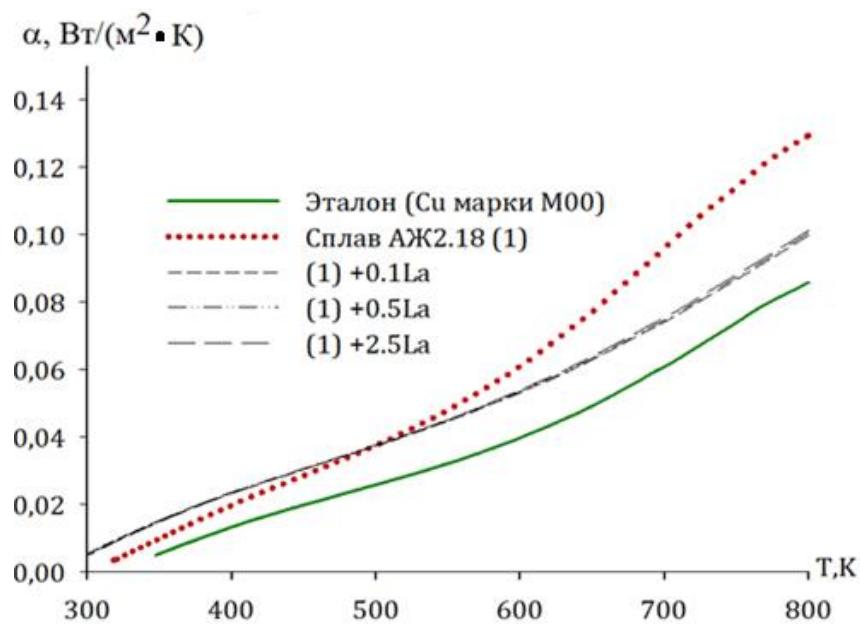


Рисунок 25. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00).

Как видно из рисунка 25 и таблицы 21, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La при повышении темпера-

туры увеличиваются, а при увеличении в исходном сплаве содержания La (от 01 до 2.5%), наоборот, снижаются.

Таблица 22

Величины коэффициентов a , b , c , d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание La в образцах, мас%	a , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$	$b \cdot 10^{-2}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}^2$	$c \cdot 10^{-5}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}^3$	$d \cdot 10^{-9}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}^4$	Коэффициент корреляции (R)
0.0	-1.37	0.02	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.84	1.44	-2.18	11.5	0.99
0.5	-1.81	1.43	-2.14	11.2	0.99
2.5	-1.51	1.26	-1.82	9.24	0.99
Эталон	0.33	0.03	-0.02	0.01	1.00

Следующим этапом исследований в данном разделе было изучение изменения термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La в зависимости от температуры. Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 26 и таблице 23.

Согласно данным таблицы 23 и рисунка 26 можно констатировать, что с повышением в образцах сплавов АЖ2.18 содержания La в пределах от 0.1 до 2.5 мас% энталпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Например, для энталпии: при 800 К и содержании La – 0.1% величина энталпии равна 682.344 кДж/кг, при содержании La – 2.5% это значение увеличивается до 696.354 кДж/кг, значения энергии Гиббса при этих же условиях составляют -346.344 и -353.556 кДж/кг, соответственно.

Такая тенденция наблюдается также при повышении температуры для указанных образцов сплавов.

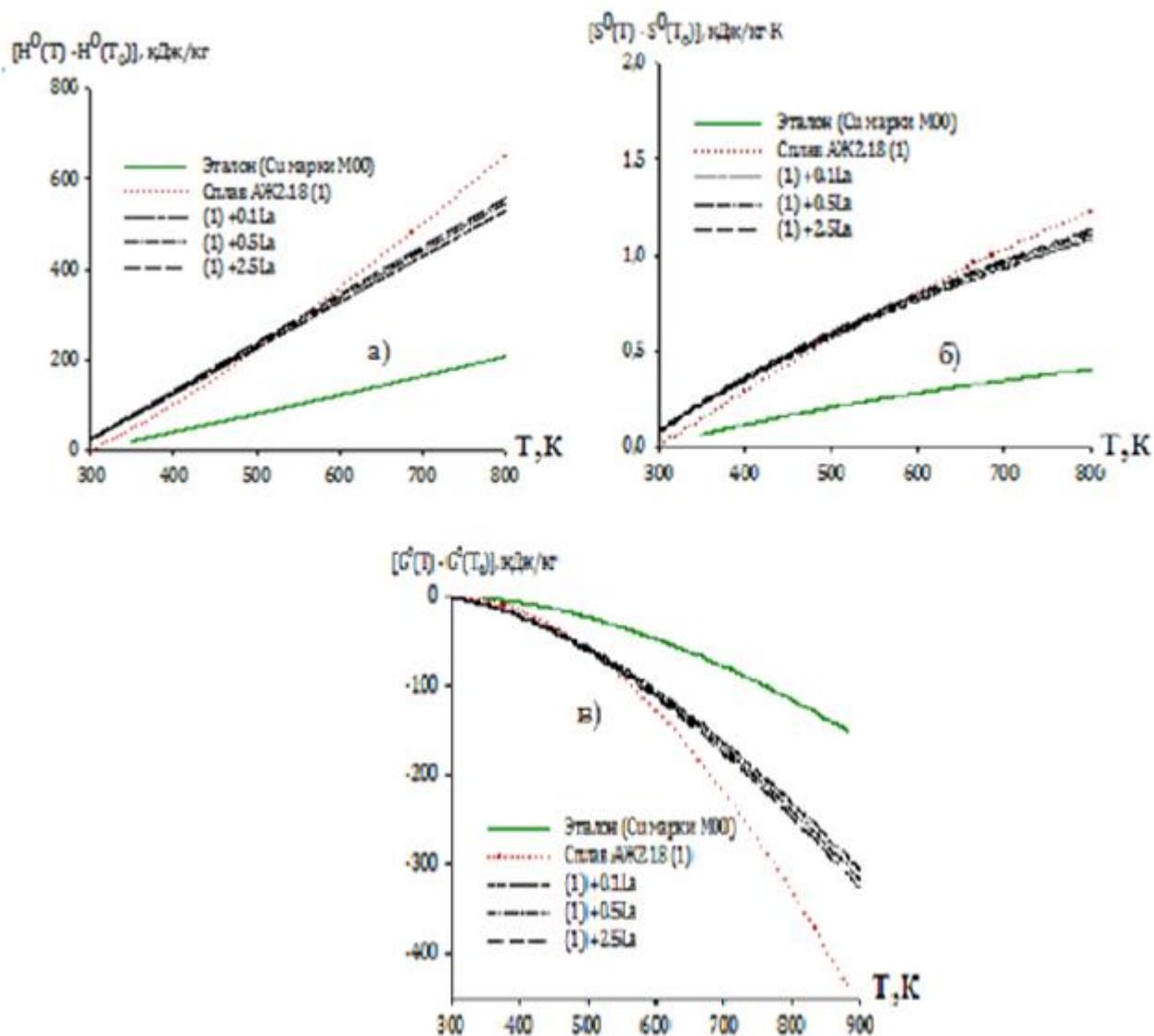


Рисунок 26. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Си-М00).

Таким образом, в данном разделе изучено изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик образцов для сплавов АЖ2.18 с содержаниями La в пределах 0.1-2.5 мас%. Показана зависимость этих характеристик от температуры. Можно заключить, что при увеличении температуры теплоёмкость, энталпия и энтропия также увеличиваются, для энергии Гиббса показана обратная зависимость, то есть её снижение при увеличении температуры. Такая же тенденция определена и при увеличении в образцах сплавов АЖ2.18 содержания La в пределах 0.1-2.5 мас%.

Таблица 23

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00)

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
		$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг			
300	0.712	1.5273	1.565	1.576	1.622
400	39.869	100.777	105.171	106.103	107.500
500	80.168	223.143	234.152	236.749	238.593
600	121.419	358.137	375.958	380.956	383.447
700	163.517	500.407	524.938	532.883	536.155
800	206.442	649.737	682.344	693.409	696.354
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · K)					
300	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005
400	0.115	0.289	0.301	0.304	0.308
500	0.205	0.561	0.588	0.594	0.599
600	0.280	0.807	0.846	0.857	0.863
700	0.345	1.026	1.076	1.091	1.099
800	0.402	1.225	1.286	1.305	1.312
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	-0.002	-0.005	-0.0058	-0.005	-0.005
400	-6.107	-14.645	-15.21	-15.33	-15.601
500	-22.24	-57.308	-59.86	-60.42	-61.161
600	-46.59	-125.923	-131.83	-133.24	-134.56
700	-77.903	-217.766	-228.15	-230.86	-232.869
800	-115.311	-330.453	-346.34	-350.785	-353.556

2.4. Зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 с добавками церия от температуры

Кривые линии охлаждения образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями церия (Се) получены по методике, описанной в разделе 2.1. Полученные данные для сплавов и эталона от температуры и времени охлаждения приведены на рисунке 27.

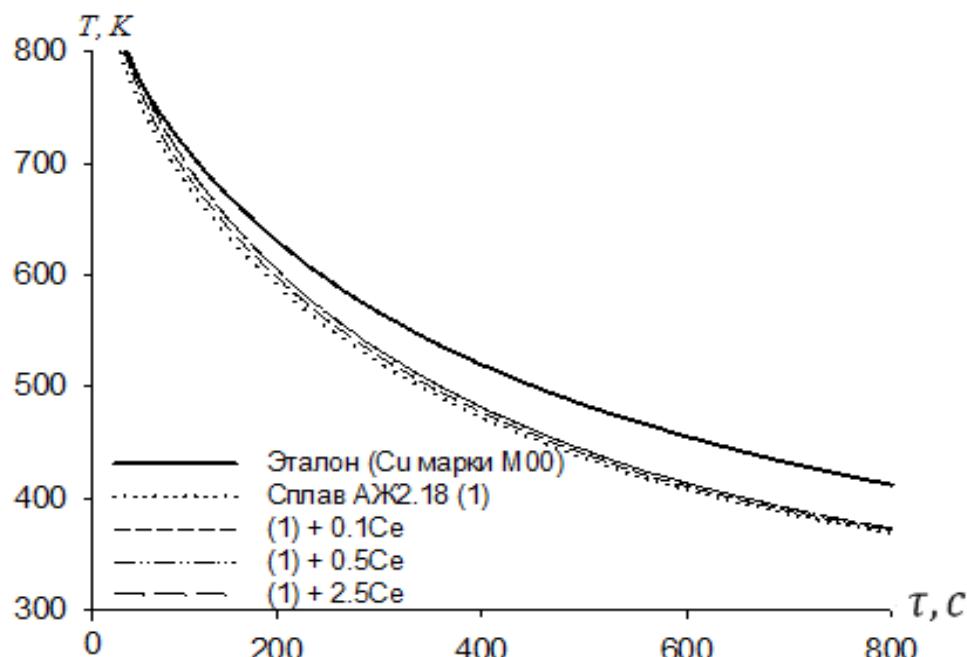


Рисунок 27. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се в сравнении с эталоном (Cu-M00).

Для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се было исследовано изменение их скорости охлаждения в зависимости от температуры (рисунок 28). Как видно, с повышением концентрации церия скорость охлаждения образцов увеличивается. Это связано с изменением структуры исследуемых сплавов.

По уравнениям (2.2) и (2.3) нами были рассчитаны скорости охлаждения образцов. Значения коэффициентов $t_1, \Delta T_1, t_2, \Delta T_2$ результаты приведены в таблице 24.

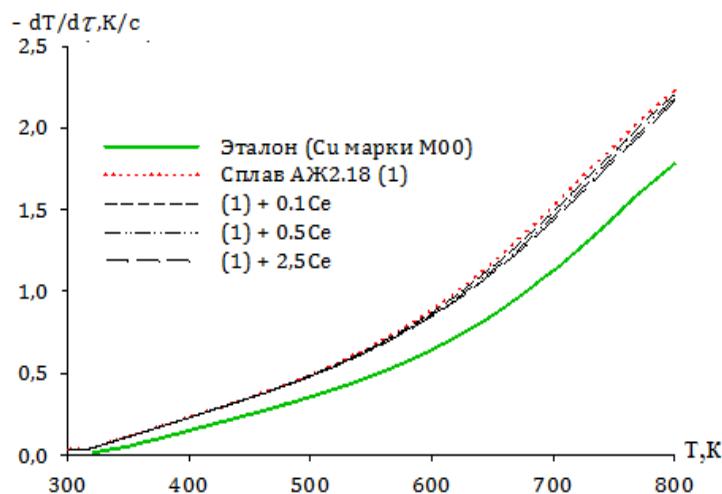


Рисунок 28. Изменение скоростей охлаждения от t для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Таблица 24

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Се в образцах, мас%	$\Delta T_1, \text{К}$	$\tau_1, \text{с}$	$\Delta T_2, \text{К}$	$\tau_2, \text{с}$	$\Delta T_{01}/\tau_1, \text{К/с}$	$\Delta T_{02}/\tau_2, \text{К/с}$	$\Delta T_0, \text{К}$
0.0	202.67	85.47	426.43	439.67	2.37	0.96	199.25
0.1	207.13	85.47	435.81	439.67	2.42	0.99	299.82
0.5	211.38	85.47	444.77	439.67	2.47	1.01	300.37
2.5	214.24	85.47	450.78	439.67	2.50	1.02	300.74
Эталон	169.63	91.74	424.82	516.23	1.84	0.82	222.09

После получения экспериментальных данных, касающихся изменения времени охлаждения и скорости охлаждения в зависимости от температуры образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се, эти данные были использованы нами для определения значений удельной теплоёмкости образцов, расчёты проводились на основании выражения (2.4), сравнение проведено с эталонным образцом (Cu-M00).

В таблице 25 и на рисунке 29 приведены рассчитанные значения удельной теплоёмкости (C_p^0) через каждые 100 К для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се.

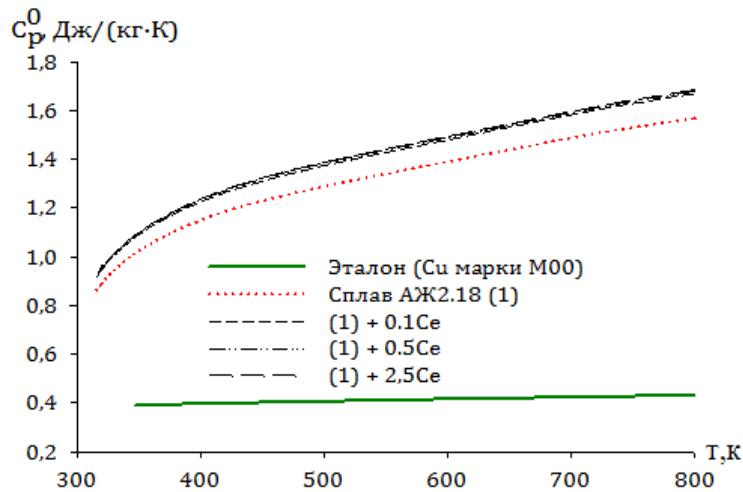


Рисунок 29. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 25

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Се в сплаве, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.82	1.12	1.30	1.39	1.45	1.54
0.1	0.89	1.21	1.40	1.50	1.57	1.65
0.5	0,93	1,23	1,42	1,52	1,59	1,67
2.5	0,92	1,25	1,44	1,55	1,62	1,70
Эталон*	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [3].

На основании данных рисунка 29 и таблицы 25 можно констатировать, что при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Се (в пределах

0.1-2.5%) величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры.

С использованием экспериментально полученных данных по величинам скорости охлаждения и рассчитанным величинам теплоёмкости исследованных образцов по выражению (2.5) для каждого образца рассчитаны зависимости коэффициентов теплоотдачи от температуры (таблица 26 и рисунок 30).

Таблица 26

Изменение коэффициентов теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Се в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0032	0.0207	0.0399	0.0645	0.1007	0.1350
0.5	0.0033	0.0210	0.0402	0.0638	0.0979	0.1387
2.5	0.0034	0.0210	0.0400	0.0626	0.0997	0.1334
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

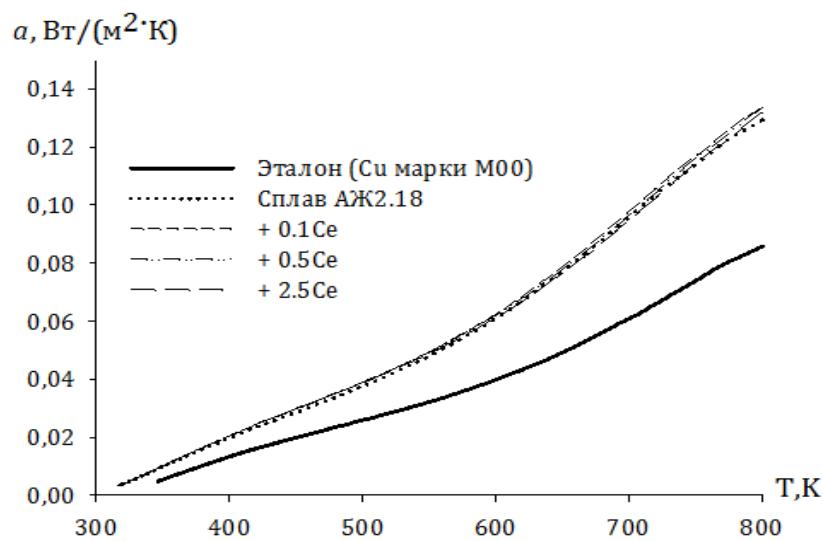


Рисунок 30. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La и эталонного образца (Cu-M00).

Как видно из рисунка 30 и таблицы 26, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се при повышении температуры увеличиваются, увеличение коэффициентов теплоотдачи также происходит при увеличении в исходном сплаве содержания Се (от 01 до 2.5%).

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 30, получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры. Они подчиняются выражению (2.9). В таблице 27 представлены значения коэффициентов, вычисленные согласно выражению (2.9).

Таблица 27

Величины коэффициентов a , b , c , d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Се в образцах, мас%	a , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}$	$b \cdot 10^{-2}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c \cdot 10^{-5}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d \cdot 10^{-9}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции, (R)
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.39	0.02	-1.71	8.58	0.99
0.5	-1,35	0,04	-1,66	8,24	0.99
2.5	-1,33	0,03	-1,63	8,02	0.99
Эталон	0.35	2.75	-2.87	1.42	1.00

Следующим этапом исследований в данном разделе было изучение изменения термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се в зависимости от температуры. Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 31 и таблице 28.

Согласно данным таблицы 28 и рисунка 31 можно констатировать, что с повышением в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Се в пределах от 0.1 до 2.5 мас% энталпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Такая тенденция наблюдается также при повышении температуры для указанных образцов сплавов, что можно объяснить электронным строением модифицирующего компонента и структурообразованием сплавов.

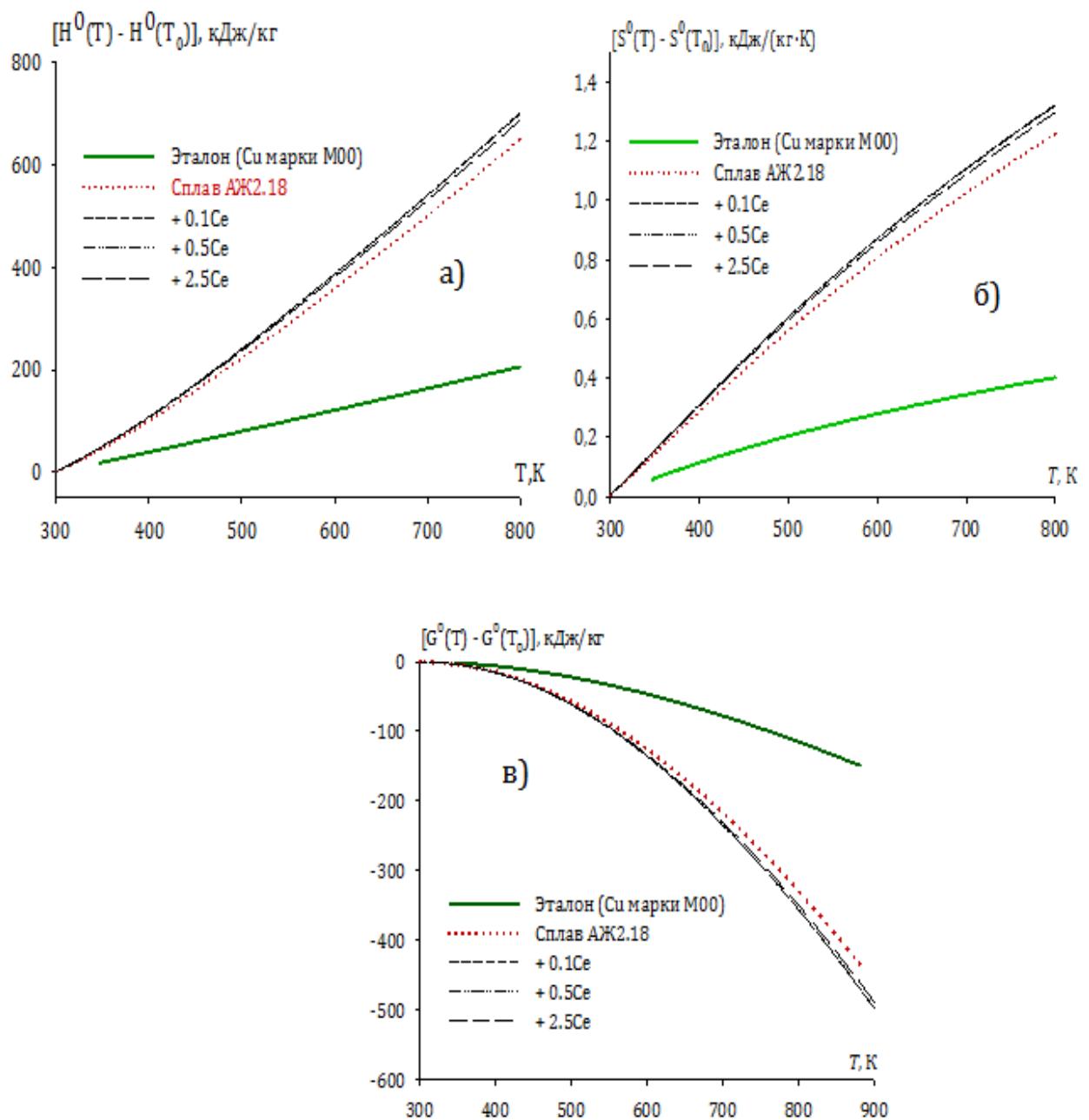


Рисунок 31. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 28

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Се и эталонного образца (Cu-M00) [111]

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	0.712	1.527	1.657	1.658	1.6377
400	39.869	100.777	108.964	108.825	107.301
500	80.168	223.143	241.085	240.666	237.086
600	121.419	358.137	386.984	386.265	380.214
700	163.517	500.407	540.777	539.618	530.623
800	206.442	649.737	701.724	699.625	686.968
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · K)					
300	0.002	0.0051	0.006	0.006	0.006
400	0.115	0.289	0.312	0.312	0.307
500	0.205	0.561	0.606	0.606	0.596
600	0.280	0.807	0.872	0.870	0.857
700	0.345	1.026	1.109	1.107	1.089
800	0.402	1.225	1.324	1.321	1.297
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	-0.002	-0.008	-0.005	-0.005	-0.005
400	-6.107	-14.65	-15.849	-15.835	-15.621
500	-22.24	-57.308	-61.958	-61.875	-60.997
600	-46.59	-125.928	-136.106	-135.895	-133.901
700	-77.903	-217.766	-235.355	-234.958	-231.397
800	-115.311	-330.453	-357.116	-356.441	-350.848
$* T_0 = 298.15 \text{ K}$					

Таким образом, в данном разделе изучено изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик образцов для сплавов АЖ2.18 с содержаниями Се в пределах 0.1-2.5 мас%. Показана зависимость этих характеристик от температуры. Можно заключить, что при увеличении температуры теплоёмкость, энталпия и энтропия также увеличиваются, для энергии Гиббса показана обратная зависимость, то есть её снижение при увеличении температуры. Такая же тенденция определена и при увеличении в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Се в пределах 0.1-2.5 мас%.

2.5. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок празеодима

С целью изучения теплоёмкостных и термодинамических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями празеодима (Pr), вначале были изучены зависимости изменения времени охлаждения и скорости охлаждения указанных образцов от температуры. На рисунках 32 и 33 обобщены термограммы, которые получены экспериментально по выражениям (2.2) - для времени охлаждения и (2.3) - для скорости охлаждения образцов. Данные измерения проводились в диапазоне температур через каждые 100 К, а содержания Pr варьировали от 0.1 до 2.5%.

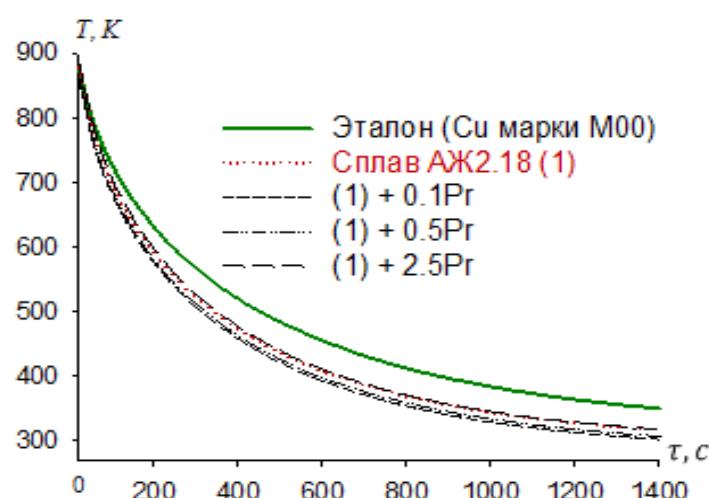


Рисунок 32. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr в сравнении с эталоном (Си-М00).

Как видно из рисунков 32 и 33, при увеличении температуры в образцах отмечается увеличение времени их охлаждения, а также увеличение скорости охлаждения.

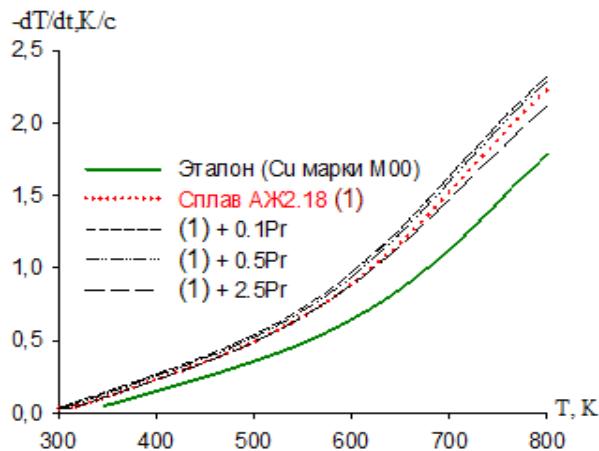


Рисунок 33. Изменение скоростей охлаждения от t образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Величины коэффициентов, которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры согласно выражению (2.2), обобщены в таблице 29.

Таблица 29

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00) [112]

Содержание Pr в образцах, мас%	$\Delta T_1, \text{K}$	τ_1, c	$\Delta T_2, \text{K}$	τ_2, c	$\Delta T_{01}/\tau_1, \text{K/c}$	$\Delta T_{02}/\tau_2, \text{K/c}$	$\Delta T_0, \text{K}$
0.0	202.66	85.47	426.42	439.67	2.37	0.96	199.25
0.1	202.67	85.47	426.43	439.67	2.37	0.97	284.40
0.5	202.68	85.47	426.44	439.67	2.37	0.98	289.25
2.5	208.93	95.23	424.36	451.48	2.19	0.94	298.46
Эталон	169.63	91.74	424.85	516.23	1.84	0.82	222.09

В таблице 30 и на рисунке 34 приведены рассчитанные через каждые 100 К данные удельной теплоёмкости (C_p) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr.

Таблица 30

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Pr в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.83	1.12	1.30	1.39	1.45	1.54
0.1	0.84	1.14	1.32	1.46	1.47	1.56
0.5	0.87	1.15	1.34	1.49	1.49	1.58
2.5	0.90	1.18	1.39	1.51	1.54	1.62
Эталон	0.38	0.39	0.40	0.42	0.42	0.43

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [3].

Как видно из таблицы 30 и рисунка 34, при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Pr (0.1-2.5% Pr) величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры. Так, для исходного сплава АЖ2.18 величина (C_p) равна 00.83 кДж/(кг·К) при 300 К, при введении в исходный сплав 2.5% Pr при 300 К величина (C_p) составляет 0.90 кДж/(кг·К), увеличиваясь до 1.62 кДж/(кг·К) при 800 К.

С использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи этих образцов сплавов от температуры по выражению (2.5). Зависимость коэффициента теплоотдачи указанных образцов сплавов приводится в таблице 31 и рисунке 35.

Как видно из рисунка 35 и таблицы 31, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr при повышении температуры увеличиваются, а при увеличении в исходном сплаве содержания Pr (от 01

до 2.5%), наоборот, снижаются. Так, снижение коэффициентов теплоотдачи в образце сплава АЖ2.18 при 800 К отмечается от 0.1375 (при содержании Pr=0.1%) до 0.1205 (при содержании Pr=2.5%) ($\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{м}^2$), аналогичная зависимость отмечается для указанных образцов и в других интервалах температуры.

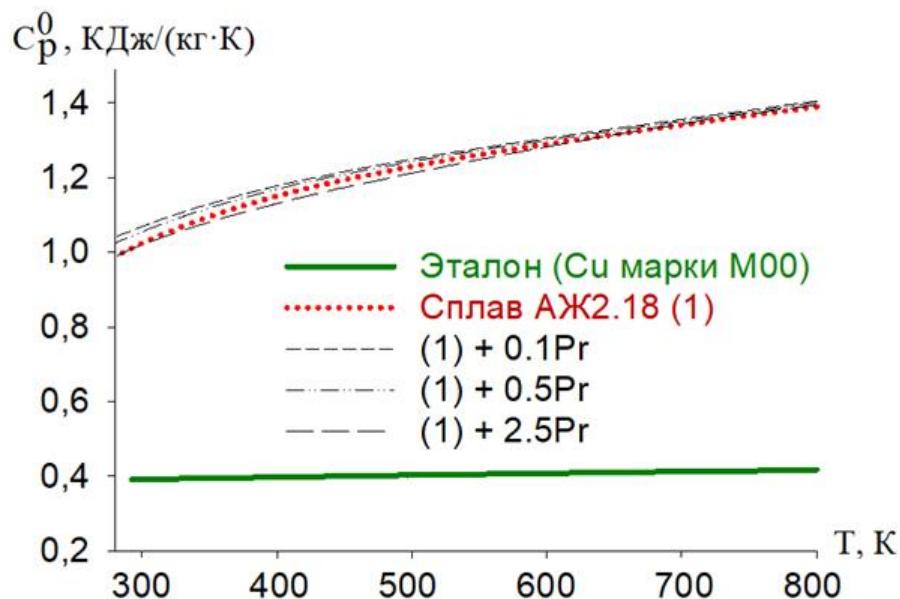


Рисунок 34. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 31

Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Pr в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0031	0.0234	0.0419	0.0680	0.1030	0.1375
0.5	0.0031	0.0227	0.0404	0.0646	0.1023	0.1367
2.5	0.0033	0.0198	0.0381	0.0642	0.0954	0.1205
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

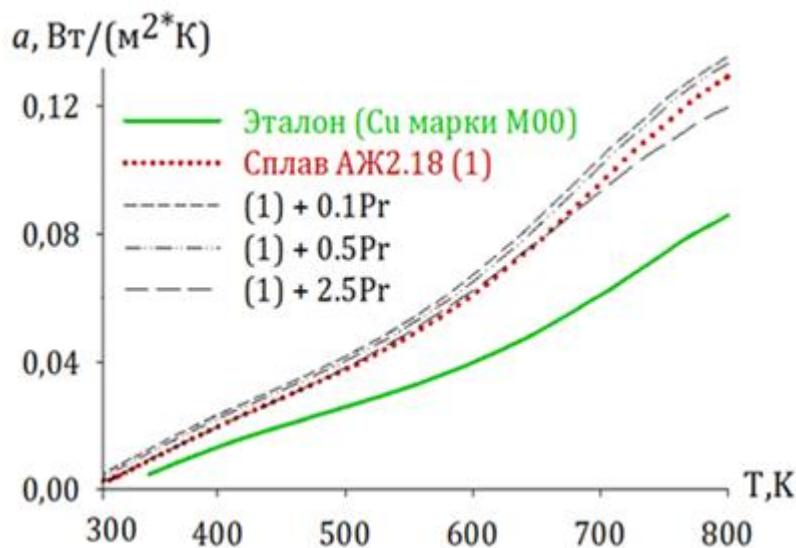


Рисунок 35. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00).

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 35, с использованием выражения (2.9) получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры (таблица 32).

Таблица 32

Величины коэффициентов a , b , c , d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Pr в образцах, мас%	a , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}$	b , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c \cdot 10^{-5}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d \cdot 10^{-9}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции (R)
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.20	0.01	-1.65	8.56	0.99
0.5	-1.25	0.01	-1.66	8.56	0.99
2.5	-0.78	8.15	-1.02	4.45	0.99
Эталон	0.32	2.75	-0.02	0.14	1.00

Следующим этапом исследований в данном разделе было изучение изменения термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr в зависимости от температуры. Для получения результатов использовали выражения (2.6)-(2.8). Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 36 и таблице 33.

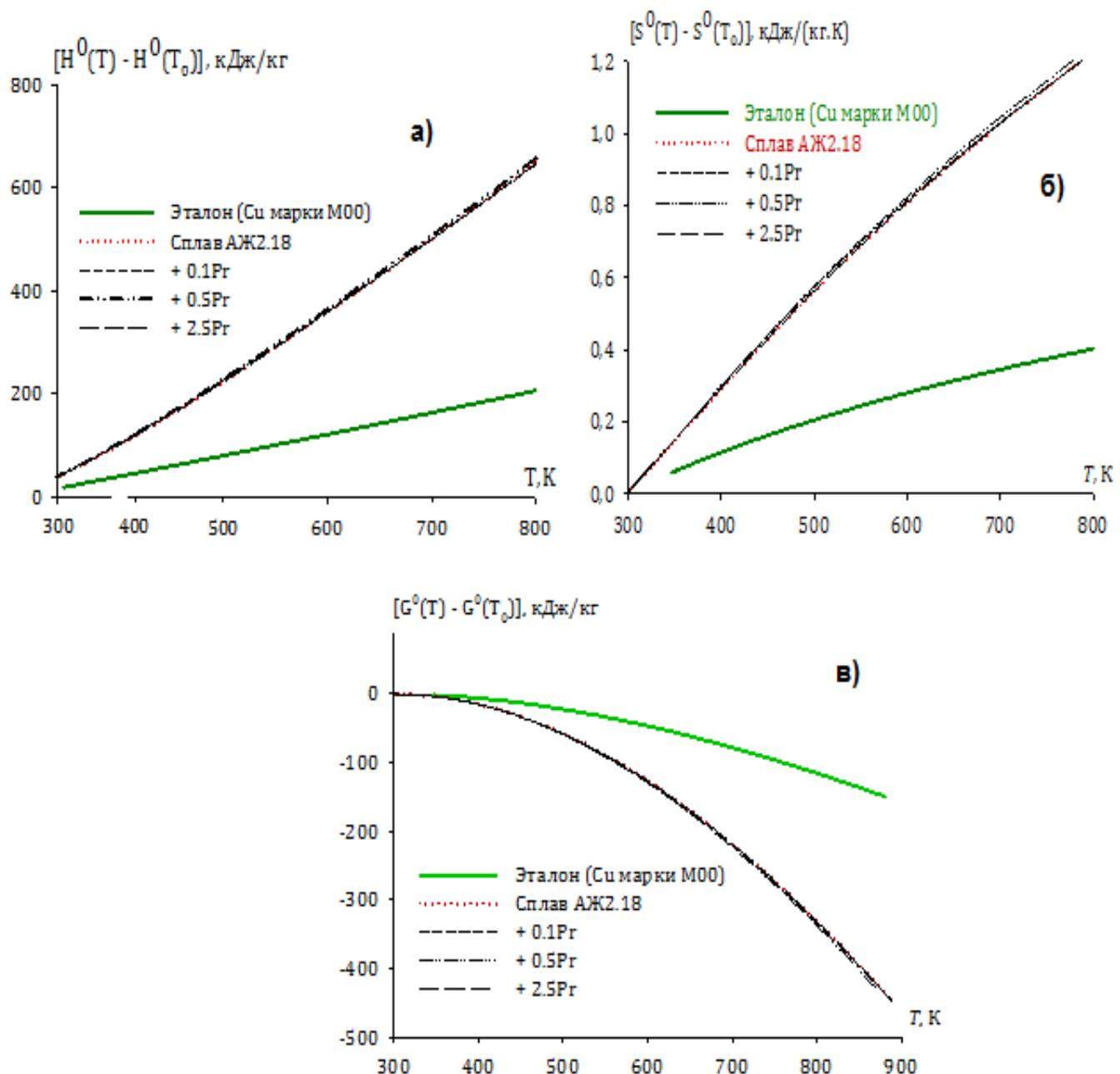


Рисунок 36. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 33

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr и эталонного образца (Cu-M00)

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	0.712	1.5273	1.6133	1.6068	1.5861
400	39.869	100.777	103.983	104.304	101.825
500	80.168	223.143	226.869	228.716	223.546
600	121.42	358.137	360.383	364.757	358.365
700	163.517	500.407	499.773	507.474	500.566
800	206.442	649.737	645.423	657.051	647.105
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · K)					
300	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005
400	0.115	0.289	0.298	0.2998	0.292
500	0.205	0.561	0.572	0.576	0.563
600	0.280	0.807	0.815	0.824	0.808
700	0.345	1.026	1.030	1.044	1.027
800	0.402	1.225	1.224	1.243	1.223
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	-0.002	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
400	-6.107	-14.645	-15.224	-15.235	-14.911
500	-22.24	-57.308	-58.941	-59.189	-57.830
600	-46.59	-125.93	-128.52	-129.41	-126.61
700	-77.903	-217.77	-220.96	-222.97	-218.60
800	-115.311	-330.45	-333.76	-337.43	-331.30
$T_0 = 298.15\text{K}$.					

Графические данные рисунка 36 подтверждаются экспериментальными вычислениями значений энталпии, энтропии и энергии Гиббса, обобщёнными в таблице 33. Показано, что с увеличением температуры от 300 до 800 К в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Pr энталпия и энтропия также увеличиваются, а энергия Гиббса – снижается. Также показана зависимость изменения указанных характеристик от содержания в образцах Pr. Так, при увеличении содержания Pr от 0.1 до 2.5% в образцах их величины энталпии и энтропии также увеличиваются, величины энергии Гиббса – снижаются.

Таким образом, в данном разделе изучено время охлаждения и скорости охлаждения образцов, удельная теплоёмкость и термодинамические характеристики образцов для сплавов АЖ2.18 с содержаниями Pr в пределах 0.1-2.5 мас%. Показана зависимость этих характеристик от температуры. Можно заключить, что при увеличении температуры теплоёмкость, энталпия и энтропия также увеличиваются, для энергии Гиббса показана обратная зависимость, то есть её снижение при увеличении температуры. Такая же тенденция определена и при увеличении в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Pr в пределах 0.1-2.5 мас%.

2.6. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава

АЖ2.18 при введении в него добавок неодима

Экспериментальные кривые времени охлаждения образцов сплавов АЖ2.18 при введении в них различных добавок неодима (Nd) от температуры были получены в виде термограмм согласно выражению (2.2) (рисунок 37). Как видно, при увеличении температуры от 300 до 800 К время охлаждения снижается.

Изменение скорости охлаждения от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd определялось экспериментально по выражению (2.3) (рисунок 38). Данные измерения проводились в диапазоне температур через каждые 100 К, а содержания Nd варьировали от 0.1 до 2.5%. Как видно из рисунка 38, чем выше температура, тем значительней скорости охлаждения изучаемых образцов.

Величины коэффициентов, которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры, обобщены в таблице 34.

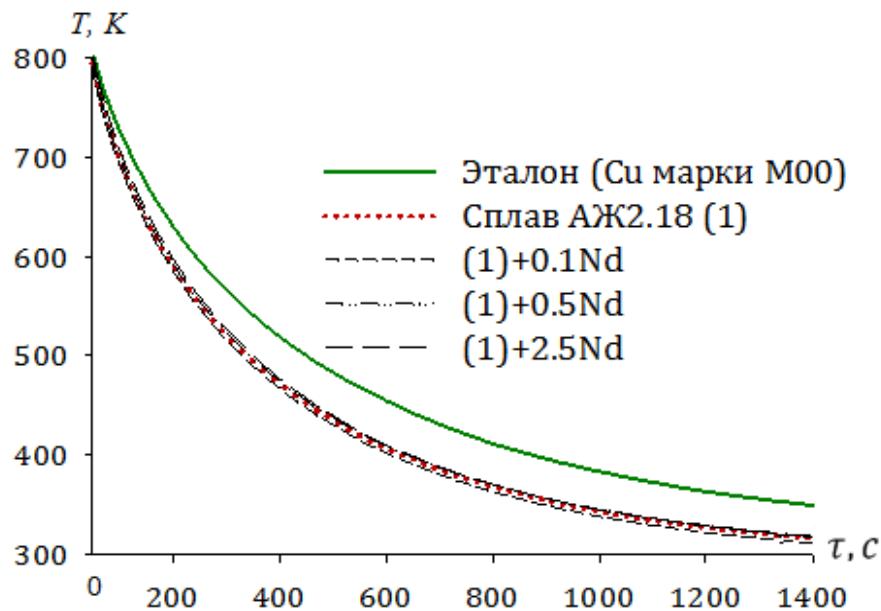


Рисунок 37. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd в сравнении с эталоном (Cu-M00).

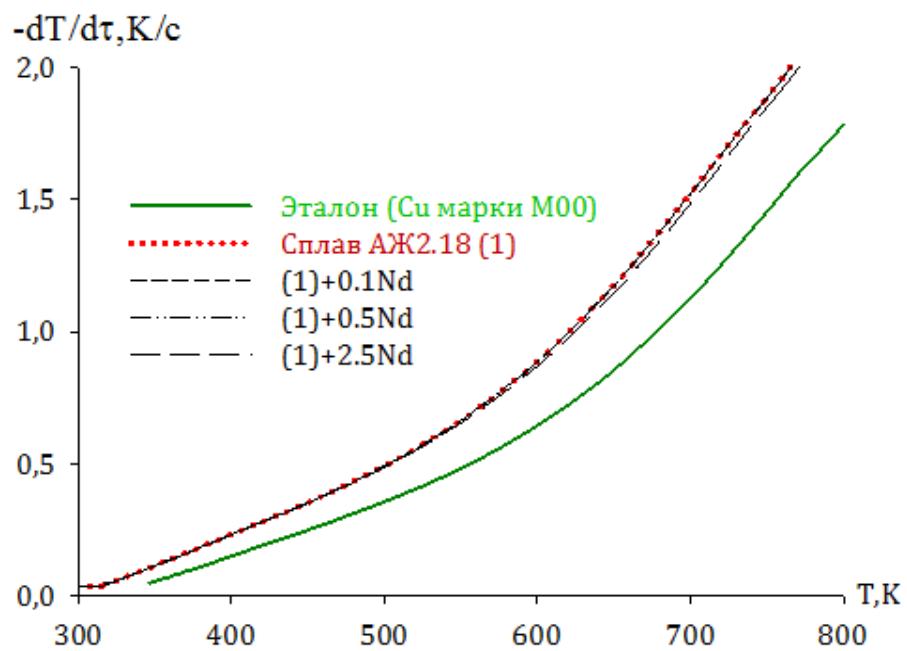


Рисунок 38. Изменение скоростей охлаждения от t образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Таблица 34

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Nd в образцах, мас%	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
0.0	202.67	85.47	426.43	439.68	2.37	0.97	199.25
0.1	202.78	85.47	426.65	439.68	2.37	0.97	299.26
0.5	203.18	85.47	427.50	439.68	2.38	0.97	301.22
2.5	207.74	85.47	437.10	439.68	2.43	0.99	299.90
Эталон	169.64	91.74	424.83	516.24	1.85	0.82	222.09

В таблице 35 и на рисунке 39 обобщены расчётные данные удельной теплоёмкости (C_p) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd, измеренные через каждые 100 К.

Таблица 35

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Nd в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1	0.8615	1.1702	1.3441	1.4356	1.4971	1.5807
0.5	0.8712	1.1738	1.3593	1.4406	1.5018	1.5951
2.5	0.8750	1.1853	1.3635	1.4593	1.5221	1.6013
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

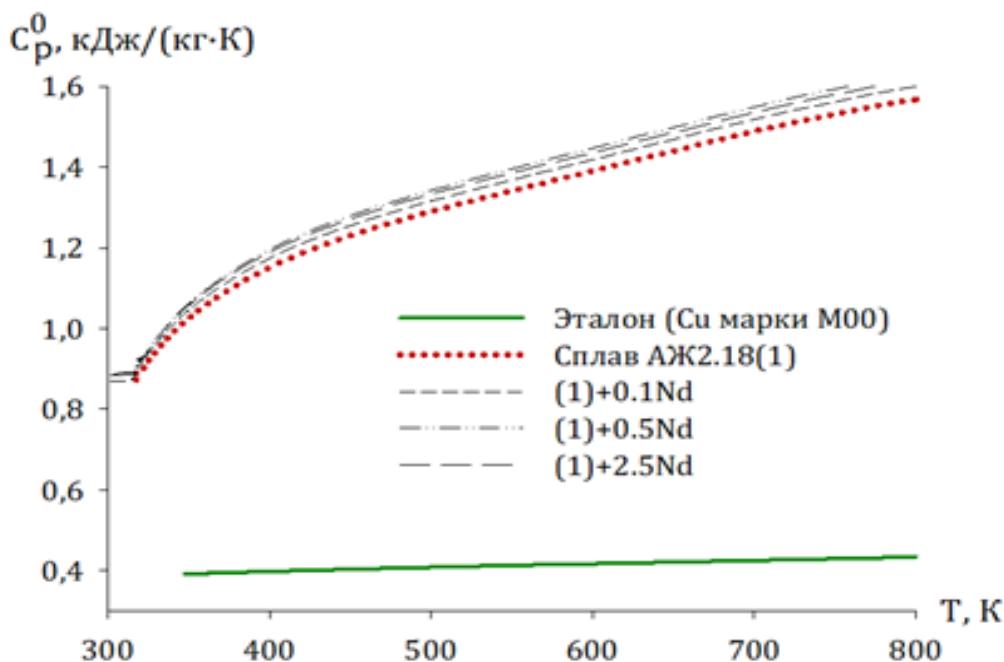


Рисунок 39. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Си-М00).

Как видно из таблицы 35 и рисунка 39, при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Nd (от 01 до 2.5% Nd) величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры.

Также, с использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи этих образцов сплавов от температуры по выражению (2.5). Зависимость коэффициента теплоотдачи указанного выше сплава от температуры отражена в таблице 36 и на рисунке 40.

Как видно из рисунка 40 и таблицы 36, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd при повышении температуры увеличиваются, а при увеличении в исходном сплаве содержания Nd (от 01 до 2.5%), наоборот, снижаются.

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 39, получены коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры (таблица 37).

Таблица 36

Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Nd в образцах, мас%	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0030	0.0199	0.0386	0.0609	0.0982	0.1351
0.5	0.0029	0.0198	0.0374	0.0607	0.0952	0.1341
2.5	0.0027	0.0194	0.0371	0.0605	0.0944	0.1319
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

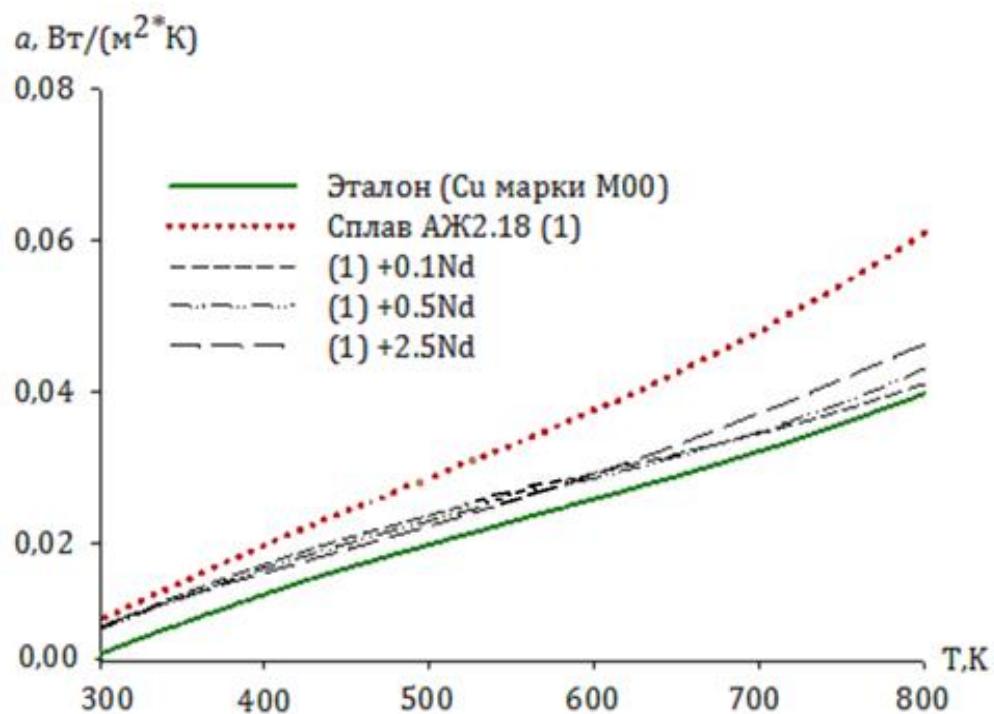


Рисунок 40. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 37

Величины коэффициентов a, b, c, d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Nd в образцах, мас%	$a,$ $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}$	$b \cdot 10^{-2},$ $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c \cdot 10^{-5},$ $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d \cdot 10^{-9},$ $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции (R)
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.39	1.21	-1.75	8.82	0.99
0.5	-1.34	1.19	-1.72	8.76	0.99
2.5	-1.44	1.16	-1.65	8.25	0.99
Эталон	0.32	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

Изучено изменение термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd в зависимости от температуры. Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 41 и таблице 38.

Согласно данным таблицы 38 и рисунка 41 можно констатировать, что с повышением в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Nd в пределах от 0.1 до 2.5 мас% энталпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается также при повышении температуры для указанных образцов сплавов.

Таким образом, в данном разделе изучено время охлаждения и скорости охлаждения образцов, удельная теплоёмкость и термодинамические характеристики образцов для сплавов АЖ2.18 с содержаниями Nd в пределах 0.1-2.5 мас%. Показана зависимость этих характеристик от температуры. Можно заключить, что при увеличении температуры теплоёмкость, энталпия и энтропия также увеличиваются, для энергии Гиббса показана обратная зависимость, то есть её снижение при увеличении температуры. Такая же тенденция определена и при увеличении в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Nd в пределах 0.1-2.5 мас%.

Таблица 38

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Cu-M00)

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	0.712	1.527	1.587	1.568	1.612
400	39.869	100.777	104.514	103.677	105.936
500	80.168	223.143	231.132	229.757	234.272
600	121.419	358.137	370.587	368.730	375.896
700	163.517	500.407	517.254	514.834	525.032
800	206.442	649.737	670.740	667.623	680.856
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · K)					
300	0.002	0.005	0.005	0.005	0.014
400	0.115	0.289	0.299	0.297	0.752
500	0.205	0.561	0.581	0.577	1.477
600	0.280	0.807	0.835	0.831	2.175
700	0.345	1.026	1.061	1.056	2.845
800	0.402	1.225	1.266	1.260	3.493
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
300	-0.002	-0.005	-0.005	-0.005	-2.447
400	-6.107	-14.650	-15.197	-15.056	-194.668
500	-22.24	-57.308	-59.417	-58.965	-504.300
600	-46.59	-125.923	-130.474	-129.613	-929.159
700	-77.903	-217.766	-225.495	-224.138	-1466.37
800	-115.311	-330.453	-341.980	-340.037	-2113.40
$* T_0 = 298.15 \text{ K.}$					

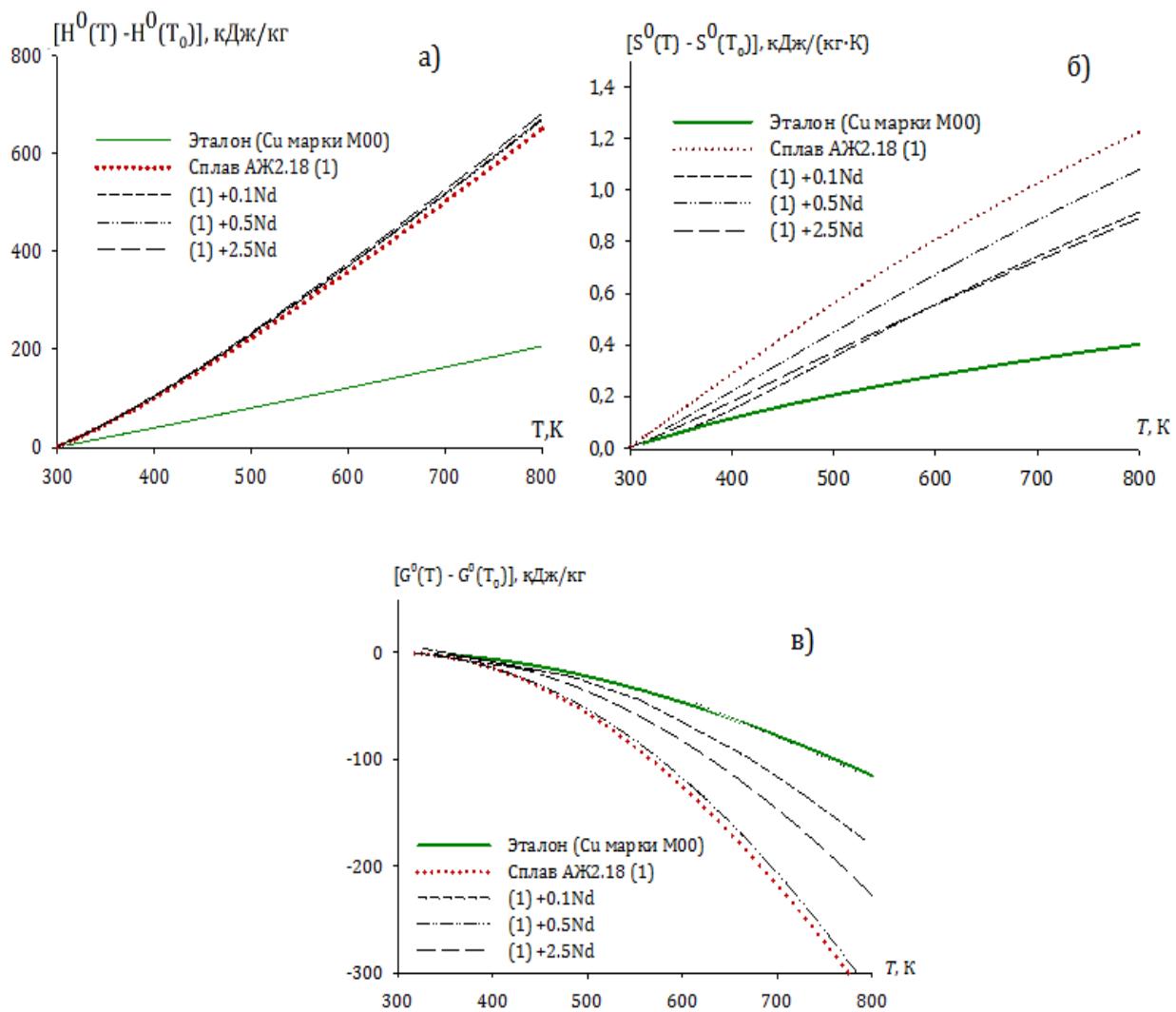


Рисунок 41. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Nd и эталонного образца (Си-М00).

2.7. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок самария

В данном разделе первым этапом явилось получение экспериментальных данных, характеризующих изменение времени охлаждения от температуры образцов сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний самария (Sm). Расчёты изменения времени охлаждения от t проводились согласно выражению (2.2), полученные данные приводятся на рисунке 42. Содержание Sm варьировалось в пределах от 0.1 до 2.5%.

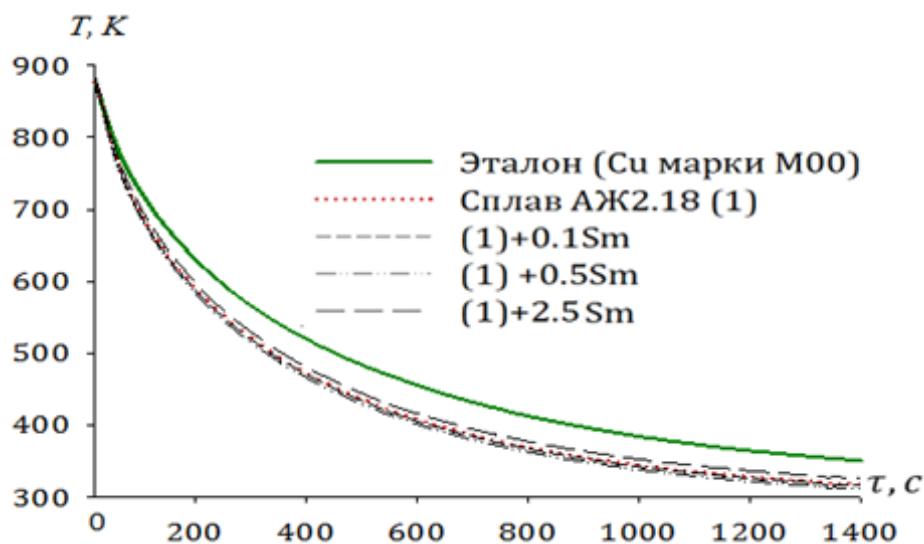


Рисунок 42. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm.

Изменения скоростей охлаждения образцов сплавов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm показаны на рисунке 43.

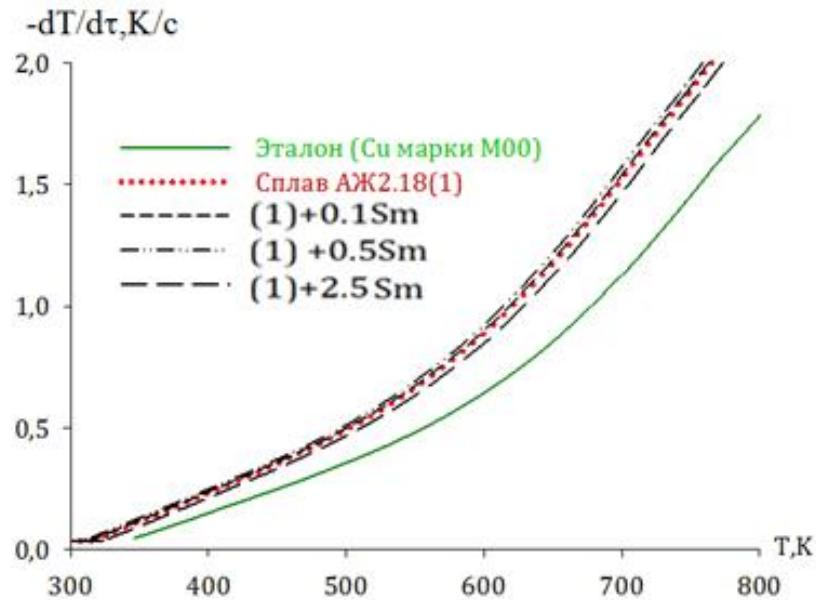


Рисунок 43. Изменение скоростей охлаждения образцов от t для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Значения скорости охлаждения для образцов сплавов АЖ2.18" с различными содержаниями Sm вычисляли согласно выражению (2.3), величины коэффици-

ентов, которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры, обобщены в таблице 39.

На основании рисунков 42 и 43 можно утверждать, что время охлаждения и скорость охлаждения исследованных образцов сильно зависят от температуры, что связано с изменением их структуры. Так, при увеличении температуры эти оба показателя (время и скорость охлаждения) также увеличиваются.

Таблица 39

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Sm в образцах, мас%	ΔT_1 , К	t_1 , с	ΔT_2 , К	t_2 , с	$\Delta T_{01}/t_1$, К/с	$\Delta T_{02}/t_2$, К/с	ΔT_0 , К
0.0	202.68	85.47	426.44	439.6	2.37	0.97	199.25
0.1	202,68	85,47	420,46	439,68	2,37	0,96	296,86
0.5	203,55	85,47	424,34	439,68	2,38	0,96	300,64
2.5	204,49	85,47	426,94	439,68	2,39	0,97	307,25
Эталон	169.64	91.74	424.88	516.24	1.85	0.82	222.09

Величины удельных теплоёмкостей (C_p^0) образцов сплавов АЖ2.18 с добавками Sm вычислены с учётом скорости охлаждения, используя уравнение (2.4). В таблице 40 и на рисунке 44 показаны результаты расчётов C_p^0 для сплава АЖ2.18 с различными содержаниями Sm через каждые 100 К.

На основании таблицы 40 и рисунка 44 можно заключить, что при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Sm (от 0.1 до 2.5% Sm) величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры (300→800 К).

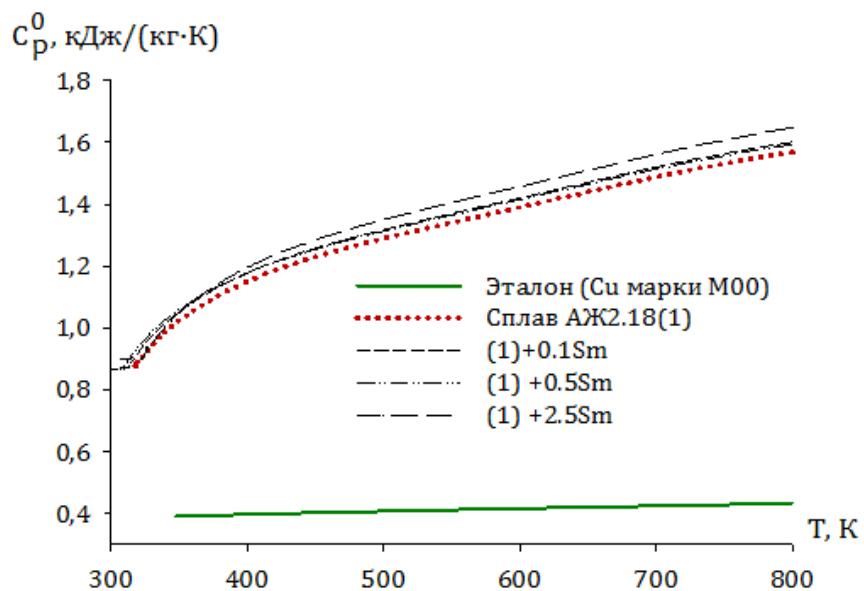


Рисунок 44. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 40

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Sm в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1	0.8604	1.1941	1.3842	1.4552	1.5141	1.5983
0.5	0.8827	1.1952	1.3648	1.4642	1.5545	1.6349
2.5	0.9085	1.2168	1.3927	1.4896	1.5609	1.6600
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Далее, с учётом экспериментальных значений скоростей охлаждения и рассчитанных величин теплоёмкости образцов сплавов определены зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры. Полученные расчётные данные приведены в таблице 41 и рисунке 45.

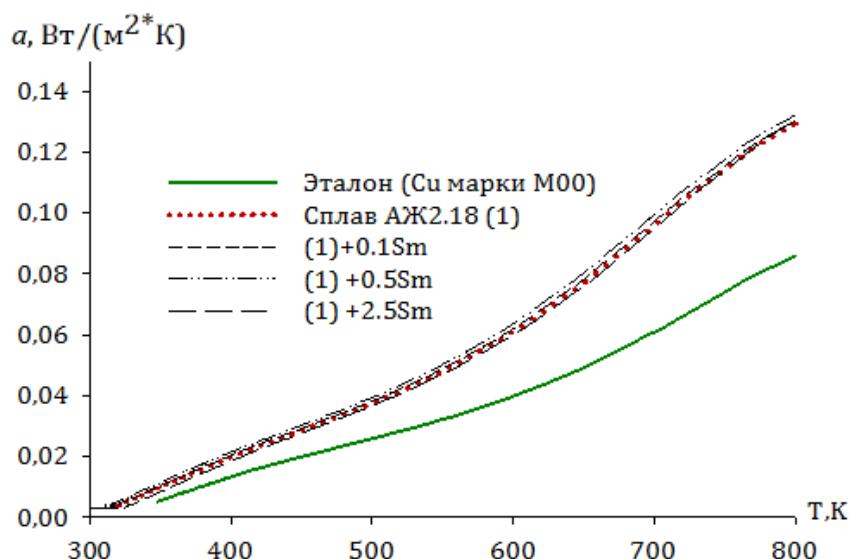


Рисунок 45. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 41

Изменение коэффициентов теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Sm в образцах, мас%	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0,0029	0,0215	0,0401	0,0642	0,1018	0,1361
0.5	0,0027	0,0204	0,0387	0,0637	0,1012	0,1354
2.5	0,0026	0,0189	0,0373	0,0596	0,0972	0,1306
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Как видно из рисунка 45 и таблицы 41, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm при повышении температуры увеличиваются, а при увеличении в исходном сплаве содержания Sm (от 0,1 до 2,5%), наоборот, снижаются.

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 44, получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости

исследованных образцов сплавов от температуры (таблица 42). Они подчиняются выражению (2.9).

Таблица 42

Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Sm в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.21	1.13	-1.68	8.73	0.99
0.5	-1.14	1.10	-1.64	8.60	0.99
2.5	-1.31	1.15	-1.66	8.52	0.99
Эталон	0.33	0.03	-0.03	0.01	1.00

Следующим этапом исследований в данном разделе было изучение изменения термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm в зависимости от температуры. Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К были рассчитаны интегрированием величин удельной теплоёмкости согласно выражениям (2.6)-(2.8), представлены на рисунке 46 и таблице 43.

Согласно данным таблицы 43 и рисунка 46 можно констатировать, что, во-первых, в образцах сплавов с Sm по сравнению с исходным сплавом АЖ2.18 отмечается значительное изменение всех рассматриваемых термодинамических характеристик, во-вторых, с повышением в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Sm в пределах от 0.1 до 2.5 мас% энталпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Например, для энталпии: при 800 К и содержании Sm – 0.1% величина энталпии равна 680.553 кДж/кг, а при содержании Sm – 2.5% это значение увеличивается до 698.278 кДж/кг, значения энергии Гиббса при этих же условиях снижаются, составляя -348.015 и -356.051 кДж/кг, соответственно. Такая

тенденция наблюдается также при повышении температуры для указанных образцов сплавов.

Таблица 43

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00)

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	0.712	1.527	1,626	1,584	1,674
400	39.869	100.777	106.740	105.717	109.265
500	80.168	223.143	235.509	235.596	240.621
600	121.419	358.137	376.926	379.577	385.172
700	163.517	500.407	525.360	531.424	537.687
800	206.442	649.737	680.553	690.317	698.278
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot K)$					
300	0.002	0.005	0.005	0.005	0.006
400	0.115	0.289	0.306	0.303	0.313
500	0.205	0.561	0.592	0.592	0.605
600	0.280	0.807	0.850	0.854	0.869
700	0.345	1.026	1.079	1.088	1.104
800	0.402	1.225	1.286	1.300	1.318
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	-0.002	-0.005	-0,005	-0,005	-0,005
400	-6.108	-14.645	-15.538	-15.309	-15.931
500	-22.24	-57.308	-60.651	-60.200	-62.066
600	-46.59	-125.923	-133.018	-132.717	-136.020
700	-77.903	-217.766	-229.661	-230.01	-234.845
800	-115.311	-330.453	-348.015	-349.54	-356.051
$* T_0 = 298.15 \text{ K.}$					

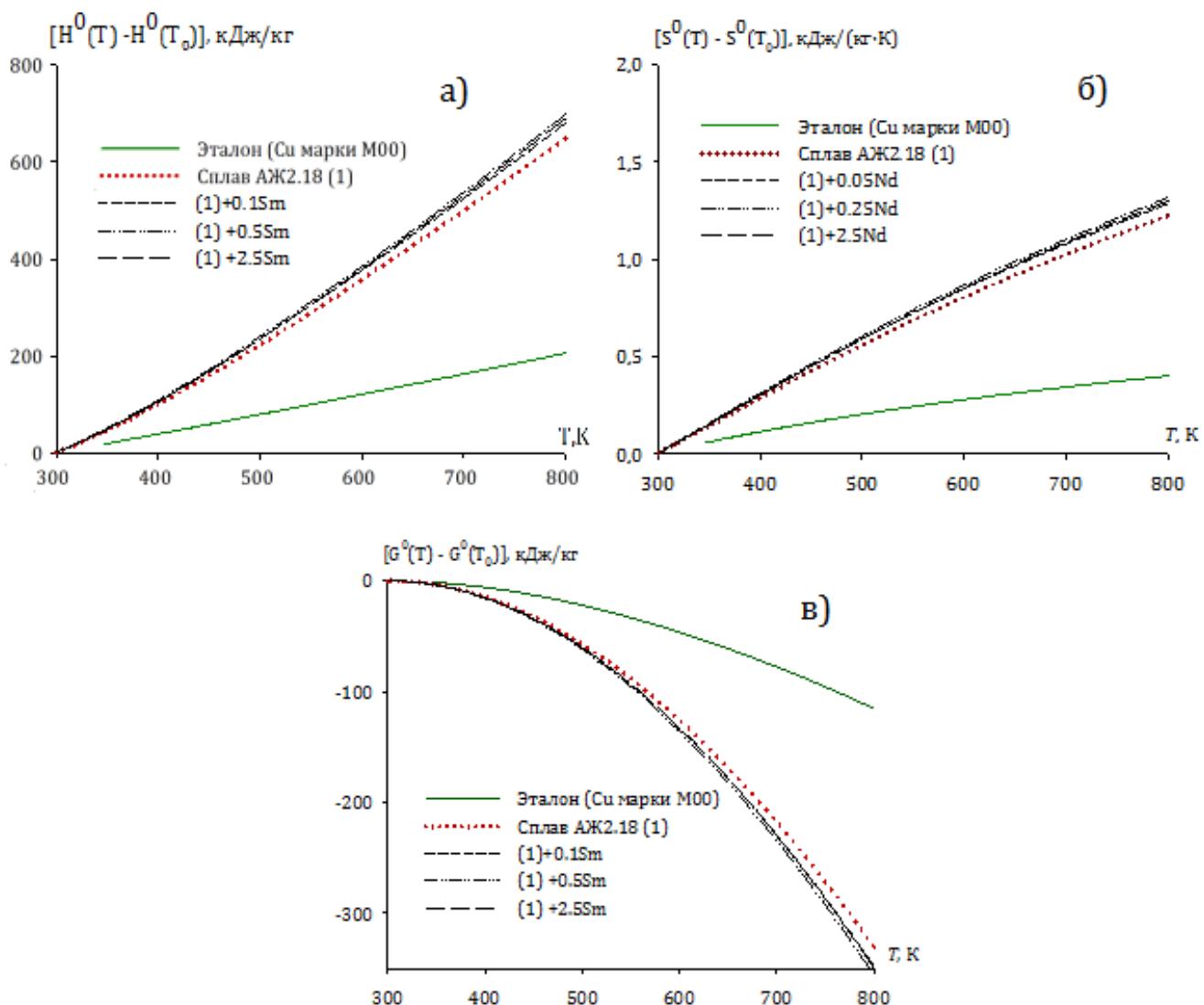


Рисунок 46. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm и эталонного образца (Cu-M00).

2.8. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок европия

С целью исследования изменений теплоёмкости образцов сплавов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями европия (Eu) сначала были получены результаты о влиянии температуры на изменение времени охлаждения и скорости охлаждения указанных образцов. Расчёты изменения времени охлаждения от t проводились согласно выражению (2.2), полученные данные приводятся на рисунке 47. Содержание Eu варьировалось в пределах от 0.1 до 2.5%.

Скорости охлаждения образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu были вычислены согласно выражению (2.3). Результаты представлены в виде графической зависимости $dt/dt=f(T)$ на рисунке 48.

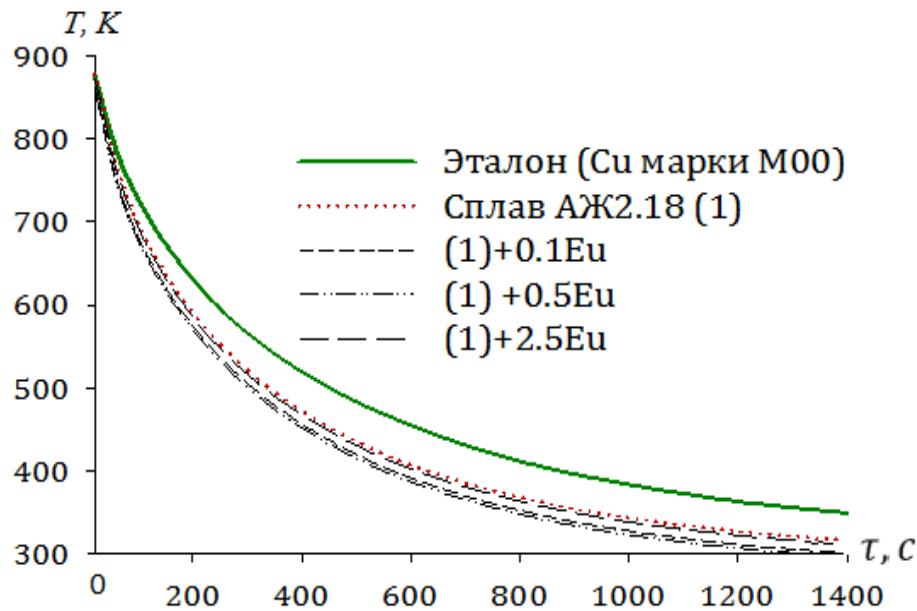


Рисунок 47. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu.

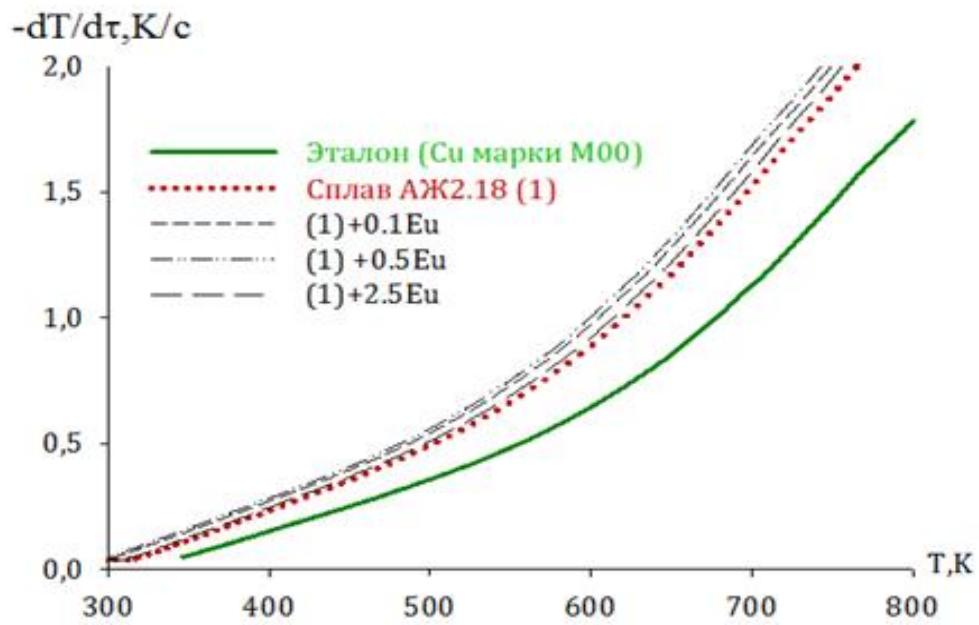


Рисунок 48. Изменение скоростей охлаждения образцов от t для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

На основании графических данных можно утверждать, что при увеличении температуры от 300 до 800 К для указанных образцов время и скорость охлаждения также увеличиваются.

Величины коэффициентов, которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры, обобщены в таблице 44. Все расчётные данные обрабатывались в программе “Microsoft Excel”, графики строились в программе “SigmaPlot-10”. Значения коэффициентов регрессии при этом составляли не менее 0,998.

Таблица 44

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu, согласно выражению (2.2) и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Eu в образцах, мас%	ΔT_1 , К	t_1 , с	ΔT_2 , К	t_2 , с	$\Delta T_{01}/t_1$, К/с	$\Delta T_{02}/t_2$, К/с	ΔT_0 , К
0.0	202.67	85.47	426.44	439.68	2.37	0.97	199.25
0.1	202.67	85.47	426.44	439.68	2.37	0.97	205.76
0.5	204.65	85.47	427.50	439.68	2.39	0.97	210.30
2.5	207.49	85.47	428.36	439.68	2.43	0.97	221.26
Эталон	169.64	91.74	424.83	516.24	1.85	0.82	222.09

В таблице 45 и на рисунке 49 приведены рассчитанные через каждые 100 К данные удельной теплоёмкости (C_p) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu, которые были получены на основании выражения (2.3). Как видно из таблицы 45 и рисунка 49, при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Eu величины удельной теплоёмкости значительно увеличи-

ваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры.

Таблица 45

Изменение величин удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Eu в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1	0.8518	1.1820	1.8306	1.4092	1.4694	1.5428
0.5	0.8601	1.1771	1.3277	1.4041	1.4588	1.5442
2.5	0.8798	1.1831	1.3588	1.4581	1.5322	1.5721
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

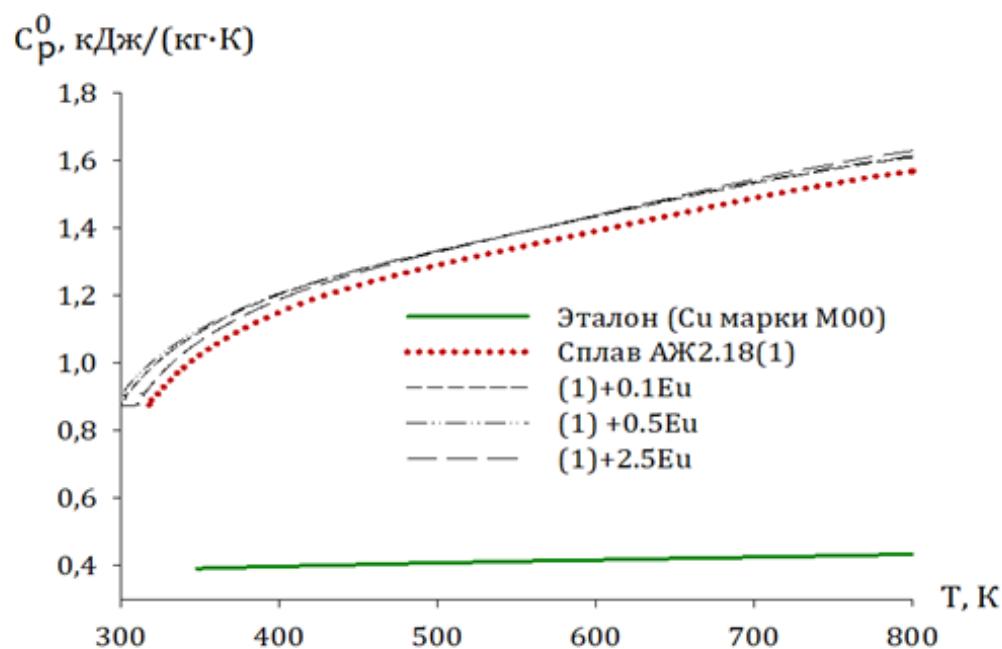


Рисунок 49. Изменение величин удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu и эталонного образца (Cu-M00).

Кроме того, с использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи этих образцов сплавов от температуры по выражению (2.5). Зависимость коэффициента теплоотдачи указанного выше сплава от температуры отражена в таблице 46 и на рисунке 50.

Таблица 46

Изменение коэффициентов теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{K} \cdot \text{м}^2)$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еu и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Еu в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0033	0.0240	0.0420	0.0681	0.1031	0.1376
0.5	0.0042	0.0249	0.0438	0.0693	0.1114	0.1404
2.5	0.0030	0.0212	0.0394	0.0654	0.1045	0.1403
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

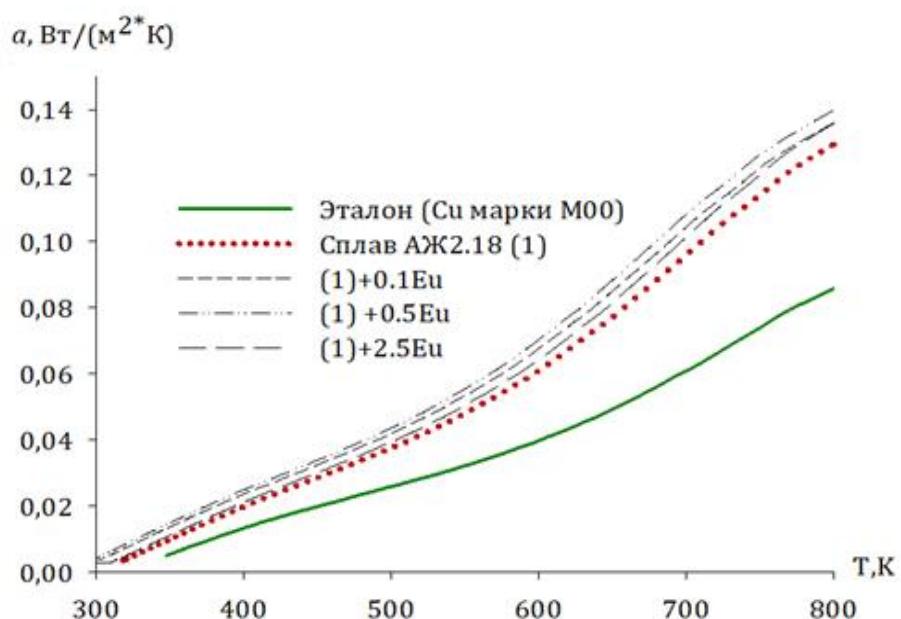


Рисунок 50. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{K} \cdot \text{м}^2)$) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еu и эталонного образца (Cu-M00).

Как видно из рисунка 50 и таблицы 46, коэффициенты теплоотдачи для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu при повышении температуры от 300 до 800 К увеличиваются, а при увеличении в исходном сплаве содержания Eu (от 01 до 2.5%), наоборот, снижаются.

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 50, с использованием выражения (2.9) получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры, которые необходимы для расчёта термодинамических характеристик (таблица 47).

Таблица 47

Величины коэффициентов a , b , c , d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Eu в образцах, мас%	a , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$	b , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c \cdot 10^{-5}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d \cdot 10^{-9}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции (R)
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.9964
0.1	-1,21	1,13	-1,68	8,73	0.9964
0.5	-1,14	1,10	-1,64	8,60	0.9964
2.5	-1,31	1,15	-1,66	8,52	0.9964
Эталон	0.33	0.03	-0.03	0.0142	1.00

Исследовано изменение термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu в зависимости от температуры. Для получения результатов использовали выражения (2.6)-(2.8). Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 51 и таблице 48. Графические данные рисунка 51 подтверждаются экспериментальными вычислениями значений энталпии, энтропии и энергии Гиббса, обобщёнными в таблице 48. Показано, что с увеличением температуры от 300 до 800 К в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu энталпия и энтропия также увеличиваются, а энергия Гиббса – снижается.

Также показана зависимость изменения указанных характеристик от содержания в образцах Eu. Так, при увеличении содержания Eu от 0.1 до 2.5% в образцах их величины энталпии и энтропии также увеличиваются, величины энергии Гиббса – снижаются.

Таблица 48

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu и эталонного образца (Cu-M00)

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	0.712	1.527	1,659	1,681	1,621
400	39.869	100.777	106,793	107,600	106,043
500	80.168	223.143	232.867	234.0285	233.986
600	121.419	358.137	369.853	371.386	375.256
700	163.517	500.407	512.959	515.254	524.768
800	206.442	649.737	662.633	666.373	682.549
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot K)$					
300	0.002	0.005	0.006	0.005	0.006
400	0.115	0.289	0.306	0.304	0.309
500	0.205	0.561	0.587	0.589	0.590
600	0.280	0.807	0.836	0.840	0.846
700	0.345	1.026	1.0578	1.062	1.076
800	0.402	1.225	1.257	1.264	1.287
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	-0.002	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
400	-6.107	-14.65	-15.642	-15.449	-15.786
500	-22.24	-57.308	-60.528	-60.264	-60.955
600	-46.59	-125.923	-131.948	-132.724	-132.219
700	-77.903	-217.766	-226.820	-228.033	-228.52
800	-115.311	-330.453	-342.618	-344.421	-346.78

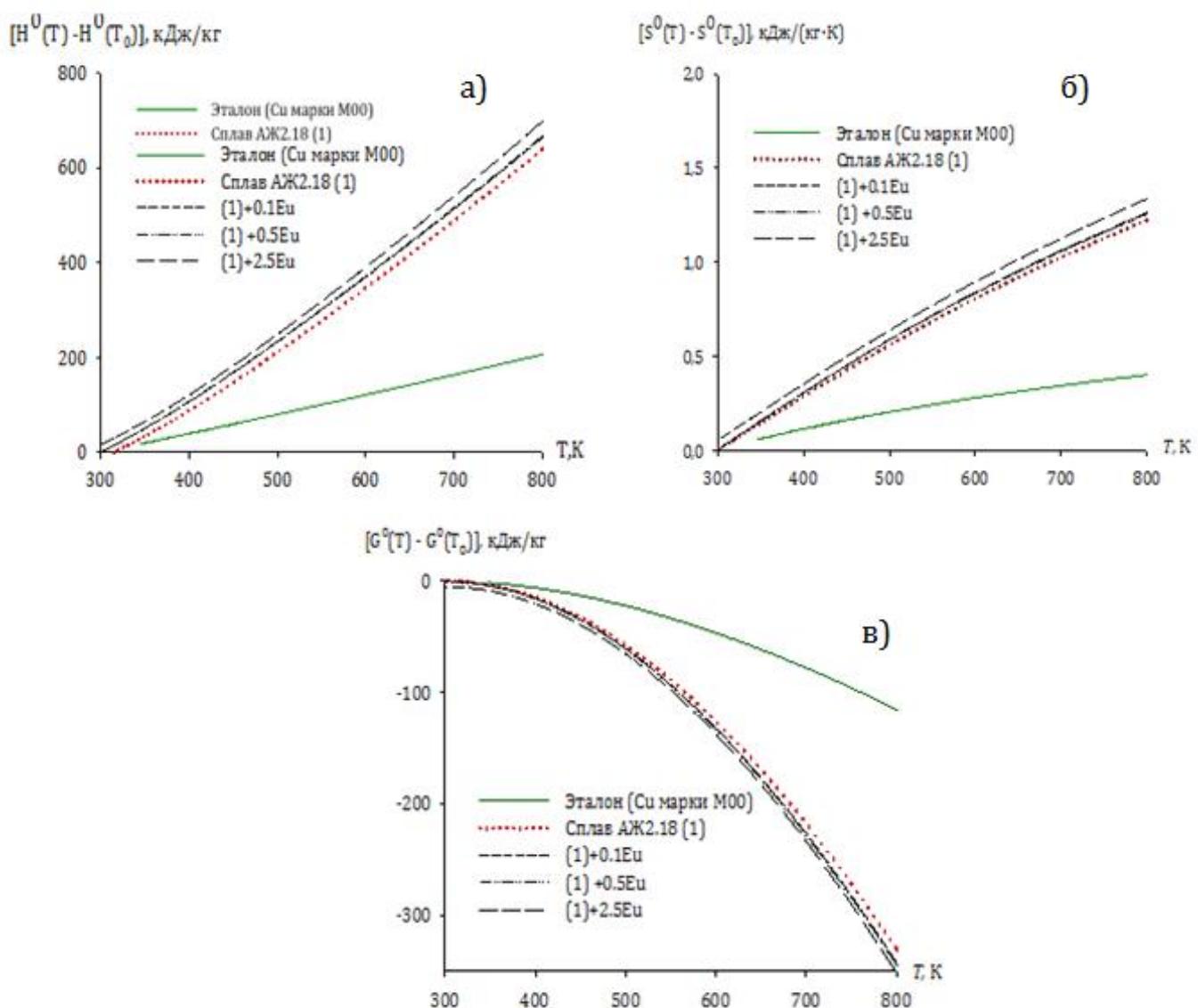


Рисунок 51. Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еу и эталонного образца (Cu-M00)

Таким образом, в данном разделе изучено время охлаждения и скорости охлаждения образцов, удельная теплоёмкость и термодинамические характеристики образцов для сплавов АЖ2.18 с содержаниями Еу в пределах 0.1-2.5 мас%. Показана зависимость этих характеристик от температуры. Можно заключить, что при увеличении температуры теплоёмкость, энталпия и энтропия также увеличиваются, для энергии Гиббса показана обратная зависимость, то есть

её снижение при увеличении температуры. Такая же тенденция определена и при увеличении в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Eu в пределах 0.1-2.5 мас%.

2.9. Изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 при введении в него добавок иттрия

В данном разделе получены экспериментальные данные, характеризующие изменение времени охлаждения и скорости охлаждения от температуры образцов сплавов АЖ2.18 при введении в них различных содержаний иттрия (Y). Расчёты изменения времени охлаждения от t проводились согласно выражению (2.2), полученные данные приводятся на рисунке 52. Скорости охлаждения для исследуемых образцов вычисляли согласно выражению (2.3), полученные результаты в виде графика приведены на рисунке 53. Содержание Y варьировалось в пределах от 0.1 до 2.5 %, температура изменялась от 300 до 800К.

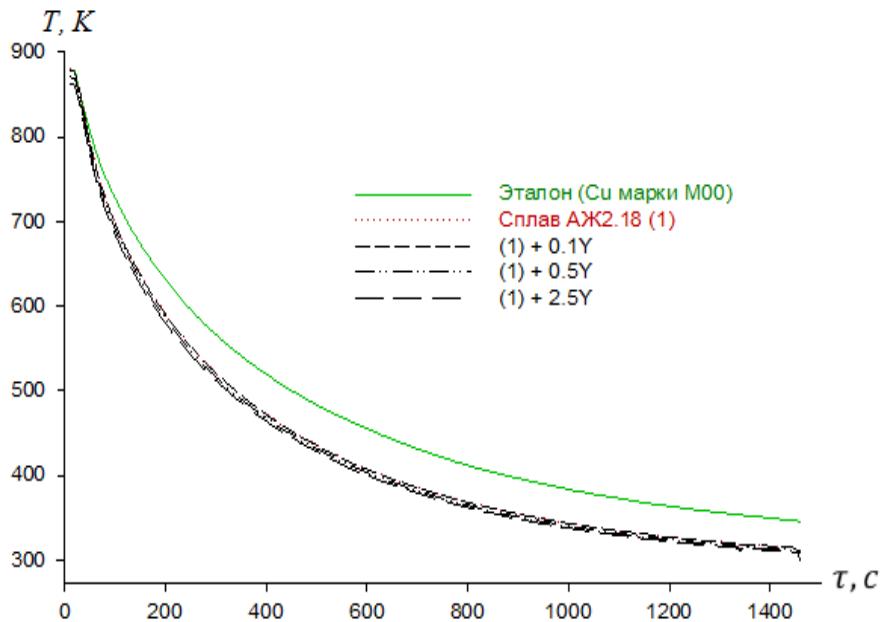


Рисунок 52. Изменение времени охлаждения образцов от температуры для сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y при 300-800 К в сравнении с эталоном (Cu-M00).

Значения скорости охлаждения для образцов сплавов АЖ2.18" с различными содержаниями Y, вычисленные согласно выражению (2.3) в виде графика при-

ведены на рисунке 53. Величины коэффициентов (t_1 , ΔT_1 , t_2 , ΔT_2), которые были использованы при расчётах скорости охлаждения в зависимости от температуры, обобщены в таблице 49.

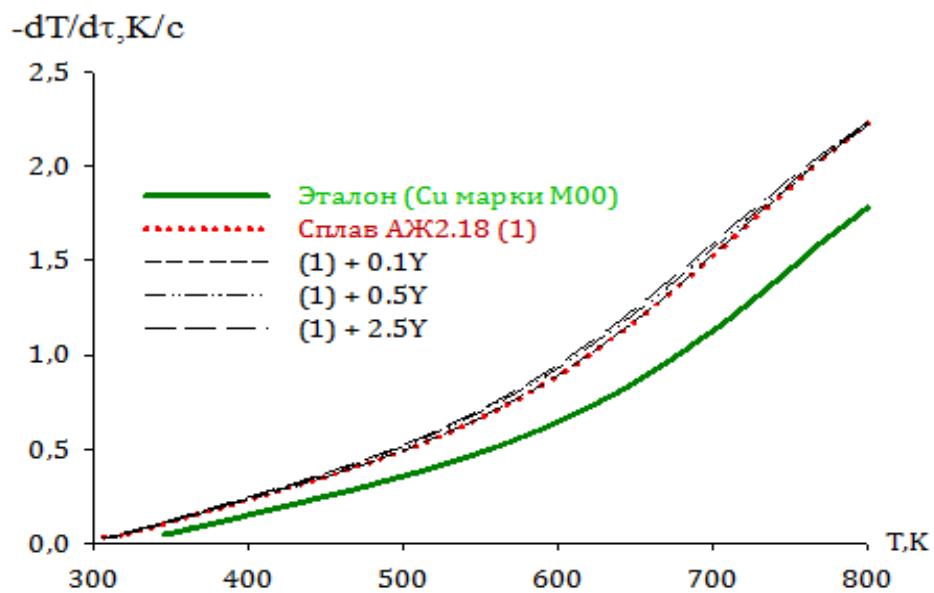


Рисунок 53. Изменение скоростей охлаждения образцов от t для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями иттрия по сравнению с эталонным образцом (Cu-M00).

Таблица 49

Изменение величин коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , t_1 , t_2 для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y, и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Y в образцах, мас%	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
0.0	202.68	85.47	426.44	439.68	2.37	0.97	199.25
0.1	202.38	85.47	426.08	439.54	2.37	0.97	298.98
0.5	196.43	83.33	425.58	432.71	2.36	0.98	297.59
2.5	194.45	83.33	421.28	432.71	2.33	0.97	295.58
Эталон	169.64	91.74	424.83	516.24	1.85	0.82	222.09

На основании графических данных можно утверждать, что при увеличении температуры от 300 до 800 К для указанных образцов время и скорость охлаждения также увеличиваются.

Используя полученные значения скорости охлаждения образцов сплавов АЖ2.18" с различными содержаниями иттрия и правила адитивности Наймана-Коппа, по уравнению (2.4) определены их удельные теплоёмкости (C_p^0) через каждые 100 К (таблица 50 и рисунок 54).

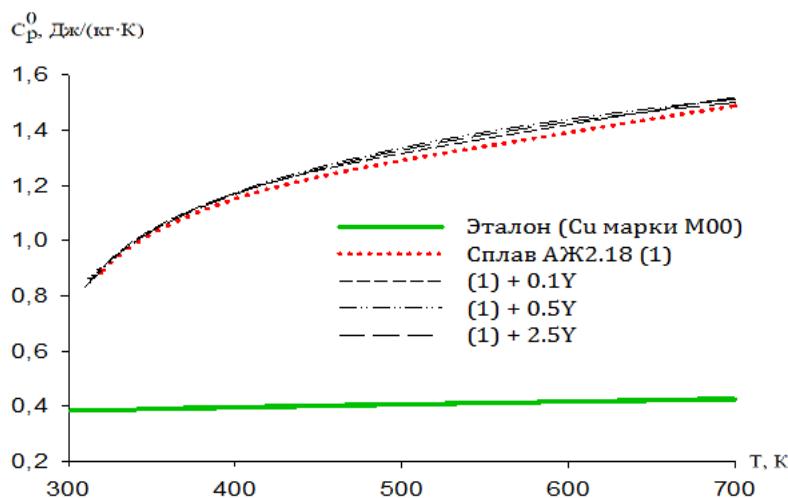


Рисунок 54. Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y и эталонного образца (Cu-M00).

Таблица 50

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Y в образцах, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.83	1.13	1.30	1.40	1.45	1.54
0.1	0.86	1.17	1.36	1.46	1.52	1.62
0.5	0.87	1.21	1.40	1.49	1.54	1.63
2.5	0.87	1.22	1.42	1.52	1.61	1.72
Эталон*	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [3].

Как видно из таблицы 50 и рисунка 54, при введении в исходный сплав АЖ2.18 различных содержаний Y (0.1-2.5% Y) величины удельной теплоёмкости значительно увеличиваются, также увеличение удельной теплоёмкости происходит при увеличении температуры.

С использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи этих образцов сплавов от температуры по выражению (2.5). Зависимость коэффициента теплоотдачи указанных образцов сплавов приводится в таблице 51 и рисунке 55.

Таблица 51

Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Y в образцах, мас%	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0029	0.0198	0.0377	0.0610	0.0953	0.1279
0.5	0.0026	0.0207	0.0398	0.0655	0.1000	0.1288
2.5	0.0026	0.0209	0.0404	0.0647	0.0988	0.1273
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

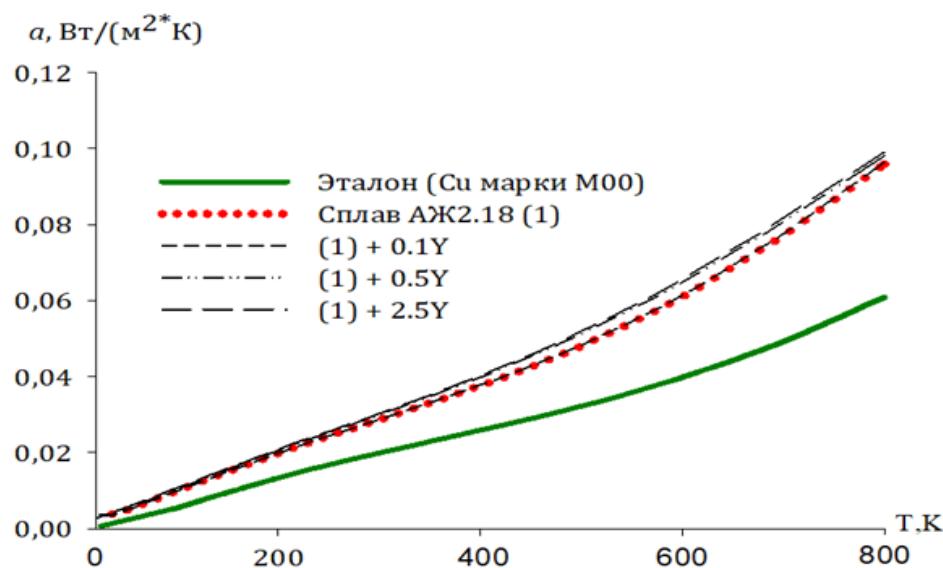


Рисунок 55. Изменение величин коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями иттрия.

Обрабатывая с применением программы “SigmaPlot-10” кривые рисунка 54, с использованием выражения (2.9) получены нижеследующие коэффициенты зависимости удельной теплоёмкости исследованных образцов сплавов от температуры (таблица 52).

Таблица 52

Величины коэффициентов a , b , c , d , рассчитанные по выражению (2.9) для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y и эталонного образца (Cu-M00)

Содержание Y в образцах, мас%	a , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$	b , $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c \cdot 10^{-5}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d \cdot 10^{-9}$, $\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции (R)
0.0	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1	-1.46	0.03	-1.76	8.95	0.99
0.5	-1.70	0.02	-1.90	9.36	0.99
2.5	-1.46	0.01	-1.76	8.95	0.99
Эталон	0.34	0.02	-0.03	0.01	1.00

Далее изучено изменение термодинамических характеристик в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями иттрия в зависимости от температуры. Для получения результатов использовали выражения (2.6)-(2.8). Результаты данных расчётов изменения термодинамических характеристик через каждые 100 К представлены на рисунке 56 и таблице 53. Графические данные рисунка 56 подтверждаются экспериментальными вычислениями значений энталпии, энтропии и энергии Гиббса, обобщёнными в таблице 53. Показано, что с увеличением температуры от 300 до 800 К в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями иттрия энталпия и энтропия также увеличиваются, а энергия Гиббса – снижается. Также показана зависимость изменения указанных характеристик от содержания в образцах Y . Так, при увеличении содержания Y от 0.1 до 2.5% в образцах их величины энталпии и энтропии также увеличиваются, величины энергии Гиббса – снижаются.

Таблица 53

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y

T, K	Эталон	0.0	0.1	0.5	2.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	0.712	1.527	1.575	1.593	1.595
400	39.869	100.777	104.425	102.865	101.614
500	80.168	223.143	231.882	230.608	227.442
600	121.419	358.137	372.912	372.019	366.374
700	163.517	500.407	521.849	519.985	511.522
800	206.442	649.737	678.398	673.012	661.734
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot K)$					
300	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005
400	0.115	0.289	0.299	0.306	0.305
500	0.205	0.561	0.583	0.599	0.597
600	0.280	0.807	0.840	0.864	0.859
700	0.345	1.026	1.069	1.098	1.090
800	0.402	1.225	1.278	1.308	1.297
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	-0.002	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
400	-6.107	-14.645	-15.153	-19.534	-20.525
500	-22.243	-57.308	-59.419	-68.983	-70.805
600	-46.586	-125.928	-130.764	-146.408	-148.820
700	-77.903	-217.766	-226.390	-248.759	-251.481
800	-115.311	-330.453	-343.857	-373.225	-375.989
$* T_0 = 298.15 \text{ K.}$					

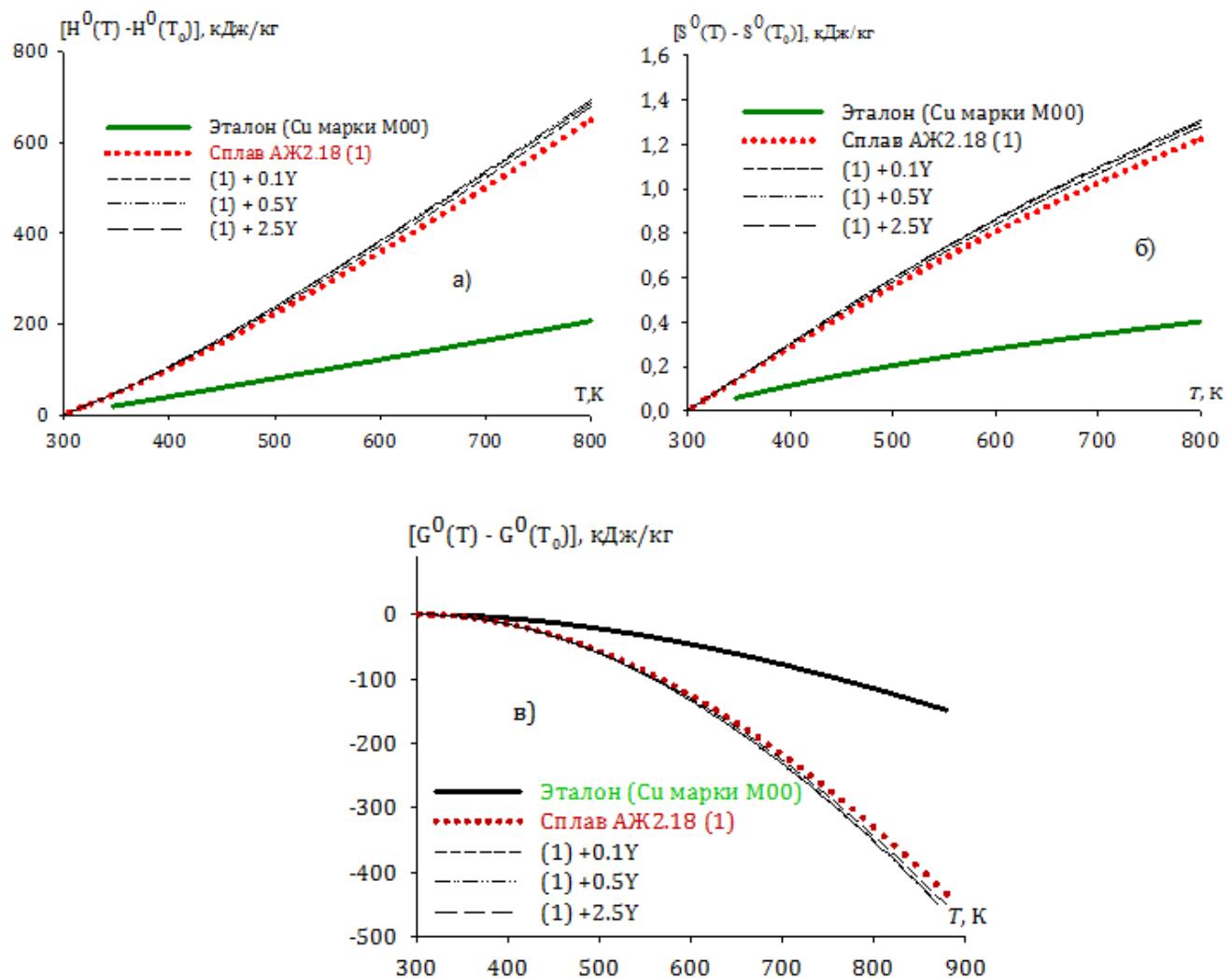


Рисунок 56. Изменение значений энталпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) в зависимости от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Y и эталонного образца (Си-М00).

2.10. Заключение по второй главе

Получены данные по теплоёмкости и изменению энталпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава АЖ2.18 с добавками лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия. Для обобщения и сравнения указанных характеристик, в качестве сравнения использовали данные, полученные для образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями 0.5 мас% РЗМ (таблицы 54, 55) [107-116]. Показано, что с увеличением температуры образцов сплавов их величины теплоёмкости, а также термодинамических характеристик (энталпии, эн-

тропии) увеличиваются, при этом снижаются величины энергии Гиббса. Также показана зависимость величин удельной теплоёмкости образцов от химических элементов в ряду РЗМ следующего вида: La → Ce → Pr → Nd → Sm → Eu → Y, то есть для La показана минимальная удельная теплоёмкость, а для Y – максимальная.

Таблица 54

Изменение величин удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями (0.5%) РЗМ и эталонного образца (Cu-M00)

Теплоёмкость исходного сплава АЖ2.18 (1)	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
(1)+0.0	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
(1)+0.5 La	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580
(1)+0.5 Ce	0.9133	1.2362	1.4248	1.5286	1.5971	1.6797
(1)+0.5 Pr	0.8719	1.1566	1.3448	1.4978	1.4969	1.5815
(1)+0.5 Nd	0.8712	1.1738	1.3593	1.4406	1.5018	1.5951
(1)+0.5 Sm	0.8827	1.1952	1.3648	1.4642	1.5545	1.6349
(1)+0.5 Eu	0.8601	1.1771	1.3277	1.4041	1.4588	1.5442
(1)+0.5 Y	0.8650	1.2113	1.4023	1.4941	1.5428	1.6046
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Также отмечается, что при переходе от сплавов с добавками La к сплавам с добавками Eu с повышением содержания РЗМ теплоёмкость растёт. Далее, к сплавам с добавками европия изменений отмечено мало. Такая зависимость сохраняется и для изменений энталпии.

Таблица 55

Изменение термодинамических величин энталпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями (0.5%) РЗМ и эталонного образца (Си-М00)

Содержание до- бавки РЗМ в спла- ве, мас%	T, K					
	300	400	500	600	700	800
[H ⁰ (T)-H ⁰ (T ₀)], кДж/кг						
(1)+0.0	1.5273	100.773	223.143	358.134	500.407	649.737
(1)+0.5 La	1.576	106.10	236.75	380.96	532.88	693.41
(1)+0.5 Ce	1.6575	108.825	240.666	386.265	539.618	699.625
(1)+0.5 Pr	1.6068	104.304	228.716	364.757	507.474	657.051
(1)+0.5 Nd	1.5675	103.677	229.757	368.730	514.834	667.623
(1)+0.5 Sm	1.5842	105.717	235.596	379.577	531.424	690.317
(1)+0.5 Eu	1.6809	107.599	234.028	371.386	515.254	666.373
(1)+0.5 Y	1.5927	102.8654	230.6080	372.0187	519.9854	673.0120
Эталон	0.7120	39.8686	80.1679	121.419	163.5173	206.4419
[S ⁰ (T) - S ⁰ (T ₀)], кДж/(кг · K)						
(1)+0.0	0.0051	0.2886	0.5609	0.8068	1.0260	1.2252
(1)+0.5 La	0.0054	0.005	0.304	0.594	0.857	1.091
(1)+0.5 Ce	0.0055	0.312	0.606	0.870	1.107	1.321
(1)+0.5 Pr	0.0054	0.299	0.576	0.824	1.044	1.243
(1)+0.5 Nd	0.0052	0.297	0.577	0.831	1.056	1.260
(1)+0.5 Sm	0.0053	0.303	0.592	0.854	1.088	1.300
(1)+0.5 Eu	0.0054	0.304	0.589	0.840	1.062	1.264
(1)+0.5 Y	0.0053	0.3060	0.5992	0.8640	1.0982	1.3078
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022

Окончание таблицы 55

$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг						
(1)+0.0	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
(1)+0.5 La	-0.0049	-15.331	-60.419	-133.242	-230.856	-350.785
(1)+0.5 Ce	-0.0051	-15.835	-61.875	-135.895	-234.958	-356.441
(1)+0.5 Pr	-0.005	-15.235	-59.189	-129.410	-222.970	-337.430
(1)+0.5 Nd	-0.0048	-15.056	-58.965	-129.613	-224.138	-340.037
(1)+0.5 Sm	-0.0049	-15.309	-60.200	-132.717	-230.010	-349.540
(1)+0.5 Eu	-0.005	-15.449	-60.264	-132.724	-228.033	-344.421
(1)+0.5 Y	-0.0049	-19.5338	-68.9827	-146.4076	-248.7594	-373.2251
Эталон	-0.0022	-6.1074	-22.243	-46.585	-77.903	-115.311

В целом, характеристики выявленных зависимостей теплоёмкости и изменения термодинамических характеристик (энтропии, энタルпии и энергии Гиббса) образцов на основе сплава АЖ2.18 с различными содержаниями РЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий и иттрий) от температуры показали, что с повышением содержания модифицирующего компонента теплоёмкость увеличивается незначительно в ряду от лантана до иттрия. Коэффициенты теплоотдачи также от содержания РЗМ в целом увеличиваются. Термодинамические характеристики (энタルпия и энтропия) образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями модифицирующих компонентов увеличиваются незначительно, а энергия Гиббса снижается.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СПЛАВА АЖ2.18 С СОДЕРЖАНИЯМИ САМАРИЯ, ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ

3.1. Методика исследования кинетики окислительных процессов сплава

АЖ2.18 с содержаниями лантана, самария и европия

Получение сплавов. Высокая химическая активность вводимых в алюминий РЗМ затрудняет синтез сплавов с их участием. В то же время температура плавления значительного количества бинарных и тройных сплавов по сравнению с температурой плавления чистых компонентов бывает значительно выше. Исходя из этого, в атмосферном воздухе получить сплавы представляется сложным, иногда невозможным. Для этого должны использоваться вакуумные печи, синтез должен проводиться в инертной атмосфере (например, гелия или аргона), в лигатурах должны присутствовать некоторые содержания алюминия [117-121].

Необходимые образцы рассматриваемых сплавов были получены с использованием алюмо-железовой лигатуры с содержанием 2,18% по массе Fe, металлического Al марки “АО” (ГОСТ 11069-2001) и металлического La марки “Лам-1” (ТУ 48-4-218-72). Также использовали промышленную лигатуру на основе Al, в состав которой также входили: 2,5% металлического Sm марки “СММ-1” (ТУ 48-4-207-72) и металлического Eu марки “ЭвМ-1” (ТУ 48-2-217-Лигатуры на основе редкоземельных металлов были получены в вакуумной печи марки “СНВЭ-1.3.1/16”, при давлении 0.5 Мпа в гелиевой атмосфере.

Введение различных содержаний РЗМ в исходный сплав АЖ2.18 (модификация) осуществлялось в открытой шахтной печи “СШОЛ”. Содержание каждого вводимого компонента, химических анализ полученных образцов контролировались микроанализатором на сканирующем электронном микроскопе “SEM” в Исламском свободном университете Ирана (г. Маджлиси). Часть химических анализов проведена также в химической лаборатории ГУП “TALCO”.

Исследования кинетики окислительных процессов в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu проводили с использованием

специальной установки, разработанной в [24, 55] с использованием термогравиметрического метода (рисунок 57).

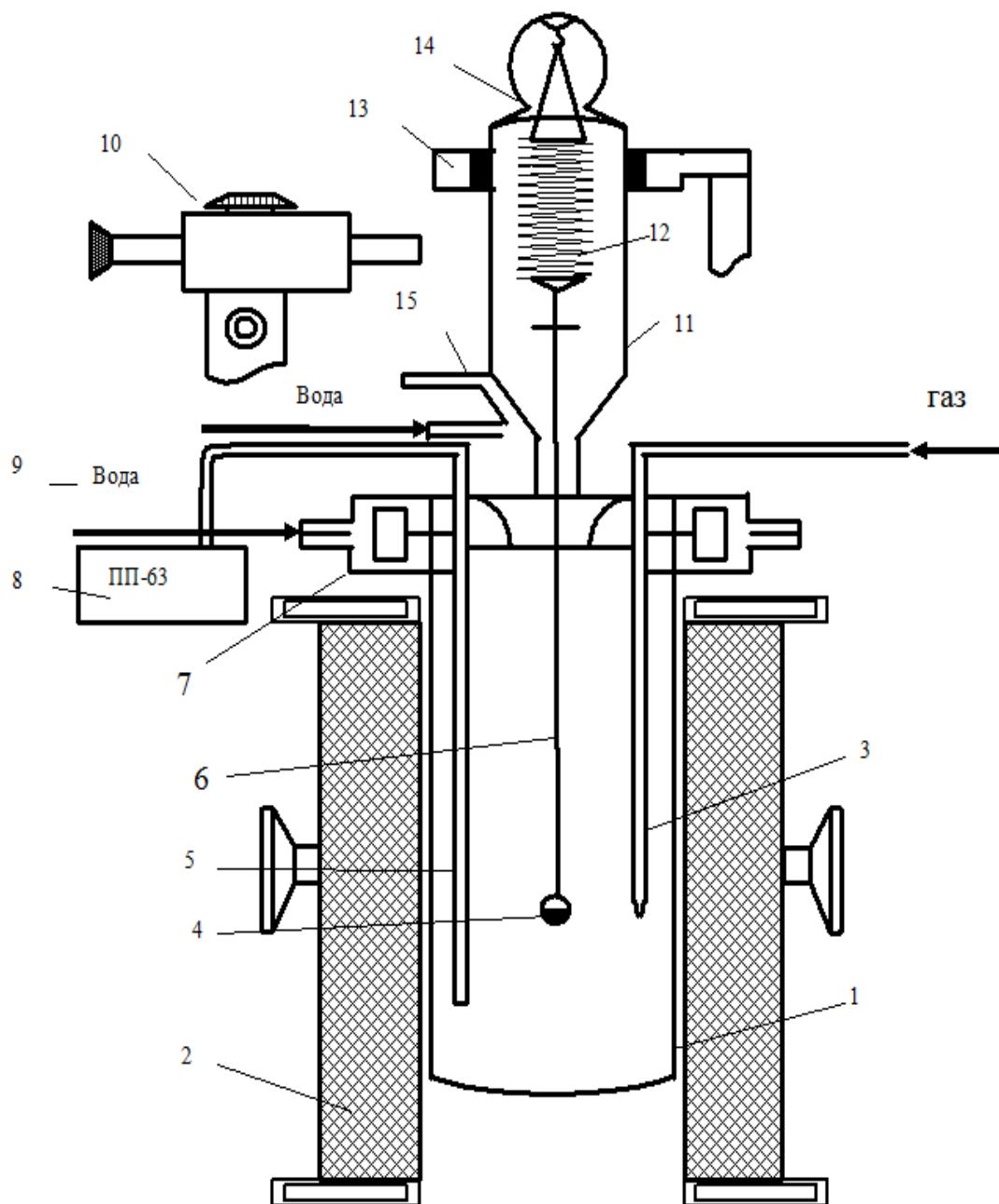


Рисунок 57. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана, 2 - чехол из оксида алюминия, 3 - газопроводящая трубка, 4 - тигель, 5 - термопара, 6 - платиновая нить, 7 - водоохлаждаемая крышка, 8 - потенциометр, 9 - вода, 10 - катетометр, 11 - чехол из молибденового стекла, 12 - пружина из молибденовой проволоки, 13 - подставка, 14 - крышка, 15 - трон и холодильник.

В связи с тем, что принцип работы данной установки описывается во многих литературных источниках, считаем необходимым не приводить в данной диссертации полного её описания, а ограничиться кратким описанием данной установки. Так, данная установка включает в себя:

- печь Таммана, в которой происходит окисление исследуемых образцов;
- термопары, поддерживающие температуру;
- тигель, в который помещается исследуемый образец сплава;
- катетометр, для измерения веса исследуемых образцов.

Также кратко приведём методику процесса окисления образцов. Образец помещался в тигель и вводился в печь, разогрев образца проводился при повышении температуры со скоростью 2-3 К/мин. Нагрев образца осуществлялся в атмосфере воздуха. Заданная температура в печи поддерживалась с точностью 5 °С. При достижении заданной температуры система охлаждалась, образец взвешивался вместе с тиглем, далее проводили определение реакционной поверхности. Оксидную плёнку, которая образовалась на поверхности образца, аккуратно снимали, затем методами РФА и ИК-спектроскопии исследовали структуру и свойства оксидной плёнки. Для каждого эксперимента была вычислена его погрешность на основании константы скорости окисления, согласно выражению:

$$K = g/s \cdot t, \quad (10)$$

в котором: g – вес каждого образца, г;

s – поверхность образца мм;

t - время, мин.

После вычисления относительной ошибки для каждого из образов, их суммировали и получали общую относительную ошибку эксперимента согласно выражению:

$$\Delta K/K = \Delta g/g = (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (11)$$

Все слагаемые выражения (11) были также вычислены по отдельности. Так, $\Delta g/g$ - точность взвешивания вычисляли согласно выражению:

$$\Delta g / g = \Delta G / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{mb} / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{TB} / 100 + \Delta L. \quad (12)$$

Как видно из выражения (12), величина (0.0001_{m_6}) во 2-м и 3-ем слагаемых находится в числителе. Это ошибка при взвешивании каждого образца на весах перед и после проведения эксперимента. Величина (Δg) является точностью весов при взвешивании образца в эксперименте, её определяют с помощью калибровки весов, включая тигель, подвеску и платиновую нить.

Аналитические весы также проходили предварительную проверку на упругость пружины, с помощью калибровки определялся модуль упругости, чтобы число витков пружины (W) составляло 20 витков.

Калибровка осуществлялась следующим образом:

$$\begin{aligned} m+a; \\ m+a+\kappa\Delta h; \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} m+3a; \\ m+3a-\kappa\Delta h; \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned} m+na; \\ m+na-\kappa\Delta h; \end{aligned} \tag{15}$$

где: $\kappa = \text{const}$, равная ($0.020 \cdot 10^{-3}$) кг;

m – общий вес системы, кг;

Δh – растяжение длины пружины, определялось катетометром марки “КМ-8” с ценой деления ($0.10 \cdot 10^{-3}$) м.

Величина ΔG из выражения (12) характеризовала чувствительность весов после калибровки, в нашем случае величина $\Delta G=0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг. Величина ΔL из выражения (12) – ошибка, учитывающая испарение металла при проведении эксперимента. Для каждого металла величина является индивидуальной. Величину ошибки ΔL определяют нагреванием металла до определённой температуры с последующим выдерживанием его в среде инертного газа, предварительно очищенного от влаги и кислорода. Потерю массы металла вычисляют по разности массы до и после взвешивания.

Размеры поверхности реагирования были вычислены с использованием катетометра “КМ-8”, пределы измерений которого составляли от 0.0 до 0.5 м, . точность катетометра составляла $\pm 1.9\%$ или ± 0.000030 м.

Величина $\Delta t/t$ из выражения (11) была очень незначительной, при учёте шероховатостей исследуемых поверхностей была также рассчитана по выражению:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (16)$$

Исходя из того, что величина $\Delta t/t$ была очень мала, то она не учитывалась при расчётах.

Температура окислительного процесса контролировалась платиноплатинородиевой термопарой, точность измерения температуры составляла ± 2 К. Ошибку измерения температуры вычисляли согласно выражению:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (17)$$

Далее с использованием выражения (17) рассчитали относительную ошибку каждого опыта по выражению:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%. \quad (18)$$

ИК-спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия и рентгенофазовый анализ применялись нами с целью исследования в образующихся плёнках их фазового состава. Метод ИК-спектроскопии является точным методом, позволяющим определять индивидуальные вещества и соединения, сущность данного метода заключается на способности каждого индивидуального вещества или соединения поглощать энергию в строго определённом диапазоне инфракрасной спектральной области. В нашем исследовании был использован двулучевой спектрофотометр марки “UR-20”, ИК-спектры соединений, входящих в состав оксидных плёнок, были получены в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} .

Для ИК-спектрометрического исследования оксидных плёнок их предварительно тщательно измельчали и смешивали с KBr (“осч”). При этом масса навески составляла $0.002 \cdot 10^{-3}$ кг. Таблетку для ИК-спектроскопии прессовали под давлением $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м² в вакуумной прессформе, диаметр готовой таблетки составлял $2 \cdot 10^{-2}$ м. Полученную готовую таблетку помещали в спектрофотометр. Спектры стандартных образцов сопоставляли со спектрами оксидной плёнки и, таким образом, определяли её фазовый состав.

Рентгенофазовый анализ. Нами в работе использован метод порошка. С применением медного K_{α} -излучения порошки оксидов изучались на рентгеновском дифрактометре марки “ДРОН-1,5”. В агатовой ступке образцы растирали в порошок. Порошок насыпали тонким равномерным слоем на поверхность каретки дифрактометра. Затем снимались дифрактограммы для каждого образца. На основании сравнения экспериментальных величин межплоскостных расстояний и интенсивностей с имеющимися в литературе справочными данными в продуктах окисления (оксидных плёнках) был определён их фазовый состав.

Для нашего исследования образцы на основе сплава АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu были получены в вакуумной печи марки “СНВ-1.3·1/16ИЗ”. Характеристик процесса: атмосфера гелия, избыточное давление 0.5 Мпа, масса образцов – 0.02 кг (20 г), выборочный контроль образцов (взвешивание перед сплавлением и после сплавления), контроль с использованием химического метода анализа, разница массы не более 2% (отн.).

3.2. Изучение влияния лантана на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”

Оксилительный процесс для образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями 0.1, 0.5 и 2.5 мас% La, изучен нами при различных температурах – 673-773-873 К. Так, введение различных содержаний La оказывает влияние на кинетические и энергетические параметры процесса окисления, соответственно, на формирование оксидных плёнок на поверхности этих образцов, а также на скорость формирования этих плёнок. Установлено, что окисление завершается через 15-20 минут. Привес сплавов к 30-35 минутам становится постоянным. При высоких температурах формирование защищенных оксидных плёнок протекает быстрее, причём с минимальным количеством кислородных вакансий.

В таблице 56 и рисунке 58 нами обобщены результаты, полученные для процессов окисления образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями 0.1, 0.5 и 2.5 мас% La – это истинные скорости процессов и их энергии активации в зависимости от температуры и содержания La в каждом из образцов.

Таблица 56

Изменение кинетических и энергетических параметров окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 с различными содержаниями La

Содержание La в образцах, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($\text{K} \cdot 10^4$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.1	673	1.78	180.5
	773	2.00	
	873	2.27	
0.5	673	1.66	188.8
	773	1.85	
	873	2.14	
2.5	673	1.53	195.9
	773	1.70	
	873	2.03	

Энергию активации для образцов сплавов вычисляли согласно тангенса угла наклона полученных для каждого исследуемого образца прямых линий по выражению ($-\lg K - 1/T$). Как видно из таблицы 56, при увеличении в образцах сплавов содержания La соответственно увеличивается энергия активации окислительных процессов. Так, при введении в исходных сплав La в содержаниях 0.1-0.5-2.5 мас% величины энергии активации соответственно растут и составляют 180.5 – 188.8 – 195.9 кДж/моль. На величины скорости окисления оказывает значительное влияние температура и содержание La. Так, в образце с содержанием La 0.1 мас% при увеличении температуры от 673→773→873 скорости окисления также увеличиваются от $1.78 \cdot 10^{-4} \rightarrow 2.00 \cdot 10^{-4} \rightarrow 2.27 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, аналогичное увеличение данной величины отмечено и для образцов с содержаниями La 0.5 и 2.5 мас%.

Максимальные скорости окисления в образцах отмечаются при температуре 873 К и составили, соответственно, для образца с 0.1% La – $2.27 \cdot 10^{-4}$, для образца с 0.5% La – $2.14 \cdot 10^{-4}$ и для образца с 2.5% La – $2.03 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹.

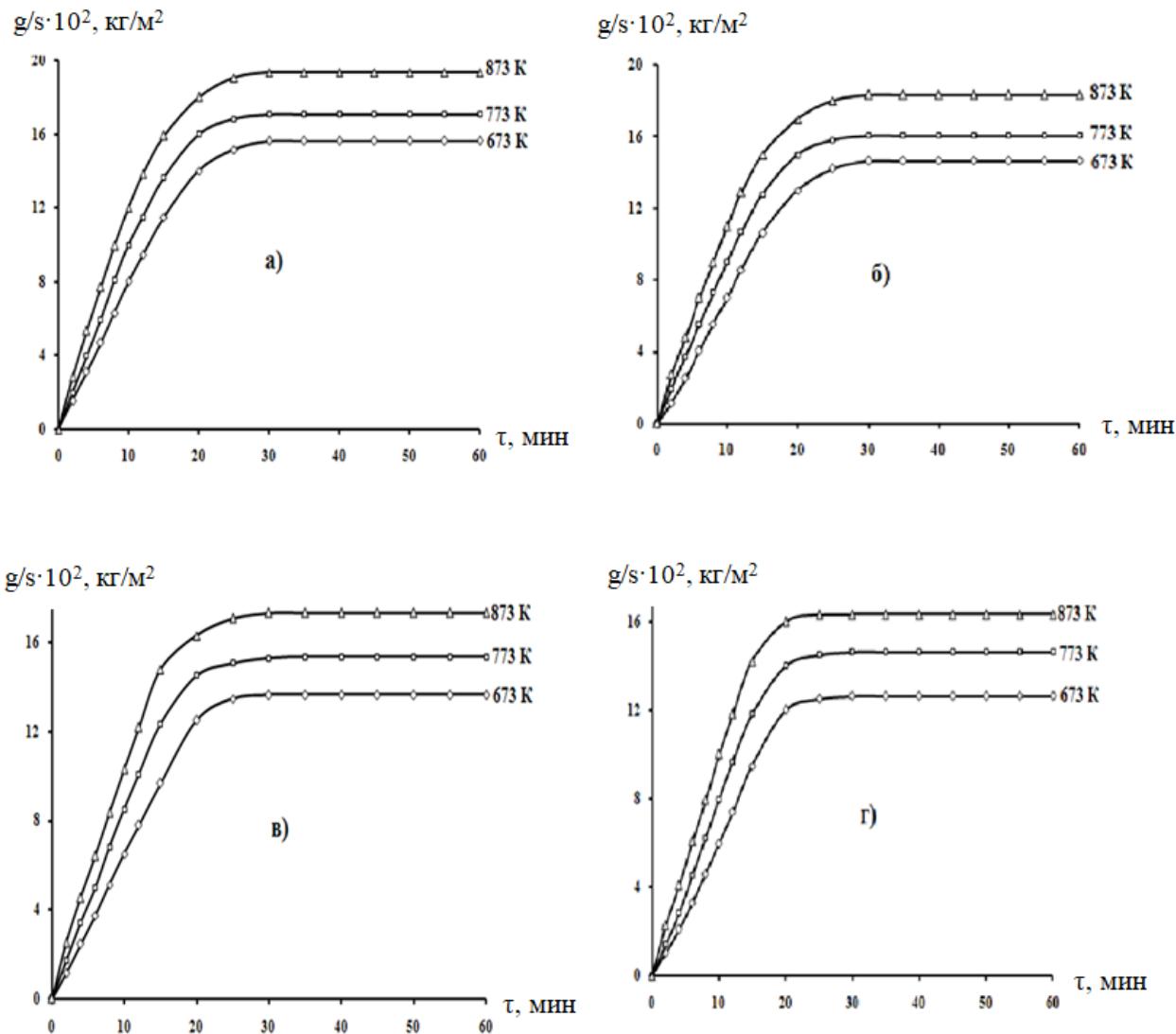


Рисунок 58. Изменение кинетических и энергетических параметров окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 (а) с содержаниями La, мас%: (б) – 0.1; (в) – 0.5; (г) – 2.5.

Также можно заключить, что в ряду содержаний La 0.1→0.5→2.5 мас% в интервале исследованных температур максимальная скорость окисления отмечена для образца сплава АЖ2.18 с содержанием 0.1 мас% La, а минимальная – для образца с содержанием La 2.5 мас%.

Окисление образцов исследуемых сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La протекает с достаточно большими диффузионными затруднениями. Как

видно из рисунка 58, формирование оксидных плёнок на поверхностях образцов в начале процесса (первые 20-25 минут) протекает резко и с большими скоростями, затем окисление образцов стабилизируется и линии, характеризующие окисление, на рисунке 58, показывают линейную закономерность, почти параллельную оси абсцисс до самого окончания процесса окисления. При этом отмечено, что плёнка, образующаяся на поверхности образцов, является не сплошной, однако по мере увеличения температуры и времени окисления оксидная плёнка становится плотной, и процесс окисления замедляется, что связано с затруднениями контакта поверхности образцов с кислородом воздуха.

Также для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La были построены графики (рисунок 59), характеризующие зависимости $-\lg K$ от обратной температуры ($1/T$).

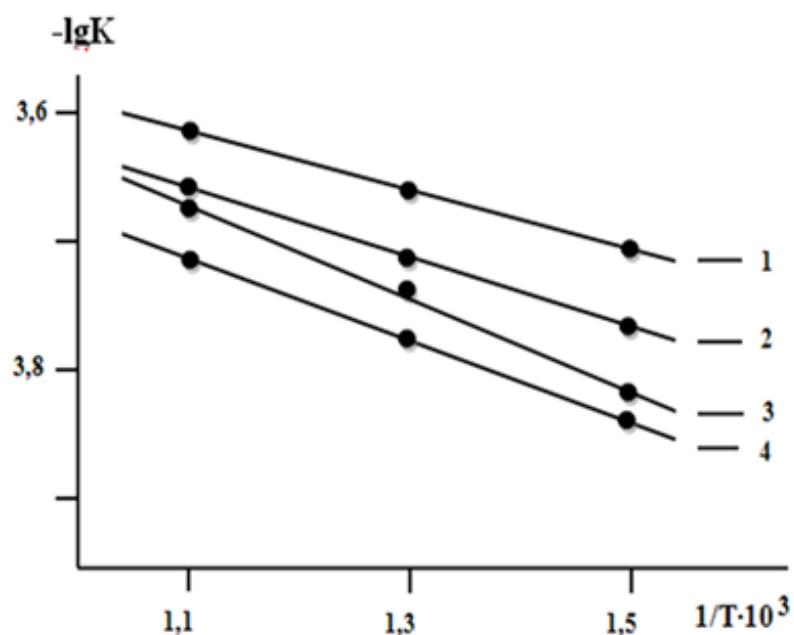


Рисунок 59. Зависимости $-\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для образцов исходного сплава АЖ2.18 (1), с содержаниями La, мас%: 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 2.5.

Линии, характеризующие каждый из образцов с различными содержаниями La (0.1-0.5-2.5 мас%) являются прямолинейными. Как видно из рисунка 59, сверху вниз располагаются линии в следующем порядке: самый верхний – исходный сплав АЖ2.18, ниже, соответственно, образец сплава АЖ2.18 с содержанием La

0.1%, затем с содержанием La 0.5%, ниже всех располагается линия, характеризующая образец сплава АЖ2.18 с содержанием La 2.5%.

Далее для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La строились их изохроны, которые приводятся на рисунке 60. Линии изохрон на рисунке 60 характеризует монотонное увеличение скоростей окисления при увеличении температуры окислительных процессов, также на основании рисунка 60 можно заключить, что в течение 10-20 минут чётко проявляются линии, характеризующие снижение скорости окисления образцов при увеличении в них содержания La, что подтверждается также увеличением величин энергии активации образцов при увеличении в них содержания La. Как видно из рисунка 60, наиболее чётко данная зависимость проявляется при $t=873$ К.

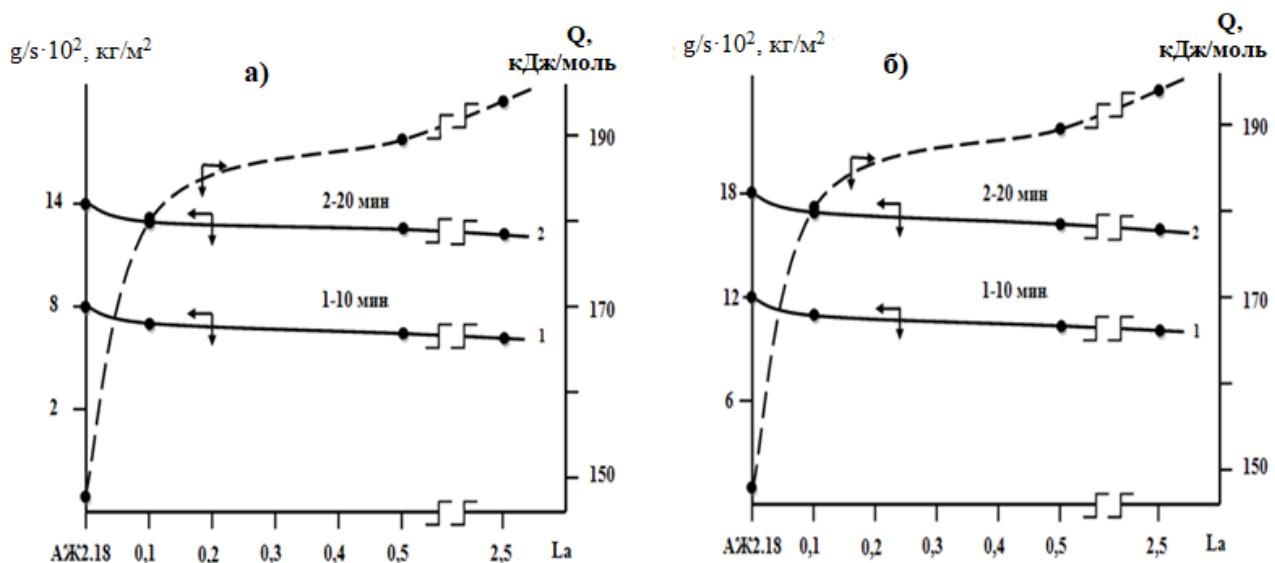


Рисунок 60. Изохроны окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La при 673 (а) и 873К (б).

Таким образом, после проведения комплекса исследований кинетических характеристик окислительных процессов в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La можно заключить, что введение La снижает скорости окисления образцов сплавов АЖ2.18, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов от 180.5 до 195.9 кДж/моль.

3.3. Изучение влияния самария на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”

Исследована кинетика окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями 0.1, 0.5 и 2.5 мас% самария (Sm) при различных температурах – 673-773-873 К, для каждого образца получены значения скорости окисления и вычислены энергии активации окислительных процессов (таблица 57 и рисунок 61).

Таблица 57

Изменение кинетических и энергетических параметров окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm

Содержание Sm в образцах, мас %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($\text{K} \cdot 10^4$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.1	673	1.83	172.3
	773	2.05	
	873	2.32	
0.5	673	1.70	179.9
	773	1.91	
	873	2.22	
2.5	673	1.57	185.4
	773	1.76	
	873	2.08	

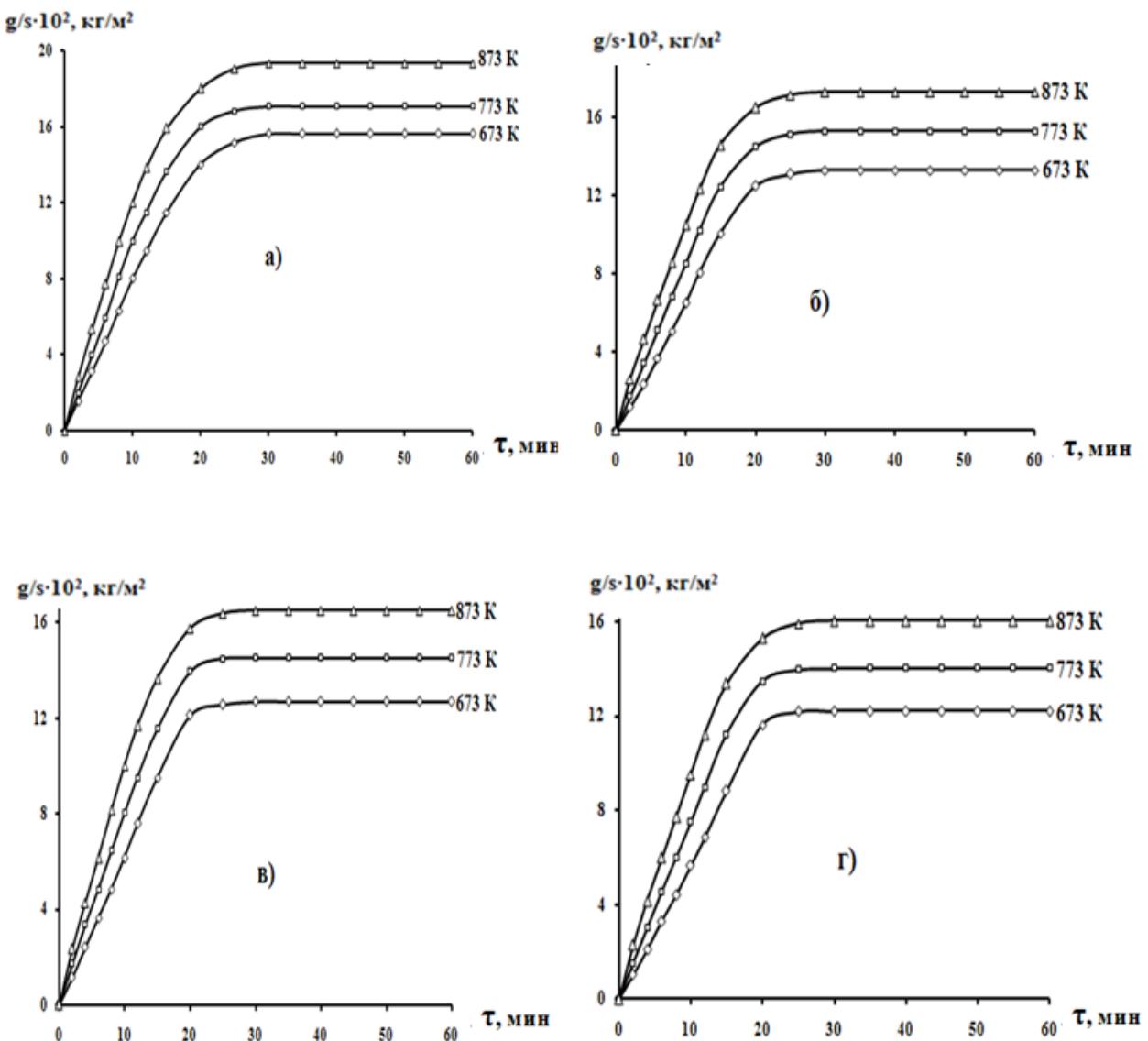


Рисунок 61. Изменение кинетических параметров окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 (а) с содержаниями Sm, мас%:
(б) – 0.1; (в) – 0.5; (г) – 2.5.

На изменение скорости окисления образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm оказывает влияние температура окислительного процесса (которую варьировали в пределах 673-773-873 К) и содержание Sm (которое также варьировали в пределах 01-0.5-2.5 мас%).

Как видно из рисунка 61 и таблицы 57, при введении в образцы сплавов АЖ2.18 0.1 мас% Sm при изменении температур в пределах 673-773-873 К изменяет величины скорости окисления от $1.83 \cdot 10^{-4}$ до $2.32 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рисунок

61б), при введении в образцы сплавов 0.5 мас% Sm изменение скоростей окисления при тех же температурах изменяется от $1.70 \cdot 10^{-4}$ до $2.22 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ (рисунок 61в), при введении в образцы сплавов 2.5 мас% Sm изменение скоростей окисления при тех же температурах изменяется от $1.57 \cdot 10^{-4}$ до $2.08 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ (рисунок 61г), то есть можно заключить, что добавки Sm снижают скорости окисления образцов сплавов АЖ2.18.

Минимальная скорость окисления отмечена для образца сплава АЖ2.18 с содержанием 2.5 мас% Sm – $1.57 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при $t=673$ К, максимальная скорость окисления отмечена для образца сплава АЖ2.18 с содержанием 0.1 мас% Sm – $2.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при $t=873$ К. Таким образом, можно констатировать, что при увеличении температуры окислительного процесса в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm значения скорости окисления увеличиваются, а при увеличении в образцах содержания Sm - снижаются.

Энергию активации для образцов сплавов вычисляли согласно тангенса угла наклона полученных для каждого исследуемого образца прямых линий по выражению ($-lgK_1/T$). Как видно из таблицы 57, при увеличении в образцах сплавов содержания Sm соответственно увеличивается энергия активации окислительных процессов. Так, при введении в исходных сплав Sm в содержаниях 0.1-0.5-2.5 мас% величины энергии активации соответственно растут и составляют 172.3 – 179.9 – 185.4 кДж/моль.

Следующим этапом исследований являлось построение для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm квадратичных кривых окислительных процессов (рисунок 62). Данные кинетические кривые линии были построены в координатах $(g/s)^2-t$, а также на основании теоретического расчёта полином для каждого образца (таблица 58). Как видно из рисунка 62, для всех образцов в начале процесса отмечается резкий рост квадратичных кинетических кривых в течение первых 10-20 минут, а затем окислительный процесс становится медленным и плавным, его характеризует гиперболическая зависимость.

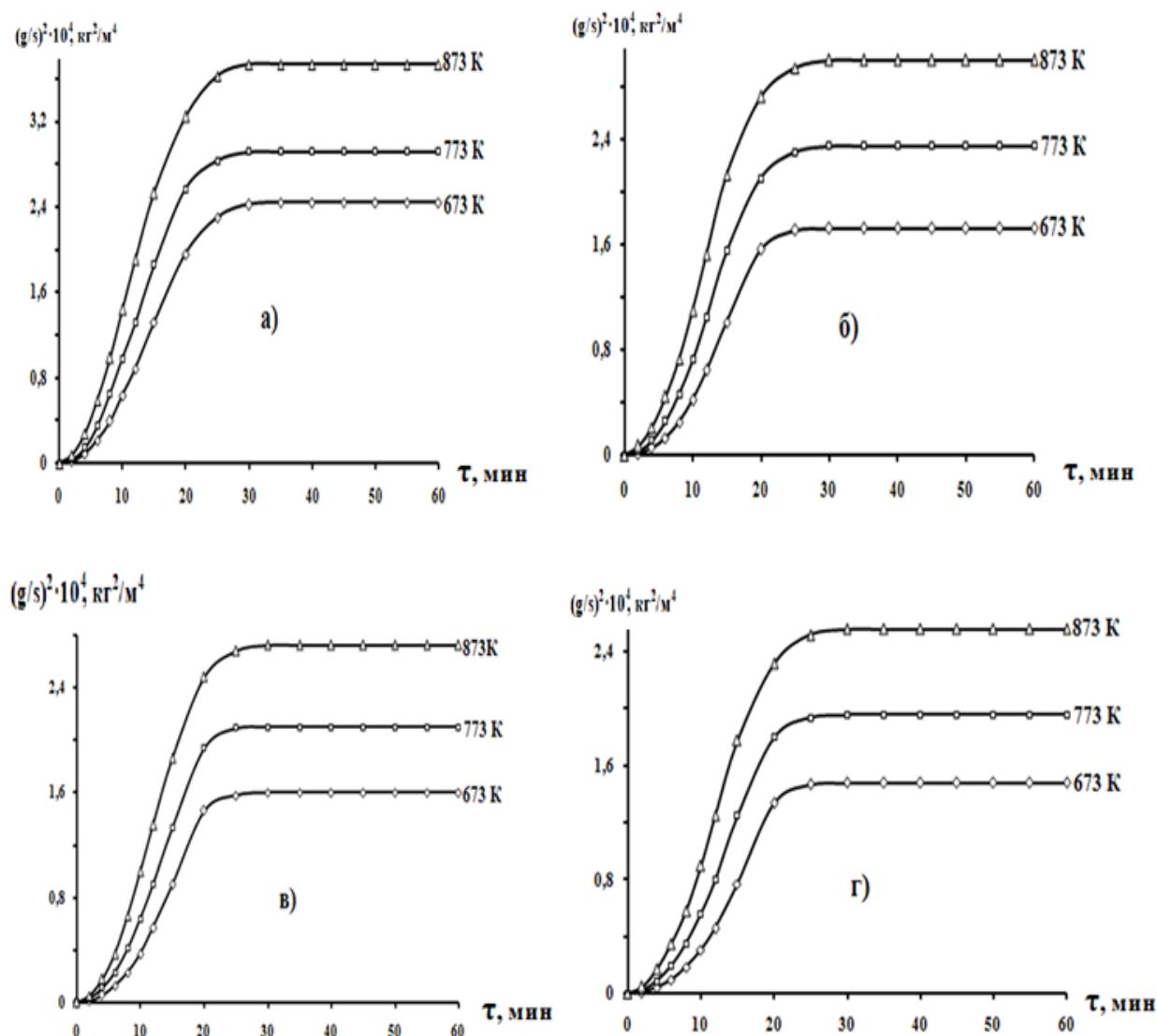


Рисунок 62. Изменение хода квадратичных кинетических кривых окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 (а) с содержаниями Sm, мас%: (б) – 0.1; (в) – 0.5; (г) – 2.5.

Как видно из хода квадратичных кинетических кривых окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 с различными содержаниями Sm, они также подтверждают изменение кинетических параметров в зависимости от температуры окислительных процессов в образцах и от содержания в образцах Sm.

Также для каждого из образцов вычислен его коэффициент регрессии (R), который в среднем для образцов был в пределах 0.985-0.999.

Таблица 58

Результаты математической обработки квадратичных кривых процесса окисления образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm

Содержание Sm в образцах, мас%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления образцов	Коэффициент регрессии (R)
0.0	673	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,002x^3 + 0,027x^2 + 0,699x$	0,997
	773	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 1,014x$	0,998
	873	$y = -05 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,001x^3 - 0,021x^2 + 1,462x$	0,999
0.1	673	$y = -06 \cdot 10^{-9}x^4 + 6E-05x^3 - 0,028x^2 + 0,941x$	0,987
	773	$y = -05 \cdot 10^{-1}x^4 + 6E-05x^3 - 0,033x^2 + 1,135x$	0,992
	873	$y = -06 \cdot 10^{-9}x^4 + 0,001x^3 - 0,043x^2 + 1,414x$	0,994
0.5	673	$y = -05 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,001x^3 - 0,004x^2 + 0,898x$	0,985
	773	$y = -05 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,002x^3 - 0,015x^2 + 1,114x$	0,990
	873	$y = -05 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,001x^3 - 0,022x^2 + 1,347x$	0,994
2.5	673	$y = -05 \cdot 10^{-5}x^4 - 0,002x^3 + 0,021x^2 + 0,743x$	0,992
	773	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 0,955x$	0,996
	873	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,001x^2 + 1,170x$	0,998

Также для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm были построены графики (рисунок 63), характеризующие зависимости $-lgK$ от обратной температуры ($1/T$).

Линии, характеризующие каждый из образцов с различными содержаниями Sm (0.1-0.5-2.5 мас%) являются прямолинейными. Как видно из рисунка 63, сверху вниз располагаются линии в следующем порядке: самый верхний – исходный сплав АЖ2.18, ниже, соответственно, образец сплава АЖ2.18 с содержанием Sm 0.1%, затем с содержанием Sm 0.5%, ниже всех располагается линия, характеризующая образец сплава АЖ2.18 с содержанием Sm 2.5%.

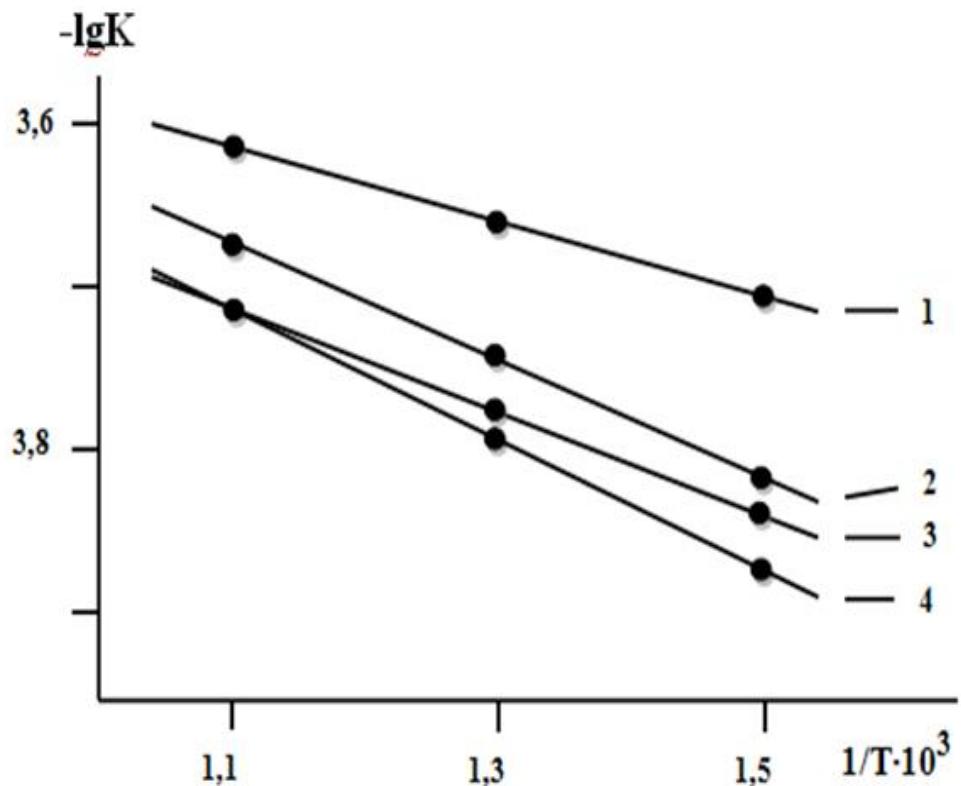


Рисунок 63. Зависимости $-\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для образцов исходного сплава АЖ2.18 (1), с содержаниями Sm, мас%: 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 2.5.

Далее для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm строились их изохроны, которые приводятся на рисунке 64. Линии изохрон на рисунке 64 характеризует монотонное увеличение скоростей окисления при увеличении температуры окислительных процессов, также на основании рисунка 64 можно заключить, что в течение 10-20 минут чётко проявляются линии, характеризующие снижение скорости окисления образцов при увеличении в них содержания Sm, что подтверждается также увеличением величин энергии активации образцов при увеличении в них содержания Sm. Как видно из рисунка 64, наиболее чётко данная зависимость проявляется при $t=823$ К.

Таким образом, после проведения комплекса исследований кинетических характеристик окислительных процессов в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm можно заключить, что введение Sm снижает скорости окис-

ления образцов сплавов АЖ2.18, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов от 172.3 до 185.4 кДж/моль.

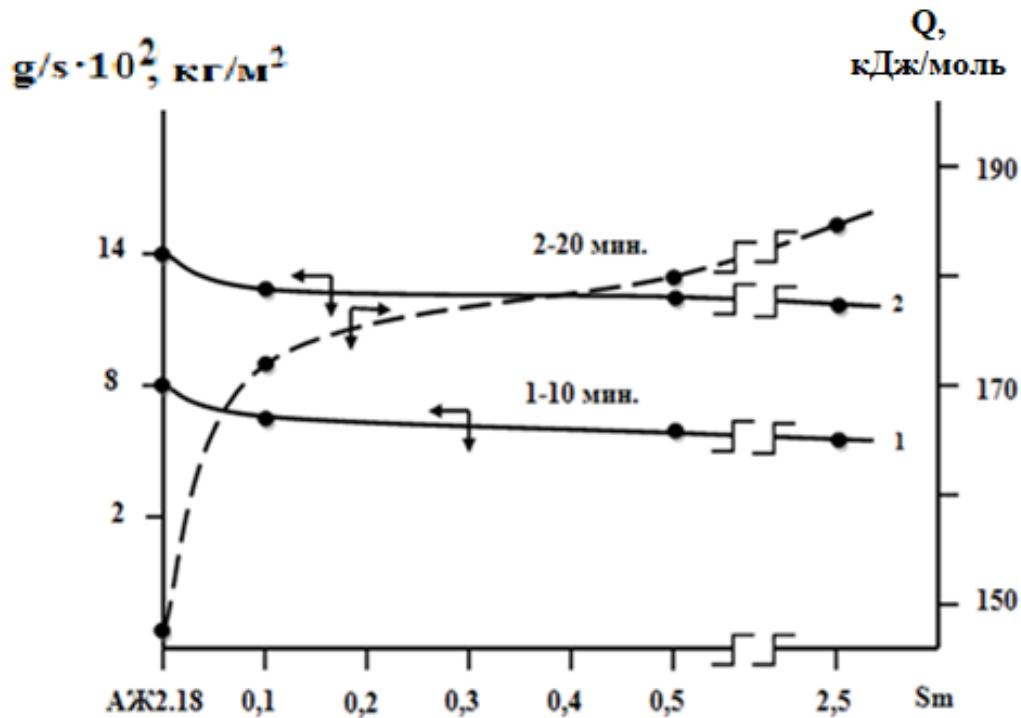


Рисунок 64. Изохроны окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm при $t=673$ К.

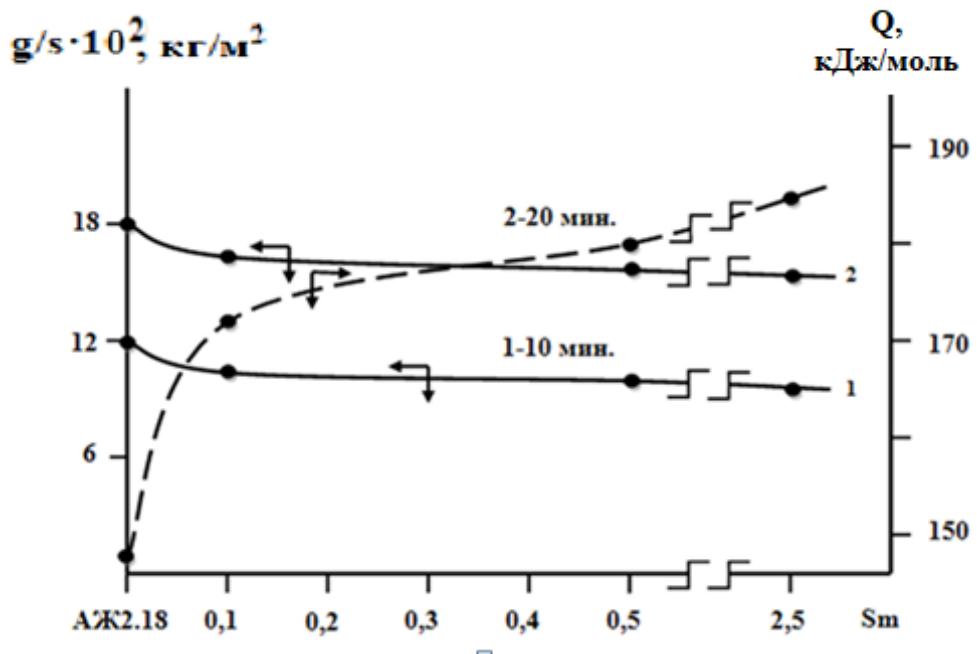


Рисунок 65. Изохроны окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm при $t=873$ К.

3.4. Изучение влияния европия на кинетику окислительного процесса твёрдого сплава “АЖ2.18”

Исследована кинетика окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с содержаниями 0.1, 0.5 и 2.5 мас% европия (Eu) при различных температурах – 673-773-873 К, для каждого образца получены значения скорости окисления и вычислены энергии активации окислительных процессов (таблица 59 и рисунок 66).

Таблица 59

Изменение кинетических и энергетических параметров окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu

Содержание Eu в образцах, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($\text{K} \cdot 10^4$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.1	673	1.91	158.5
	773	2.09	
	873	2.37	
0.5	673	1.77	165.9
	773	2.00	
	873	2.29	
2.5	673	1.63	172.1
	773	1.84	
	873	2.17	

На изменение скорости окисления образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu оказывает влияние температура окислительного процесса (которую варьировали в пределах 673-773-873 К) и содержание Eu (которое также варьировали в пределах 01-0.5-2.5 мас%).

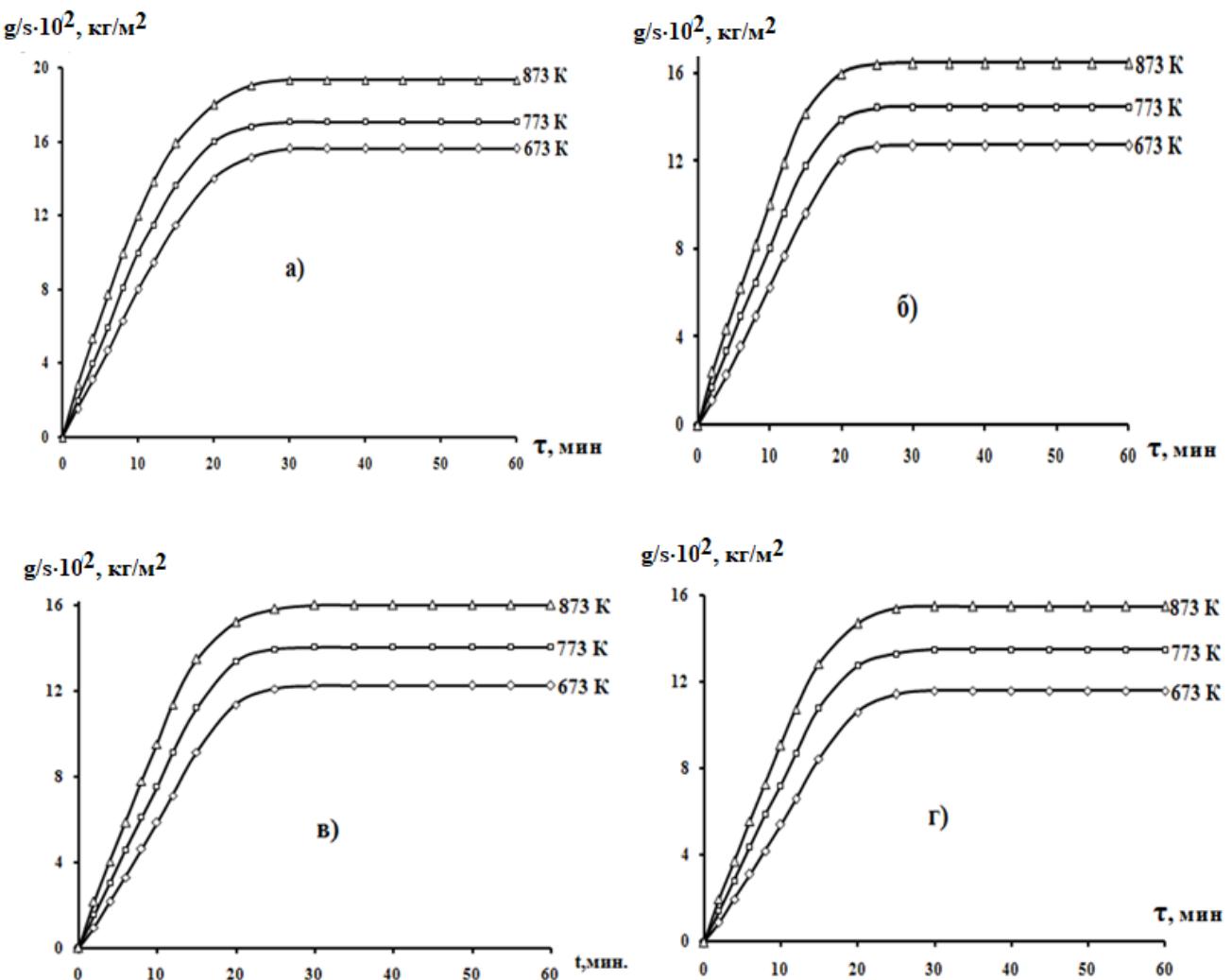


Рисунок 66. Изменение кинетических параметров окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 (а) с содержаниями Eu, мас%:
(б) – 0.1; (в) – 0.5; (г) – 2.5.

Как видно из рисунка 66 и таблицы 59, при введении в образцы сплавов АЖ2.18 0.1 мас% Eu при изменении температур в пределах 673-773-873 К изменяется величины скорости окисления от $1.91 \cdot 10^{-4}$ до $2.37 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рисунок 66б), при введении в образцы сплавов 0.5 мас% Eu изменение скоростей окисления при тех же температурах изменяется от $1.77 \cdot 10^{-4}$ до $2.29 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рисунок 66в), при введении в образцы сплавов 2.5 мас% Eu изменение скоростей окисления при тех же температурах изменяется от $1.63 \cdot 10^{-4}$ до $2.17 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рисунок 66г), то есть можно заключить, что добавки Eu снижают скорости окисления образцов сплавов АЖ2.18. Как видно из рисунка 66, для всех образцов в

начале процесса отмечается резкий рост кинетических кривых в течение первых 10-20 минут, а затем окислительный процесс становится медленным и плавным, его характеризует гиперболическая зависимость.

Минимальная скорость окисления отмечена для образца сплава АЖ2.18 с содержанием 2.5 мас% Eu – $1.63 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при t=673 К, максимальная скорость окисления отмечена для образца сплава АЖ2.18 с содержанием 0.1 мас% Eu – $2.37 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при t=873 К. Увеличение скорости окисления от температуры (таблица 59) свидетельствует о том, что оксидная плёнка на начальных стадиях не обладает достаточными защитными свойствами. Таким образом, можно констатировать, что при увеличении температуры окислительного процесса в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu значения скорости окисления увеличиваются, а при увеличении в образцах содержания Eu - снижаются.

Энергию активации для образцов сплавов вычисляли согласно тангенса угла наклона полученных для каждого исследуемого образца прямых линий по выражению ($-\lg K - 1/T$). Как видно из таблицы 59, при увеличении в образцах сплавов содержания Eu соответственно увеличивается энергия активации окислительных процессов. Так, при введении в исходных сплав Eu в содержаниях 0.1-0.5-2.5 мас% величины энергии активации соответственно растут и составляют 158.5 – 165.9 – 172.1 кДж/моль.

Следующим этапом исследований являлось построение для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu квадратичных кривых окислительных процессов (рисунок 67). Данные кинетические кривые линии были построены в координатах $(g/s)^2 - t$, а также на основании теоретического расчёта полином для каждого образца (таблица 60). Как видно из рисунка 67, для всех образцов в начале процесса отмечается резкий рост квадратичных кинетических кривых в течение первых 10-20 минут, а затем окислительный процесс становится медленным и плавным, его характеризует гиперболическая зависимость.

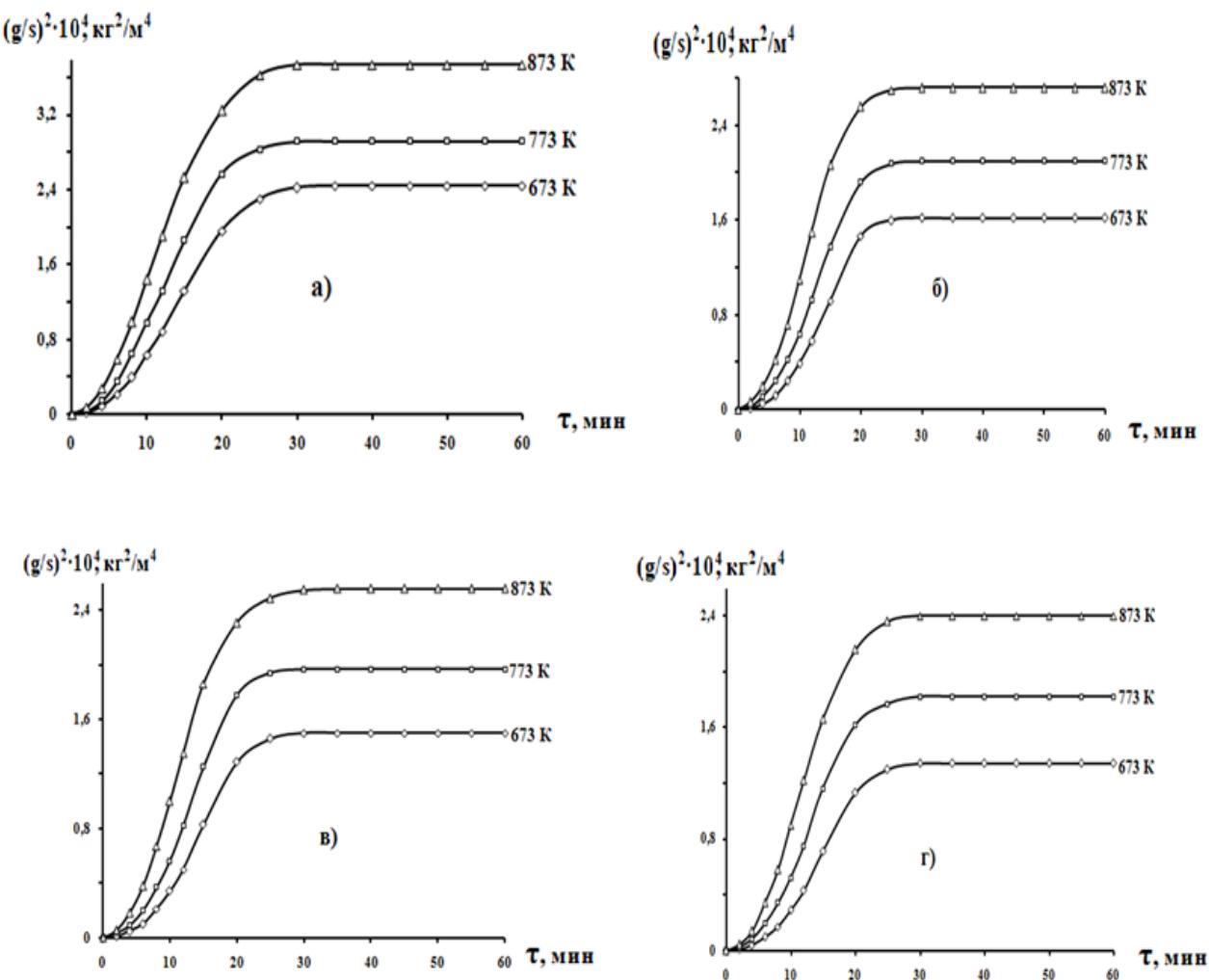


Рисунок 67. Изменение хода квадратичных кинетических кривых окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 (а) с содержаниями Eu, мас%: (б) – 0.1; (в) – 0.5; (г) – 2.5.

Как видно из хода квадратичных кинетических кривых окислительного процесса образцов твёрдого сплава АЖ2.18 с различными содержаниями Eu, они также подтверждают изменение кинетических параметров в зависимости от температуры окислительных процессов в образцах и от содержания в образцах Eu.

Также для каждого из образцов вычислен его коэффициент регрессии (R), который в среднем для образцов был в пределах 0.994-0.999.

Таблица 60

Результаты математической обработки квадратичных кривых процесса окисления образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еу

Содержание Еу в образцах, мас %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления образцов	Коэффициент регрессии (R)
0.0	673 773 873	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,002x^3 + 0,027x^2 + 0,699x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 1,014x$ $y = -05 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,002x^3 - 0,021x^2 + 1,462x$	0,997 0,998 0,999
0.1	673 773 873	$y = -05 \cdot 10^{-5}x^4 - 0,002x^3 + 0,045x^2 + 0,417x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,002x^3 + 0,022x^2 + 0,769x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,003x^2 + 1,113x$	0,996 0,997 0,998
0.5	673 773 873	$y = -05 \cdot 10^{-5}x^4 - 0,002x^3 + 0,043x^2 + 0,379x$ $y = -05 \cdot 10^{-5}x^4 - 0,002x^3 + 0,028x^2 + 0,669x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 1,034x$	0,995 0,996 0,997
2.5	673 773 873	$y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,002x^3 + 0,040x^2 + 0,345x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,002x^3 + 0,026x^2 + 0,649x$ $y = -05 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 0,934x$	0,994 0,995 0,996

Также для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еу были построены графики (рисунок 68), характеризующие зависимости $-lgK$ от обратной температуры ($1/T$).

Линии, характеризующие каждый из образцов с различными содержаниями Eu (0.1-0.5-2.5 мас%) являются прямолинейными. Как видно из рисунка 68, сверху вниз располагаются линии в следующем порядке: самый верхний – исходный сплав АЖ2.18, ниже, соответственно, образец сплава АЖ2.18 с содержанием Eu 0.1%, затем с содержанием Eu 0.5%, ниже всех располагается линия, характеризующая образец сплава АЖ2.18 с содержанием Eu 2.5%.

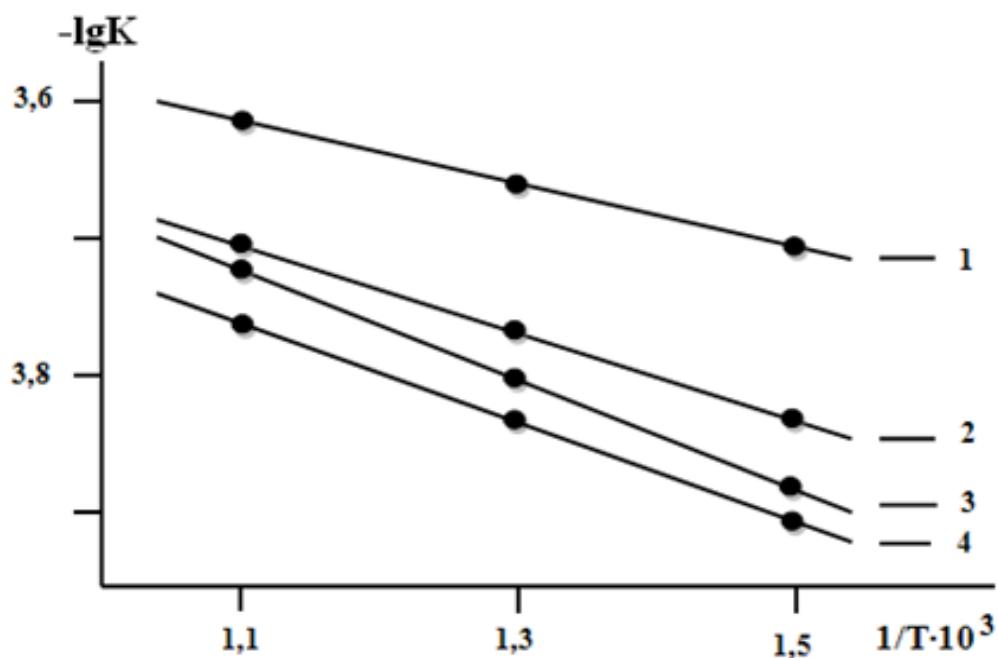


Рисунок 68. Зависимости $-lgK$ от обратной температуры ($1/T$) для образцов исходного сплава АЖ2.18 (1), с содержаниями Eu, мас%: 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 2.5.

Далее для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu строились их изохроны, которые приводятся на рисунках 69 и 70. Линии изохрон на рисунках 69 и 70 характеризует монотонное увеличение скоростей окисления при увеличении температуры окислительных процессов, также на основании рисунков 69 и 70 можно заключить, что в течение 10-20 минут чётко проявляются линии, характеризующие снижение скорости окисления образцов при увеличении в них содержания Eu, что подтверждается также увеличением величин энергии активации образцов при увеличении в них содержания Eu. Как видно из рисунка 69, наиболее чётко данная зависимость проявляется при $t=823$ К.

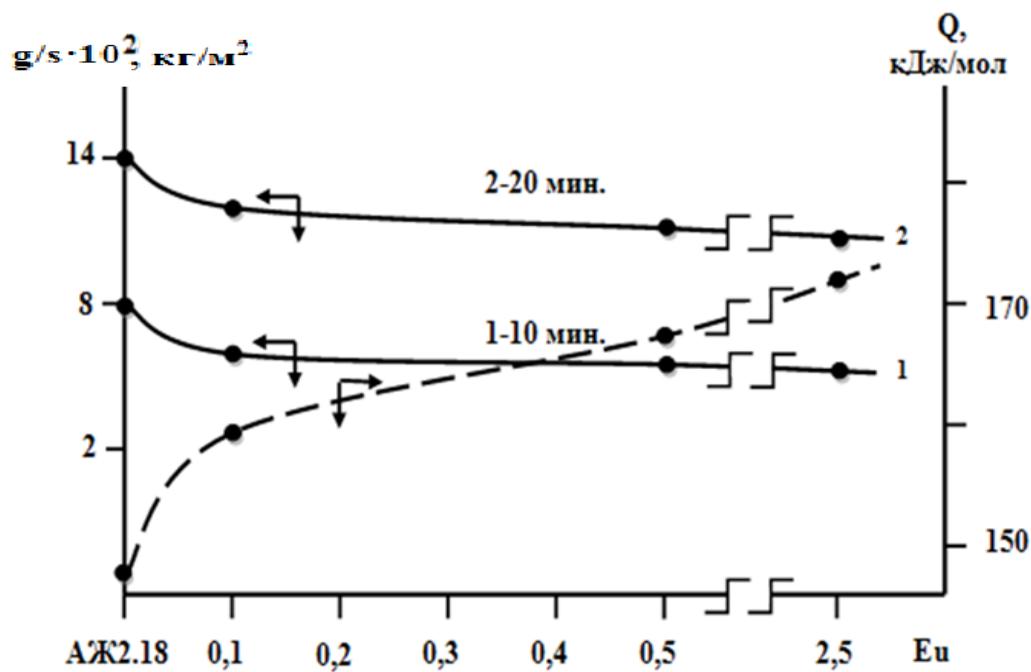


Рисунок 69. Изохроны окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еu при 673 К.

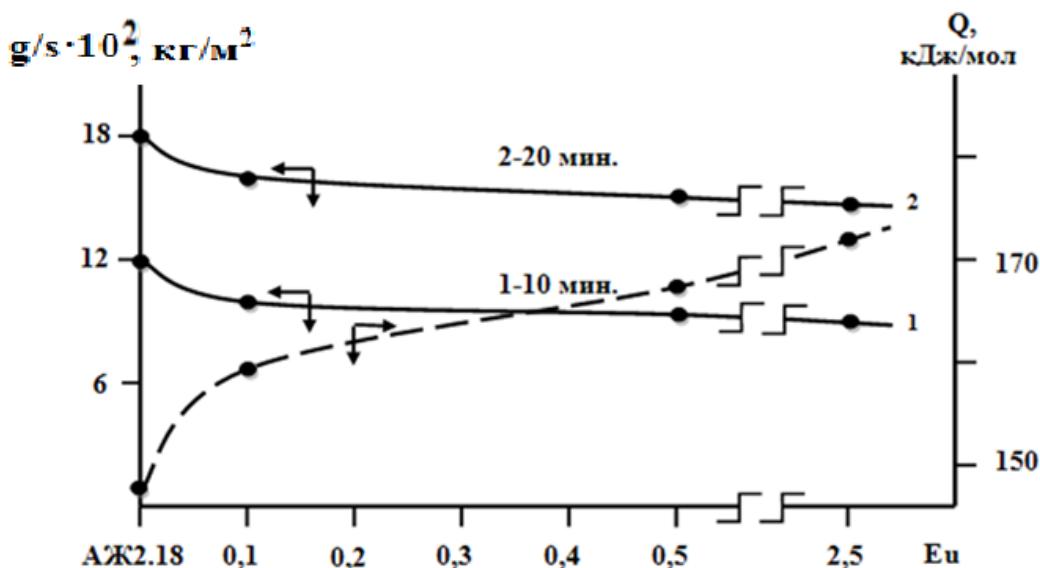


Рисунок 70. Изохроны окислительного процесса образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еu при 873 К.

Таким образом, после проведения комплекса исследований кинетических характеристик окислительных процессов в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Еu можно заключить, что введение Еu снижает скорости окис-

ления образцов сплавов АЖ2.18, увеличивает значения энергии активации окислительных процессов от 158.5 до 172.1 кДж/моль.

3.5. Заключение по третьей главе

Процесс окисления металлов и их сплавов вызывает большой интерес исследователей, так как они играют очень важную роль в различных областях науки и техники. Анализ имеющейся информации показал, что литературных данных подобного рода недостаточно. Чистые металлы редко используются, как конструкционные материалы. Поэтому вопросы окисления сплавов, в частности, методы повышения их сопротивления этому процессу, имеют теоретическое и прикладное значения и являются важными аспектами.

Необходимо отметить, что проблема высокотемпературного окисления сплавов поддаётся теоретическим оценкам и глубокой расшифровке. Для выявления основных условий торможения реакции окисления необходимо детальное изучение физических, химических и кристаллохимических характеристик образующихся при окислении оксидов. Если объёмы образующихся оксидов меньше объёмов сплавов, в этом случае происходит формирование пористых не сплошных оксидных плёнок. При высокой пористости плёнок кислород воздуха имеет свободный доступ к поверхности сплавов. Окислительные процессы протекают на каналах пор сплавов, именно на каналах пор окисление протекает особенно интенсивно. Когда в процессе окисления происходит образование нелетучих твёрдых соединений, из них формируется оксидный слой на внешней поверхности сплавов или металлов. В случае отсутствия у оксидных плёнок пористости диффузионные процессы протекают в этом случае через твёрдую фазу. Различные добавки, входящие в состав оксидов сплава затрудняют диффузию. В результате замедляется окисление сплава.

Нелинейная зависимость $(g/s)^2 - t$ окислительных процессов образцов алюминиевых сплавов “АЖ2.18” с добавками лантана, европия, самария и кинетические кривые окисления, не укладывающиеся на прямые линии, свидетельствуют о том, что окисление сплавов происходит по гиперболическому закону. Аналитиче-

ская обработка квадратичных кинетических кривых окисления сплавов показана (таблица 61) на примере образцов сплавов “АЖ2.18”, с различными содержаниями (0.1-0.5-2.5 мас%) La, Sm и Eu.

Таблица 61

Изменение энергии активации окислительного процесса образцов твёрдых сплавов “АЖ2.18” с различными содержаниями La, Sm и Eu

Содержание РЗМ в образцах, мас %	Концентрации РЗМ в образцах, мас%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
	Энергия активации, кДж/моль			
La	0.0 0.5 1.1	180.5	188.8	195.9
Sm		172.3	179.9	185.4
Eu		158.5	165.9	172.1

Исследованы кинетические параметры окислительного процесса образцов твёрдых сплавов «АЖ2.18» с добавками La, Sm. Показано, что закономерности изменения кинетических характеристик окислительных процессов подчиняются гиперболическим закономерностям. При этом, истинная скорость окисления равняется порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Анализ роста энергии активации показывает, что минимальные величины скорости окисления соответствуют образцам сплавов АЖ2.18 с Ln. Максимальные величины относятся к образцам сплавов с добавками Eu.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЖ2.18 С ДОБАВКАМИ ЛАНТАНА, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ

4.1. Методика и материалы изучения анодных свойств сплава АЖ2.18 с РЗМ

При увеличении в алюминии содержания железа сортность алюминия снижается, такой алюминий практически не находит применения в различных отраслях промышленности и производства, его можно использовать только при раскислении или дегазации сталей. Исходя из этого, перед нами была поставлена цель - на основании низкосортного алюминия с содержаниями железа разработать эффективные сплавы с внедрением их в производство. Сплавы, которые разработаны нами, имеют ряд важных характеристик - кинетических, термодинамических, анодных и других, на основании чего их можно рекомендовать к применению. Объектом исследования является сплав с эвтектическим составом “Al+2.18%Fe”, к которому в количествах от 0.1 до 2.5 мас% добавлялись редкоземельные металлы: лантан, самарий и европий [122-134]. В литературе данные о влиянии добавок La, Sm и Eu на электрохимическое поведение и коррозионно-устойчивость этого сплава отсутствуют.

Для исследования в шахтных лабораторных печах типа “СШОЛ” предварительно получали лигатуру АЖ2.18 с 18% Fe, из которой далее получали образцы сплавов с использованием металлического La марки “ЛаM-1” (ТУ 48-4-218-72), металлического Sm марки “СмM-1” (ТУ 48-4-207-72), а также металлического Eu марки “ЕвM-1” (ТУ 48-2-217-72). Указанные добавки в исходный сплав “Al+2.18%Fe” позволяли получать образцы данных сплавов при более низких температурах. Для исследования анодных характеристик указанных образцов сплавов “Al+2.18%Fe” с различными содержаниями La, Sm и Eu, из них отливались образцы в виде тонких стержней (длина 14.0 см, диаметр 0.8 см). Нерабочую часть стержней изолировали смолой, которую готовили из парафина и канифоли, взятых в соотношении 1:1. Рабочей поверхностью являлся торец образца. Перед погружением образцов в рабочие растворы их торцевую часть (рабочую) предва-

рительно очищали с использованием поочерёдно: наждачной бумаги и органических растворителей для удаления жиров с поверхности, затем полировали и тщательно промывали этанолом. Рабочими растворами являлись электролитические растворы NaCl с различными концентрациями хлор-ионов. При определении анодных характеристик температура растворов поддерживалась постоянной, составляя 20°C, контроль температуры проводился термостатом “MLIII-8”.

Полученные таким образом образцы сплавов “Al+2.18%Fe” с различными содержаниями La, Sm и Eu изучали потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата марки “ПИ-50-1.1” в электролитических растворах NaCl с различными концентрациями хлор-ионов (0.03, 0.3 и 3.0%). Для полученных образцов сплавов исследовались их электрохимические и анодные характеристики, коррозионноустойчивость образцов исследовалась на основании ГОСТ 908-85 “Металлы и сплавы. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости”. В качестве эталонного электрода использовали хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод.

Для проведения исследований был составлен график полной поляризационной кривой для исходного образца сплава “Al+2.18%Fe” при его выдержке в 3.0% электролитической среде NaCl при поляризации данного образца в потенциодинамическом режиме (рисунок 71). При поляризации исходного образца на графике показаны несколько кривых, которые получены следующим образом: I поляризационная кривая - получена при поляризации образца в положительном направлении до резкого изменения тока в положительном направлении в результате питтингообразования. II поляризационная кривая - характеризует поляризацию в обратном направлении, на пересечении линий I и II определяется потенциал репассификации. III поляризационная кривая характеризует нейтрализацию оксидных плёнок на поверхности электрода в результате подщелачивания, здесь отмечается переход до значений потенциала репассификации до (-1.1 В). IV поляризационная кривая характеризует повторную поляризацию образца в положительном направлении. Далее на основании полной картины поляризационных кривых были опре-

делены электрохимические параметры образцов сплавов “Al+2.18%Fe” с различными содержаниями La, Sm и Eu (рисунок 71).

Нами в данном исследовании для образцов сплавов учитывались такие их электрохимические характеристики, как потенциал коррозии ($E_{\text{корр.}}$), ток коррозии ($i_{\text{корр.}}$), потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$), потенциал репассивации ($E_{\text{р.п.}}$).

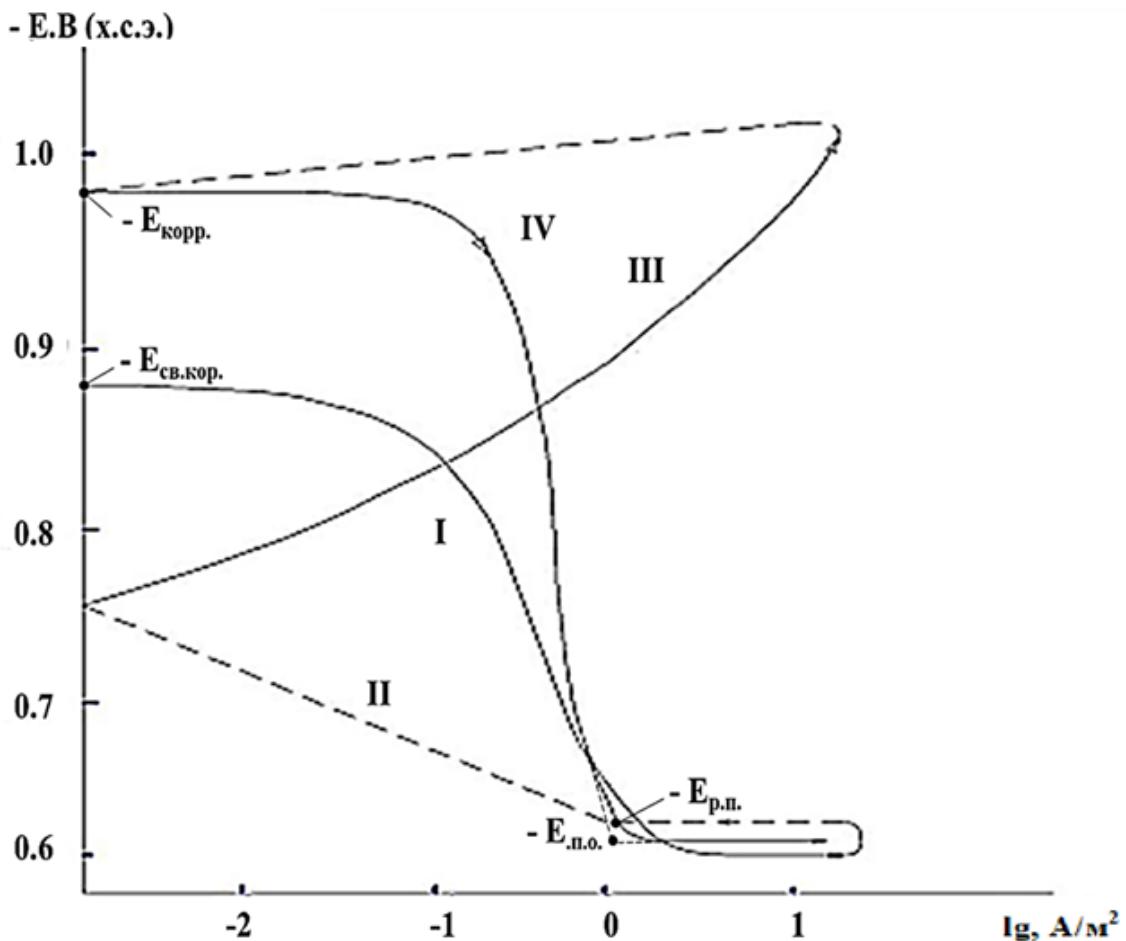


Рисунок 71. Изменение полной поляризационной кривой для исходного сплава “Al+2.18%Fe” в 3.0% электролитической среде (скорость развёртки потенциала 2.0 мВ/с).

Среди электрохимических характеристик сплавов одной из основных является ток коррозии, величины которого для образцов сплавов “Al+2.18%Fe” с различными содержаниями La, Sm и Eu вычисляли на основании катодных кривых этих образцов, учитывая таффеловскую наклонную (B_k), равную 0.12 В. Как известно, для Al и сплавов на его основе в нейтральной среде питтинговая коррозия происходит в результате катодной реакции при участии кислорода и его иониза-

ции. Ток коррозии характеризуется его скоростью, вычисление скорости проводят согласно выражению:

$$K = i_{\text{кор.}} \cdot k,$$

где: $k = 0,335 \text{ г/А}\cdot\text{час}$ для Al. Методика получения поляризационных кривых описана в работе [82].

4.2. Система “Al+2.18%Fe” и влияние лантана на её анодное поведение в нейтральной среде

Исследованы электрохимические характеристики образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями лантана (La) в электролитических средах с различными концентрациями NaCl (0.03%, 0.3%, 3.0%) (таблицы 62 и 63). Как видно из таблиц 62 и 63, а также рисунка 72, при увеличении в образцах сплавов содержания La происходит изменение потенциалов свободной коррозии в более отрицательные значения. Причём для величин потенциалов свободной коррозии также отмечена зависимость от времени выдержки образцов и концентрации хлор-ионов в электролитических растворах. Показано, что при увеличении времени выдержки образцов от 0 до 60 минут величины потенциалов свободной коррозии сдвигаются в более положительные значения. Также чем выше в электролитическом растворе концентрация хлор-ионов, тем в более отрицательную область значений сдвигаются величины потенциалов свободной коррозии для образцов. Так, при выдержке в течение 15 минут при содержании в образце La от 0.1-0.5-2.5 мас% значения ($-E_{\text{св.кор.}}$) составили (-0.794 В) – (-0.806 В) – (0.818 В), соответственно, при выдержке в течение 60 минут значения ($-E_{\text{св.кор.}}$) перешли в более положительную область и составили, соответственно: (-0.727 В) – (-0.739 В) – (-0.750 В), что также показывает переход значений потенциалов свободной коррозии исследуемых образцов в зависимости от содержания La в более отрицательную область величин.

Зависимость величин ($-E_{\text{св.кор.}}$) от концентрации хлор-ионов для образцов сплавов “Al+2.18%Fe” с содержаниями La выглядит следующим образом: при содержании La в образцах 2.5 мас% в 0.03% электролитической среде NaCl величи-

на ($-E_{\text{св.кор.}}$) составила (-0.703 В), в 0.3% среде – (-0.741 В), в 3.0% среде - (-0.739 В), то есть при увеличении концентрации хлор-ионов величины потенциалов свободной коррозии сдвигаются в более отрицательные значения.

Таблица 62

Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) в 3.0% электролитической среде NaCl

Время выдержки, мин	Содержание La, мас%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
0	0.782	0.803	0.814	0.824
0.15	0.773	0.794	0.806	0.818
0.2	0.765	0.786	0.801	0.813
0.3	0.757	0.779	0.791	0.808
0.4	0.749	0.771	0.784	0.803
0.5	0.742	0.764	0.776	0.796
0.6	0.736	0.758	0.769	0.789
2	0.730	0.753	0.763	0.783
3	0.724	0.748	0.758	0.777
4	0.719	0.744	0.754	0.771
5	0.714	0.740	0.750	0.766
10	0.710	0.736	0.747	0.762
20	0.707	0.733	0.744	0.758
30	0.704	0.732	0.742	0.755
40	0.702	0.729	0.740	0.752
50	0.701	0.728	0.739	0.750
60	0.701	0.727	0.739	0.750

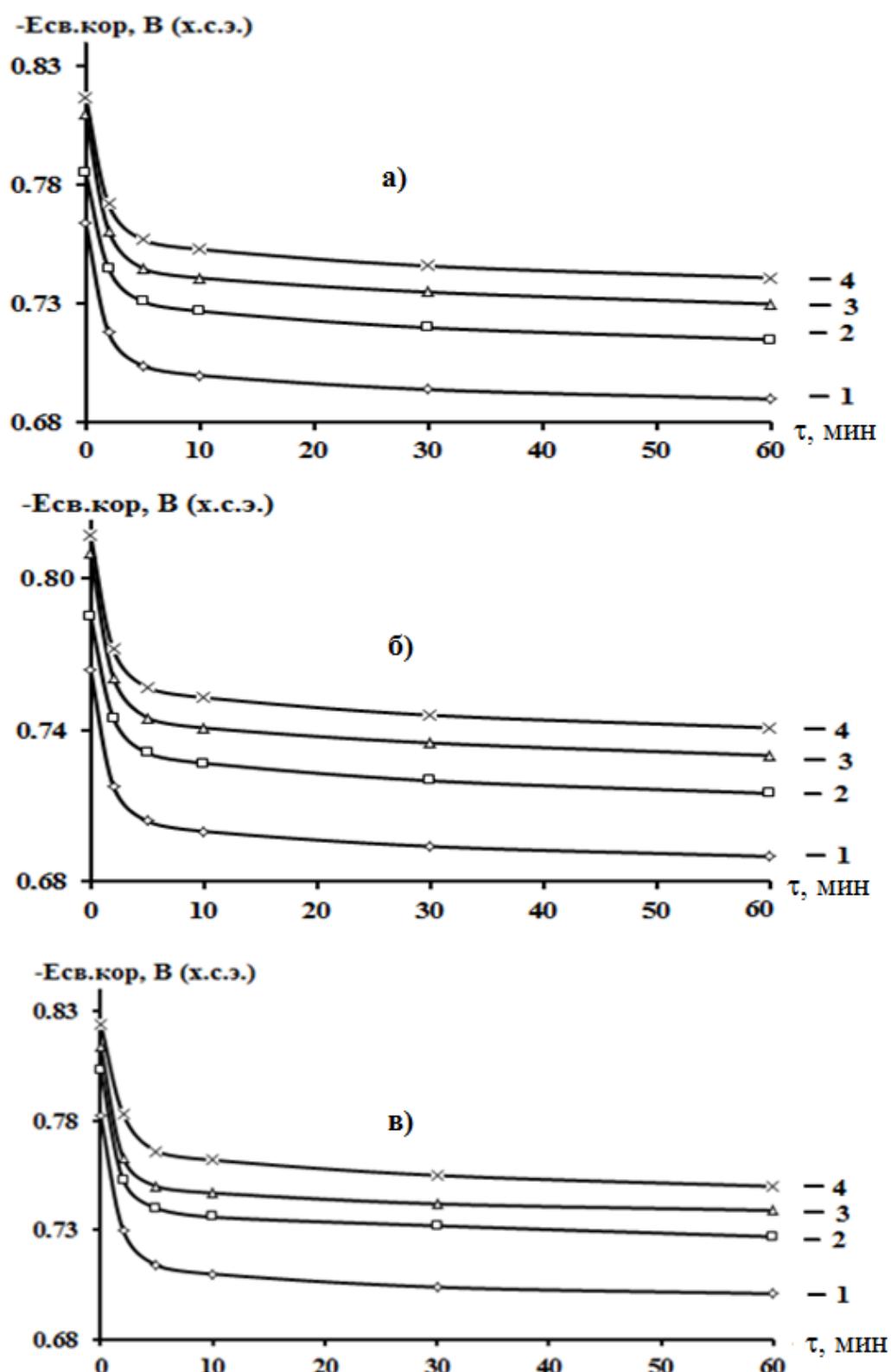


Рисунок 72. Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В): с содержаниями La: 1 – 0.0%, 2 – 0.1%, 3 – 0.5%, 4 – 2.5%, в электролитической среде NaCl: а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

Таблица 63

Влияние концентрации хлор-ионов на изменение электрохимических и коррозионных характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La

Концентрация NaCl	Содержание La, мас%	Величины электрохимических потенциалов, В				Скорость корро- зии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ²	K·10 ³
						A/m ²	г/m ² ·ч
0.03%	0.0	0.660	0.931	0.540	0.642	0.020	6.07
	0.1	0.679	0.985	0.560	0.659	0.023	7.70
	0.5	0.690	0.996	0.575	0.673	0.026	8.71
	2.5	0.703	1.008	0.588	0.680	0.029	9.71
0.3%	0.0	0.690	0.940	0.573	0.679	0.026	8.71
	0.1	0.715	1.000	0.590	0.688	0.028	9.38
	0.5	0.730	1.013	0.605	0.697	0.030	10.05
	2.5	0.741	1.027	0.619	0.710	0.032	10.72
3.0%	0.0	0.701	0.997	0.596	0.680	0.040	13.40
	0.1	0.727	1.017	0.625	0.702	0.042	14.07
	0.5	0.739	1.030	0.642	0.715	0.044	14.74
	2.5	0.750	1.042	0.654	0.726	0.046	15.41

Как видно из таблицы 63, изменение в образцах сплавов АЖ2.18 содержания La, а также изменение концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl оказывает влияние не только на изменение потенциалов свободной коррозии этих образцов, но также и на изменение других электрохимических потенциалов – питтингообразования, репассификации и на величины тока коррозии. Как

видно из таблицы 63, в 0.03% электролитической среде величины всех исследуемых электрохимических потенциалов ($-E_{\text{св.кор.}}$), ($-E_{\text{кор.}}$), ($-E_{\text{п.о.}}$) и ($-E_{\text{рп.}}$) при увеличении содержания La в образцах сдвигаются в области более отрицательных значений. Так, для ($-E_{\text{св.кор.}}$) при увеличении содержания La от 0.1 до 2.5% данная величина изменяется от (-0.679 В) до (-0.703 В), для потенциала питтингообразования, соответственно, изменение происходит от (-0.560 В) до (-0.588 В), для потенциала репассивации, соответственно, от (-0.659 В) до (-0.680 В).

При этом величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 содержания La, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания La и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

Исследованы также анодные ветви потенциодинамических кривых образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La (рисунок 73) с целью выявления зависимостей изменения скоростей коррозии от содержания La (в пределах 0.0-0.1-0.5-2.5%) и изменения концентрации хлор-ионов в электролитической среде (0.03-0.3-3.0%). На основании рисунка 73 можно констатировать, что для исходного сплава АЖ2.18 характерны самые максимальные скорости коррозии, а самые минимальные отмечены для образца сплава с содержанием La 2.5%. Это видно по расположению анодных ветвей потенциодинамических кривых, где выше всех располагается кривая, характеризующая образец сплава АЖ2.18c 2.5% La, а ниже всех расположены кривые, характеризующие образец исходного сплава АЖ2.18. Таким образом, можно констатировать, что при увеличении в образцах сплавов содержания La значения скоростей коррозии снижаются и самые минимальные значения скорости коррозии характерны образцу сплава АЖ2.18 с содержанием 2.5% La.

Положительное влияние La на анодные свойства сплава невозможно объяснить с точки зрения только увеличения анодной поверхности или созданием плотной защитной плёнки из продуктов коррозии на электродных поверхностях. Также добавки La в сплав АЖ2.18 влияют на изменение эвтектической структуры данного сплава, где происходит образование соединения $\alpha\text{-Al+FeAl}_3$, то есть од-

ной из основных фаз сплавов на основе алюминия и железа. При введении в исходный сплав различных содержаний La происходит диспергирование эвтектической структуры $\alpha\text{-Al}+\text{FeAl}_3$. При этом в эвтектике величина кристаллов фазы “ FeAl_3 ” изменяется.

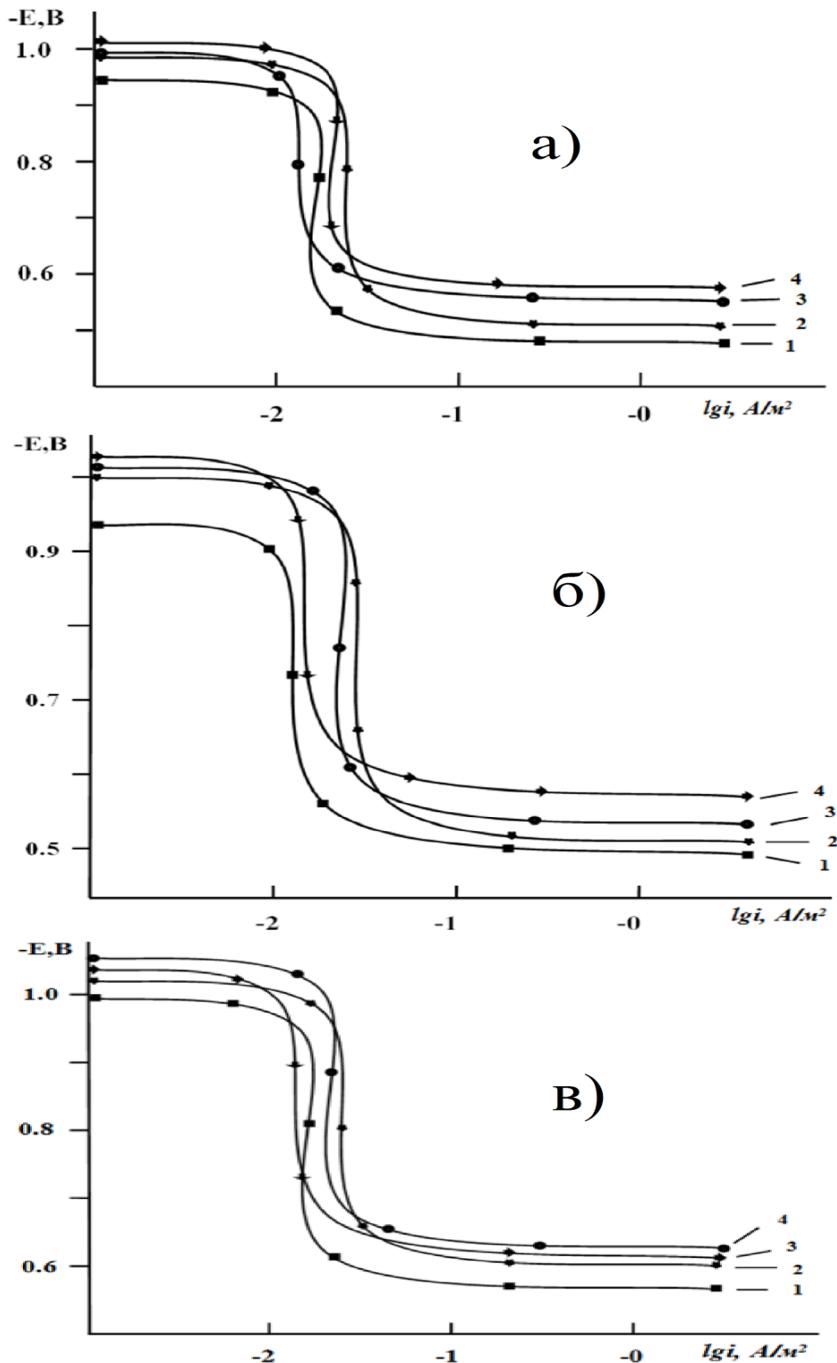


Рисунок 73. Влияние La на ход потенциодинамических анодных поляризационных кривых в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями La: 1 – 0.0%, 2 - 0.1%, 3 - 0.5%, 4 - 2.5%, в электролитической среде NaCl: а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

В качестве модификаторов сплавов используют в основном металлы с низкими межатомными связями и низкими прочностями, соответственно, с низкими температурами плавления и низкими значениями твёрдости. Также в металлах и сплавах диффузионные процессы протекают значительно быстрее на границах зёрен, чем в самих зёрнах. Причём границы зёрен в основном характерны для поликристаллов, они инициируют в этих поликристаллах процессы внутреннего трения и скольжения. Отмечается, что продукты, образующиеся в коррозионных процессах, диспергируют структуру поверхности поликристаллов, образуя между поверхностью и защитной плёнкой незначительный межкристаллический слой, усиливая пассивность этого сплава. В основном данное свойство проявляют химические элементы с s- и p-орбиталью. К их числу относится и La.

Также необходимо указать на существование зависимости между изменением в сплавах их зернистости и изменением коррозионноустойчивости. В частности, на кривых линиях, характеризующих систему “состав-свойства”, происходит перелом кривых линий на границе растворимости и характеризует в сплавах или металлах точку растворимости второго компонента.

Таким образом, в данном разделе проведено изучение электрохимических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La (от 0.1 до 2.5% La). Показано, что изменение плотности тока коррозии от содержания La в образцах является монотонным, так как отсутствует точка перегиба, которая характеризует переход La через границу твёрдого раствора. Растворение La до 0.5% в исходном сплаве АЖ2.18 происходит легко и без затруднений. Введение в исходный сплав АЖ2.18 La модифицирует кристаллическую эвтектическую структуру исходного сплава, образуя фазу $\alpha\text{-Al+FeAl}_3$. Однако при этом вновь образованная фаза в составе исходного сплава не оказывает влияние на остальные фазы. Показано, что согласно диаграмме состояния тройной системы “Al-Fe-La”, в которой не подтверждается кристаллизация тройных фаз, в исходном сплаве усиливается анодная устойчивость.

Также показано, что в образцах сплавов АЖ2.18 при увеличении содержаний La снижаются значения всех электрохимических потенциалов: свободной коррозии, питтингообразования, репассивации. Величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями La, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания La и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

4.3. Влияние самария на анодное поведение сплава “АЖ2.18” в электролитической среде

Двойной сплав “АЖ2.18” имеет эвтектический состав и входящую в него фазу $\alpha\text{-Al}+\text{FeAl}_3$. Добавки самария (Sm) сильно диспергируют структуру эвтектики ($\alpha\text{-Al}+\text{FeAl}_3$). При этом в эвтектике изменяется величина кристаллов фазы “ FeAl_3 ”.

В данном разделе изучено изменение электрохимических характеристик для образцов сплавов “АЖ2.18” с различными содержаниями Sm (от 0.1 до 2.5% Sm) в электролитических средах NaCl с различными концентрациями хлор-ионов (от 0.03 до 3.0%) (таблицы 64 и 65, рисунок 74).

Как видно из таблиц 64 и 65, а также рисунка 74, при увеличении в образцах сплавов содержания Sm происходит изменение потенциалов свободной коррозии в более отрицательные значения. Причём для величин потенциалов свободной коррозии также отмечена зависимость от времени выдержки образцов и концентрации хлор-ионов в электролитических растворах. Показано, что при увеличении времени выдержки образцов от 0 до 60 минут величины потенциалов свободной коррозии сдвигаются в более положительные значения. Также чем выше в электролитическом растворе концентрация хлор-ионов, тем в более отрицательную область значений сдвигаются величины потенциалов свободной коррозии для образцов. Так, при выдержке в течение 15 минут при содержании в образце Sm от 0.1-0.5-2.5 мас% значения ($-E_{\text{св.кор.}}$) составили (-0.769 В) – (-0.786 В) – (0.794 В), соответственно, при выдержке в течение 60 минут значения ($-E_{\text{св.кор.}}$) перешли в

более положительную область и составили, соответственно: (-0.700 В) – (-0.710 В) – (-0.720 В), что также показывает переход значений потенциалов свободной коррозии исследуемых образцов в зависимости от содержания Sm в более отрицательную область величин.

Таблица 64

Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}, \text{В}$) в 3.0% электролитической среде NaCl

Время выдержки, мин	Содержание Sm, мас%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
0	0.782	0.774	0.793	0.801
0.15	0.773	0.769	0.786	0.794
0.2	0.765	0.764	0.779	0.787
0.3	0.757	0.758	0.772	0.780
0.4	0.749	0.752	0.766	0.773
0.5	0.742	0.746	0.760	0.766
0.6	0.736	0.740	0.754	0.759
2	0.730	0.730	0.748	0.753
3	0.724	0.725	0.742	0.747
4	0.719	0.720	0.736	0.741
5	0.714	0.716	0.730	0.736
10	0.710	0.712	0.725	0.732
20	0.707	0.709	0.721	0.728
30	0.704	0.706	0.718	0.725
40	0.702	0.704	0.715	0.722
50	0.701	0.702	0.712	0.720
60	0.701	0.700	0.710	0.720

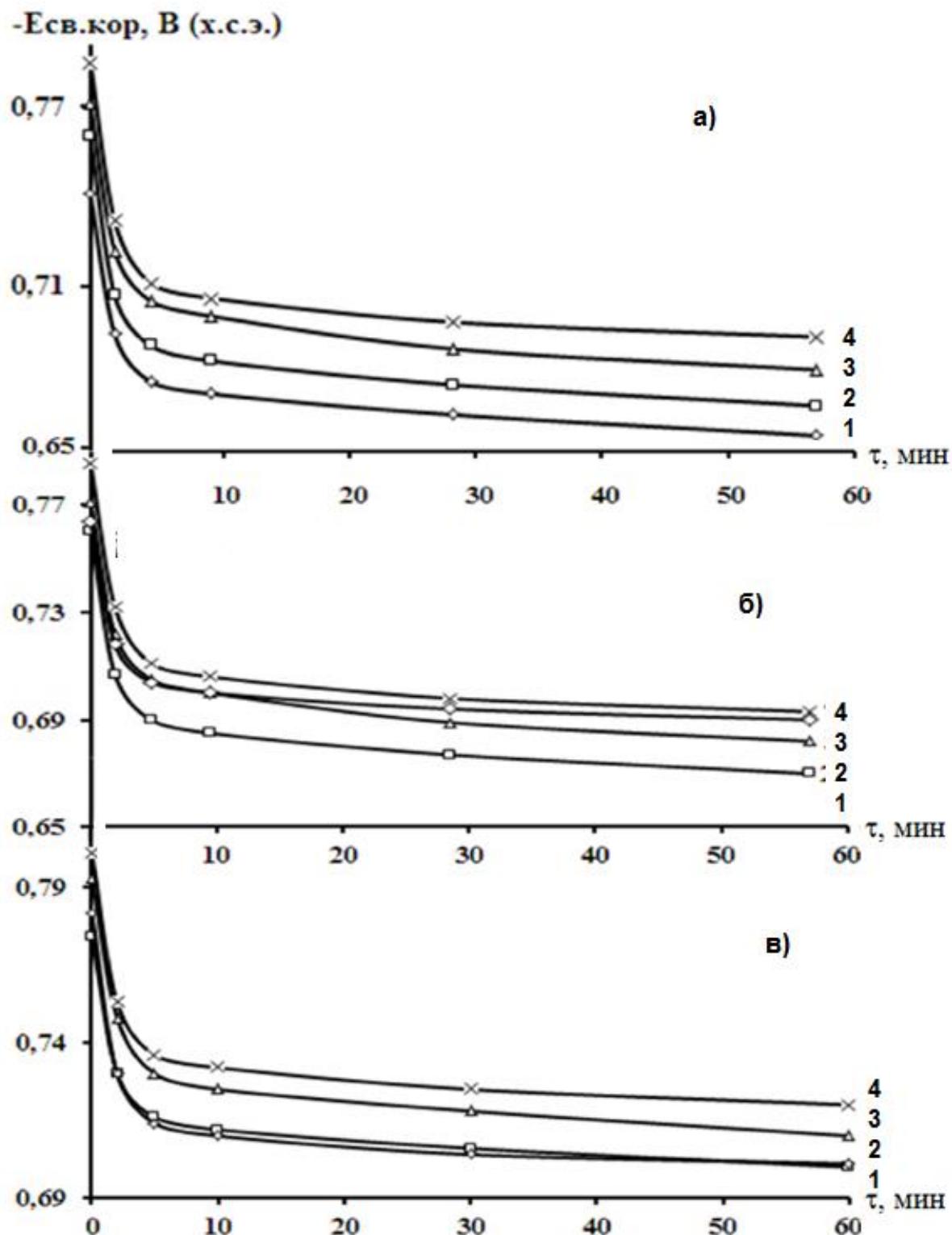


Рисунок 74. Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}, \text{B}}$): с содержаниями Sm: 1 – 0.0%, 2 – 0.1%, 3 – 0.5%, 4 – 2.5%, в электролитической среде NaCl: а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

Таблица 65

Влияние концентрации хлор-ионов на изменение электрохимических и коррозионных характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm

Концен- трация NaCl	Содержание Sm, мас%	Величины электрохимических потенциалов, В				Скорость корро- зии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{п.п.}	i _{кор} ·10 ²	K·10 ³
						A/m ²	г/m ² ·ч
0.03%	0.0	0.660	0.931	0.540	0.642	0.020	6.07
	0.1	0.645	0.960	0.505	0.640	0.022	7.37
	0.5	0.656	0.972	0.514	0.653	0.024	8.04
	2.5	0.666	0.983	0.525	0.667	0.026	8.71
0.3%	0.0	0.690	0.940	0.573	0.679	0.026	8.71
	0.1	0.670	0.990	0.580	0.677	0.027	9.45
	0.5	0.682	1.001	0.591	0.687	0.029	9.71
	2.5	0.693	1.012	0.600	0.698	0.031	10.38
3.0%	0.0	0.701	0.997	0.596	0.680	0.040	13.40
	0.1	0.700	1.002	0.605	0.690	0.041	13.73
	0.5	0.710	1.014	0.617	0.700	0.043	14.40
	2.5	0.720	1.026	0.630	0.711	0.045	15.07

Зависимость величин (-E_{св.кор.}) от концентрации хлор-ионов для образцов сплавов “Al+2.18%Fe” с содержаниями Sm выглядит следующим образом: при содержании Sm в образцах 2.5 мас% в 0.03% электролитической среде NaCl величина (-E_{св.кор.}) составила (-0.666 В), в 0.3% среде – (-0.693 В), в 3.0% среде - (-0.720 В), то есть при увеличении концентрации хлор-ионов величины потенциалов свободной коррозии сдвигаются в более отрицательные значения.

Как видно из таблицы 65, изменение в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Sm, а также изменение концентрации хлор-ионов в электролитических рас-

творах NaCl оказывает влияние не только на изменение потенциалов свободной коррозии этих образцов, но также и на изменение других электрохимических потенциалов – питтингообразования, репассивации и на величины тока коррозии. Как видно из таблицы 65, в 0.03% электролитической среде величины всех исследуемых электрохимических потенциалов ($-E_{\text{св.кор.}}$), ($-E_{\text{кор.}}$), ($-E_{\text{п.о.}}$) и ($-E_{\text{рп.}}$) при увеличении содержания Sm в образцах сдвигаются в области более отрицательных значений. Так, для ($-E_{\text{св.кор.}}$) при увеличении содержания Sm от 0.1 до 2.5% данная величина изменяется от (-0.645 В) до (-0.666 В), для потенциала питтингообразования, соответственно, изменение происходит от (-0.505 В) до (-0.525 В), для потенциала репассивации, соответственно, от (-0.640 В) до (-0.667 В).

При этом величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Sm, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания Sm и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

Исследованы также анодные ветви потенциодинамических кривых образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm (рисунок 75) с целью выявления зависимостей изменения скоростей коррозии от содержания Sm (в пределах 0.0-0.1-0.5-2.5%) и изменения концентрации хлор-ионов в электролитической среде (0.03-0.3-3.0%). На основании рисунка 75 можно констатировать, что для исходного сплава АЖ2.18 характерны самые максимальные скорости коррозии, а самые минимальные отмечены для образца сплава с содержанием Sm 2.5%. Это видно по расположению анодных ветвей потенциодинамических кривых, где выше всех располагается кривая, характеризующая образец сплава АЖ2.18c 2.5% Sm, а ниже всех расположены кривые, характеризующие образец исходного сплава АЖ2.18. Таким образом, можно констатировать, что при увеличении в образцах сплавов содержания Sm значения скоростей коррозии снижаются и самые минимальные значения скорости коррозии характерны образцу сплава АЖ2.18 с содержанием 2.5% Sm.

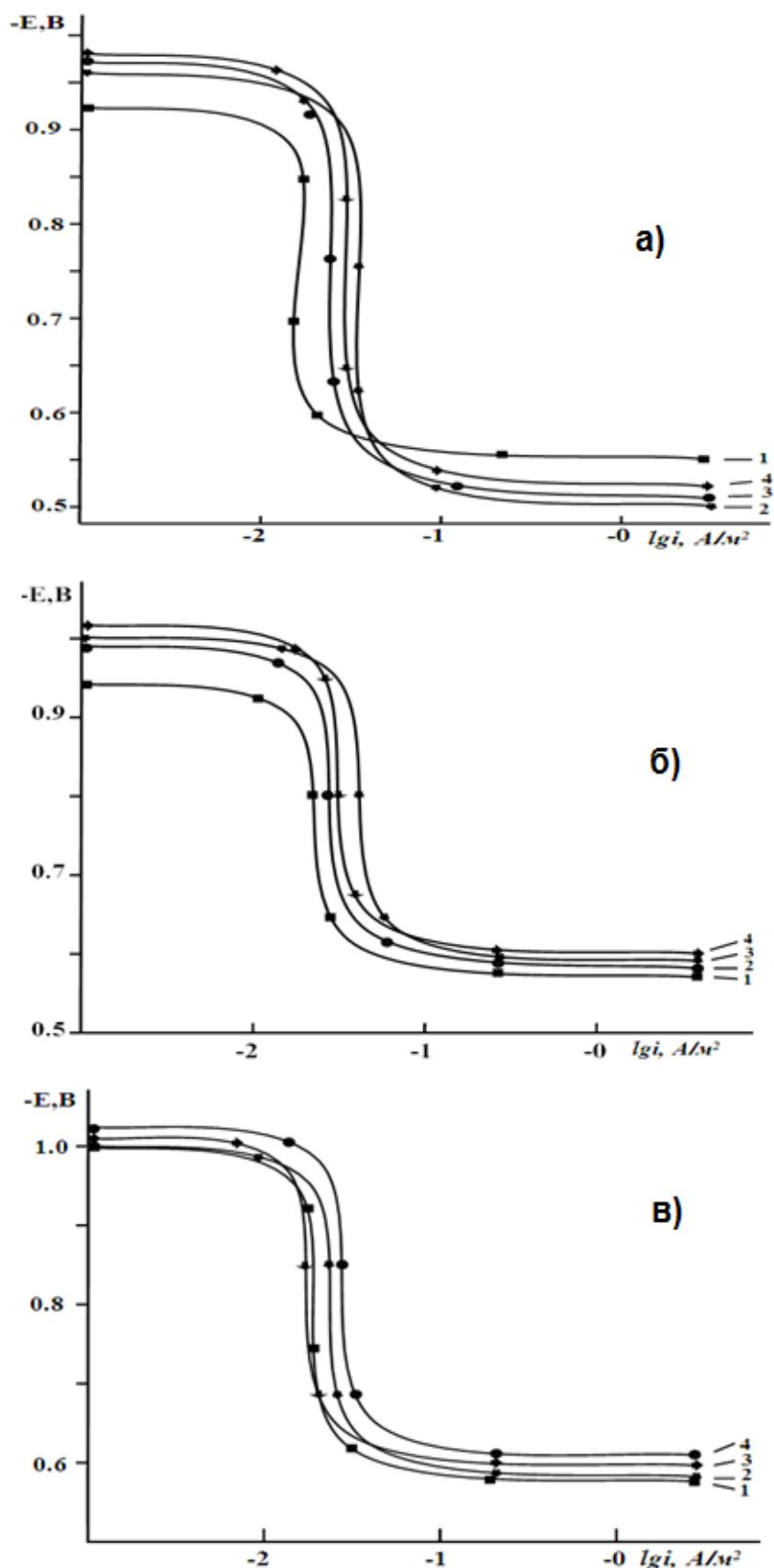


Рисунок 75. Влияние Sm на ход потенциодинамических анодных поляризационных кривых в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями Sm: 1 – 0.0%, 2 - 0.1%, 3 - 0.5%, 4 - 2.5%, в электролитической среде NaCl: а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

Показано, что добавки Sm в образцы сплавов “Al+2.18%Fe” до 2,5 мас% увеличивают их анодную устойчивость в электролитических средах NaCl.

Таким образом, в данном разделе проведено изучение электрохимических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Sm (от 0.1 до 2.5% Sm). Показано, что изменение плотности тока коррозии от содержания Sm в образцах является монотонным, так как отсутствует точка перегиба, которая характеризует переход Sm через границу твёрдого раствора.

Также показано, что в образцах сплавов АЖ2.18 при увеличении содержаний Sm снижаются значения всех электрохимических потенциалов: свободной коррозии, питтингообразования, репассивации. Величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями Sm, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания Sm и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

4.4. Влияние европия на анодные и электрохимические характеристики сплава “АЖ2.18”

Исследованы электрохимические характеристики образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями европия (Eu) в электролитических средах с различными концентрациями NaCl (0.03%, 0.3%, 3.0%) (таблицы 66 и 67). Как видно из таблиц 66 и 67, а также рисунка 76, при увеличении в образцах сплавов содержания Eu происходит изменение потенциалов свободной коррозии в более отрицательные значения. Причём для величин потенциалов свободной коррозии также отмечена зависимость от времени выдержки образцов и концентрации хлор-ионов в электролитических растворах.

Изменение потенциалов свободной коррозии для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu происходит не только при изменении содержания в образцах Eu, но и от концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl. Так, показано, что при увеличении концентрации хлор-ионов величины потенциалов свободной коррозии сдвигаются в более отрицательные значения. В зависи-

ности от содержания Eu в образцах сплавов также отмечается переход значений потенциалов свободной коррозии в более отрицательную область величин.

Таблица 66

Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) в 3.0% электролитической среде NaCl

Время выдержки, мин	Содержание Eu, мас %			
	0.0	0.1	0.5	2.5
0	0.782	0.736	0.748	0.759
0.15	0.773	0.728	0.741	0.751
0.2	0.765	0.721	0.734	0.744
0.3	0.757	0.714	0.727	0.737
0.4	0.749	0.707	0.720	0.730
0.5	0.742	0.700	0.713	0.723
0.6	0.736	0.693	0.706	0.717
2	0.730	0.687	0.700	0.711
3	0.724	0.681	0.694	0.706
4	0.719	0.675	0.688	0.701
5	0.714	0.669	0.683	0.697
10	0.710	0.664	0.678	0.693
20	0.707	0.660	0.674	0.689
30	0.704	0.656	0.671	0.686
40	0.702	0.653	0.668	0.683
50	0.701	0.651	0.666	0.681
60	0.701	0.650	0.666	0.680

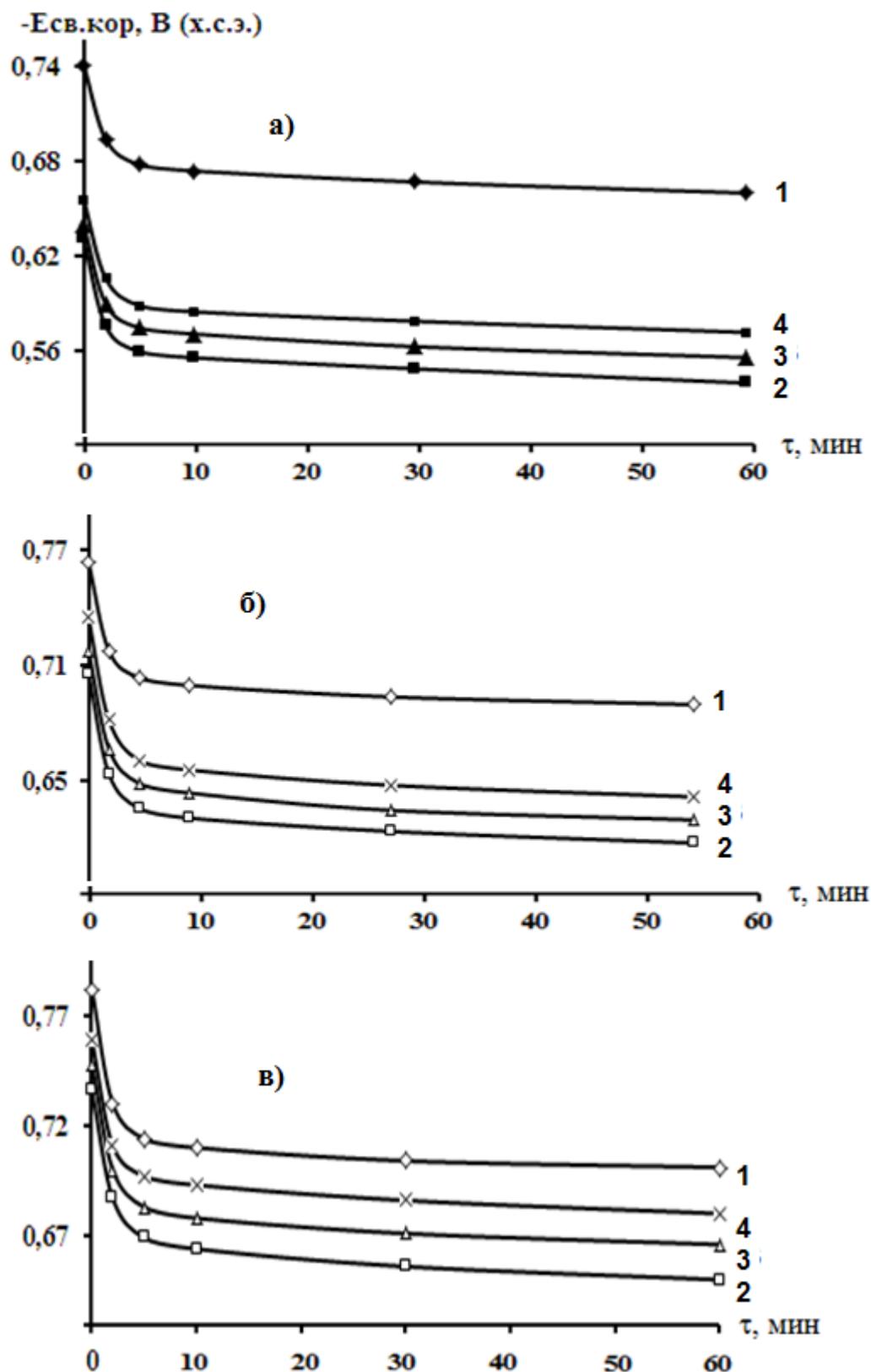


Рисунок 76. Влияние времени выдержки образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu на изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В): с содержаниями Eu: 1 – 0.0%, 2 – 0.1%, 3 – 0.5%, 4 – 2.5%, в электролитической среде NaCl: а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

Из представленных данных видно, что при погружении образцов в раствор NaCl в первые минуты идёт резкое снижение потенциала в положительную область. Затем, для образцов с добавками европия, в течение 20-30 минут отмечается стабилизация потенциала коррозии. В среде хлорида натрия различной концентрации характер изменения потенциалов свободной коррозии одинаков.

Таблица 67

Влияние концентрации хлор-ионов на изменение электрохимических и коррозионных характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu

Концентрация NaCl, мас%	Содержание Eu, мас%	Величины электрохимических потенциалов, В				Скорость корро- зии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{п.п.}	i _{кор.} · 10 ²	K · 10 ³
						A/m ²	г/m ² ·ч
0.03	-	0.660	0.931	0.540	0.642	0.020	06.07
	0.1	0.540	0.940	0.470	0.610	0.021	07.03
	0.5	0.556	0.958	0.483	0.623	0.023	07.70
	2.5	0.572	0.970	0.494	0.637	0.025	08.37
0.3	-	0.690	0.940	0.573	0.679	0.026	08.71
	0.1	0.618	0.955	0.520	0.630	0.025	08.37
	0.5	0.630	0.966	0.531	0.642	0.027	09.04
	2.5	0.642	0.976	0.543	0.651	0.029	09.71
3.0	-	0.701	0.997	0.596	0.680	0.040	13.40
	0.1	0.650	0.980	0.580	0.660	0.039	13.06
	0.5	0.666	0.995	0.590	0.675	0.041	13.73
	2.5	0.680	1.007	0.600	0.685	0.043	14.40

Как видно из таблицы 67, изменение в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Eu, а также изменение концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl оказывает влияние не только на изменение потенциалов свободной коррозии этих образцов, но также и на изменение других электрохимических по-

тенциалов – питтингообразования, репассивации и на величины тока коррозии. Как видно из таблицы 67, в 0.03% электролитической среде величины всех исследуемых электрохимических потенциалов ($-E_{\text{св.кор.}}$), ($-E_{\text{кор.}}$), ($-E_{\text{п.о.}}$) и ($-E_{\text{рп.}}$) при увеличении содержания Eu в образцах сдвигаются в области более отрицательных значений. Так, для ($-E_{\text{св.кор.}}$) при увеличении содержания Eu от 0.1 до 2.5% данная величина изменяется от (-0.540 В) до (-0.572 В), для потенциала питтингообразования, соответственно, изменение происходит от (-0.470 В) до (-0.494 В), для потенциала репассивации, соответственно, от (-0.610 В) до (-0.637 В).

При этом величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 содержания Eu, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания Eu и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

Исследованы также анодные ветви потенциодинамических кривых образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu (рисунок 77) с целью выявления зависимостей изменения скоростей коррозии от содержания Eu (в пределах 0.0-0.1-0.5-2.5%) и изменения концентрации хлор-ионов в электролитической среде (0.03-0.3-3.0%). На основании рисунка 77 можно констатировать, что для исходного сплава АЖ2.18 характерны самые максимальные скорости коррозии, затем сверху вниз располагаются кривые линии, характеризующие 2.5%, 0.5% и 0.1% Eu, то есть самые минимальные скорости коррозии отмечены в образце с содержанием Eu 0.1%.

Нужно также отметить, что для потенциалов репассивации и питтингообразования в зависимости от содержания в образцах Eu и от концентрации хлор-ионов в электролитических растворах NaCl изменения очень незначительные (таблица 67).

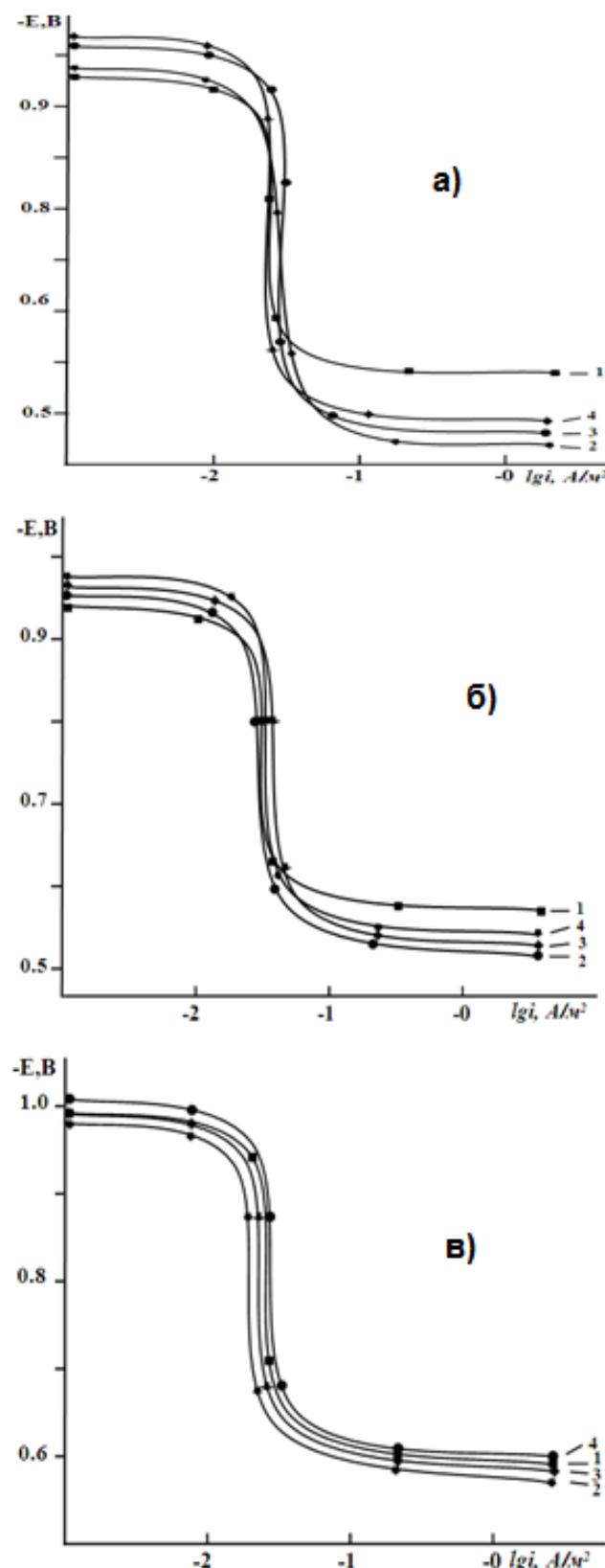


Рисунок 77. Влияние Eu на ход потенциодинамических анодных поляризационных кривых в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями Eu:
1 – 0.0%, 2 - 0.1%, 3 - 0.5%, 4 - 2.5%, в электролитической среде NaCl:
а) 0.03%, б) 0.3%, в) 3.0%.

На основании таблицы 67 также можно сделать заключение, что величины плотности тока коррозии и, соответственно, скоростей коррозии для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu увеличиваются при увеличении концентрации хлор-ионов от 0.03 до 3.0% NaCl.

Таким образом, в данном разделе проведено изучение электрохимических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu (от 0.1 до 2.5% Eu). Показано, что в образцах сплавов АЖ2.18 при увеличении содержаний Eu снижаются значения всех электрохимических потенциалов: свободной коррозии, питтингообразования, репассивации. Величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями Eu, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах сплавов содержания Eu и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl.

Кроме того, малые добавки европия показывают устойчивость алюминиевого сплава АЖ2.18, а более высокие содержания Eu (> 0.1 мас%) несколько ухудшают его устойчивость к коррозии.

4.5. Выводы по четвёртой главе

Проведено изучение анодных и электрохимических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu [128-134], обобщение которых проведено в таблицах 68 и 69. На основании проведённых опытов можно утверждать, что для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu потенциалы свободной коррозии имеют тенденцию снижаться в более отрицательные значения.

Также показано, что в образцах сплавов АЖ2.18 при увеличении содержаний La, Sm и Eu снижаются значения всех электрохимических потенциалов: свободной коррозии, питтингообразования, репассивации. Величины скорости коррозии в образцах сплавов АЖ2.18 с содержаниями La, Sm и Eu, наоборот, характеризуются сдвигом в более положительные значения при увеличении в образцах

сплавов содержания La, Sm и Eu и увеличении концентрации хлор-ионов в электролитической среде NaCl

Таблица 68

Изменение величин потенциалов свободной коррозии и питтингообразования в образцах сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu в электролитических средах различной концентрации

Среда NaCl	Содержание La, Sm и Eu в образцах, мас%	Сплавы с La		Сплавы с Sm		Сплавы с Eu	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03%	0.0	0.660	0.540	0.660	0.540	0.660	0.540
	0.1	0.679	0.560	0.645	0.505	0.540	0.470
	0.5	0.690	0.575	0.656	0.514	0.556	0.483
	2.5	0.703	0.588	0.666	0.525	0.572	0.494
0.3%	0.0	0.690	0.573	0.690	0.573	0.690	0.573
	0.1	0.715	0.590	0.670	0.580	0.618	0.520
	0.5	0.730	0.605	0.682	0.591	0.630	0.531
	2.5	0.741	0.619	0.693	0.600	0.642	0.543
3.0%	0.0	0.701	0.596	0.701	0.596	0.701	0.596
	0.1	0.727	0.625	0.700	0.605	0.650	0.580
	0.5	0.739	0.642	0.710	0.617	0.666	0.590
	2.5	0.750	0.654	0.720	0.630	0.680	0.600

Влияние Ln, Sm и Eu на анодное поведение сплавов особо чистого алюминия АЖ2.18 в среде хлорида натрия изучено потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с. Установлено, что добавки к образцам сплавов АЖ2.18 до 2.5 мас% La и Sm уменьшают анодную устойчивость указанных образцов по сравнению с исходным сплавом во всех исследованных концентрациях хлор-ионов на 10-20 % .

Таблица 69

Изменение величин скорости коррозии образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Ln, Sm и Eu в электролитических средах различной концентрации

Среда NaCl	Содер- жание РЗМ, мас%	Сплавы с La		Сплавы с Sm		Сплавы с Eu	
		$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, A/m^2	$K \cdot 10^3$ $g/m^2 \cdot \text{ч}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, A/m^2	$K \cdot 10^3$ $g/m^2 \cdot \text{ч}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, A/m^2	$K \cdot 10^3$ $g/m^2 \cdot \text{ч}$
0.03%	0.0	0.020	6.07	0.020	06.07	0.020	06.07
	0.1	0.023	7.70	0.022	07.37	0.021	07.03
	0.5	0.026	8.71	0.024	08.04	0.023	07.70
	2.5	0.029	9.71	0.026	08.71	0.025	08.37
0.3%	0.0	0.026	8.71	0.026	08.71	0.026	08.71
	0.1	0.028	9.38	0.027	09.45	0.025	08.37
	0.5	0.030	10.05	0.029	09.71	0.027	09.04
	2.5	0.032	10.72	0.031	10.38	0.029	09.71
3.0%	0.0	0.040	13.40	0.040	13.40	0.040	13.40
	0.1	0.042	14.07	0.041	13.73	0.039	13.06
	0.5	0.044	14.74	0.043	14.40	0.041	13.73
	2.5	0.046	15.41	0.045	15.07	0.043	14.40

Анодные характеристики образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями Eu показывает аналогию со сплавами с добавками щёлочноземельных металлов, то есть малые добавки европия показывают устойчивость образцов сплавов АЖ2.18, а более высокие содержания Eu (> 0.1 мас% Eu) несколько ухудшают их устойчивость к коррозии. Все это объясняется электронным строением европия, на внешней оболочке которого, как у ІІІМ, имеется два электрона.

ВЫВОДЫ

1. Анализом литературных данных сделан вывод о необходимости разработок по модифицированию сплава АЖ2.18, где в качестве модификаторов изучены с лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий и иттрий, что позволит получить новые составы для анодных протекторов и защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме “охлаждения” изучена зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава “АЖ2.18” с редкоземельными металлами от температуры. Впервые установлено, что с повышением температуры и содержания редкоземельных металлов величины теплоёмкости и термодинамических характеристик - энталпии и энтропии также увеличиваются, при этом наблюдается снижение значений энергии Гиббса. Значения теплоёмкости для образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями РЗМ (от La до Eu) увеличиваются значительно, далее в ряду РЗМ – не значительно.

3. Изучено влияние температуры на изменение теплоёмкостных и термодинамических характеристик образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y. При этом отмечается увеличение значений теплоёмкости для указанных образцов от температуры и увеличения в образцах содержания модификаторов, также увеличение значений энталпии и энтропии, и снижение значений энергии Гиббса. Также отмечается снижение энталпии и энтропии в ряду La→Ce→Pr→Nd→Sm→Eu.

4. Кинетические параметры образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu изучены термогравиметрическим методом. Показано, что окислительный процесс указанных образцов протекает согласно гиперболической закономерности. Для истинной скорости окислительных процессов определён порядок, соответствующий 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Показано, что максимальные скорости окисления показали образцы сплавов АЖ2.18 с содержаниями Eu, минимальные – с La. Образцы сплавов с La показали максимальные значения энергии активации, минимальные – образцы сплавов Eu.

5. Анодные характеристики образцов сплавов АЖ2.18 с различными содержаниями La, Sm и Eu изучены потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме. Скорость развёртки потенциала составила 2 мВ/с. Установлено, что добавки РЗМ в количестве от 0.1 до 2.5 мас% увеличивают скорость коррозии сплава в среде хлорида натрия.

6. Впервые показано, что образцы сплавов “АЖ2.18” с различными содержаниями La, Sm и Eu обладают значительными потенциалами коррозии, что может обеспечивать 90-95% уровень защиты стальных изделий от коррозии.

ПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушкова. – М.: Наука, 1982. - С. 559.
2. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. - С. 671.
3. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание. - М.: Металлургия, 1989. - 384 с.
4. Pather, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures Some new correlation / P. D. Pather, N. P. Shah // J. Phys. Stat. Sol. - 1979. -V. 55a. - № 2. – P. 159-163.
5. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E. W. Kammer, L. C. Cardinal, E. W. Kammer [et al.] // J. Phys. Chem. Sol., - 1972. - V. 33. - P. 1891-1898.
6. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Toulokian / Plenum. -1973. - P. 649.
7. Свойства элементов: Справочник / Под ред. С. Г. Глазкова. - М.: Металлургия, 1980. - С. 446.
8. Новикова, С. И. Тепловое расширение твёрдых тел / С. И. Новикова. - М.: Наука, 1974. - С. 291.
9. Танков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е. Ю. Танков. - М.: Наука, 1979. - С. 192.
10. Теплопроводность твёрдых тел: Справочник / Под ред. А. С. Охотина. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - С. 321.
11. Chi, T. C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T. C. Chi // J. Phys. Chem. Ref. data. - 1979. - V. 8. - P. 439-497.
12. Gschneidner, Handbook on the physics and chemistry of rare earths. - V. 1. – Metals / K. A. Gschneidner, R. Eyring. - North Holland publishing company Amsterdam, N -J: Oxford, 1978. - P. 229.
13. Thermal properties of matter. - V. 10. Thermal diffusivity. - Toulokian YS-NY , W IFI Plenum, 1973. - P. 649.

14. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / Ed by P. Hultgren P, A. Ohio. - Metals park, 1973. 636 p.
15. Зиновьев, В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. - М.: Металлургия, 1984. - С. 200.
16. Kurichenko, A. A. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points / A. A. Kurichenko, A. D. Ivliev, V. E. Zinoviev // J. Sol. Stat. Comm. - 1985. - V. 56. - № 12. - P. 1065-1068.
17. Куриченко, А. А. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева / А. А. Куриченко, А. Д. Ивлиев, В. Е. Зиновьев // Теплофизика высоких температур. - 1986. - Т. 24. - № 3. - С. 493-499.
18. Vedernikov, M. V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M. V. Vedernikov // J. Adv. in Phys. – 1969. – V. 18. – P. 337-370.
19. Landolt, B. Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces / B. Landolt. - Berlin Springer, 1983. - P. 683.
20. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. - С. 1006.
21. Банчила, С. Н. Экспериментальные измерения комплекса тепловых свойств некоторых редкоземельных металлов при высоких температурах / С. Н. Банчила, Л. П. Филиппов // Инженерно-физический журнал. - 1974. - Т. 27. - С. 68-71.
22. Новиков, И. И. Тепловые свойства лантаноидов при высоких температурах / И. И. Новиков, И. П. Мардыкин // Теплофизика высоких температур. - 1973. - Т. 11. - № 3. - С. 527-532.
23. Зиновьев, В. Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - Ч. 1. Обзор экспериментальных данных / В. Е. Зиновьев, И. Г. Коршунов. – М.: ИВТАН СССР, 1978. - № 4. –С. 121; Ч. II. Особенности меха-

низмов рассеяния электронов и фононов. – М.: ИВТ АН СССР, 1979. - № 4. - С. 119.

24. Рахмонов, К. А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / К. А. Рахмонов. – Душанбе: Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2006. – 22 с.

25. Чистяков, Ю. Л. Электрографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю. Л. Чистяков, И. В. Мальцев // Кристаллография. - 1967. - Т. 2. - Вып. 5. - С. 628-633.

26. Температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава AMg2, легированного неодимом / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, З. Низомов, Н. И. Ганиева // VII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, Таджикский технический университет им. М.С. Осими, 2014. - Ч. 1. - С. 295-297.

27. Гулов, Б. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждении / Б. Гулов, З. Низомов, З. Сайдов // Вестник Таджикского национального университета. - 2010. - Вып. 3 (59). - С. 136-141.

28. Навиков, И. И. Исследование теплофизических свойств лантаноидов при высоких температурах / И. И. Навиков, В. И. Костюков // Инженерно-физический журнал. - 1980. – Т. 34. – С. 1010-1012.

29. Томило, Ж. М. Определение температуры Дебая и ангармонической составляющей теплоёмкости скандия, иттрия и лантана / Ж. М. Томило, Н. А. Прыткова // Инженерно-физический журнал. - 1985. - Т. 27. - № 3. - С. 424-427.

30. Williams, R. K. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys / R. K. Williams, W. Fulkerson // Thermal Conductivity Proc. - 1-th Conf W Laf. – USA, 1968. - Р. 1-180.

31. Магнитная восприимчивость и теплопроводность металлического самария при высоких температурах / М. В. Ведерников, С. А. Кижаев, А. В. Петров, Н. И. Морева // Физика твёрдого тела. - 1975. - Т. 17. - С. 340-342.

32. Девяткова, Е. Д. Теплопроводность Sm, Pr и их монохалькогенидов / Е. Д. Девяткова, В. П. Жузе // Физика твёрдого тела. - 1964. - Т. 6. - С. 430-435.
33. Kraftmakher, Ya. D. Anomalies of resistivity and thermopower of samarium at high temperatures / Ya. D. Kraftmakher, S. Ya. Pinegina // J. Phys. Stat. Sol. - 1978. - V. 47a. - P. 81-83.
34. Смитлз, К. Дж. Металлы: Справочник / Пер. с англ. / Под ред. С. Г. Глазунова / К. Дж. Смитлз. – М.: Металлургия, 1980. - С. 446.
35. Волкенштейн, Н. В. Влияние магнитного порядка на электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных металлов / Н. В. Волкенштейн, Г. Ф. Федоров, В. Е. Старцев // Известия АН СССР. Физика. - 1964. - Т. 28. - С. 540-545.
36. Klemens, R. Y. Thermal diffusivity of metals and alloys / R. Y. Klemens, R. K. Williams // J. Metals Rev. - 1986. - V. 31. - № 5. - P. 197-215.
37. Зиновьев, В. Е. Температуропроводность и теплопроводность 3d-переходных металлов в твёрдом и жидкоком состоянии / В. Е. Зиновьев, В. Ф. Полев, С. Г. Талуц // Физика металлов и металловедение. - 1986. - Т. 61. - С. 1128-1135.
38. Мардыкин, И. П. Фазовые переходы в тяжёлых лантаноидах и их тепловые свойства / Физико-механические и теплофизические свойства металлов / И. П. Мардыкин. – М.: Наука, 1976. - С. 105-111.
39. Cafe, J. T. Electrical resistivity and thermopower of europium and ytterbium in the solid and liquid phases / J. T. Cafe, J. Zwart, J. B. Van Zytveld // J. Phys. F. Met. Phys. – 1980. - V. 10. - P. 669-676.
40. Половов, В. М. Теплоёмкость европия / В. М. Половов, Л. Г. Майстренко // Журнал экспериментальной и технической физики. - 1975. - Т. 68. - № 4. - С. 1418-1429.
41. Curry, M. A. Electrical resistivity of europium and ytterbium / M. A. Curry, S. Legvold, F. H. Spedding // J. Phys. Rev. - 1960. - V. 177. - P. 953-954.

42. Shimizu, M. Magnetic susceptibility and electronic specific heat of transition metals and alloys / M. Shimizu, T. Takahashi, D. Katsuki // J. Phys. Soc. – Japan. - 1965. - V. 20. - P. 1192-1203.
43. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, З. Низомов [и др.] // Физика металлов и металловедение. - 2016. - Т. 117. - № 1. - С. 53.
44. Навиков, И. И. Температуропроводность и электросопротивление иттрия и гадолиния при высоких температурах / И. И. Навиков, И. П. Мардыкин // Атомная энергия. - 1976. - Т. 40. - № 1. - С. 63-64.
45. Навиков, И. И. Исследование теплофизических свойств голмия, лютения и иттрия при высоких температурах / И. И. Навиков, В. И. Костюков, Л. П. Филиппов // Известия АН СССР. Металлы. - 1978. - № 4. - С. 89-93.
46. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АМг2, легированного иттрием / Н. Ф. Иброхимов, Н. Ш. Вазиров, И. Н. Ганиев, С. Ж. Иброхимов // Республикаанская научная конференция «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. – Душанбе, 2014. - С. 60-61.
47. Иброхимов, Н. Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева // Вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2017. - № 2 (67). - С. 177-187.
48. Иброхимов, Н. Ф. Теплофизические свойства сплава АМг2, легированного иттрием / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева // X Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования и измерения при контроле качестве веществ, материалов и изделий». – Душанбе-Тамбов: Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Тамбовский государственный технический университет, 2016. - С. 161-170.
49. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р. Х. Сайдов, Б. Н. Гулов, Х. Х. Ниёзов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2016. - № 3 (164). - С. 79-83.

50. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И. Н. Ганиев, Дж. Т. Ашурматов, С. С. Гулов, А. Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т. 60. - № 10. - С. 552-556.
51. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АМг0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl / М. Т. Норова, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов, Б. Ш. Нарзиев // Известия Самарского научного центра РАН. - 2018. - Т. 20. - № 1. - С. 30-36.
52. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г. М. Гопкинс. - М.: Металлургия, -1985. - 365 с.
53. Лепинских, Б. М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б. М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. - М.: Наука, 1973. - 106 с.
54. Филиппова, А. А. Электрохимические свойства равновесных и быстро закалённых сплавов алюминия с железом и церием / А. А. Филиппова // Всесоюзная научно-техническая конференция «Прогресс. методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии»: Тезисы докладов. - М., 1988. - Ч. 2. - С. 77.
55. Хакимов, А. Х. Кинетика окисления и анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 - Физическая химия / А. Х. Хакимов. – Душанбе, Ин-т химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2015. – 22 с.
56. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами / А. Х. Хакимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, А. Э. Бердиев // Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень, 2013. - С. 107-110.
57. Ганиев, И. Н. Окисление сплавов системы алюминий-лантан / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Расплавы. - 1990. - № 5. - С. 86-90.
58. Джураева, Л. Т. Окисление сплавов системы алюминий-скандий / Л. Т. Джураева, И. Н. Ганиев // Доклады АН ТаджССР. - 1989. - Т. 32. - № 8. - С. 533-536.

59. Ганиев, И. Н. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Расплавы. - 1990. - № 6. - С. 87-90.
60. Ганиев, И. Н. Окисление сплавов системы алюминий-церий / И.Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Расплавы. - 1995. - № 4. - С. 35-40.
61. Влияние церия на кинетику окисления твёрдого сплава Al+2.18%Fe / А. Х. Хакимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, А. Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. - № 3 (148). - С. 87-91.
62. Ганиев, И. Н. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном / И.Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Литейное производство. - 1989. - № 3. - С. 90.
63. Ганиев, И. Н. Окисление сплавов системы алюминий-празеодим / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Известия АН ТаджССР. Деп. ВИНИТИ № 4558-В89 от 11 июля 1989 г.
64. Хакимов, А. Х. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe / А. Х. Хакимов, И. Н. Ганиев, А. Э. Бердиев // Республиканская научно-практическая конференция «Внедрение научноёмкой техники и технологий в производство». – Душанбе, 2013. - С. 30-31.
65. Ганиев, И. Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И. Н. Ганиев, Л. Т. Джураева // Расплавы. - 1995. - № 4. - С. 41-46.
66. Murray, G.W., etc. // Met. Al. -350276.
67. Кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом / А. Х. Хакимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, А. Э. Бердиев // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения»: Сборник трудов. – Душанбе, ТНУ, 2013. - С. 29-30.
68. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава AK1M2, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р. Х. Сайдов, Б. Н. Гулов, Х. Х. Ниёзов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2016. - № 3 (164). - С. 79-83.

69. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И. Н. Ганиев, Дж. Т. Ашурматов, С. С. Гулов, А. Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т. 60. - № 10. - С. 552-556.
70. Джураева, Л. Т. Окисление алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: дис. ... канд. хим. наук / Л. Т. Джураева. –Душанбе, 1988. - С. 121-123.
71. Высокотемпературное окисление сплава Al+2.18%Fe с литием / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан»: Сборник материалов. – Душанбе: Институт химии АН Республики Таджикистан, 2016. - С. 93-96.
72. Влияние лития на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe, в твёрдом состоянии / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, Дж. Х. Джайлоев [и др.] // Республиканская конференция «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». – Душанбе, ТГПУ, 2015. - С. 18-21.
73. Влияние добавок лития на анодное поведение сплава Al+2.18Fe / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, А. М. Сафаров // VI Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, 2012. - С. 309-311.
74. Изменение потенциала коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного литием в среде электролита 0,3%-ного NaCl / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, Дж. Х. Джайлоев // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, ТНУ, 2013. - С. 32-34.
75. Азимов, Х. Х. Исследование анодного поведения сплава АЖ2.18, легированного бериллием, в среде электролита 3%-ного NaCl / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов // Научно-практический семинар «Наука-производству». Душанбе, НИТУ «МИСиС», 2017. - С. 7-10.
76. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Х. Х. Азимов, Дж. Х. Джайлоев, И. Т. Амонов [и

др.] // I Международный форум «Молодёжь - интеллектуальный потенциал развития страны». – Душанбе, ТУТ, 2015. - С. 33-37.

77. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов [и др.] // VII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, -2014. - Ч. 1. - С. 173-176.

78. Потенциал коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием, в среде 0,03% NaCl / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов [и др.] // Международная конференция «Химия рения». – Душанбе, ТНУ, 2014. - С. 36-37.

79. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов, легированных кальцием / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, А. Э. Бердиев, И. Т. Амонов // Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень, 2013. - С. 96-99.

80. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Х. Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – Душанбе. - 2018. - № 4. - С. 214-220.

81. Окисление алюминиево-железового сплава Al+2.18%Fe, легированного барием / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, А. Э. Бердиев // Научно-практическая конференция «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». – Душанбе, ТНУ, 2013. - С. 20-23.

82. Ганиев, И. Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова, З. Р. Обидов. – Германия: Изд. Дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. - 198 с.

83. Влияние железа на потенциал коррозии алюминия в среде электролита NaCl / И. Н. Ганиев, Дж. Х. Джайлоев, Л. А. Бокиев [и др.] // XIII Международная научно-практическая конференция «Нумановские чтения». – Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2016. - С. 121-124.

84. Олейников, П. П. Теплопроводность чистого железа // П. П. Олейников // Теплофизика высоких температур. – 1981. - Т. 19. - С. 533-542.

85. Луц, А. Р. Алюминий и его сплавы / А. Р. Луц, А. А. Суслина. - Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.
86. Белецкий, В. М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение): Справочник / Под ред. И. Н. Фридляндра / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов. - Киев: КОМИТЕХ, 2005. – 365 с.
87. Фрейман, Л. И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. акад. Я. М. Колотыркина / Л. И. Фрейман, В. А. Макаров, И. Е. Брыксин. - Л.: Химия, 1972. – 240 с.
88. Красноярский, В. В. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах / В. В. Красноярский, Н. Р. Сайдалиев // Защита от коррозии и окружающей среды. - 1991. - Вып. 3. - С. 14-19.
89. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щёлочноzemельными металлами, в среде электролита NaCl / У. Ш. Якубов, И. Н. Ганиев, М. М. Сангов, Н. И. Ганиева // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. - 2018. – Т. 16. - № 3. - С. 109-119.
90. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, модифицированного литием в среде электролита NaCl / Х. Х. Азимов, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, Дж. Х. Джайлоев // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2016. - Т. 59. - № 2. - С. 74-79.
91. Якубов, У. Ш. Электрохимическая коррозия сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У. Ш. Якубов, И. Н. Ганиев, М. М. Сангов // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2018. - № 43 (69). - С. 23-27.
92. Влияние щёлочноzemельных металлов на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe в нейтральной среде / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, Н. Р. Эсанов // Вестник СибГИУ. - 2017. - № 3. - С. 40-44.
93. Анодное поведение сплава Al+2,18 Fe, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, Х. Х. Азимов // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2015. - Т. 58. - № 12. - С. 38-42.

94. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава Al+2,18% Fe, легированного кальцием / Дж. X. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, X. X. Азимов // Республиканская научно-практическая конференция «Внедрение научоёмкой техники и технологий в производство». – Душанбе, ТУТ, 2013. - С. 14-18.
95. Влияние кальция на потенциал свободной коррозии сплава Al+2.18% Fe / Дж. X. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, З. Р. Обидов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ им. М. Осими, 2011. - С. 145-146.
96. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И. Н. Ганиев, У. Ш. Якубов, М. М. Сангов, А. Х. Хакимов // Вестник СибГИУ. - 2017. - № 4 (22). - С. 57-62.
97. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием, в среде электролита NaCl / Дж. X. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов, У. Ш. Якубов // Вестник СибГИУ. - 2018. - № 3 (25). - С. 42-46.
98. Джайлоев, Дж. X. Анодное поведение сплава Al+2/18%Fe, легированного стронцием / Дж. X. Джайлоев, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе, ТНУ, 2013. - С. 40-41.
99. Влияние стронция на анодные характеристики сплава Al+2.18%Fe / Дж. X. Джайлоев, X. Я. Шарипова, И. Н. Ганиев, И. Т. Амонов // Республиканская научно-практическая конференция «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания». – Душанбе, ТГПУ им. С. Айни, 2012, - С. 96-98.
100. Конструкционные сплавы на основе тройных систем / А. Х. Хакимов, И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова, К. А. Рахмонов // Информационный листок НПИ Центра РТ. – Душанбе, 2009. - № 1. – 9 с.

101. Хакимов, А. Х. Влияние церия на электрохимические и механические свойства алюминиево-железных сплавов / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81. - № 1. - С. 71-74.
102. Хакимов, А. Х. Влияние редкоземельных металлов (Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er) на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-железовых сплавов / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 11. - С. 834-840.
103. Хакимов, А. Х. Экологические аспекты защиты гидроэлектростанций от коррозионного разрушения / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев. // Международная конференция, посвящённая 100-летию ак. С. У. Умарова. – Душанбе, 2008. - С. 232-237.
104. Защита стальных конструкций ГЭС протекторами на основе алюминиевых сплавов / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, Б. Б. Маджидов, И. Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция, посвящённая 75-летию проф. Н. К. Каримова. – Душанбе, 2009. - С. 160-162.
105. Протекторные алюминиевые сплавы, содержащие железа и редкоземельные металлы / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Т. Амонов, З. Р. Обидов // Республиканская научно-техническая конференция «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». – Душанбе, 2011. - С. 58-59.
106. Хакимов, А. Х. Потенциодинамическое исследование алюминиево-железовых сплавов, модифицированных эрбием / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Т. Амонов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы современной координационной химии», посвящённая 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. А. А. Аминджанова. – Душанбе, 2011. - С. 60-61.
107. Иброхимов, Н. Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н. Ф. Иброхимов, И. Н. Ганиев, Х. О. Одинаев. - Душанбе, ТТУ им. акад. М. Осими, 2016. - 153 с.
108. Теплоёмкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // Доклады АН ТаджССР. - 1990. - Т. 33. - № 6. - С. 380-383.

109. Иброхимов, Н. Ф. Исследование температурной зависимости теплоёмкости сплава АМг6 методом «охлаждения» / Н. Ф. Иброхимов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета. – 2012. - № 1 (19). - С. 62- 66.
110. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Азимов, Н. Р. Эсанов // Международная конференция XIV Нумановские чтения. - Душанбе, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2017. - С. 134-138.
111. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с церием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. И. Ганиева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2019. - № 2 (28). - С. 25-30.
112. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Брянского государственного технического университета. - 2019. - № 8 (81). - С. 56-63.
113. Теплофизические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Труды XXI Международной научно-практической конференции. Часть 2. «Металлургия: технологии, инновации, качество». – Новокузнецк: Металлургия, 2019. - С. 240-245.
114. Определение температурной зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения” / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы естественных наук». – Душанбе, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017. - С. 145-147.
115. Математические модели температурной зависимости теплоёмкости сплава АЖ2.18 с иттрием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Международная конференция, посвящённая 70-летию академика М. Илолова. - Душанбе, 2018. - С. 193-196.

116. Влияние иттрия на удельную теплоёмкость и изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – Курск. - 2018. – Т. 8. - № 2 (27). - С. 75-84.
117. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. - М.: Металлургия, 1987. - 184 с.
118. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твёрдом состоянии / Ш. А. Назаров, И. Н. Ганиев, Irene Calliari [и др.] // Металлы. - 2018. - № 1. - С. 34-40.
119. Ганиев, И. Н. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами / И. Н. Ганиев, Н. И. Ганиева, Д. Б. Эшова // Металлы. - 2018. - № 3. - С. 39-47.
120. Норова, М. Т. Кинетика окисления сплава AMg0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии / М. Т. Норова, И. Н. Ганиев, Б. Б. Эшов // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2018. - № 44 (70). - С. 35-39.
121. Луц, А. Р. Алюминий и его сплавы / А. Р. Луц, А. А. Суслина. - Самара: Самарский гос. техн. университет. - 2013. – 81 с.
122. Хакимов, А. Х. Анодное поведение модифицированных алюминиево-железовых сплавов / А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2007. - Т. 50. - № 11-12. - С. 869-875.
123. Влияние щёлочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ, в нейтральной среде электролита NaCl / И. Н. Ганиев, О. Х. Ниёзов, Н. М. Муллоева, Б. Б. Эшов // Литьё и металлургия. - 2018. - № 1.- С. 84-89.
124. Влияние празеодима и неодима на анодное поведение сплава АЖ2.18, в среде электролита NaCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Наука и техника для устойчивого развития». – Душанбе, 2018. - Ч. 1. - С. 203-207.
125. Потенциодинамическое исследование алюминиевого-железового сплава АЖ2.18 с церием, празеодимом и неодимом в среде электролита 0,3% NaCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // IV Международная

научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсуфова. – Душанбе, 2019. - С. 374-378.

126. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Республикаанская научно-практическая конференция «Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры», посвящённая 2019-2021 годам – развития села, туризма и народных промыслов. – Душанбе, 2019. - С. 247-253.

127. Анодное поведение алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с иттрием, гадолинием и эрбием, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова // Вестник Горно-металлургической секции Российской Академии естественных наук. Отделение металлургии. - Новокузнецк. - 2020. - № 43. - С. 180-186.

128. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного редкоземельными металлами, в среде 0.01н раствора HCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». – Бустон, Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана, 2019. - С. 55-56.

129. Анодное поведение алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами, в среде NaCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». - Бустон, Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана, 2019. - С. 57-58.

130. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного редкоземельными металлами, в среде 0.01н раствора HCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». –

Бустон, Министерство промышленности и новых технологий РТ, Горно-металлургический институт Таджикистана, 2019. - С. 55-56.

131. Анодное поведение алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами в среде NaCl / Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова, И. Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». – Бустон, Министерство промышленности и новых технологий РТ, Горно-металлургический институт Таджикистана, 2019. - С. 57-58.

132. Анодное поведение алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с самарием, в среде электролита NaCl / Т. М. Умарова, Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов // X Республикаанская научно-практическая конференция «Ломоносовские чтения», посвящённая 75-летию Победы в Великой Отечественной войне (1941-1945). - Ч. 1. Естественные науки. – Душанбе, 2020. – С. 93-99.

133. Температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Р. А. Исмоилов // Республикаанская научно-практическая конференция «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов». – Душанбе, Центр исследования инновационных технологий при НАН Таджикистана, 2021. - С. 115-118.

134. Анодное поведение железо-алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного церием, празеодимом и неодимом, в водном растворе NaCl / И. Н. Ганиев, Н. Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т. М. Умарова // Коррозия: материалы, защита. – 2022. - № 3. - С. 10-15.