

На правах рукописи

ЭСАНОВ Неймат Рузиевич

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Хакимов Абдувохид Хамидович

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,

академик Национальной академии

наук Таджикистана

Ганиев Изатулло Наврузович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)	10
1.1. Теплоемкость алюминия, железа и некоторых редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y).....	10
1.2. Влияние редкоземельных металлов на кинетику окисления алюминия и алюминиево-железового алюминиевого сплава АЖ2.18.....	28
1.3. Влияние элементов II группы периодической таблицы на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ2.18.....	30
1.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с элементами II группы периодической таблицы и редкоземельными металлами в среде электролита NaCl	31
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	39
ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ	40
2.1. Теория метода и схема установки для измерения теплоёмкости твердых тел.....	40
2.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18.....	43
2.3. Теплоемкость и термодинамические функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном.....	48

2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием.....	55
2.5. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18.....	63
2.6. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом.....	69
2.7. Зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием.....	75
2.8. Влияние европия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18.....	85
2.9. Зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием от температуры.....	89
2.10. Заключение по главе 2.....	97
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ.....	100
3.1. Методика исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием	100
3.2. Изучение влияния лантана на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 в твердом состоянии	106
3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием, в твердом состоянии.....	110
3.4. Окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием, в твердом состоянии	117

3.5. Заключение к главе 3	123
ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ	125
4.1. Материалы и методика исследования анодных свойств алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ.....	125
4.2. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe в нейтральной среде.....	128
4.3. Влияние самария на анодное поведение сплава А2.18 в среде электролита NaCl.....	134
4.4. Анодное и электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием.....	139
4.5. Заключение к 4 главе.....	144
ВЫВОДЫ.....	147
ЛИТЕРАТУРА.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Сплавы системы Al - Fe вызывают большой интерес в качестве конструкционного материала в связи с тем, что вторичный алюминий может содержать достаточно высокое содержание железа - до 5%. Как известно, железо значительно снижает коррозионную стойкость и пластичность алюминия. Очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. Поэтому в работе рассматривается разработка сплавов на основе системы Al - Fe в качестве альтернативного варианта. При изучении физико-химических свойств высокопрочных сплавов Al - Fe выявлено, что с ростом содержания железа повышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы $FeAl_3$.

Также известно использование сплавов на основе алюминия с добавкой железа и редкоземельных металлов в качестве проводниковых материалов в электронике, для изготовления автомобильных и авиационных двигателей, проводов, кабелей, стержней, шин и др. изделий в электропромышленности.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия на теплофизические свойства и термодинамические функции и отсутствует влияние лантана, самария и европия на анодное поведение и кинетику процесса окисления алюминиевых сплавов с железом.

Целью работы является установление термодинамических (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и иттрием, предназначенного для нужд отдельных отраслей промышленности.

Для решения поставленной задачи были решены следующие задачи:

- изучены теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y) в зависимости от температуры;

- изучена кинетика окисления тройных алюминиевых сплавов АЖ2.18-La (Sm и Eu) в твердом состоянии и определен механизм процесса окисления;

- экспериментально определено влияние добавок РЗМ цериевой подгруппы на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18, в среде электролита хлорида натрия;

- оптимизирован состав тройных сплавов на основе установления их физических и химических свойств и предложены возможные области их использования.

Научная новизна работы. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы в зависимости от количества модифицирующего компонента и температуры. Показано, что теплоемкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы с ростом температуры растут, а энергия Гиббса снижается. С увеличением доли добавок в сплаве АЖ2.18 энтальпия и энтропия растут, а энергия Гиббса снижается.

- Выявлено, что скорость окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы с ростом температуры в твердом состоянии растёт. Константа скорости процесса окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Установлено, что окисление алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы подчиняется гиперболическому закону.

- Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y) в пределах 0,5-2,5 мас.% увеличивают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АЖ2.18 на 10-20%. При этом отмечается сдвиг потенциалов свободной коррозии питтингообразования и репассивации исходного сплава АЖ2.18 в

отрицательную на направлении оси ординат. При переходе от сплавов с лантаном к сплавам с самарием и европием наблюдается увеличение скорости коррозии.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили установить, что добавки отдельных РЗМ несколько увеличивают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АЖ2.18. При этом устойчивость сплавов к окислению при высоких температурах растет. Выполненные исследования позволили подобрать концентрации модифицирующих добавок (РЗМ цериевой подгруппы) для повышения устойчивости исходного сплава АЖ2.18 к высокотемпературному окислению.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав алюминия с железом эвтектического состава $Al+2.18\%Fe$ (мас.%), а также лантан металлический ЛаМ-1 (ТУ 48-4-218-72), церий металлический марки ЦеМ-1 (48-4-529-90), празеодим металлический-ПрМ-1 (ТУ 48-4-215-72), неодим металлический-НМ-2 (ТУ48-4-205-72), самарий металлический СмМ-1 (ТУ 48-4-207-72), европий металлический - ЕвМ-1 (ТУ 48-2-217-72) и иттрий металлический - (ИтМ-1 ТУ 48-4-208-72). Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения» металлографическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым, потенциостатическим методами. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы MS Excel и Sigma Plot 10.

На защиту выносятся:

- результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и иттрием, в зависимости от температуры;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием, а также

механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления;

- зависимости скорости коррозии и анодных характеристик алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием от концентрации модифицирующего компонента и хлорид-иона, в среде электролита хлорида натрия;

- оптимальные составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью, представляющие интерес в качестве жаростойкого материала для изготовления деталей машин.

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: XIV «Нумановских чтениях», Вклад молодых ученых в развитие химической науки, посвящённый Году молодёжи (Душанбе, 2017); Респуб. научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития. » (Душанбе, 2018); Межд. конф., посвященной 70 - летию академика Илолова М.И. (Душанбе, 2018); Межд. конф. «Перспективы развития физической науки», посвященной памяти (80-летию) члена-кор. АН РТ, доктора физико - математических наук, профессора Хакимова Ф. Х. (Душанбе, 2017); IV Межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича (Душанбе, 2019); Межд. научно-практической конф. «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых» (Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, 2019); Респуб. научно-практической конф. «Современные проблемы естественных наук» (Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017); Респуб. научно-практической

конф. «Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры», посвященная 2019-2021 году сельского развития, туризма и народных промыслов. (Душанбе, 2019).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 12 научных работ, из них 4 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 8 статей в материалах международных и республиканских конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 164 страницах компьютерного набора, включает 77 рисунков, 69 таблицы, 131 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)

1.1. Теплоемкость алюминия, железа и некоторых редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y)

Алюминий и его теплофизические свойства. При нормальном давлении и температуре, равной $T_{пл}=933,15$ К [1], у алюминия имеется ГЦК структура решетки при температуре 298 К с периодом $a - 0,40496$ нм [2]. Температурная зависимость ТКЛР алюминия носит обычный для металлов характер с сильной нелинейностью ниже и более слабым ростом выше нее. Небольшое увеличение вновь наблюдается при приближении к температуре плавления (рисунок 1.1).

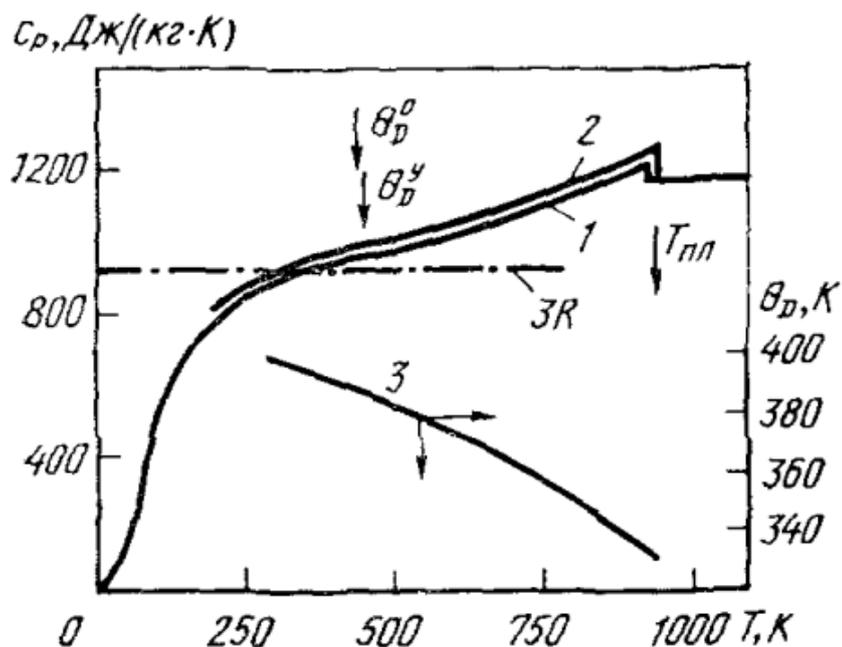


Рисунок 1.1 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1-[3], 2-[1]; 3- данные [4] от температуры Дебая (θ_D).

Сведения о теплоемкости алюминия [1,3] приведены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1. Пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоемкость при приближении температуры к точке плавления увеличивается, затем следует небольшой скачок и $C_p^{жс}/3R - 1,23$. Для алюминия коэффициент электронной теплоемкости равен $\gamma_e=1,35$ мДж/(моль·К²).

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

Таблица 1.1 – Теплоемкость и теплофизические свойства алюминия [1,5-8]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	α·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт (м·К)	ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
50	-	483,6	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2.725	800.2	228	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	903.7	109	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550	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	-

Железо и его теплофизические свойства. Железо при нормальном давлении ниже 1183 К имеет ОЦК кристаллическую решетку структуры с периодом **a = 0,28664** нм при 293 К. Ниже точки Кюри (1042 ± 0,5 К) [7,9] эту модификацию принято называть α-Fe, а в парамагнитной области до 1183 К β-Fe; γ-Fe имеет ГЦК-структуру решетки с периодом **a = 0,36468** нм при 1189

К. Переход $\alpha - \delta$ происходит при 1667 К; δ -Fe имеет вновь ОЦК-структуру решетки с $a = 0,29322$ нм, $T_{пл.} = 1811$ К [8,9].

Таблица 1.2 - Теплоемкость и теплофизические свойства железа [2,5,10]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10 ⁸ , Ом·м	L ₁ /L ₀
100	-	-	216.1	-	-	-	-
200	-	-	385.0	30.9	-	5.1	-
300	7.87	447	450.0	22.7	79.9	10.2	1.11
400	7.84	489	491.1	18.1	69.4	16.4	1.16
500	7.81	531	530.7	14.9	61.8	24.2	1.22
600	7.77	572	573.1	12.4	55.1	33.5	1.25
700	7.73	618	619.9	10.2	48.7	44.8	1.27
800	7.70	678	679.1	8.18	42.7	58.6	1.27
900	7.66	770	772.8	6.30	37.2	74.0	1.24
1000	7.62	1034	975.1	4.06	32.0	91.4	1.19
1042 _T	7.61	1236	1409.0	2.71	25.4 ^{*1}	102.2	1.01
1100	7.59	829	794.1	4.80	30.2	106.5	1.19
1183 _A	-	742	716.2	5.40	30.0	111.0	1.12
1200	-	607	604.8	6.10	29.0	109.0	1.09
1300	-	608	607.1	6.20	29.0	111.9	1.10
1400	-	638	640.1	6.60	31.5	117.2	1.07
1600	-	667	673.8	6.90	34.1	122	1.06
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	1.02
1810 ₁	7.04	825	834.9	6.8	39	133	1.1
200	-	825	835.0	-	-	138	-

Примечание: $\gamma_e = (4.942 \pm 0.11) \text{ мДж}/(\text{Моль} \cdot \text{К}^2)$; $\Theta_D^0 = 465 \pm 3 \text{ К}$.

$$T_C = 1043 \text{ К}, C_p T \cdot T_C = 1498,99 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$$

Теплоемкость железа изучена достаточно хорошо. В табл. 1.2. приведены результаты, обобщенные в работах. Вид критической аномалии теплоемкости приведен на рисунке 1.2, что соответствует λ -аномалии вида $C_p \sim |T - T_C|^{-a}$, где критический индекс $a = -0,120 \pm 0,01$. Коэффициент электронной теплоемкости железа $\gamma_e = 5 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$.

Лантан и его теплофизические свойства. До 583 К при нагревании и ниже 533 К при охлаждении лантан имеет двойную г. п. у. структуру решетки с периодами при 293 К: $a = 0,37740 \text{ нм}$, $c = 1,2171 \text{ нм}$; плотность $d = 6,146 \text{ г}/\text{см}^3$, атомный объем $V = 22,602 \text{ см}^3/\text{моль}$. Выше 583 К $T_{\alpha-\beta}$ до 1138 К ($T_{\beta-\gamma}$) лантан имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом $a = 0,5303 \text{ нм}$ при 598 К и о. ц. к. структуру - от 1138 К до точки плавления (при 1160 К $a = 0,426 \text{ нм}$); $T_{\text{пл}} = 1191 \text{ К}$ [13]. Отметим, что температуры фазовых переходов существенно зависят от чистоты металла, а также в зависимости от темпа нагрева и охлаждения может наблюдаться существенный гистерезис точек переходов и свойств между ними. Сведения о теплоемкости лантана обобщены в справочниках [3,13] и приведены в табл. 1.3 и на рис. 1.2.

На рис. 1.2 представлены данные комплексного исследования теплофизических характеристик лантана (содержание примесей от общей массы: кислорода 0,01 %, углерода 0,02 %, азота 0,01 %, фтора 0,005 %, железа 0,002 %, меди 0,004 %, сопутствующих РЗМ следов; $r = 6$). Измерения проводились модуляционным методом плоских температурных волн в инертной среде при использовании модулированного лазерного нагрева. Отметим, что выше 800-900 К вновь наблюдается существенное увеличение теплоемкости по сравнению с классическим значением $3R'$.

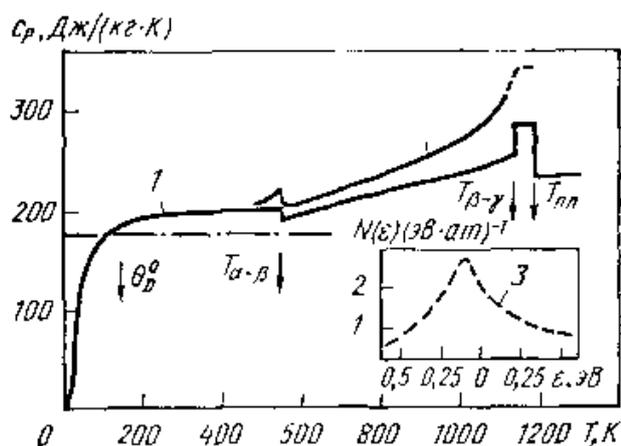


Рисунок 1.2 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) лантана: 1-[11]; [12]2-; [13]3 - предварительные данные о плотности электронных состояний лантана вблизи уровня Ферми; θ_D^0 —[14]

Таблица 1.3 - Теплоемкость и теплофизические свойства лантана [15-17]

T, К	d, г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^{-6}$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
100	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-
300	6,17	195,2	-	10,9	13,1	61,7
400	6,16	196,9	-	12,3	15,0	72,1
500	6,15	198,6	207	12,7	17,0	79,2
583 _α	-	199,4	-	-	-	-
583 _β	-	195,7	-	-	-	-
600	6,13	200,1	214	14,0	18,5	81
700	6,12	208,8	228	15,1	21,3	86
800	6,10	217,8	251	15,4	23,5	92
900	6,09	227,4	267	15,7	25,5	95
1000	6,07	237,6	277	16,1	27,0	98
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.

На рис. 1.3 и в табл. 1.3 приведены сведения о теплопроводности лантана, усредненные на основе данных [3,15-17]. Погрешность средних значений составляет около 10 %. Основной вклад в теплопроводность дает электронная составляющая [18], где λ_g выделено с учетом фонон-электронного рассеяния. При средних температурах, возможно, имеет место отличие, рассчитанное по закону В-Ф-Л, от λ_e^g - по разности ($\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$), обусловленное неупругими эффектами, но при высоких температурах $\lambda_e^L = \lambda_e^g$.

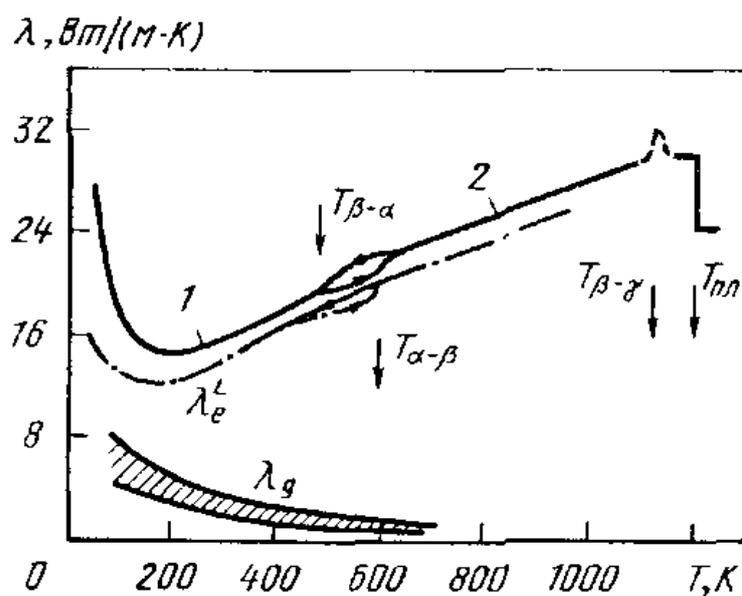


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) лантана: 1- [1]; 2-[19]; - расчет [20]

Церий и его теплофизические свойства. Сведения о теплоемкости церия представлены на рисунке 1.4 и в таблице 1.4. Все данные комплексного исследования теплофизических свойств церия [21], при использовании модулированного лазерного нагрева на $r = 14$ и суммарном содержании примесей, равном 0,045%, в инертной атмосфере методом плоских температурных волн. Установлено, что теплоемкость изменяется мало при высокотемпературных структурных переходах и почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ для жидкого состояния. (рис.1.4.) Коэффициент электронной теплоемкости церия $\gamma_e = 7,5$ мДж/(моль·К²) для γ -Ce[2].

На рисунке 1.5 приведены данные о коэффициенте температуропроводности церия. В таблице 1.4 приведены теплоемкость и теплофизические свойства церия. Сведения [22, 23] дополнены результатами комплексного эксперимента. Различие этих немногочисленных результатов [4, 24] достаточно велико, особенно при температуре ниже 800 К, однако температуропроводность церия выше 800 К в среднем равна около $13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ как для жидкого состояния, так и для γ - и β -фаз.

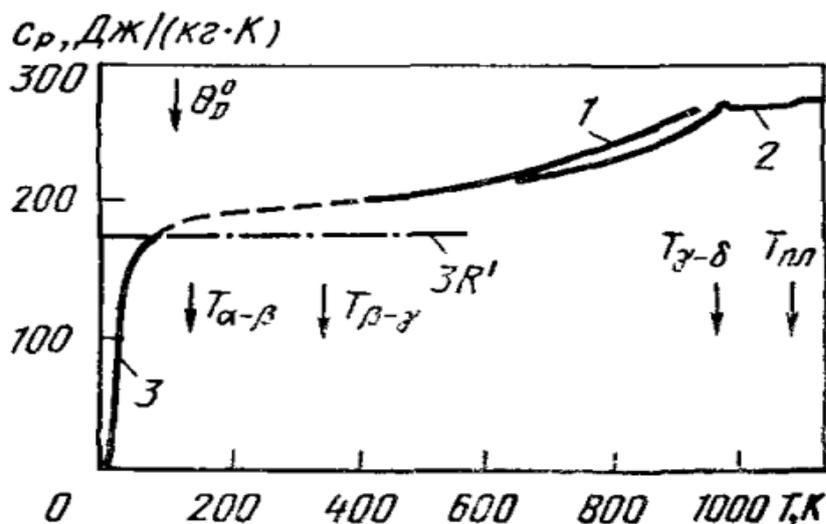


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) церия:

1 – [10]; 2 – [13]; 3 – [24].

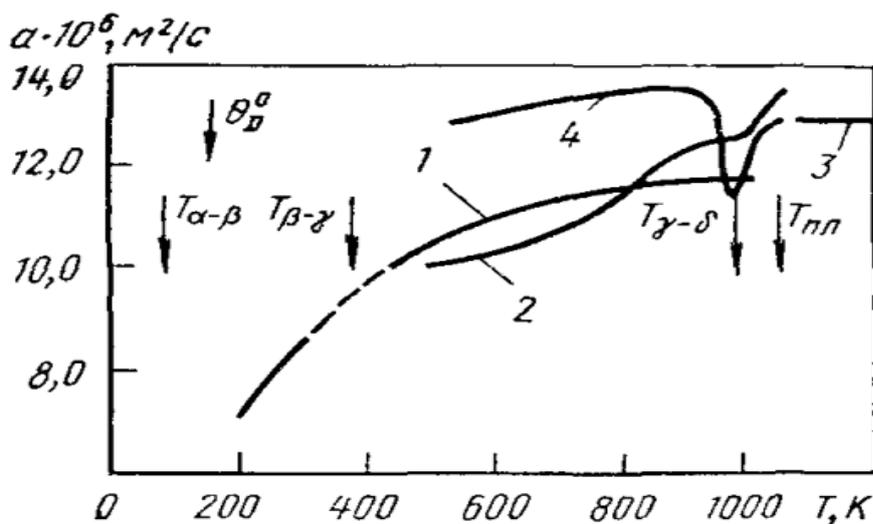


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) церия:

1 – [3]; 2 – [21]; 3 – [23]; 4 – [43].

Таблица 1.4 - Теплоемкость и теплофизические свойства церия [2,3,22,30,43]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с		λ , Вт/(м·К)		$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
100	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70.0	-
300	6.770	292	-	8.60	-	11.18	-	77.0	1.17
348 β	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 γ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6.757	202	-	9.70	-	13.2	-	82.0	1.11
500	6.747	212	-	10.50	-	15.0	-	91.0	1.11
600	6.735	228	218	11.00	13.20	16.9	20.00	98.0	1.13
700	6.724	234	226	11.40	13.50	17.9	20.70	103.0	1.07
800	6.707	246	240	11.80	13.70	19.5	22.10	108.0	1.07
900	6.674	258	260	12.30	13.90	21.2	24.10	112.0	1.07
983 γ	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 δ	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.70 [16]	-	22.10 [16]	-	-
1077S	6.644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077I	6.687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-	-

Празеодим и его теплофизические свойства. Данные [14, 32] о теплоемкости празеодима представлены в таблице 1.5. По абсолютной величине в пределах 5% эти значения совпадают с калориметрическими данными, но отличаются от них тем, что в области температуры 600-800 К имеют нелинейный характер. Теплоемкость их быстро растёт выше этой области и почти в два раза превышает классическое значение для празеодима в

жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости празеодима (γ_e) равен 7,28 мДж/(моль·К²) [2].

Таблица 1.5 - Теплоемкость и теплофизические свойства празеодима [1,3,32]

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
		[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	111.00	1.05
900	6.69	269	260	11.10	19.70	117.00	1.05
1000	6.68	287	270	11.00	20.20	-	-
1073 _α	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 _β	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208 _l	-6.44	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

Неодим и его теплофизические свойства. Данные [14, 26-28] о теплоемкости неодима приложены на рисунке 1.8 и в таблице 1.6. Кривая 2 соответствует результатам комплексного исследования теплоемкости и теплофизических характеристик неодима методом плоских температурных волн в инертной среде с использованием модулированного лазерного нагрева, содержание примесей, % (по массе): меди - 0,008; кислорода - 0,014; углерода - 0,02; железа - 0,012; фтора - 0,04; церия - 0,1. Результаты в целом совпадают с

калориметрическими данными [14], хотя в области 900 К проявляется небольшая аномалия.

Таблица 1.6 - Теплоемкость и теплофизические свойства неодима [14, 27, 30]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		α·10 ⁶ , м ² /с	λ ₂ , Вт/м·К	ρ·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	1.4
400	6.99	199.7	-	11.7	16.9	81	1.34
500	6.97	210.1	217	11.3	18.0	90	1.24
600	6.95	223.3	233	11.2	19.2	98	1.21
700	6.94	236.2	250	11.1	20.5	107	1.18
800	6.92	252.8	272	11.1	22.0	115	1.18
900	6.90	271.1	288	11.1	21.5	123	1.21
1000	6.88	291.1	285	10.7	-	129	1.10
1168α	6.86	318.9	-	-	-	134	-
1168β	-	309.1	282	-	-	140	-
1200	-	309.1	282	-	-	142	-
1297s	-	309.1	-	-	-	146	-
1297l	6.57	338.4	-	-	-	155	-
1400	-	338.4	-	-	-	156	-

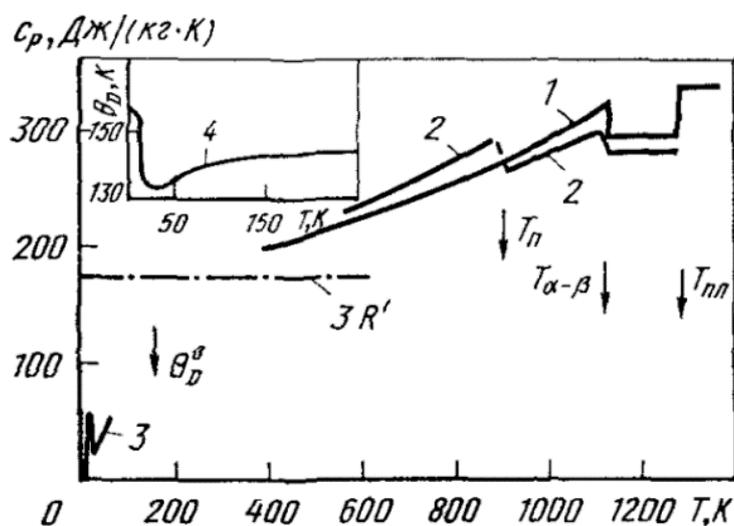


Рисунок 1.8 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) неодима: 1 – [2], 2 – [9], 3 – [12], 4 – данные по температуре Дебая (θ_D) [29].

Самарий и его теплофизические свойства. При комнатной температуре самарий имеет ромбоэдрическую структуру в примитивной ячейке. Параметры решетки, приведенные в работе для непримитивной гексагональной структуры при 298 К: $a = 0,3629$ нм., $c = 26,207$ нм., атомный объем $20,000$ см³/моль, плотность $d = 7,520$ г/см³. Согласно данным, при $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1007$ К происходит переход самария в г. п. у. фазу с периодами $a = 0,3663$ нм, $c = 0,58448$ нм. ($T_{\beta \rightarrow \alpha} = 1000$ К); (β -фаза, согласно данным, может стабилизироваться примесями и существовать при температурах ниже 1000 К).

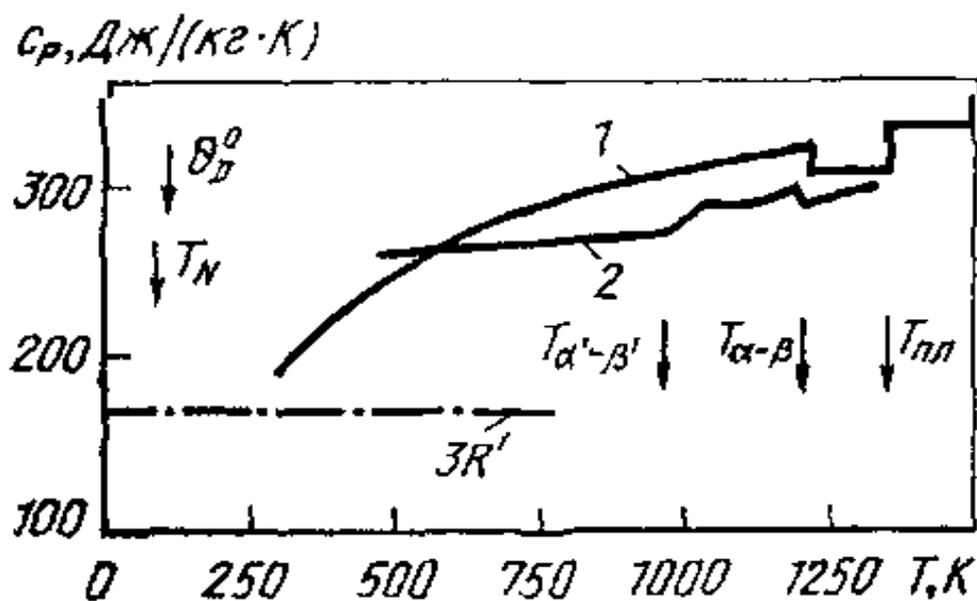


Рисунок 1.9 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) самария: 1-[7]; 2-[32]

На рис. 1.9 и в табл. 1.7 представлены сведения о теплоемкости самария [1,36]; данные [1] получены методом плоских температурных волн с использованием модулированного лазерного нагрева в инертной атмосфере для образца 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 теплоемкости близки к

калориметрическим [36] и почти вдвое превышают значение $3R$. Коэффициент электронной теплоемкости самария $\gamma_e = 11,5$ кДж/(моль·К²).

На рис. 1.10 ранние данные о температуропроводности самария дополнены результатами, полученными в комплексном эксперименте [29] на том же образце, для которого были получены сведения о теплоемкости, приведенные на рис. 1.9. Эти результаты совпадают с результатами [29], но аномалия температуропроводности сместилась для данных [1,14] в область более высоких температур, возможно, вследствие различной чистоты образцов.

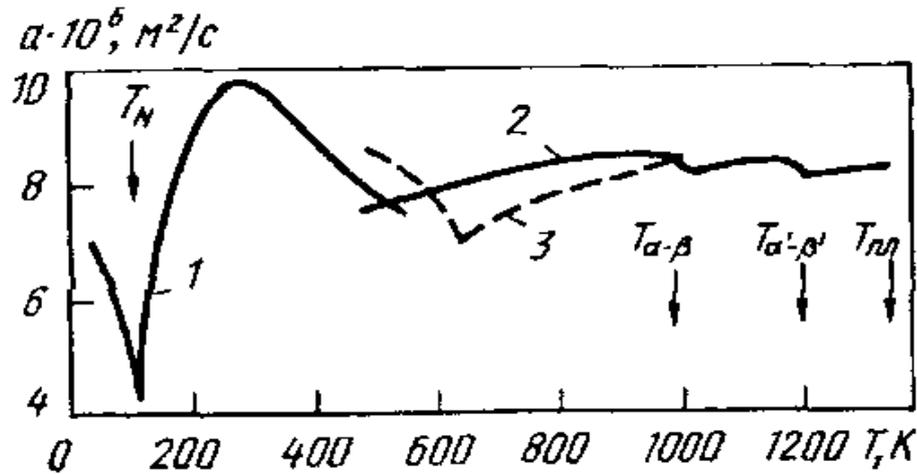


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) самария: 1- [1]; 2- [17]; 3 - [29]

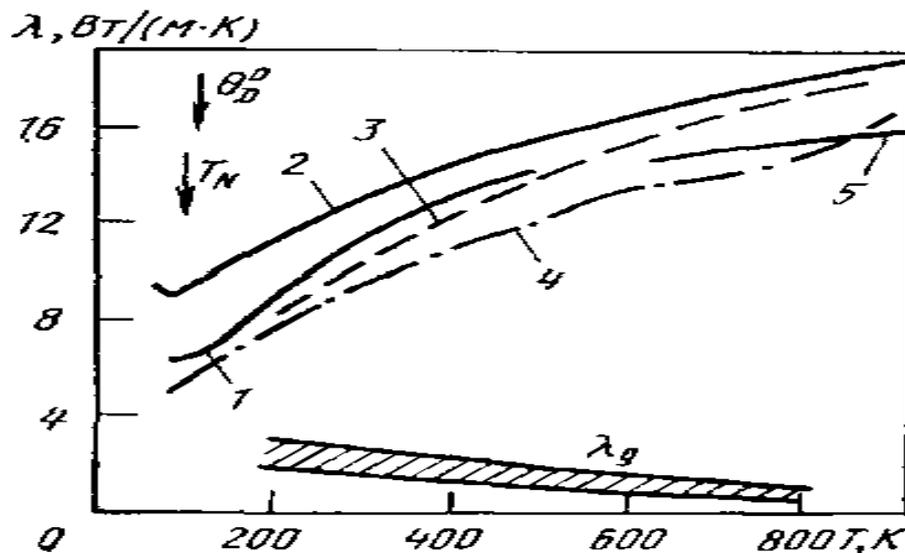


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) самария. 1 - [8]; 2- усредненные данные [13] из [16]; 3- $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_e$; 4- $\lambda_e^L = \lambda_0 T/p$; 5-данные [37]; λ_e -[1]

На рис. 1.11 показаны данные [31] о теплопроводности самария. Теплопроводность растет выше 800 К, но различие между данными [31-33] разных авторов по абсолютной величине достаточно велико, что, возможно, связано с проявлениями эффектов анизотропии в текстурированных образцах. Положительный температурный коэффициент теплопроводности обусловлен ее электронной компонентой, хотя для самария, по-видимому, имеет место заметное отличие $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$ и $\lambda_e^L = \lambda_0 T/p$, так что его электронное число Лоренца при средних температурах больше стандартного L_0 вследствие неупругих вкладов.

Таблица 1.7 - Теплоемкость и теплофизические свойства самария [1, 16-18, 38]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ^2 , Вт/м·К	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
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 свойства. По кристаллической структуре европий резко отличается от других легких РЗМ - он имеет о. ц. к. структуру решетки до точки плавления ($T_{пл} = 1095$ К) с периодом $a = 0,45827$ нм. при 297 К, $V_{пл} = 28,979$ см³/моль, $d = 5,244$ г/см³. Ниже 90 К он переходит в антиферромагнитное состояние с геликоидальной антиферромагнитной структурой, оси которой параллельны ребрам куба [3,17, 39].

Температурная зависимость ТКЛР европия, согласно данным обзоров [1, 40], приведена на рис. 1.12. Температурная зависимость плотности европия рассчитывалась по значениям ТКЛР из работы (табл. 1.8). Плотность при комнатной температуре $d_0 = 5,30 \cdot 10^3$ кг/м³ [16, 41].

Таблица 1.8 - Теплоемкость и теплофизические свойства европия [2, 8, 29, 36]

Т, К	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
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	-	-	-	-

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

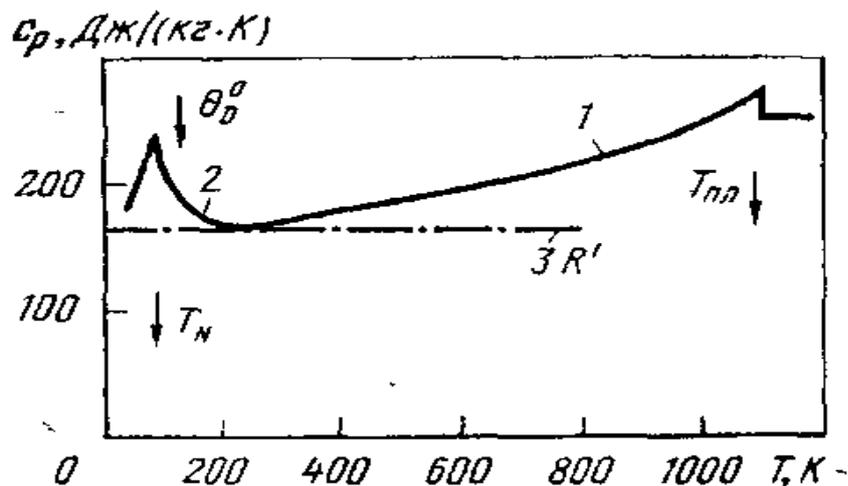


Рисунок 1.13 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) европия [39] ниже 150 К - [41]

Сведения о теплоемкости европия приведены на рис. 1.13. и в табл. 1.8. Кривая температурной зависимости удельной теплоемкости имеет максимум вблизи точки Нееля и при комнатных температурах близка к $3R'$. Выше 400-600 К теплоемкость быстро растет с повышением температуры и слабо изменяется при температуре плавления. В жидком состоянии у европия, как и у других РЗМ, теплоемкость достигает значений, почти вдвое превышающих классические $3R'$. Коэффициент электронной теплоемкости европия $\gamma_e = 3,69$ мДж/(моль·К²) [16, 42].

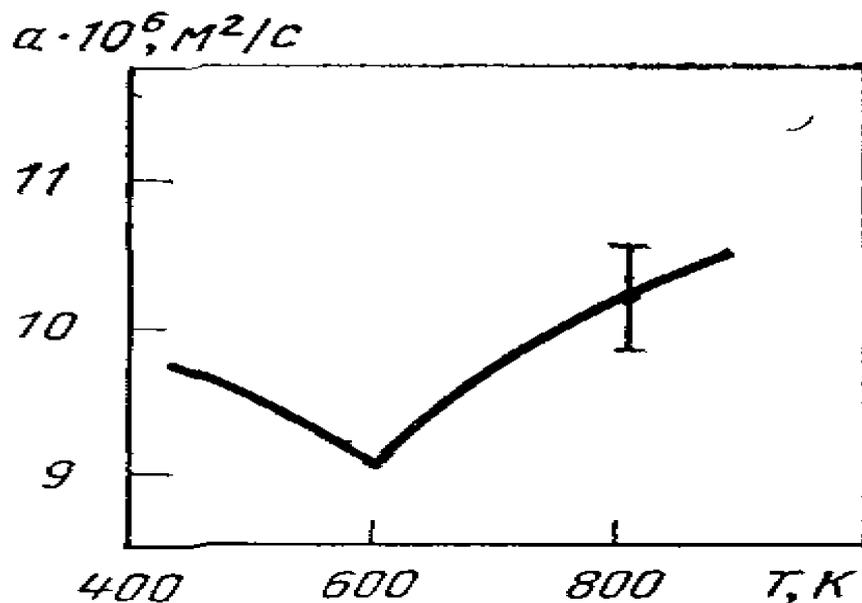


Рисунок 1.14 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) европия [23]

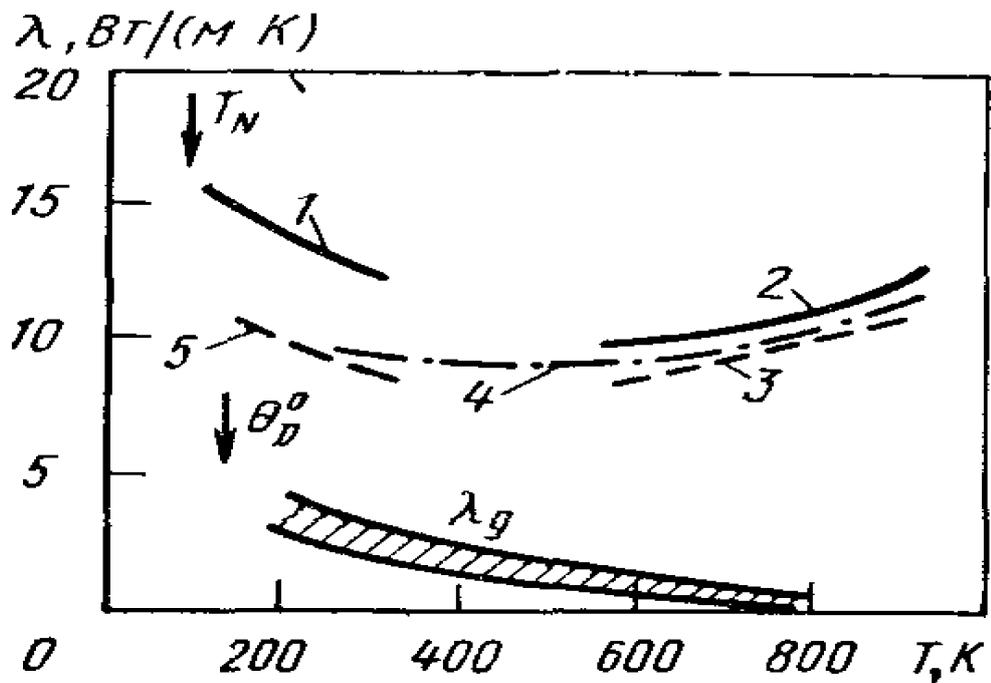


Рисунок 1.15 - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) европия: 1 – [10]; 2- [23]; 3- $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$; 4- $\lambda_e^l = \lambda_0 T/p$; где p по [31]; 5- то же, p по ; λ_e – [32]

Общая теплопроводность европия близка к электронной составляющей, которая и определяет ее положительный температурный коэффициент. Погрешность приведенных на рис. 1.15 и в табл. 1.8 значений составляет 10-15%.

Иттрий и его теплофизические свойства. Данные [24,29] о теплоемкости и теплофизические свойства иттрия представлены в таблице 1.9 и на рисунке 1.16. Видно, что при пересечении в районе Θ_D^0 классического значения $3R'$ температурная зависимость теплоемкости «насыщается», оставаясь почти постоянной до температуры 800 К, однако вновь начинает возрастать при более высоких температурах и почти в два раза превышает классическое значение для иттрия в жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости иттрия $\gamma_e = 8,5$ мДж/(моль · К²) [2].

Температуропроводность монокристаллического иттрия ($r=30$) изучалась [44] в интервале 700-1600 К (рисунок 1.16). Сведения для поликристаллов [45] лежат между результатами, полученными для гексагонального и

перпендикулярного к нему направлений, что, видимо, является следствием текстурованности образцов. Данные [24,46] о температуропроводности иттрия выше 1600 К носят предварительный характер и требуют уточнения (рисунок 1.17).

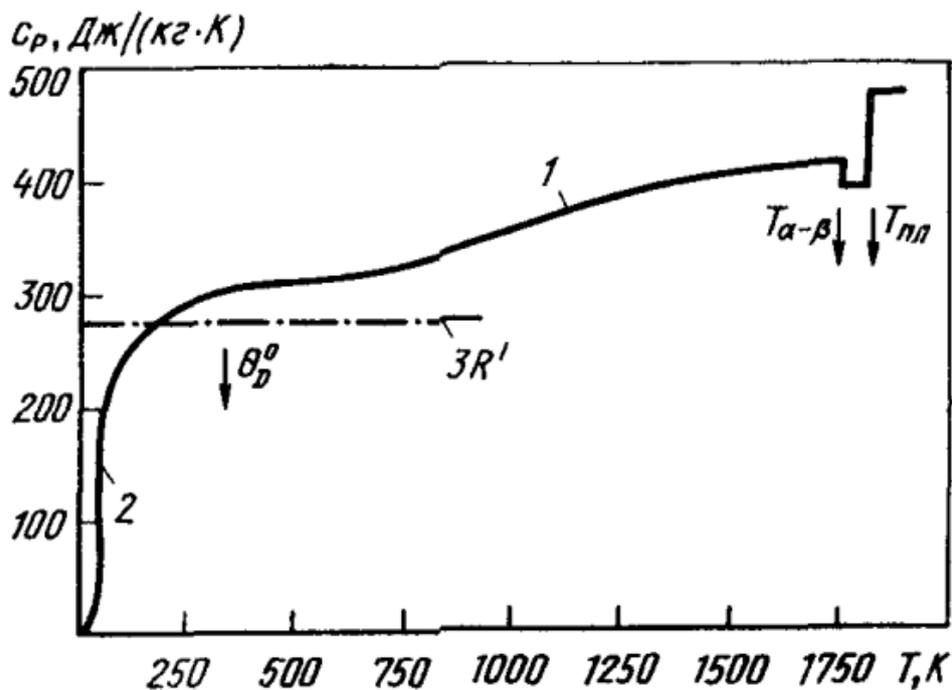


Рисунок 1.16 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) иттрия [47]

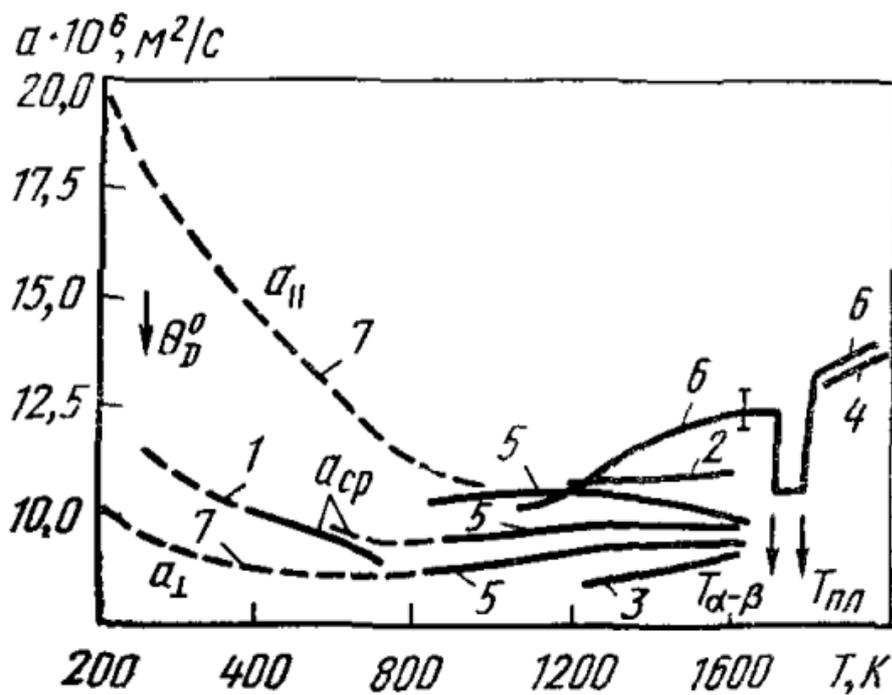


Рисунок 1.17 - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) иттрия [48].

Таблица 1.9 - Теплоемкость и теплофизические свойства иттрия [1,2,23,29,45]

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

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

1.2. Влияние редкоземельных металлов на кинетику окисления алюминия и алюминиево-железового алюминиевого сплава АЖ2.18

Авторами [57-64] выявлено, что сравнительно легкоплавкие La, Ce и Pr характеризуются высокими температурами кипения, т.е. являются трудноиспаряемыми (аналогия с галлием). В то же время те же Eu и Y [52, 59] в ряду лантаноидов имеют наименьшие температуры кипения, наиболее легколетучи (таблица 1.10).

Таблица 1.10 - Некоторые свойства элементов подгруппы скандия и РЗМ цериевой подгруппы [68, 69]

Элементы и простые вещества	Содержание в земной коре, мас.доли %	Плотность, г/см ³	$t_{пл}^{oC}$	$t_{кип}^{oC}$	Атомный радиус, нм	Ионный радиус Э^{3+} , нм	Потенциал ионизации, В			$E^{\circ}_{\text{Э}^+/ \text{Э}, \text{В}}$
							$\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{+} + e^{-}$	$\text{Э}^{+} \rightarrow \text{Э}^{2+} + e^{-}$	$\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + e^{-}$	
Sc	$6.0 \cdot 10^{-4}$	2.99	1539	2832	0.161	0.068	6.54	12.80	24.75	-2.077
Y	$2.8 \cdot 10^{-3}$	4.72	1509	3357	0.181	0.088	6.38	12.23	20.51	-2.372
La	$1.8 \cdot 10^{-3}$	6.17	920	3454	0.187	0.106	5.61	11.43	19.17	-2.522
Ce	$4.5 \cdot 10^{-3}$	6.66	795	3257	0.183	0.103	6.54	12.31	19.87	-2.483
Pr	$7.0 \cdot 10^{-4}$	6.78	935	3212	0.182	0.101	5.76	11.54	20.96	-2.462
Nd	$2.5 \cdot 10^{-3}$	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	5.9	11.7	22.0	-2.431
Sm	$7.0 \cdot 10^{-4}$	7.54	1072	1752	0.181	0.096	5.6	11.4	24.0	-2.414
Eu	$1.2 \cdot 10^{-4}$	5.26	826	1597	0.202	0.095	5.67	11.24	24.56	-2.407

Для твердых порошкообразных сплавов системы Al-Sc, Al-Y, Al-La, Al-Ce, Al-Pr и Al-Nd в твердом состоянии минимум скорости процесса окисления приходится на сплавы интерметаллического состава. Значения кажущейся энергии активации окисления твердых (порошкообразных) сплавов системы Al-Sc, Al-Y, Al-La, Al-Ce, Al-Pr и Al-Nd представлены в таблице 1.11 [55-65].

Таблица 1.11 - Значения кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления порошкообразных сплавов систем Al–РЗМ [55-60]

Содержание РЗМ в алюминии, ат%	Эвтектика со стороны алюминия	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 снижению значения кажущейся энергии активации и, следовательно, по увеличению скорости процесса окисления исследованные сплавы системы находятся в ряду Al–РЗМ [57-64].

В таблице 1.12, приведенной авторами [52-64], изучены кинетические характеристики зависимости процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием, празеодимом и неодимом, от концентрации редкоземельными металлами (от 0.01 до 0.50 мас.%) при температурах 673К, 773К и 873К. Установлено, что введение церия в исходный сплав АЖ2.18 несколько уменьшает его устойчивость к окислению в атмосфере воздуха, а добавок празеодима и неодима, наоборот, растёт кажущаяся энергия процесса окисления, что свидетельствует о повышении устойчивости модифицированных сплавов к окислению. Видно, что при окислении сплавов продукты определённым образом влияют на механизм процесса окисления.

Таблица 1.12 - Зависимость кажущейся энергии активации окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного РЗМ (Ce, Pr, Nd), в твердом состоянии [60-67]

Система \ Содержание РЗМ 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
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 окисления алюминиевого сплава АЖ2.18

Окисление Al-Fe сплавов исследовалось на 3 сплавах при температурах 1530-1600⁰С. Отмечается рост окисления сплавов для всех образцов составов с повышением температуры. Чистые компоненты характеризуются увеличенной скоростью окисления, чем сплавы [52].

Применительно к исследованному авторами алюминиевому сплаву АЖ2.18, модифицированному литием, бериллием и магнием, следует отметить, что литий и магний увеличивают скорость процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, т.е. с добавками лития и магния растёт поступление кислорода к поверхности реагирования, результатом чего является рост окисляемости сплавов, а добавки бериллия снижают окисление алюминиевого сплава АЖ2.18 (таблица 1.13) [74-78].

По изменению величины кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного литием, бериллием и магнием, их можно расположить в следующий ряд:



Таблица 1.13 - Значения кажущейся энергии активации сплавов систем АЖ2.18Fe-Li (Be, Mg), содержащих по 0,5 мас.% модифицированного компонента [54, 55, 75]

Система \ Содержание Li, Be, Mg, мас.%	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
	АЖ2.18%Fe-Li	149.00	132.54	118.91	102.28	86.37
АЖ2.18%Fe-Be	149.00	154.98	162.88	169.67	177,63	189.00
АЖ2.18%Fe-Mg	149.00	128.33	114.93	105.38	95.79	84.28

В таблице 1.14 представлены результаты исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного щелочноземельными металлами [68, 69].

Таблица 1.14 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 в твердом состоянии от содержания кальция, стронция и бария [79-81]

Содержание компонентов в сплаве АЖ2.18, масс.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Добавка, масс.%					
	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. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с элементами II группы периодической таблицы и редкоземельными металлами в среде электролита NaCl

В таблицах 1.15, 1.16 авторами [82] изучено модифицирующее влияние добавок лития, бериллия, магния к сплаву АЖ2.18. В эвтектике ($\alpha - Al_3Fe$)

сокращаются размер и количество фаз, существенно влияющих на форму кристаллов интерметаллида $FeAl_3$ от игольчатого к шаровидному. Результатом является при сравнении со сплавом АЖ2.18 повышение коррозионной стойкости модифицированных сплавов в 2 раза. Видно положительное влияние добавок лития, бериллия и магния на анодные характеристики и скорость коррозии эвтектического алюминиевого сплава АЖ2.18 в среде электролита NaCl [83].

Таблица 1.15 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов систем АЖ2,18-Li, (Be, Mg) в среде электролита NaCl [84-89]

Среда NaCl, %	Содержание Li, Be и Mg в сплаве, мас. %	Сплавов с Li		Сплавов с Be		Сплавов с Mg	
		$E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	$E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	$E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$
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
	0.01	0.640	0.465	0.650	0.500	0.600	0.460
	0.05	0.580	0.440	0.630	0.480	0.530	0.450
	0.1	0.545	0.439	0.600	0.460	0.500	0.420
	0.5	-	-	0.588	0.450	0,484	0,400
0.3	-	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
	0.01	0.660	0.500	0.680	0.515	0.610	0.480
	0.05	0.648	0.500	0.657	0.500	0.580	0.460
	0.1	0.560	0.470	0.633	0.500	0.540	0.450
	0.5	-	-	0.620	0.480	0.518	0.444
3.0	-	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
	0.01	0.682	0.540	0.770	0.525	0.620	0.540
	0.05	0.655	0.520	0.720	0.510	0.600	0.520
	0.1	0.576	0.500	0.700	0.510	0.560	0.500
	0.5	-	-	0.684	0.500	0,533	0,500

Таблица 1.16 - Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ2.18-Li, (Be, Mg) в среде электролита NaCl [88, 91]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Be, и Mg в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Li		сплавов с Be		сплавов с Mg	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
		A/м ²	г/м ² ·час	A/м ²	г/м ² ·ч	A/м ²	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
	0.01	0.65	2.2	0.74	2.48	0.68	2.28
	0.05	0.52	1.8	0.69	2.31	0.60	2.01
	0.1	0.48	1.6	0.62	2.07	0.52	1.74
	0.5			0.60	2.01	0.50	1.67
0.3	-	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
	0.01	0.72	2.5	0.86	2.88	0.70	2.35
	0.05	0.63	2.2	0.74	2.48	0.63	2.11
	0.1	0.58	2.0	0.70	2.35	0.54	1.81
	0.5			0.68	2.28	0.51	1.71
3,0	-	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
	0.01	0.88	3.0	0.96	3.22	0.80	2.68
	0.05	0.74	2.5	0.84	2.81	0.68	2.28
	0.1	0.60	2.3	0.76	2.55	0.56	1.87
	0.5			0.70	2.35	0.53	1.77

Авторами [84-91] установлены зависимости коррозионно-электрохимических свойств сплавов и установлены закономерности изменения их электрохимических потенциалов, которые могут применяться при разработке составов новых сплавов на основе низкосортного некондиционного алюминия для нужд отраслей промышленности.

В алюминиевом угле 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 твердом состоянии в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фаза FeAl₃ (в которой может раствориться до 1,4% Be), твердый раствор на основе бериллия и тройное соединение. Фаза Be₅Fe₂Al₄ (15,8% Be и 42,8% Fe) имеет моноклинную кристаллическую решетку (пространственная группа C2/m). В элементарной

ячейке 12 узлов, причем некоторые из них свободны, так что в среднем на элементарную ячейку приходится 11 атомов. Параметры решетки $a = 7,718 \text{ \AA}$, $b = 4,4554 \text{ \AA}$, $c = 4,542 \text{ \AA}$; $\beta = 124^\circ 32'$; плотность фазы $3,470 \text{ г/см}^3$. Соединение представляет собой фазу Лавеса типа MgCu_2 с атомами железа и бериллия, расположенными в позициях атомов меди, так что симметрия решетки уменьшается от кубической до моноклинной. Другое соединение Be_4FeAl (30,2% Be и 47,1% Fe) имеет г.ц.к. решетку (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, 24 атома в элементарной ячейке) с параметром $a = 6,06 \text{ \AA}$; оно изоморфно соответствующим хромовым, марганцевым, никелевым соединениям и образует с ними твердые растворы. Маловероятно, чтобы эта фаза находилась в равновесии с алюминиевым твердым раствором. Данные [88] приведены относительно распределения железа между твердой 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. В равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся две двойные фазы FeAl_3 и Mg_5Al_8 . При 450°C происходит тройное эвтектическое превращение $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{FeAl}_3 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ [76]; эвтектика скорее всего содержит 0,15% Fe и 33% Mg. Она имеет полностью вырожденную структуру. Растворимость железа в фазе Mg_5Al_8 и магния в фазе FeAl_3 пренебрежимо мала. Растворимость железа в алюминии в твердом 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]).

Кристаллизация сплавов в неравновесных условиях в случае быстрого охлаждения резко усиливает тенденцию к вырождению эвтектики, так что крупные кристаллы фазы $FeAl_3$ могут образовываться даже при низкой концентрации железа. Кроме того, даже 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 анодное поведение алюминиево-железowego алюминиевого сплава АЖ2.18. В таблицах 1.17 и 1.18 представлены ообщённые результаты исследования алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного щелочноземельными металлами [92]. Потенциал свободной коррозии сплавов системы АЖ2.18-Са (Sr, Ва) с ростом концентрации ЩЗМ изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18 снижается от -0,680 В в среде электролита 0,03 % NaCl до -0,860 В в среде электролита 3,0 %- ного NaCl (таблица 1.17) [93].

Установленные зависимости характерны для сплавов АЖ2.18 со всеми ЩЗМ [94]. При переходе от сплавов АЖ2.18 с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциал свободной коррозии снижается, т.е. изменяется в отрицательном направлении оси ординат, потенциал питтингообразования также снижается (таблица 1.18).

Таблица 1.17 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) и питтингообразования (-Е_{п.о.}, В) алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием, барием в среде электролита NaCl [95].

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЩЗМ, мас. %	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		-Е _{св.корр}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{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
	0.01	0.690	0.340	0.682	0.500	0.665	0.440
	0.05	0.670	0.320	0.670	0.487	0.654	0.440
	0.1	0.660	0.320	0.658	0.460	0.640	0.430
	0.5	0.640	0.300	0.640	0.450	0.634	0.415
0.3	-	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
	0.01	0.830	0.520	0.780	0.510	0.770	0.450
	0.05	0.790	0.480	0.768	0.500	0.754	0.440
	0.1	0.770	0.460	0.740	0.480	0.720	0.440
	0.5	0.762	0.450	0.700	0.464	0.695	0.418
3.0	-	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
	0.01	0.856	0.520	0.848	0.534	0.840	0.484
	0.05	0.844	0.500	0.832	0.518	0.832	0.460
	0.1	0.830	0.470	0.818	0.500	0.810	0.446
	0.5	0.820	0.460	0.800	0.480	0.798	0.420

Таким образом, установлено, что модифицирование алюминиевого сплава АЖ2.18 до 0.5 мас.% кальция, стронция и бария повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза в среде электролита хлорида натрия.

В этой системе образуется несколько тройных соединений, однако в сплавах, богатых алюминием, в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться только фазы $FeAl_3$ и $CaAl_4$ [96].

Таблица 1.18 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ2.18-Са (Sr, Ва) от содержания ЦЗМ в среде электролита NaCl [94-99]

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Са		сплавов со Sr		сплавов с Ва	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м 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
	0.01	0.120	4.02	0.118	3.95	0.115	3.85
	0.05	0.115	3.85	0.115	3.85	0.112	3.75
	0.1	0.113	3.79	0.112	3.75	0.090	3.01
	0.5	0.110	3.69	0.100	3.35	0.080	2.69
0.3	-	0.160	5.36	0.160	5.36	0.160	5.36
	0.005	0.148	4.96	0.145	4.86	0.140	4.69
	0.01	0.135	4.52	0.130	4.35	0.133	4.45
	0.05	0.130	4.35	0.124	4.15	0.129	4.32
	0.1	0.127	4.25	0.120	4.02	0.124	4.15
	0.5	0.122	4.08	0.118	3.95	0.110	3.68
3.0	-	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
	0.01	0.156	5.22	0.150	5.03	0.148	4.96
	0.05	0.150	5.02	0.146	4.89	0.140	4.69
	0.1	0.145	4.86	0.134	4.48	0.135	4.52
	0.5	0.130	4.35	0.131	4.38	0.128	4.29

Влияние РЗМ на анодное поведение алюминиево-железистого алюминиевого сплава АЖ2.18. Авторами [100-103] изучены коррозионно-электрохимические и

протекторные свойства алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er, в среде электролита NaCl. Исследования коррозионно-электрохимического и анодного поведения сплавов данных систем в среде 3.0; 0.3 и 0.03%-ного электролита NaCl показали, что любой из исследованных редкоземельных металлов может быть использован в качестве модификатора сплава алюминия с высоким содержанием железа с целью достижения повышения коррозионной стойкости. Для увеличения коррозионной устойчивости в среде 3%-ного электролита NaCl – минимальное содержание празеодима, неодима и гадолиния составляет 0.01 мас.%. В среде 0.3%-ного электролита NaCl в количестве 0.05 мас.% достаточен любой из рассмотренных в экспериментах редкоземельных металлов. При этом защита от коррозионного разрушения авторами производилась путем электрохимической защиты стальной поверхности с помощью протекторов, изготовленных из алюминиевого сплава (рисунок 1.18.).

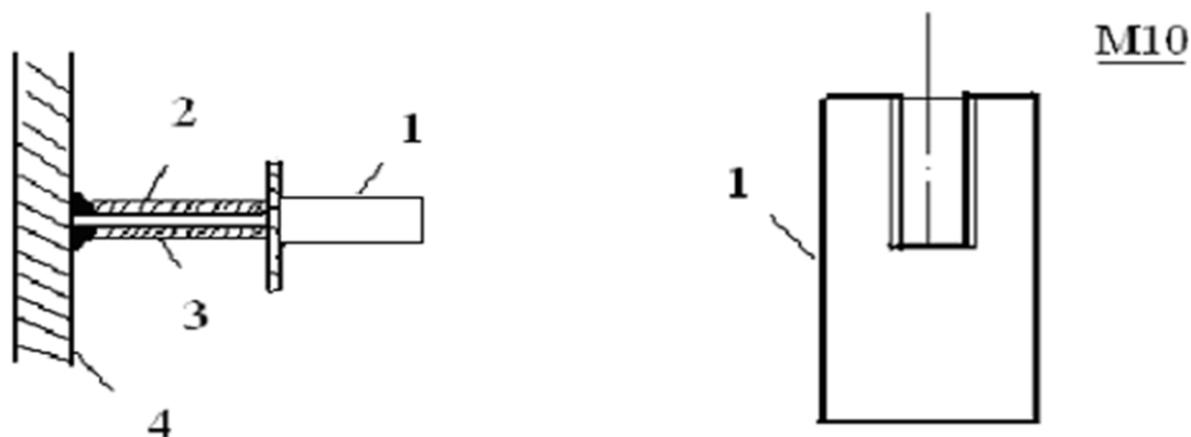


Рисунок 1.18 - Монтаж протектора к стальной конструкции:

1 – протектор, 2 – проводник (шпилька), 3 – изоляция, 4 – защищаемая конструкция (сталь).

Протектор представляет собой цилиндрическую отливку из алюминиевого сплава с добавками легирующих элементов - марганца, железа, цериевого мишметалла, олова и др. Поддерживающие шпильки (марки стали Ст.3) являются одновременно проводниками, по которым проходит ток к защищаемой конструкции, часть которой без резьбы изолировалась, остальная - с резьбой для протектора [100-106].

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Проведённый обзор литературы по части структурообразования и физико-химических свойства сплава Al+2.18% Fe (АЖ2.18) с металлами II группы показал перспективность использования их для машиностроения, автомобильной промышленности и различных отраслей техники. Исследование теплофизических свойств, кинетики окисления и коррозионной стойкости тройных алюминиевых железных сплавов остаётся актуальным вопросом. Это связано с 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. Анализ литературы свидетельствует, что по данному направлению исследования проведены недостаточно, в частности для сплавов, которые планируется исследовать в данной работе. Литературные данные подтверждают, что в литературе нет сведений о сплаве АЖ2.18% с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и семействе РЗМ подгруппы иттрия. Следовательно, систематизация данных сплавов требует провести цикл исследований.

С учетом изложенного, ставится задача синтезировать сплав АЖ2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и семейством РЗМ иттриевой подгруппы различной концентрации с использованием диаграмм состояния данных систем и провести исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций, коррозионно-электрохимических свойств и высокотемпературного окисления сплавов.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

2.1. Теория метода и схема установки для измерения теплоёмкости твердых тел

В последнее время в качестве модифицирующих добавок к алюминиевым сплавам широко стали применять редкоземельные металлы (РЗМ). Изучение структуры и свойств, отдельных РЗМ позволило открыть у них особые качества, необходимые для работы новейших физических приборов. Учитывая всесторонние преимущества этих уникальных металлов, в работе в качестве модифицирующей добавки к алюминиево-железовому сплаву АЖ2.18 использовали РЗМ.

Сплавы для исследования получали в шахтных лабораторных печах сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750 - 850⁰С из алюминиево - железного сплава АЖ2.18 (2.18 мас.% Fe), которое непосредственно извлекалось из одной электролизных ванн Таджикской алюминиевой компании ГУП «ТалКо» и лигатуры на основе алюминия, содержащей до 10 мас.% РЗМ. Там же в Центральной заводской лаборатории был проведен химический анализ сплавов на содержание железа, примесей и РЗМ. Лигатуры предварительно синтезировались в электропечи сопротивления вакуумного типа СНВЭ-1.3.1/16 И4. Состав полученных сплавов контролировался также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.). Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур использовался закон охлаждения Ньютона – Рихмана. Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов, по уравнению

(2.1) была вычислена удельная теплоёмкость эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса эталона;

$m_2 = \rho_2 V_2$ – масса исследуемого образца;

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения эталона и образцов сплавов при

данной температуре.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому - процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде, т. е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью. Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT - разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 - разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 - постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Измерение теплоемкости проводилось по методике, описанной в работах [3, 27] и на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Электродпечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

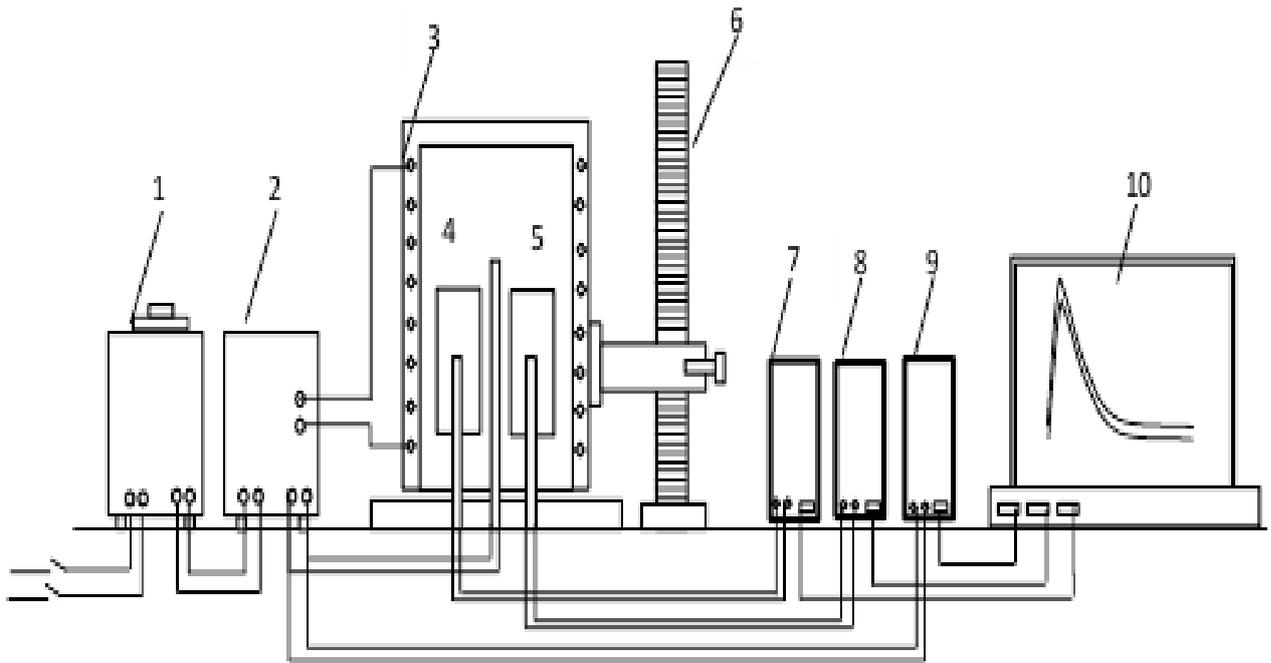


Рисунок 2.1 - Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 - автотрансформатор; 2 - терморегулятор; 3 - электропечь; 4 - образец измеряемый; 5 - эталон 6 - стопка электропечи; 7 - цифровой термометр измеряемого образца; 8 - цифровой термометр эталона; 9 - цифровой термометр общего назначения; 10 - регистрационный прибор [107, 108].

Электропечь (3) запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9) фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (10). Образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9) на

компьютер (10) через каждые (5, 10, 20с), охлаждая образцы и эталон до комнатной температуры.

2.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 [3, 34, 113]

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе (термограмма) [109].

Экспериментально полученные термограммы образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 и скорости их охлаждения от времени представлены на рисунках 2 и 3. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К и описывается уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2}[(T_1 - T_0)e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0)e^{-\tau/\tau_2}] \quad (2.9)$$

Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right)e^{-\tau/\tau_1} + \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right)e^{-\tau/\tau_2} . \quad (2.10)$$

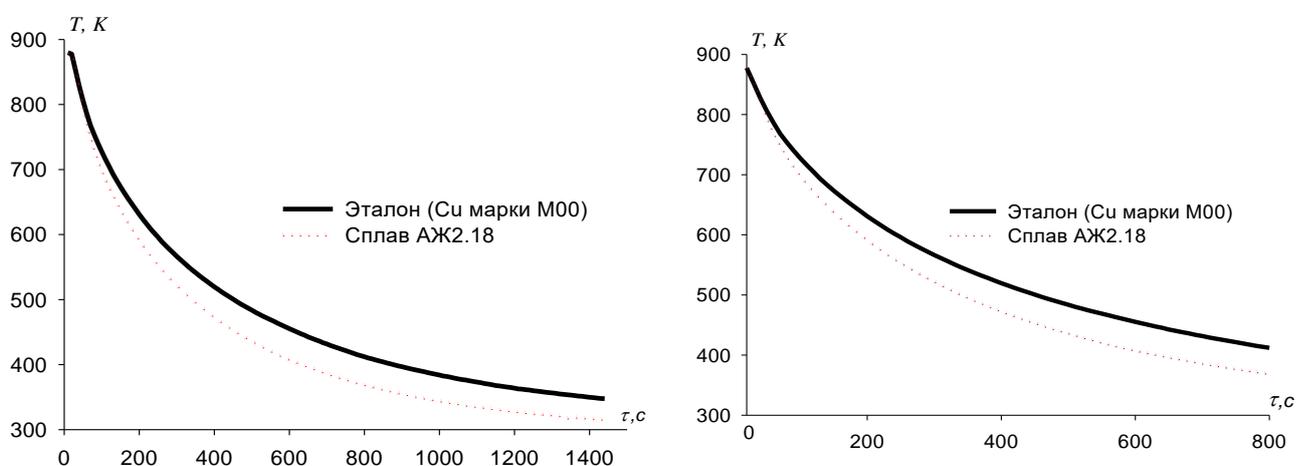


Рисунок 2.2 - График зависимости изменения температуры (T) образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 и эталона от времени охлаждения [109, 113]

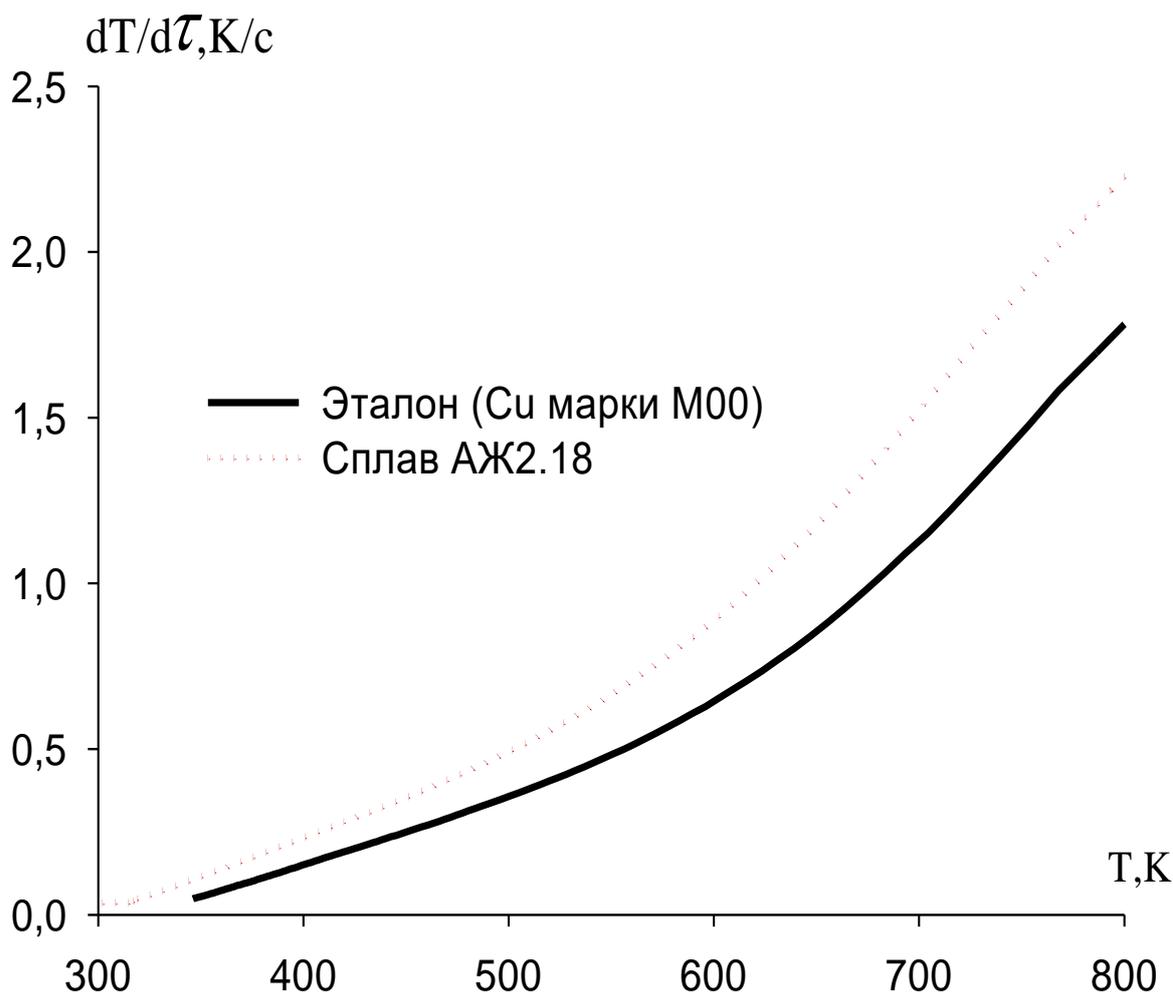


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения эталона и образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 (Cu марки (M00) [37].

Используя скорости охлаждения образцов и теплоемкость эталонного образца, была определена удельная теплоемкость алюминиевого сплава АЖ2.18, по уравнению (2.8) в интервале температур 300-800 К получено уравнение

$$C_p^{0AZ2.18} = 0.902 + 8.24 \cdot 10^{-4}T - 740 \cdot 10^{-7}T^2 + 3.10 \cdot 10^{-10}T^3. \quad (R^2 = 99.99) \quad (2.11)$$

Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры описывается кривой, приведенной на рисунке 2.4.

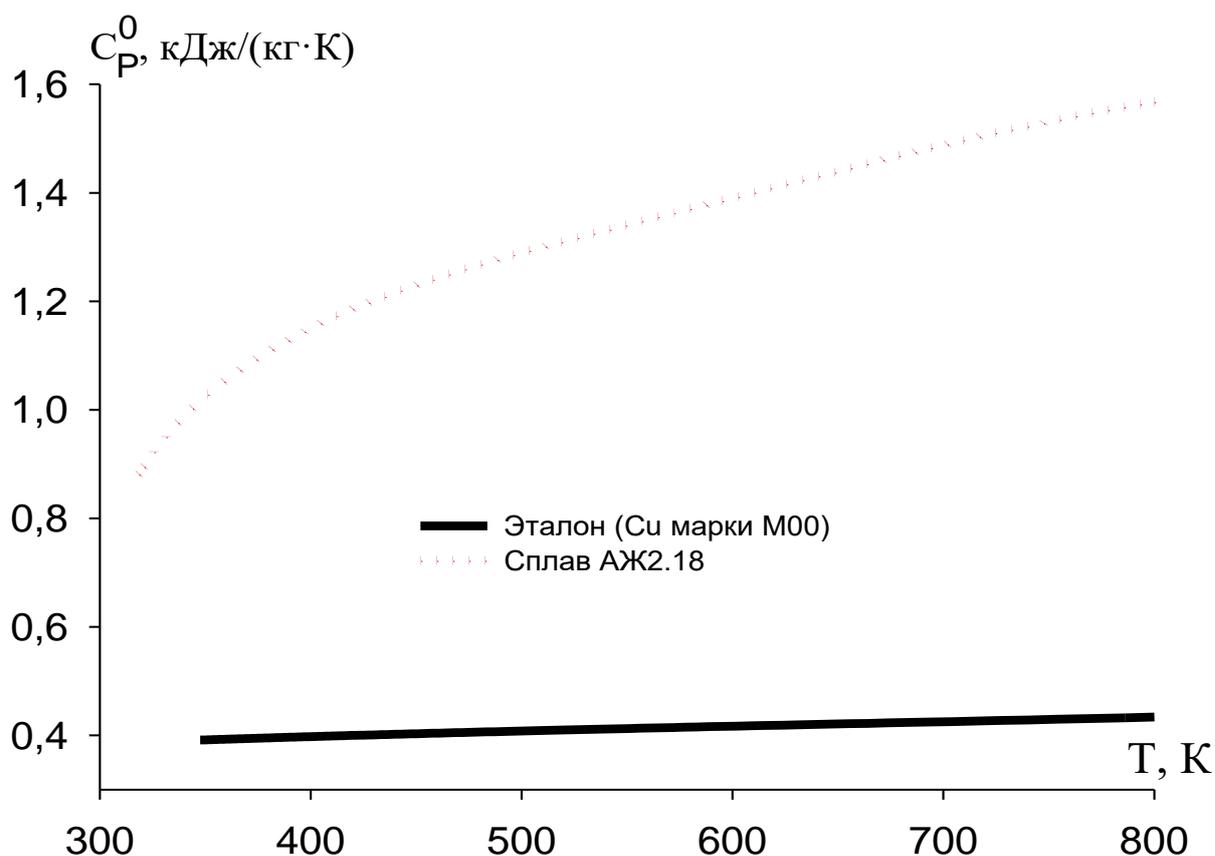


Рисунок 2.4 - Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ2.18 и эталона (Cu марки (M00) в зависимости от температуры [110]

Также, используя значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 по уравнению

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

где: T и T₀ – температура образца и окружающей среды, S и m - площадь поверхности и масса образца, соответственно. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 представлена на рисунке 2.5.

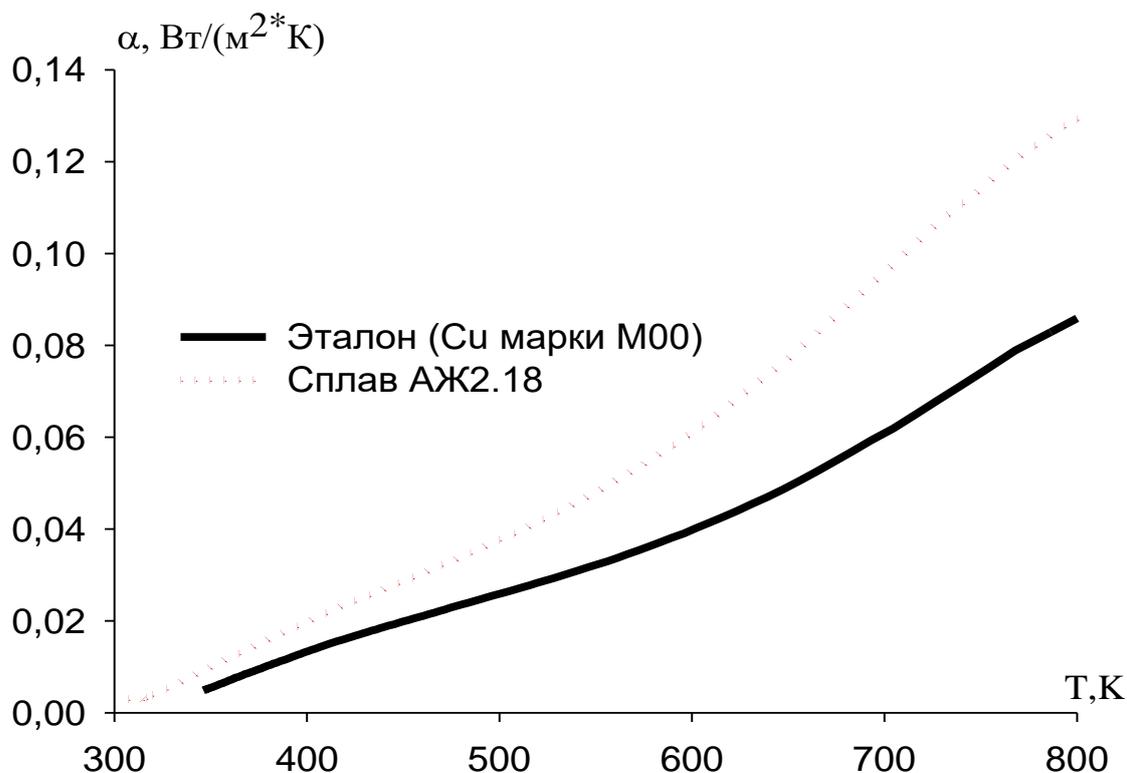


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 и эталона (Cu марки М00) в зависимости от температуры

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава АЖ2.18 были использованы интегралы от полиномы теплоемкости по уравнению (2.8):

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.13)$$

$$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.14)$$

$$[G(T) = H(T - T_0)] - TS(T - T_0) \quad (2.15)$$

где $T_0=273,15\text{К}$.

Результаты расчёта температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ2.18 через 100 К представлены на рисунке 2.6.

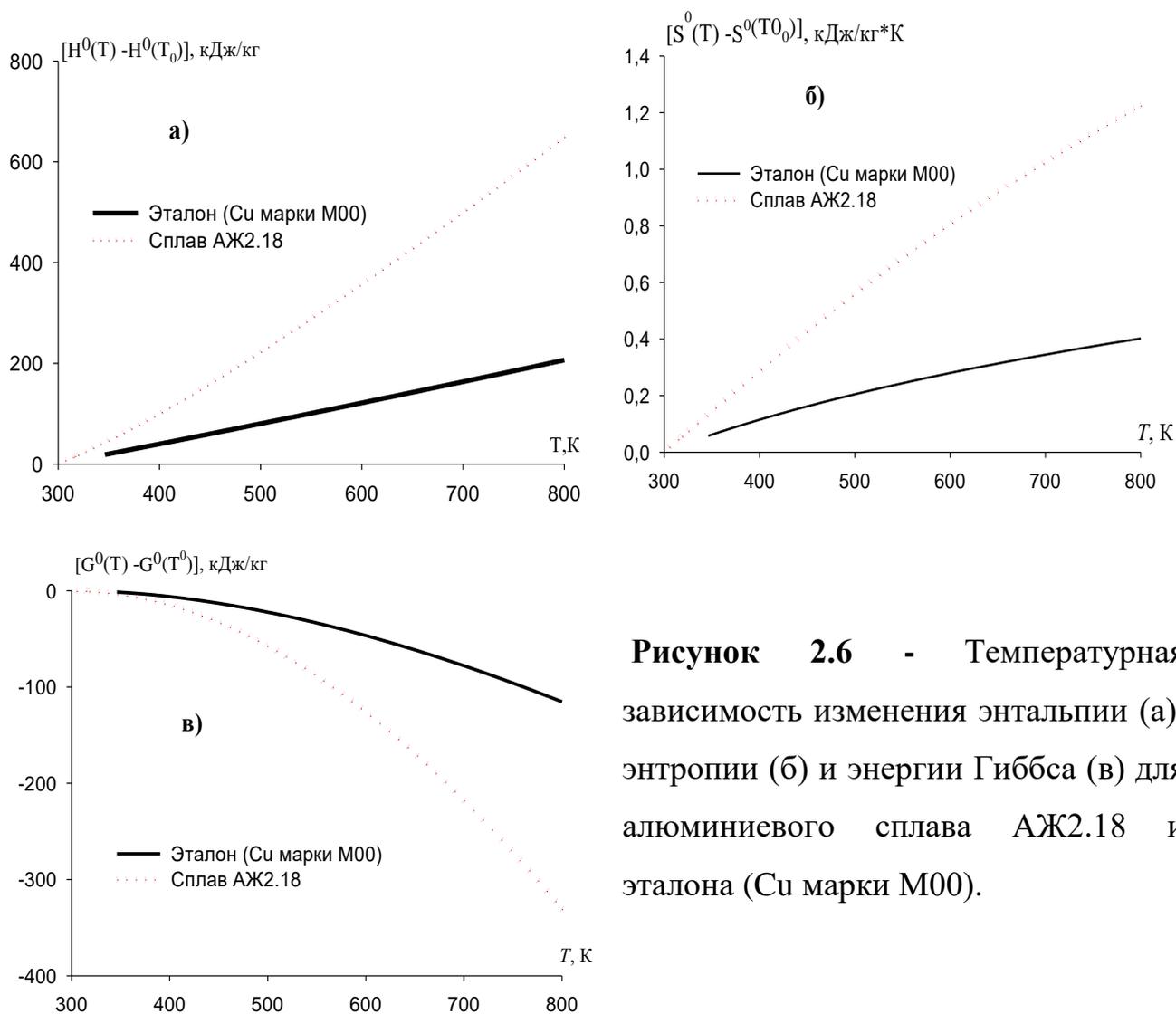


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость изменения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава АЖ2.18 и эталона (Cu марки М00).

Как видно, из результата расчета, приставленного на рисунке 2.6, при повышении температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, изменение энтальпии, энтропии алюминиевого сплава АЖ2.18 растут, а значение энергии Гиббса снижается. Таким образом, получены полиномы изменения термодинамических функций и теплофизических характеристик в зависимости от температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18 с точностью $R_{кор.} = 0.999$.

2.3. Теплоемкость и термодинамические функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием представлены на рисунке 2.7 и описываются уравнением вида (2.9).

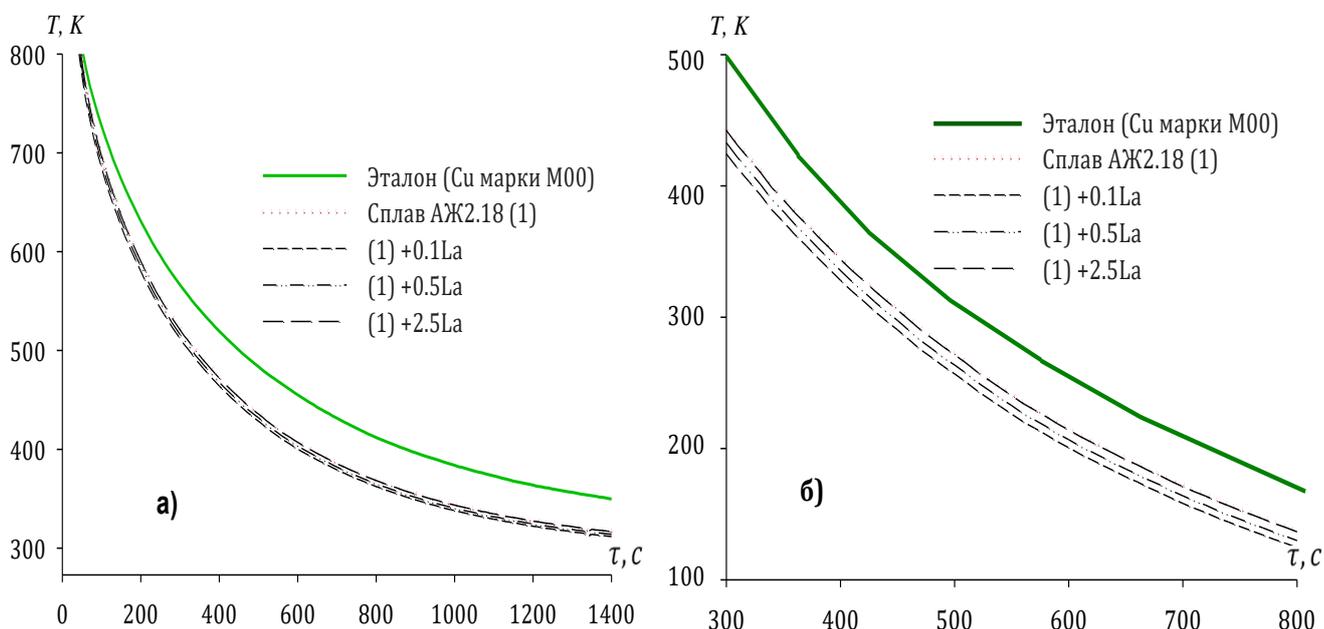


Рисунок 2.7 - График зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном (а) в интервале температур 300-800 К) (б) [114].

Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием представлена на рисунке 2.8. Скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (2.10) и для исследованных сплавов в таблице 2.3 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 по уравнению (2.10), расчет результата обработки по программе Microsoft Excel и с помощью программы SigmaPlot 10 построены графики. Видно, что значение коэффициента регрессии составляло не менее 0,998.

Таблица 2.3 – Значения коэффициентов $\Delta T_1, t_1, \Delta T_2, t_2$ в уравнении (2.9) для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном

Содержание лантана в сплаве, мас.%	$\Delta T_1, \text{K}$	τ_1, C	$\Delta T_2, \text{K}$	τ_2, C	$\Delta T_{01}/\tau_1, \text{K/c}$	$\Delta T_{02}/\tau_2, \text{K/c}$	$\Delta T_0, \text{K}$
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	194.5420	83.3333	421.4922	432.7131	2.3345	0.9741	295.5909
(1) +0.5	196.5273	83.3333	425.7930	432.7131	2.3583	0.9840	297.6021
(1) +2.5	198.4879	85.4701	426.2906	439.5411	2.3223	0.9699	298.9901
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

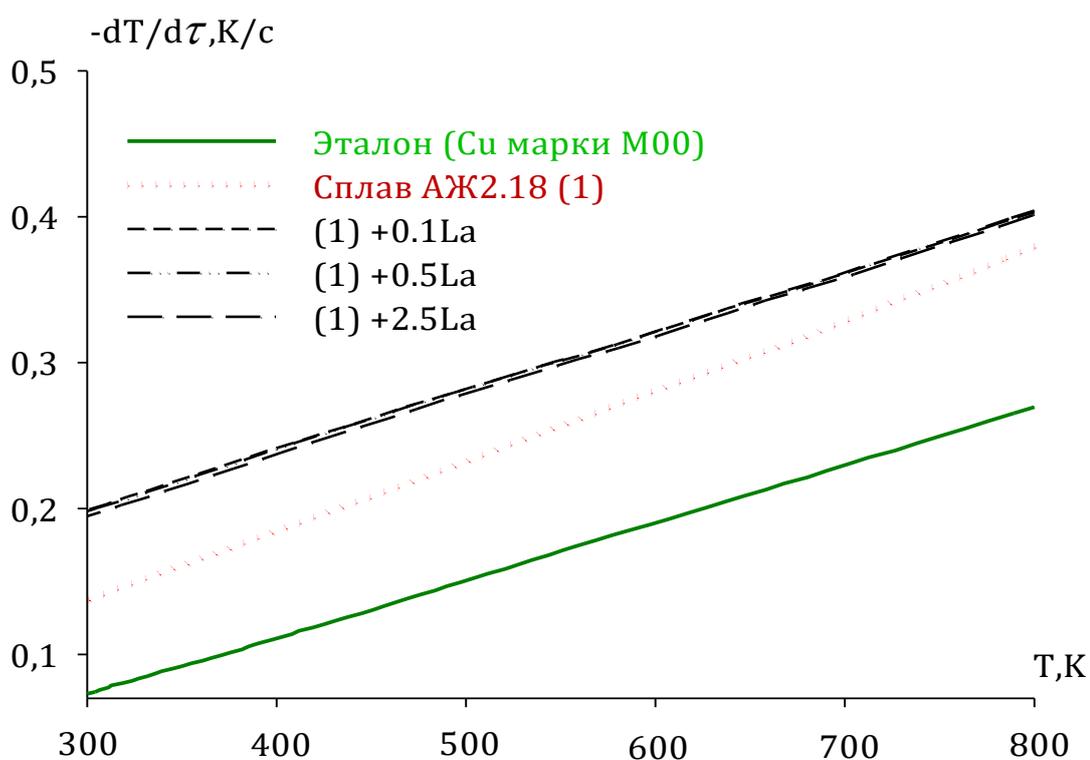


Рисунок 2.8 - Зависимость скорости охлаждения образцов из эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, от температуры.

Рассчитанные данные C_p для алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном через 100 К приведены в таблице 2.4 и на рисунке 2.9. Также, используя значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 по уравнению (2.12). Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, представлена на рисунке 2.10 и в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) модифицированного лантаном алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

Содержание лантана в сплаве, мас.%	Т, К						
	300	400	500	600	700	800	Рост C_p^0 , %
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8501	1.1896	1.3691	1.4576	1.5241	1.6376	92.63
(1) +0.5	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580	93.69
(1) +2.5	0.8807	1.2186	1.3942	1.4930	1.5605	1.7121	94.41
Рост C_p^0 , %	6.22	7.85	7.24	7.33	7,32	7.87	
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12.62

Обрабатывая с применением программы SigmaPlot 10 кривые рисунка 2.9, получены нижеследующие коэффициенты температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, которые подчиняются уравнению (2.16). Значения коэффициентов уравнения (2.16) представлены в таблице 2.6.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.16)$$

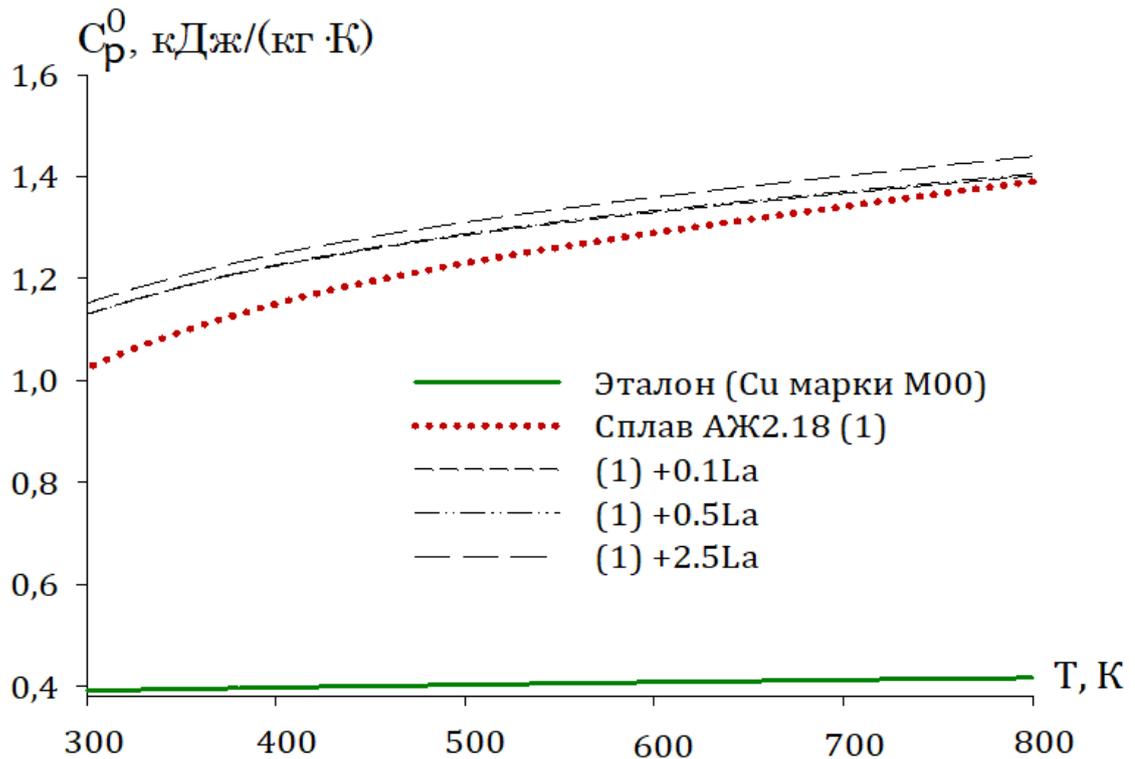


Рисунок 2.9 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном

Таблица 2.5 – Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, и эталона

Содержание лантана в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0.0155	0.0336	0.0548	0.0877	0.1257	0.1701
(1) +0.5	0.0154	0.0332	0.0545	0.0867	0.1242	0.1691
(1) +2.5	0.0145	0.0326	0.0543	0.0854	0.1208	0.1682
Эталон (Cu марки М00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

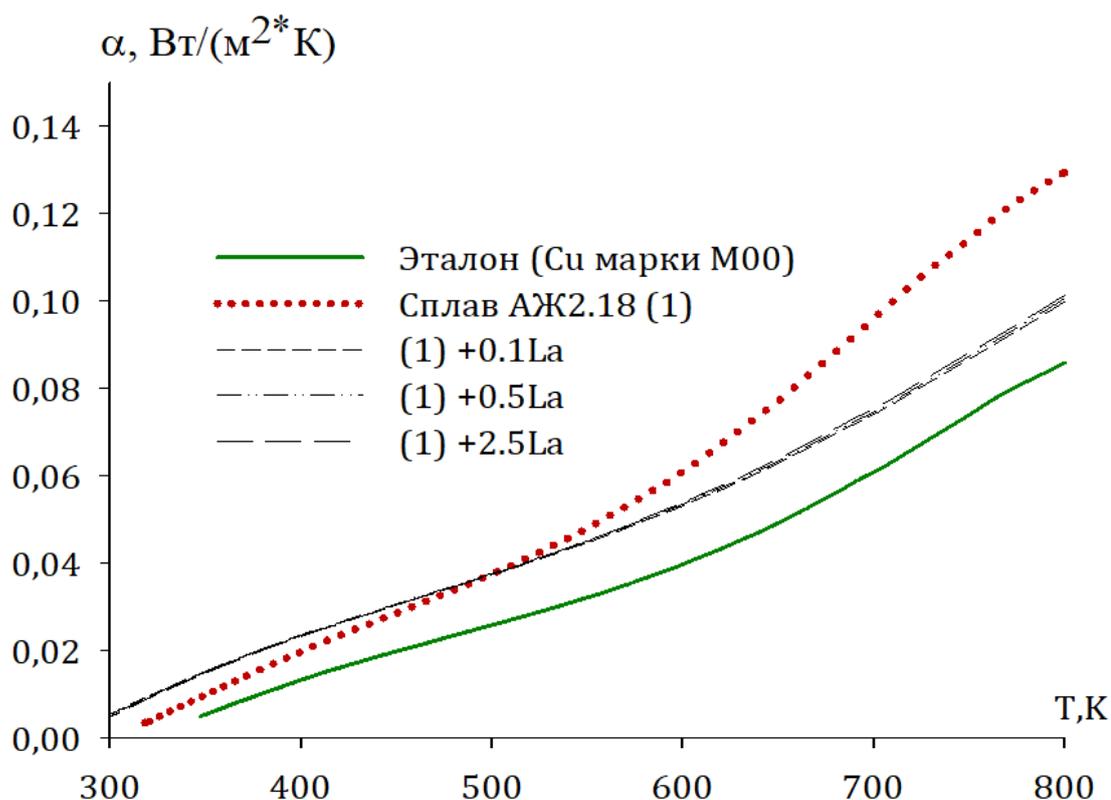


Рисунок 2.10 - Коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) модифицированного лантаном, от температуры

Таблица 2.6 – Значения коэффициентов a , b , c , d для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, и эталона

Содержание лантана в сплаве, мас.%	a , $\text{кДж/кг}\cdot\text{К}$	$b\cdot 10^{-2}$, $\text{кДж/кг}\cdot\text{К}^2$	$c\cdot 10^{-5}$, $\text{кДж/кг}\cdot\text{К}^3$	$d\cdot 10^{-9}$, $\text{кДж/кг}\cdot\text{К}^4$	Коэффициент корреляции R , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.8184	1.44	-2.18	11.5	0.9959
(1) +0.5	-1.8104	1.43	-2.14	11.2	0.9959
(1) +2.5	-1.5108	1.26	-1.82	9.24	0.9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

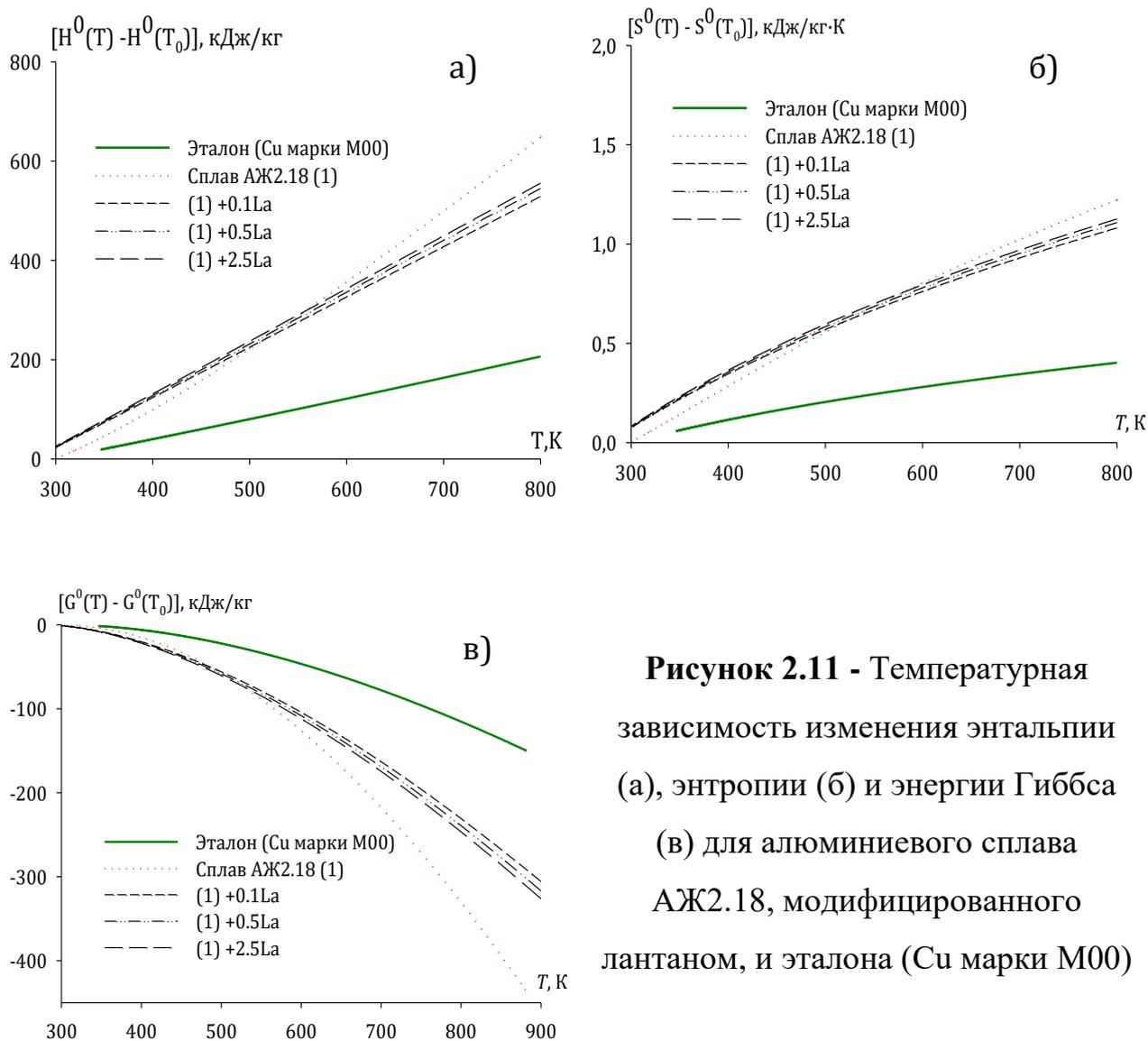


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость изменения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, и эталона (Cu марки М00)

В таблице 2.7 и на рисунке 2.11 представлены результаты расчёта изменения термодинамических функций для эталона (Cu марки М00) алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, через 100 К.

Таким образом, изучено изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном. Как приведено в таблице 2.7, с повышением модифицирующего компонента энтальпия, энтропия при содержании от 0.1 до 2.5 мас.% увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Такая тенденция наблюдается при повышении температуры.

Таблица 2.7 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1) +0.1% La	(1) +0.5% La	(1) +2.5% La
			$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов		
300	0.7120	1.5273	1.5651	1.5759	1.6221
400	39.8686	100.7773	105.1709	106.1026	107.5004
500	80.1679	223.1433	234.1518	236.7492	238.5928
600	121.4193	358.1373	375.9576	380.9559	383.4471
700	163.5173	500.4073	524.9384	532.8826	536.1554
800	206.4419	649.7373	682.3443	693.4092	696.3538
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0052	0.0053	0.0054
400	0.1149	0.2886	0.3009	0.3036	0.3078
500	0.2048	0.5609	0.5880	0.5943	0.5995
600	0.2800	0.8068	0.8463	0.8570	0.8633
700	0.3449	1.0260	1.0758	1.0911	1.0986
800	0.4022	1.2252	1.2859	1.3052	1.3124
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0048	-0.0049	-0.0050
400	-6.1074	-14.645	-15.207	-15.331	-15.601
500	-22.243	-57.308	-59.855	-60.419	-61.161
600	-46.585	-125.923	-131.831	-133.242	-134.555
700	-77.903	-217.766	-228.149	-230.856	-232.869
800	-115.311	-330.453	-346.344	-350.785	-353.556

Таким образом, изучено изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном. Как приведено в таблице 2.7, с повышением модифицирующего компонента энтальпия, энтропия при содержании от 0.1 до 2.5 мас.% увеличивается, а энергия Гиббса уменьшается. Такая тенденция наблюдается при повышении температуры.

2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием [111]

По методике, вышеописанной в разделе 2.1 на рисунке 2.12, приведены кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием, и эталона от времени.

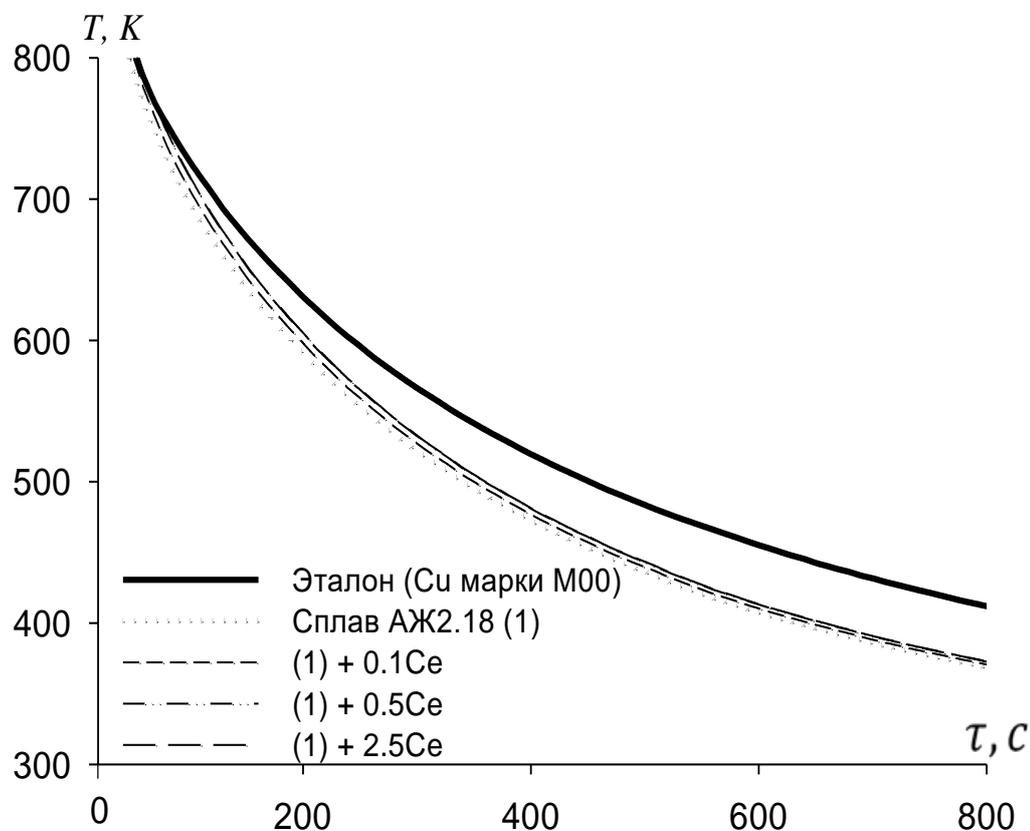


Рисунок 2.12 - График зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием, и эталона (Cu марки M00) от времени охлаждения [111]

Скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (2.11). Для исследованных сплавов значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.11) и результаты значений представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 уравнении (2.11) для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием

Содержание церия в сплаве, 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
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	207.1336	85.4701	435.8165	439.6764	2.4235	0.9912	299.8246
(1) +0.5	211.3898	85.4701	444.7716	439.6764	2.4733	1.0116	300.3726
(1) +2.5	214.2475	85.4701	450.7844	439.6764	2.5067	1.0253	300.7407
Эталон (Си марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

Температурная зависимость и скорость охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.13.

Как видно, с повышением концентрации церия скорость охлаждения сплавов увеличивается. Это связано с изменением структуры исследуемых сплавов.

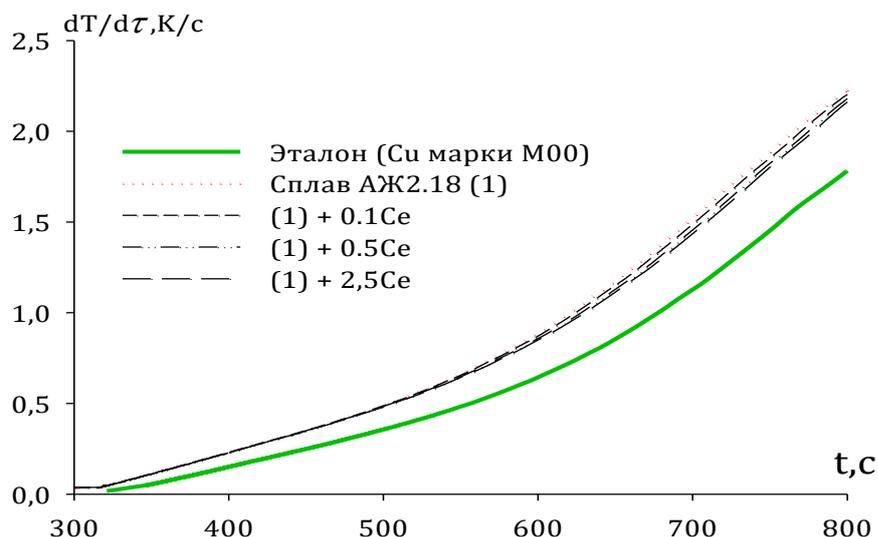


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и эталона (Cu марки М00).

По уравнению (2.8), используя значения скорости охлаждения и значения теплоемкости эталона, была вычислена удельная теплоёмкость образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием.

Рассчитанные данные C_p^0 для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием через 100 К приведены в таблице 2.9 и на рисунке 2.14.

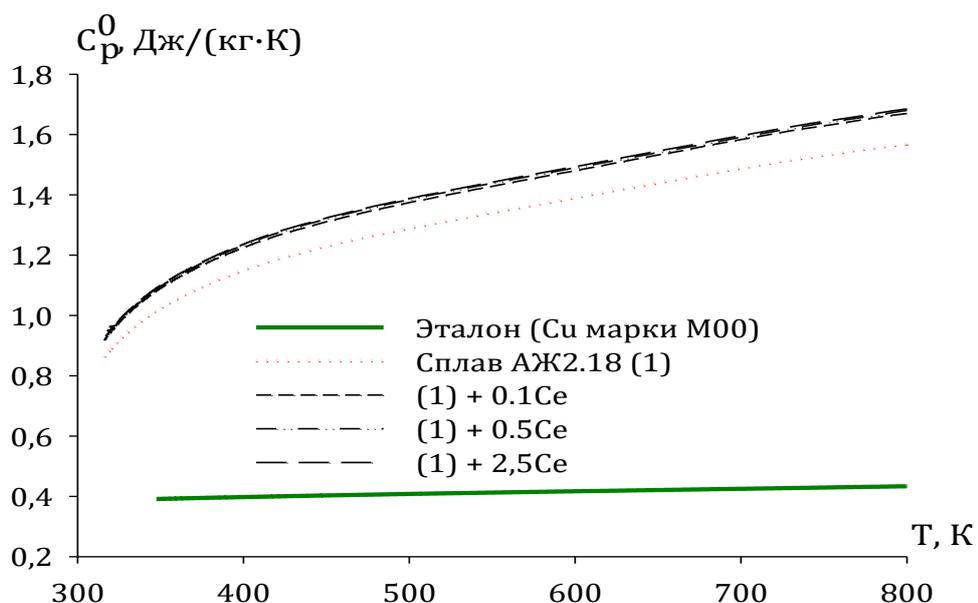


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и эталона [3, 111]

Таблица 2.9 - Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием в зависимости от температуры

Содержание церия в сплаве, мас.%	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85,82
(1) +0.1	0.8994	1.2198	1.4042	1.5040	1.5706	1.6557	84,08
(1) +0.5	0,9133	1,2362	1,4248	1,5286	1,5971	1,6797	83,91
(1) +2.5	0,9293	1,2551	1,4473	1,5541	1,6237	1,7040	83,36
Рост C_p^0 , %	12,08	11,09	11,33	11,72	11,66	10,59	
Эталон (Cu марки М00)*	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12,62

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [3]

По экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и по рассчитанным данным теплоемкости образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 была рассчитана зависимость коэффициента теплоотдачи. Результаты расчёта представлены в таблице 2.10 и на рисунке 2.15.

Таблица 2.10 - Зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/(К·м²)) от температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и эталона (Cu марки М00)

Содержание церия в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0.0032	0.0207	0.0399	0.0645	0.1007	0.1350
(1) +0.5	0.0033	0.0210	0.0402	0.0638	0.0979	0.1387
(1) +2.5	0.0034	0.0210	0.0400	0.0626	0.0997	0.1334
Эталон (Cu марки М00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

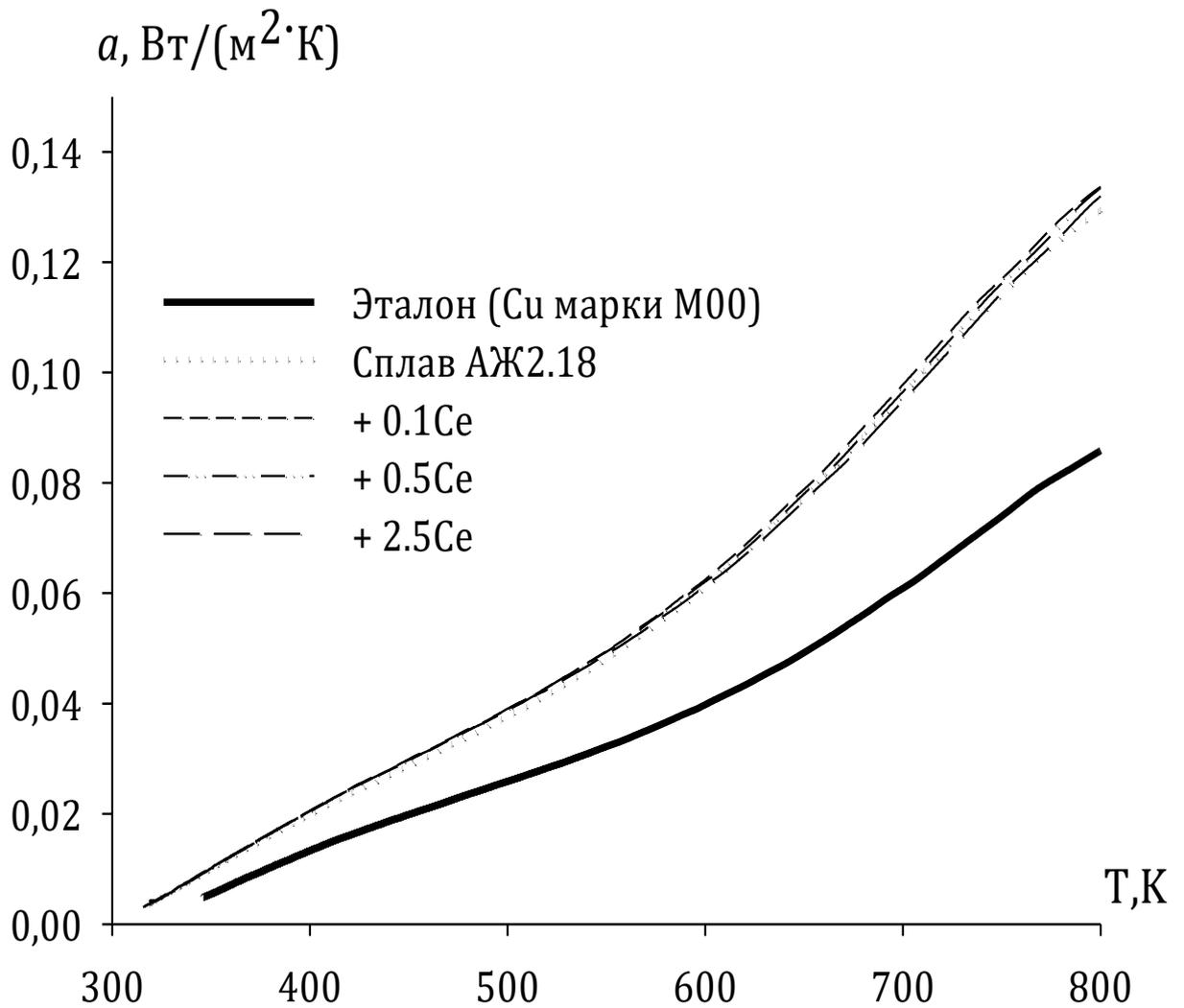


Рисунок 2.15 - Зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и эталона (Cu марки М00)

В уравнении (2.8) и с применением программы SigmaPlot 10 получены нижеследующие коэффициенты (таблица 2.11) для уравнения (2.16), описывающие зависимость удельной теплоемкости для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием, и эталона от температуры.

Таблица 2.11 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.17) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием

Содержание церия в сплаве, мас. %	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.3933	0.0120	-1.71	8.58	0.9964
(1) +0.5	-1,3552	0,0118	-1,66	8,24	0.9964
(1) +2.5	-1,3302	0,0117	-1,63	8,02	0.9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	2.75	-2.87	1.42	1.00

Для расчета температурной зависимости изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием были использованы интегралы от полиномов теплоемкости по уравнению (2.8 и 2.9).

В таблице 2.12 и на рисунках 2.16 представлены результаты расчёта изменения термодинамических функций для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и сравнительно эталона (Cu марки М00) через 100 К.

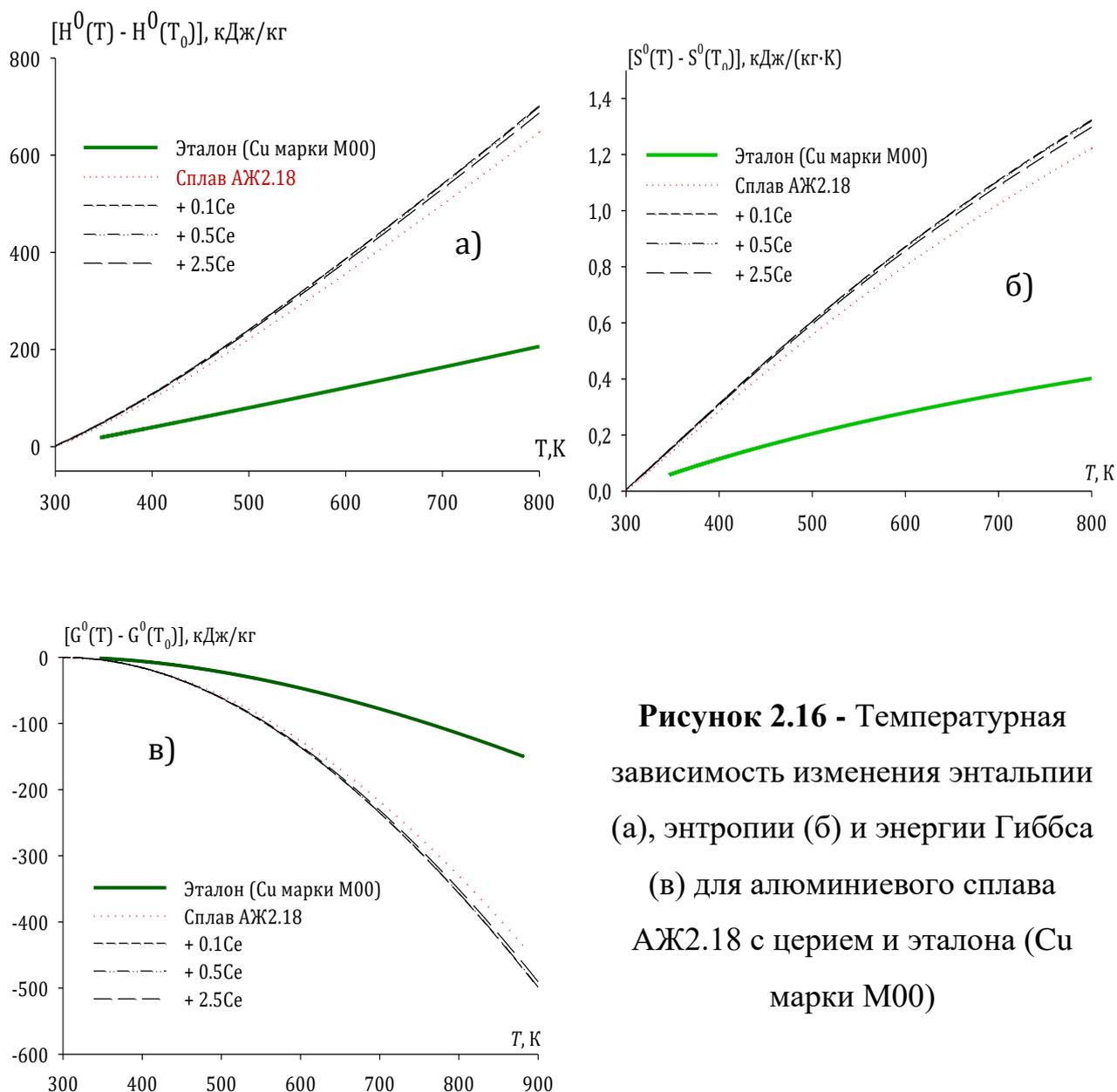


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость изменения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и эталона (Cu марки M00)

С повышением температуры энтальпия, энтропия растут, а энергия Гиббса уменьшается. От содержания церия энтальпия, энтропия уменьшаются, а энергия Гиббса увеличивается. Изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием, связано с электронным строением модифицирующего компонента и структурообразованием сплавов.

Таблица 2.12 - Температурная зависимость изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием и медного эталона (Cu марки М00) [111]

Т, К	Эталон	Сплав (1)	(1)+0.1% Се	(1)+0.5% Се	(1)+2.5% Се
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.5273	1.6569	1.6575	1.6367
400	39.8686	100.7773	108.9644	108.8250	107.3008
500	80.1679	223.1433	241.0849	240.6655	237.0860
600	121.4193	358.1373	386.9844	386.2650	380.2142
700	163.5173	500.4073	540.7769	539.6175	530.6233
800	206.4419	649.7373	701.7244	699.6250	686.9675
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0055	0.0055	0.0055
400	0.1149	0.2886	0.3120	0.3116	0.3073
500	0.2048	0.5609	0.6061	0.6058	0.5962
600	0.2800	0.8068	0.8718	0.8703	0.8569
700	0.3449	1.0260	1.1088	1.1065	1.0886
800	0.4022	1.2252	1.3236	1.3208	1.2973
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0051	-0.0051	-0.0051
400	-6.1074	-14.645	-15.849	-15.835	-15.621
500	-22.243	-57.308	-61.958	-61.875	-60.997
600	-46.586	-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

* $T_0 = 298.15\text{K}$.

2.5. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 [3, 113, 114]

Экспериментально полученные термограммы образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного празеодимом, и скорости их охлаждения от времени представлены на рис. 2.17 и 2.18. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К и описывается уравнением вида (2.9)

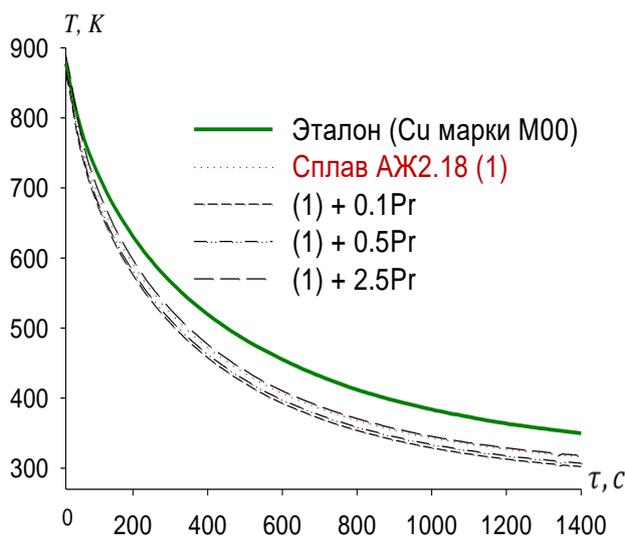


Рисунок 2.17 - График зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом от времени охлаждения и эталона (Cu марки M00) [113]

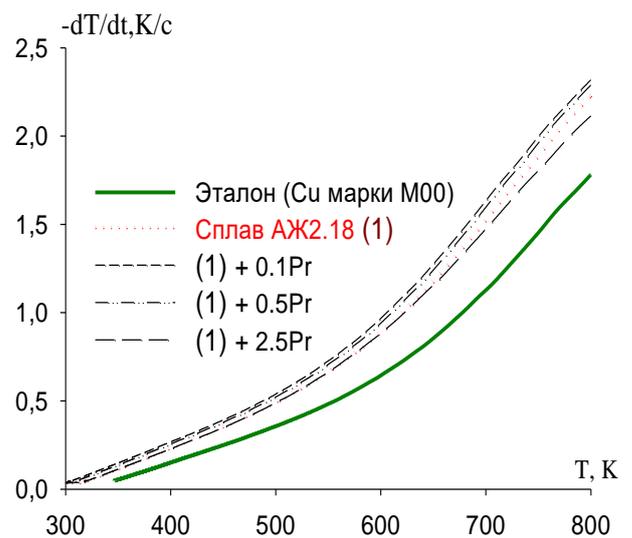


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu марки M00)

В таблице 2.13 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении (2.10) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом.

Используя скорости охлаждения образцов и теплоемкость эталонного образца, была определена удельная теплоемкость алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом по уравнению (2.8) в интервале температур 300-800 К, которая представлена в табл. 2.14 и на рис.2.19.

Таблица 2.13 – Значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.11) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом [112]

Содержание празеодима в сплаве, 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
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	284.4003
(1) +0.5	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	289.2503
(1) +2.5	208.9324	95.2381	424.3646	451.4877	2.1938	0.9399	298.4615
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

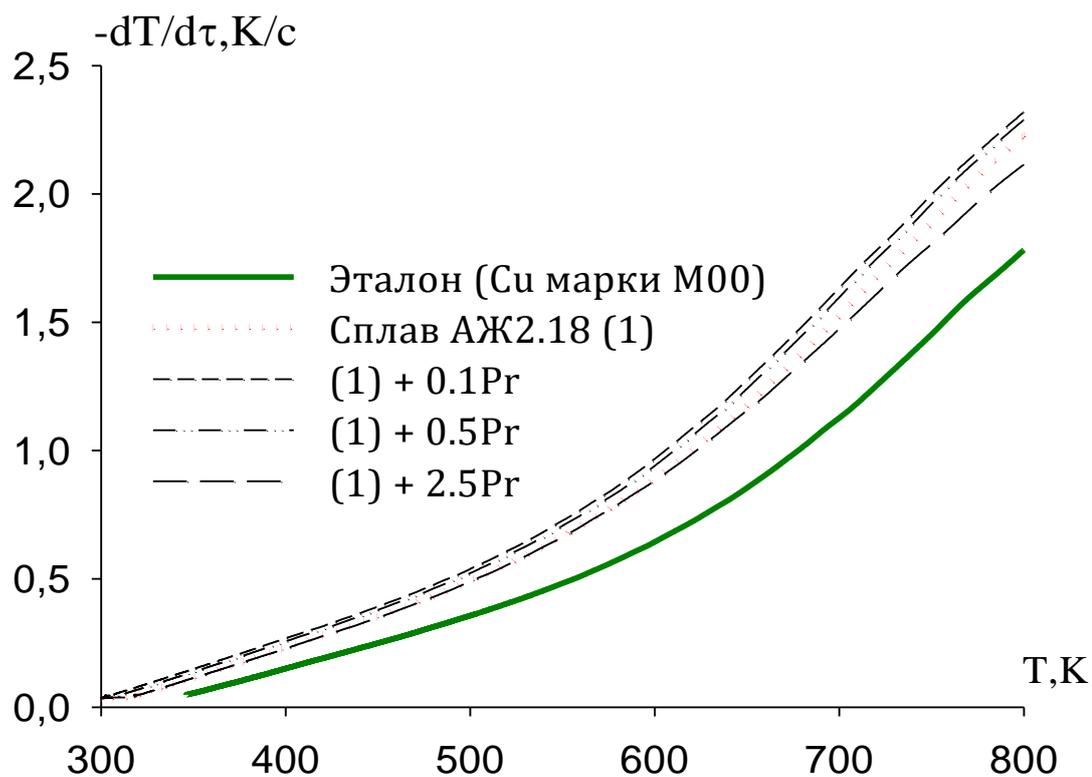


Рисунок 2.21 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu марки М00).

Рассчитанные данные C_p^0 для алюминиевого сплава АЖ2.18 с церием через 100 К приведены в таблице 2.14 и на рисунке 2.19. Видно, что с ростом температуры и содержания празеодима в сплаве АЖ2.18 теплоемкость увеличивается.

Таблица 2.14 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом в зависимости от температуры [3, 112, 113]

Содержание празеодима в сплаве, мас.%	Т, К						
	300	400	500	600	700	800	Рост C_p^0 , %
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8453	1.1470	1.3242	1.4682	1.4703	1.5619	84.77
(1) +0.5	0.8719	1.1566	1.3448	1.4978	1.4969	1.5815	81.38
(1) +2.5	0.9004	1.1860	1.3945	1.5124	1.5466	1.6231	80.26
Рост C_p^0 , %	8.59	4.97	7.26	8.72	6.36	5.34	
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	11.2

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [3].

С помощью программы Sigma Plot, обрабатывая полученные по формуле (2.8) результаты эксперимента, были определены коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом (таблица 2.15), которые описываются общим уравнением вида (2.16). Графическое изображение температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом показано на рис. 2.19.

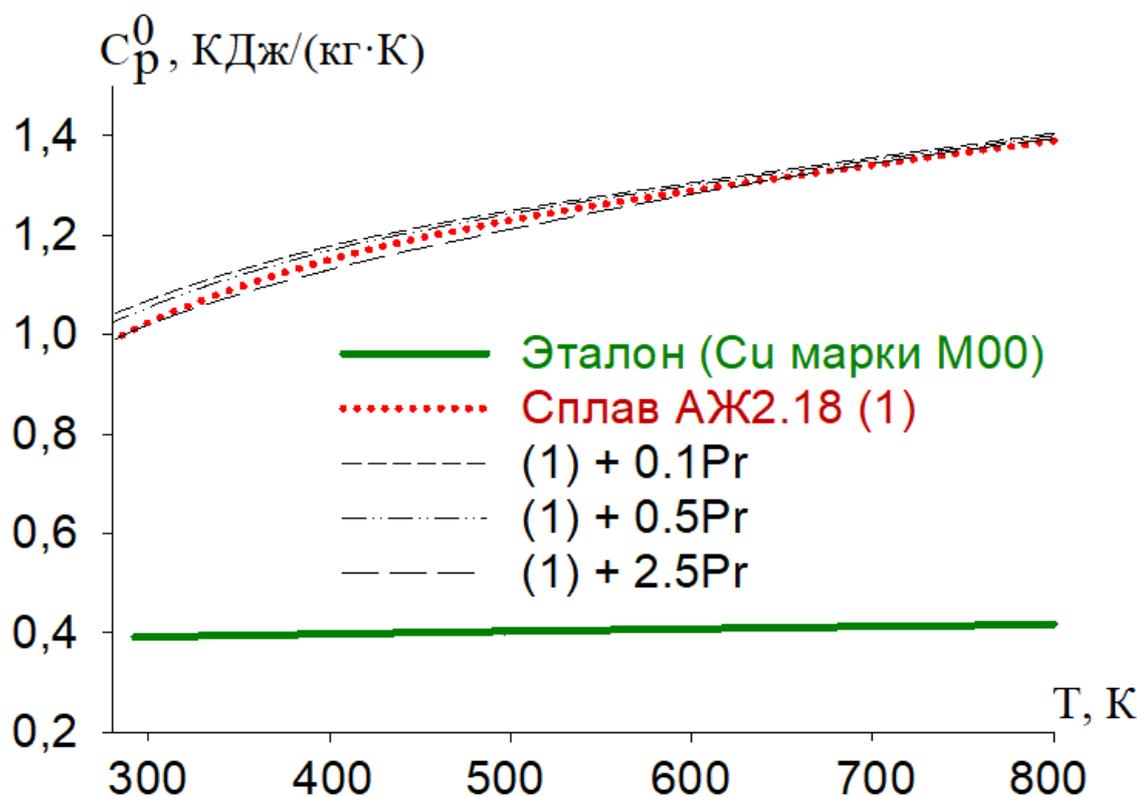


Рисунок 2.19 - Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона [113]

Таблица 2.15 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.16) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас.%	a , кДж/кг·К	b , кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.2008	0.0111	-1.65	8.56	0.9964
(1) +0.5	-1.2552	0.0113	-1.66	8.56	0.9964
(1) +2.5	-0.7868	8.15	-1.02	4.45	0.9982
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	2.75	-0.028	0.142	1.00

В таблице 2.15 и на рисунке 2.20 представлена зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом от температуры.

Таблица 2.15 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного празеодимом.

Содержание празеодима в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0,0031	0,0234	0,0419	0,0680	0,1030	0,1375
(1) +0.5	0,0031	0,0227	0,0404	0,0646	0,1023	0,1367
(1) +2.5	0,0033	0,0198	0,0381	0,0642	0,0954	0,1205
Эталон (Cu марки М00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

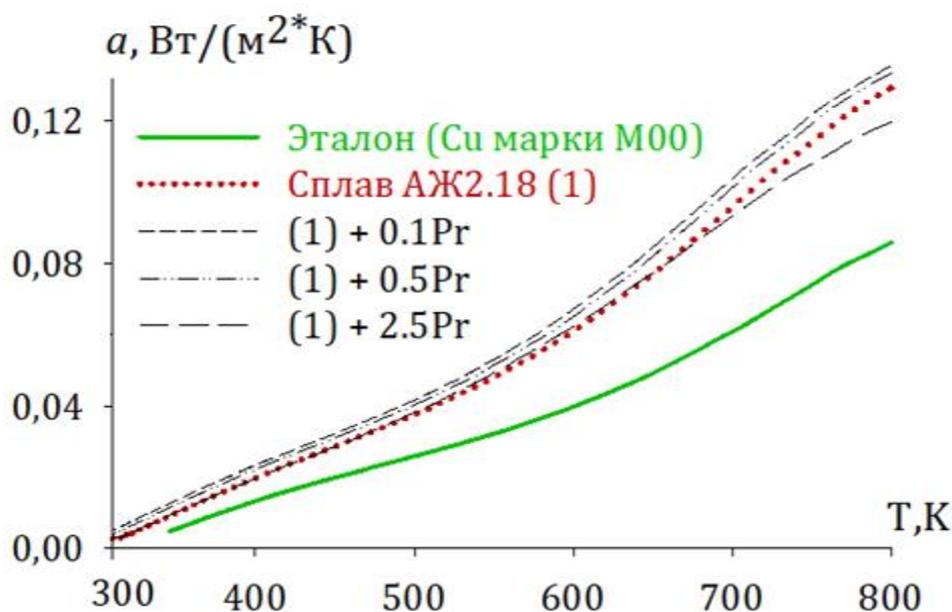


Рисунок 2.20 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu марки М00) [113]

При вычислении температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.13)-(2.15) применяли интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.16). Используя уравнения (2.13)-(2.15), рассчитали температурную зависимость изменений термодинамических функций для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом. Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

по уравнениям (2.13) - (2.15) через 100 К представлены в таблице 2.17. и на рисунке 2.21.

Таблица 2.17 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и медного эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон	Сплав (1)	(1)+0.1% Pr	(1)+0.5% Pr	(1)+2.5% Pr
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$				
300	0.7120	1.5273	1.6133	1.6068	1.5861
400	39.8686	100.777	103.983	104.304	101.825
500	80.1679	223.143	226.869	228.716	223.546
600	121.419	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
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K) для сплавов}$					
300	0.0024	0.0051	0.0054	0.0054	0.0053
400	0.1149	0.2886	0.2980	0.2988	0.2918
500	0.2048	0.5609	0.5716	0.5758	0.5628
600	0.2800	0.8068	0.8148	0.8236	0.8083
700	0.3449	1.0260	1.0296	1.0435	1.0274
800	0.4022	1.2252	1.2240	1.2431	1.2230
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$					
300	-0.0022	-0.0050	-0.0050	-0.0050	-0.0050
400	-6.1074	-14.645	-15.224	-15.235	-14.911
500	-22.243	-57.308	-58.941	-59.189	-57.830
600	-46.586	-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

* $T_0 = 298.15\text{K}$.

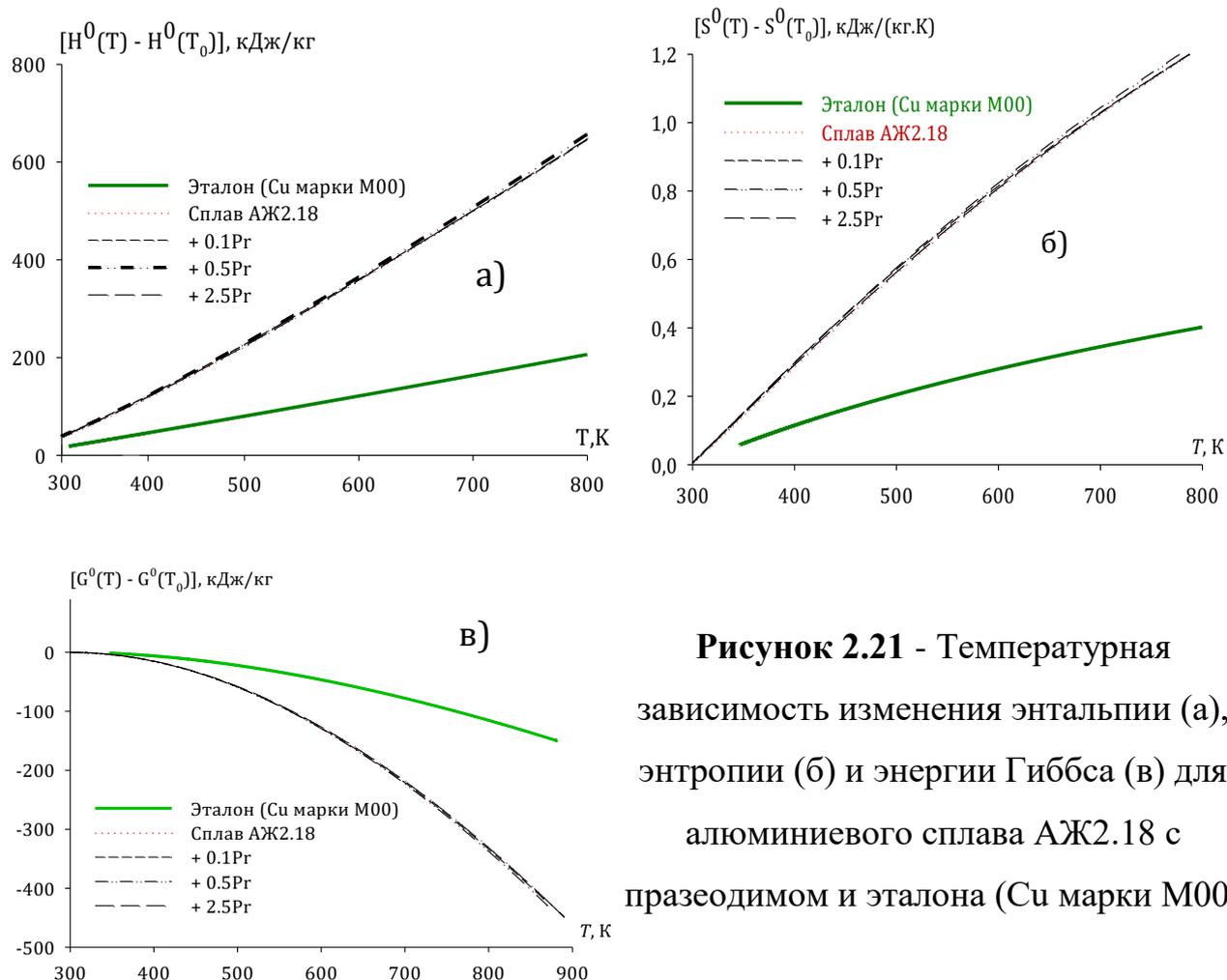


Рисунок 2.21 - Температурная зависимость изменения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu марки М00)

2.6. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамической функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом

На рисунке 2.22 представлены экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного неодимом, от времени.

На рисунке 2.23 представленная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом нами была рассчитана по уравнению (2.10). Экспериментальные значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.10) исследованных сплавов представлены в таблице 2.18. Результаты расчета обработаны по программе Microsoft Excel, и по программы SigmaPlot 10 построены графики. Видно, что значения коэффициента регрессии составляли не менее 0,998.

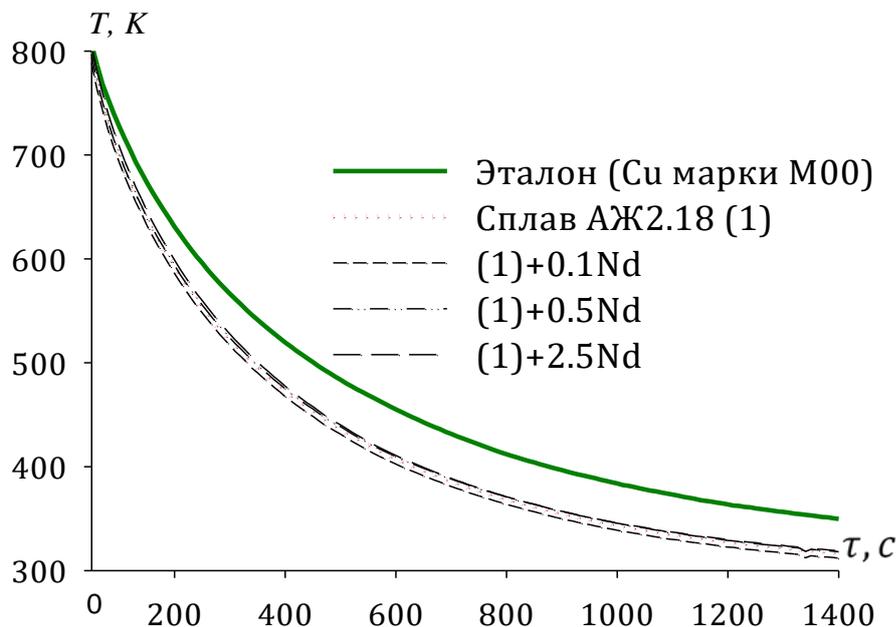


Рисунок 2.22 - Графическая зависимость температуры от времени охлаждения для образцов из модифицированного неодимом алюминиевого сплава АЖ2.18

Таблица 2.18 – Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 уравнения (2.11) для модифицированного неодимом алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание неодима в сплаве, 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
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202.7761	85.4701	426.6481	439.6764	2.3725	0.9704	299.2634
(1) +0.5	203.1815	85.4701	427.5010	439.6764	2.3772	0.9723	301.2256
(1) +2.5	207.7416	85.4701	437.0958	439.6764	2.4306	0.9941	299.9029
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

Рассчитанные данные C_p по (2.7) и (2.17) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом через 100 К приведены в таблице 2.19 и на рисунке 2.24.

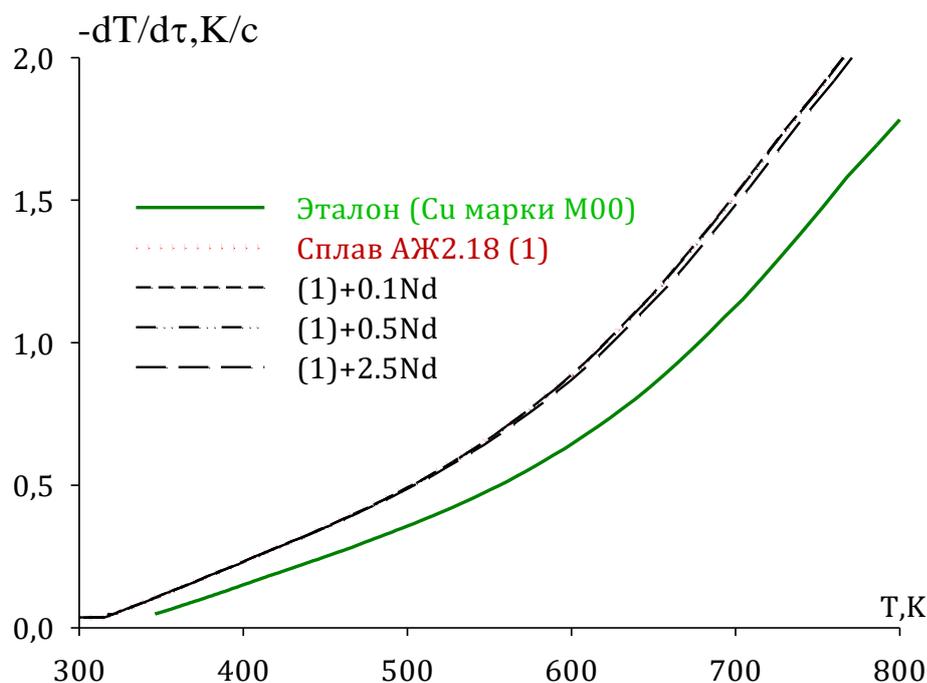


Рисунок 2.23 - Зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного неодимом, от температуры.

Таблица 2.19 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) модифицированного неодимом алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

Содержание неодима в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8615	1.1702	1.3441	1.4356	1.4971	1.5807	83.44
(1) +0.5	0.8712	1.1738	1.3593	1.4406	1.5018	1.5951	83.09
(1) +2.5	0.8750	1.1853	1.3635	1.4593	1.5221	1.6013	83.00
Рост C_p^0 , %	5.53	4.91	4.88	4.91	4.67	3.93	
Эталон (Си марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12.62

Используя значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 по уравнению (2.12). Результаты расчёта представлены в таблице 2.21 и на рисунке 2.25.

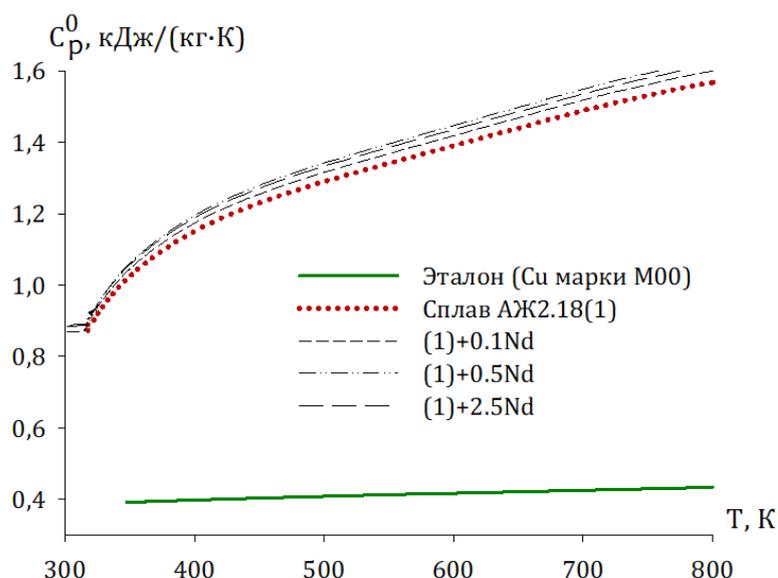


Рисунок 2.24 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного неодимом

Таблица 2.20 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($Вт/К \cdot м^2$) от температуры для модифицированного неодимом алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание неодима в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0.0030	0.0199	0.0386	0.0609	0.0982	0.1351
(1) +0.5	0.0029	0.0198	0.0374	0.0607	0.0952	0.1341
(1) +2.5	0.0027	0.0194	0.0371	0.0605	0.0944	0.1319
Эталон (Cu марки M00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

С помощью программы Sigma Plot, обрабатывая полученные по формуле (2.8) результаты эксперимента, были определены коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом, которые описываются общим уравнением вида (2.16). Значения коэффициентов в уравнении (2.16) представлены в табл.2.21.

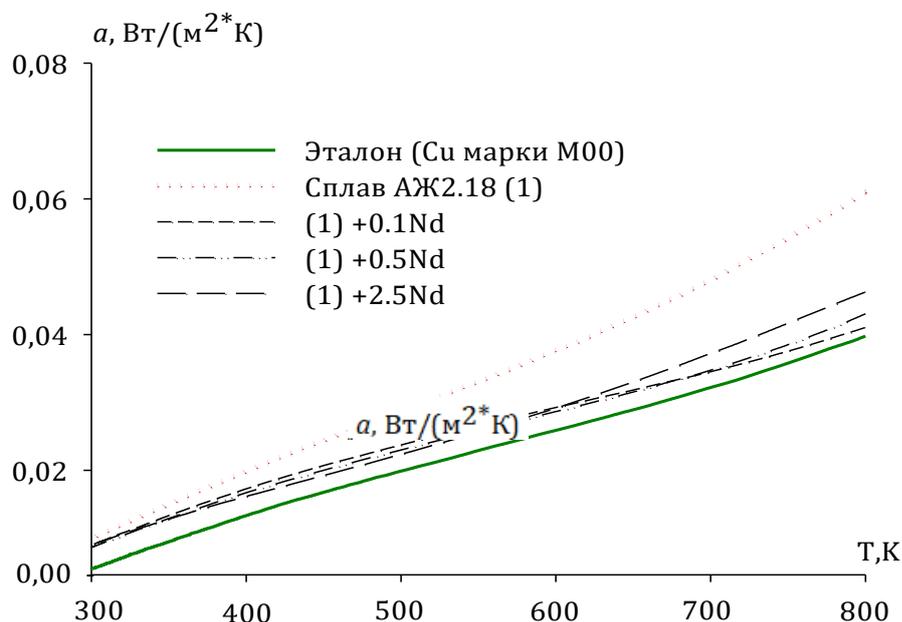


Рисунок 2.25 - Коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) сплава, модифицированного неодимом, от температуры

Таблица 2.21 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.18) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с неодимом.

Содержание неодима в сплаве, 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 , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.3959	1.21	-1.75	8.82	0.9964
(1) +0.5	-1.3432	1.19	-1.72	8.76	0.9964
(1) +2.5	-1.4427	1.16	-1.65	8.25	0.9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

Таблица 2.22 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного неодимом

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1) +0.1% Nd	(1) +0.5% Nd	(1) +2.5% Nd
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.5273	1.5871	1.5675	1.6121
400	39.8686	100.7773	104.5138	103.6767	105.9359
500	80.1679	223.1433	231.1324	229.7569	234.2721
600	121.4193	358.1373	370.5871	368.7300	375.8959
700	163.5173	500.4073	517.2538	514.8342	525.0321
800	206.4419	649.7373	670.7404	667.6234	680.8559
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0053	0.0052	0.0135
400	0.1149	0.2886	0.2993	0.2968	0.7515
500	0.2048	0.5609	0.5811	0.5774	1.4771
600	0.2800	0.8068	0.8351	0.8306	2.1751
700	0.3449	1.0260	1.0611	1.0557	2.8449
800	0.4022	1.2252	1.2659	1.2596	3.4928
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0049	-0.0048	-2.4470
400	-6.1074	-14.645	-15.1974	-15.0560	-194.668
500	-22.243	-57.308	-59.4168	-58.9653	-504.300
600	-46.585	-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

* $T_0 = 298.15\text{K}$.

Для вычисления температурной зависимости изменений термодинамических функций по уравнениям (2.13)-(2.15) были применены интегралы от удельной теплоемкости по (2.16), значения коэффициентов

которых приведены в таблице 2.21. В таблице 2.22 и на рисунке 2.26 представлены результаты расчёта изменений термодинамических функций для сплава АЖ218 с неодимом и эталона через 100 К.

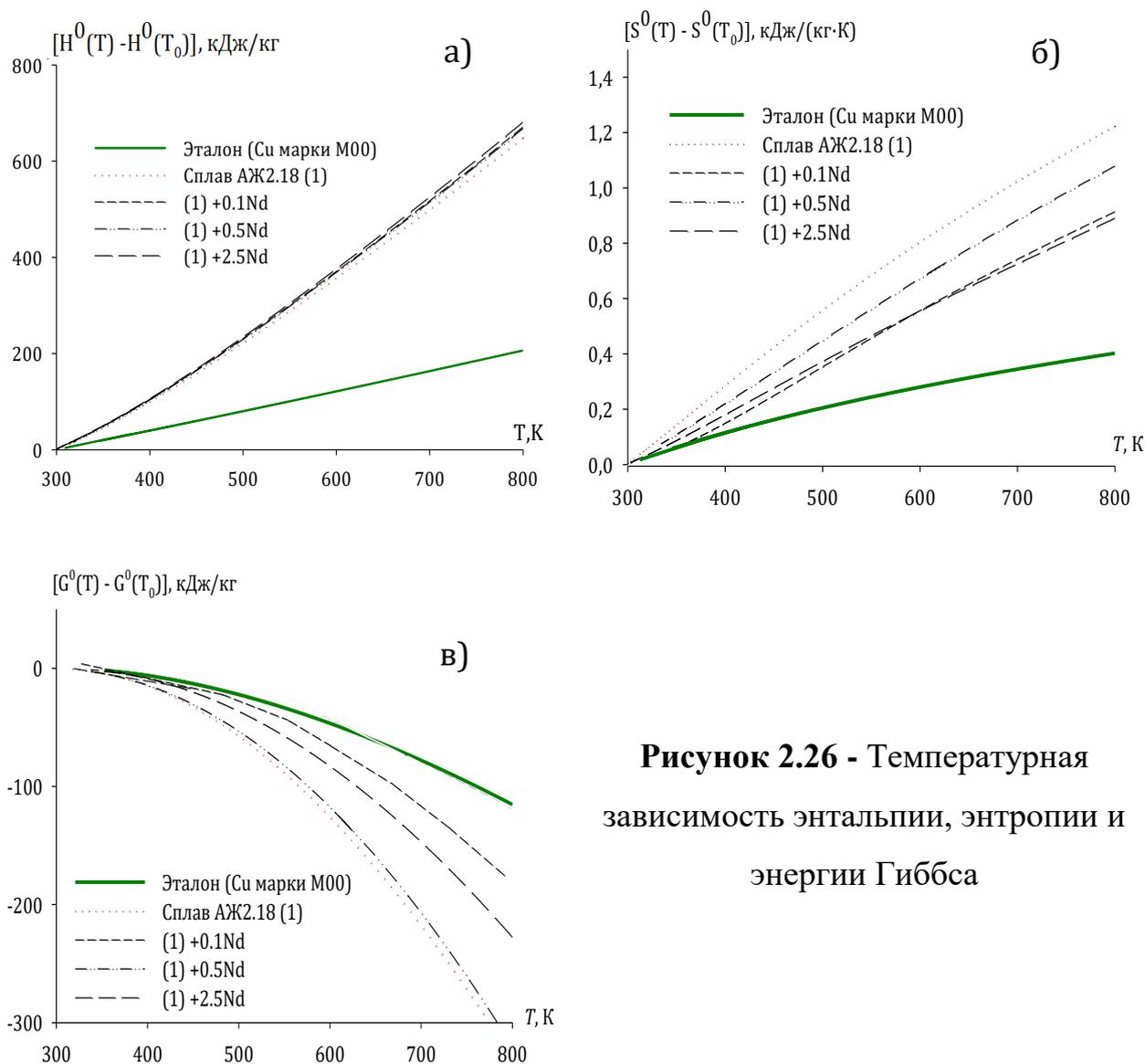


Рисунок 2.26 - Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

2.7. Зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием

Кривые зависимости скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием от времени представлены на рисунке 2.27

Зависимости скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (2.11). В таблице 2.23 для исследованных сплавов представлены значения ΔT , t_1 , ΔT_2 , t_2 .

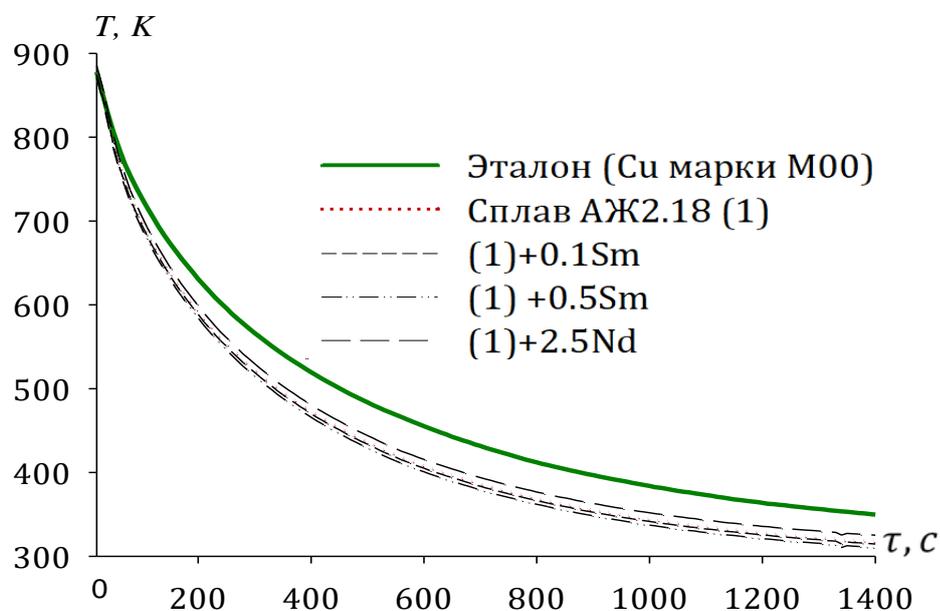


Рисунок 2.27 - Графическая зависимость температуры от времени охлаждения для модифицированного самарием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Таблица 2.23 – Значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.11) для модифицированного самарием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание самария в сплаве, мас. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, C	$\Delta T_2, K$	τ_2, C	$\Delta T_{01}/\tau_1, K/c$	$\Delta T_{02}/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202,6748	85,4701	420,4549	439,6764	2,3713	0,9563	296,8563
(1) +0.5	203,5532	85,4701	424,3411	439,6764	2,3816	0,9651	300,6358
(1) +2.5	204,4867	85,4701	426,9432	439,6764	2,3925	0,9710	307,2503
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов представлена на рисунке 2.28. Как видно, с повышением концентрации самария скорость охлаждения сплавов увеличивается. Это связано с изменением структуры исследуемых сплавов.

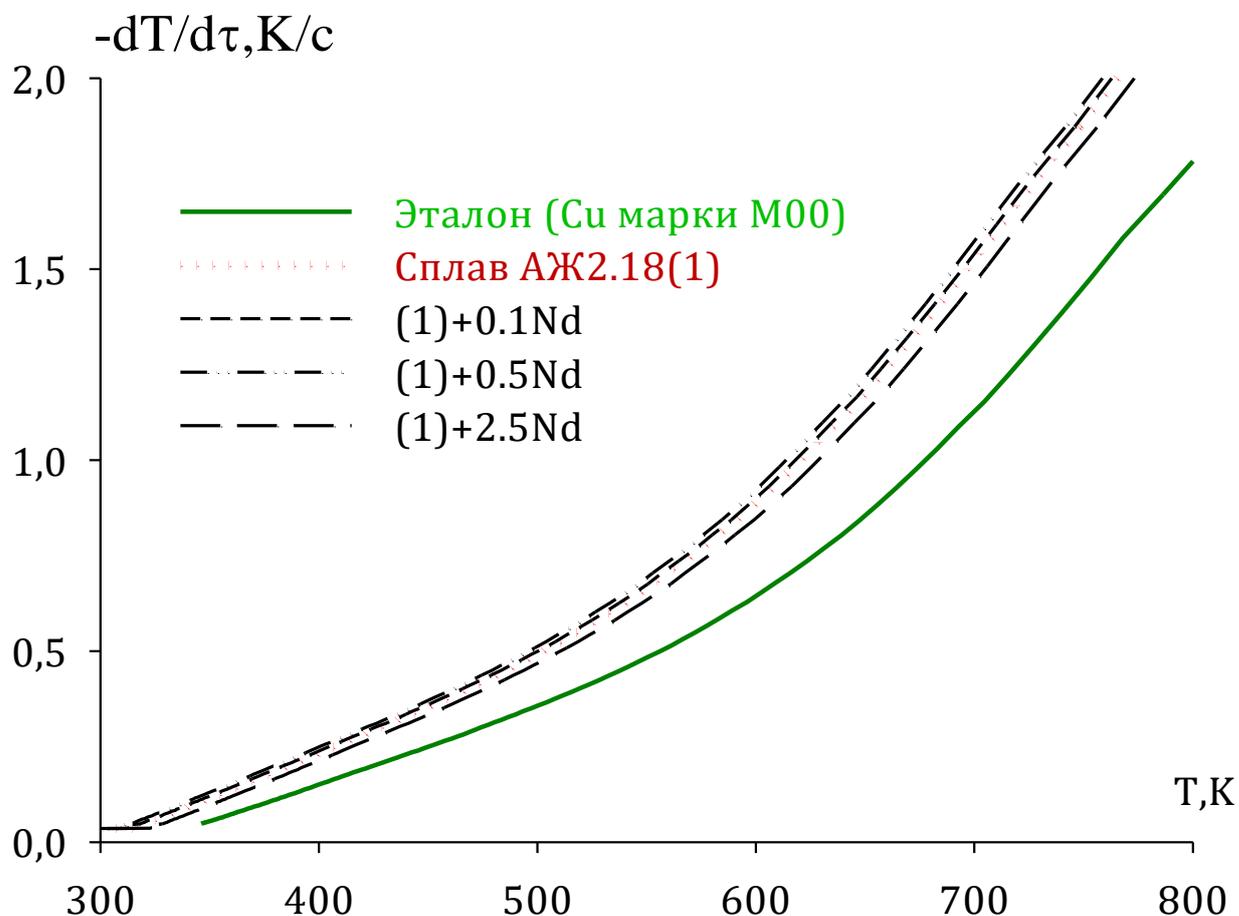


Рисунок 2.28 - Зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием, от температуры.

По уравнению (2.6), используя значения скорости охлаждения, была вычислена удельная теплоемкость образцов алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием. Рассчитанные данные C_p^0 для алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием через 100 К приведены в таблице 2.24 и на рисунке 2.29.

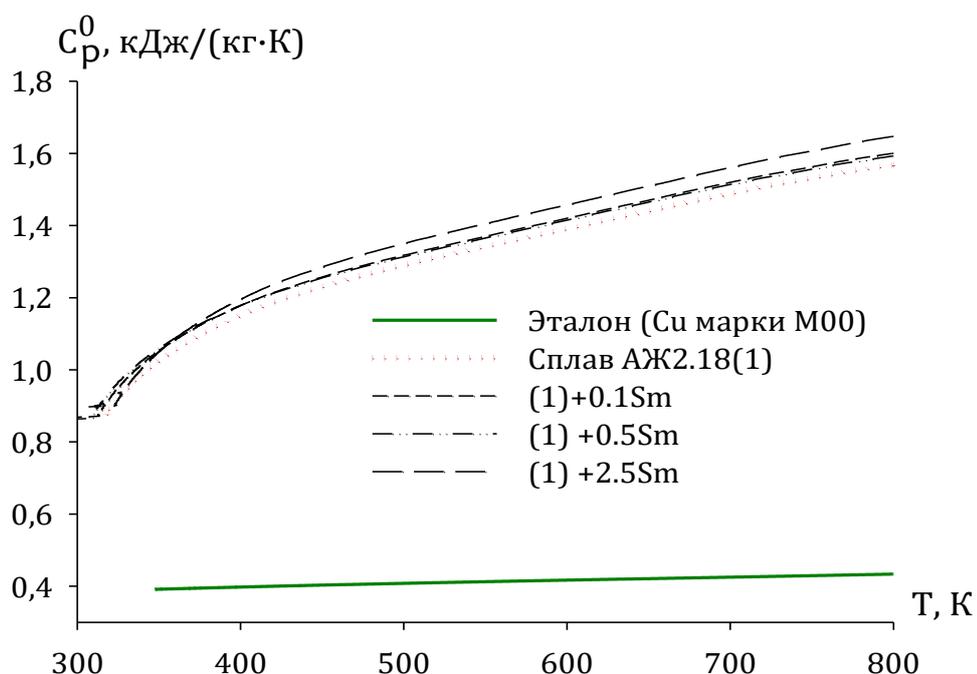


Рисунок 2.29. Температурная зависимость удельной теплоёмкости
алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием

Таблица 2.22 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) модифицированного самарием алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

Содержание самария в сплаве, мас.%	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8604	1.1941	1.3842	1.4552	1.5141	1.5983	85.76
(1) +0.5	0.8827	1.1952	1.3648	1.4642	1.5545	1.6349	85.21
(1) +2.5	0.9085	1.2168	1.3927	1.4896	1.5609	1.6600	82.71
Рост C_p^0 , %	9.57	7.70	7.13	7.08	7.34	7.74	
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12.62

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и по рассчитанным данным теплоемкости образцов из сплавов была рассчитана зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры. Результаты расчёта представлены в таблице 2.25 и на рисунке 2.30.

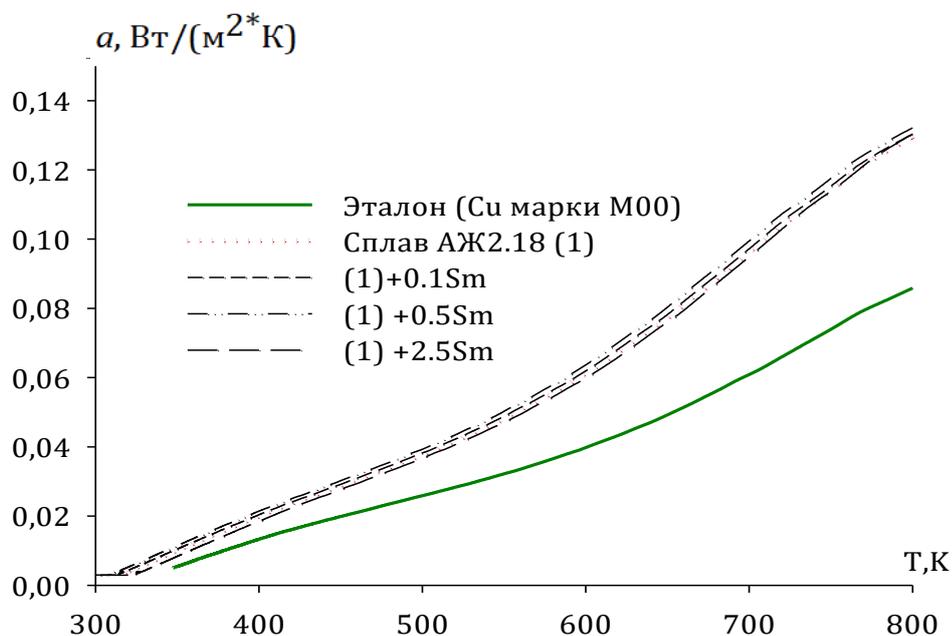


Рисунок 2.30 - Коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$), модифицированного самарием, от температуры

Таблица 2.25 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) от температуры для модифицированного самарием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание самария в сплаве, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0,0030	0,0199	0,0376	0,0609	0,0951	0,1276
(1) +0.1	0,0029	0,0215	0,0401	0,0642	0,1018	0,1361
(1) +0.5	0,0027	0,0204	0,0387	0,0637	0,1012	0,1354
(1) +2.5	0,0026	0,0189	0,0373	0,0596	0,0972	0,1306
Эталон (Cu марки M00)	0,0049	0,0135	0,0259	0,0402	0,0619	0,0872

В уравнении (2.8) и с применением программы Sigma Plot 10 получены коэффициенты для уравнения (2.16), описывающие зависимость удельной теплоемкости от температуры алюминиевого сплава АЖ2.18 и сплавов с самарием. В таблице 2.26 представлены значения коэффициентов в уравнении (2.17).

Таблица 2.26 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.17) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием.

Содержание самария в сплаве, мас. %	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1,2136	1,13	-1,68	8,73	0,9964
(1) +0.5	-1,1444	1,10	-1,64	8,60	0,9964
(1) +2.5	-1,3062	1,15	-1,66	8,52	0,9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

При вычислении зависимости изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) от температуры были применены интегралы от удельной теплоемкости по уравнениям (2.13)-(2.15), значения коэффициентов которых приведены в таблице 2.27.

В таблице 2.27 и на рисунке 2.31 представлены результаты расчёта термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием и медного эталона через 100 К.

Таблица 2.27 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1) +0.1% Sm	(1) +0.5% Sm	(1) +2.5% Sm
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.5273	1,6262	1,5842	1,6740
400	39.8686	100.7773	106.7396	105.7167	109.2648
500	80.1679	223.1433	235.5089	235.5962	240.6207
600	121.4193	358.1373	376.9262	379.5767	385.1715
700	163.5173	500.4073	525.3596	531.4242	537.6873
800	206.4419	649.7373	680.5529	690.3167	698.2782
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0054	0.0053	0.0056
400	0.1149	0.2886	0.3057	0.3026	0.3130
500	0.2048	0.5609	0.5923	0.5916	0.6054
600	0.2800	0.8068	0.8499	0.8538	0.8687
700	0.3449	1.0260	1.0786	1.0878	1.1036
800	0.4022	1.2252	1.2857	1.2998	1.3179
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0,0050	-0,0049	-0,0052
400	-6.1074	-14.645	-15.5378	-15.309	-15.9308
500	-22.243	-57.308	-60.6505	-60.200	-62.0655
600	-46.585	-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

* $T_0 = 298.15\text{K}$.

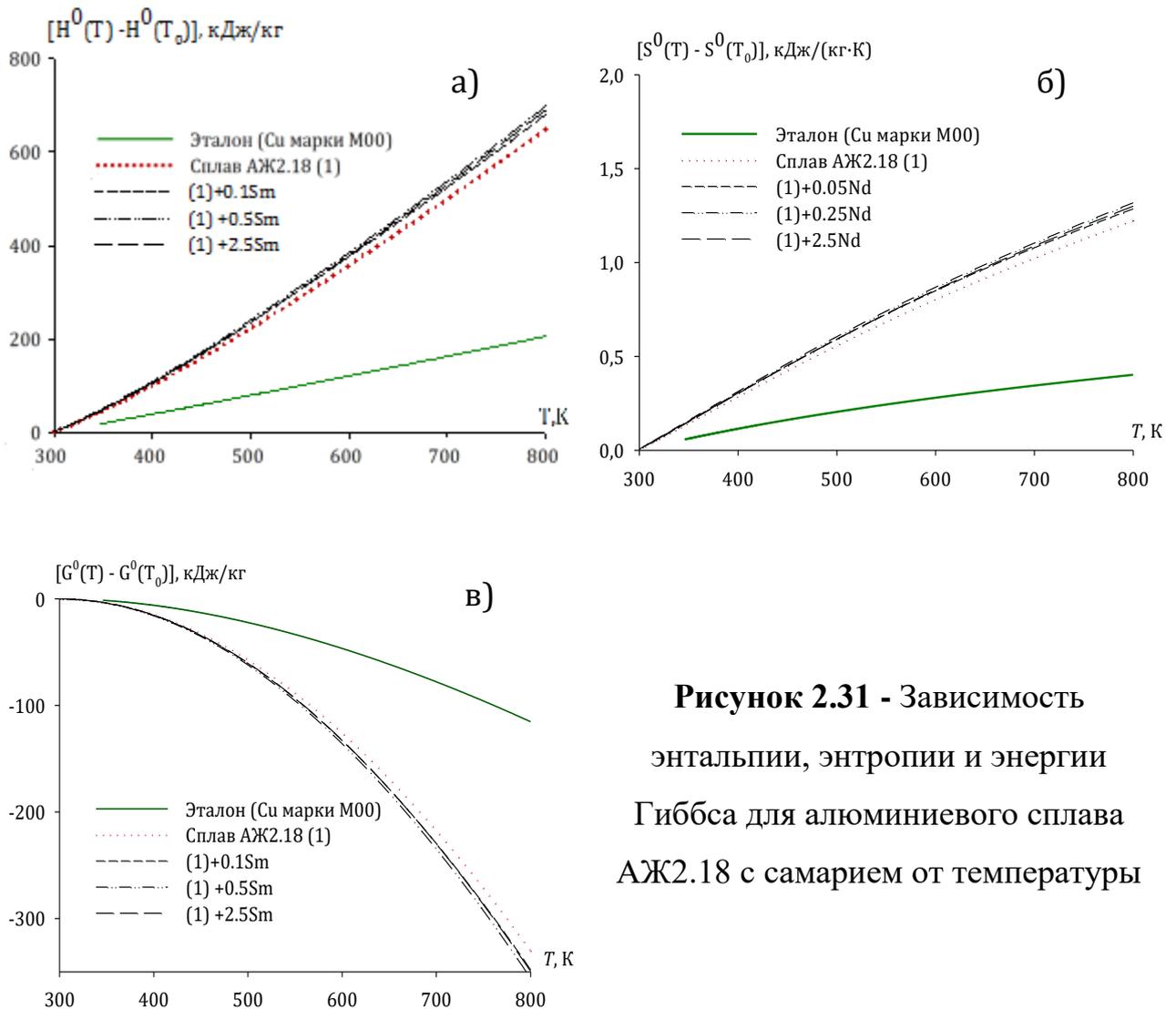


Рисунок 2.31 - Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием от температуры

2.8. Влияние европия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18

На рисунке 2.32 представлены результаты экспериментов зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием от времени.

Нами по уравнению (2.11) была рассчитана скорость охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием, которая графически в виде зависимости $dt/dt=f(T)$ приведена на рисунке 2.33. Далее в исследованных сплавах представлены экспериментальные значения коэффициентов $\Delta T_1, t_1, \Delta T_2, t_2$ из уравнения (2.11), (таблица 2.28).

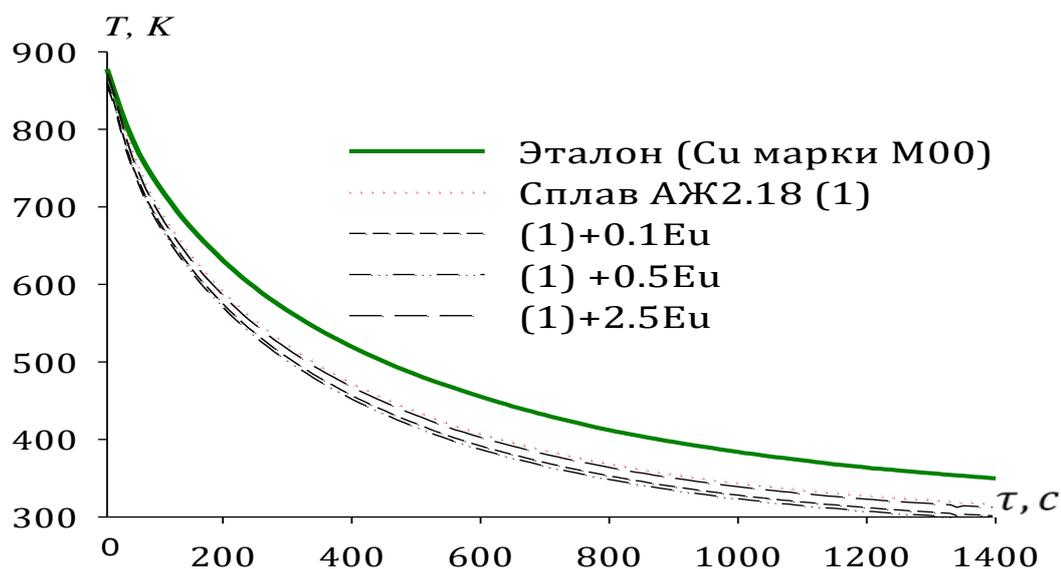


Рисунок 2.32 - График зависимости температуры от времени охлаждения для модифицированного европием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Результаты расчета обработаны по программе Microsoft Excel, и графики построены с помощью программы SigmaPlot 10. Видно, что значения коэффициента регрессии составляли не менее 0,998.

Таблица 2.28 – Значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.9) для модифицированного европием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание европия в сплаве, 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
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202.6747	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	205.7613
(1) +0.5	204.6447	85.4701	427.4969	439.6764	2.3943	0.9723	210.3003
(1) +2.5	207.4852	85.4701	428.3595	439.6764	2.4276	0.9743	221.2616
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

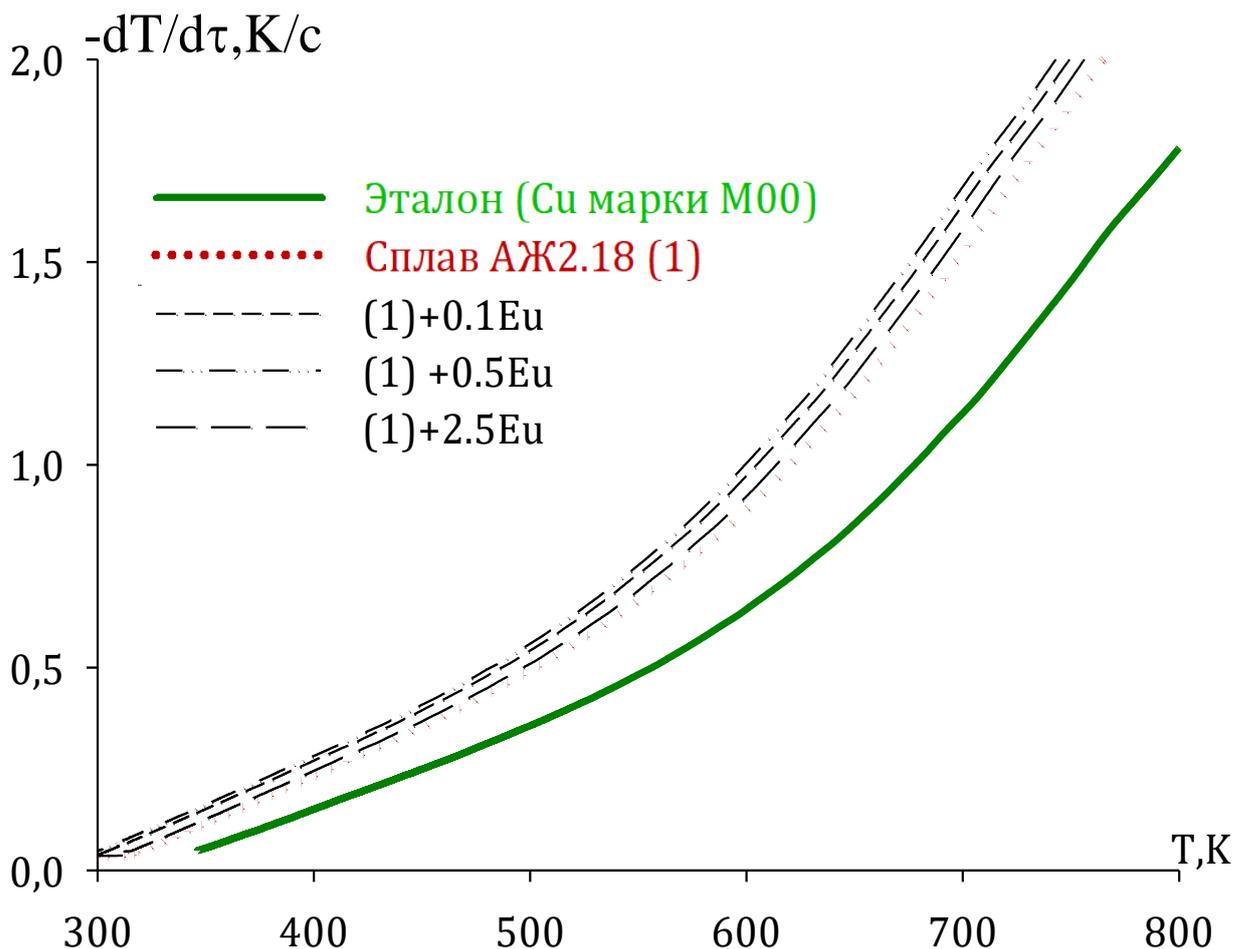


Рисунок 2.33 - Зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием, от температуры.

Обработывая полученные экспериментальные и имеющиеся литературные данные по теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 и европия по программе SigmaPlot и используя уравнение (2.7), получили следующие полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости для алюминиевого сплава АЖ2.18 и европия: $C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$, значения коэффициентов представлены в табл. 2.30.

Рассчитанные данные C_p по (2.7) и (2.17) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием через 100 К приведены в таблице 2.29 и на рисунке 2.34.

Таблица 2.29 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) модифицированного европием алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

Содержание европия в сплаве, мас.%	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8518	1.1820	1.8306	1.4092	1.4694	1.5428	81.12
(1) +0.5	0.8601	1.1771	1.3277	1.4041	1.4588	1.5442	76.53
(1) +2.5	0.8798	1.1831	1.3588	1.4581	1.5322	1.5721	78.68
Рост C_p^0 , %	6.11	4.71	4.52	4.82	5.37	2.03	
Эталон (Си марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12.62

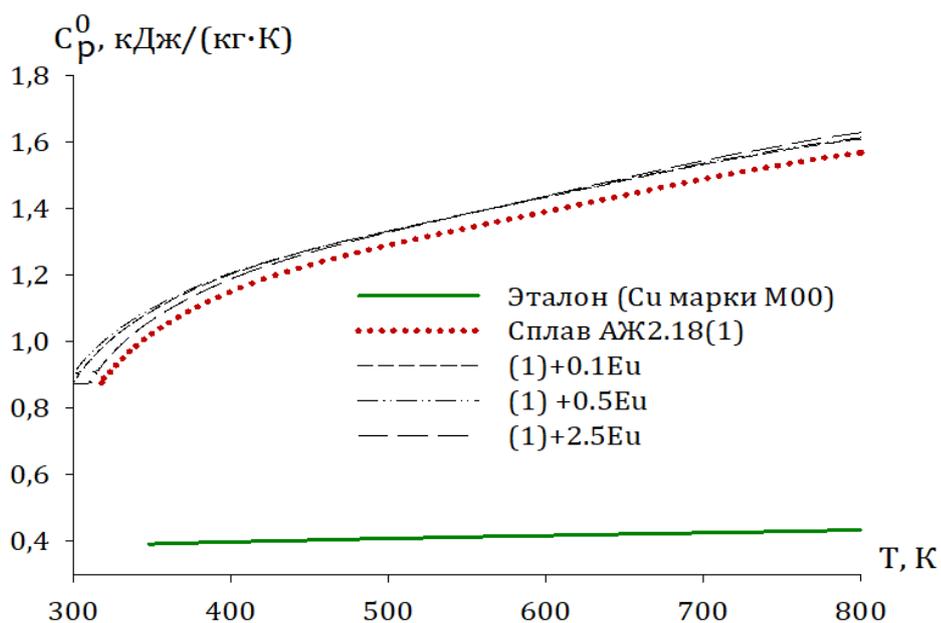


Рисунок 2.34 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием

Далее, по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным данным теплоемкости образцов из сплавов была рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием. Результаты представлены в таблице 2.30 и на рисунке 2.35.

Таблица 2.30 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для модифицированного европием алюминиевого сплава АЖ2.18.

Содержание европия в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0.0033	0.0240	0.0420	0.0681	0.1031	0.1376
(1) +0.5	0.0042	0.0249	0.0438	0.0693	0.1114	0.1404
(1) +2.5	0.0030	0.0212	0.0394	0.0654	0.1045	0.1403
Эталон (Cu марки М00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

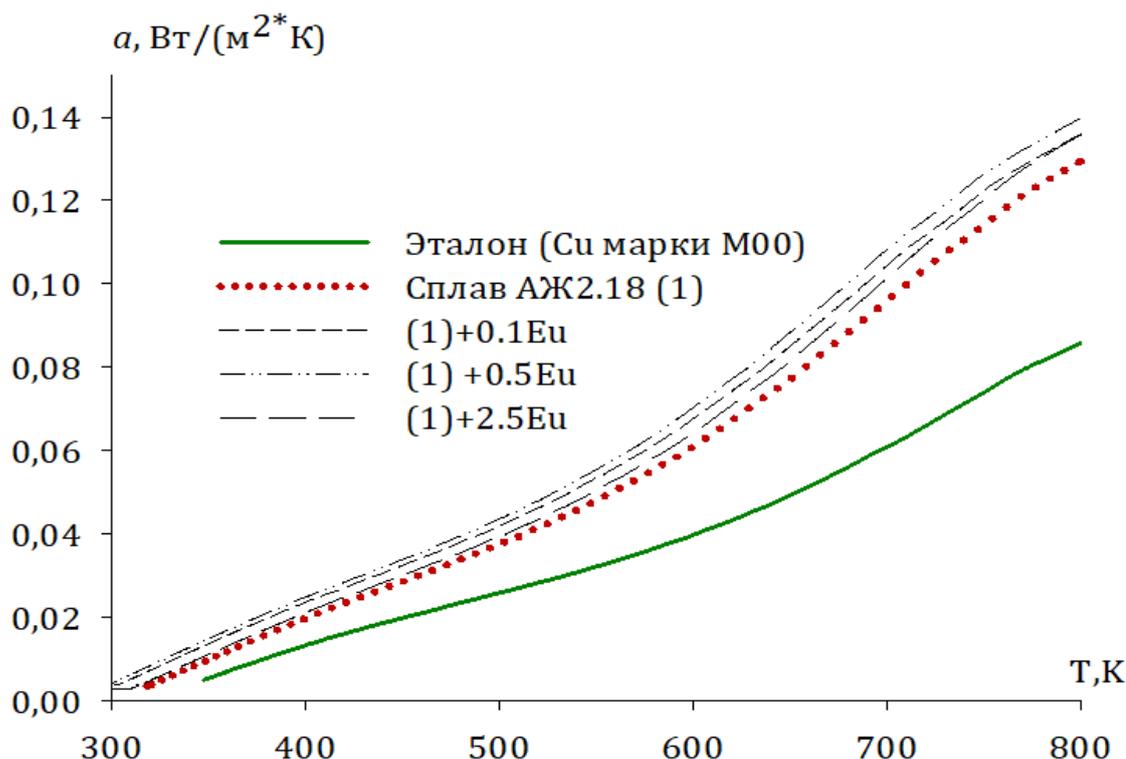


Рисунок 2.35 - Коэффициент теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$), модифицированного европием, от температуры

Значения коэффициентов теплоемкости в уравнении (2.16) представлены в таблице 2.29, в которых рассчитывали термодинамические функции.

Таблица 2.31 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.17) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием.

Содержание европия в сплаве, мас. %	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1,2136	1,13	-1,68	8,73	0.9964
(1) +0.5	-1,1444	1,10	-1,64	8,60	0.9964
(1) +2.5	-1,3062	1,15	-1,66	8,52	0.9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

При вычислении температурной зависимости изменений термодинамических функций были применены интегралы от удельной теплоемкости по уравнениям (2.13)-(2.15), значения коэффициентов которых приведены в таблице 2.32.

Результаты расчёта изменений термодинамических функций для алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием и медного эталона через 100 К представлены в таблице 2.32 и на рисунке 2.36.

Таблица 2.32 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1) +0.1% Eu	(1) +0.5% Eu	(1) +2.5% Eu
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	0.7120	1.5273	1,6591	1,6809	1,6211
400	39.8686	100.7773	106,7928	107,5992	106,0428
500	80.1679	223.1433	232.8671	234.0275	233.9864
600	121.4193	358.1373	369.8528	371.3859	375.2561
700	163.5173	500.4073	512.9591	515.2542	524.7678
800	206.4419	649.7373	662.6328	666.3725	682.5494
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0055	0.0054	0.0056
400	0.1149	0.2886	0.3061	0.3037	0.3085
500	0.2048	0.5609	0.5868	0.5885	0.5900
600	0.2800	0.8068	0.8363	0.8402	0.8458
700	0.3449	1.0260	1.0568	1.0618	1.0761
800	0.4022	1.2252	1.2566	1.2635	1.2867
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0051	-0.0050	-0.0052
400	-6.1074	-14.645	-15.6417	-15.449	-15.7862
500	-22.243	-57.308	-60.5276	-60.264	-60.9548
600	-46.585	-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

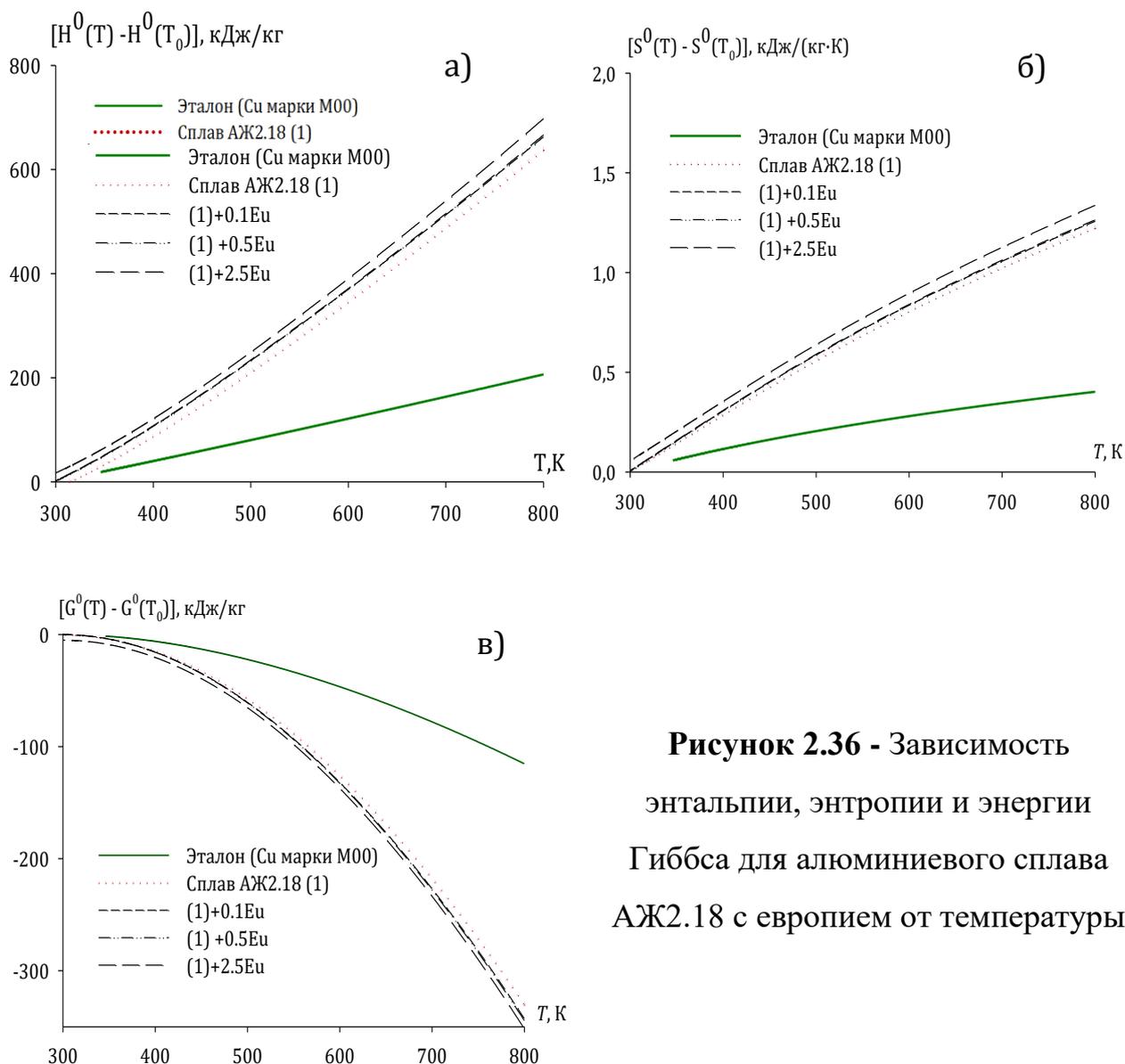


Рисунок 2.36 - Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием от температуры

2.9. Зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием от температуры [3, 114, 115, 116]

Исследования температурной зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплава марки АЖ2.18 с иттрием от времени провели по вышеописанной в разделе 2.1 методике, которые представлены ниже. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы АЖ2.18-У представлен на рис 2.37.

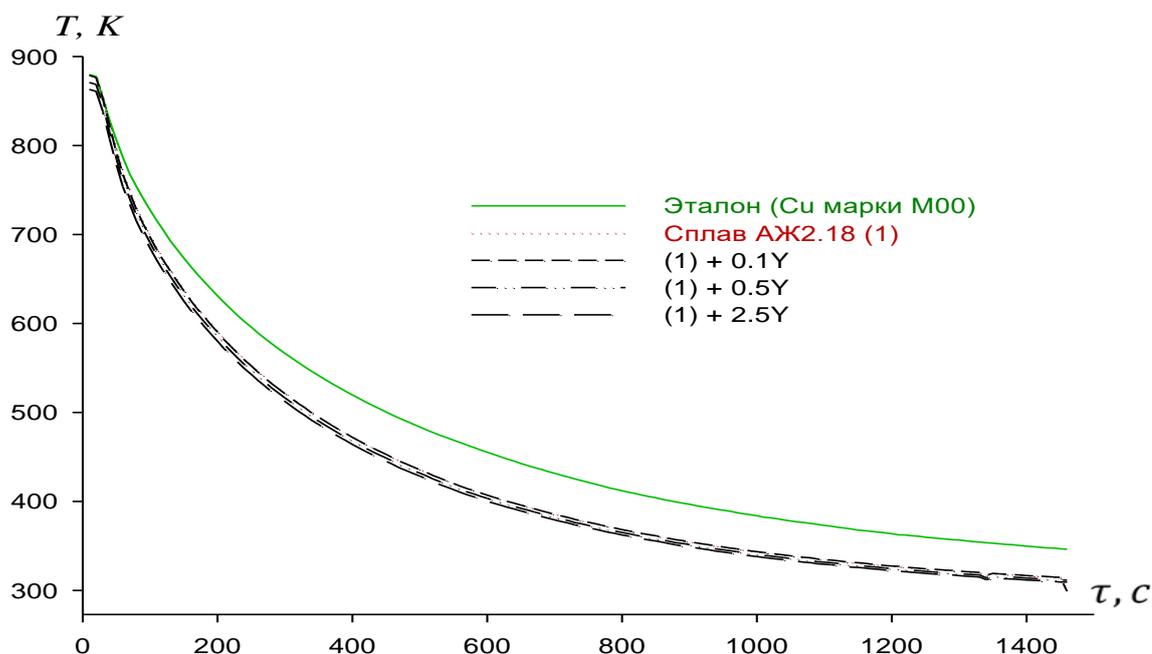


Рисунок 2.37 - График зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием от времени охлаждения [114]

Нами были рассчитаны скорости охлаждения указанных сплавов из образцов по уравнению (2.10), и для них в таблице 2.33 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 .

Таблица 2.33 - Значения коэффициентов ΔT_1 , t_1 , ΔT_2 , t_2 в уравнении (2.11) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием

Содержание иттрия в сплаве, 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
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202.3867	85.4701	426.0775	439.5411	2.3679	0.9694	298.9772
(1) +0.5	196.4291	83.3333	425.5802	432.7131	2.3571	0.9835	297.5899
(1) +2.5	194.4448	83.3333	421.2815	432.7131	2.3333	0.9736	295.5797
Эталон (Си марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплавов представлена на рисунке 2.38. Как видно, с повышением концентрации иттрия скорость охлаждения сплавов уменьшается. Это связано с изменением структуры исследуемых сплавов.

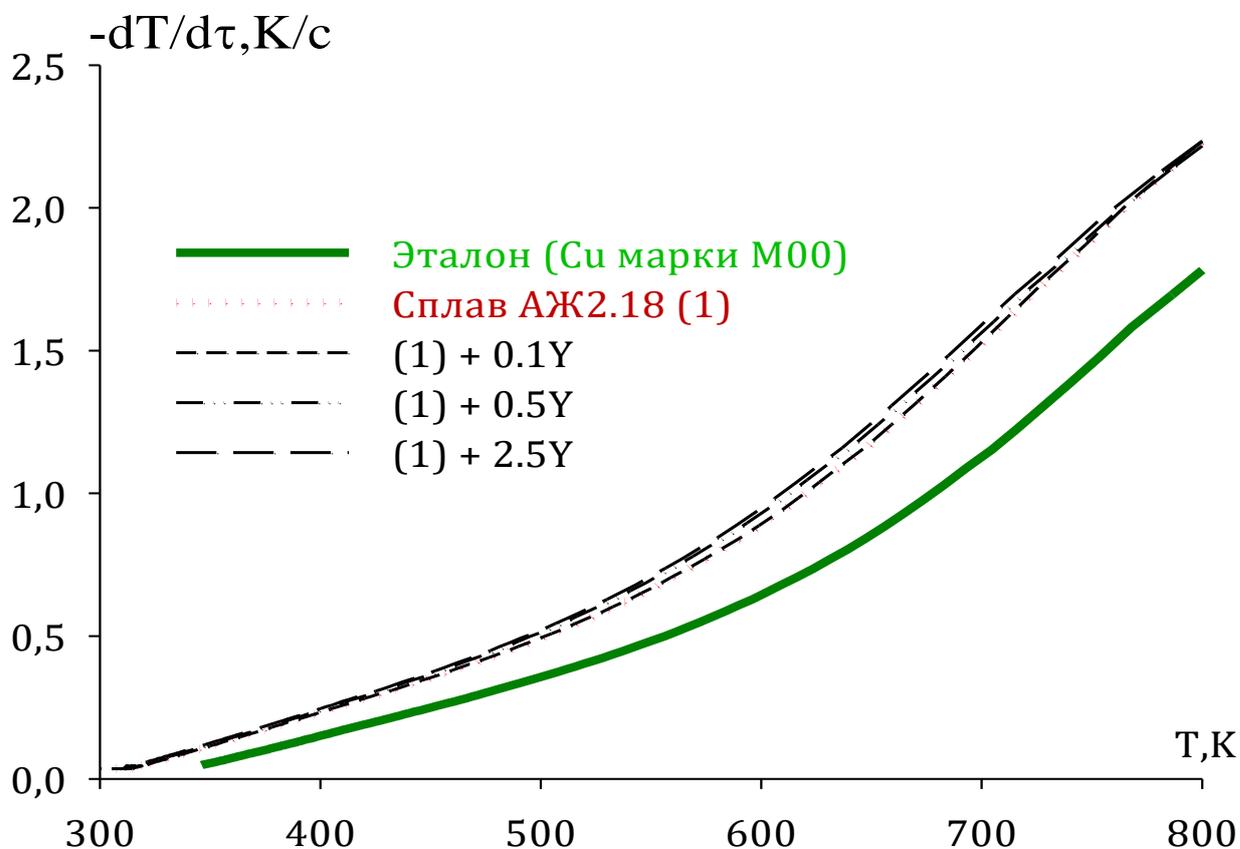


Рисунок 2.38 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием

Удельная теплоемкость образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием была вычислена по уравнению (2.8), используя значения скорости охлаждения и правило адитивности Наймана-Коппа.

Рассчитанные данные C_p^0 для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием через 100 К приведены в таблице 2.34 и на рисунке 2.39

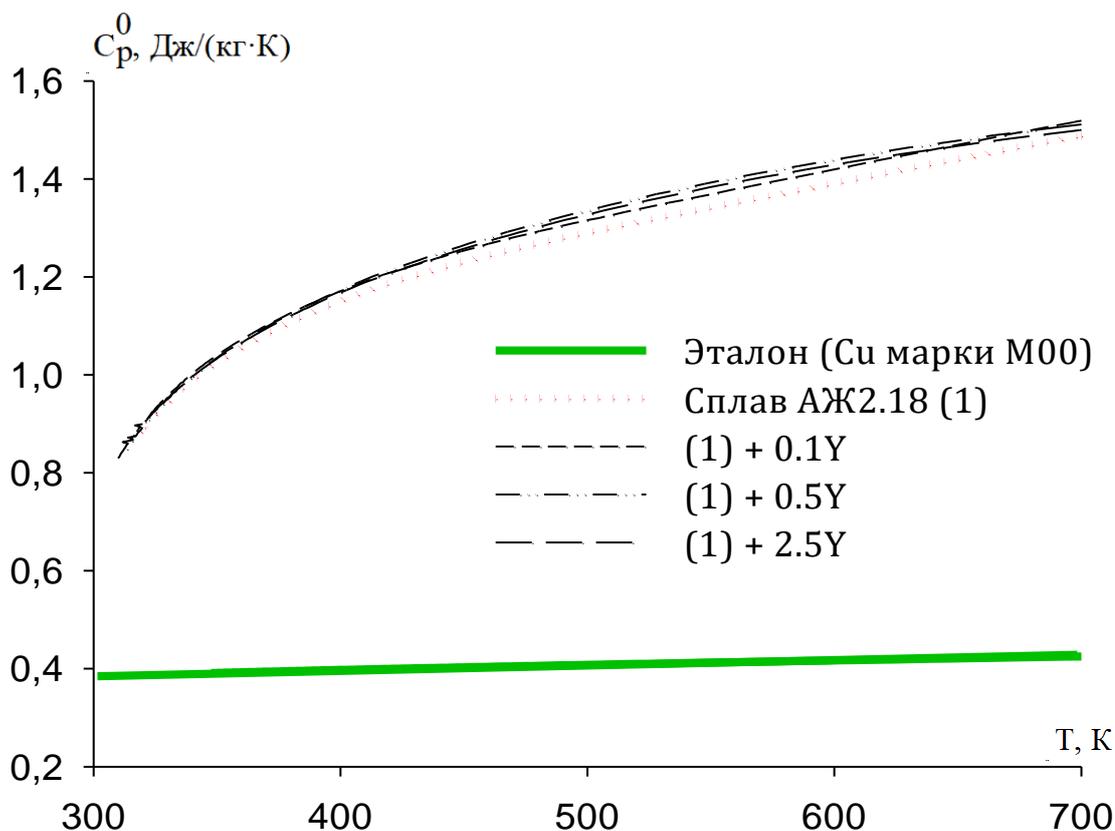


Рисунок 2.39 - Зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием и эталона (Cu марки М00) от температуры [115]

Таблица 2.34 - Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием в зависимости от температуры [116]

Содержание иттрия в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85,82
(1) +0.1	0.8553	1.1744	1.3564	1.4548	1.5235	1.6160	88.93
(1) +0.5	0.8650	1.2113	1.4023	1.4941	1.5428	1.6246	87.81
(1) +2.5	0.8661	1.2174	1.4150	1.5170	1.6139	1.7168	98.22
Рост C_p^0 , %	4,46	7.33	8.84	9.05	10.98	11.42	
Эталон (Cu марки М00)*	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12,62

* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника[3].

В таблице 2.35 и на рисунке 2.40 представлена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи, которую рассчитывали по уравнению (2.12).

Таблица 2.35 - Зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием

Содержание иттрия в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
(1) +0.1	0.0029	0.0198	0.0377	0.0610	0.0953	0.1279
(1) +0.5	0.0026	0.0207	0.0398	0.0655	0.1000	0.1288
(1) +2.5	0.0026	0.0209	0.0404	0.0647	0.0988	0.1273
Эталон (Cu марки М00)	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

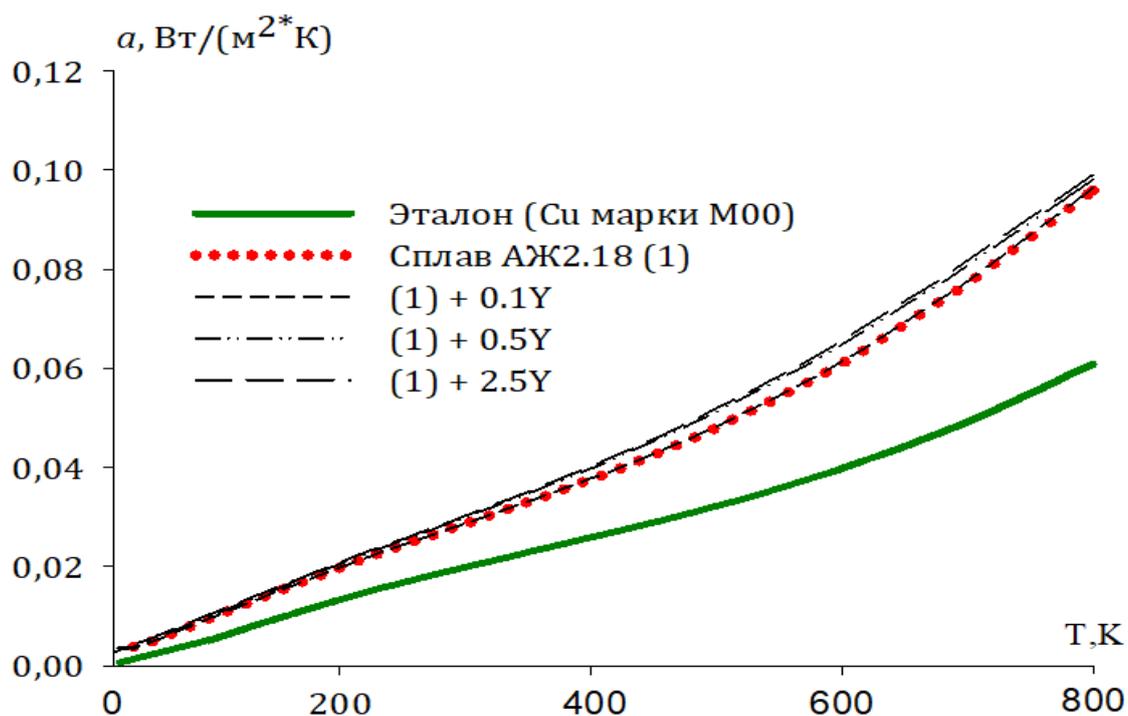


Рисунок 2.40 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием

По уравнению (2.6) и с применением программы Sigma Plot получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (2.17), описывающие зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием от температуры. Видно, что значения коэффициентов уравнения (2.17) представлены в таблице 2.36.

Таблица 2.36 - Значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (2.17) для эталона и алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием

Содержание иттрия в сплаве, мас.%	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R , %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.4600	0.0122	-1.76	8.95	0.9964
(1) +0.5	-1.7077	0.0133	-1.90	9.36	0.9972
(1) +2.5	-1.4600	0.0122	-1.76	8.95	0.9964
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

Результаты расчёта температурной зависимости изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием и эталона через 100 К представлены в таблице 2.37 и на рисунке 2.41.

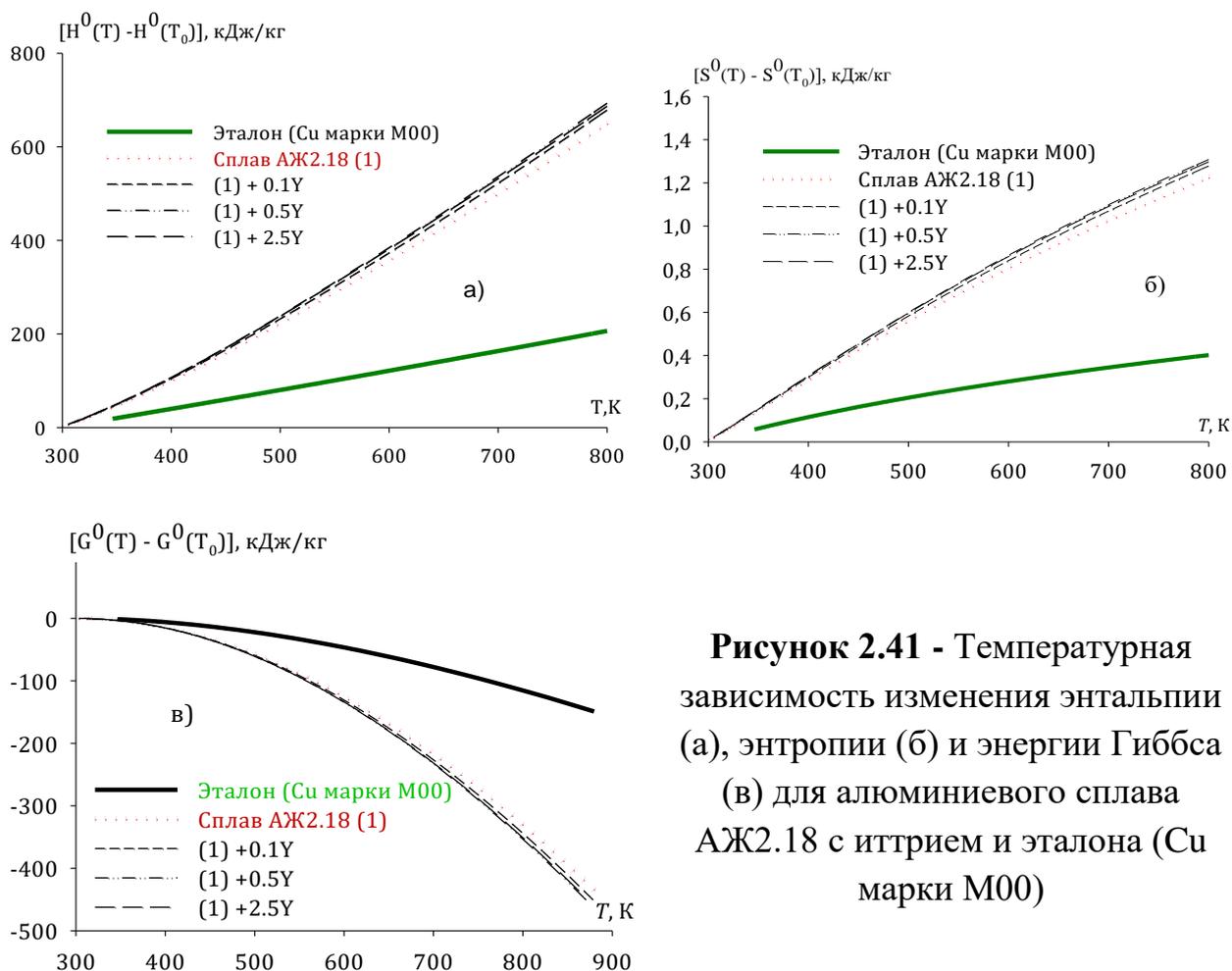


Рисунок 2.41 - Температурная зависимость изменения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием и эталона (Cu марки М00)

Таблица 2.37 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с иттрием и эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1)+0.1% Y	(1)+0.5% Y	(1)+2.5% Y
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.5273	1.5753	1.5927	1.5947
400	39.8686	100.7773	104.4248	102.8654	101.6136
500	80.1679	223.1433	231.8819	230.6080	227.4424
600	121.4193	358.1373	372.9115	372.0187	366.3736
700	163.5173	500.4073	521.8486	519.9854	511.5224
800	206.4419	649.7373	678.3982	673.0120	661.7336

$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0053	0.0053	0.0053
400	0.1149	0.2886	0.2989	0.3060	0.3053
500	0.2048	0.5609	0.5826	0.5992	0.5965
600	0.2800	0.8068	0.8395	0.8640	0.8587
700	0.3449	1.0260	1.0689	1.0982	1.0900
800	0.4022	1.2252	1.2778	1.3078	1.2972
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0049	-0.0049	-0.0049
400	-6.1074	-14.645	-15.1528	-19.5338	-20.5251
500	-22.243	-57.308	-59.4193	-68.9827	-70.8053
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

* $T_0 = 298.15\text{K}$.

2.10. Заключение по главе 2 [107-116]

Результаты исследования по теплоёмкость и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y на примере сплавов, содержащих 0,5 мас.% редкоземельного металла, обобщены в таблицах 2.38, 2.39. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растёт, а значение энергии Гиббса снижается.

Таблица 2.38 - Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ от температуры

Теплоемкость	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	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 (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

От содержания РЗМ при переходе от сплавов с лантаном к сплавам с европием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам с европием мало изменяется. То же самое относится и к изменением энтальпии и энтропии.

Таблица 2.39 – Зависимость энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг) от температуры для сплавов систем АЖ2.18 - РЗМ.

Содержание модифицирующей о компонента в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	1.5273	100.773	223.143	358.134	500.407	649.737
(1)+0.5La	1.576	106.10	236.75	380.96	532.88	693.41
(1)+0.5Ce	1.6575	108.825	240.666	386.265	539.618	699.625
(1)+0.5Pr	1.6068	104.304	228.716	364.757	507.474	657.051
(1) +0.5Nd	1.5675	103.677	229.757	368.730	514.834	667.623
(1) +0.5Sm	1.5842	105.717	235.596	379.577	531.424	690.317
(1) +0.5Eu	1.6809	107.599	234.028	371.386	515.254	666.373
(1) +0.5Y	1.5927	102.8654	230.6080	372.0187	519.9854	673.0120
Эталон (Cu марки М00)	0.7120	39.8686	80.1679	121.419	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0051	0.2886	0.5609	0.8068	1.0260	1.2252
(1)+0.5La	0.0054	0.005	0.304	0.594	0.857	1.091
(1)+0.5Ce	0.0055	0.312	0.606	0.870	1.107	1.321
(1)+0.5Pr	0.0054	0.299	0.576	0.824	1.044	1.243
(1) +0.5Nd	0.0052	0.297	0.577	0.831	1.056	1.260
(1) +0.5Sm	0.0053	0.303	0.592	0.854	1.088	1.300
(1) +0.5Eu	0.0054	0.304	0.589	0.840	1.062	1.264
(1) +0.5Y	0.0053	0.3060	0.5992	0.8640	1.0982	1.3078
Эталон (Cu марки М00)	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
(1)+0.5La	-0.0049	-15.331	-60.419	-133.242	-230.856	-350.785
(1)+0.5Ce	-0.0051	-15.835	-61.875	-135.895	-234.958	-356.441
(1)+0.5Pr	-0.005	-15.235	-59.189	-129.410	-222.970	-337.430
(1) +0.5Nd	-0.0048	-15.056	-58.965	-129.613	-224.138	-340.037
(1) +0.5Sm	-0.0049	-15.309	-60.200	-132.717	-230.010	-349.540
(1) +0.5Eu	-0.005	-15.449	-60.264	-132.724	-228.033	-344.421
(1) +0.5Y	-0.0049	-19.5338	-68.9827	-146.4076	-248.7594	-373.2251
Эталон (Cu марки М00)	-0.0022	-6.1074	-22.243	-46.585	-77.903	-115.311

В целом характеристики температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплавов системы АЖ2.18 La (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) показали, что с повышением концентрации модифицирующего компонента теплоемкость незначительно растет. Коэффициент теплоотдачи также от содержания РЗМ увеличивается. Термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ2.18 с содержанием модифицирующего компонента незначительно увеличиваются, а энергия Гиббса снижается.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ

3.1. Методика исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием [117-121]

Синтез сплавов. Высокая химическая активность редкоземельных металлов, вводимых в алюминий при получении сплавов затрудняет их синтез, когда температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Это делает невозможным получение сплавов в атмосфере воздуха и вызывает необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащенных алюминием лигатур.

Для получения сплавов были использованы металлический алюминий марки АО (ГОСТ 11069-2001), алюминиево-железная лигатура (2.18 мас. % Fe) и лантан металлический марки ЛаМ-1 (ТУ 48-4-218-72), промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая 2.5 мас. % самария металлического марки СмМ-1 (ТУ 48-4-207-72), европий металлический марки ЕвМ-1 (ТУ 48-2-217-72). Алюминиевые лигатуры с участием РЗМ были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ под избыточным давлением гелия 0.5 мПа. Учитывался угар металлов при заготовке шихты. Использование лигатур позволяет уменьшить угар модифицирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Модифицирование алюминиевого сплава АЖ2.18 лигатурами осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Химический анализ сплавов проводился на микроанализаторе сканирующего электронного микроскопа SEM в Свободном университете Исламской Республики Иран (г. Маджлиси), а также в Центральной заводской лаборатории ГУП «ТалКо».

Окисление твердых металлов и сплавов. Изучение кинетики процесса окисления твердых металлов и сплавов проводилось методом термогравиметрии с использованием установки, принцип работы которой описан в работах. Схема установки представлена на рисунке 3.1.

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

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

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

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев металла выполнили в атмосфере воздуха. Подъём температуры производили со скоростью 2-3 К в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта. Исследование проводили в атмосфере воздуха. Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой и склянки

Тищенко с гранулированным КОН. Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий спай которой находился на уровне поверхности сплава. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273К с помощью нуля - термостата марки «Ноль-В».

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2\text{K}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали милливольтметр.

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

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления

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

в которой g – масса образца, s – поверхность образца, t - время (мин).

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок

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

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

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

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

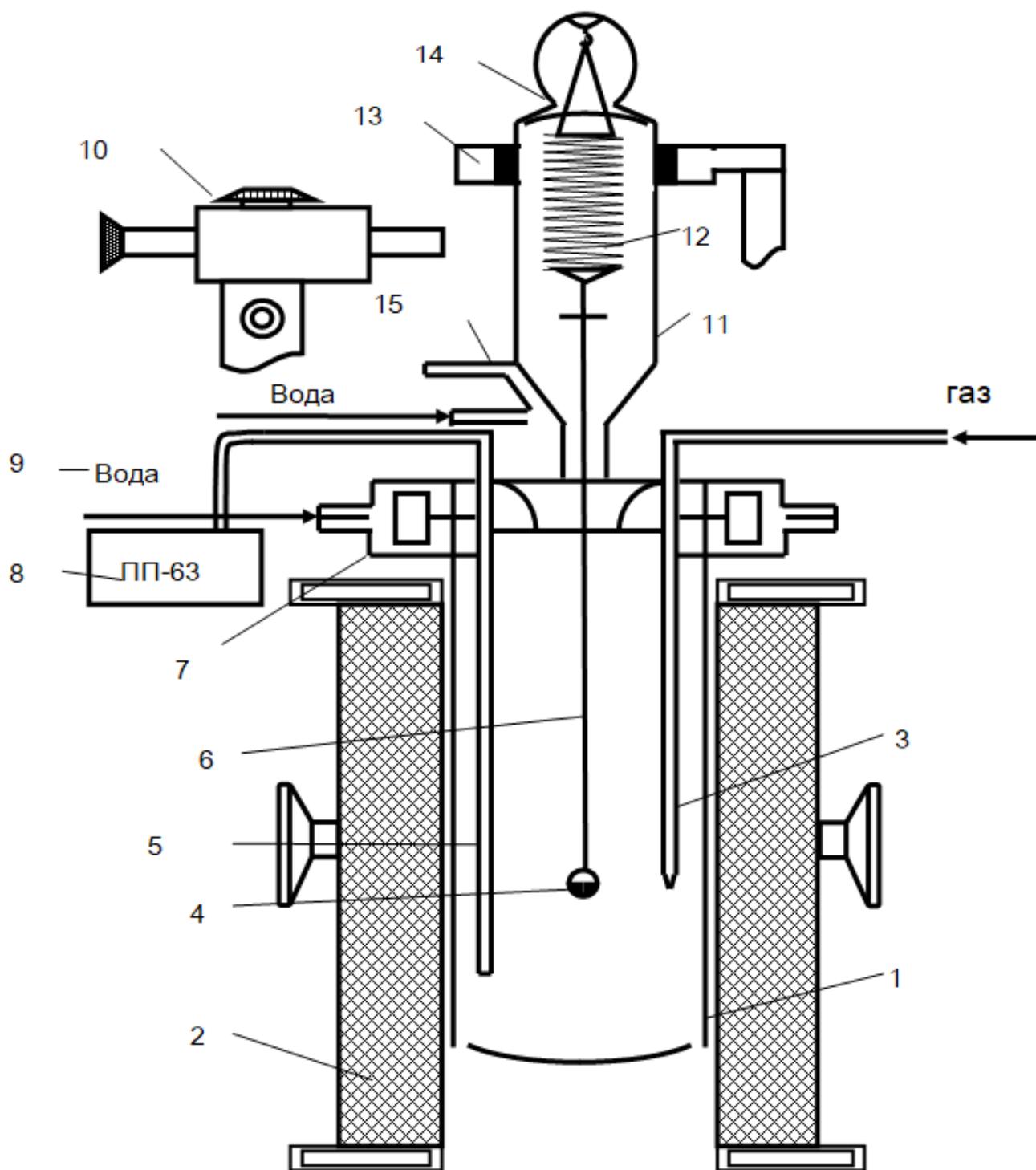


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана, 2-чехол из оксида алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4-тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемая крышка, 8-потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12-пружина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

Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков $W=20$).

Схема калибровки:

$$m + a;$$

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

$$m + 3a;$$

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

$$m + na;$$

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

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

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

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

и может при расчётах не учитываться.

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

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

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2.2) составляет

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

ИК-спектроскопия. Исследование фазового состава образующихся плёнок нами проводилось методом инфракрасных спектров и рентгенофазового анализа. ИК- спектроскопический метод анализа основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерной для каждого вещества. ИК-спектры снимались на дулучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 400-4000 см⁻¹.

Перед исследованием окисную плёнку тщательно растирали в вибраторе. Навеску массой $0.002 \cdot 10^{-3}$ кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ». Таблетку диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м прессовали в специальной вакуумной прессформе при непрерывном откачивании воздуха под давлением $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенофазовый метод анализа. Метод основан на получении дифракционной картины с помощью сплошного спектра или же падающего пучка и изменения ориентировки кристалла. В рамках настоящей диссертационной работы мы применили метод порошка. Порошки оксидов исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с применением медного K_{α} - излучения. Образцы растирали в агатовой ступке до состояния порошка, насыпали равномерным тонким слоем на поверхность каретки аппарата и снимали дифрактограммы. Фазовый состав продуктов окисления определен при сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов и теоретически рассчитан.

Сплавы массой 20 г получали под избыточным давлением 0.5 МПа в атмосфере гелия в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.31/16ИЗ. С

учётом угара металлов проводилась шихтовка сплавов. Полученные сплавы выборочно контролировались взвешиванием образцов до и после сплавления, а также химическим анализом. Затем проводилась выборка сплавов и исследовались сплавы, у которых до и после сплавления разница в массе не превышала 2% (отн.).

3.2. Изучение влияния лантана на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 в твердом состоянии

Нами изучено окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного 0.1, 0.5 и 2.5 мас. % лантаном, при температурах 673 К, 773 К и 873 К. Кинетические и энергетические параметры окисления исходного сплава характеризуются высокими скоростями формирования оксидных пленок. Видно, что окисления завершается к 15-20 минутам и к 30-35 минутам привес сплавов становится постоянным. Быстрее идет формирование защитных оксидных пленок и с минимальным количеством кислородных вакансий при высоких температурах. Истинная скорость окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры изменяется от $2.0 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с кг/м}^2$ при 673 К и $2.41 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с кг/м}^2$ при 873К (рисунок 3.2а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, определённая по тангенсу угла наклона, составляет 148.0 кДж/моль (таблиц 3.1).

Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1 мас. % лантана, в твердом состоянии изучалась при температурах 673 К 773К и 873 К и приведена на рисунке 3.2б. Скорость окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном в зависимости от температуры и времени нарастает и протекает с большими диффузионными затруднениями. Однако наибольшее его значение, равное $2.27 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$, достигается при температуре 873 К, а наименьшее $1.78 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$ при температуре 673 К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 180.5 кДж/моль. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону и представлено в таблице 3.1.

Окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного 0.5 мас. % лантана, способствует некоторому уменьшению истинной скорости процесса окисления и, соответственно, увеличению кажущейся энергии активации окисления до 188.8 кДж/моль (рисунок 3.2в). В таблице 3.1 видно, что скорость процесса окисления увеличивается от $1.66 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.14 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ с увеличением температуры от 673 К до 873 К.

Таблица 3.1 - Кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном в твердом состоянии

Содержание лантана в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся 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	

На рисунке 3.2г представлены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 2.5 мас. % лантана, при температурах 673 К, 773 К, 873 К. Видно, что первоначально окисление алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном происходило по линейному закону с образованием не сплошной плёнки. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями по мере образования плотного оксида. Истинная скорость процесса окисления изменяется от $1.53 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 673 К, до $2.03 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 873 К, при этом значение кажущейся энергии активации окисления сплава составляет 195.9 кДж/моль.

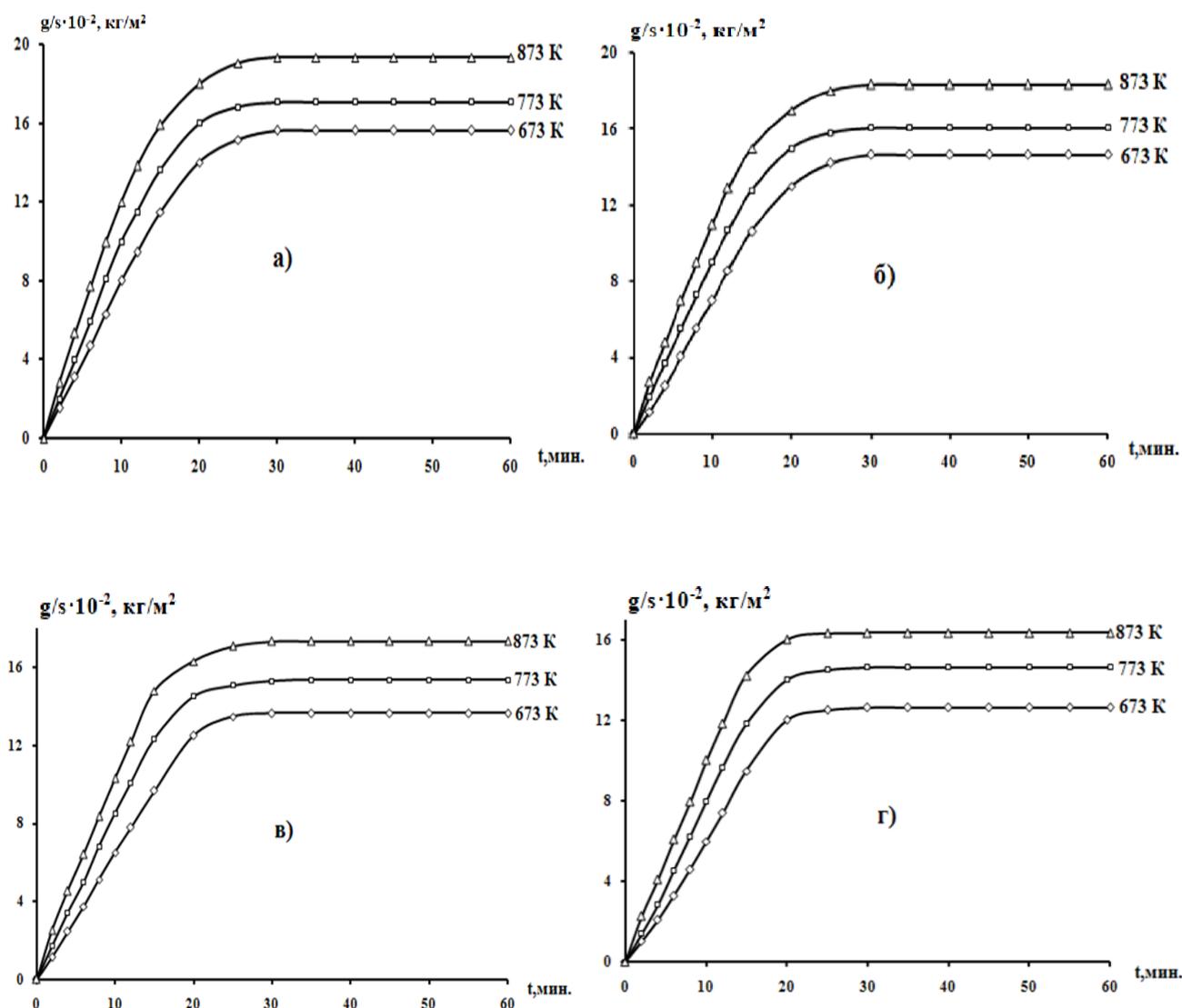


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 (а) с лантаном, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 2.5(г)

Приведена на рисунке 3.3. зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1; 0.5; 2.5 мас. % лантана, при вышеуказанных температурах которая имеет прямолинейный характер.

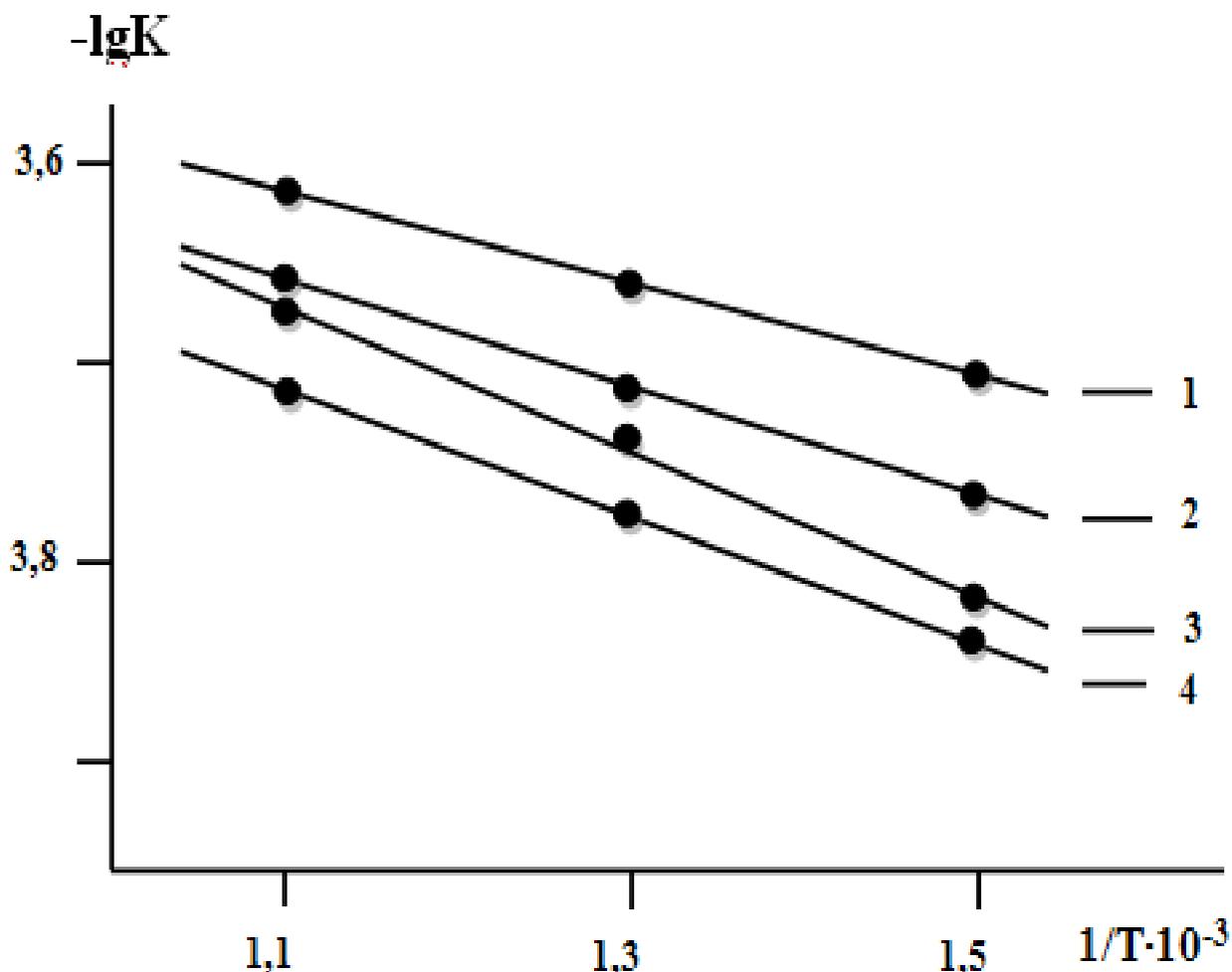


Рисунок 3.3 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18(1) с лантаном, мас. %: 0,1(2); 0,5(3); 2,5(4).

На рисунке 3.4 представлены изохронны процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном. Видно, что как при 10-минутной, так и при 20-минутной выдержке с увеличением концентрации лантана скорость процесса окисления уменьшается. Эта закономерность более четко выражается при температуре 823 К, о чем также свидетельствует с ростом концентрации лантана увеличение кажущейся энергии активации.

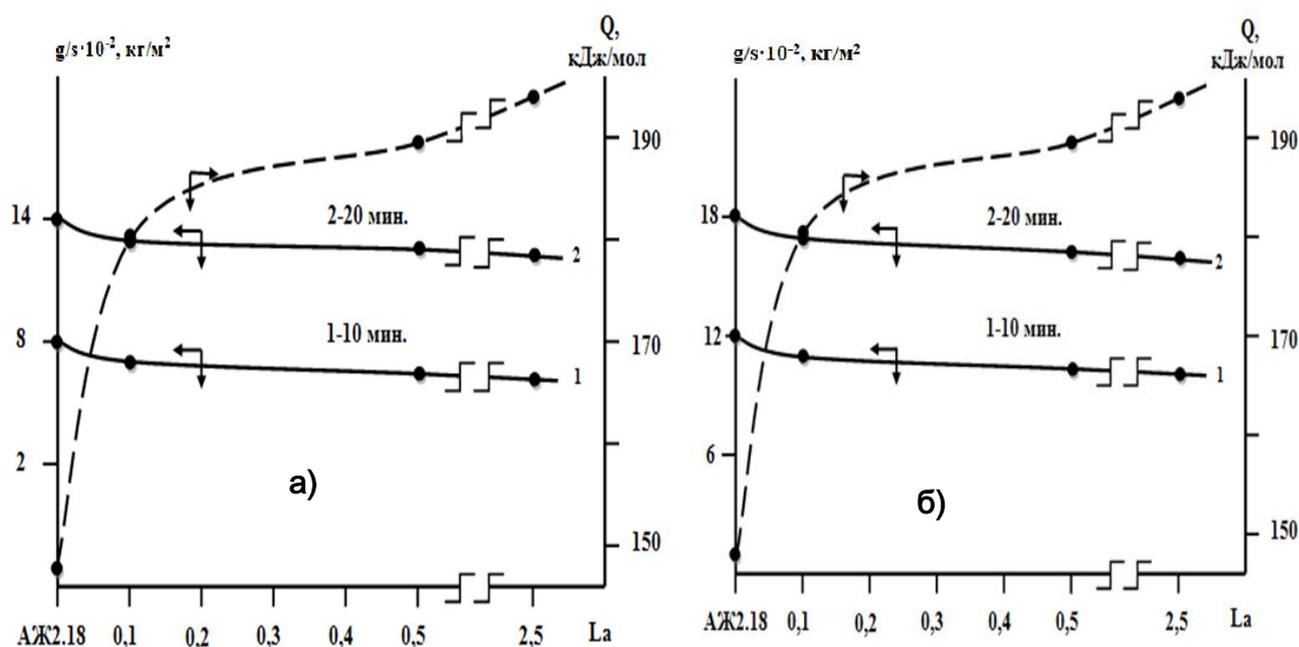


Рисунок 3.4 - Изохронны процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном при 673 (а) и 873К (б)

3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием, в твердом состоянии

В таблицах 3.2 и 3.3 и на рисунках 3.5-3.9 приставлены результаты исследования кинетики процесса окисления сплава АЖ2.18, содержащего 0.1, 0.5, 2.5 мас. % самария, при температурах 673-823 К.

Из рисунка 3.5б видно, что кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного 0.1 мас. % самария, характеризуются значительными скоростями окисления в течение 15-20 минут. При этом значение истинной скорости процесса окисления при температурах 673 К и 873 К алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1 мас. % самария, изменяется от $1.83 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ до $2.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и с кажущейся энергией активации составляет 172.3 кДж/моль (таблица 3.2).

Результаты кинетических и энергетических кривых процесса окисления сплава АЖ2.18, модифицированного 0.1мас.% самария, при температурах 673-873 К приведены на рисунке 3.5б. Видно, что значение величины $\Delta g/s$ при

процессе окисления равняется $1.83 \cdot 10^{-4}$ кг/м² до $2.32 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 172.3 кДж/моль и представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием в твердом состоянии.

Содержание самария в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
0.1	673	1.83	172.3
	773	2.05	
0.5	673	1.70	179.9
	773	1.91	
2.5	673	1.57	185.4
	773	1.76	

Процесс окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного 0.5 мас.% самария, приведен на рисунке 3.5в и изучен при температурах 673 К, 773 К и 873 К. Скорость процесса окисления сплавов с самарием уменьшается. Так, если при температурах 673 К и 873 К значение скорости окисления изменяется от $1.70 \cdot 10^{-4}$ кг/м² до $2.22 \cdot 10^{-4}$ кг/м², то при этом значение кажущейся энергии активации составляет 179.9 кДж/моль (таблица 3.2).

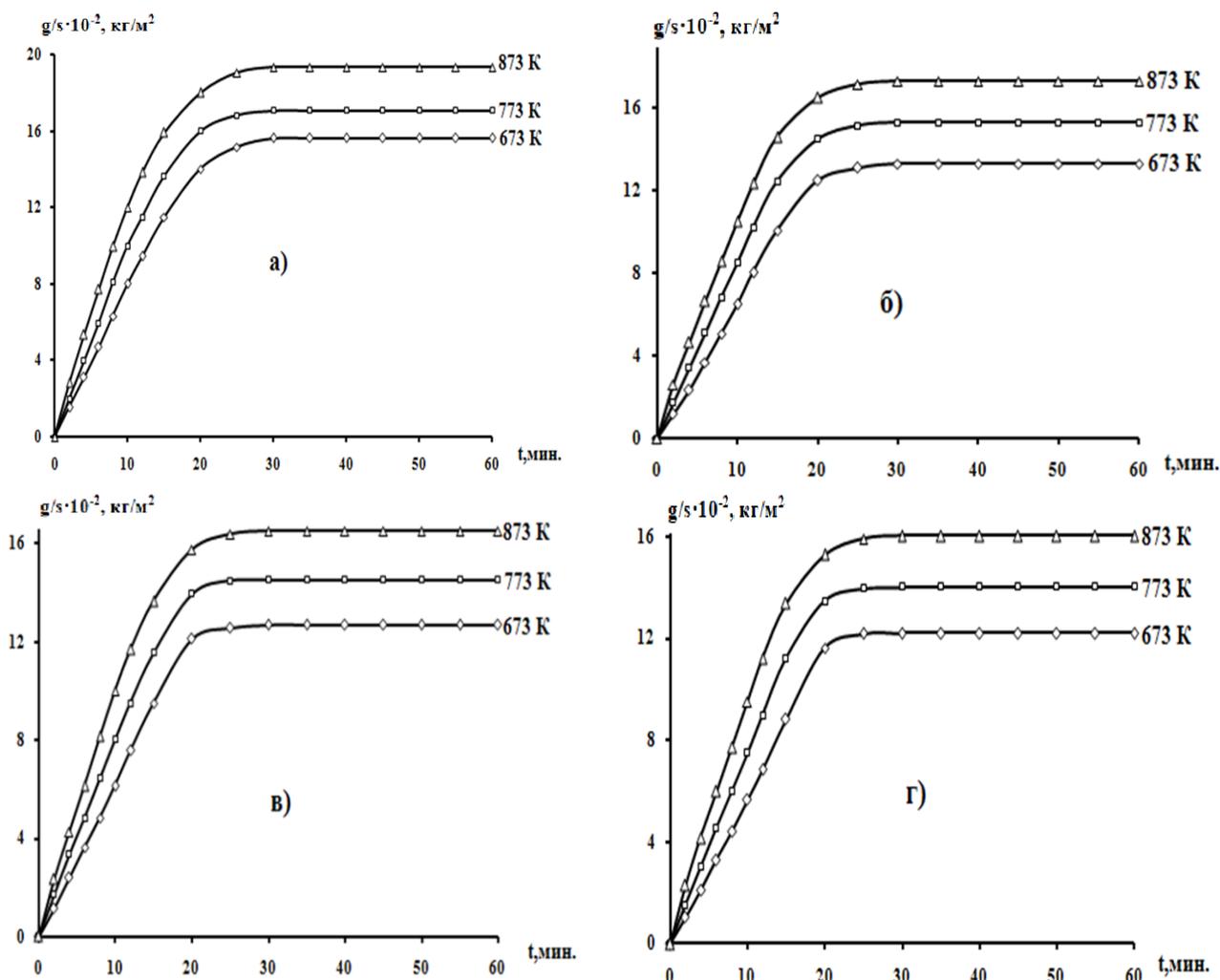


Рисунок 3.5 - Кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 (а), модифицированного самарием, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 2.5(г), в твердом состоянии.

На рисунке 3.5г приведены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 2.5 мас. % самария. Видно, что при температурах 673-873 К данный сплав подвергался окислению. Кинетические и энергетические параметры кривых подчиняются гиперболическому закону. Результаты приведены на рисунке 3.6 и в таблице 3.3. Истинная скорость процесса окисления составляет величину от $1.57 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.08 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, характеризуется низким значением кажущейся энергии активации и составляет 185.4 кДж/моль.

Изохронные процессы окисления сплавов, модифицированных самарием, представлены на рисунке 3.7. Видно, что как при 10 минутной выдержке

сплавов в окислительной атмосфере, так и при 20-минутной выдержке (кривая, а, б, в, г) с увеличением концентрации самария скорость процесса окисления снижается. Эта закономерность более четко выражается при температурах 823 К, о чем также свидетельствует растущее кажущееся энергия процесса активации с ростом концентрации 0.1, 0.5, 2.5 мас.% самария.

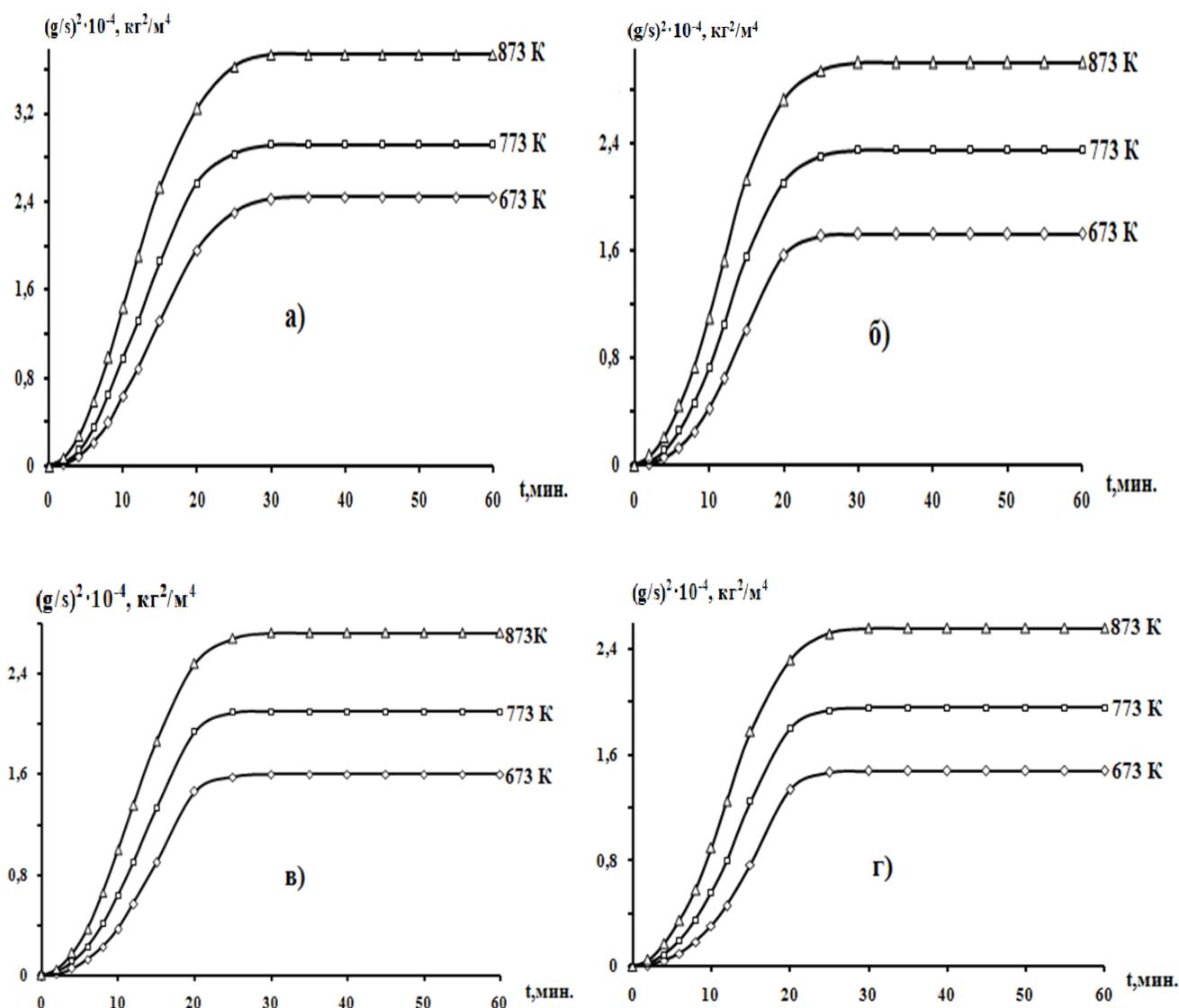


Рисунок 3.6 – Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 (а) с самарием, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 2.5(г), в твердом состоянии.

Результаты обработки квадратичных кривых процесса окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2$ - t (рисунок 3.6) для сплава АЖ2.18, содержащего 0.1,

0.5 и 2.5 мас. % самария, приведены в таблице 3.3. Следует заключить, что характер процесса окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, т.к. значение n в уравнении $y=kx^n$ изменяется от 2 до 4.

Таблица 3.3 - Результаты математической обработки квадратичных кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием в твёрдом состоянии

Содержание самария в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кривых окисления сплавов	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

Добавки самария до 0.5 мас. % влияют на окисляемость алюминиевого сплава АЖ2.18. Увеличение концентрации самария снижет окисляемость исходного алюминиевого сплава АЖ2.18. Результаты представлены на рисунках 3.7 и 3.8.

На рисунке 3.9 зависимость $\lg K-1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием, показывает, что при вышеуказанных температурах процесс окисления протекает не по параболическому закону.

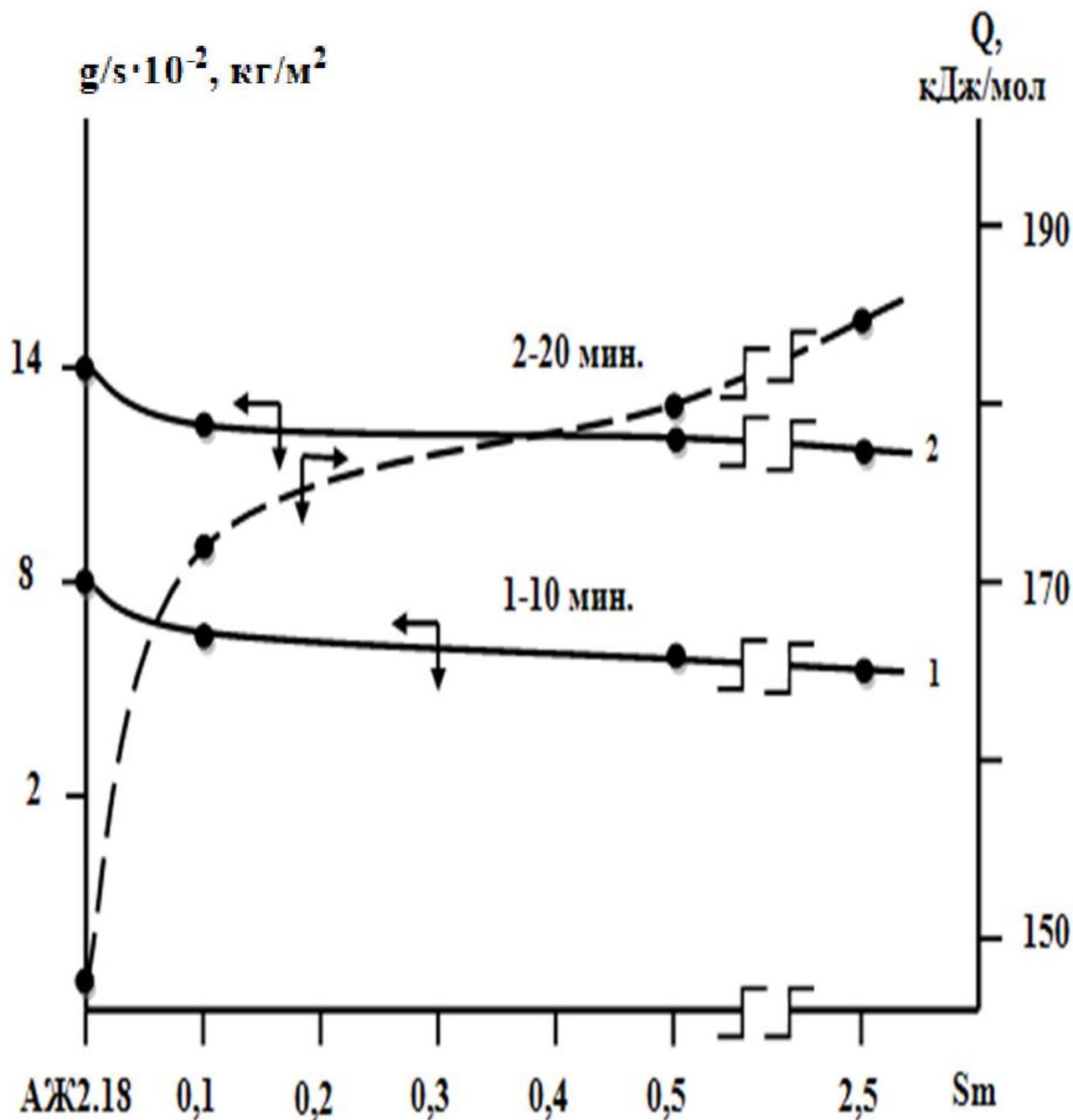


Рисунок 3.7 - Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием при 673 К.

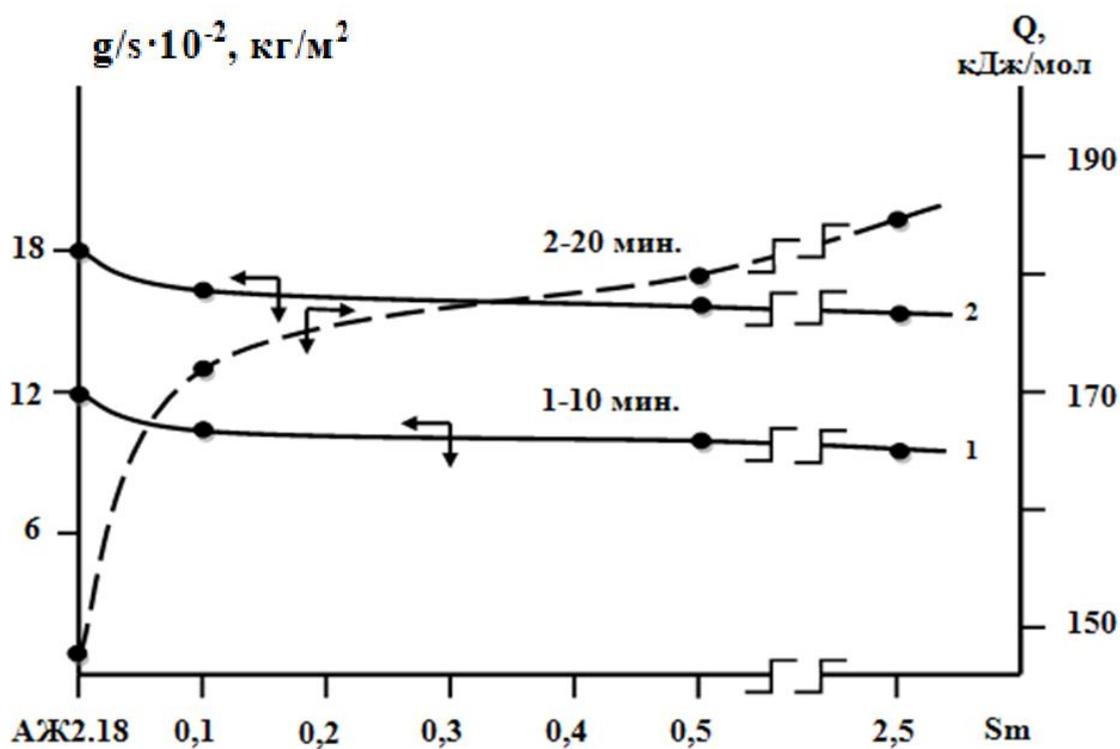


Рисунок 3.8 - Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с самарием при 873 К.

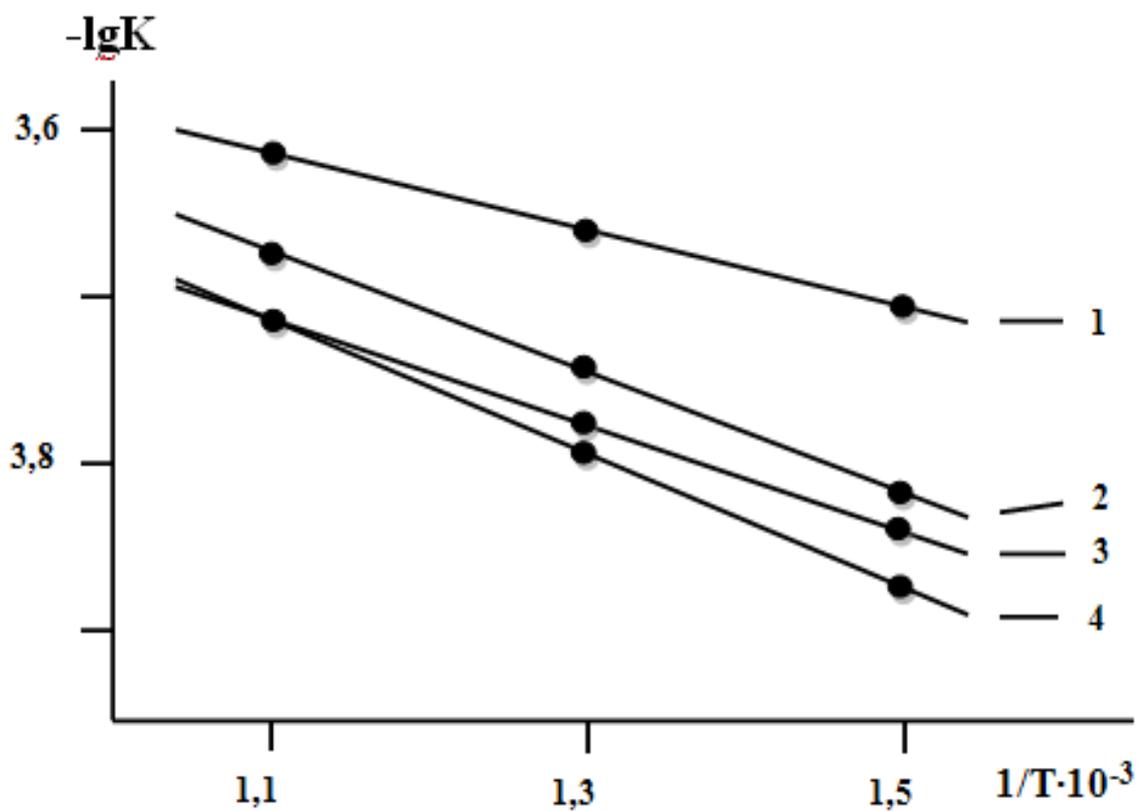


Рисунок 3.9 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18 (1) с самарием, мас. %: 0.1 (2); 0.5 (3); 2.5 (4).

3.4. Окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием, в твердом состоянии

Нами изучена кинетика процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием, в количествах: 0.1, 0.5, 2.5 мас. %. Результаты исследования кинетических кривых процесса окисления данных сплавов приведены в таблицах 3.4, 3.5 и на рисунках 3.10-3.14.

На рисунке 3.10а при температурах 673К, 773К и 873К изучено окисление исходного алюминиевого сплава АЖ2.18 в твердом состоянии. Характер кинетического процесса оксидной плёнки в начальных стадиях, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует увеличение скорости процесса окисления от температуры (таблица 3.4.).

Таблица 3.4 – Кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием в твердом состоянии

Содержание европия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся 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	

Окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1 (рисунок 3.10б) мас. % европия, в начальном этапе окисления характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной. При этом скорость процесса окисления данного сплава в зависимости от температуры и времени незначительно растёт. Видно, что истинная скорость процесса окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $1.91 \cdot 10^{-4} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температуре 673К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления по тангенсу угла наклона составляет 158.5 кДж/моль, соответственно, при температурах 673К-873К (таблица 3.4).

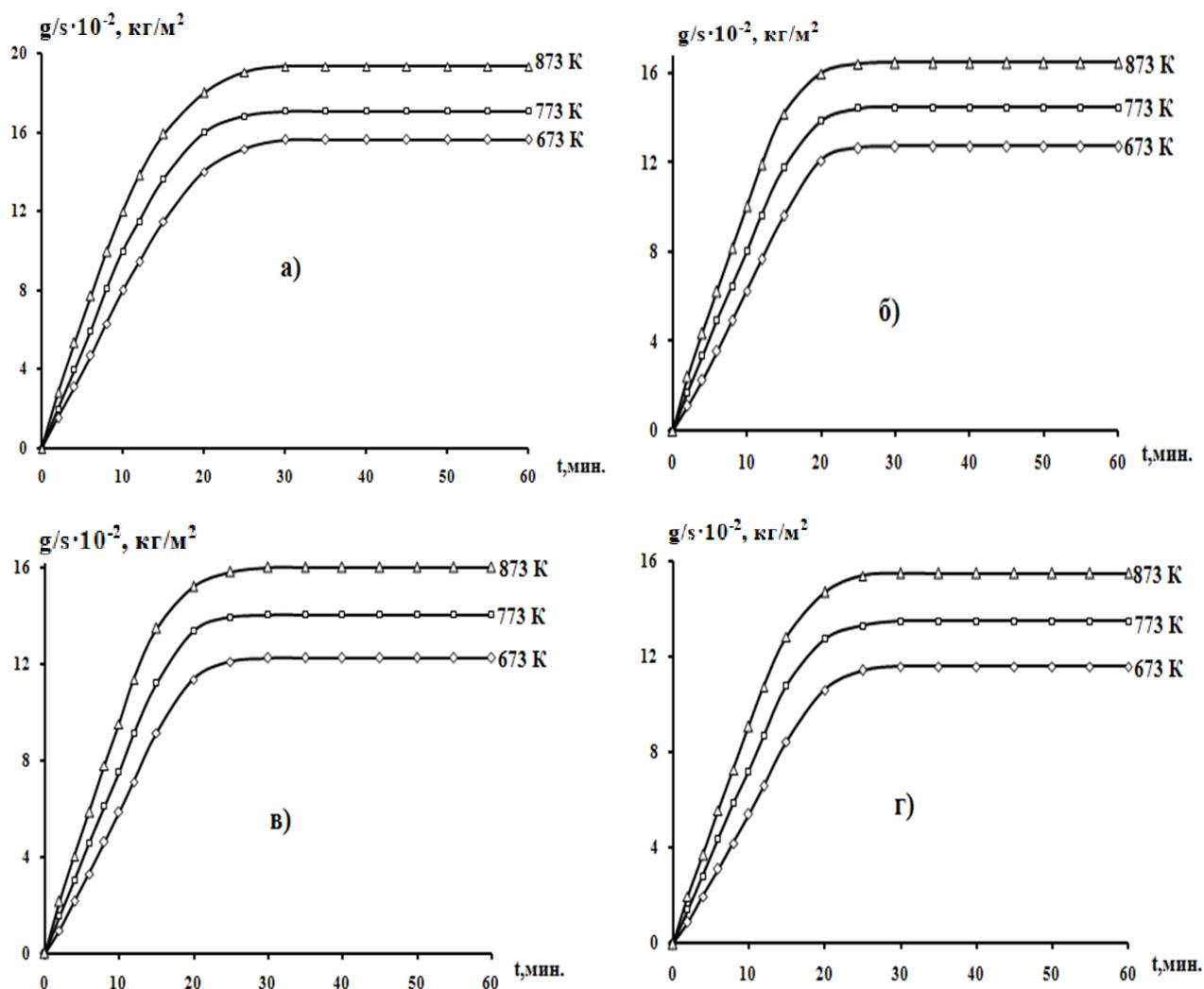


Рисунок 3.10 – Кинетические параметры кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 (а) с европием, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 2.5(г).

На рисунке 3.10 приведены кинетические и энергетические параметры кривых процесса окисления при температурах 673, 773 и 873К алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.5мас. % европия, которые исследовались в течение 15 минут и развивались практически по линейному закону, а затем переходили к параболическому закону. При этом первоначально окисление происходило с образованием несплошной плёнки, затем по мере образования плотного оксида процесс окисления протекал с диффузионными затруднениями.

Из рисунка 3.10г видно, что процесс окисления с ростом температуры алюминиевого сплава АЖ2.18 с 2.5 мас. % европия увеличивается, от концентрации уменьшается. Наибольшее его значение величины, равной $2.17 \cdot 10^{-4}$ кг/м² достигается при температуре 873К, а наименьшее величины $1.63 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 673К, соответственно, при 10 мин процесса окисления. При этом кажущаяся энергия активации составляет 172.1 кДж/моль (таблица 3.4).

На рисунке 3.11 представлена зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего европий, которая имеет прямолинейный характер в различной концентрации. Видно, что кривые, относящиеся к сплавам с европием, располагаются ниже кривой для исходного сплава.

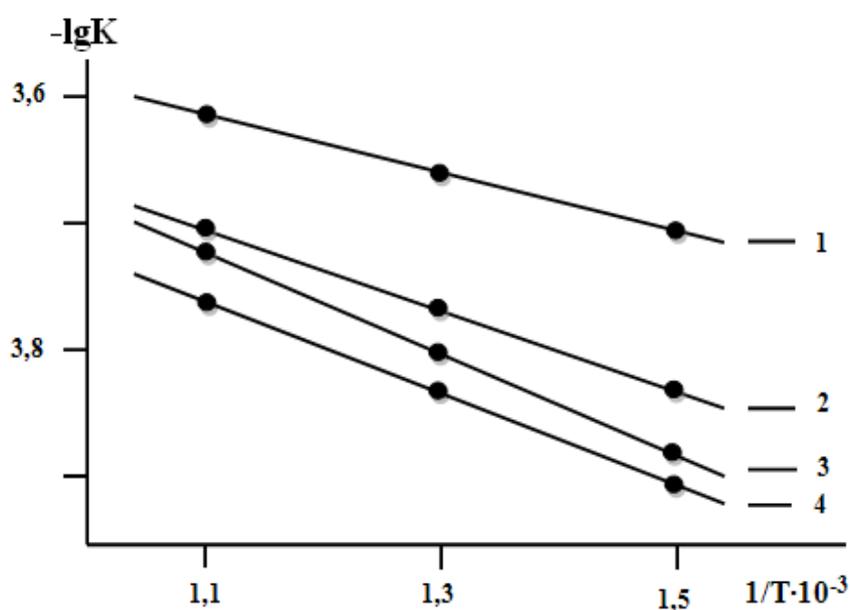


Рисунок 3.11 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18 (1) с европием, мас. %: 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4).

По результатам исследования построены изохронны процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, различная концентрация европия, которые представлены на рисунках 3.12 и 3.13. С ростом температуры кривые характеризуются монотонным увеличением скорости процесса окисления и увеличением содержания европия как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при изучении температур, о чем также свидетельствует увеличение кажущейся энергии активации с ростом концентрации европия.

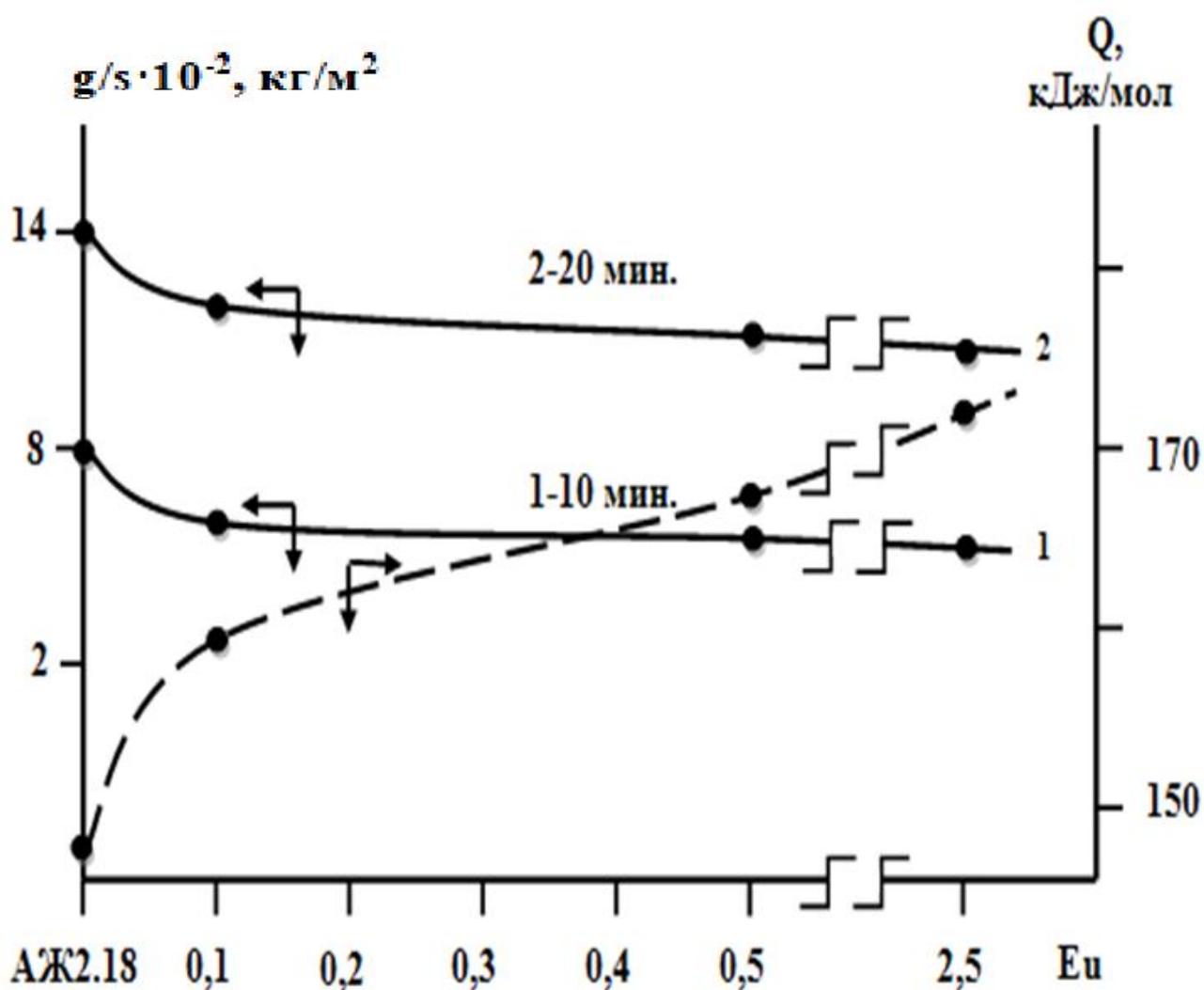


Рисунок 3.12 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием при 673 К.

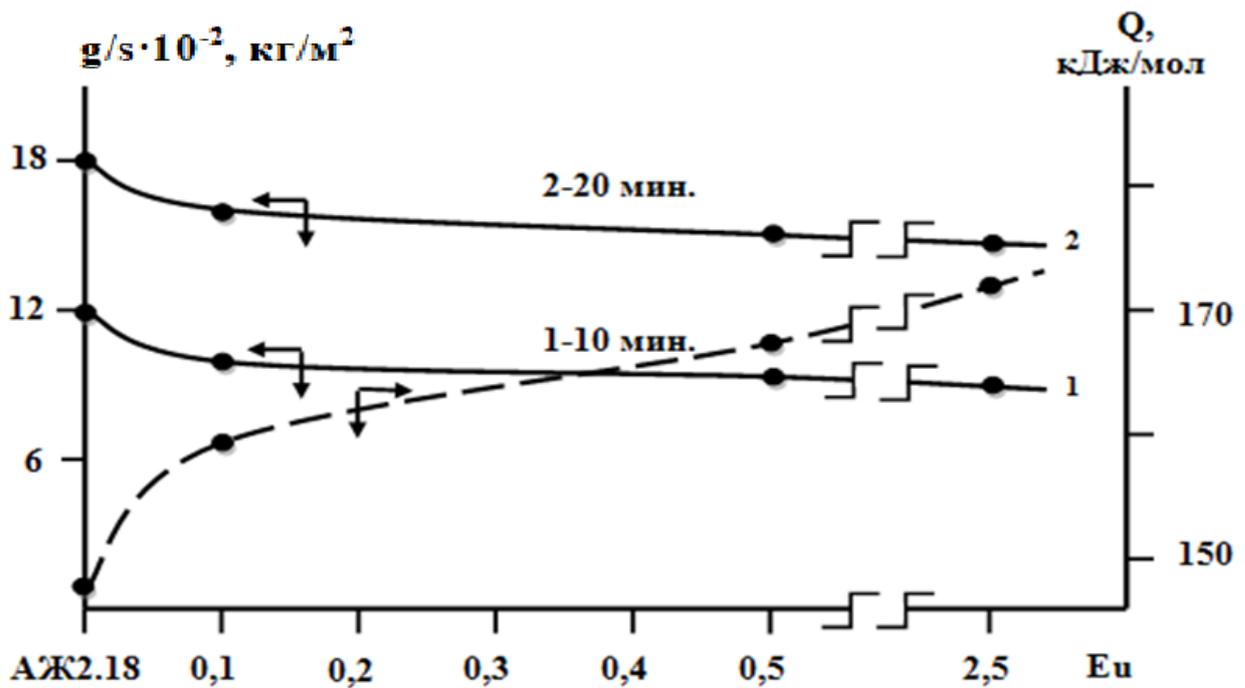


Рисунок 3.13 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием при 873 К.

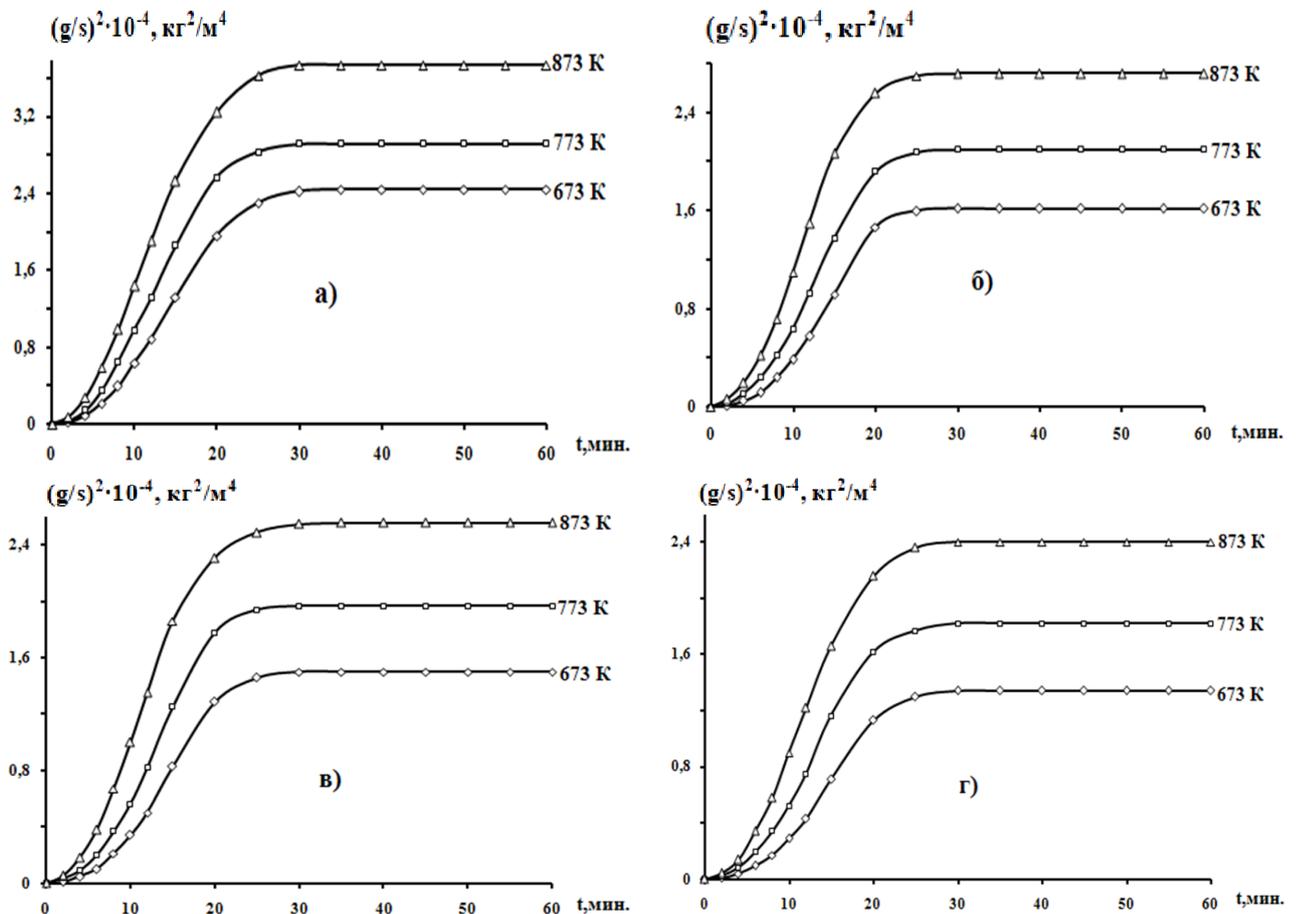


Рисунок 3.14 - Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 (а) с европием, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 2.5(г).

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - t на рисунке 3.14 и в таблице 3.5, следует заключить, что характер процесса окисления сплава АЖ2,18 с европием подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 3.5 - Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2,18 с европием в твёрдом состоянии

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

3.4. Заключение к главе 3

Окисление металлов и сплавов изучают в связи с тем, что они играют важную роль в различных областях техники. Тем не менее, информации подобного рода в литературе недостаточно. Так как чистые металлы редко используются в качестве конструкционных материалов, вопросы окисления сплавов, особенно методы повышения их сопротивления окислению, являются с прикладной точки зрения наиболее важными аспектами высокотемпературного окисления сплавов.

Проблема высокотемпературного окисления сплавов поддается достаточно глубокой расшифровке и теоретическим оценкам. Главным условием торможения процесса окисления являются физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма сплава, то следует ожидать получение не сплошной, а пористой оксидной плёнки. В этом случае кислород может проникать в глубь, и окисление происходит на канале пор, ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Модифицирующий элемент, входя в состав оксидов защищаемого сплава, затрудняет диффузию сплава, тем самым замедляет общий процесс окисления.

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - t$ окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием, кинетические кривые окисления, которые не укладываются на прямые линии, можно утверждать, что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. Результаты исследования аналитической обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления сплавов представлены в таблице 3.6 на примере сплава АЖ2.18%, модифицированного 0.1, 0.5 и 2.5 мас.% La, Sm и Eu.

Таблица 3.6 - Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплава АЖ2.18, модифицированного La, Sm и Eu, в твердом состоянии

Содержание РЗМ в сплаве, мас. %	Концентрации РЗМ в сплаве, мас.%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
	Эффективная энергия активации, кДж/моль			
La	148.0	180.5	188.8	195.9
Sm		172.3	179.9	185.4
Eu		158.5	165.9	172.1

Проведены исследования кинетики окисления сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием, в твердом состоянии. Установлено, что закономерности изменения кинетических характеристик окисления сплавов подчиняются гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Судя по величине эффективной энергии активации выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы АЖ2.18 с лантаном, а максимальные – относятся к сплавам, модифицированным европием.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ

4.1. Материалы и методика исследования анодных свойств алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ [122-127]

Известно, что низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения, за исключением дегазации и раскисления стали. Цель наших исследований заключается в разработке сплавов на основе низкосортного алюминия, с тем чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава $Al+2.18\%Fe$. Последний подвергался модифицированию редкоземельными металлами (La, Sm, Eu) в количествах от 0.1 до 2.5 мас.%. Однако нет данных о влиянии добавок лантана, самария и европия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов.

Сплавы для исследования получали из лигатуры АЖ2.18 и лантана металлического марки ЛаМ-1 (ТУ 48-4-218-72), промышленной лигатуры на основе алюминия, содержащего 2.5 мас. % самария металлического марки СмМ-1 (ТУ 48-4-207-72), европия металлического марки ЕвМ-1 (ТУ 48-2-217-72). Предварительно синтезировали лигатуру АЖ2.18 в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Применение лигатур даёт возможность уменьшить угар модифицирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали

в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная -20°C с помощью термостата MLШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли потенциостатический метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде электролита NaCl. ГОСТ 908 – 85 «Металлы и сплавы. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости» рекомендует провести определение коррозионной стойкости металлов в среде электролита 3% - ного NaCl. Для выяснения влияния хлорид – иона на коррозионную стойкость сплавов исследования также проводились при 10-кратном (0,3% NaCl) и 100-кратном (0,03% NaCl) уменьшении концентрации коррозионно - активного хлорид-иона. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 3.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 3.1, кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала $-1,1$ В для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (рис. 3.1, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (рис. 1, кривая IV).

В качестве примера на рис. 3.1 представлена полная поляризационная диаграмма исходного сплава Al+2.18%Fe в среде электролита 3%-ного NaCl. На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор.}$ и $i_{кор.}$). Потенциал репассивации ($E_{р.п.}$) определялся графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода.

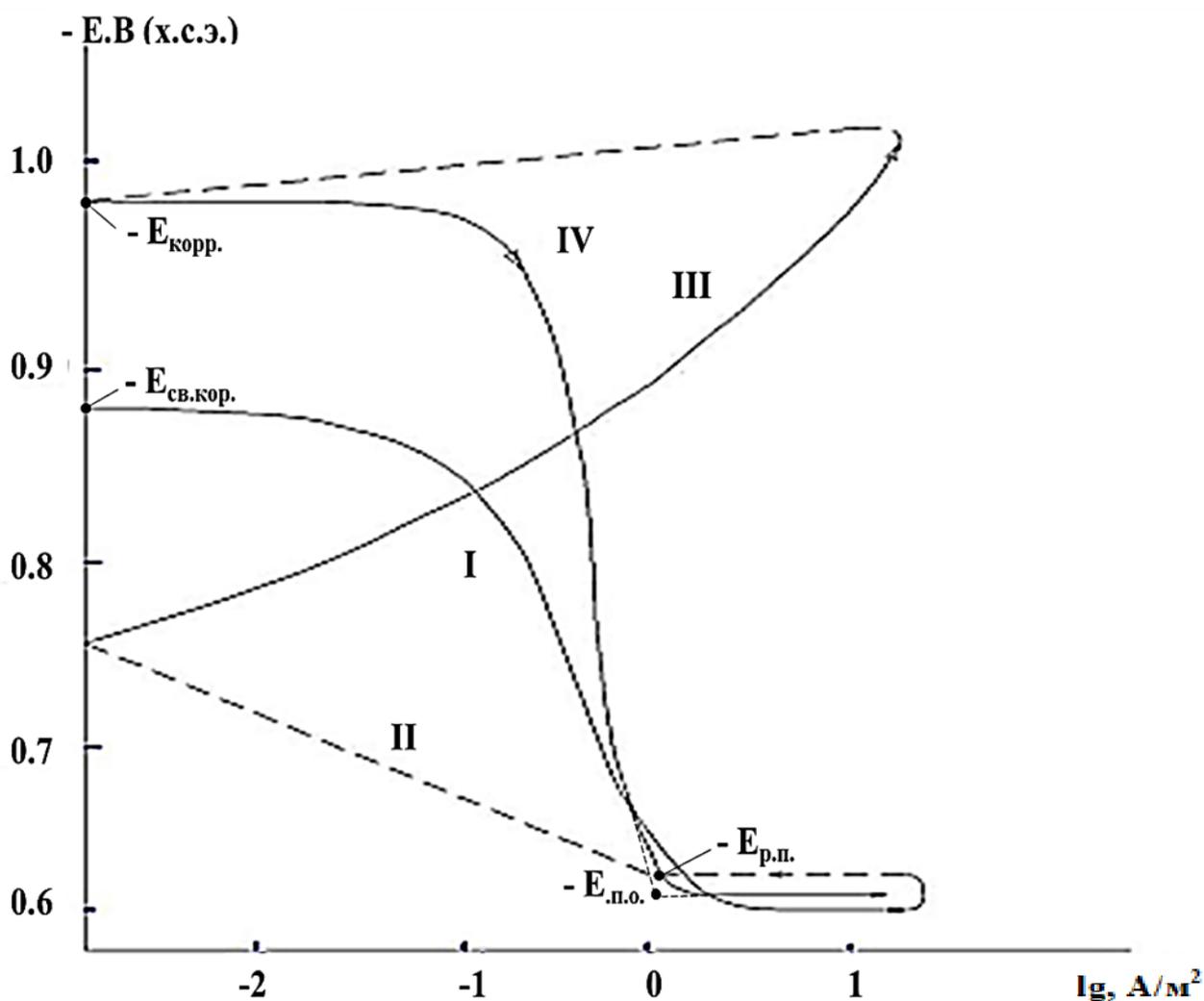


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная кривая сплава Al+2.18%Fe в среде электролита 3 %- ного NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффеловской наклонной $B_k = 0,12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0,335$ г/А · час для алюминия. Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [82].

4.2. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe в нейтральной среде

Результаты исследования сплавов систем АЖ2.18-La представлены в табл. 4.1 и 4.2. Потенциал свободной коррозии сплавов систем АЖ2.18-La с ростом концентрации лантана изменяется в отрицательном направлении оси ординат, от времени на оборот. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 уменьшается от -0.660 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.701 В в среде 3 %- ного NaCl (табл. 4.1 и рис. 4.2).

Таблица 4.1 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава АЖ2.18 от содержания лантана в среде электролита 3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание лантана, 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

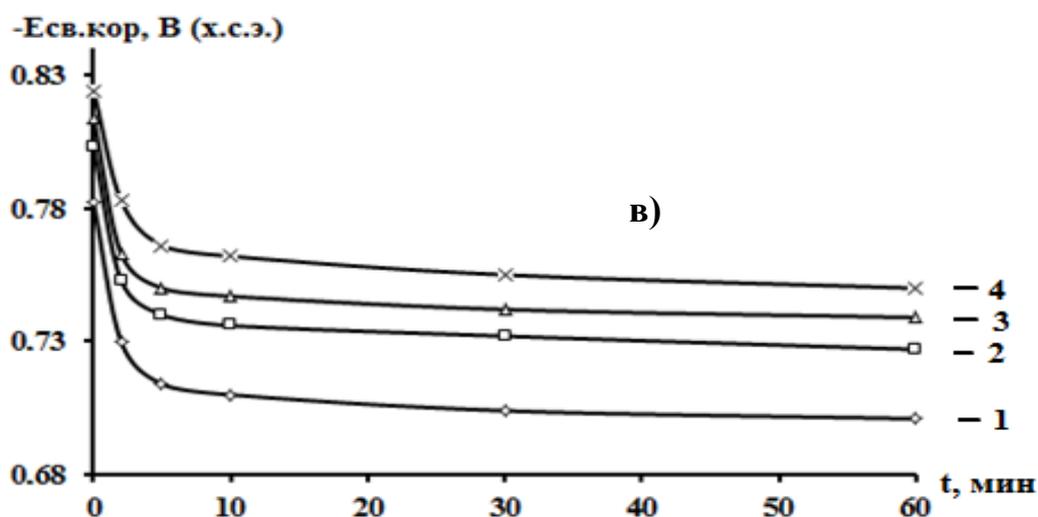
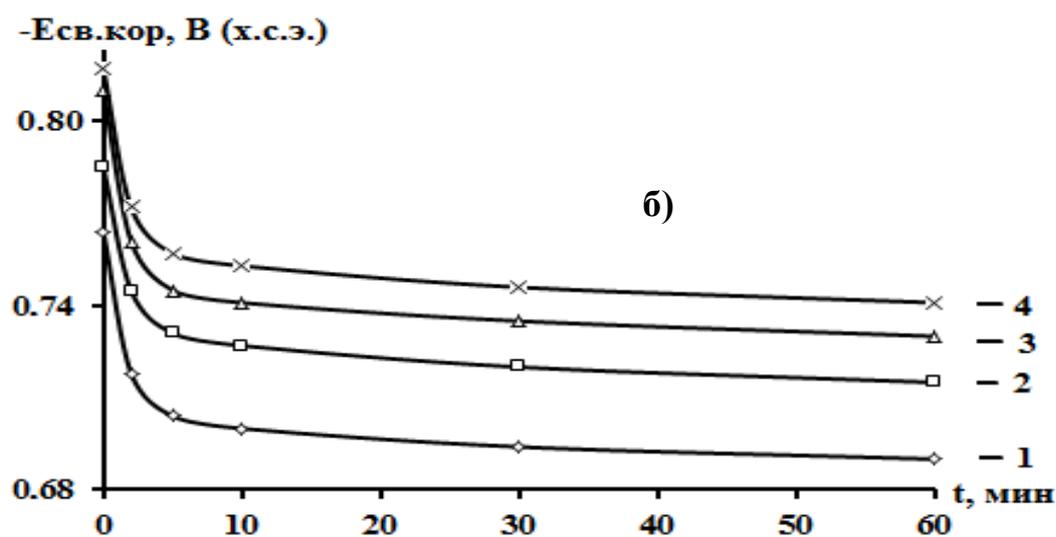
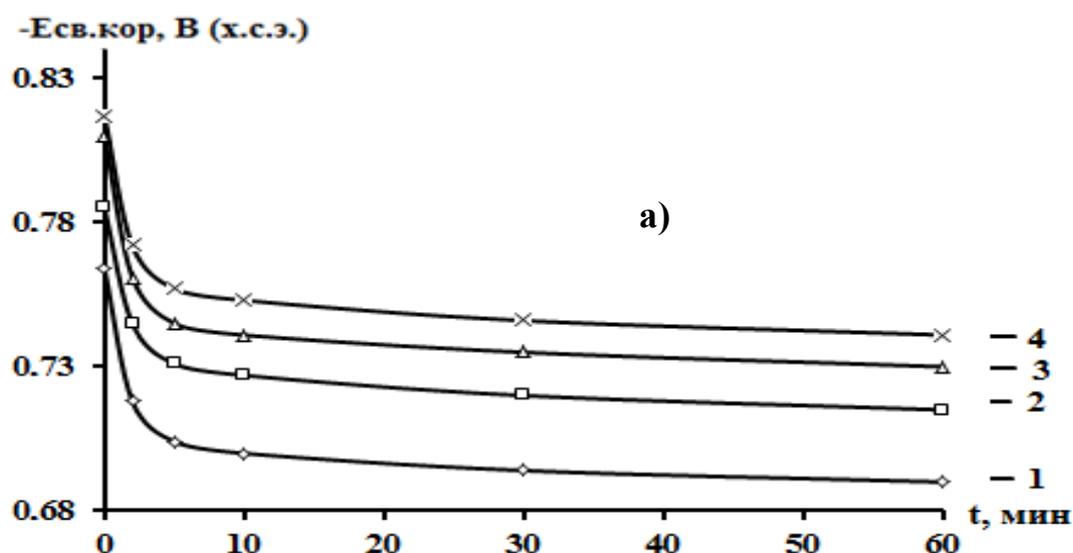


Рисунок 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего лантан, мас. %: 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 2.5 (4), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

Данная зависимость имеет место также для сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту наблюдается уменьшение величины электрохимических потенциалов независимо от содержания модифицирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава $Al+2.18\%Fe$ с лантаном также по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите изменяются в более отрицательном направлении оси ординат. Увеличение концентрации модифицирующего компонента способствует уменьшению величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. Установленные зависимости характерны для сплавов АЖ2.18 с лантаном.

Плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии сплавов систем АЖ2.18-La с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств модифицирующего компонента. С ростом содержания лантана в сплаве АЖ2.18 наблюдается рост скорости коррозии. Для сплава АЖ2.18 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (табл. 4.2).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем АЖ2.18 – La, в среде электролита NaCl (рис. 4.2) показывают, что кривые, относящиеся к модифицированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава $Al+2.18\%Fe$, т.е. скорость анодной коррозии модифицированных сплавов несколько больше, чем у сплава АЖ2.18, во всех исследованных средах.

Положительное действие лантана на анодные свойства сплава $Al+2.18\%Fe$ не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость модифицированного лантаном сплава $Al+2.18\%Fe$ зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики ($\alpha - Al+FeAl_3$), которая является основной фазой сплавов. Добавки лантана значительно измельчают

структуру эвтектики (α - Al+FeAl₃), изменяя величину кристаллов фазы FeAl₃ в эвтектике.

Таблица 4.2 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание лантан, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ²	K·10 ³
						A/м ²	г/м 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

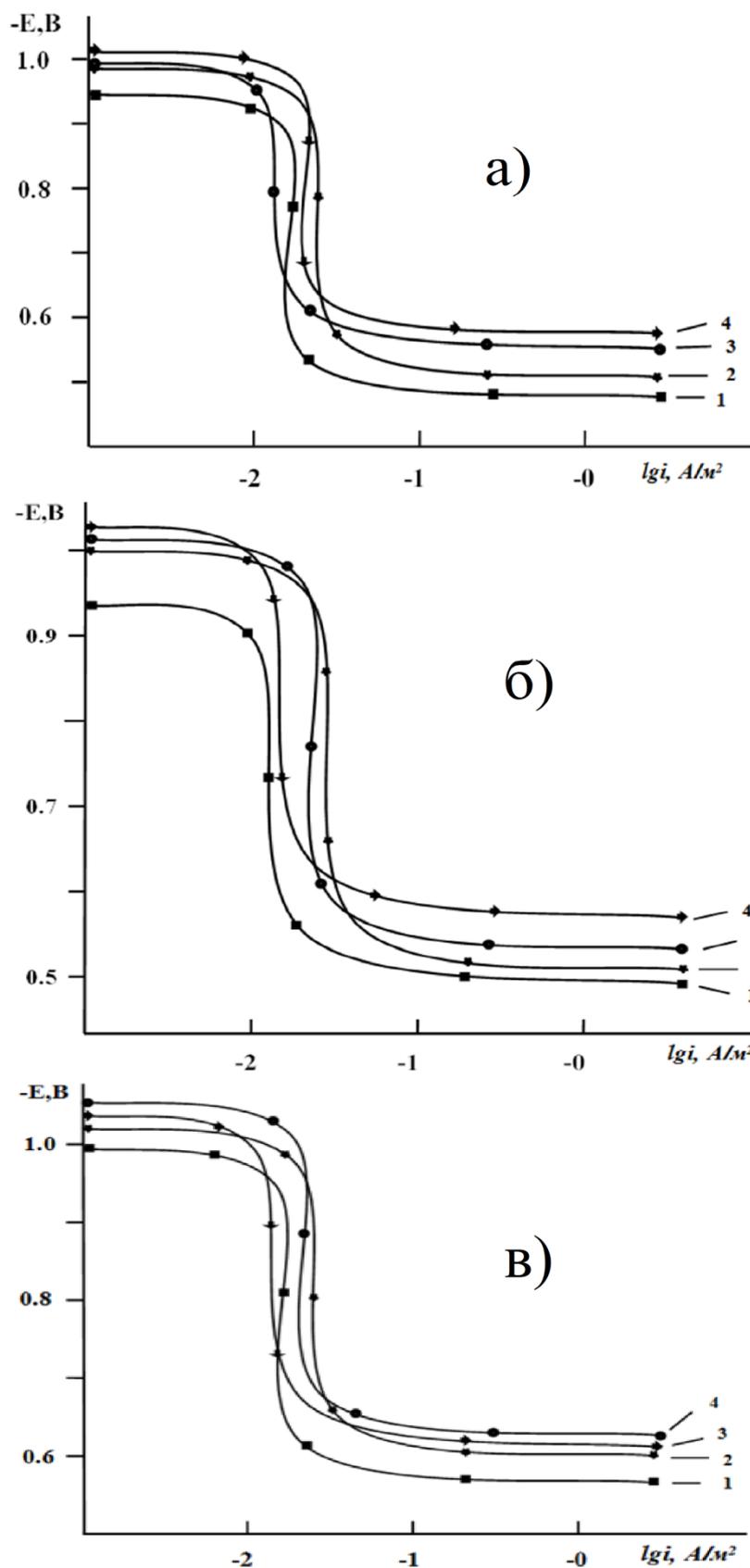


Рисунок 4.3 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего лантан, мас. %: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита 0.03(а); 0.3(б) и 3% - ного (в) NaCl.

Как известно, модификаторами структуры сплавов могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие свойства, как внутреннее трение, скольжение и т.д. В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают s- и p- элементы, к которым относится и лантан. Таким образом, существует корреляция между увеличением коррозионной стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли модификаторов в коррозии сплавов. Как известно, при переходе границы растворимости на кривой зависимости "состав – свойства" наблюдается перелом, что соответствует точке предельной растворимости второго компонента в металле – основе (Al+2.18%Fe). Нами исследованы электрохимические характеристики сплавов систем Al+2.18%Fe - La, содержащих до 2,5 мас.% La, и в изученном диапазоне концентрации зависимость плотности тока коррозии от состава носит монотонный характер, т.е. отсутствует точка перегиба, характерная для перехода границы области твёрдого раствора лантана в сплаве Al+2.18%Fe.

Следовательно, лантан до 0,5 мас.%, растворяясь в сплаве Al+2.18%Fe, модифицирует кристаллическую структуру эвтектики (α - Al+FeAl₃), не изменяя его фазовый состав, повышает анодную устойчивость. Последнее подтверждается диаграммой состояния системы Al – Fe – La, в котором отсутствует кристаллизация тройных фаз.

Таким образом, установлено, что модифицирование лантаном сплава Al+2.18%Fe до 2,5 мас.% снижает его анодную устойчивость на 10% в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается изменение в отрицательном направлении оси ординат

потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

4.3. Влияние самария на анодное поведение сплава АЖ2.18 в среде электролита NaCl

Улучшение свойства и структуры сплава АЖ2.18, являющего эвтектическим составом (α - Al+FeAl₃), является основной фазой сплавов. Добавки самария значительно измельчают структуру эвтектики (α - Al+FeAl₃), изменяя величину кристаллов фазы FeAl₃ в эвтектике. В таблицах 4.3, 4.4 и на рисунках 4.4, 4.5 приведены результаты исследования анодного поведения сплава АЖ2.18, модифицированного самарием. В таблице 4.3 и на рисунке 4.4 потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 с самарием с ростом концентрации щелочноземельного металла изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплавов уменьшается.

С ростом концентрации модифицирующего самарием сплавов потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования смещаются в более отрицательную область. Рассчитанная из катодных ветвей потенциодинамических кривых плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии показывает, что добавки самария несколько растут. Результаты представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.3 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E, В) алюминиевого сплава АЖ2.18 от содержания самария в среде 3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание самария, 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

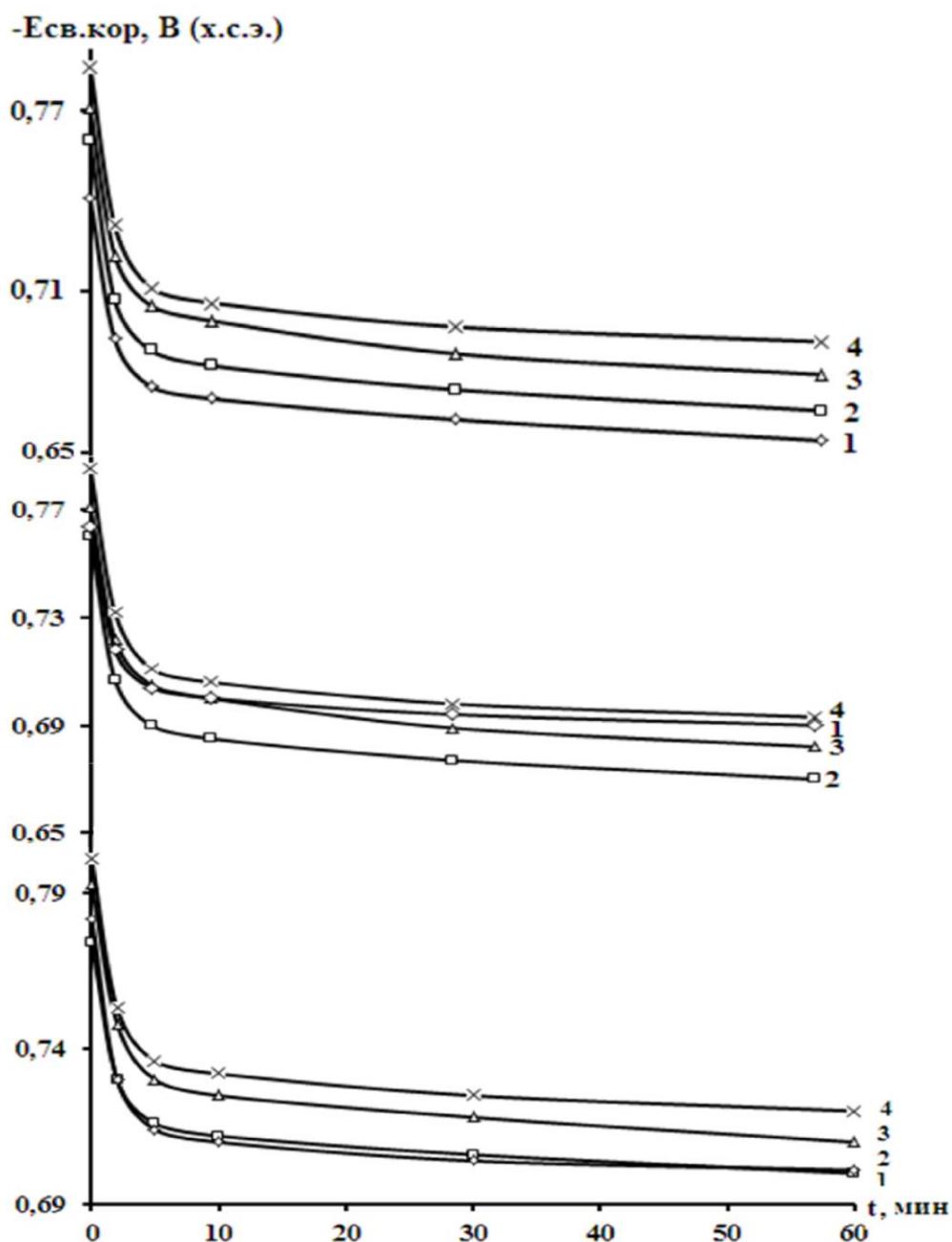


Рисунок 4.4 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего самарий, мас.% : 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

Анодные кривые для алюминиевого сплава АЖ2.18 с содержанием 0.1-2.5 мас.% самария в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0 %-ного NaCl приведены на рисунке 4.5. Видно, что добавки самария отрицательно влияют на скорость анодной коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18.

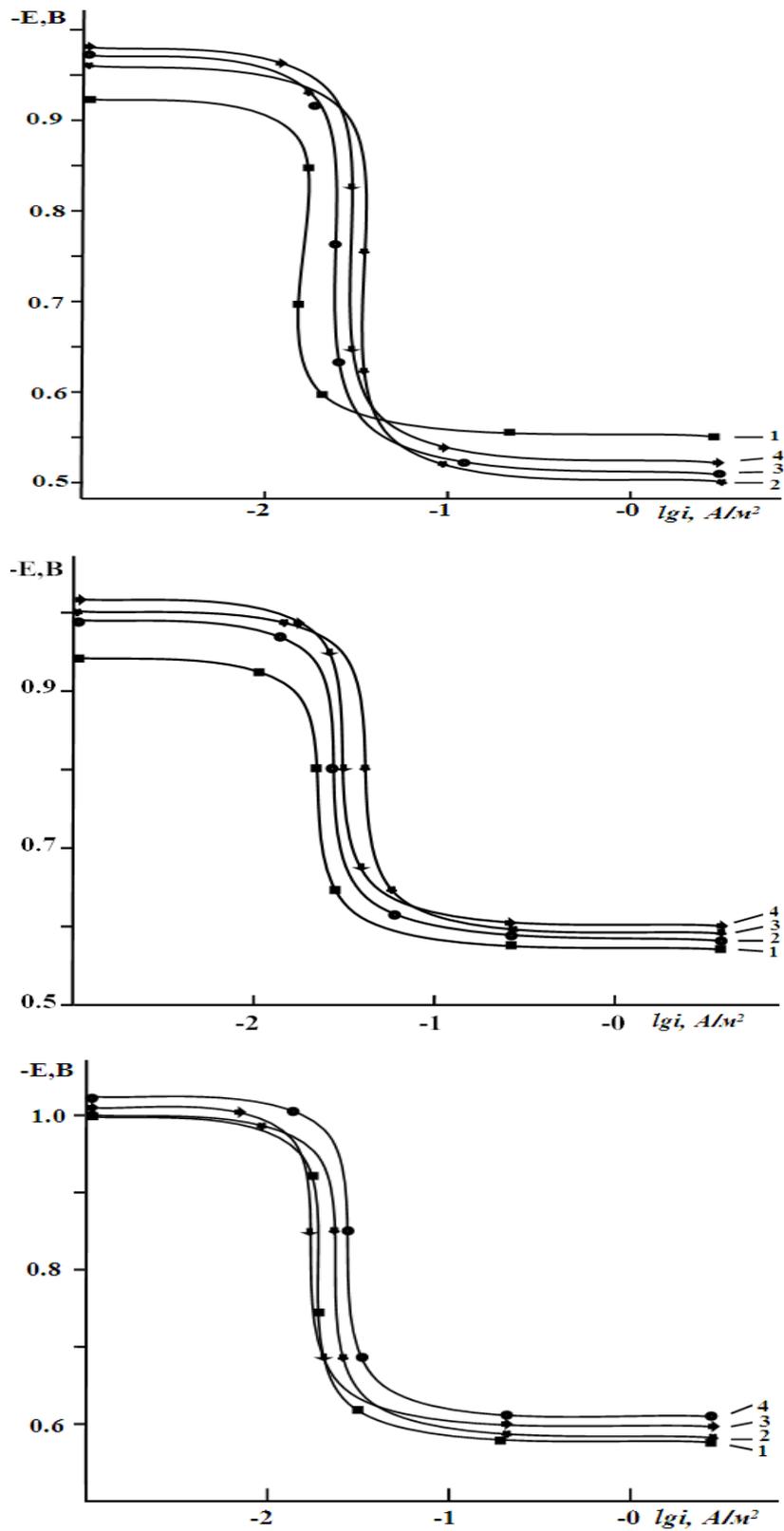


Рисунок 4.5 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего самарий, мас. %: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

Таблица 4.4 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного самарием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание самария в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
						А/м ²	г/м 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

Таким образом, установлено, что модифицирование самарием сплава Al+2.18%Fe до 2,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

4.4. Анодное и электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием

В таблицах 4.5, 4.6 и на рисунке 4.6 представлены результаты исследования. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АЖ2.18, модифицированного европием, в средах 0.03%, 0.3 и 3%-ного электролита NaCl.

Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с европием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 20-30 мин. Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl различной концентрации имеет одинаковый характер.

Исследования показывают, что добавки европия в пределах 0.1-2.5 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область во всех исследованных средах электролита NaCl. При этом потенциалы питтингообразования и репассивации практически не изменяются (таблица 4.6).

Таблица 4.5 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии

($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава АЖ2.18 от содержания европия в среде 3%-ного электролита NaCl

Время выдержки, минут	Содержание европия, 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

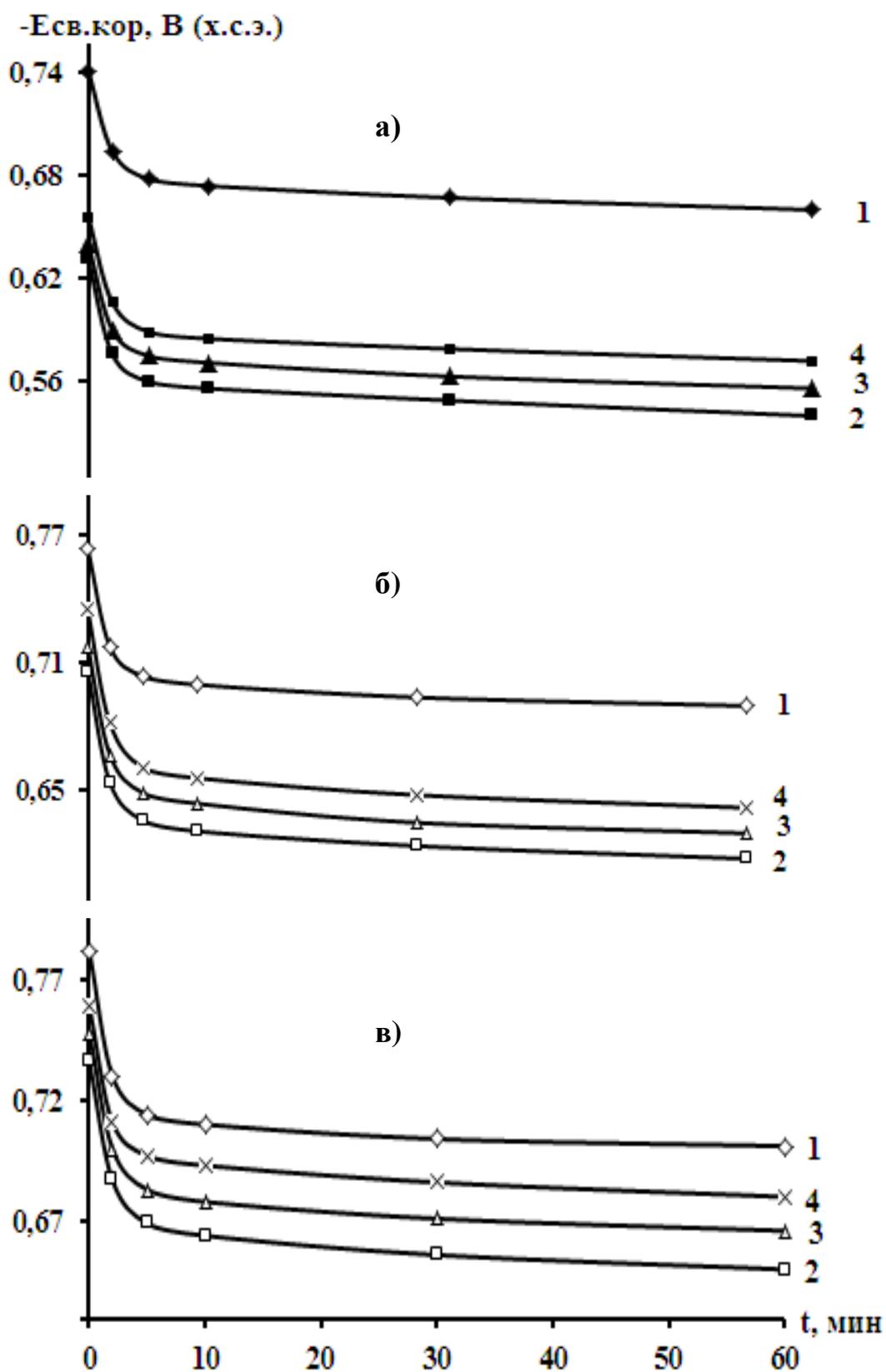


Рисунок 4.6 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18, содержащего европий, мас.‰: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% -ного (в) NaCl.

Видно, что в первые минуты погружения сплавов в раствор электролита NaCl происходит резкое снижение потенциала в положительную область. Далее у сплавов с европием в течение 20-30 минут наблюдается потенциал коррозии стабилизации. Характерно одинаковое изменение потенциала свободной коррозии сплавов в среде электролита хлорида натрия различной концентрации.

Таблица 4.6 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного европием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание европия, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ²	K·10 ³
						A/м ²	г/м 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

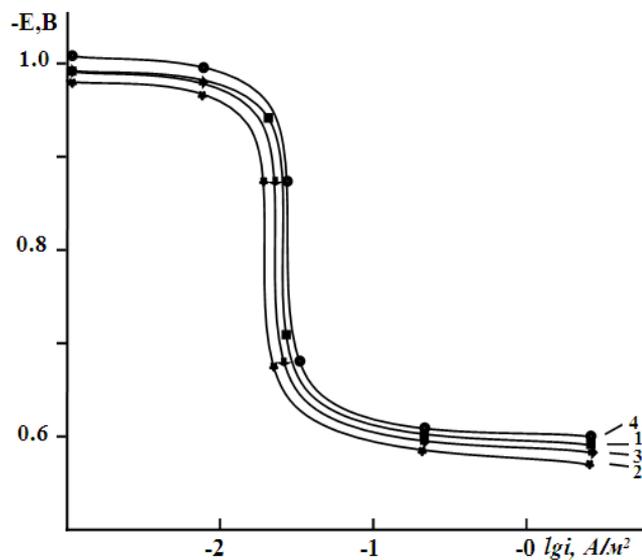
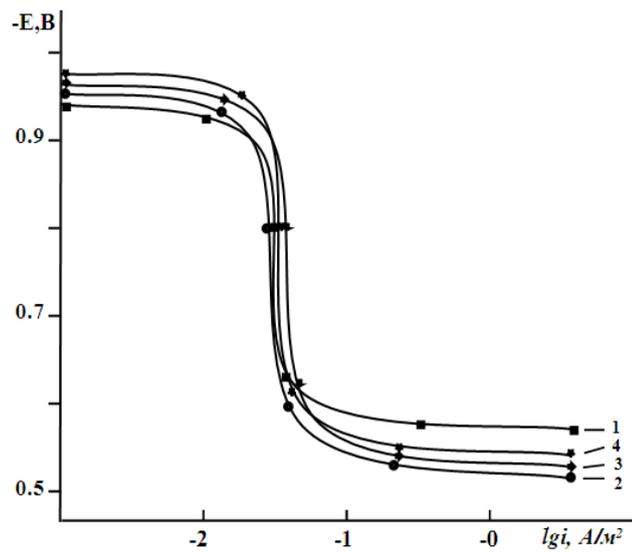
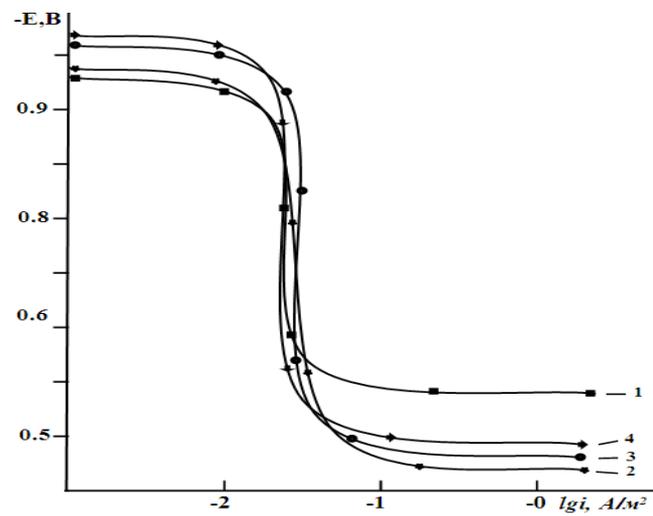


Рисунок 4.7 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего европий, мас. %: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

В пределах от 0.1 до 2.5 мас.% добавок европия способствуют потенциалу свободной коррозии сплавов, смещая в положительную область во всех средах электролита хлорида натрия. Видно, что потенциалы репассивации и питтингообразования практически не изменяются (таблица 4.6.).

Плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии сплавов систем Al+2.18%Fe-Eu с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств модифицирующего компонента (табл. 4.6).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем Al+2.18%Fe-Eu в среде электролита NaCl (рис. 4.7) показывают, что кривые, относящиеся к модифицированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава Al+2.18%Fe, т.е. скорость анодной коррозии модифицированных сплавов несколько меньше, чем у сплава Al+2.18%Fe во всех исследованных средах.

4.5. Заключение к 4 главе [128-131]

Обобщённые результаты исследования сплавов систем АЖ2.18 - La (Sm, Eu) представлены в таблицах 4.7 и 4.8. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном и самарием с ростом концентрации РЗМ изменяется в отрицательном направлении оси ординат, с европием - наоборот. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ снижается от -0.660 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.701 В в среде 3 %- ного NaCl. (таблица 4.7).

С ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается изменение в отрицательном направлении оси ординат потенциала репассивации и питтингообразования у сплавов с лантаном и самарием. С повышением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы репассивации и

питтингообразования, а также скорость коррозии сплавов снижается. Результат представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.7 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием в среде электролита NaCl.

Среда NaCl , мас. %	Содержание La, Sm, и Eu в сплаве, 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

Можно отметить, что потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с исследовано влияние лантана, самария и европия на анодное поведение сплавов особо чистого

алюминия АЖ2.18 в среде электролита NaCl. Выявлено, что модифицирование алюминиевого сплава АЖ2.18 до 2.5 мас.% лантаном и самарием понижает анодную устойчивость исходного сплава 10-20% в среде электролита NaCl.

Таблица 4.8 - Зависимость скорости коррозии сплавов АЖ2.18 от содержания РЗМ в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание РЗМ, мас.%	Сплавы с La		Сплавы с Sm		Сплавы с Eu	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² · ч.	$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² · ч.	$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² · 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

Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с европием показывает аналогию со сплавами с щелочноземельными металлами, т.е. малые добавки

европия показывают устойчивость алюминиевого сплава АЖ2.18, а более высокие концентрации $>0.1 \text{ мас.}\%$ несколько ухудшают его устойчивость к коррозии.

Все это объясняется электронным строением европия, на внешней оболочке которой как у ЦЗМ имеется два электрона.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования алюминиевого сплава АЖ2.18 – La (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) с целью разработки состава новых сплавов как анодных протекторов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержание РЗМ теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса снижается. При переходе от сплавов с лантаном к сплавам с европием теплоемкость растет далее к сплавам с европием мало изменяется.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ2.18 с La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y показано, что с повышением концентрации модифицирующих компонентов значение теплоемкости растет. От температуры значения энтальпии и энтропии сплавов растут, энергии Гиббса снижается. Энтальпия и энтропия от сплавов с церием к сплавам с европием уменьшается.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеет сплав АЖ2.18 с лантаном, а максимальные – относятся к сплавам с европием. Среди легирующих элементов

наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с лантаном.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием. Показано, что добавки модифицирующего компонента в количествах от 0.1 до 2.5 мас.% несколько увеличивают скорость коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18, в среде электролита хлорида натрия.

6. Исследованный алюминиевый сплав АЖ2.18, модифицированный лантаном, самарием и европием, имея потенциал коррозии - 0.750В÷ - 0.660В, характеризуется защитным сдвигом потенциала - 0.700 В и могут обеспечить 90-95% уровень защиты стальных изделий от коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
2. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Металлургия, 1985. –671 с.
3. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд./ В.Е.Зиновьев. -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 // Phys. Stat. Sol. –1979. –V.55a. - №2. – P.159-163.
5. Kammer, E. W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol., 1972. V. 33, -P.1891-1898.
6. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Touloukian / Plenum, 1973. -649 p.
7. Свойства элементов. Справочник под редакцией Глазукова С.Г. / - М.: Металлургия, -1980. -446 с.
8. Новикова, С.И. Теплое расширение твердых тел / С.И. Новикова -М.: Наука, 1974. -291 с.
9. Танков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Танков -М.: Наука, 1979. -192 с.
10. Теплопроводность твердых тел. Справочник под редакцией Охотина А.С. / -М.: Энергоатомиздат, 1984 -321 с.
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. K.A. Gschneidner, Handbook on the physics and chemistry of rare earths V. 1 -Metals ed. by Gschneidner K. A., Eyring R., North Holland publishing company Amsterdam, N -J : Oxford - 1978 - 229 p.
13. Thermal properties of matter, V. 10. Thermal diffusivity ed by Touloukian - an Y S - N Y , W IFI/Plenum - 1973 - 649 p.

14. Selected values of the thermodynamic properties of the elements/ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park, 1973. p.1-636p.
15. *Зиновьев, В. Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах Справочник - М. Metallurgia, 1984 - 200 с.
16. Kurichenko, A. A. Ivliev A. D., Zinoviev V. E. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points// Sol Stat Comm - 1985 -V. 56. № 12 - P. 1065-1068.
17. Куриченко, А. А., Ивлиев А. Д., Зиновьев В. Е. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева //ТВТ - 1986 – Т. 24. № 3 -С. 493-499.
18. *Vedernikjv, M.V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Vedernikjv // 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. -683 p.
20. Таблицы физических величин. Справочник под редакцией Кикоина И.К. / -М.: Атомиздат, 1976. -1006 с.
21. *Банчила, С. Н., Филиппов Л. П.* Экспериментальные измерения комплекса тепловых свойств некоторых редкоземельных металлов при высоких температурах//ИФЖ - 1974 – Т. 27. - С. 68-71.
22. *Новиков, И. И., Мардыкин И. П.* Тепловые свойства лантаноидов при высоких температурах //ТВТ - 1973 – Т. 11. № 3 -С. 527-532.
23. *Зиновьев, В. Е., Коршунов И Г* Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах/Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, - Ч. 1. Обзор экспериментальных данных – М.: ИВТАН СССР - 1978 - № 4. С 121, Ч. II. Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов – М.: ИВТ АН СССР - 1979 - № 4 - 119 с.
24. Рахмонов. К.А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: автореферат дис.

кандидата технических наук: 02.00.04 / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН
Респ. Таджикистан. -Душанбе, 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. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента
теплоотдачи сплава AMg_2 , легированного неодимом / Н.Ф. Иброхимов, И.Н.
Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева // Матер. VII Междун. науч.-практ. конф.
«Перспективы развития науки и образования», Таджикский технический
университет им. М.С. Осими.- Душанбе, 2014, ч.1, С.295-297.
27. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения / З.
Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Вестник Таджикского
национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
28. Навиков, И.И. Исследование теплофизических свойств лантаноидов при
высоких температурах / И.И. Навиков, В.И. Костюков // ИФЖ. -1980. –Т.34. –
С.1010-1012.
29. Томило, Ж. М., Прыткова Н. А. Определение температуры Дебая и ангар-
монической составляющей теплоемкости скандия, иттрия и лантана // ИФЖ –
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. –P.1-180.
31. Ведерников, М. В., Кижяев С. А., Петров А. В., Морева Н. И. Магнитная
восприимчивость и теплопроводность металлического самария при высоких
температурах //ФТТ - 1975 – Т. 17. - С. 340-342.
32. Девяткова, Е. Д., Жузе В. П. Теплопроводность Sm, Pr и их монохалькогенидов
//ФТТ - 1964 – Т. 6. - С. 430-435.
33. Kraftmakher, Ya. D., Pinagina S. Ya. Anomalies of resistivity and thermopower of
samarium at high temperatures //Phys. Stat. Sol. - 1978 - V. 47a - P. 81-83.

34. Смитлз, К. Дж. *Металлы. Справочник/Перев с англ. /Под. ред Глазунова С. Г.* – М.: Металлургия - 1980 - 446 с.
35. Волкештейн, Н. В., Федоров Г. Ф., Старцев В. Е. Влияние магнитного порядка на электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных металлов // *Изв. 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 // *Metals Rev.* –1986. –V.31. –№5. –P.197-215.
37. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность 3d переходных металлов в твёрдом и жидком состояниях / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц и [др.] // *Физика металлов и металловедение.* –1986. –Т.61. –С.1128-1135.
38. Мардыкин, И.П. Фазовые переходы в тяжелых лантаноидах и их тепловые свойства / *Физико-механические и теплофизические свойства металлов / И.П. Мардыкин.* – М.: Наука, 1976. –С.105-111.
39. Cafe, J. T., Zwart J., Van Zytveld J. B. Electrical resistivity and thermopower of europium and ytterbium in the solid and liquid phases // *J. Phys. F. Met. Phys.* - 1980 -V. 10 - P. 669-676.
40. Половое, В. М., Майстренко Л. Г. Теплоемкость европия ЖЭТФ - 1975 – Т. 68. № 4 - С. 1418-1429.
41. Curry, M. A., Legvold S., Spedding F. H. Electrical resistivity of europium and ytterbium // *Phys Rev* - 1960 - V. 177. - P. 953-954.
42. Shimizu, M., Takahashi T., Katsuki D. Magnetic susceptibility and electronic specific heat of transition metals and alloys // *J. Phys. Soc. Japan*- 1965 - V. 20 -P. 1192-1203.
43. Иброхимов, Н.Ф. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева, С.Ж. Ибрахимов // *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 гольмия, лютеция и иттрия при высоких температурах / И.И. Навиков, В.И. Костюков, Л.П. Филиппов // Изв. АН СССР. Металлы. –1978. –№4. –С.89-93.
46. Иброхимов, Н.Ф. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AMg_2 , легированного иттрием / Н.Ф. Иброхимов, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, С.Ж. Иброхимов // Матер. науч. конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посв. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ.- Душанбе, 2014, С.60-61.
47. Иброхимов, Н.Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава AMg_2 / 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 AMg_2 , легированного иттрием / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Матер. X-ой Международной теплофизической школы «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими. Тамбовский государственный технический университет. - Душанбе-Тамбов, 2016, С.161-170.
49. Низомов, З. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава $AK1M_2$, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р.Х. Саидов, 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. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава $AK9M_2$, 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. Норова, М.Т. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава $AMg_0.2$, 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 закаленных сплавов алюминия с железом и церием / А.А. Филиппова // Тез. докл. Всес. науч.- техн. конф. «Прогресс. методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии».- М.: 1988, Ч.2.- С. 77.
55. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления и анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами: автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.04 Физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан. -Душанбе, 2015. -22 с.
56. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Материалы Междун. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень, 2013. - С.107-110.
57. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-лантан. // Расплавы. - 1990.- № 5.- С. 86-90.
58. Джураева, Л.Т., Ганиев И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-скандий. // Докл. АН Тадж. ССР. -1989. Т.32. № 8. С.533-536.
59. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий. // Расплавы. -1990. № 6. С.87-90.
60. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-церий. // Расплавы.- 1995.- № 4.- С. 35-40.
61. Хакимов, А.Х. Влияния церия на кинетику окисления твердого сплава Al+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН РТ 2012. - № 3(148). - С.87-91.
62. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном. // Литейное производство. 1989.-№ 3.-С.90.

63. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-празеодим. // Изв. АН Тадж.ССР. Деп. ВИНТИ № 4558-В89 от 11 июля 1989.
64. Хакимов, А.Х. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Материалы республ. научно – практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». – Душанбе, 2013. - С.30-31.
65. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-неодим. // Расплавы. -1995. -№ 4. -С. 41-46.
66. Murray G.W., etc. // Met. A 1.- 350276.
67. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Сборник трудов Междун. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, – ТНУ. 2013. - С.29-30.
68. Низомов, З. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р.Х. Саидов, 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. Ганиев, И.Н. 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. Азимов, Х.Х. Высокотемпературное окисление сплава Al+2.18%Fe с литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, Дж.Х. Джайлоев // Сб. мат. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии АН Республики Таджикистан.-2016.- С. 93-96.
72. Азимов, Х.Х. Влияние лития на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe, в твердом состоянии / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. конф. «Состояние химической науки и её

преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан».- ТГПУ. - 2015.- С. 18-21.

73. Азимов, Х.Х. Влияние добавок лития на анодное поведение сплава $Al+2.18Fe$ / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.М. Сафаров // Мат. VI-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». -ТГУ. -2012. - С. 309-311.
74. Азимов, Х.Х. 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// Сб. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения».- 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 // Мат. науч.-практ. сем. «Наука-производству».- НИТУ «МИСиС». - 2017. - С. 7-10.
76. Азимов, Х.Х. 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, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. I Межд. форума «Молодежь - интеллектуальный потенциал развития страны». ТУТ.- 2015.- С. 33-37.
77. Азимов, Х.Х. Анодное поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного магнием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Р.Д. Исмонов, А.Х. Хакимов // Мат. VII-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». - ТГУ. -2014. Ч. 1.-С. 173-176.
78. Азимов, Х.Х. Потенциал коррозии сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного магнием, в среде 0,03% $NaCl$ / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Ш. Джураева, Дж.Х. Джайлоев// Мат. Межд. конф. «Химия рения». - ТНУ. - 2014. - С. 36-37.
79. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов, легированных кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Амонов И.Т. // Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». -Тюмень, 2013. -С.96-99.

80. Джайлоев, Дж.Х. 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, 2018. -№4. -С.214-220.
81. Джайлоев, Дж.Х. Окисление алюминиево-железового сплава Al+2.18%Fe, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Мат. научно-практ. конф. «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. Ганиев, И.Н., Влияние железа на потенциал коррозии алюминия в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Л.А. Бокиев, У.Ш. Якубов, М.Ш. Джураева // Мат. XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016. - С.121-124.
84. Олейников, П.П. Теплопроводность чистого железа // П.П. Олейников. // ТВТ. - Т.19.- 1981.- С. 533-542.
85. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы / А.Р. Луц, А.А. Суслина -Самара: Самарск. гос. техн. ун-т, 2013. -81 с.
86. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник под редакцией И.Н. Фридляндера / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов - К.: 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. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl

- / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2018. -Т16, -№3. -С.109-119.
- 90.Азимов, Х.Х. 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.Джайлоев, Дж.Х. Влияние щелочноземельных 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.Джайлоев, Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. 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 высших учебных заведений, серии «Химия и химическая технология», 2015. -Т.58, -№12, -С.38-42.
- 94.Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава $Al+2,18\% Fe$, легированного кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». Душанбе, ТУТ, 2013. -С.14-18.
- 95.Джайлоев, Дж.Х. Влияние кальция на потенциал свободной коррозии сплава $Al+2.18\% Fe$ / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.Осими, 2011. -С.145-146.
- 96.Ганиев, И.Н. 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. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, У.Ш. Якубов // Вестник СибГИУ, 2018. -№4 (25), -С.
98. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава $Al+2/18\%Fe$, легированного стронцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Мат. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» -Душанбе. -ТНУ, 2013. -С.40-41.
99. Джайлоев, Дж.Х. Влияние стронция на анодные характеристики сплава $Al+2.18\%Fe$ / Дж.Х. Джайлоев, Х.Я. Шарипова, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Мат. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания».- Душанбе. ТГПУ им. С. Айни, 2012. -С.96-98.
100. Хакимов, А.Х. Конструкционные сплавы на основе тройных систем / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, К.А. Рахмонов. //Информационный листок НИИ Центра РТ. - Душанбе, 2009. - № 1 - 9с.
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. //Материалы Междун. конфер., посвящ. 100-летию ак. С.У. Умарова. - Душанбе, 2008. - С.232-237.
104. Хакимов, А.Х. Защита стальных конструкций ГЭС протекторами на основе алюминиевых сплавов / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, Б.Б. Маджидов, И.Н. Ганиев // Материалы конфер. посвящ. 75-летию проф. Н.К. Каримова. - Душанбе, 2009. - С.160-162.

105. Хакимов, А.Х. Протекторные алюминиевые сплавы, содержащие железа и редкоземельные металлы / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Т. Амонов, З.Р. Обидов // Материалы респ. научно-технич. конфер. «Методы повышения качество 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 // Материалы Республ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посвящ. 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. Аминджанова А.А.- 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, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. - 153 с.
108. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // ДАН ТаджССР. - 1990. - Т.33, - №6, - С.380-383.
109. Иброхимов, Н. Ф. Исследование температурной зависимости теплоемкости сплава АМг6 методом «охлаждения» / Н.Ф. Иброхимов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета.- 2012, №1(19), С.62- 66.
110. Джайлоев, Дж.Х. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Азимов, Н.Р. Эсанов // Конф. XIV Нумановские чтения.- Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2017. - С.134-138.
111. Эсанов, Н.Р. Температурная зависимость теплоемкости 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, № 2 (28), 2019, - С. 25-30.
112. Эсанов, Н.Р. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алю-миниевого сплава

- АЖ2.18 / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Брянского государственного технического университета, № 8 (81), 2019, - С. 56-63.
113. Эсанов, Н.Р. 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. Metallurgy - 2019, -С. 240-245
114. Эсанов, Н.Р. Определение температурной зависимости теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения” / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе 2017, -С.145-147.
115. Эсанов, Н.Р. Математические модели температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с иттрием / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Материалы Международной конференции, посвященной 70 - летию академика Илолова М., Душанбе. 2018, - С. 193-196.
116. Эсанов, Н.Р. Влияния иттрия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции 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. Том 8. -№2 (27), - С.75-84.
117. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. -М.: Metallurgy, 1987. -184 с.
118. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // 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 АМг0.2 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: Самарск. гос. техн. ун-т, 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.Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ, в нейтральной среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия, 2018. -№1, -С.84-89.
- 124.Эсанов, Н.Р. 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 // Наука и техника для устойчивого развития. Материалы Республиканской научно-практической конференции. Душанбе 2018. Часть 1. - С. 203-207.
- 125.Эсанов, Н.Р. Потенциодинамическое исследование алюминиевого-железового сплава АЖ 2.18 с церием, празеодимом и неодимом в среде электролита 0,3% NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Материалы IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, Душанбе-2019, -С. 374-378.
- 126.Эсанов, Н.Р. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ 2.18 с церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Респуб. научно-практ. конф. «Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры», посвященная 2019-2021 году сельского развития, туризма и народных промыслов, Душанбе, 2019, -С. 247-253.

127. Эсанов, Н.Р. Анодное поведение алюминиевого – железного сплава АЖ 2.18 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. Отделения металлургии, Новокузнецк. 2020, -С. 180-186.
128. Эсанов, Н.Р. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ 2.18 легированного редкоземельными металлами, в среде 0.01н раствора HCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Материалы научно-практической Межд-ой конф. «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон. 2019. - С.55-56.
129. Эсанов, Н.Р. Анодное поведение алюминиевого – железного сплава АЖ 2.18 с редкоземельными металлами, в среде NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Материалы научно-практической Международной конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон – 2019. -С.57-58.
130. Эсанов, Н.Р. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ 2.18, модифицированного редкоземельными металлами, в среде 0.01н раствора HCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Материалы Межд-ой конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий РТ, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон. 2019. -С.55-56.
131. Эсанов, Н.Р. Анодное поведение алюминиевого – железного сплава АЖ 2.18 с редкоземельными металлами в среде NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Материалы Межд-ой научно-практической конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий РТ, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон - 2019. -С.57-58.