

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЙ

Мирзоев Ш.И., к.т.н., доцент, ТАУ им. Ш. Шотемур, Эшов Б.Б., НАН РТ, Ахмедов Ш. А., ТАУ им. Ш. Шотемур, Бадалов А., ТТУ им. М.С. Осими

Ключевые слова: *алюминий-церий, сплав, окисление, лантаноиды, легирование, интерметаллиды.*

В осуществлении четвертой стратегической задачи – индустриализации Республики Таджикистан, доминирующими являются горнодобывающая, перерабатывающая и металлургическая отрасли химической промышленности, основанные на комплексной переработке местных природных сырьевых ресурсов, в частности, полиметаллических руд для извлечения металлов и других полезных веществ.

Алюминий и его сплавы, легированные лантанидами, проявляют важные прикладные характеристики и широко применяются, в качестве конструкционных и технологических материалов, в современных областях техники и технологии: атомная энергетика, полупроводниковая, лазерная, люминофорная и военных отраслях производства, для получения конструкционных, магнитных и сверхпроводящих материалов, в медицине и аграрной промышленности [1-4].

Данная работа является продолжением исследований свойств сплавов систем алюминий – лантаниды [4-8]. В ней приведены результаты разработки метода получения и исследования механических и теплофизических свойств сплавов систем алюминий (Al) - церий (Ce).

Процесс получения сплавов на основе алюминия, легирование лантанидами осложнено высокой химической активностью добавляемого компонента и большим сродством атомов лантанидов к кислороду. Многие интерметаллиды, образующиеся в системах алюминий – лантаноиды имеют температуру плавления, значительно превышающую температуру плавления исходных компонентов. В этой связи, процесс получения алюминиевых сплавов, легированных лантанидами проведен в вакуумной печи в среде инертной атмосферы.

Исходные образцы металлов, необходимых для синтеза сплавов, имели следующие квалификации: Al – А 99 и Ce – Це ЭО ТУ 48 – 295 -85. Необходимые образцы церия очищали от масла бензином, затем промывали спиртом и массу их определяли с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ грамма. Для проведения экспериментов образцы сплавов алюминия, легированных лантанидом массой 10г были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в среде инертного газа при избыточном давлении 0,15 МПа, в тиглях из оксида алюминия. В случае отклонения массы шихты от массы полученного сплава более, чем на 2%, плавку повторяли.

Химический состав и структура полученных образцов сплавов систем алюминий – лантаниды были определены методом сканирующего электронного микроскопа. Дифрактограммы сплавов, полученные на сканирующем электронном микроскопе марки (SEM) серии AIS2100 приведены на рисунке 1 (а) и (б).

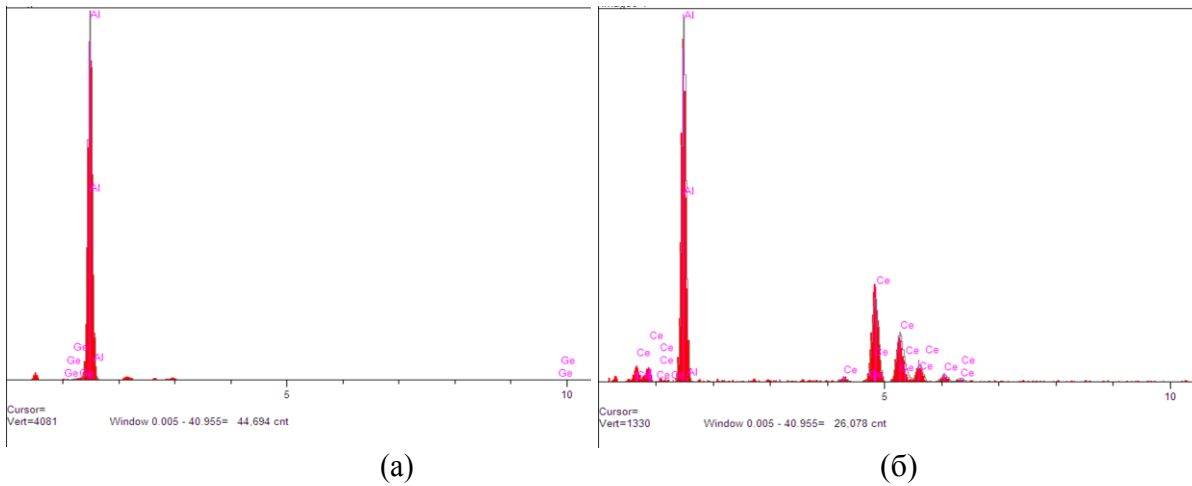


Рис. 1. Диффрактограммы алюминиевых сплавов, содержащих 0,5 масс. % (а) и 58,1 масс. % (б) церия.

Отмечено незначительное расхождение заданных и полученных составов сплавов, что свидетельствует об их достоверности (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты анализа химического состава и интенсивности линий компонентов алюминиевого сплава, содержащего 0,5 масс.% церия

	Единицы	Концентрация	Ошибка	Интенсивность	Линия	Элемент
	масс. %.	99.506	89..24	8.38..45	K α	Al
	масс. %.	0.494	0.991	..92	K α	Ce
Итого	масс. %.	.44.4				
	масс. %.	8..244	99.242	..942.33	K α	Al
	масс. %.	34..44	.5.459	898.22	L α	Ce
Итого	масс. %.	.44.444				

Морфология поверхности полученных сплавов, установленная методом сканирующего электронного микроскопа Canon, имеет определенную направленность: мелкодисперсная и однородная, что показывают о повышенных механических свойствах. В пределах исследованных составов в области богатой алюминием (рисунок 2), структура сплавов состоит из твердого раствора α Al+эвт.(α -Al + Al₁₁Ce₃). С ростом концентрации Ce, доля включения указанной эвтектики в твердом растворе алюминия увеличивается. Добавки Ce оказывают модифицирующее влияние на структуру алюминиевого сплава. При незначительном (<0.05%) содержании Ce хорошо просматривается структура алюминия, которая определяется чистотой самого алюминия.

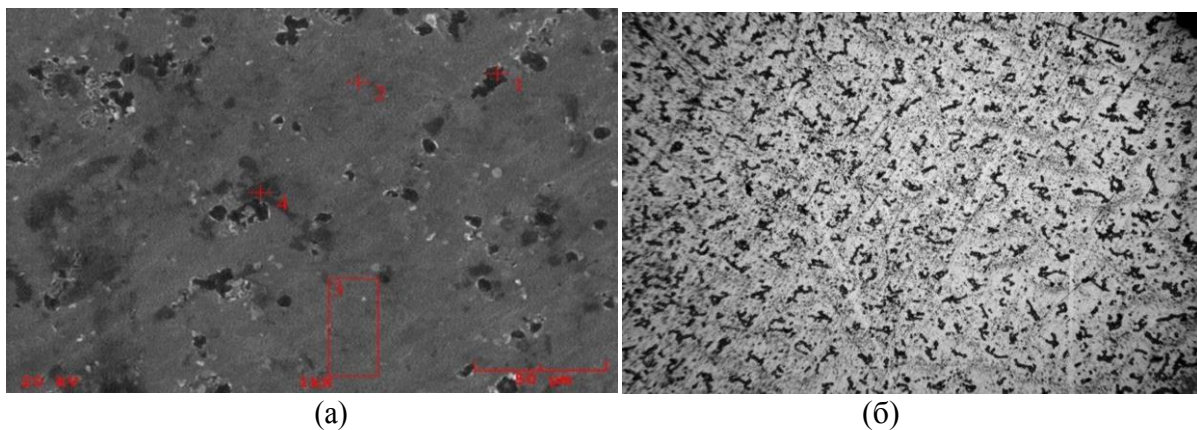


Рис. 2. Поверхностная морфология (а) и микроструктура (х 500) (б) алюминиевого сплава, содержащего 0.5 масс.% Ce.

Твёрдость полученных сплавов определена по стандартной методике на приборе СОУРАЛ (Иран). Твёрдость рассчитана по результатам измерений 3-4 отпечатков. Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что с ростом концентрации церия твёрдость алюминиевых сплавов увеличивается.

Таблица 2.

Твёрдость сплавов алюминия, легированных Се

Твёрдость, кг/мм ²	Концентрация Се, масс. %		
	0.1	0.5	1.0
по Бринеллю	14,31	15.39	16.24

Методом калориметрии с изотермической оболочкой измерена теплота процесса растворения сплавов систем Al-Ce в 0.5M растворе соляной кислоты. Навески исследуемых веществ были очень малы $(1 - 6) \cdot 10^{-3}$ моль, по сравнению с количеством взятого растворителя (150 см³). Можно считать, что процесс растворения сплавов происходит при большом разбавлении порядка 1:1100. Теплота разбавления растворов кислоты учитывалась при расчетах.

Результаты и условия процесса растворения сплавов системы Al-Ce приведены в таблице 3. В изученном узком интервале изменения концентрации церия в сплавах величина их энтальпии растворения остается постоянной в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 3.

Теплота растворения сплавов системы алюминий – церий

Содержание Се, масс. %	№ опытов	Масса навески, г	Мольная масса, г/моль	Теплота растворения образца, кДж	Энтальпия растворения, (- $\Delta H_{298, рас.}^0$) Дж / моль	Усредненное значение (- $\Delta H_{298, рас.}^0$) Дж / моль
0.1	1	0.0132	27.10	8.691	1762.49	1668.46±100
	2	0.0140		9.649	1584.70	
	3	0.0398		12.270	1658.20	
0.5	1	0.0135	27.55	9.205	1878.61	1792.03±90
	2	0.0160		10.334	1779.60	
	3	0.0204		12.719	1717.86	
1.0	1	0.0144	28.12	8.883	1734.76	1804.45±70
	2	0.0158		9.426	1777.71	
	3	0.0172		12.298	1900.90	

Методом термогравиметрии проведено исследование процесса окисления полученных сплавов систем Al – Ln (Ln – Ce, Pr), с целью определения их устойчивости к окислению, выявления механизма и установления кинетических параметров процесса окисления.

Предварительно очищенные образцы сплавов с содержанием (С) от 0.05 до 1.0 масс. % церия были подвергнуты окислению в воздухе при температурах $T_1=573$, $T_2=673$ и $T_3=773$ К. Результаты исследования представлены в таблице 4. Увеличение содержания церия приводит к росту скорости окисления (v) и уменьшению кажущейся энергии активации ($E_{акт.}$).

**Кинетические и энергетические параметры
процесса окисления алюминия и сплавов системы Al – Ce**

Таблица 4.

С, масс. %	Т, К	$K \cdot 10^{-6}$, кгм ⁻² сек ⁻¹	$E_{акт.}$, кДж/моль	С, масс. %	Т, К	$K \cdot 10^{-6}$, кгм ⁻² сек ⁻¹	$E_{акт.}$, кДж/моль
-	573	2.03	96±5	0.5	573	4.01	55±6
	673	3.28			673	4.71	
	773	4.26			773	6.08	
0.05	573	2.06	104±6	1,0	573	4.70	39±6
	673	3.09			673	5.31	
	773	4.15			773	6.83	
0.1	573	3.04	75±5				
	673	4.09					
	773	5.11					

Кривая процесса окисления сплава Al-Ce с содержанием 0,05 масс. % церия описывается уравнением $Y = -0,0001x^3 - 0,0039x^2 + 0,788x$, при степени достоверности $R^2=0,9961$.

Зависимость константа скорости (y) процесса окисления сплавов от температуры (x) в исследованном интервале имеет прямолинейный характер. Зависимость скорости (v) процесса окисления сплава Al–Ce, с содержанием 0,1 масс. % церия, от температуры (x) выражается уравнением $v = 0,5127x + 4,6259$, при степени достоверности $R^2 = 0,9988$ и для сплава Al–Ce с содержанием 0,5 масс. % церия - $v = 0,4432x + 4,6704$, при степени достоверности $R^2=0,9990$.

Окисление металлических сплавов усложняется из-за различия скоростей диффузии компонентов сплава через окалину. С этим связано обогащение внутренних слоев окалины медленно диффундирующим компонентом. В этих случаях кинетика окисления изменяется в ходе процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону.

Литература

1. Белов Н.А. Перспективы создания новых алюминиевых сплавов на основе многофазных эвтектик / Н.А. Белов, В.С. Золоторевский // Перспективные материалы, 1999. "№3. " С.5-12.3.
2. Ганиев И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев -Душанбе: Маориф, 2004. -191с.
3. Сафаров А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного церием, с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, Б.Б. Эшов // Доклады АН РТ, 2010. - Т. 53, № 7.- С. 561-565
4. Мирзоев Ш.И. Окисление, термические и термодинамические свойства интерметаллидов систем Al – Ce, Al - Pr и Al – Nd: дис. кан. хим. наук / Ш.И. Мирзоев- Душанбе, 2009. "118с.
5. Razazi M.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of alloys aluminum -neodymium / M.B. Razazi, R. Amini, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Materials science research India, 2012. "V.9. "№1."P.158-163.
6. Razazi M.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of alloys aluminum -neodymium / M.B. Razazi, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Innova ciencia (USA), 2012. " V.4. "Iss.7. "P.48-54.
7. Razazi M.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys with cerium, praseodymium and neodymium / M.B. Razazi, R. Amini, B.B. Ishov, A. Badalov // Oriental journal of chemistry (USA), 2012. "V.28. "№4. "P.1625-1629.
8. Эшов Б.Б. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп Периодической таблицы: дисс. доктора технических наук/ Б.Б. Эшов "Душанбе, 2016. "275 с.

АННОТАТСИЯ

ГИРИФТАНИ ХОСИЯТҲОИ ТЕРМОФИЗИКӢ ВА ОКСИДШАВИИ ХӢЛАҲОИ СИСТЕМАҲОИ АЛЮМИНИЙ-СЕРИЙ

Мувофиқи натиҷаҳои таҳқиқот ба чунин хулоса омадан мумкин аст, ки тағйирёбии сатҳи ҳақиқии оксидшавии хӯлаҳо аз сохтори электронии лантанидҳо, сохтори кристаллии хӯлаҳо, фаъолияти ҷузъҳои хӯла ва омилҳои дигар вобаста аст.

Маълумоти ба даст омада дар бораи хосиятҳои термофизикӣ ва термодинамикии хӯлаҳои системаҳои алюминий - лантанид бонки микдорҳои термодинамикиро пурра мекунад, барои интиҳоби шароити оқилонаи гирифтани хӯлаҳо бо хусусиятҳои пешакӣ «барномарезишуда» заминаи илмӣ фароҳам меорад.

Калимаҳои асосӣ: алюминий-серий, хӯла, оксидшавӣ, лантанидҳо, хӯлаҳо, пайвастагиҳо, интерметаллидҳо.

АННОТАЦИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЙ

По результатам собственных исследований, можно заключить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной структуры лантанидов, кристаллической структуры сплавов, активности компонентов сплавов и других факторов.

Полученные сведения теплофизических и термодинамических свойств сплавов систем алюминий - лантаниды пополнят банк термодинамических величин, создают научную основу для подбора рациональных условий получения сплавов с заранее заданными, «запрограммированными» характеристиками.

Ключевые слова: алюминий-церий, сплав, окисление, лантаноиды, легирование, интерметаллиды.

ANNOTATION

OBTAINING THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND OXIDATION OF ALLOYS OF ALUMINUM-CERIUM SYSTEMS

According to the results of our own research, it can be concluded that the change in the true rate of oxidation of alloys depends on the electronic structure of lanthanides, the crystal structure of alloys, the activity of alloy components, and other factors.

The obtained information on the thermophysical and thermodynamic properties of alloys of the aluminum - lanthanide systems will replenish the bank of thermodynamic quantities, create a scientific basis for the selection of rational conditions for obtaining alloys with predetermined, «programmed» characteristics.

Key words: aluminum-cerium, alloy, oxidation, lanthanides, alloying, intermetallic compounds.