

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С.Осими

На правах рукописи

**САИДЗОДА Рахимджон Хамро
(САИДОВ Рахимджон Хамрокулович)**

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЁГКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И ЩЕЛОЧНО-
ЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

05.02.01 - Материаловедение (в машиностроении)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научные консультанты:
доктор химических наук,
профессор, академик АН
Республики Таджикистан
Ганиев Изатулло Наврузович
доктор технических наук,
профессор, чл.-корр. АН
Республики Таджикистан
Одиназода Хайдар Одина

Душанбе - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	18
1.1. Структура и основные свойства сплавов системы «Алюминий - Редкоземельный металл (РЗМ)» («Al-РЗМ»)	18
1.2. Структурное строение и основные свойства сплавов системы «Алюминий – Бериллий» («Al-Be»).....	35
1.3. Структура и основные свойства сплавов системы «Бериллий – Редкоземельный металл» («Be-РЗМ»)	38
1.4. Тройные системы «Алюминий – Бериллий – Редкоземельный металл» («Al-Be-РЗМ»)	41
1.5. Теплофизические свойства алюминия и его сплавов и обоснование направления исследований.....	46
1.5.1. Теплофизические свойства алюминия и его сплавов.....	46
1.5.2. Температурная зависимость термодинамических свойств скандия, иттрия, празеодима, неодима и европия (Sc, I, Pr, Nd и Ev)	51
1.5.3. Теоретические особенности определения теплоемкости металлов и сплавов	56
1.5.4. Температурная зависимость теплоемкости алюминия, меди, кремния и цинка; сравнение с теорией Дебая	64
1.6. Заключение к главе 1 и постановка задачи исследований.....	72
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	74
2.1. Объекты исследования	74
2.1.1. Объекты исследования для получения сплавов систем Al-Be-РЗМ	74
2.1.2. Объекты исследования для измерения теплофизических свойств сплавов АК1, АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом	75

2.2. Аппаратура и методика исследований физико-химических свойств объектов исследования	76
2.2.1. Рентгенофазовый метод анализа сплавов.....	76
2.2.2. Методы микроструктурного и дифференциально-термического анализа	79
2.3. Аппаратура и методика исследований акустодемпфирующих и теплофизических свойств объектов исследования	81
2.3.1. Методика исследования акустических свойств разработанных сплавов и аппаратура для его осуществления.....	81
2.3.2. Основные методы измерения теплоемкости твердых тел	92
2.3.3. Усовершенствование установки для измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения».....	94
2.3.4. Зависимость коэффициента теплоотдачи меди, алюминия и цинка от температуры.....	99
ГЛАВА 3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С БЕРИЛЛИЕМ И РЗМ	108
3.1. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-празеодим.....	108
3.2. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-неодим [183]...	118
3.3. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-самарий [165]	129
3.4. Обсуждение результатов исследования систем алюминий-бериллий-редкоземельный металл.....	139
3.5. Заключение к главе 3	144
ГЛАВА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ Al-Be-Pr (Nd, Sm) И ОСОБОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ С КРЕМНИЕМ, МЕДЬЮ И НЕКОТОРЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	146
4.1. Влияние фазового состава сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) на их демпфирующие свойства	146

4.2. Теплофизические свойства сплавов АК1, АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом в зависимости от температуры	155
4.2.1. Температурная зависимость теплоемкости алюминия марки А5N.....	155
4.2.2. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1	162
4.2.3. Температурная зависимость термодинамических функций сплава АК1М2	167
4.2.4. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом	172
4.2.5. Температурная зависимость термодинамических функций сплава АК1М2, легированного РЗМ	177
4.3. Заключение к главе 4	186
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИГАТУР И СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ	190
5.1. Исследование физико-химических свойств и разработка алюминиевых лигатур и сплавов со стронцием и барием	190
5.1.1. Исследование влияния добавок различных элементов на кинетику окисления алюминиево-стронциевого сплава состава Al_4Sr	190
5.1.2. Исследование влияния добавок различных элементов на стабильность алюминиево-стронциевого сплава состава Al_4Sr	196
5.1.3. Стабильность и влагоёмкость алюминиево-бариевого сплава состава Al_4Ba , легированного кремнием, магнием и титаном	202
5.2. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием и разработка новых литейных алюминиевых сплавов с гарантированной модифицированной структурой.....	208
5.2.1. Особенности введения алюминиево-стронциевых лигатур в литейные алюминиевые сплавы	208
5.2.2. Исследование влияния модифицирования алюминиево-стронциевой лигатурой на активность кислорода в силуминовом расплаве	219

5.2.3. Коррозионно–электрохимическое поведение силуминов, модифицированных стронцием	222
5.2.4. Модифицирование стронцием силуминов с добавками магния и марганца.....	229
5.3. Модифицирование стронцием силуминов с добавками меди, цинка и других легирующих элементов	230
5.4. Исследование модифицирующих свойств стронция в сплавах системы алюминий-германий	245
5.5. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов барием	249
5.6. Заключение к главе 5	255
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	257
ЛИТЕРАТУРА	261
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	281

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МОиН РТ	-	Министерство образования и науки Республики Таджикистан
АН РТ	-	Академия наук Республики Таджикистан
ТТУ	-	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими
ТНУ	-	Таджикский национальный университет
ФТИ	-	Физико-технический институт им. им. С.У. Умарова Академия наук Республики Таджикистан
ГМИТ	-	Горно-металлургический институт Таджикистана
ГНЭиПУ	-	Государственное научно-экспериментальное и производственное учреждение
ДМЗ	-	Душанбинский машиностроительный завод
ТалКО	-	Таджикский алюминиевый завод
РЗМ	-	Редкоземельные металлы
ЩЗМ	-	Щелочноземельные металлы
ИМС	-	Интерметаллические соединения
РФА	-	Рентгенофазовый анализ
МСА	-	Микроструктурный анализ
ДТА	-	Дифференциально-термический анализ
ГУПО	-	Государственное унитарное производственное объединение
НПК	-	Научно-практическая конференция
ТСИВ	-	Термодинамические свойства индивидуальных веществ
ГЦКР	-	Гранецентрированные кубические решетки
ГПУР	-	Гексагональные плотноупакованные решетки
КХС	-	Кристаллохимические свойства
СО	-	Сплавообразования
МФ	-	Металлофизика
ЭХХ	-	Электрохимические характеристики
МСПЭ	-	Метод симплексного планирования эксперимента
ЛАТР	-	Лабораторный автотрансформатор
ЭДС	-	Электродвижущая сила
ИКС	-	Инфракрасный спектрометр

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Развитие цветной металлургии определяется качеством цветных металлов, в том числе и алюминиевых легких сплавов, учитывая ряд уникальных их свойств. В настоящее время разработано множество конструкционных алюминиевых сплавов со своими им особыми характеристиками, в том числе и сверхлегкие сплавы с определенной удельной массой и легкие алюминиевые сплавы, которые нашли широкое применение в авиации, атомной промышленности, ракетной и космической технике, а также и в электронике и электротехнике как в виде конструкционных, так и в виде акустодемпфирующих и звукоизолирующих материалов.

В перспективе гарантией расширенного использования легких алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами является наличие относительно огромных сырьевых ресурсов. В настоящее время редкоземельные металлы (РЗМ) и щелочноземельные металлы (ЩЗМ) стали широко применять в качестве легирующих добавок. РЗМ и ЩЗМ обладают рядом уникальных свойств. Учитывая эти уникальные свойства, в дальнейшем в качестве легирующих добавок к алюминиевым сплавам использовали РЗМ и ЩЗМ, а именно празеодим, неодим, самарий, стронций, барий и т.д.

Из вышеизложенного следует, что актуальным является исследование физико-химических механизмов взаимодействия алюминия с РЗМ и бериллием для выявления закономерностей структурообразования твердых растворов и на этой основе разработка новых легких сплавов, а также изучения теплофизических их свойства. Необходимо исследование теплофизических характеристик алюминия марки А5N и его легированных сплавов, что является частичным восполнением пробела в исследовании, посвященном температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функций сплавов алюминия.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственными программами: «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг.»; «Внедрение результатов научно-технических достижений в промышленное производство в Республике Таджикистан на 2010-2015гг.».

Объекты исследования. В работе исследованы сплавы алюминия и бериллия с РЗМ (Pr, Nd, Sm) и разработанные автором в соавторстве новые сплавы, обладающие повышенными демпфирующими свойствами. Объектами исследований также являются алюминий марок А5N (99,999%) и А7 (99,7%), кремний марки Кр00 (99,0%), медь марки М00 (99,99%), сплавы АК1 и АК1М2 на основе алюминия марки А5N и сплав АК1М2, легированный некоторыми РЗМ (Sc, I, Pr и Nd), лигатуры и сплавы с участием бария и стронция. Выбор исследуемых объектов основан перспективой их применения преимущественно в различных областях промышленности, науки и техники. Все сплавы разработаны и получены в Государственном научно-экспериментальном и производственном учреждении (ГНЭиПУ) АН Республики Таджикистан.

Экспериментальные исследования были проведены в период 1995-2016 гг. также и на кафедре неорганической химии Львовского государственного университета им. Ивана Франко.

Цель работы заключается в выявлении механизмов формирования структуры и определении физико-химических и теплофизических свойств легких алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами, а также в установлении закономерностей изменения теплофизических свойств алюминия марки А5N, сплавов АК1 и АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, в интервале температур - 293÷873 К.

В диссертационной работе для достижения намеченной цели поставлены и решены нижеследующие **задачи исследования**:

1. Построение диаграммы состояний сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm).

2. Определение температур плавления тройных интерметаллидов $Al_{57}Be_{23}Pr_{20}(D_3)$, $Al_{57}Be_{23}Nd_{20}(D_4)$ и $Al_{57}Be_{23}Sm_{20}(D_5)$.

3. Построение квазибинарных разрезов $Al-D_n$, $Al-P3MBe_{13}$, $P3MBe_{13}-D_n$, $P3MBe_{13}-P3MAl_2$, $P3MAl_2-D_n$ в указанных системах.

4. Проведение сингулярной триангуляции исследуемых систем и построение проекции поверхностей ликвидуса сплавов систем $Al-Be-Pr$ (Nd , Sm), в области 0-33,3 ат.% P3M.

5. Разработка оптимального состава алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных микродобавками P3M (0,01-0,5 вес.%), обладающих высокими демпфирующими свойствами.

6. Усовершенствование установки, методики исследования и обработки теплофизических свойств металлов и сплавов в режиме «охлаждения».

7. Установление температурной зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминия марки А5N, цинка, меди, сплавов АК1 и АК1М2 в интервале температур 293÷873 К.

8. Экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости сплавов АК1 и АК1М2, легированных P3M, в интервале температур 293÷873К.

9. Определение термодинамических функций исследуемых сплавов (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и их температурная зависимость.

10. Исследование влияния добавок кремния, магния и титана на стабильность и влагоемкость сплавов Al_4Ba и Al_4Sr с учетом устойчивости исходного сплава при его легировании.

Научная новизна работы.

1. Впервые построены диаграммы фазовых равновесий систем $Al-Be-Pr$ (Nd , Sm) и определены значения температур плавления тройных интерметаллидов $Al_{57}Be_{23}Pr_{20}(D_3)$, $Al_{57}Be_{23}Nd_{20}(D_4)$ и $Al_{57}Be_{23}Sm_{20}(D_5)$.

2. Построены квазибинарные разрезы $Al-D_n$, $Al-P3MBe_{13}$, $P3MBe_{13}-D_n$, $P3MBe_{13}-P3MAl_2$, $P3MAl_2-D_n$, произведена сингулярная триангуляция исследуемых систем, а также построены проекции поверхностей ликвидуса сплавов систем $Al-Be-Pr$ (Nd , Sm), в области 0-33,3 ат.% P3M.

3. Определены составы новых алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных микродобавками РЗМ (0,01-0,5 вес.%), обладающих высокими акустодемпфирующими свойствами.

4. Установлена температурная зависимость термодинамических свойств (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) исследованных металлов и сплавов на основе проведенных систематических исследований теплофизических характеристик алюминия марки А5N и его сплавов в широком интервале температур.

5. Усовершенствована действующая экспериментальная установка по методу охлаждения, позволяющая выполнять измерение зависимости температуры образцов от времени охлаждения в широком интервале температур, применена компьютерная фиксация результатов измерений и их обработка.

6. Впервые определены на экспериментальной основе коэффициенты теплоотдачи металлов - алюминия марки А5N, меди, цинка и сплавов АК1 и АК1М2, а также теплоемкости сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ, в интервале температур 293÷873 К и выявлено влияние концентрации Sc, Y, Pr и Nd на теплофизические характеристики сплава АК1М2.

7. Определено влияние добавок РЗМ, кремния, титана и магния на кинетику окисления сплавов Al_4Ba и Al_4Sr на основе метода термогравиметрии. Показано, что легирование сплавов указанными металлами уменьшает его окисляемость. Методом ИКС определены продукты окисления исследуемых сплавов и показана доминирующая роль оксидов РЗМ, а также SrO в протекании процесса окисления.

Практическая ценность работы.

1. Определенные для сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) температуры фазовых превращений и проекции поверхностей ликвидуса могут быть использованы для термообработки и литья изделий, изготовленных из данных сплавов.

2. Выявленные высокие демпфирующие свойства сплавов алюминия с бериллием, легированные РЗМ, могут служить основой для разработки новых сплавов.

3. Экспериментально полученные данные по температурной зависимости коэффициента теплоотдачи, теплоемкости и термодинамических функций сплавов АК1М2 - Sc (Y, Pr, Nd) пополнят банк справочных информации.

4. Созданная экспериментальная установка на основе Малого патента Республики Таджикистан № ТЈ 510 для измерения теплоемкости твердых тел используется как в научных, так и учебных процессах на физическом факультете Таджикского национального университета и в Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими.

5. Разработан способ введения алюминиево-стронциевых лигатур в условиях промышленного производства при плавке в печах типа ИАТ-2,5/1, предусматривающий переход на легкоплавкие лигатуры, содержащие 5-10 мас.% Sr.

6. Результаты работы могут быть использованы в научных исследованиях алюминиевых сплавов, проводимых в Институте химии им. В.И. Никитина и ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и Таджикском национальном университете, Научно-исследовательском институте металлургии ГУП «ТАЛКО».

Результаты исследований апробированы и внедрены:

- в ДМЗ г. Душанбе проведены опыты по улучшению свойств алюминиевых сплавов, содержащих 0,01-0,5% бериллия с добавками РЗМ (празео-дима, неодима и самария) для установления их демпфирующих свойства, также использования их для корпусов многоцелевого двигателя внутреннего сгорания с объемом рабочего цилиндра 50 см³;

- в ГУПО «Таджиктекстильмаш» Министерства энергетики и промышленности РТ проведены испытания материалов на основе деформируемых алюминиевых сплавов для внедрения в производство слоистых металлических композиций;

- в ТТУ имени академика М.С. Осими Минобрнауки РТ при разработке комплексного модуля НИР по новым материалам, конструкциям и технологиям.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности металлохимического взаимодействия алюминия и бериллия с РЗМ и разработанные диаграммы фазовых равновесий систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) с построенными политермическими разрезами, проекции поверхностей ликвидуса и сингулярная триангуляция систем Al-Be-Pr (Nd, Sm).

2. Выявленные температурные зависимости термодинамических свойств (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для исследованных систем с обоснованием возможности применения метода «охлаждения» для исследования теплоемкости твердых тел в широком интервале температур с применением компьютерных программ

3. Температурные зависимости значений коэффициента теплоотдачи алюминия, меди, цинка, сплавов АК1 и АК1М2 и теплоемкости сплавов АК1 и АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, в интервале температур 293÷873 К.

4. Результаты демпфирующих свойств сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm).

5. Оценка влияния модифицирования алюминиево-стронциевой лигатурой на активность кислорода в силуминовом расплаве методом ЭДС и результаты исследования касательно влияния модифицирования стронцием на коррозионно-электрохимические и физико-механические свойства силуминов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением современных и хорошо апробированных физических методов исследования, высокой точностью и воспроизводимостью эксперимента, значительным количеством исследованных систем, теоретической обоснованностью результатов работы, их сравнением с известными из независимых источников экспериментальными данными, а также научной экспертизой на конференциях и при публикации материалов в научной печати.

Вклад автора заключается в осуществлении научного обоснования работы, предложения новых свойств, характеризующих оценки качества исследуемых материалов, разработке программ и методик экспериментальных исследований, анализе их результатов и обобщений, уточнении известных и получении новых зависимостей, участии в совершенствовании нормативных документов, организационном планировании и проведении производственных испытаний и внедрении. В работах, выполненных в соавторстве, автор участвовал в формулировании целей и задач исследований, теоретической и методологической разработке основных положений, обобщении и анализе результатов, а также их публикации.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международной научно-практической конференции (НПК) «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды» (Душанбе, 1996г.); Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 1996г.); Юбилейной научной конференции, посв. 95 летию акад. АН Республики Таджикистан В.И. Никитина (Душанбе, 1997г.); Республиканской научной конференции «Проблемы экономического и социального развития Таджикистана» (Душанбе, 1998г.); Международной научной конференции «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, 1998г.); НПК профессорско-преподавательского состава Технологического университета Таджикистана (Душанбе, 1998г.); Первой конференции молодых ученых и исследователей Таджикистана (Душанбе, 1999г.); 7-International conference on composites engineering (ICCE/7) (USA, Colorado, 2000); Второй конференции молодых ученых и исследователей Таджикистана (Душанбе, 2000г.); Республиканской конференции «Вклад молодых ученых в изучении актуальных проблем общества» (Душанбе, 2001г.); Межвузовской НПК «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004г.); Шестой конференции молодых ученых и исследователей Таджикистана (Ду-

шанбе, 2004г.); Республиканской НПК, посв. 35-летию кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» (Душанбе, 2009г.); Республиканской НПК «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009г.); I V Международной НПК «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Днепропетровск, 2011г.); VII Международной НПК «Achievement of high school - 2011» (София, Белград, 2011г.); Международной конференции «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики» (Душанбе, 2010г.); IV Международной НПК «Перспективы развития науки и образования». (Душанбе, 2010г.); V Международной НПК «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗах стран СНГ» (Душанбе, 2011г.); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, 2011г.); Республиканской НПК «2012 год - год развития энергетики» (Курган-тюбе, 2012г.); VII Международной НПК «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2014г.), НПК «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» (Чкаловск, Республики Таджикистан, 2016г.), Республиканской НПК «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения» (Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе, 2016г.), IV Международной НПК «Наука и образование в XXI веке: динамика развития в Евразийском пространстве» (Павлодар, 2016г.), Межд. конф. «Перспективы развития физической науки» (Душанбе, 2017).

Под руководством автора защищены две диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 3 монографиях и 62 статьях, в т.ч. 30 в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК при Президенте РТ и ВАК РФ, 19 - в материалах научных конференций, 3 малых патентах Республики Таджикистан на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы из 284 наименований и 8 приложений. Общий объем диссертационной работы состоит из 293 страниц компьютерного набора. Основной текст диссертации изложен на 280 страницах, включая 124 рисунков и 53 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность за научные консультации академику АН РТ, д.х.н., профессору Мирсаидову У., чл.-корр. АН РТ, д.т.н., профессору Хакдодову М.М., д.т.н., профессору Кобулиеву З.В. и к.ф.-м.н., доценту Низомову З. за поддержку, ценные советы в процессе подготовки диссертации.

Ключевые слова: алюминий, сплавы, легирование, РЗМ, ЩЗМ, звукопоглощение, теплоемкость, энтальпия, энтропия, температурная зависимость, алюминиево-стронциевые лигатуры.

Во введении обоснованы актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследований, обозначены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные выносимые на защиту положения и результаты.

В главе 1 рассмотрены: структура и свойства сплавов систем РЗМ; структура и свойства сплавов систем Ве-РЗМ; тройные системы алюминий-бериллий-РЗМ; теплофизические свойства алюминия и его сплавов; температурная зависимость термодинамических свойств Sc, Y, Pr, Nd и Eu; теория теплоемкости металлов и сплавов; температурная зависимость теплоемкости алюминия, меди, кремния и цинка и сравнение с теорией Дебая.

В главе 2 рассмотрено следующее: объекты исследования для получения сплавов систем Al-Ве-РЗМ; объекты исследования для измерения теплофизических свойств сплавов АК1, АК1М2, легированных скандием, иттрием,

празеодимом и неодимом; аппаратура и методика исследований физико-химических свойств объектов исследования; методы РФА и ДТА; аппаратура и методика исследований теплофизических свойств объектов исследования; основные методы измерения теплоемкости твердых тел; установка для измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»; температурная зависимость коэффициента теплоотдачи меди, алюминия и цинка; аппаратура и методика исследований акустодемпфирующих свойств объектов исследования.

В третьей главе рассмотрены: диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-празеодим; диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-неодим; диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-самарий; обсуждение результатов исследования систем алюминий-бериллий-редкоземельный металл.

В четвертой главе рассмотрены: влияние фазового состава сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) на их демпфирующие свойства; температурная зависимость теплоемкости алюминия марки А5N и АК1; температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом; температурная зависимость термодинамических функций сплава АК1М2 и сплавов, легированных РЗМ.

В пятой главе рассмотрены: исследования влияния добавок различных элементов на кинетику окисления алюминиево-стронциевого сплава состава Al_4Sr ; стабильность и влагоёмкость алюминиево-бариевого сплава состава Al_4Ba , легированного Si, Mg и Ti; модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием и разработка новых литейных алюминиевых сплавов с гарантированной структурой; особенности введения алюминиево-стронциевых лигатур в литейные алюминиевые сплавы; исследование влияния модифицирования алюминиево-стронциевой лигатурой на активность

кислорода в силуминовом расплаве; коррозионно-электрохимическое поведение силуминов, модифицированных стронцием; модифицирование стронцием силуминов с добавками магния и марганца; модифицированные стронцием силумины с добавками меди, цинка и других легирующих элементов; исследование модифицирующих свойств стронция в сплавах системы алюминий-германий; модифицирование литейных алюминиевых сплавов барием.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Структура и основные свойства сплавов системы «Алюминий - Редкоземельный металл (РЗМ)» («Al-РЗМ»)

Характер и физико-химическое взаимодействие элементов зависит от занимаемого ими места в Периодической системе. Периодичность свойств элементов связана с внутренней атомной структурой. Она обуславливает как характер атомной связи, так и их физико-химические свойства.

Физико-химические особенности взаимодействия состояющих элементов друг с другом в наглядной форме отражаются в диаграммах состояния, характеризующих изменение свойств сплавов при выбранных условиях термодинамического равновесия. Изучение особенности диаграмм состояния и диаграмм состав-свойства имеет крайне большое значение, как для создания теоретических основ металлохимии, так и решения многих практических вопросов металловедения.

Сведения касательно диаграмма состояния, строения, структуры и свойств двойных систем приведены в работах [39, 42, 59, 79, 80-83, 92, 93, 100, 101, 105-107, 134, 136, 179, 180, 197, 213, 215, 231, 234, 239, 245-254, 261, 265, 266-271, 279] и обобщены в [239, 279]. В литературе нет сведений о диаграмме состояния алюминий-прометий.

Диаграммы состояния алюминий с РЗМ изучены меньше, чем другие диаграммы элементов 3В подгруппы. Большинство фазовых границ в системах построены 20 и более лет назад и не всегда отражают действительный характер взаимодействия компонентов. Синтез образцов в приведенных работах в основном осуществляли сплавлением компонентов с содержанием основного вещества, чистотой 99,38 - 99,9%.

Диаграммы состояния алюминий - РЗМ относятся к диаграммам с химическими соединениями. С целью построения диаграмм состояния исследуемых систем Al-РЗМ привлекались методы термического, микроструктурно-

го и рентгеновского анализа, сведения о двойных системах Al-PЗМ в основном приведены в монографиях [59, 105, 134, 179, 180, 231, 234, 261]. Более достоверные данные получены в результате применения метода рентгенографического анализа и использования наиболее чистых металлов. С учетом свойств этих материалов, ниже рассматриваются диаграммы состояния Al-PЗМ. Растворимость алюминия в PЗМ и PЗМ в Al исследована в работах [20, 79, 80, 81, 82, 151]. Большое число металлидов наблюдается в исследуемых системах Al-PЗМ, такие, как $AlPЗМ_3$, $AlPЗМ_4$, $Al_2PЗМ$ и $Al_3PЗМ$ и $Al_4PЗМ$ ($Al_{11}PЗМ_3$). Все известные диаграммы состояния исследуемых систем Al-PЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, иттрий и скандий) - однотипны и представляют собой близкое подобие диаграммы состояния - алюминия с кальцием.

По своим химическим свойствам группа PЗМ тесно примыкает к щелочноземельным металлам, и их соединения подобны. Это можно объяснить тем фактором, что существует значительное сходство в отношении величин атомных радиусов: $r_{Ca}=1-97\text{Å}$; $r_{Ce}=1-81\text{Å}$. Вследствие более легкой поляризации, большие размеры атомов благоприятствуют образованию сложных решеток. Сравнивая системы алюминия с металлами второй главной подгруппы (кальций, стронций и барий), с одной стороны, и с металлами четвертой и пятой главных подгрупп [23, 60], с другой, видим, что в случае соединения богатого алюминием, всегда приписывается формула $MeAl$, тогда как богатая алюминием интерметаллическая фаза из обеих подгрупп имеет состав, соответствующий формуле $MeAl_2$.

Не так резко выражена связь между отдельными атомарными слоями у соединений $MeAl_4$. Например, в аналогичных соединениях кальция и особенно Sr и Ba. У этих интерметаллических соединений расщепляемость выражена слабее, чем например, в $SrAl_4$. Похоже на то, что в этом случае $MeAl$ начинает осуществлять заметный переход к координационной решетке. Атом лантана или церия в этих соединениях окружен 16 атомами алюминия. На стабильности соединений сказывается образование высокой координации. В

решетках обоих соединений (MeAl_2 и MeAl_{11}), расстояние Me-Al почти одинаково велико. В соединениях MeAl_{11} атомы РЗМ увеличены, тогда как атомы алюминия уменьшены, в структурах MeAl_2 наблюдаются обратные отношения.

Богатые редкоземельными металлами металлические соединения типа Me_3Al изоморфны и обладают сверхструктурой с гексагональной или кубической решётками с плотнейшей упаковкой атомов. Эти соединения имеют две полиморфные модификации. Под действием деформации скорость превращения модификаций (например, $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ и $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$) увеличивается. Это превращение подобно смещению плоскостей в решётке гадолиния при переходе с плотноупакованной гексагональной решётки в кубическую и объясняется действием пластической деформации. Интерметаллические соединения в этих системах не имеют видимой области гомогенности. Алюминий и РЗМ практически друг в друге не растворяются, что, безусловно, сказывается на образовании кристаллических структур.

При сплавлении элементов, принадлежащих к одной и той же группе металлов в периодической системе, взаимодействие между разнородными атомами в таких случаях мало отличается от взаимодействия атомов одного и того же элемента и, казалось бы, что растворимость редкоземельных металлов в алюминии должна быть хорошей. Очевидно, в этом случае взаимная растворимость металлов, которая определяется объёмным фактором и электрохимическими свойствами (сродство к электрону), не совсем благоприятна.

Во всех системах РЗМ с алюминием обнаруженные соединения RZMA_2 имеют кубические кристаллические решетки типа MgCu_2 , а соединения RZMA_3 с гексагональными решетками типа Mg_3Ca обнаружены также во всех системах, кроме европия и иттербия. Оказалось, что соединения алюминия с РЗМ цериевой подгруппы имеют большее число соединений, чем иттриевой. Это можно объяснить или сложностью гексагональной структуры РЗМ цериевой подгруппы, или недостаточным исследованием соединений с РЗМ иттриевой подгруппы [246]. Соединения RZMA_2 имеют наиболее

высокие температуры плавления и образуются из расплава во всех системах Al-PЗМ. Остальные соединения в системах Al-PЗМ плавятся с разложением [83, 84, 155].

Периоды решеток высокотемпературных модификаций соединений PЗМ₃Al со структурой AuCu₃ [155, 160, 241, 260], где PЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Sm) отличаются от периодов решеток, соответствующих бинарным соединениям Y, Ce, Pr, Sm, приведенных в табл. 1.1.

В результате обобщения всех работ в этой области, а именно, опираясь на исследования и выводы Бушова К.И., Гладышевского Е.И., Савицкого Е.М., Мондольфо А.Ф. и Яценко С.П., построены двойные диаграммы состояния систем Al-PЗМ (рис. 1.1-1.7) [39, 59, 74, 106, 107, 134, 180, 246, 248-252, 261, 280].

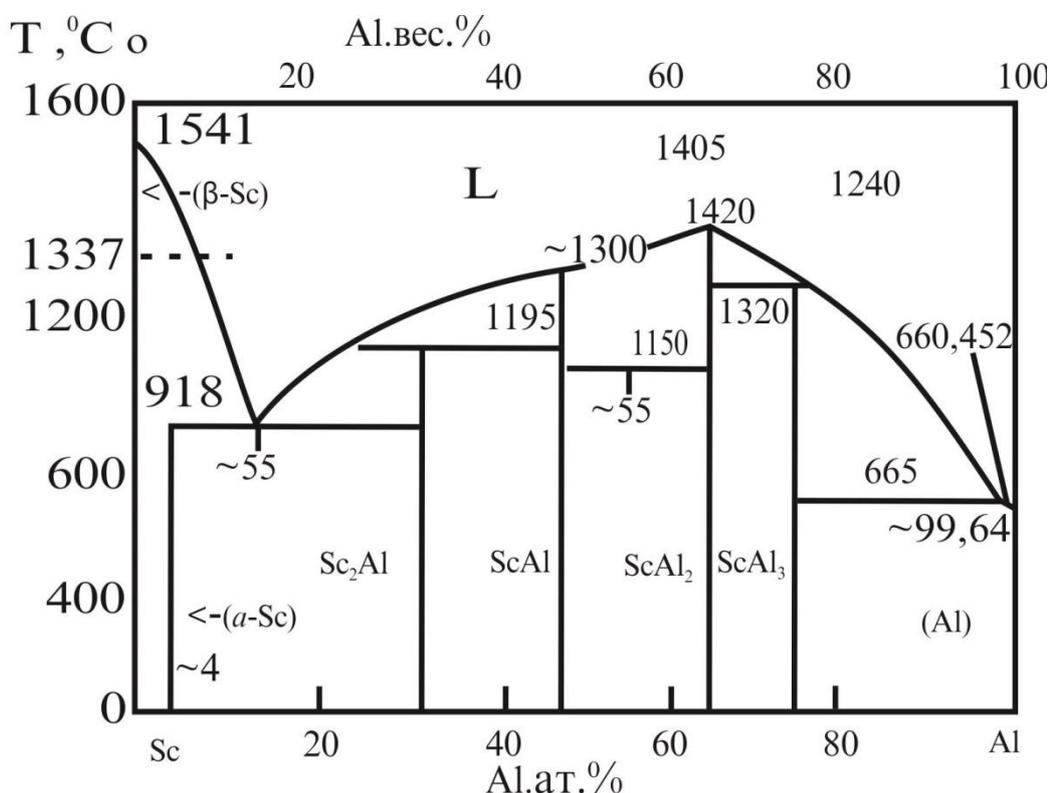


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы алюминий-скандий [79].

В работе Яценко С.П. и Федоровой Е.Г. [239] обобщены почти все двойные диаграммы состояния алюминия с PЗМ, однако по данным [136, 246, 249-252, 254, 265, 266-268, 270, 271] Гшнейдера, Бушова и Массалского в некоторых системах Al-PЗМ не подтверждаются существования таких ИМС, как PЗМ₃Al и PЗМAl₄, а иногда и PЗМ₃Al₁₁. Алуминиды PЗМ образу-

ют обширную группу соединений. Установленные составы и структурные типы ИМС представлены в таблицах 1.1 и 1.2.

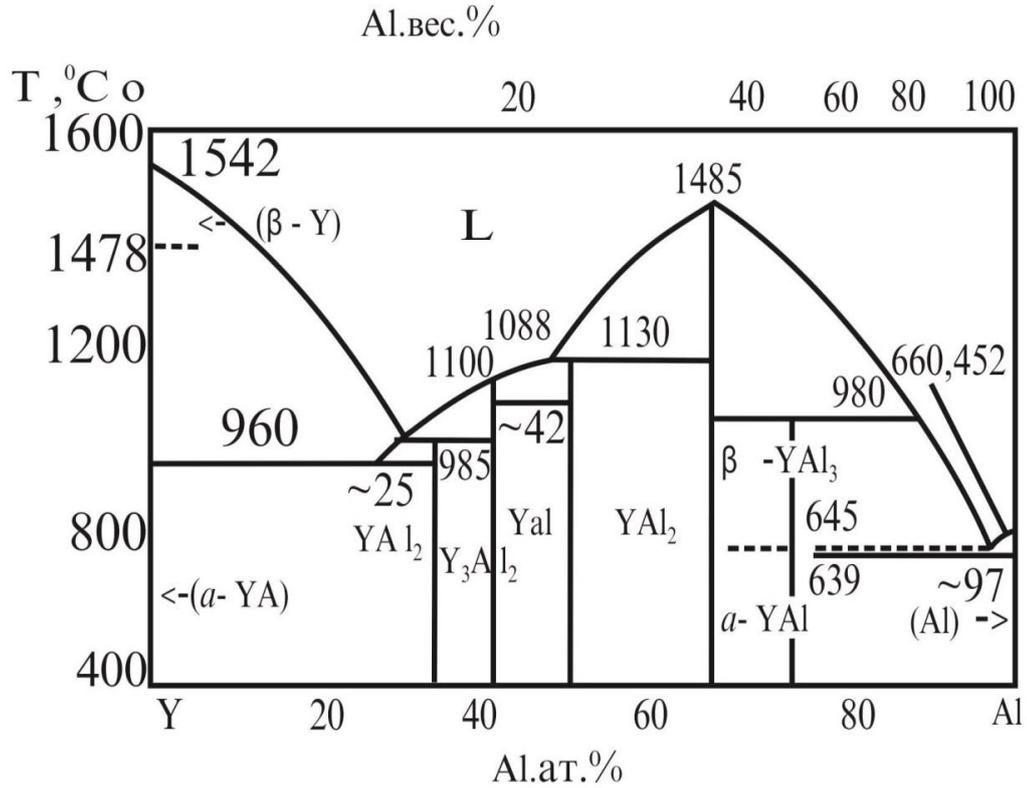


Рисунок 1.2. Диаграмма состояния системы алюминий-иттрий [271].

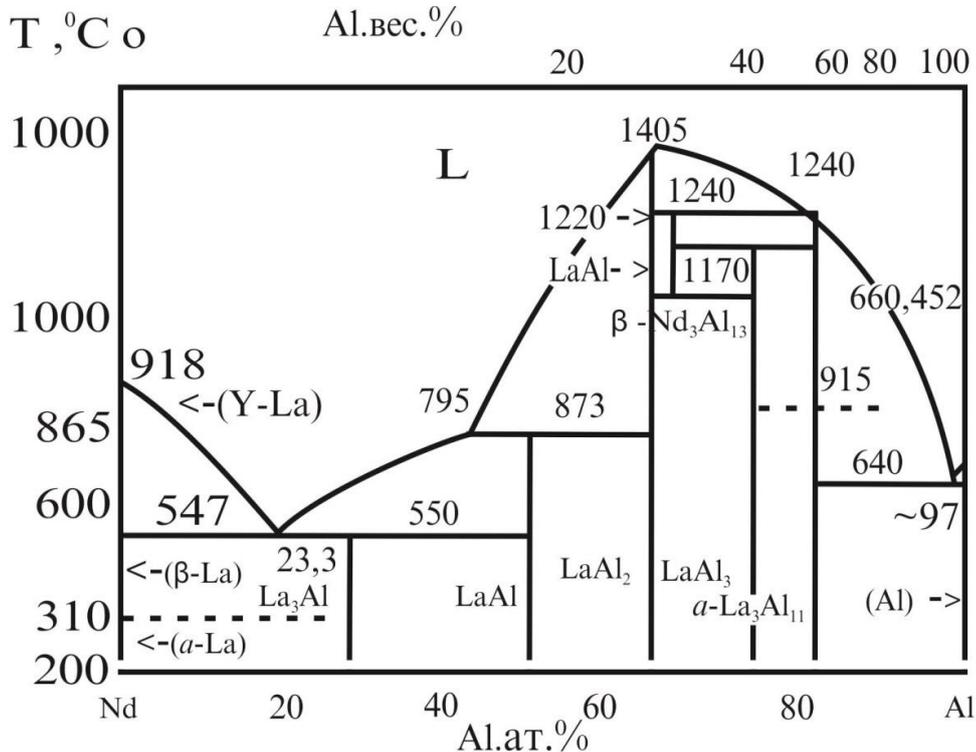


Рисунок 1.3. Диаграмма состояния системы алюминий-лантан [266].

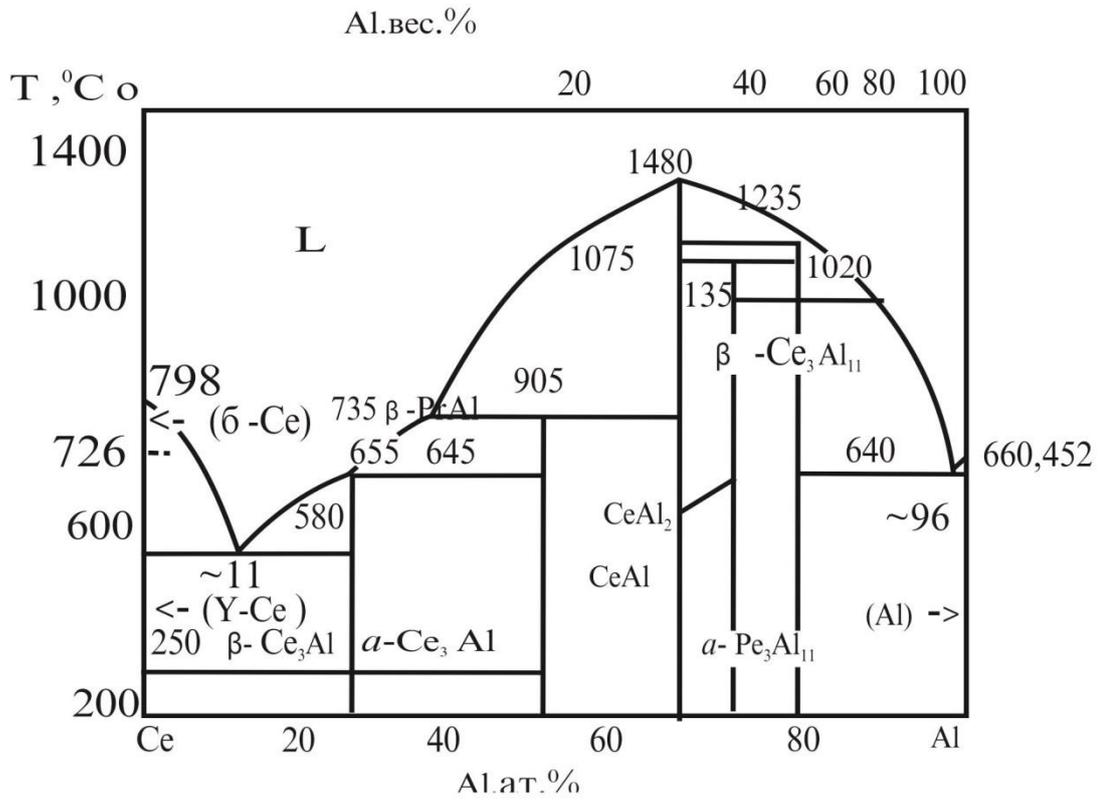


Рисунок 1.4. Диаграмма состояния системы алюминий-церий [92].

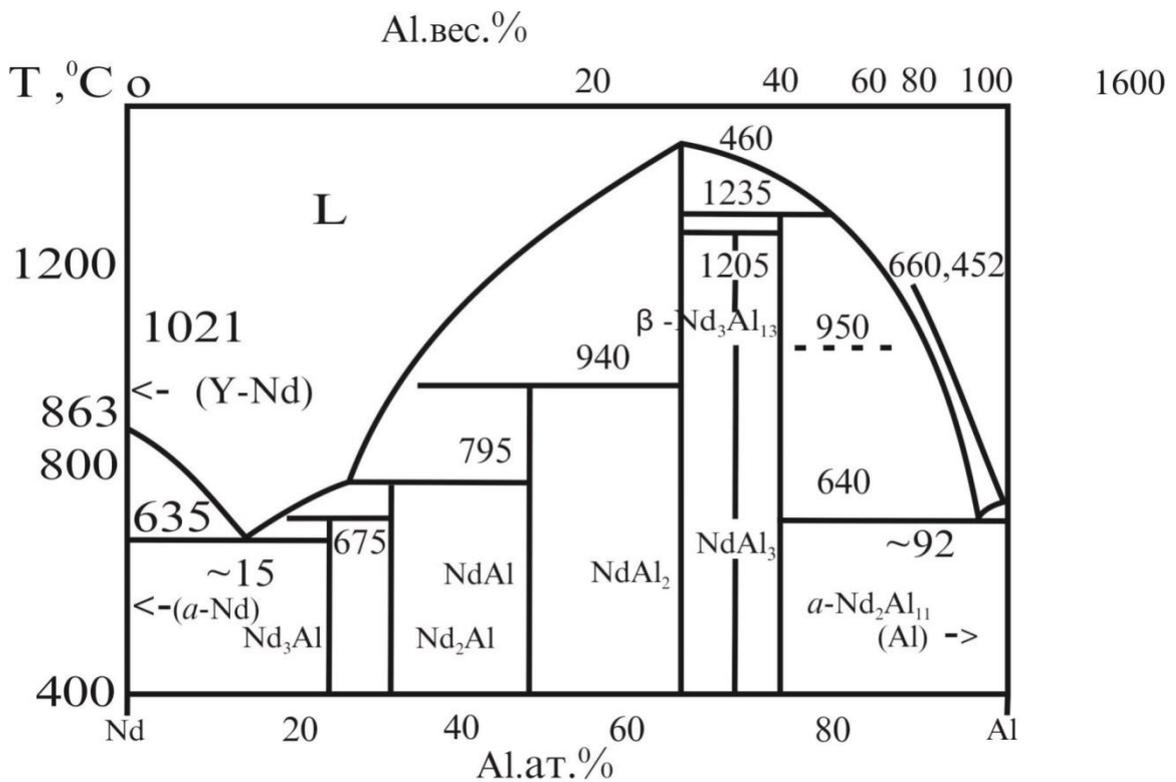


Рисунок 1.5. Диаграмма состояния системы алюминий-неодим [267].

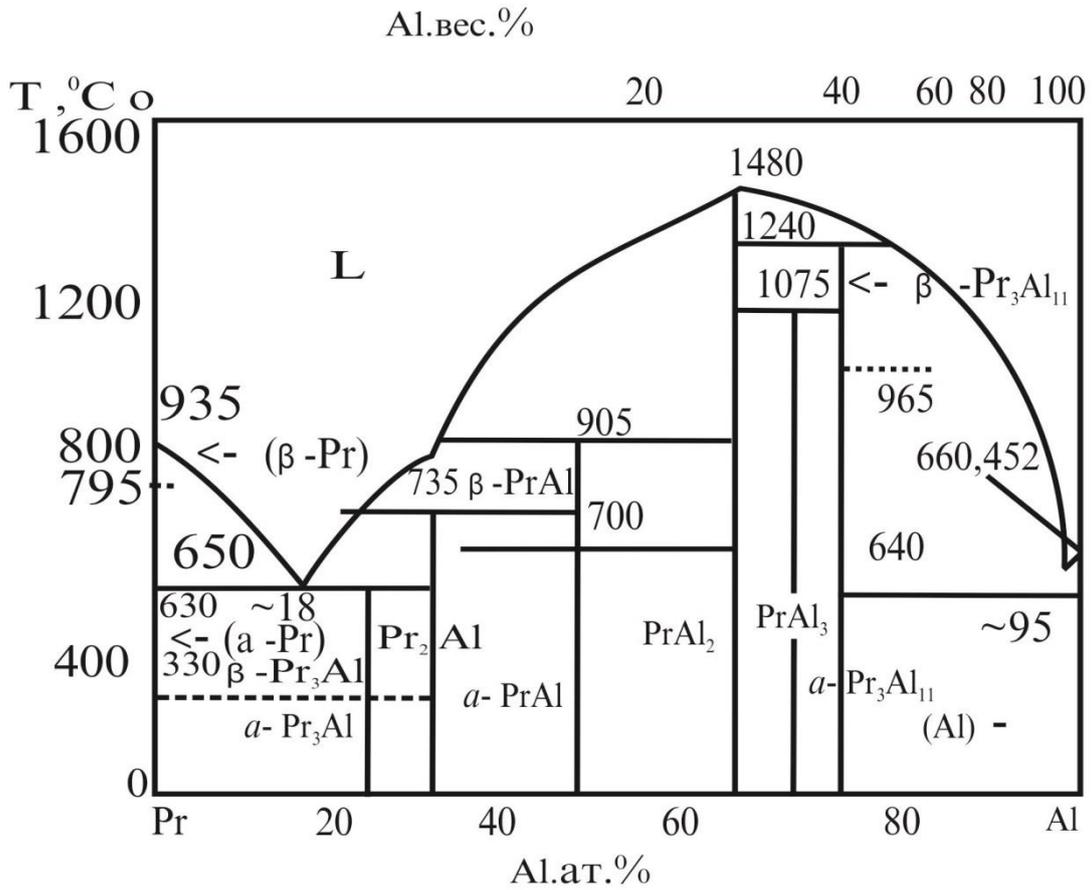


Рисунок 1.6. Диаграмма состояния системы алюминий-празеодим [265].

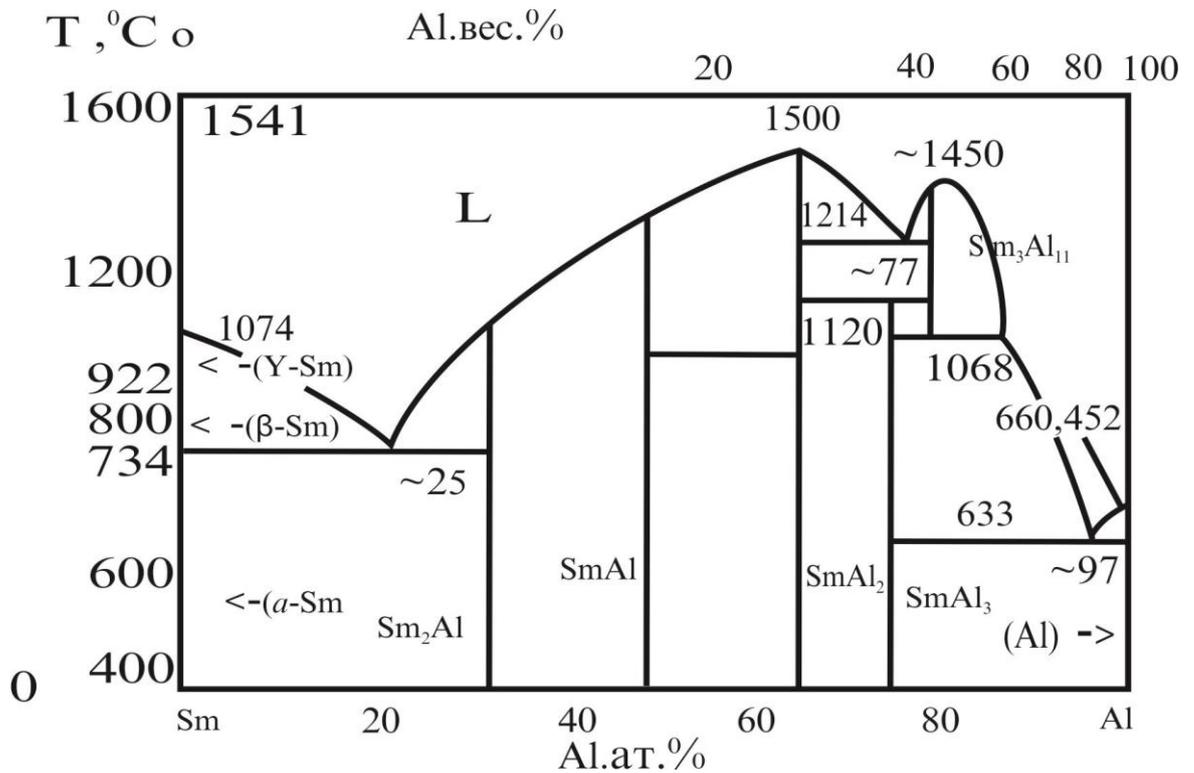


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния системы алюминий-самарий [253].

Особенности кристаллохимических свойств алюминидов РЗМ [106]

Соединение	Способ и температура образования	Структурный тип или сингония	Период решетки, А		
			а	в	с
1	2	3	4	5	6
AlSc ₂	P, 1468	Ni ₂ In	4,888	-	6,616
AlSc	L, 1573	CsCl	3,450	-	-
Al ₂ Sc	L, 1693	MgCu ₂	7,580	-	-
Al ₃ Sc	P, 1603	AuCu ₂	4,103	-	-
3-AlY	BTM	AuCu ₃	4,818	-	-
AlY ₂	P, 1293	PbCl ₂	6,629	5,087	9,473
AlY	P, 1453	DyAl	5,77	11,47	5,61
AlY	BTM	CsCl	3,70	-	-
AlY	HTM	CrB	3,884	11,522	4,385
AlY	P, 1403	тетр.	10,07	-	14,10
Al ₂ Y	L, 1773	MgCu ₂	7,855	-	-
Al ₃ Y	P, 1643	Mg ₃ Cd	6,31	-	4,59
Al ₃ Y	HTM	BaPb ₃	6,18	-	21,34
Al ₄ Y	-	BaAl ₄	4,71	-	9,77
AlLa ₃	P, 823	Mg ₃ Cd	7,195	-	5,503
AlLa	P, 1110	CeAl	9,531	7,734	5,809
Al ₂ La	L, 1678	MgCu ₂	8,153	-	-
Al _{2,12} La _{0,88}	P, 1513	AlB ₂	4,478	-	4,347
Al ₃ La	P, 1453	Mg ₃ Cd	6,662	-	4,609
β-Al ₄ La	L, 1513	BaAl ₄	4,48	-	10,42
α-AlInLa	S, 1188	La ₃ Al ₁₁	4,431	13,142	10,132
β-AlCe ₃	P, 928	AlCu ₄	4,985	-	-
α-AlCe ₃	S, 523	Mg ₃ Cd	7,043	-	5,451
AlCe	P, 1118	CeAl	9,256	7,688	5,740
Al ₂ Ce	L, 1753	MgCu ₂	8,025	-	-
Al ₂ Ce	P, 1408	Mg ₃ Cd	6,545	-	4,609
β-Al ₄ Ce	P, 1508	BaAl ₁₁	4,374	-	10,12
β-Al ₁₁ Pr ₃	Pd, 903	AuCu ₃	4,962	-	-
α-AlPr ₃	S, 603	MgCd	6,999	-	5,426
AlPr ₂	P, 1008	PbCl ₂	6,729	5,248	9,759
β-AlPr	P, 1178	CeAl	9,22	7,64	5,70
α-AlPr	S, 973	DyAl	5,964	11,777	5,745
Al ₂ Pr	L, 1753	MgCu ₂	8,025	-	-
Al ₃ Pr	P, 1348	Mg ₃ Cd	6,511	-	4,605
β-Al ₁₁ Pr ₃	P, 1513	BaAl ₁₁	4,37	-	10,14
α-Al ₄ Pr	S, 1238	La ₃ Al ₁₁	4,446	12,949	10,005
AlNd ₃	P, 948	Mg ₃ Cd	6,968	-	5,407
AlNd ₂	P, 1068	PbCl ₂	6,716	5,235	9,650
AlNd	P, 1213	DyAl	5,940	11,728	5,729
Al ₂ Nd	L, 1733	MgCu ₃	8,002	-	-
Al ₃ Nd	P, 1478	Mg ₃ Cd	6,472	-	4,606
β-Al ₁₁ Nd	P, 1508	BaAl ₄	4,33	-	10,03
α-Al ₄ Nd	S, 1268	La ₃ Al ₁₁	12,924	4,359	10,017
AlSm ₃	P, 1498	AuCu ₃	4,901	-	-
AlSm ₃	S, 733			-	-

1	2	3	4	5	6
AlSm ₂	S, 685	PbCl ₂	6,654	5,193	9,631
AlSm	P, 876	DyAl	5,899	11,622	5,778
AlSm	P, 834	CsCl	3,24	-	-
Al ₂ Sm	L, 1773	MgCu ₂	7,945	-	-
α-Al ₁₁ Sm ₃	L, 1723	BaAl ₁₁	4,287	-	9,905
β-Al ₄ Sm	S, 1328	La ₃ Al ₁₁	4,333	12,81	9,97

Таблица 1.2
 Параметры элементарных ячеек соединений систем РЗМ-АI, нм [254]

Компонент ИМС	a	b	c
1	2	3	4
РЗМ ₃ Al, кубическая структура типа AuCu ₃			
Y	0,4818-0,4854		
La	0,5023		
Ce	0,4985		
Pr	0,4962-0,5007		
Nd	0,5003		
Sm	0,4901		
Gd	0,4891		
Tb	0,4864		
Dy	0,4842		
Ho	0,4809		
Er	0,4783		
РЗМ ₃ Al, гексагональная структура типа Mg ₃ Gd			
Y	0,7195		0,5503
Ce	0,7043		0,5451
Pr	0,6999		0,5426
Nd	0,6968		0,5407
РЗМ ₂ Al, ромбическая структура типа PbCl ₂ или ErAl ₂			
Y	0,6629	0,5087	0,9473
Pr	0,6729	0,5248	0,9759
Nd	0,6716	0,5235	0,9650
Sm	0,6654	0,5193	0,9631
Gd	0,6606	0,5146	0,9531
Tb	0,6592	0,5113	0,9440
Dy	0,6543	0,5075	0,9397
Ho	0,6528	0,5053	0,9347
Er	0,6516	0,5015	0,9279
РЗМ ₂ Al, гексагональная структура типа Ni ₂ In типа PbCl ₂ или ErAl ₂ .			
Sc	0,4888		0,6616
РЗМ ₃ Al ₂ , тетрагональная структура типа Zr ₃ Al ₂			
Y	0,8239		0,7648
Gd	0,8329		0,7578
Tb	0,8255		0,7568
Dy	0,8164-0,8170		0,7523
Ho	0,8122		0,7484
Er	0,8123		0,7484

1	2	3	4
РЗМАI, кубическая структура типа CeCl			
Sc	0,345		
Y	0,370		
La	0,379		
Ce	0,386		
Pr	0,382		
Nd	0,387		
Sm	0,324		
Gd	0,37208		
РЗМАI, орторомбическая структура типа DyAl			
Y	0,577	1,147	0,561
Pr	0,5964-0,5969	1,1773-1,1777	0,5745
Nd	0,5940	1,1728	0,5729
Sm	0,5899	1,162	9,5778
Gd	0,5888	1,1527	0,5656
Td	0,5834	1,370	0,5621
Dy	0,5822	1,369	0,5656
Ho	0,5801	1,1339	0,5621
Er	0,5801	1,1272	0,5570
Tm	0,577	1,124	0,556
РЗМАI, орторомбическая структура типа CeAl			
La	0,9531	0,7734	0,5809
Ce	0,9256	0,7688	0,5740
Pr	0,922	0,764	0,570
РЗМАI, тетрагональная структура			
Y	1,007	-	1,410
РЗМАI, ромбическая структура типа CrB			
Sc	0,50299	0,98945	1,1261
Y	0,3884	1,1522	0,44385
РЗМАI ₂ , кубическая структура типа MgCu ₂			
Sc	0,758-0,759		
Y	0,7827-0,760		
La	0,8145-0,8149		
Ce	0,8059-0,8064		
Pr	0,8025-0,8035		
Nd	0,7999-0,8000		
Sm	0,7940-0,7943		
Eu	0,8125		
Gd	0,7900-0,7902		
Tb	0,7867		
Dy	0,782-0,7840		
Ho	0,7813		
Er	0,7780-0,7795		
Tm	0,7770-0,7780		
Yb	0,7877-0,7881		
Lu	0,7742		
РЗМАI ₃ , гексагональная структура типа Ni ₃ Cu			
Y	0,631		0,459
La	0,6662		0,4609

1	2	3	4
Ce	0,6545		0,4609
Pr	0,6511		0,4605
Nd	0,6472		0,4606
Gd	0,6308-0,6320		0,4589-0,4592
P3MAl ₃ , кубическая структура типа AuCu ₃			
Sc	0,4103		
Dy	0,4236		
Ho	0,4230		
Er	0,4215		
Tm	0,4200		
Yb	0,4201		
Lu	0,4187		
P3MAl ₃ ромбоэдрическая структура типа BaPb ₃			
Y	0,618		2,115
Tb	0,6194		2,1138
P3MAl ₃ ромбоэдрическая структура типа HoAl ₃			
Tb	0,6095		3,596
Dy	0,6080		3,594
Ho	0,6052		3,5930
Er	0,6026		3,562
P3MAl ₃ , гексагональная структура типа Ni ₃ Ti			
Dy	0,6097		0,9534
Ho	0,606		0,953
P3M ₃ Al ₁₁ , ромбическая структура типа La ₃ Al ₁₁			
La	0,4431	1,3142	1,0132
Ce	0,4395	1,3025	1,0090
Pr	0,4446	1,2949	1,0005
Nd	0,4359	1,2924	1,0017
Sm	0,4333	1,281	0,997
P3MAl ₁₁ , тетрагональная структура типа BaAl ₄			
Y	0,471		0,997
La	0,448		1,042
Ce	0,4374		1,012
Pr	0,437		1,014
Nd	0,433		1,003
Sm	0,4287		0,9905
Eu	0,4396		1,117
P3MAl ₄ , ромбическая структура типа UAl ₄			
Gd	0,4442	0,6316	1,3739
Tb	0,4430	0,6261	1,3706

Позднее после обобщения С.П. Яценко [215], была исследована диаграмма состояния исследуемой системы Al-Dy, которая отличается температурами эвтектик и построена в полном концентрационном интервале (рис. 1.8.) [270].

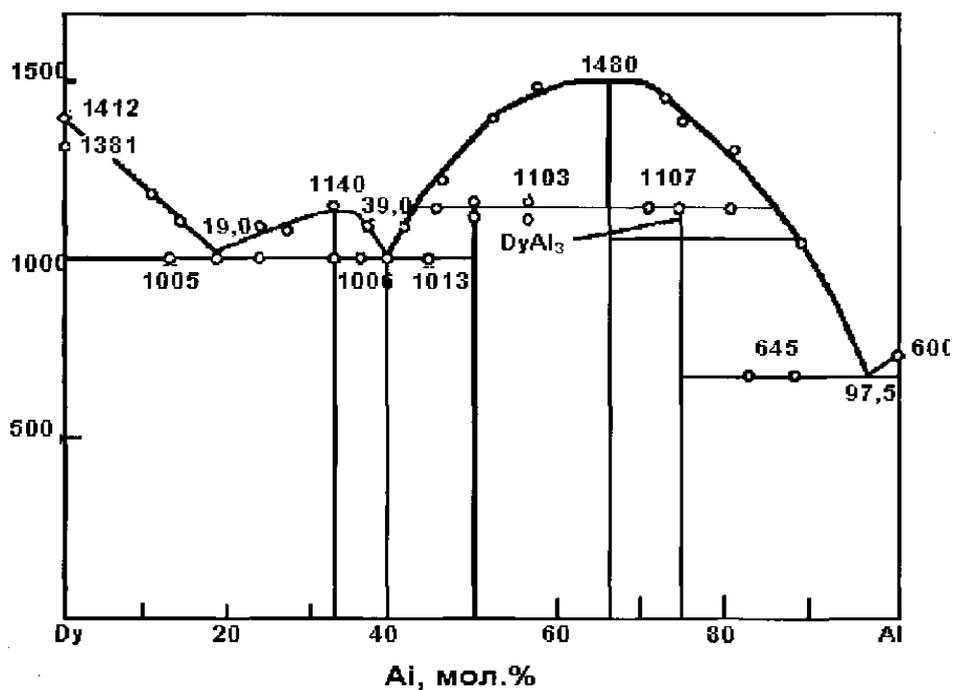


Рисунок 1.8. Диаграмма состояния Al-Dy [270].

По данным [239] системы Al-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb) изучались неоднократно. В системах Al-La (Ce, Yb) характеристические температуры, полученные в независимых опытах для одних и тех же составов, отличаются на много десятков и даже сотни градусов.

Наибольшие расхождения по характеру плавления имеются в системе алюминий-лантан. В работе [81] указывается на конгруэнтное плавление соединения La_3Al выше 1000K, либо разложение по перитектической реакции при 823K [250].

Число интерметаллических соединений (ИМС) в области составов 70-80 ат.% Al различается в этих работах. Фазы LaAl_3 и $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, установленные в работе [250], не были обнаружены в [263], а температура полиморфного превращения для LaAl_4 различается на 100K.

В системах с церием и празеодимом границы существования $\text{R}_3\text{M}_3\text{Al}$ не установлены, а температуры реакций отличаются до 80K для цериевой и до 150K для систем с участием празеодима [197, 282]. В системе с иттербием температура конгруэнтного плавления Yb_2Al приводится равной 1633 [134] и 1723K [79].

Растворимость РЗМ в жидком алюминии определена для иттрия 4,18 (1000 К) и 8,16 (1100 К), для церия 3,59 и 5,86 ат.% при тех же температурах соответственно [238]. Составы эвтектик со стороны алюминия, максимальная растворимость в твердом алюминии (мас. %) при эвтектической температуре и составы фаз, равновесных с твердым алюминиевым раствором, приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Характеристики эвтектических составов и твердых растворов
в системах Al-РЗМ [238]

Состав (масс.%) и температура эвтектики [258]	Растворимость (мас.%) в твердом алюминии при эвтектической температуре	Фаза, равновесная с алюминиевым твердым раствором
0,55 Sc при 928 К	0,4 при 823 К [283]	ScAl ₃
9,5 Y при 911 К	0,17 при 906 К [238]	YAl ₄
12 La при 915 К	0,05 при 913 К [246]	LaAl ₄
12 Ce при 910 К	0,05 при 911 К [214]	CeAl ₄
12 Pr при 927 К	0,10 при 913 К [241]	Pr Al ₄
30 Nd при 910 К	0,40	Nd ₃ Al ₁₁
15 Sm при 910 К	0,10 при 906 К [81]	SmAl ₃
Eu при 837 К		Eu Al ₄
25 Gd при 925 К	0,20 при 910 К [79]	GdAl ₃
10 Tb при 917 К	0,10 при 911 К [205]	TbAl ₃
35 Dy при 910 К	0,05	DyAl ₃
14 Ho при 920 К	0,05 при 923 К [228]	HoAl ₃
6 Er при 928 К	0,05	ErAl ₃
10 Tm при 918 К	0,10	TmAl ₃
21 Yb при 898 К	0,3 при 938 К [60] при 889 К [269]	YbAl ₃

Заключение [180] о том, что РЗМ с малым атомным радиусом образуют с алюминием соединение состава РЗМА₃, а с большим радиусом РЗМ₃А₁₁, не подтверждается, судя по представленному выше анализу с учётом вновь изученных систем.

В работе [102] В.И. Кононенко и его сотрудниками были исследованы составы и температуры эвтектического превращения в исследуемых системах Al-La (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Y, Sc), где указываются следующие цифры (табл. 1.4.).

Таблица 1.4

Составы и температуры эвтектических превращений систем Al-РЗМ [101]

Система	Температура эвтектики, К	Состав эвтектики, ат.% Al	Система	Температура эвтектики, К	Состав эвтектики, ат.% Al
Al-La	915	2,58	Al-Eu	837	2,25
Al-Ce	910	2,56	Al-Yb	898	3,98
Al-Pr	927	2,54	Al-Sc	928	0,36
Al-Nd	910	7,42	Al-Y	910	3,09
Al-Sm	906	3,07			

При химическом взаимодействии все РЗМ образуют связи в основном ионного характера, и очень важным параметром, определяющим их химические свойства, является размер иона. Представленные в табл. 1.5 абсолютные значения радиусов ионов по данным разных исследователей отличаются, однако относительная величина лантаноидного сжатия, взятая для выбранной степени окисления и координации, колеблется в узком пределе (3 нм). В результате лантаноидного сжатия при координационном числе (к.ч.) 6 и характерной валентности различие радиусов ионов лантана и лютеция составляет 21,3 нм. Электроны 4f-уровня закрыты внешними электронами, значит, они не очень проявляются при химических взаимодействиях. Отсюда любое отличие числа электронов на 4f-уровне не ведет к сильным различиям химического поведения, за исключением действия поля на лиганд. Лантаноиды поэтому встречаются в природных минералах группой элементов. Иттрий в природе встречается вместе с лантаноидами и по свойствам в соединениях ближе всего напоминает соответствующие соединения тербия (III) и диспрозия (III). Атомный и ионный радиусы его также наиболее близки к соответствующим значениям для этих двух элементов.

Ионные радиусы РЗМ (А) при различных к.ч. (радиус $O^{2-}=1,40\text{Å}$) [279]

Ион	Кч=6* ¹	6* ²	6	7	8	9	10	к.ч.=12
La ³⁺	1,061	1,04	1,032	1,10	1,160	1,216	1,27	1,36
Ce ³⁺	1,034	1,02	1,01	1,07	1,143	1,196	1,25	1,34
Ce ⁴⁺	-	0,88	0,87	-	0,97	-	1,07	1,14
Pr ³⁺	1,013	1,00	0,99	-	1,126	1,179	-	-
Pr ⁴⁺	-	-	0,85	-	0,96	-	-	-
Nd ²⁺	1,22	-	-	-	1,29	1,35	-	-
Nd ³⁺	0,995	0,99	0,983	-	1,109	1,163	-	1,27
Pm ³⁺	0,979	0,98	-	-	-	-	-	-
Sm ²⁺	1,18	-	-	1,22	1,27	1,32	-	-
Sm ³⁺	0,964	0,97	0,958	1,02	1,079	1,132	-	1,24
Eu ²⁺	1,17	-	1,17	1,20	1,25	1,30	1,35	-
Eu ³⁺	0,950	0,97	0,947	1,01	1,066	1,120	-	-
Gd ³⁺	0,938	0,94	0,938	1,00	1,053	1,107	-	-
Tb ³⁺	0,923	0,89	0,923	0,98	1,040	1,095	-	-
Tb ⁴⁺	-	-	0,76	0,88	-	-	-	-
Dy ²⁺	1,09	-	1,07	1,13	1,19	-	-	-
Dy ³⁺	0,908	0,88	0,912	0,97	1,027	1,083	-	-
Ho ³⁺	0,894	0,86	0,901	-	1,015	1,072	1,12	-
Er ³⁺	0,881	0,85	0,890	0,945	1,004	1,062	-	-
Tm ²⁺	1,04	-	1,03	1,09	-	-	-	-
Tm ³⁺	0,869	0,85	0,880	-	0,994	1,052	-	-
Yb ²⁺	1,03	-	1,02	1,08	1,14	-	-	-
Yb ³⁺	0,858	0,81	0,868	0,925	0,985	1,042	-	-
Lu ³⁺	0,848	0,80	0,861	-	0,977	1,032	-	-
Y ³⁺	0,88	-	0,900	0,96	1,019	1,075	-	-
Sc ³⁺	0,68	-	-	-	-	-	-	-

Среди РЗМ выделяют легкие (подгруппа церия: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий) и тяжелые металлы (подгруппа иттрия: иттрий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). Скандий обладает существенно меньшим ионным радиусом по сравнению с лантаноидами и часто не входит в качестве существенного компонента в состав большого числа минералов РЗМ. В сплавах и соединениях в несольватированных системах различие свойств отдельных металлов ряда проявляется более существенно, чем в случае их поведения в водных растворах и кристаллогидратах. В сольватированных системах свойства большинства РЗМ мало различимы и они легко образуют совместные твер-

дые растворы [279]. Однако проявление аномальных валентностей у церия и европия в сольватированных системах существенно облегчает выделение этих элементов из смеси.

В литературе [47] имеется сведение об электрохимическом поведении алюминия, легированного РЗМ. Для исследования авторами были получены сплавы с таким расчетом, чтобы охватить области исследуемого твердого раствора РЗМ в алюминии, доэвтектические сплавы, структура которых состоит из первичных выделений алюминиевого твердого раствора и эвтектического состава ($\alpha \rightarrow \text{Al} + \text{RAl}$), а также эвтектическую точку ($\beta \rightarrow \text{Al} + \text{RAl}$), где R - РЗМ. Последний в сплавах со скандием образуется при 0,5-0,6% скандия, в системе Al-Y при 9-10 % иттрия, в исследуемых системах Al-Pr и Al-Nd при 12% и 16% (мас.) празеодима и неодима, соответственно [13].

В работах [48, 193, 209, 220, 232] влияние скандия, иттрия, лантана, празеодима и неодима на процесс анодного поведения алюминия в 3%-ном растворе NaCl исследовано потенциодинамическим методом. Анодные потенциодинамические кривые снимали при значении скорости развертки потенциала равное 10 мВ/с. Легирование алюминия скандием приведет к смещению его электродного потенциала в положительную область. Так, если у алюминия электродный потенциал за 1 час выдержки -1040 мВ, то у металла, легированного 2,0%-ным скандием, он составляет - 810 мВ. При этом, следует отметить тот факт, что добавки скандия в рассмотренных пределах его растворимости (0,01-0,5%) в твердом алюминии не имеют сильное влияние на его электродный потенциал. Что касается электродного потенциала сплава с 0,5% скандием, то он составляет 1010-1020 мВ. С ростом концентрации скандия электродные потенциалы облагораживаются.

В потенциодинамических кривых алюминиево-скандиевых сплавов наблюдается наличие одного пика с уменьшением его интенсивности по мере роста значения содержания скандия. Таким образом, если плотность тока начала пассивации у нелегированного металла ($i_{н.п}$) составляет 0,9 мА/см², то это значение у сплава с 0,5% скандием составляет 0,4 мА/см². Особенно ин-

тенсивно уменьшают $i_{н.п}$ малые добавки (0,01-0,05%) скандия. С ростом концентрации легирующего элемента до 2% наблюдается увеличение плотности тока активного растворения, превышающего токовой для нелегированного металла. Легирование алюминия до 0,05% скандием уменьшает плотность тока растворения алюминия из пассивного состояния. Потенциал коррозии сплавов смещается в положительную область по мере повышения концентрации легирующего элемента. При этом ширина пассивной области сужается и это особенно проявляется у сплавов, которые содержали 1-2% скандия.

Добавки иттрия к алюминию приводят к незначительному уменьшению значения плотности тока растворения из пассивного состояния. Если учесть тот факт, что для алюминия это значение составляет $0,11 \text{ мА/см}^2$, то минимальное его значение ($0,08 \text{ мА/см}^2$) соответствует алюминиевому сплаву с добавкой 0,1% иттрия. При этом, при легировании иттрия, наблюдается смещение в отрицательную область показателя потенциала питтингообразования алюминия (-600 мВ).

Добавки иттрия, так же, как и скандия, приведут к интенсивному уменьшению величины тока начала пассивности алюминия при использовании 3%-ного раствора NaCl. С ростом концентрации иттрия в алюминии величина $i_{н.п}$ растет, достигая при 10,0 % иттрия уровня для нелегированного сплава.

С ростом содержания лантана в алюминии с 1,0 до 7,0 мас.% плотности как тока пассивации, так и полной пассивации заметно увеличиваются. При дальнейшем увеличении величины концентрации исследуемого легирующего металла до 12% значения плотности токов как начала пассивации, так и полной пассивации имеют тенденцию к незначительному росту. При переходе эвтектической точки (сплав, содержащий 15% лантана) наблюдается скачкообразный рост плотности токов как начала пассивации, так и полной пассивации, что, по-видимому, связано с интенсивным растворением при наложении внешнего потенциала первично закристаллизовавшейся фазы LaAl_4 [44].

Исследования зависимости электродных потенциалов за 1 час выдерж-

ки показывают, что легирование алюминия празеодимом, также как скандием, иттрием и лантаном, приведет к смещению электродного потенциала в положительную область, т.е. со значением - 1040 мВ для алюминия до значения -780 мВ для сплава с 0,1% празеодима. При переходе границы однофазной области в системе алюминий - празеодим (сплавы, содержащие более 0,1% празеодима) происходит постепенный рост электродного потенциала и в дальнейшем по мере приближения к эвтектической точке (12% празеодима) электродные потенциалы сплава и алюминия становятся равными.

Малые добавки неодима (0,01%) также интенсивно уменьшают плотности тока, так называемого начала пассивации, но по эффективности уступают более высоким его содержаниям. При повышении роста концентрации исследуемого легирующего элемента от 2 до 12% наблюдается некоторый рост тока, который мало зависит от содержания неодима и достигает уровня для исходного металла. Добавки неодима практически не влияют на значение потенциала питтингообразования алюминия марки А995.

Анализируя диаграммы состояния Al-PЗМ, можно прийти к такому выводу, что PЗМ, взаимодействуя с алюминием, стараются приобрести стабильные состояния за счет передачи своих валентных электронов алюминию с образованием при определенных концентрациях стабильных интерметаллических соединений.

1.2. Структурное строение и основные свойства сплавов системы «Алюминий – Бериллий» («Al-Be»)

Диаграмма состояния системы Al-Be исследовалась неоднократно [245]. Сплавы этих металлов не образуют между собой интерметаллические соединения и имеют незначительные взаимные растворимости в твердом состоянии. Диаграмма состояния исследуемой системы Al-Be является эвтектической (рис. 1.9). Эвтектическая точка диаграммы Al-Be соответствует 645°C и вероятно 0,8% Be. При эвтектической температуре значение раство-

римости бериллия в твердом алюминии достигает примерно 0,06-0,10%, снижаясь до 0,02% при 627°C и до менее чем на 0,01% при 527°C.

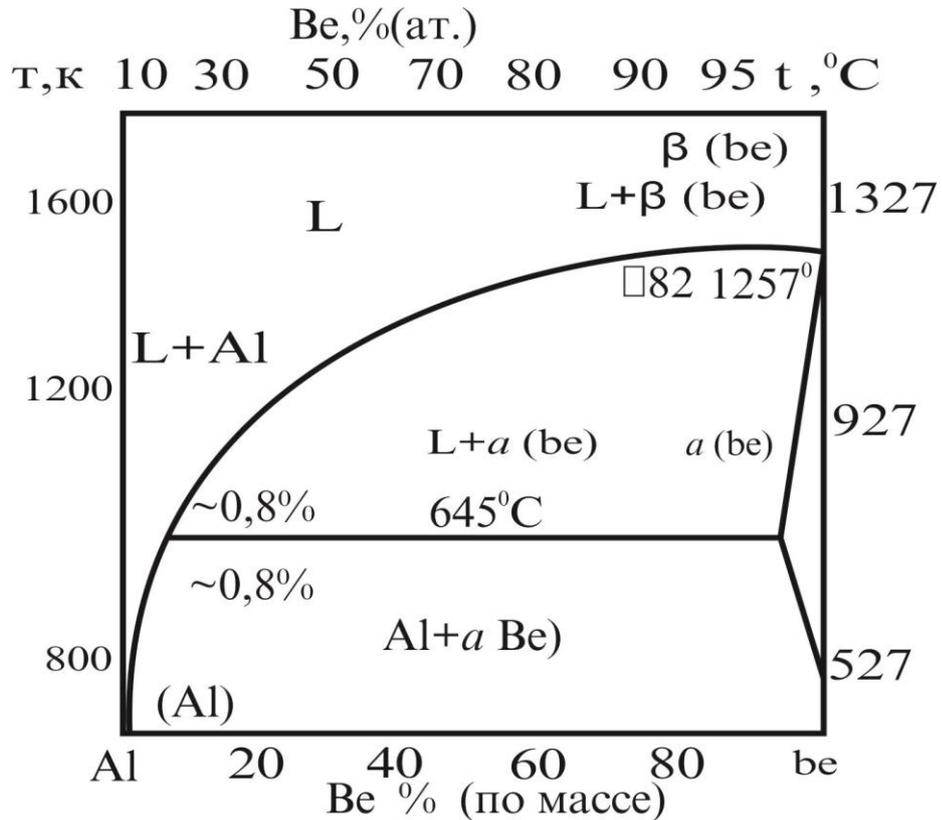


Рисунок 1.9. Диаграмма состояния Al-Be [100].

Бериллиевая фаза в сплавах, богатых алюминием, - $\alpha(\text{Be})$ - имеет гексагональную решетку, которая относится к пространственной группе $P6_3/mmc$, имеющей 2 атома в элементарной ячейке), с периодами решеток $a=2,286\text{Å}$, $c=3,584\text{Å}$ [42]. Кубическая фаза $\beta(\text{Be})$ существует только при $> 1257^\circ\text{C}$ и может присутствовать только в сплавах, содержащих $<15\%$ Al. Растворимость алюминия в бериллии $<1\%$.

При увеличении содержания бериллия период решетки алюминия уменьшается, но значение $4,047\text{Å}$ для сплава с $0,04\%$ Be маловероятно. Плотность и коэффициент температурного линейного расширения снижается практически линейно от значений для алюминия до значений для бериллия. Теплопроводность составляет примерно $0,01\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и повышается приблизительно до $2,80 \times 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ при введении $0,3\%$ Be, а при увеличении концентрации - более плавно. Прочность повышается незначительно. Свойство

сплавов при термической обработке повышается несущественно.

Модуль упругости повышается при введении бериллия почти линейно до 140 ГН/м^2 при содержании 70% Ве. Предел прочности сплавов с высоким содержанием бериллия при повышении температуры незначительно понижается, но предел ползучести этих сплавов намного ниже, чем по отношению с промышленными алюминиевыми сплавами.

Использованию бериллия и его соединений в атомной технике благоприятствуют следующие его свойства: устойчивость в условиях воздействия облучения и высоких температур, самое низкое среди металлов поперечное сечение в области захвата нейтронов ($0,009 \text{ барн/атом}$) и самое высокое поперечное сечение их рассеяния.

Благодаря совокупному действию ряда факторов, присущих бериллию, он обеспечил снижение окисляемости алюминиевого сплава в сотни раз и является той добавкой, исключительно важной при разработке высокопрочных сплавов, которая в значительной степени решает проблему окисляемости [27, 156].

Введение небольших добавок (0,1-0,5%) бериллия нашло значительное применение в литых алюминиевых сплавах (они улучшают жидкотекучесть этих сплавов и способствуют структурному измельчению зерна), и сплав Al с 2,5% Ве обладает высоким пределом прочности и коррозионной стойкостью [30]. Листы алюминивно-бериллиевого сплава, которые содержат до 35% Ве, используют для обшивки фюзеляжей самолетов, обладающих сверхзвуковой скоростью, а также они пригодны и для изготовления особых оболочек самоуправляемых элементов ракет-снарядов и конструкций искусственных спутников Земли.

Алюминивно-бериллиевые сплавы, благодаря их относительно высокой прочности и достаточно малой способности к процессу рассеяния и почти аморфной структуре, применяются для изготовления особенных реплик в электронной промышленности в области микроскопии. Бериллий оказывает заметное влияние на предел прочности, увеличивая его на 10-30%, делая его более стабильным, и более значительно увеличивает относительное удлине-

ние сплава при комнатной (нормальной) температуре (на 100% и более). Исследована возможность применения бериллия для устранения вредного действия железа. Слоистые композиционные материалы из бериллия и алюминиевых сплавов применяются в качестве броневых плит, а методом направленно кристаллизующейся эвтектики можно получить волокнистый материал [279].

1.3. Структура и основные свойства сплавов системы «Бериллий – Редкоземельный металл» («Ве-РЗМ»)

Диаграммы состояния бериллия с РЗМ за исключением иттрия (в полном концентрационном интервале), иттербия (частично со стороны бериллия), а также лантана и церия не изучены. Данные о диаграммах состояния и характеристики сплавов бериллия с РЗМ приводим ниже.

Во всех изученных системах Ве-РЗМ обнаружено соединение $\text{Be}_{13}\text{РЗМ}$ со структурой типа NaZn_{13} , которое находится в состоянии равновесия с твердым раствором на основе бериллия. Как видно из табл. 1.6, при взаимодействии бериллия с РЗМ образуются в основном соединения со структурным типом NaZn_{13} . Исключением является скандий, где при взаимодействии скандия с бериллием образуется три соединения: а именно ScBe_{13} , ScBe_5 со структурой типа CaCu_5 и параметрами решеток $a = 0,455$ нм и $c = 0,350$ нм, и $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$ со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ и параметрами решеток $a = 0,761$ нм и $c = 0,750$ нм. В работе [54] установлено наличие соединения ScBe_{13} , изоструктурных соединений ZrBe_{13} и HfBe_{13} (структурный тип NaZn_{13}).

Линии рентгенограммы (за исключением трех, принадлежащих кубической модификации скандия) идентифицируются на основе гексагональной решетки с $a = 4,55$ Å, $c = 3,50$ Å $c/a = 0,77$. Эти значения периодов близки к соответствующим значениям для ZrBe_{13} , HfBe_{13} . Это позволяет сделать вывод, что подтверждается существование соединения ScBe_{13} , а также вывод, что основная составляющая сплава представляет собой соединение ScBe_5 структурного типа CaCu_5 .

Параметры элементарных ячеек соединений систем Ве-РЗМ [79]

Компонент ИМС	Способ и температура образования, К	Периоды решетки, нм		
		a	b	c
Кубическая структура типа NaZn ₁₃				
Y	L, 2193	1,0254		
La		1,0461		
Ce		1,0376		
Pr		1,0390		
Nd		1,0374		
Sm		1,0325		
Eu		1,0300		
Gd		1,027		
Tb		1,0254		
Dy		1,0239		
Ho		1,0225		
Er		1,0210		
Tm		1,0199		
Yb		1,0182		
Lu		1,0173		

При изучении более богатых соединений бериллием установлено наличие еще одного соединения, относящегося, вероятно, к одному из структурных типов R₂X₁₇. Структура этого соединения в настоящее время уточняется. Фазовая диаграмма для системы иттрий - бериллий была построена Лундином (рис. 1.10) [275]. В системе установлено одно химическое соединение YBe₁₃ с кубической структурой типа NaZn₁₃ и периодом решетки $\alpha=10,2408+0,006 \text{ \AA}$. Соединение плавится при температуре 1920°C. Превращение α -Y в β -Y происходит по реакции перитектического типа. Плотность YBe₁₃ при 200 °C измеренная методом микронавесок, равна 2,32+0,02 г/см³. Микротвердость YBe¹³, при нагрузке 100 гр. составляет 1240 кг/мм² [75].

В литературе, опубликованной до 1972 г., имеются данные о двух соединениях редкоземельных металлов с бериллием - LaBe₁₃, CeBe₁₃ (рис. 1.11-1.12) [166]. Структуры их относятся к типу NaZn₁₃ (периоды решетки

равны соответственно 10,44Å и 10,375 Å). Исследование сплавов Be-РЗМ выполнено рентгенографическим методом. Атомная концентрация церия прямо пропорциональна отношению $\Delta c/c$, $\Delta a/a$, где a и c - периоды решетки твердого раствора церия в бериллии. При 720°C церий полностью переходит в твердый раствор бериллия.

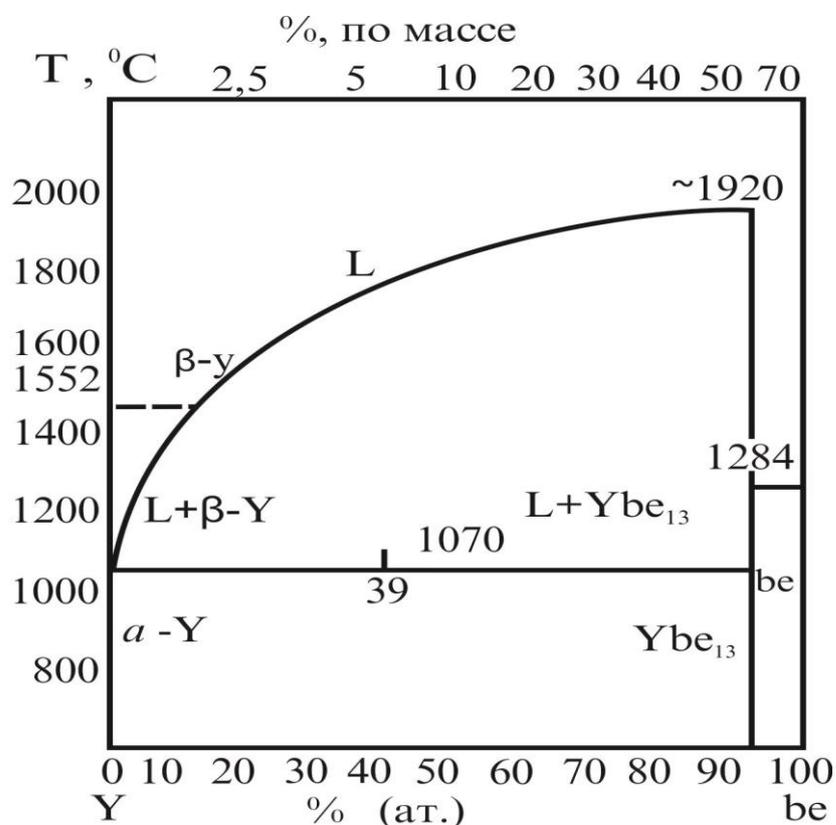


Рисунок 1.10. Диаграмма состояния Y-Be [27].

Периоды решетки (a), определенные прецизионным методом (эталон Ag с $a=4,0859$ Å, точность определения 0,003-0,005 Å), приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Периоды решеток соединений РЗМBe [166]

Соединение	a , Å
LaBe	10,460
CeBe	10,376
PuBe	10,370-10,398
NdBe	10,352-10,374

Период решетки (a) для CeBe_{13} почти совпадает с приведенным в литературе [63], в случае LaBe_{13} он заметно выше. Период решетки PrBe_{13} в различных образцах, приготовленных из празеодима одной марки, неодинаков; то же относится к соединению NdBe_{13} . Среднее значение периода решетки PrBe_{13} ($a=10,384 \text{ \AA}$) больше, чем у NdBe_{13} ($a = 10,363 \text{ \AA}$) и CeBe_{13} .

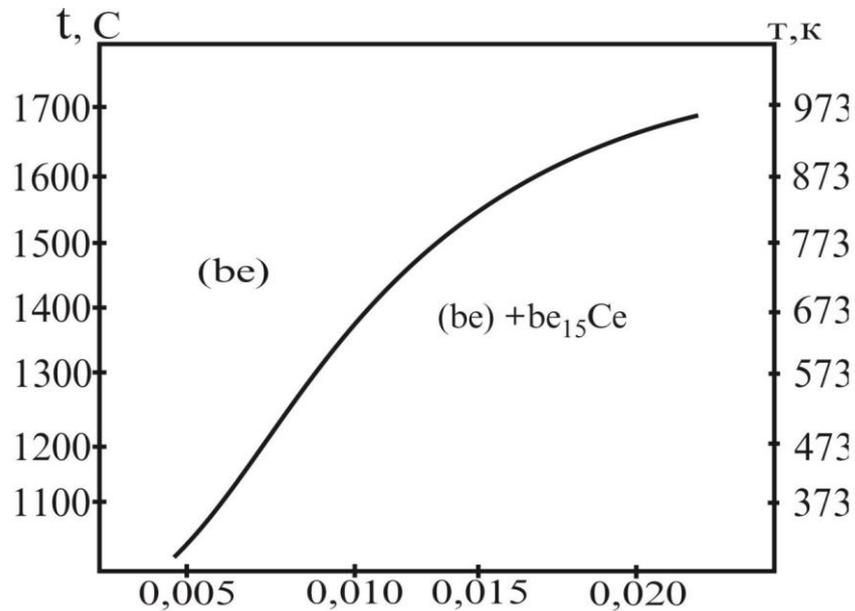


Рисунок 1.11. Диаграмма состояния системы Ве-Се [27].

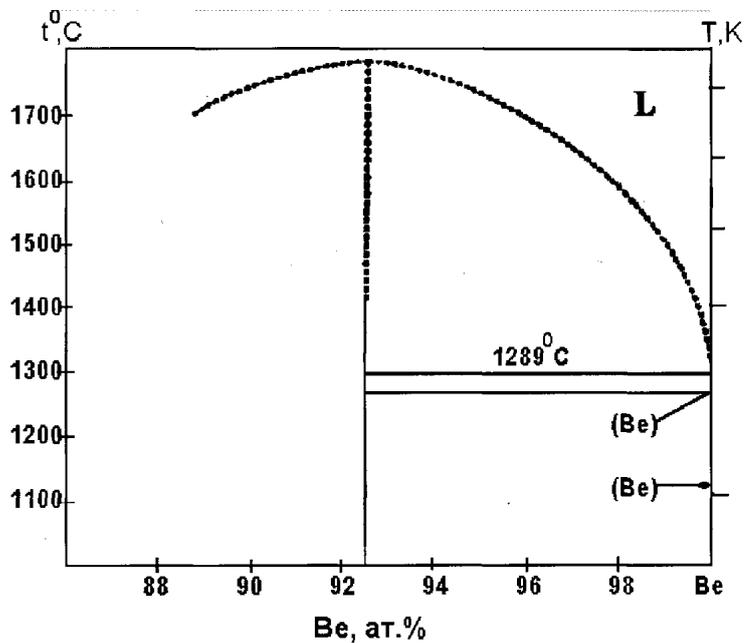


Рисунок 1.12. Диаграмма состояния системы Ве-Уб [27].

1.4. Тройные системы «Алюминий – Бериллий – Редкоземельный металл» («Al-Be-РЗМ»)

Система Al-Be-Y (рис. 1.13а). В части исследованной системы Al-Be-Y (0-33.3% ат.Y) [89, 189] существует тройное соединение D переменного состава $YBe_{0,75-1,5}Al_{3,25-2,5}$, которое находится в условиях равновесия с твердым алюминиевым раствором со свойственными двойными соединениями YAl_3 , YAl_2 и с твердым раствором алюминия в соединении YBe_{13} . Кроме того, в системе Al-Be-Y установлено наличие 2-х равновесий $Al+Y(Be,Al)_{13}$ и $Al + YAl_2(Be,Al)_{13}$. Построены политермические разрезы для вышеупомянутой области системы Al-Be-Y. Установлена при этом температура плавления тройного интерметаллида D, которая составляет $1350^{\circ}C$.

Тщательный анализ термограмм, приведенных в сочетании с имеющимся микроструктурным анализом, показал, что:

- разрезы Al-D, Al- YBe_{13} относятся к перитектическому типу с ограниченным значением растворимости компонентов, особенно в твердом и одновременно с неограниченной в жидком состояниях;

- разрезы D- YBe_{13} , $YBe_{13}-YAl_2$ и D- YAl_2 являются системами эвтектического типа в сочетании с ограниченной растворимостью компонентов как в твердом, так и неограниченной в жидком состояниях.

По результатам исследования разрезов можно установить, что исследуемые сечения $YBe_{13}-YAl_2$, D- YAl_2 , D- YBe_{13} , Al- YBe_{13} относятся к псевдодвойным. С помощью анализа этих разрезов и проведения сингулярной триангуляции системы Al-Be-Y можно представить данную систему в виде совокупности частных тройных систем: $YAl_2-YBe_{13}-D$, YAl_2-D-Al , Al-D- YBe_{13} и Al- $YBe_{13}-Be$.

Система Al-Be-Ce (рис. 1.13в). В части исследованной системы Al-Be-Ce (0-25% ат.) Ce [90, 190] имеет место кристаллизация тройного интерметаллида D_2 переменного состава $Al_{2,8-2,6}Be_{1,2-1,4}Ce$, находящегося в равновесии с дифференцированными двойными интерметаллидами двух систем - Al-

Ce и CeVe_{13} . Тщательный анализ показал, что в состоянии равновесия с твердым алюминиевым раствором находятся (кроме бериллия) только двойные соединения CeAl и CeVe_{13} . Последнее вступает в равновесие в виде тройного твердого раствора, об образовании которого свидетельствует увеличение периода решетки (у CeVe_{13} $a=10,376 \text{ \AA}$, в тройном сплаве $a = 10.46 \text{ \AA}$). Оно настолько значительно, что вряд ли может быть связано с образованием двойного твердого раствора CeVe_{13} . В состоянии равновесия с твердым бериллиевым раствором находится алюминий и соединение CeVe_{13} . При 20 ат.% Ce в системе Al-Be-Ce образуется тройное соединение переменного состава $\text{Al}_{2,8-2,6}\text{Be}_{1,2-1,4}\text{Ce}$ (D_2), существующее в состоянии равновесия с такими двойными соединениями, как CeVe_{13} , $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ и CeAl_2 . Кроме того, в части исследованной системы Al-Be-Ce найдены также двойные равновесия $\text{CeAl}_4 + \text{CeVe}_{13}$ и $\text{CeAl}_2 + \text{CeVe}_{13}$ [91].

Система Al-Be-Ce (рис. 1.13в). В части исследованной системы Al-Be-Ce (0-25% ат.) Ce [90, 190] имеет место кристаллизация тройного интерметаллида D_2 переменного состава $\text{Al}_{2,8-2,6}\text{Be}_{1,2-1,4}\text{Ce}$, который находится в состоянии равновесия с двойными интерметаллидами двух систем - Al-Ce и CeVe_{13} . Тщательный анализ показал, что в состоянии равновесия с твердым алюминиевым раствором находятся (кроме бериллия) только двойные соединения CeAl и CeVe_{13} . Последнее вступает в равновесие в виде тройного твердого раствора, об образовании которого свидетельствует увеличение периода решетки (у CeVe_{13} $a=10,376 \text{ \AA}$, в тройном сплаве $a = 10,46 \text{ \AA}$). Оно настолько значительно, что вряд ли может быть связано с образованием двойного твердого раствора с CeVe_{13} . В состоянии равновесия с твердым бериллиевым раствором наблюдается как алюминий, так и соединение CeVe_{13} . При 20 ат. % Ce в системе Al-Be-Ce образуется тройное соединение переменного состава $\text{Al}_{2,8-2,6}\text{Be}_{1,2-1,4}\text{Ce}$ (D_2), существующее в состоянии равновесия в сочетании с такими двойными соединениями, как CeVe_{13} , $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ и CeAl_2 . Кроме того, в части исследованной системы Al-Be-Ce найдены также двойные равновесия $\text{CeAl}_4 + \text{CeVe}_{13}$ и $\text{CeAl}_2 + \text{CeVe}_{13}$ [190].

Система Al-Be-La (рис. 1.13б). Изотермическое сечение изучаемой системы Al-Be-La, в области 0-33,3 ат.% La ранее было изучено авторами [89, 188]. Обнаружено существование тройного соединения составной структуры $\text{Al}_{3-2,25}\text{Be}_{1-1,75}\text{La}$, находящейся в двухфазном равновесии с двойными интерметаллидами систем Al-La и LaBe_{13} , а также твердым алюминиевым раствором. При этом определена температура плавления D_1 , которая равна 1280°C . Периоды решетки имеют следующие значения:

$$a = 4,28 - 4,20\text{Å}, c = 10,58 - 10,71\text{Å}, c/a = 2,472 - 2,550$$

D_1 – фаза, находящаяся в состоянии равновесия с твердым алюминиевым раствором и с двойными соединениями LaAl_2 , LaAl_3 , $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaBe_{13} (последнее вступает в равновесие в виде тройного твердого раствора $\text{La}(\text{Be},\text{Al})_{13}$).

По результатам ДТА, РА, МА в системе Al-Be-La в области богатой Al были установлены нижеследующие двухфазные равновесия:

- Al- D_1 , LaAl_2 - LaBe_{13} , Al- LaBe_{13} , D_1 - LaBe_{13} , D_1 - $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ и LaAl_2 - D_1 .

Сингулярной триангуляцией система Al-Be- LaBe_{13} - LaAl_2 в свою очередь разбита на такие частные тройные системы, как Al-Be- LaBe_{13} , Al- LaBe_{13} - D_1 , Al- D_1 - $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaAl_2 - D_1 - LaBe_{13} и $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ - D_1 - LaAl_2 , каждая из которых исследовалась отдельно, а затем появилась возможность строить общую поверхность ликвидуса (рис. 1.13б) [189].

В то же время между тремя рассматриваемыми системами есть существенные различия. Во-первых, в системах иттрия и лантана тройное соединение (фаза D или D_1) находится в равновесии с алюминием, а в системе с участием церия - нет; следовательно, D_2 - фаза не может влиять на свойства твердого алюминиевого раствора. Во-вторых, тройное соединение, образующееся в системе Al-Be-Y [190], не изоструктурно с соединениями лантана и церия и содержит больше, чем они, алюминия. Оно в некоторой степени занимает место несуществующего двойного соединения иттрия с алюминием со структурой типа LaAl_4 .

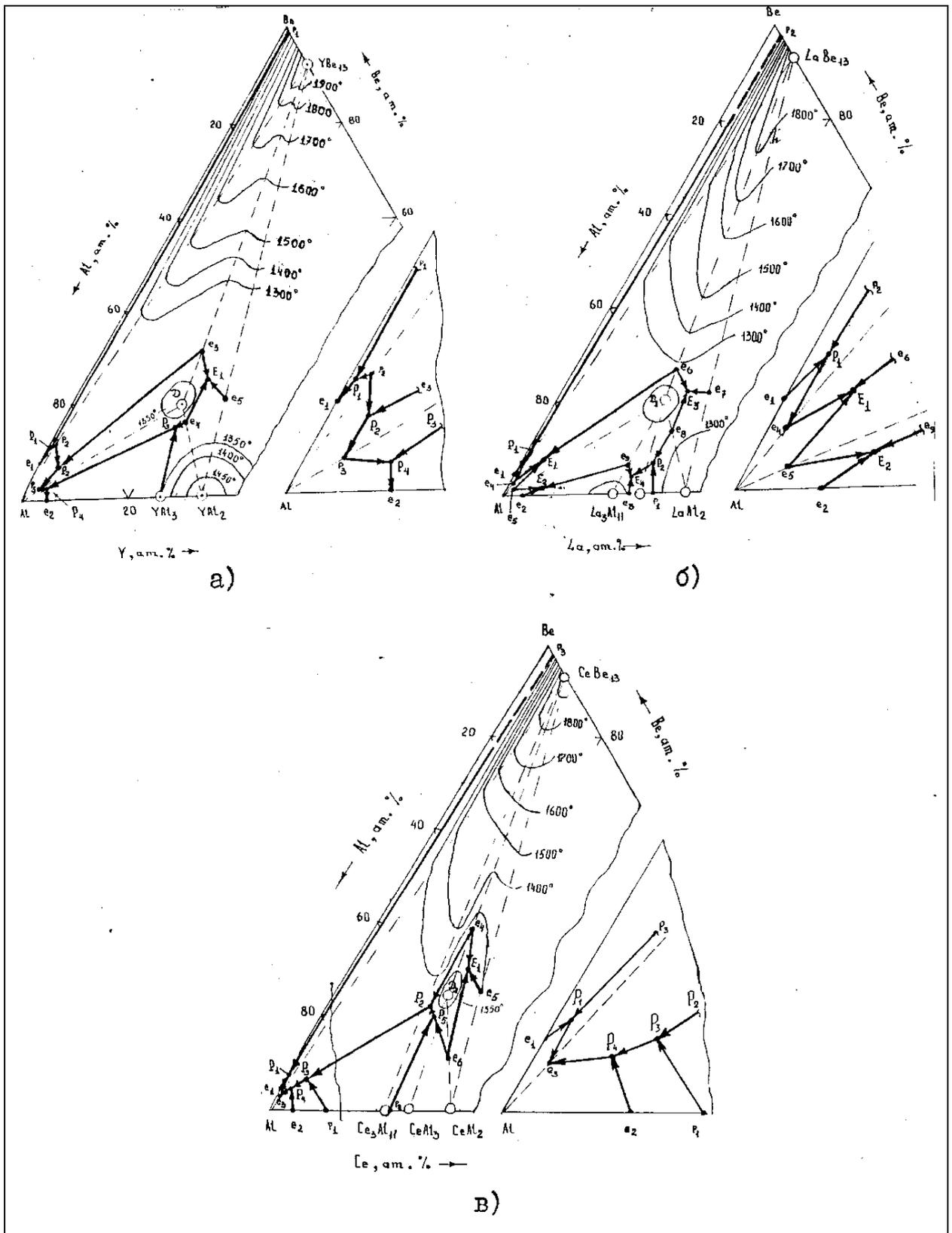


Рисунок 1.13. Проекция поверхности ликвидуса систем [188-190]:

а) Al-Be-YBe₁₃-Al₂;

б) Al-Be-LaBe₁₃-Al₂;

в) Al-Be-CeBe₁₃-Al₂

1.5. Теплофизические свойства алюминия и его сплавов и обоснование направления исследований

1.5.1. Теплофизические свойства алюминия и его сплавов

Сплавы алюминия применяются в различных отраслях промышленности благодаря уникальному сочетанию свойств: низкой плотности при высоких значениях удельной прочности и коррозионностойкости [16-20, 202, 223, 224, 228].

В алюминиевых сплавах кремний наряду с медью, магнием, цинком, а также марганцем, никелем и хромом вводится в качестве основного компонента [203]. Кремний служит основным легирующим элементом, он придает высокую текучесть и низкую усадку, в результате у сплавов системы Al - Si хорошие литейные свойства и свариваемость. Растворимость кремния в твердом алюминиевом растворе сильно зависит от температуры [204] (табл. 1.8).

В работе [56] приведены основные результаты исследования для тройной системы алюминия с РЗМ с применением физико-химических, рентгенографических, микроструктурных и дифференциально-термических методов анализа.

Таблица 1.8

Зависимость растворимости кремния в алюминиевом
растворе от температуры [204]

Т, К	577	552	527	477	427	377	327	277	227
%(по массе)	1,65	1,30	1,10	0,70	0,45	0,25	0,10	0,04	0,01

При нормальном значении давления до значения температуры плавления [24, 35] алюминий имеет ГЦК-структуру решетки с определенным периодом $a = 0,40496$ нм при 298 К [89]. При этом установлено, что алюминий не имеет явных аллотропических изменений, а элементарная ячейка состоит из 4 атомов с атомным диаметром 0,286 нм.

Основные сведения касательно теплоемкости алюминия, меди и кремния приведены в работах [72, 95, 118, 129, 162, 206, 216]. Особенно нужно

отметить, что только в [162] с химическим составом металлов. В действующем справочнике [162] приведены основные теплофизические свойства – теплоемкости, коэффициенты теплопроводности и линейного расширения металлов и сплавов в интервале температур от 0 до 300 К. При этом приведены значения теплоемкости металлов - алюминия 99,994%, меди 99,99%, празеодима 99,8%, неодима 99,8% и цинка 99,995%. В других подобных источниках не приведены значения чистоты металла, что не дает возможности сравнить результаты экспериментальных исследований между собой. Что касается меди, то для нее экспериментальные данные, приведенные различными авторами, между собой достаточно хорошо согласуются, что дает основание принять её механические и физические свойства в качестве эталонных [129].

Коэффициент «электронной» теплоемкости алюминия, согласно научной литературе, составляет $\gamma = 1,35$ мДж/(моль·К²) [20]. Приведенные в табл. 1.9 данные [162] относятся к алюминию чистотой 99,995% с погрешностью в 1% ниже 400 К, 2% в интервале 400 К - $T_{пл}$.

Таблица 1.9

Теплофизические свойства особочистого алюминия [162]

T, K	$d, \text{кг/м}^3$	$C_p, \text{Дж/(кг K)}$	$a, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м}^2 \text{ K)}$	$\rho, 10^{-8} \text{ Ом м}$	L / L_0
300	2697	903,7	93,8	237	2,733	0,88
400	2675	951,3	93,6	240	3,875	0,94
500	2665	991,8	88,8	236	5,020	0,96
600	2652	1036,7	83,7	230	6,122	0,95
700	2626	1090,2	78,4	225	7,322	0,96
800	2595	1153,8	73,6	218	8,614	0,97
900	2560	1228,2	69,2	210	10,005	0,99
933,61	2550	1255,8	68,0	208	10,565	1,0

В работах [95, 129] приведены основные результаты экспериментального исследования касательно теплоемкости особочистого алюминия и некоторых его сплавов в определенном интервале температур $T = 293 \div 673$ К. Теплоемкость особочистого алюминия измерена методом динамического адиабатического калориметра с точностью 0,7% в интервале 330÷890 К.

Что касается физических свойств алюминия, то они, как и у всех металлов, зависят в значительной степени от его чистоты [35, 175]. Свойства особочистого алюминия (99,996%) таковы: плотность - $2698,9 \text{ кг/м}^3$, при температуре 293 К; $t_{\text{пл}} = 933,24 \text{ К}$; $t_{\text{кип}} \sim 2773 \text{ К}$; коэффициент термического расширения $23,86 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при температуре 293÷373 К; теплопроводность 343 Вт/(м·К) при температуре 463 К; удельная теплоемкость 931,98 Дж/(кг·К) при температуре 373 К; электропроводность при температуре 293 К по отношению к меди составляет 65,5%. Широкое применение особочистый (ОСЧ) алюминий в основном нашел в сфере электроники – от электролитических конденсаторов до вершины электронной инженерии – микропроцессоров, а также в криоэлектронике и т.п. [223, 224]. При этом особый научный и прикладной интерес вызывает процесс исследования термодинамических свойств ОСЧ алюминия. База данных по термодинамическим свойствам алюминия содержит многочисленные значения - данные различных авторов, которые иногда имеют значительное расхождение в связи с использованием неодинаковых методов исследования и чистоты изучаемых образцов исследуемого металла [72, 95, 118, 129, 162, 206, 207].

В работе [119] измерение удельной теплоемкости алюминия ОСЧ, в частности, проводилось методом монотонного нагрева на известной установке ИТС-400 [172] в интервале температур 298÷673 К с определенным шагом, равное 25 К. При этом предлагается найденное уравнение линейной зависимости удельной теплоемкости от температуры: $C = 834,6 + 0,5T$.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ (ТСИВ) опубликованы в 1972-1984 гг. в четырех томах [71, 73]. Пятый и шестой тома подготовлены электронным изданием [271] и размещены на действующем сайте химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В пятом томе в основном приведены термодинамические свойства таких металлов, как цинк, медь, железо, кобальт и никель. Авторы рекомендованных и размещенных данных в конце текста указывают на сопровождающие таблицы термодинамических свойств каждого составляющего компонента.

Комплекс достаточно подробных значений термодинамических свойств меди приведен в различных справочных изданиях [162, 216] и др. Воспользуясь данными литературных источников [216], можно привести следующие свойства меди: молярную теплоемкость $C = 24,43$ Дж/(моль · К); $41,5 < G < 44$ ГПа; $110 < E < 130$ ГПа; $K = 151,03$ ГПа; коэффициент Пуассона $\alpha = 0,38$.

Что касается теплоемкости меди, то она была измерена многими исследователями при температуре $T < 298,15$ К. Критический обзор измеренных данных 40 работ, которые были проведены до 1968 года, был выполнен Фурукавым и др. [262]. Они рекомендовали следующие значения – $S^\circ(298,15 \text{ К}) = 33,15$ Дж/(К·моль) и $H^\circ(298,15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 5,004$ кДж/моль, которые за основу были приняты в базе данных КОДАТА-МСНС [259] как ключевые термодинамические величины с погрешностями соответственно равные 0,08 Дж/(К·моль) и 0,008 кДж/моль. Авторы справочника JANAF [255] ввели свои поправки в данные величин, которые были связаны с переходом к новой температурной шкале и процедурой уточнения атомного веса меди. Таким образом, они рекомендовали следующие значения: $S^\circ(298,15 \text{ К}) = 33,164 \pm 0,04$ Дж/(К моль) и $H^\circ(298,15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 5,007$ кДж/моль.

Измерения энтальпии, а также теплоемкости кристаллической меди при температуре $T > 298,15$ К отражены в более 30 работах. По результатам тщательного анализа данных, проведенных авторами справочников Р. Халтгрена [272] и JANAF [255], были рассчитаны и представлены таблицы термодинамических функций для меди, точность которых составила 0,3-0,5%. Используя табулированные в справочнике [255] величины термодинамических функций меди, выведено регрессионное уравнение для определения молярной теплоемкости меди в интервале температур 298,15 ÷ 1357,77 К:

$$C_p(T) = 22,287 + 12,923 \cdot 10^{-3} T - 0,587 \cdot 10^{-5} T^{-2} - \\ - 13,927 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,476 \cdot 10^{-9} T^3$$

Что касается энергии Гиббса, то для нее в интервале температур 298,15 ÷ 1358 К выведены следующие уравнения ($x = T \cdot 10^{-4}$):

$$G(T) = 85,5213160421 + 22,287 \ln x - 0,0002935 x^{-2} + \\ + 0,230386595397 x^{-1} + 64,615 x - 232,116666667 x^2 + 623 x^3.$$

Данных литературных источников касательно температурной зависимости теплоемкости легированных сплавов относительно мало [34, 36]. В работе [191] приведены результаты исследования по определению удельной теплоемкости сплава системы Al-Be-РЗМ в зависимости от величины концентрации его легирующего металла в определенном диапазоне температур - 148-673 К на известной установке ИТС_р-400, используя метод монотонного разогрева. При этом значение концентрации РЗМ составило от 10⁻⁴ до 10⁻³%. Используя результаты экспериментальных данных, авторы предлагали эмпирическое уравнение, определяющее зависимость удельной теплоемкости C_p от величины температуры:

$$C_p = \left\{ 3,18 + \frac{1,07T}{293} - 3,64 \left(\frac{T}{293} \right)^2 \right\} C_{1P},$$

Здесь C_{1P} - теплоемкость исследуемого сплава при температуре 293 К.

Для зависимости C_p от весовой доли (y), легирующего РЗМ в сплаве получено следующее выражение: $C_p = (1,00075 - 0,00075y)C_{p0}$.

Таким образом, установлена обратная пропорциональность между величиной концентрации легирующего составляющего РЗМ и его теплофизические свойства, т.е. с ростом величин концентрации легирующего РЗМ и температуры такие свойства сплава - удельная теплоемкость, теплопроводность и коэффициент линейного расширения уменьшаются.

В работе [178] приведены результаты проведенных исследований касательно влияния кремния на теплофизические свойства алюминиево-медно-сурьмяных сплавов в определенном интервале температур - 293,5÷673,8 К. Получено уравнение определения удельной теплоемкости сплавов исследуемой системы в зависимости от температуры и концентрации:

$$C_p = (848,1 - 7,22 n_{Si} + 0,309 n_{Si}^2) \{0,31(T/293) - 0,69\}.$$

Для алюминиевых сплавов в работе [41] приведено сопоставление экспериментальных значений теплоемкости с результатами аддитивного сложения теплоемкостей составляющих компонентов. Получены усредненные температурные зависимости удельной теплоемкости как для экспериментальных значений (C), так и для расчетных значений ($C_{расч.}$):

$$C = 22,7 - 0,37 \cdot 10^{-2}T + 0,21 \cdot 10^{-4}T^2;$$

$$C_{\text{расч}} = 18,84 + 2,04 \cdot 10^{-2}T - 0,11 \cdot 10^{-4}T^2.$$

Таким образом, наблюдается следующая закономерность: более крутая температурная зависимость экспериментальных значений по сравнению с зависимостью по правилу Неймана-Коппа.

1.5.2. Температурная зависимость термодинамических свойств скандия, иттрия, празеодима, неодима и европия (Sc, I, Pr, Nd и Ev)

Редкоземельные металлы (РЗМ), их сплавы и соединения с другими элементами благодаря многообразию структурных типов являются источником разработки новых материалов конструкционной принадлежности с широким спектром уникальных физико-химических характеристик [187, 205].

Результаты исследования теплоемкости РЗМ при температурах выше 273 К приведены в обзоре [181]. Все металлы исследовались в температурном интервале от 273К до температуры плавления. Согласно работе [181] для таких представителей РЗМ как празеодим, неодим, скандий, иттрий, европий и церий в области высокотемпературной объемно-центрированной модификации зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается следующим уравнением: $C_p = A + Bt + Ct^2$, кал/(моль⁰С), где температура в градусах Цельсия. В табл. 1.10 приведены значения А, В и С для празеодима, неодима, скандия, иттрия, европия и церия [181].

С помощью программы Sigma Plot, обрабатывая имеющиеся литературные экспериментальные данные по теплоемкости РЗМ [25, 72, 95, 103, 110, 118, 124, 125, 126, 129, 157, 159, 162, 181, 206], мы получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для скандия, иттрия, празеодима, церия, неодима, лантана и европия (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии),

Таблица 1.10

Температурная зависимость молярной теплоемкости для скандия, иттрия, церия, празеодима, неодима и европия [181]

Элемент	A, Дж/(моль·°C)	B, 10 ⁻³ Дж/(моль·°C ²)	C, 10 ⁻⁶ Дж/(моль·°C ³)	Температурный интервал, °C
Скандий	25,0800	4,5980	-	0-1575
Иттрий	25,6234	6,2700	-	0-1552
γ –Церий	26,6266	12,331	4,9742	0-730
α-Празеодим	26.6684	11,9548	9,1542	0-792
α-Неодим	27,2536	10,4082	13,6268	0-862
Европий	25,916	16,72	-	0 -826

$$C(T)_{Sc}=463.8333 + 0.3765 T - 0.0005 T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (R=0.9996);$$

$$C(T)_Y=281.6424 + 0.0384 T + 6.1905 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.7778 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=0.9999);$$

$$C(T)_{Pr}=118.1190 + 0.3021 T - 0,0003 T^2 + 1.9444 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (R=0.9990);$$

$$C(T)_{Ce}=113.4286 + 0.3276 T + 0.0003 T^2 + 1.6667 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (R=0,9965);$$

$$C(T)_{Nd}=165,2167 + 0.0790T - 2.0238 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.0000 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=0,9999);$$

$$C(T)_{La}=180.3643 + 0.1043T - 0.0002 T^2 + 2.1944 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (R=0,9962);$$

$$C(T)_{Eu}=158.4288 + 0.0731T - 3.432 \cdot 10^{-5} T^2 + 4.58 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=0,9997).$$

На рис.1.14-1.15 приведен график взаимосвязи удельной и молярной теплоемкости таких РЗМ, как скандий, иттрий, празеодим, церий, неодим, лантан и европий, от температуры.

Экспериментальные результаты по теплоемкости веществ в достаточно широком и приемлемом для практики интервале температуры являются основой для вычисления термодинамических функций. Для вычисления температурной зависимости термодинамических характеристик - энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (в интервалах от 0 до T) было использовано интегрирование от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - T S(T). \quad (1.1)$$

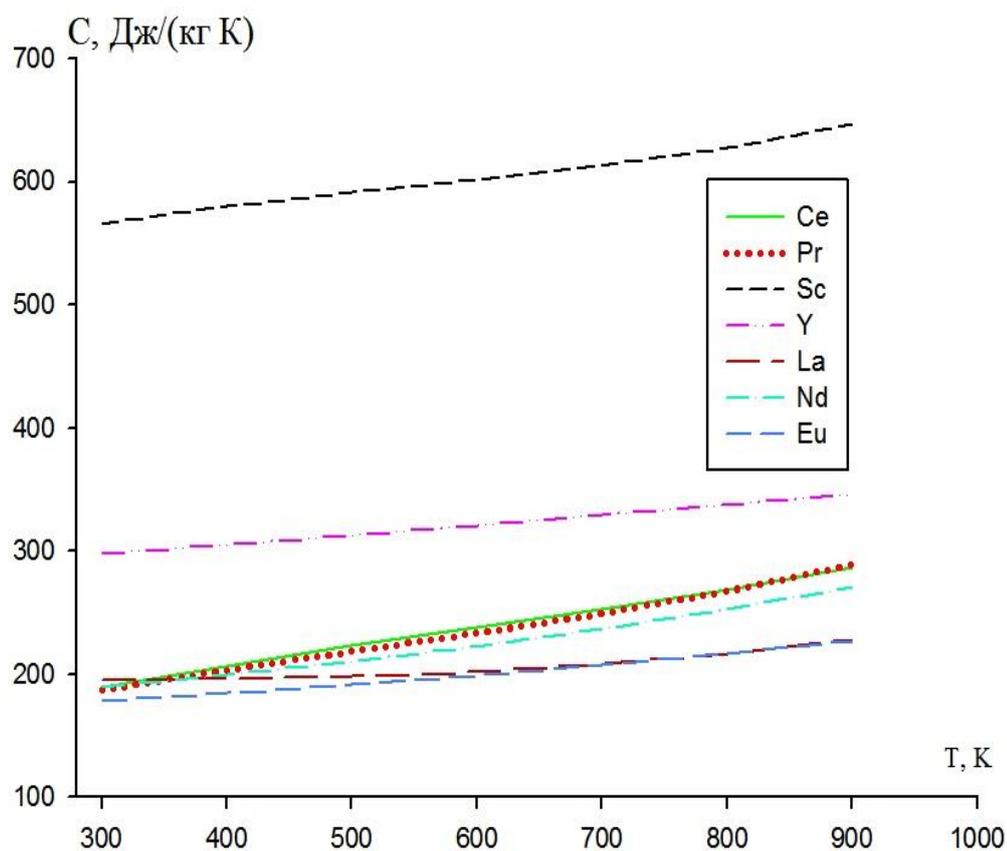


Рисунок 1.14. Температурная зависимость удельной теплоемкости для скандия, иттрия, празеодима, церия, неодима, лантана и европия [181].

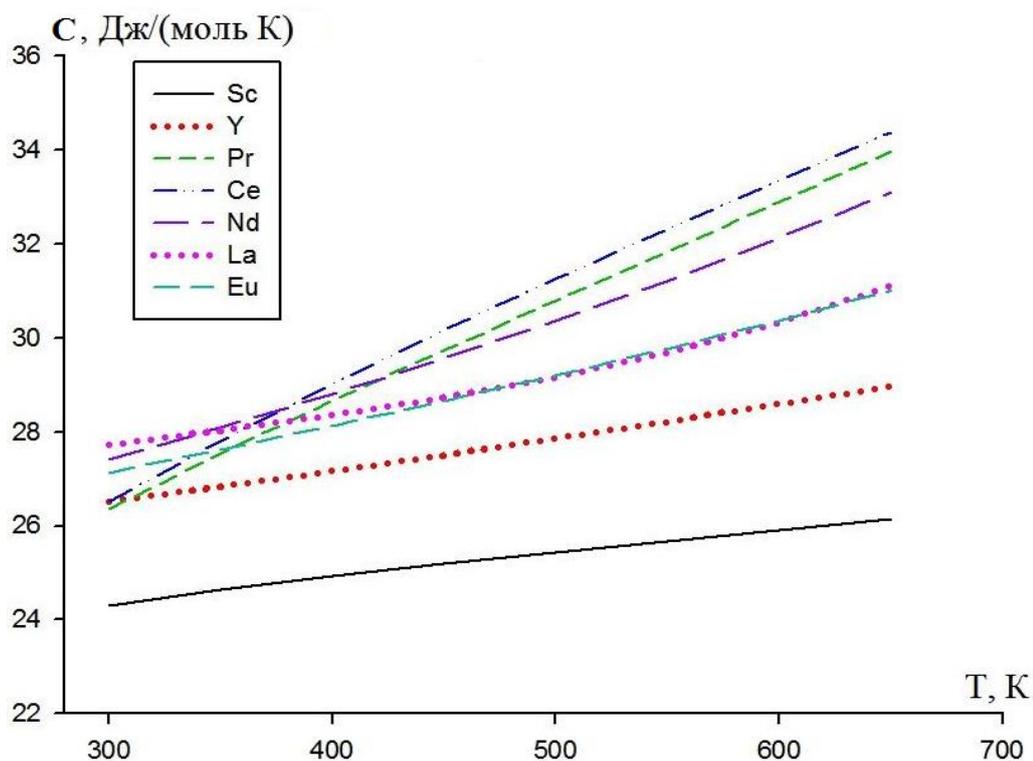


Рисунок 1.15. Температурная зависимость молярной теплоемкости для скандия, иттрия, празеодима, церия, неодима, лантана и европия [181].

Значение $H(T)$ имеет возможность определяться с достаточно высокой точностью до определенного значения при температурах 0 К $H(0)$, т.е. разность энтальпий вещества в данном состоянии может быть определена и при 0 К . В принципе, значение $H(0)$ не может быть определено, вследствие чего определение абсолютного значения энтальпии не имеет смысла. Поэтому мы приняли $H(0)=0$, вследствие чего были получены нижеследующие уравнения для определения температурной зависимости энтальпии:

$$H(T)_{\text{Sc}} = 20.88725 T + 8.471 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.5 \cdot 10^{-6} T^3 + 3.4375 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$H(T)_{\text{Y}} = 25.038 T + 1.7515 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.8343 \cdot 10^{-6} T^3 - 6.1737 \cdot 10^{-10} T^4;$$

$$H(T)_{\text{Pr}} = 16.643 T + 2.1282 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.409 \cdot 10^{-5} T^3 + 6.849 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$H(T)_{\text{Ce}} = 15.8913 T + 2.2948 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.406 \cdot 10^{-5} T^3 + 5.8375 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$H(T)_{\text{Nd}} = 23.8308 T + 5.6975 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.7303 \cdot 10^{-8} T^3 + 1.8155 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$H(T)_{\text{La}} = 25.0526 T + 7.2435 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.26 \cdot 10^{-6} T^3 + 7.6210 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$H(T)_{\text{Eu}} = 24.0812 T + 5.55 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.7389 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.7404 \cdot 10^{-9} T^4.$$

для энтропии:

$$S(T)_{\text{Sc}} = 20.8725 \ln T + 1.6942 \cdot 10^{-2} T - 1.125 \cdot 10^{-5} T^2 + 4.583 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$S(T)_{\text{Y}} = 25.038 \ln T + 3.5031 \cdot 10^{-3} T + 2.751 \cdot 10^{-6} T^2 - 8.2311 \cdot 10^{-10} T^3;$$

$$S(T)_{\text{Pr}} = 16.643 \ln T + 4.2565 \cdot 10^{-2} T - 2.1135 \cdot 10^{-5} T^2 + 9.132 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$S(T)_{\text{Ce}} = 15.8913 \ln T + 4.5897 \cdot 10^{-2} T - 2.1015 \cdot 10^{-5} T^2 + 7.7831 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$S(T)_{\text{Nd}} = 23.8308 \ln T + 1.1395 \cdot 10^{-2} T - 1.4595 \cdot 10^{-7} T^2 + 2.4211 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$S(T)_{\text{La}} = 25.0526 \ln T + 1.4487 \cdot 10^{-2} T - 1.369 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.0161 \cdot 10^{-8} T^3;$$

$$S(T)_{\text{Eu}} = 24.0812 \ln T + 0.0111 T - 2.6083 \cdot 10^{-6} T^2 + 2.3205 \cdot 10^{-9} T^3.$$

а также для энергии Гиббса:

$$G(T)_{\text{Sc}} = -20.8725 T (\ln T - 1) - 8.471 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.75 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.1458 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$G(T)_{\text{Y}} = -25.038 T (\ln T - 1) - 1.7515 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.1716 \cdot 10^{-7} T^3 + 2.0579 \cdot 10^{-10} T^4;$$

$$G(T)_{\text{Pr}} = -16.643 T (\ln T - 1) - 2.1282 \cdot 10^{-2} T^2 - 7.045 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.2831 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$G(T)_{\text{Ce}} = -15.8913 T (\ln T - 1) - 2.2948 \cdot 10^{-2} T^2 + 7.005 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.9458 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$G(T)_{\text{Nd}} = -23.8308 T (\ln T - 1) - 5.6975 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.8651 \cdot 10^{-8} T^3 - 6.01 \cdot 10^{-10} T^4;$$

$$G(T)_{\text{La}} = -25.0526 T (\ln T - 1) - 7.2435 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.63 \cdot 10^{-6} T^3 - 2.54 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$G(T)_{\text{Eu}} = -24.0812 T (\ln T - 1) - 5.55 \cdot 10^{-3} T^2 + 8.694 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.801 \cdot 10^{-9} T^4.$$

На рисунках 1.16-1.18 приведены температурные зависимости термодинамических характеристик - энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для таких РЗМ, как скандий, иттрий, празеодим, неодим, церий, лантан и европий.

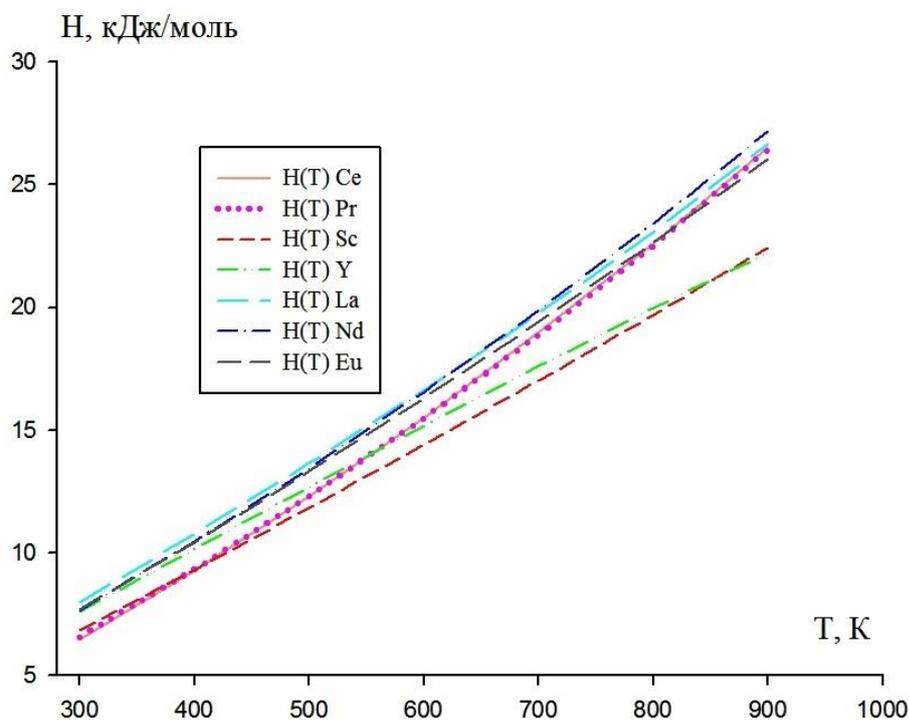


Рисунок 1.16. Температурная зависимость энтальпии для скандия, иттрия, празеодима, неодима, церия, лантана и европия [103].

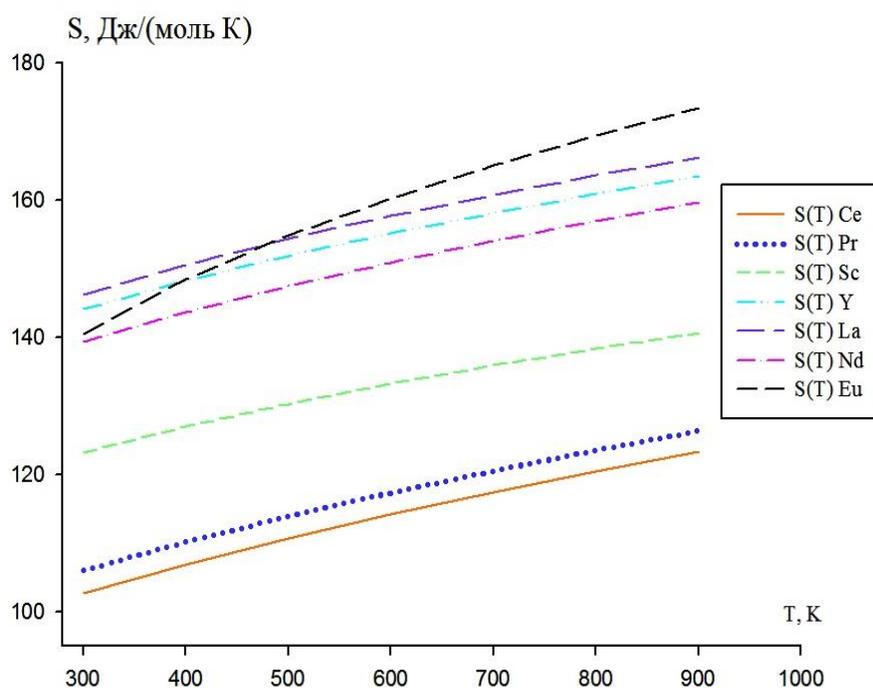


Рисунок 1.17. Температурная зависимость энтропии для скандия, иттрия, празеодима, неодима, церия, лантана и европия [103].

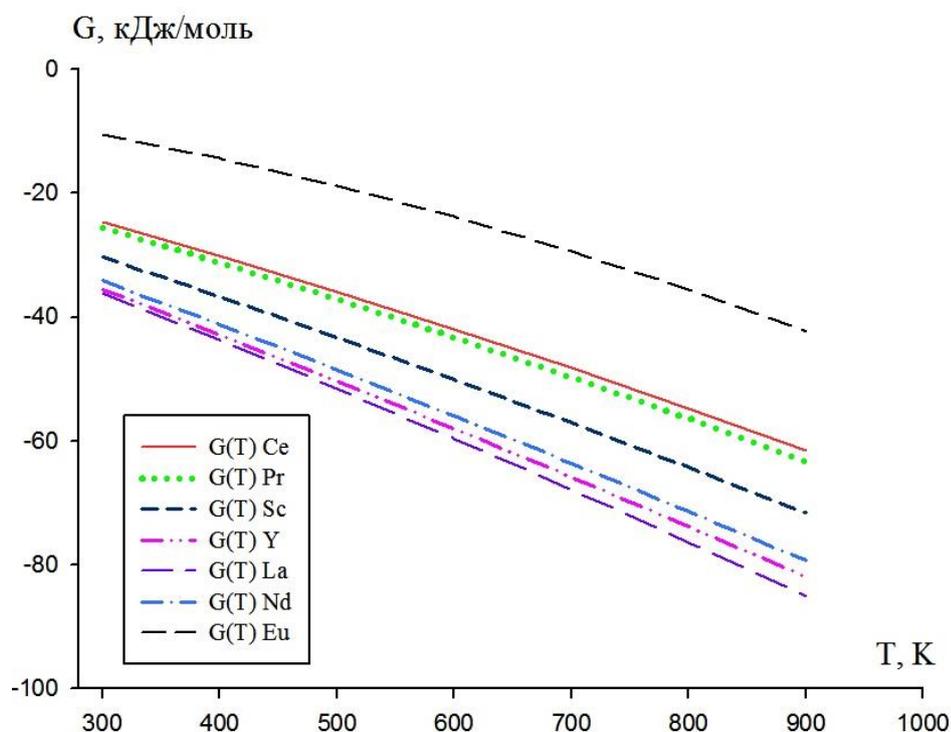


Рисунок 1.18. Температурная зависимость энергии Гиббса для скандия, иттрия, празеодима, неодима, церия, лантана и европия [124].

Для объяснения экспериментальных результатов по теплофизическим свойствам легированных сплавов эти графики и полученные уравнения будут использованы для сравнения.

1.5.3. Теоретические особенности определения теплоемкости

металлов и сплавов

К числу важных теплофизических параметров систем, в том числе для конденсированного состояния, относится теплоемкость. Теплоемкость системы тесно связана с передачей энергии между частицами системы и лучше других параметров отражает характер теплового движения и взаимодействия молекул.

Исследование теплоемкости не только позволяет определить макроскопическое поведение системы, пополнить банк данных о теплофизических характеристиках, но и дает возможность судить о структуре твердого тела и ха-

рактуре теплового движения молекул в ней, что относится к одной из важных проблем современной физхимии веществ, а также физики конденсированного состояния.

В твердых телах, в основном, величина теплоемкости экспериментально определяется при постоянном давлении (C_p). Разность при постоянном давлении (C_p) и теплоемкостью при постоянном объеме (C_v) обуславливается как сжимаемость и термическое расширение [24, 40, 69, 114, 117, 221]:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.2)$$

и связь между ними и другими термодинамическими характеристиками представляется следующим выражением:

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2}{\chi_{из}} VT \quad (1.3)$$

где $\beta=3\alpha$ - коэффициент объемного расширения; $\chi_{из}$ - изотермическая сжимаемость, V - молярный объем. Уравнение (1.2) приближенно может быть записано в виде соотношения Нернста-Линдемана

$$\Delta C = C_p - C_v = 0,0214 C_p \frac{T}{T_n} \quad (1.4)$$

где T_n - температура плавления исследуемых веществ, в К.

Величина теплоемкости кристаллического вещества, в общем случае, определяется следующим образом:

$$C = C_{vg} + \Delta C + C_э + C_m + C_t + C_{vac} + C_f + C_n, \quad (1.5)$$

где C_{vg} - решетчатая составляющая; ΔC - составляющая теплоемкости, обуславливающая термическим расширением; $C_э$ - «электронный» вклад; C_m - «магнитный» вклад; C_t - составляющая теплоемкости, отвечающая за процесс упорядочения; C_{vac} - вклад равновесных вакансий; C_f - составляющая теплоемкости от эффекта расщепления кристаллического поля; C_n - «ядерная» составляющая.

«Электронный вклад» теплоемкости определяется следующим выражением

$$C_э = \gamma_e T, \quad (1.6)$$

где $\gamma_e = \frac{\pi^2}{3} N(\varepsilon_F)$ - коэффициент электронной теплоемкости, $N(\varepsilon_F)$ - значение плотности «электронных состояний» вблизи энергии Ферми. Для наших объектов магнитный вклад теплоемкости не учитывается, $C_m = 0$. По мере приближения к точке плавления возможно проявление экспоненциальных вкладов в температурной зависимости теплоемкости, вследствие влияния равновесных термических вакансий

$$C_{\text{вак}} = \frac{A}{k_B T^2} \exp(-E/k_B T), \quad (1.7)$$

где E - энергия образования вакансий; A - константа, k_B - постоянная Больцмана.

Квантовая теория теплоемкости была создана Эйнштейном для объяснения закономерности, связанной с зависимостью теплоемкости от величины температуры. Атомы, находясь в кристаллической решетке, согласно Эйнштейну, ведут себя в роли гармонических осцилляторов без взаимодействия друг с другом, частота колебаний которых равна, и число осцилляторов в 1-ом моле вещества при этом равняется $3N_A$, где N_A - число Авогадро, энергия их квантована: $\varepsilon = nh\nu$. Число осцилляторов с различной энергией определяется распределением Больцмана. Для теплоемкости при постоянном объеме Эйнштейн получил формулу:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2}$$

Согласно этой модели при абсолютном нуле значения температуры, величина теплоемкости стремится к нулю, а при высоких температурах теплоемкость подчиняется закону Дюлонга-Пти. Но следует отметить тот факт, что данная теория при низких температурах недостаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Более точная теория теплоемкости была создана Дебаем. Модель Дебая рассматривает колебания кристалличе-

ской решётки как газ квазичастиц - фононов. Эта модель правильно предсказывает температурную зависимость теплоёмкости при постоянном объеме в области низких температур. Согласно теории Дебая при низких температурах C_V уменьшается, пропорциональна T^3 . В пределе высоких температур теплоёмкость стремится к $3R$. Дебай для определения теплоемкости твердых тел получил следующую формулу:

$$C_V = 9N_A k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

где $x = \hbar \nu_{\max} / k_B T = \theta_D / T$, θ_D - температура Дебая - температура, при которой в исследуемом твердом теле возбуждаются все моды колебательного процесса, а N – это число атомов в твёрдом теле. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении значения температуры появление новых мод колебаний не проявляется, а лишь наблюдается увеличение амплитуд уже существующих колебаний, т.е. с ростом температуры повышается среднее значение энергии колебаний.

Сравнение значения теплоемкости твердых тел в зависимости от температурного воздействия по теории Дебая и Эйнштейна приводится на рис. 1.19.

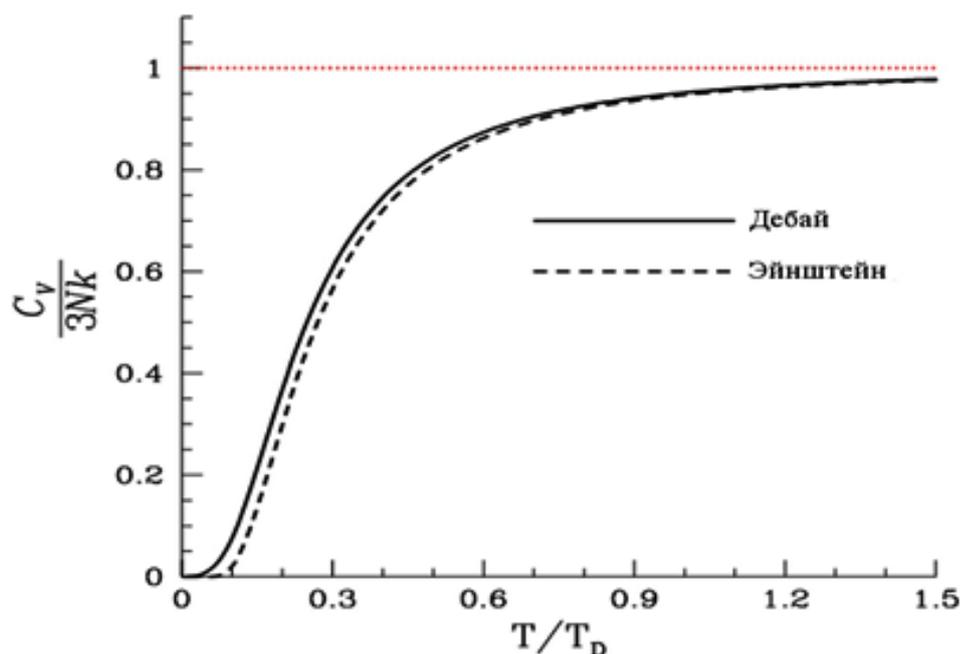


Рисунок 1.19. Сравнение температурной зависимости теплоемкости твердых тел по теории Дебая и Эйнштейна.

По теории Дебая теплоемкость $C_V(T)$ моля вещества как функция температуры T вычисляется как интеграл.

В табл. 1.11-1.12 приведены характеристика сплавов систем Al-Cu-РЗМ и табулированные значения функции Дебая и значение теплоемкости твердого тела по Дебаю [116]:

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

$$C_V/3R = 4D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) - \frac{3\frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1}$$

Уравнение Дебая применимо лишь для твердых тел со сравнительно простой кристаллической структурой. К телам с более сложной структурой формула Дебая не применима. Это связано с тем, что у таких тел спектр колебаний оказывается очень сложным.

В вышеприведенной теории определения теплоемкости принято такое суждение, что C_V определяется гармоническими колебаниями решетки. В металлах атомы совершают негармонические колебания. Этот негармонизм колебаний приводит к увеличению теплоемкости по сравнению с C_V в теории Дебая.

Что касается дополнительного вклада в теплоемкость $C_{\text{анг}}$, то он замечен лишь при высоких значениях температуры. В связи с трудностями измерения теплоемкости и процесса определения различных составляющих вкладов теплоемкости, количественные оценки его составляющих в настоящее время еще преждевременны.

Что касается теплоемкости твердых химических соединений, то для ее оценки может быть использовано правило Коппа-Неймана, согласно которому молярная теплоемкость соединения равна сумме теплоемкостей компонентов: $C = x_1 C_1 + x_2 C_2$, где x_1 и x_2 означают массовые доли составляющих компонентов.

Таблица 1.11

Характеристика сплавов систем Al-Cu-PЗМ [88, 91]

Свойства	PЗМ					
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd
Число тройных соединений (данные Заречнюка О.С.) [88, 91]	9	3	3	3	6	6
Периоды решеток ближайших к алюминию соединений, нм: W ac D ac	0,863...0,866 0,510...0,443 0,504 0,824	0,872 0,516 0,422...0,425 0,983...0,989	0,887 0,517 0,429... 0,423 1,053...1,088	0,884 0,517 0,425 1,065	0,883...0,887 0,517...0,516 0,419...0,415 1,109...1,095	0,884 0,519 0,422 1,070
Температура плавления тройных соединений, КDW	1203 1323	1253 1323	1273 1513	1198 1503	1183 1533	1303 1513
Состав (второй компонент, мол.%) и температура (К) эвтек- тического превращения (знаме- натель) по разрезам: Al-W Al-D W-D	 30/833 25/1193	20/888 15/888 20/1183	22/853 20/883 8/943	40/858 20/8681 0/1123	25/888 15/893 10/1123	20/893 10/888 30/1158

Таблица 1.12

Функция Дебая и значение теплоемкости твердого тела по Дебаю [115]

T/θ_D	$D(T/\theta_D)$	$C_v/3R$	T/θ_D	$D(T/\theta_D)$	$C_v/3R$
0,001	$1,94818182 \cdot 10^{-8}$	0	0,56	0,48407895	0,85708184
0,01	$1,94818182 \cdot 10^{-5}$	$7,79272728 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,50951959	0,87379577
0,02	$1,5585455 \cdot 10^{-4}$	$6,2341818 \cdot 10^{-4}$	0,64	0,53273771	0,88782389
0,04	$1,2468363 \cdot 10^{-3}$	$4,9873442 \cdot 10^{-3}$	0,68	0,55398377	0,89969536
0,06	$4,2078642 \cdot 10^{-3}$	$1,6828568 \cdot 10^{-2}$	0,72	0,57347847	0,90981932
0,08	$9,9603641 \cdot 10^{-3}$	$3,9701706 \cdot 10^{-2}$	0,76	0,59141512	0,91851494
0,1	$1,9295766 \cdot 10^{-2}$	$7,5821003 \cdot 10^{-2}$	0,8	0,60796253	0,92603343
0,12	$3,2613990 \cdot 10^{-2}$	0,12444528	0,84	0,62326804	0,93257426
0,14	$4,9771527 \cdot 10^{-2}$	0,18213363	0,88	0,63746031	0,93829715
0,16	$7,0187257 \cdot 10^{-2}$	0,24448300	0,92	0,65065190	0,94333100
0,18	$9,3067251 \cdot 10^{-2}$	0,30758695	0,96	0,66294143	0,94778070
0,2	0,11759741	0,36863482	1	0,67441556	0,95173214
0,22	0,14305536	0,42591362	1,1	0,70001279	0,95986696
0,24	0,16885445	0,47856769	1,2	0,72193881	0,96612085
0,26	0,19454680	0,52632537	1,4	0,75749956	0,97494742
0,28	0,21980708	0,56927456	1,6	0,78506608	0,98073798
0,3	0,24440997	0,60770279	1,8	0,80704239	0,98473640
0,32	0,26820781	0,64199278	2	0,82496297	0,98761075
0,34	0,29111139	0,67255830	2,5	0,85798481	0,99204549
0,36	0,31307425	0,69980740	3	0,88054822	0,99446641
0,38	0,33408057	0,72412280	4	0,90937268	0,99688196
0,4	0,35413604	0,74585297	5	0,92699905	0,99800285
0,42	0,37326092	0,76530930	6	0,93888843	0,99861249
0,44	0,39148515	0,78276685	7	0,94744873	0,99898033
0,46	0,40884467	0,79846673	8	0,95390610	0,99921919
0,48	0,42537881	0,81261940	9	0,95895053	0,99938299
0,5	0,44112847	0,82540804	10	0,96299994	0,99950018
0,52	0,45613485	0,83699197	50	0,99252000	0,99998000

С повышением температуры установлено, что ангармонический характер колебаний занимает доминирующую позицию, все ярче обуславливается асимметрия кривой зависимости между энергией взаимодействия частиц и расстояния между ними, При этом следует учесть поправки к теплоемкости

при высоких температурах от негармонизма колебаний атомов, характер которого определяется наличием теплового расширения у твердых тел, описываемый сохранением членов третьего и более высоких порядков в процессе разложения потенциальной энергии решетки $U(x)$ по отношению к относительному смещению атомов x по формуле $U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4$, где a , b и c являются положительными константами. Член (коэффициент) при x^3 описывает асимметрию процесса взаимного отталкивания атомов, а что касается члена при x^4 , то он показывает сглаживания колебаний при сравнительно больших амплитудах.

Таким образом, для определения теплоемкости с учетом ангармонизма колебаний атомов в структурообразующих узлах кристаллической решетки приводится следующее выражение:

$$C_V = 3R \left[1 + kT \left(\frac{3c}{2a^2} + \frac{15b^2}{8a^3} \right) \right] \quad (1.8)$$

Из формулы (1.8) видно, что ангармонические члены приводят к появлению «добавочного члена» в известной формуле Дюлонга и Пти, линейно зависящего от температуры T .

На основании общепринятой классификации фазовых превращений, можно заключить, что к фазовым превращениям первого рода можно отнести переходы, при которых наблюдается скачкообразное изменение первых производных свободной энергии как по температуре, так и по давлению, т.е. энтропия S и объем V :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T .$$

Со скачком энтропии $\Delta S_{\text{пр}}$ можно связать теплоту фазового перехода $\Delta H_{\text{пр}} = T_{\text{пр}} \Delta S_{\text{пр}}$, выделяющегося или поглощающегося при переходе «первого рода». Такие превращения обычно протекают при постоянном значении температуры и к их характерным чертам можно отнести и наличие границ раздела фаз. К таким типам фазовых превращений можно отнести плавление и полиморфные превращения в веществах кристаллической структуры. К фазовым превращениям второго рода можно отнести переходы, при которых соблюдается следующее условие: непрерывными остаются первые производ-

ные G по T и p , а вторые производные по этим переменным скачкообразно изменяются. Таким образом, некоторые переходы типа «порядок - беспорядок» в сплавах можно отнести к фазовым превращениям второго рода, которые испытывают скачок теплоемкости.

Результаты экспериментальных исследований касательно температурной зависимости теплоемкости металлов и сплавов служат основной базой к методу вычисления термодинамических характеристик веществ. Для расчета таких термодинамических свойств, как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса (в интервалах от 0 до T) воспользуются интегралами от молярной теплоемкости:

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C(T) dT,$$

$$S(T) = \int_0^T C(T) d \ln T,$$

$$G(T) = H(T) - T S(T).$$

Особо следует подчеркнуть роль теплоемкости в структурных исследованиях индивидуальных веществ в конденсированном состоянии. Величины, являющиеся второй производной потенциалов Гиббса или Гельмгольца по параметрам состояния (а теплоемкость относится к таковым), весьма чувствительны к структурным изменениям системы. В твердых телах и сплавах при фазовых переходах типа порядок - беспорядок наблюдаются S-образные скачки теплоемкости.

1.5.4. Температурная зависимость теплоемкости алюминия, меди, кремния и цинка; сравнение с теорией Дебая

Теплоемкость чистых металлов измерена многими авторами и их данные между собой хорошо согласуются [72, 95, 118, 129, 162]. В результате обработки литературных данных нами получены следующие уравнения для температурной зависимости удельной теплоемкости меди, особочистого

алюминия (99,995%) и кремния в интервале температур 293÷873 К и цинка в интервале температур 293÷693 К [66, 68, 142, 186]:

$$C(T)_{Cu} = 310,53 + 36,0 \cdot 10^{-2}T - 4 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,2 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (1.9)$$

$$C(T)_{A5N} = 730,23 + 0,7571 T - 8 \cdot 10^{-4} T^2 + 5,97 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (1.10)$$

$$C(T)_{Si} = 390,18 + 1,60 T - 18 \cdot 10^{-4}T^2 + 7,24 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (1.11)$$

$$C(T)_{Zn} = 325,44 + 36,9 \cdot 10^{-2}T - 7 \cdot 10^{-4}T^2 + 7,6 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (1.12)$$

Исходя из того, что в литературных источниках практически отсутствуют данные касательно теплоемкости алюминия марки А5N, то нами за его теплоемкость принята теплоемкость особочистого алюминия (99,995%).

На рис. 1.20-1.22 для алюминия, цинка и кремния приведены графики зависимости теплоемкости C от температуры.

На основании формулы (1.2) возможна оценка разности молярных теплоемкостей, при известных величинах плотности ρ , α и χ . Нами также заимствованы значения плотности ρ , α и χ из литературных источников [33, 143, 161, 216] для расчета по формуле (1.2).

Результатами вычисления установлено, что разница $(C_p - C_v)/C_p$, для меди, при температурах 298,15 К и 600 К, соответственно равна 3,3% и 3,1%. Зависимость характеристик α , χ , ρ от температуры при расчетах ΔC не учитывалась.

В табл. 1.13-1.16 приведена удельная теплоемкость меди ($\theta_D = 318$ К, $\gamma_e = 7,31 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль К²), ($\alpha = 1,7 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹), алюминия ($\theta_D = 386$ К, $\gamma_e = 14,19 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль К²); ($\alpha = 2,6 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹), кремния ($\theta_D = 635$ К, $\gamma = 0$, $\alpha = 7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $\chi = 6 \cdot 10^{-12}$ Па⁻¹; $\rho = 2328$ кг/м³) и цинка ($\theta_D = 213$ К) в зависимости от температуры, вычисленные согласно теории Дебая значения C_v , C_e , ΔC и экспериментальные значения (C).

Таким образом: $C = C_v + C_e + \Delta C$. Сравнение показывает, что с увеличением температуры отклонение от теоретических значений увеличивается.

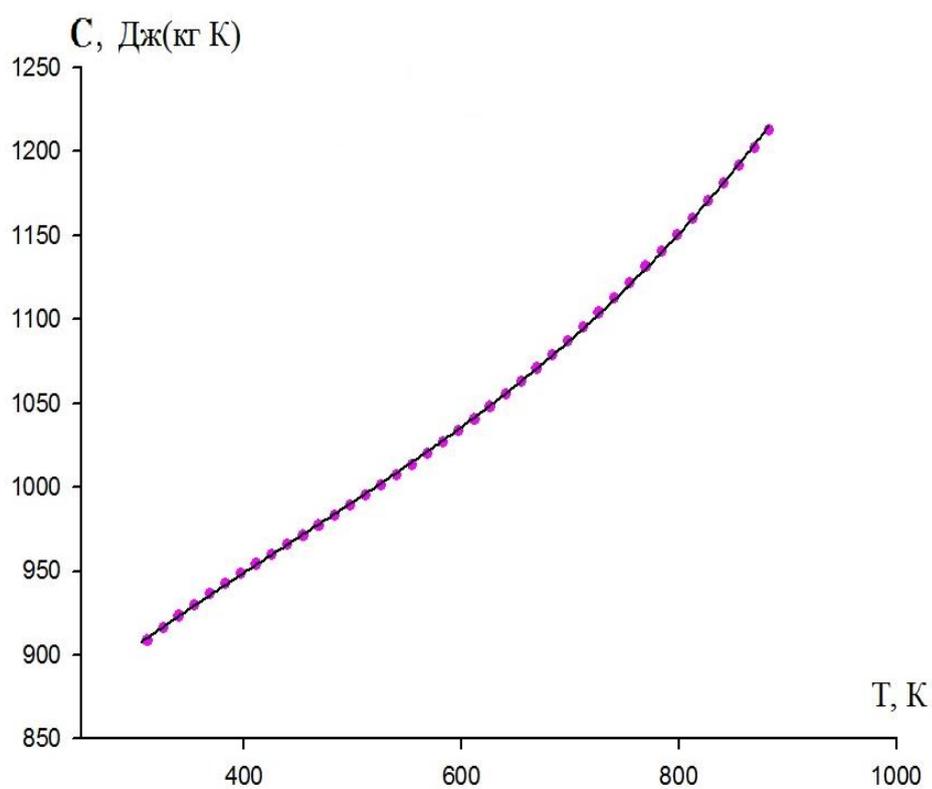


Рисунок 1.20. Зависимость $C(T)$ алюминия от температуры (T) [216].

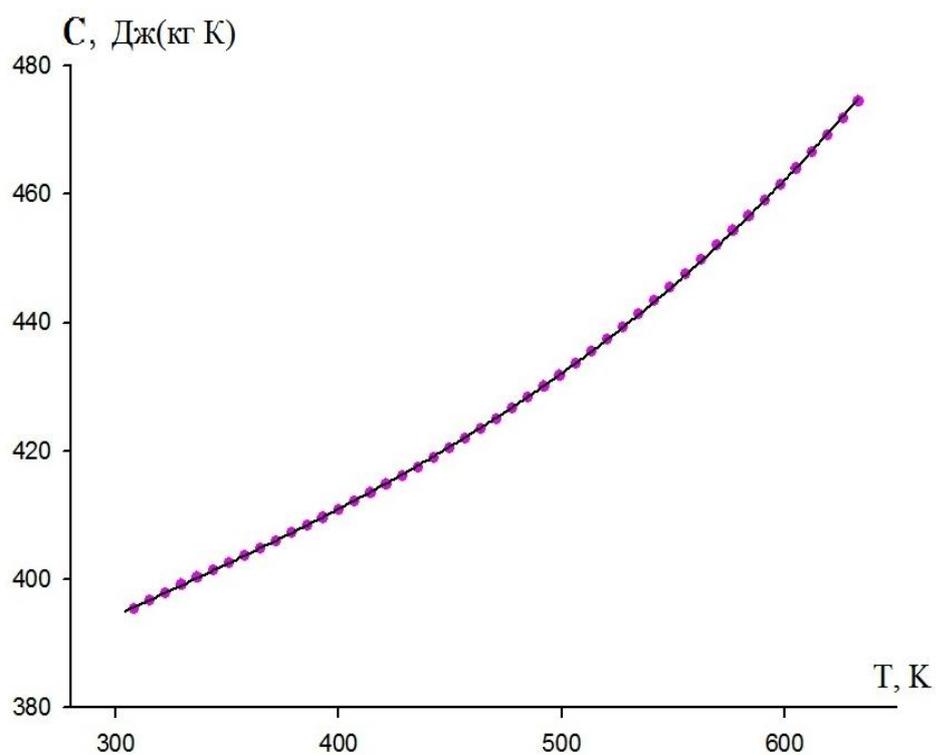


Рисунок 1.21. Зависимость $C(T)$ цинка от температуры (T).

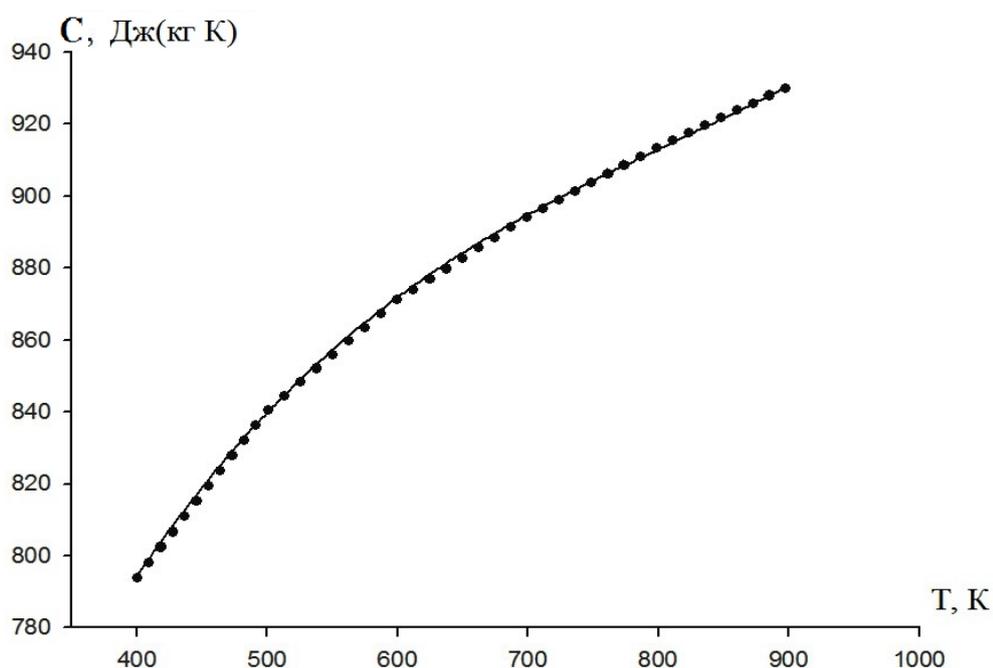


Рисунок 1.22. Зависимость $C(T)$ кремния от температуры (T).

Таблица 1.13

Сравнение экспериментальных значений теплоемкости меди с теорией [143]

$T, \text{К}$	$C_V,$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$	$C_e,$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$	$\Delta C = C_p - C_V$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$	$C_V + C_e + \Delta C,$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$	$C_{\text{экс.}},$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$	$C_{\text{экс.}} - C,$ $\text{Дж}/(\text{кг К})$
795	389,18	9,14	37,92	436,24	431	-5,24
707	388,36	8,13	33,20	429,69	424	-5,69
636	387,44	7,31	29,50	424,25	419	-5,25
578,2	386,43	6,65	26,49	419,57	414	-5,57
530	385,33	6,09	24,10	415,52	411	-4,52
489,2	384,14	5,63	22,03	411,8	407	-4,8
454,3	382,85	5,22	20,31	408,38	404	-4,38
424	381,48	4,88	18,81	405,17	401	-4,17
397,5	380,03	4,57	17,05	401,65	398	-3,65
374,1	378,48	4,30	16,34	399,12	395	-4,12
353,3	376,86	4,06	15,37	396,29	393	-3,29
334,7	375,15	3,85	14,45	393,45	390	-3,45
318	373,36	3,66	13,65	390,67	388	-1,33
302,9	371,50	3,48	12,87	387,85	384	-3,85

Таблица 1.14

Сравнение экспериментальных значений теплоемкости
алюминия с теорией [142]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_e,$ Дж/ (кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_e + \Delta C$ Дж/(кг·К)	$C_{\text{экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{\text{экс.}} - C,$ Дж/(кг·К)
857,78	914,71	45,03	157,31	1117,05	1186	68,95
772,00	912,55	40,53	134,04	1087,12	1124	36,88
701,82	910,17	36,84	117,29	1064,30	1081	16,70
643,33	907,58	33,77	104,54	1045,89	1051	5,11
593,85	904,77	31,18	94,39	1030,34	1028	-2,34
551,42	901,75	28,95	86,01	1016,71	1009	-7,71
514,67	898,52	27,02	79,09	1004,63	994	-10,63
482,50	895,09	25,33	73,18	993,60	981	-12,60
454,12	891,46	23,84	68,03	983,33	969	-14,33
428,89	887,63	22,52	63,60	973,75	959	-14,75
406,32	883,61	21,33	59,68	964,62	950	-14,62
386,00	879,40	20,26	56,16	955,82	941	-14,82
367,62	875,00	19,30	53,03	947,33	933	-14,33
350,91	870,43	18,42	50,24	939,09	926	-13,09
335,65	865,67	17,62	47,74	931,03	920	-11,03
321,67	860,75	16,89	45,41	919,73	913	-6,73
308,80	856,65	16,21	43,30	916,16	907	-9,16
293,93	850,40	15,43	40,90	906,73	900	-6,73

Таблица 1.15

Сравнение экспериментальных значений теплоемкости
кремния с теорией [151]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P - C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{\text{экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{\text{экс.}} - C,$ Дж/(кг·К)
406,4	790,29	3,62	793,91	791,05	-2,86
431,8	800,85	3,85	804,70	803,04	-1,66
457,2	809,87	4,08	813,95	813,91	-0,04
482,6	817,61	4,30	821,91	823,75	1,84
508,0	824,30	4,53	828,83	832,60	3,77
533,4	830,12	4,76	834,88	840,68	5,80
558,8	835,21	4,98	840,19	847,71	7,52
609,6	843,66	5,44	849,10	859,79	10,69
635,0	847,17	5,66	852,83	864,89	12,06
698,5	854,41	6,23	860,64	875,39	14,75
762,0	860,00	6,80	866,80	883,62	16,82
889,0	867,84	7,93	875,77	897,73	21,96

Сравнение экспериментальных значений теплоемкости
цинка ($\theta_D = 213 \text{ K}$) с теорией [186]

T, K	C_V , Дж/ (кг·K)	C_e , Дж/ (кг·K)	$\Delta C = C_P - C_V$, Дж/(кг·K)	$C_V + C_e + \Delta C$ Дж/(кг·K)	$C_{\text{эксп.}}$, Дж/(кг·K)	$C_{\text{эксп.}} - C$, Дж/(кг·K)
608,57	379,04	6,27	25,156	410,47	442	31,53
532,50	378,34	5,48	18,190	401,92	424	22,08
473,33	377,54	4,87	15,633	398,04	412	13,96
426,00	376,64	4,39	13,829	394,86	405	10,14
387,27	375,66	4,00	12,386	392,05	399	6,95
355,00	374,59	3,35	11,268	389,51	396	6,49
327,69	373,43	3,37	10,297	387,1	392	4,9
304,28	372,19	3,13	9,488	384,81	389	4,19
284,00	370,85	2,92	8,768	382,54	385	2,46

Теория предсказывает линейную зависимость теплоемкости от температуры. Однако экспериментальные результаты показывают, что зависимость теплоемкости от температуры описывается кубическим уравнением. Поэтому при построении теории касательно теплоемкости твердых тел необходимо учитывать ангармоничность колебаний и температурную зависимость температуры Дебая.

Как видно из табл. 1.13-1.16 определяемая из эксперимента величина C включает в себя не только энергию колебаний решетки C_V (по Дебаю), но также энергию термического возбуждения коллективизированных электронов C_e , энергию термического расширения ΔC . Кроме этих энергий нужно учитывать энергию образования вакансий C_B при высокой температуре и дополнительную энергию, обусловленную ангармоничностью колебаний решетки $C_{\text{анг.}}$: $C = C_V + C_e + C_B + C_{\text{анг.}}$.

Результаты экспериментального исследования показывают, что зависимость теплоемкости от температуры описывается многочленом $C = a + bT + cT^2 + dT^3$.

В результате для кремния получили нижеследующие уравнения термодинамических функции в зависимости от температуры:

$$H(T) = H(0) + 10,95T + 2,25 \cdot 10^{-2}T^2 - 1,685 \cdot 10^{-5}T^3 + 5,08 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$S(T) = 10,95 \ln T + 4,5 \cdot 10^{-2}T - 2,528 \cdot 10^{-5}T^2 + 6,78 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$G(T) = -10,95 T(\ln T - 1) - 2,25 \cdot 10^{-2}T^2 + 8 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,7 \cdot 10^{-9}T^4.$$

На рис. 1.23-1.25 приведены зависимости таких термодинамических характеристик, как энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для кремния от температуры.

Нами получены следующие значения для изменения энтальпии и энтропии алюминия в интервале температур 293÷873 К:

$$\Delta H = 16,156 \text{ кДж/моль и } \Delta S = 29,7 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Для цинка в интервале температур 293÷693 К:

$$\Delta H = 11,348 \text{ кДж/моль и } \Delta S = 24,12 \text{ Дж/(моль К)}.$$

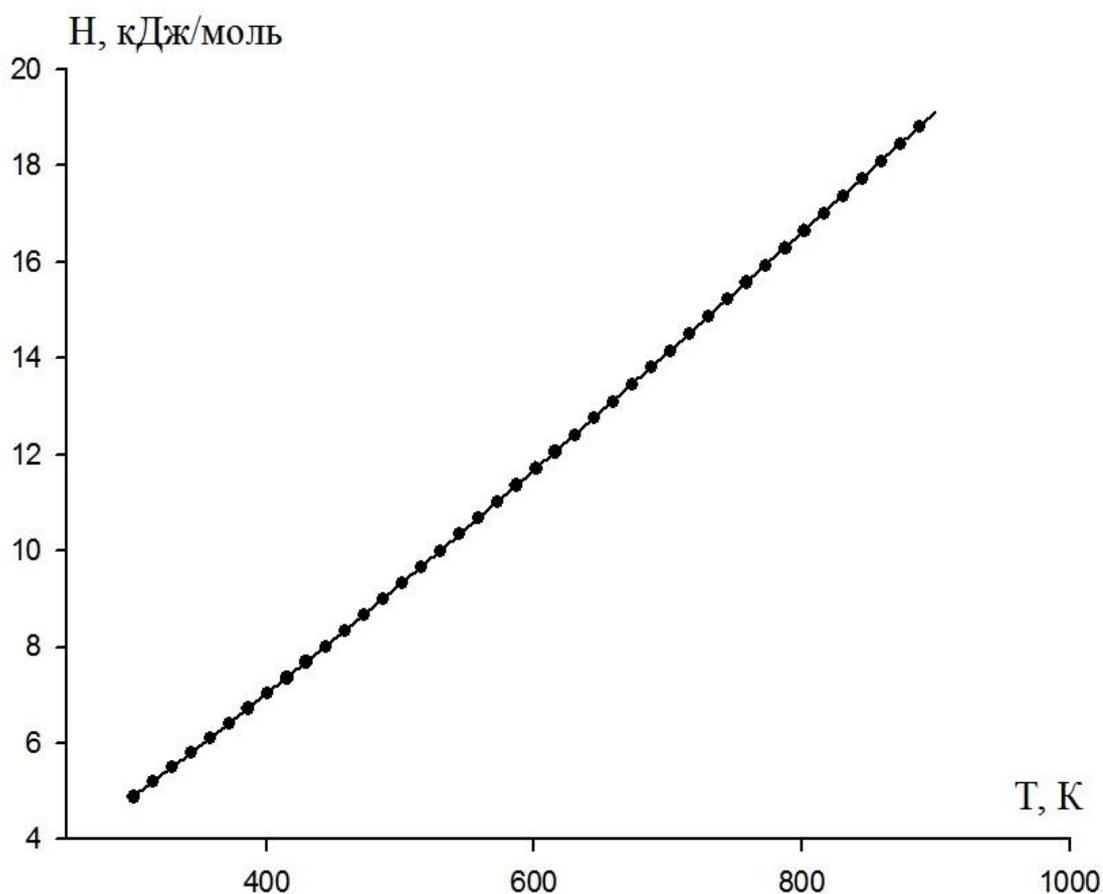


Рисунок 1.23. Температурная зависимость энтальпии для кремния.

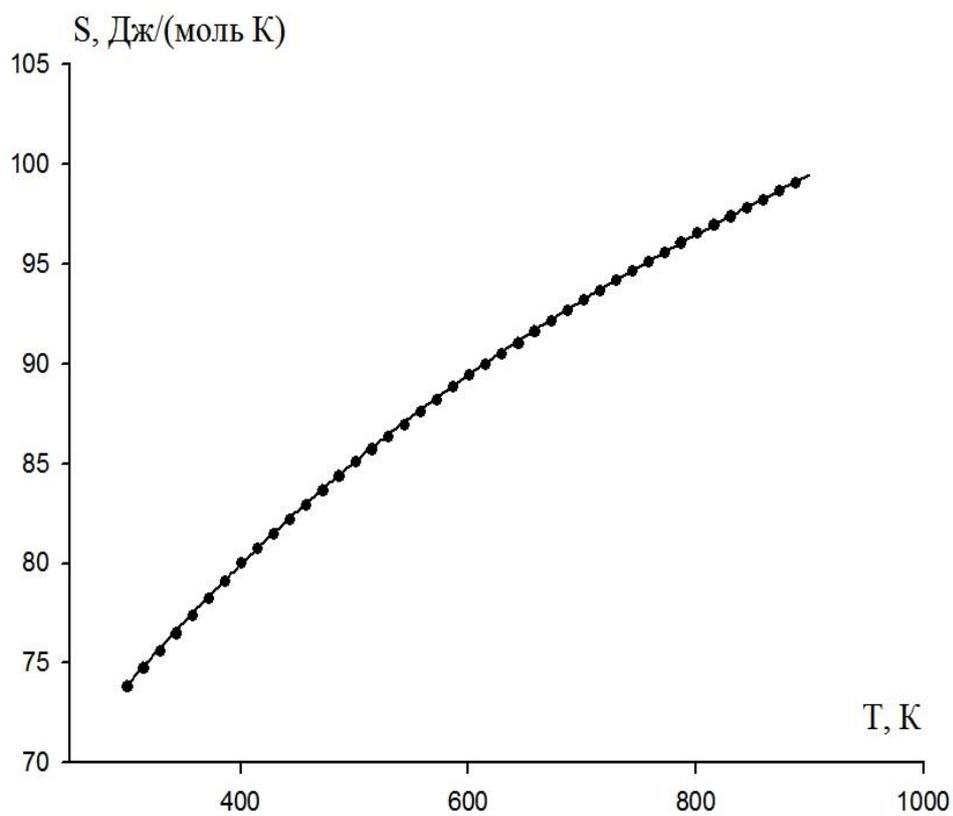


Рисунок 1.24. Температурная зависимость энтропии для кремния.

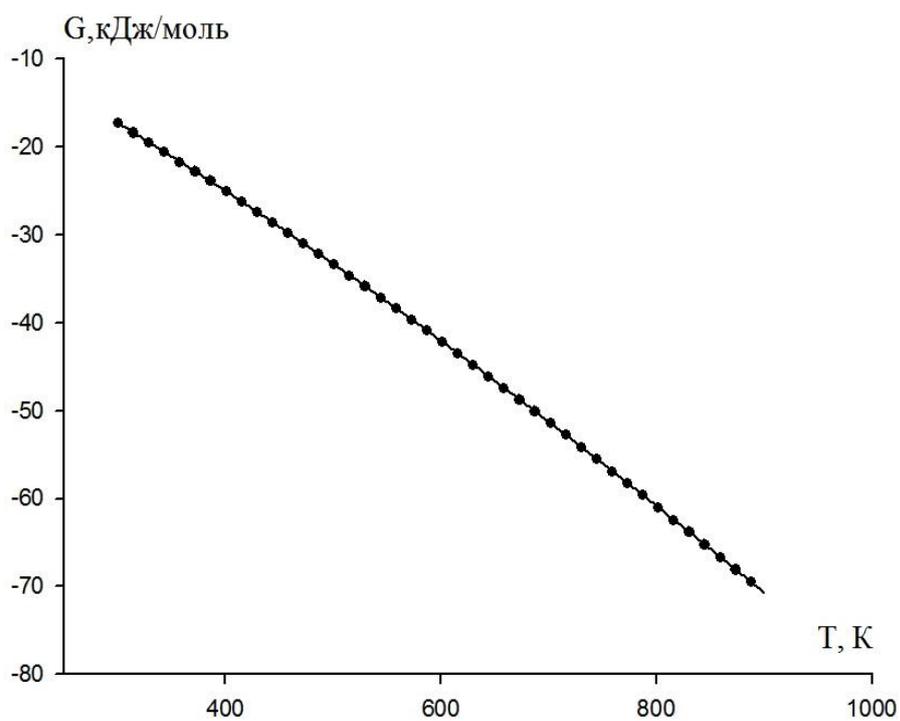


Рисунок 1.25. Температурная зависимость энергии Гиббса для кремния.

1.6. Заключение к главе 1 и постановка задачи исследований

Обзор состояния проблемы и научной литературы привел к следующему заключению:

1. В настоящее время отсутствуют построенные диаграммы фазовых равновесий систем Al-Be-Pr (Nd, Sm), а также не построены политермические разрезы этих систем.

2. Отсутствуют сведения о сингулярной триангуляции вышеперечисленных исследуемых систем.

3. Для всех исследуемых систем не были построены основные проекции поверхности ликвидуса.

4. Не исследованы температурные зависимости термодинамических свойств алюминиево-кремниево-медных сплавов, легированных редкоземельными металлами (РЗМ), в широком диапазоне температур.

5. Необходимо разработать сплавы на основе особочистого алюминия марки А5N.

6. Не исследованы в широком интервале температуры теплоемкость и термодинамические функции для сплавов на основе особочистого алюминия марки А5N.

Исходя из вышеизложенного, была поставлена цель и определены основные задачи исследования.

Цель работы заключается в выявлении механизмов формирования структуры и определении физико-химических и теплофизических свойств легких алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами, а также в установлении закономерностей изменения теплофизических свойств алюминия марки А5N, сплава АК1 и сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, в интервале температур - 293÷873 К.

В диссертационной работе для достижения намеченной цели поставлены и решены нижеследующие задачи исследования:

1. Построение диаграммы фазовых равновесий для сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm).
2. Определение температур плавления тройных интерметаллидов $Al_{57}Be_{23}Pr_{20}(D_3)$, $Al_{57}Be_{23}Nd_{20}(D_4)$ и $Al_{57}Be_{23}Sm_{20}(D_5)$.
3. Построение квазибинарных разрезов Al- D_n , Al- $P3MBe_{13}$, $P3MBe_{13}-D_n$, $P3MBe_{13}-P3MAl_2$, $P3MAl_2-D_n$.
4. Проведение сингулярной триангуляции вышеприведенных систем и построение проекции поверхностей ликвидуса сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) в области 0-33,3 ат.% P3M.
5. Разработка оптимального состава разработанных алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных микродобавками P3M (0,01-0,5 вес.%), обладающих высокими демпфирующими свойствами.
6. Усовершенствование методики «охлаждения» для исследования теплотехнических характеристик металлов и сплавов.
7. Установление температурной зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминия марки А5N, цинка, меди, сплавов АК1 и АК1М2 в интервале температур 293÷873 К.
8. Экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости сплавов АК1 и АК1М2, легированных P3M, в интервале температур 293÷873 К.
9. Определение термодинамических функций исследуемых сплавов (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и их температурная зависимость.
10. Исследование влияния добавок кремния, магния и титана на стабильность и влагоемкость сплава Al_4Ba с учетом устойчивости исходного сплава при его легировании.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Объекты исследования для получения сплавов систем Al-Be-РЗМ

Для получения сплавов систем Al-Be-РЗМ расчет весовой доли каждого элемента проводили по следующей формуле:

$$X_{Bi} = \frac{M_i * X_{Bi}}{\sum M_i * X_{ami}} \% \quad (2.1)$$

где: X_{Bi} - весовая доля i -того компонента, X_{ami} - атомная доля i -того компонента, M_i - атомный вес i -того компонента.

Используя лабораторные весы марки ВЛК-500 с точностью до 0,01 г, взвешивали шихту весом 5 г. Процесс взаимодействия алюминия с бериллием и РЗМ относится к экзотермическим реакциям, так как при данной химической реакции наблюдается выделение тепла. Исходя из того, что величина температуры плавления множества двойных и тройных сплавов намного превышает температуру плавления чистых компонентов, процесс синтеза был проведен с использованием вакуумной печи, а также в атмосфере инертных газов, где применялась и лигатура, вследствие чего, это способствовало минимальной величине потери легирующих компонентов.

Для проведения исследований нами изготовлены сплавы в определенном количестве (всего 146 шт.): по системе Al-Be-Pr – 46 шт.; по системе Al-Be-Nd – 48 шт.; 52 шт. по системе Al-Be-Sm и металлы в зависимости от их чистоты (вес. %): алюминий - 99,995%Al, бериллий - 99,8%Be, празеодим - 99,78%Pr, неодим - 99,98%Nd, самарий - 99,9% Sm.

В вакуумно-дуговой печи был проведен процесс плавления. Печь является конструкцией Института металлофизики (ИМ) АН Украины. Плавление проведено в атмосфере очищенного инертного газа - аргона под воздействием избыточного давления 0,15 МПа в тиглях, изготовленных из оксида

алюминия. Исследования по плавке повторялись в случае отклонения весов шихты и полученного сплава больше чем на 2%.

2.1.2. Объекты исследования для измерения теплофизических свойств сплавов АК1, АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом

К объектами исследования относятся:

- алюминий марок А5N (99,999%) и А7 (99,7%);
- кремний марки Кр00 (99,0%);
- медь марки М00 (99,99%);
- сплавы АК1 и АК1М2 на основе алюминия марки А5N;
- сплав АК1М2, легированный некоторыми редкоземельными металлами (РЗМ) (скандием, иттрием, празеодимом и неодимом).

Доминирующее направление выбора объектов исследования обуславливалось перспективным применением исследуемых сплавов в практике - различных областях как науки, так и техники.

Интерес к легированным сплавам алюминия обусловлен возможностью значительного улучшения, а иногда и принципиального изменения его основных характеристик. Теплофизические свойства легированных алюминиевых сплавов практически не изучены. Спектр возможного их использования в электронике, самолётостроении и других направлениях современной технологии и техники практически неограничен. В настоящее время отсутствует разработанная строгая теория, описывающая возможные варьирования теплофизических и термодинамических характеристик металлов при их легировании. Все сплавы были получены в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан и в Государственном научно-экспериментальном и производственном учреждении Академии наук Республики Таджикистан.

С целью разработки сплавов использованы: алюминий марки А5N, празеодим - ПрМ1 (согласно ТУ 48-40-215-72), неодим - НМ-2 (согласно

ТУ48-40-205-72). Получение сплавов происходило в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ, для исследования в интервале температур 1023-1123 К. Сплавы были отлиты в графитовой оснастке - изложнице, которая имеет диаметр - 15 мм и длину - 30 мм. Что касается нерабочих поверхностей образцов, то они были изолированы смолой, состоящей поровну 50:50(%) из смеси канифоли и парафина. Зачищали наждачной бумагой рабочую часть торца образцов, которые затем последовательно полировали, обезжиривали и травили в 10%-ном растворе NaOH и промывали спиртом.

Разработка алюминиевых сплавов, которые содержат РЗМ, имеет трудности, связанные с синтезом вследствие повышенной химической активности компонентов, вводимых в алюминий. Здесь следует учесть и тот факт, что значение температуры плавления множества двойных и тройных сплавов намного выше, чем значение температуры плавления их чистых компонентов. Данное обстоятельство приводит к необходимости применения вакуумных печей с использованием инертной атмосферы - аргона, для приготовления обогащенной алюминием лигатур.

Для получения сплава АК1М2 была использована вакуумная печь сопротивления (типа СНВЭ - 1,3 1/16 ИЗ) в атмосфере инертного гелия под воздействием избыточного давления равное 0,5 МПа. При шихтовке сплавов учитывался угар металлов. Процесс легирования разработанных сплавов с помощью лигатуры был осуществлен в шахтных печах открытого типа - СШОЛ. Для контроля составов разработанных сплавов они выборочно подвергались химическому анализу, а так же был использован способ взвешивания исследуемых образцов до и после процесса плавления.

2.2. Аппаратура и методика исследований физико-химических свойств объектов исследования

2.2.1. Рентгенофазовый метод анализа сплавов

Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов. Литые и отожженные образцы исследовали методом порошка. Дифрактограммы снимали на рент-

геновском дифрактометре ДРОН-1,5 Аналитического центра АН Республики Таджикистан с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Рентгенофазовый анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами, и ей на дифрактограмме соответствует своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, которое представляет собой смесь нескольких фаз – конгломерата фаз, получается дифрактограмма, которая содержит линию всех фаз, которые входят в состав образца.

Проведя расчет и индицирование линий дифрактограммы (расчет и индицирование дифрактограмм проводили на кафедре "Неорганической химии" Львовского государственного университета им. Ивана Франко, в которых принимал участие к.х.н., доцент В.В. Кинжибало) можно получить достаточно точные данные касательно качественного фазового состава исследуемых веществ. Интенсивность линий различных фаз на дифрактограмме зависит от множества факторов, в т.ч. числе от количества разновидностей фаз. При этом с увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает.

Решение задачи определения фазового состава исследуемого вещества в зависимости от имеющихся данных осуществляли [132] следующим образом:

1. Для фаз, у которых имелись только данные о типе и размерах ячейки, рассчитывали теоретические дифрактограммы, т.е. определяли межплоскостное расстояние (d) и интенсивность (I), найденные при расчете «экспериментальной дифрактограммы»; если при сравнении экспериментально полученных d и I с теоретическими наблюдаются некоторые совпадения, но в пределах ошибки эксперимента, то это указывает на присутствие в смеси - конгломерате искомой фазы, а в противном случае можно судить об отсутствии фаз.

2. Для фаз, у которых имелись не только данные о типе и размере ячейки, но также d и I , теоретические дифрактограммы не рассчитывали. В этом случае d и I , полученные при расчете экспериментальной дифрактограммы, сравнивали со справочными данными [133].

При анализе полученных данных учитывали относительную интенсивность линий. Интенсивность линий фазы, имеющих на дифрактограмме, исключительно зависит от количественного соотношения фаз в конгломерате - смеси [245]. Поэтому наблюдается ослабление и в определенном случае даже полное исчезновение так называемых «слабых линий фаз», если имеется ее малое количество в смеси. В этом случае, прийти к выводу о присутствии искомой фазы в исследуемой смеси – конгломерата становится возможным только при обязательном условии присутствия нескольких (не менее трех) наиболее интенсивных линий на дифрактограмме [245, 250, 251].

Подготовка образцов для рентгенофазового анализа. Для проведения рентгенофазовых исследований порошок изготовлен либо напильником, либо в агатовой ступке. При подготовке образцов, перед каждой подготовкой напильник был очищен металлической щеткой, а в последующем по два раза очищали ацетоном и спиртом. Сам порошок был очищен магнитом, с целью избежания попадания микрочастиц материала самого напильника. Порошок был насыпан на поверхность каретки, т.е. подставки от ДРОН-1,5 таким образом, чтобы он равномерным тонким слоем покрыл рабочую поверхность, т.е. ее среднюю часть. На поверхность каретки с помощью пипетки были нанесены 3-4 капли спирта с целью устойчивого прилипания порошка. Дождались испарения спирта, и каретку с образцом вставляли в аппарат, после чего снимали дифрактограмму при определенной температуре - $12 \div 80^\circ\text{C}$, используя показания счетчика аппарата. В процессе подготовки порошка в сосуде - агатовой ступке, для удаления загрязнений (пыли, волокон, жира), после каждого образца промывали ступку 2-3 раза ацетоном и 2 раза спиртом.

2.2.2. Методы микроструктурного и дифференциально-термического анализа

Микроструктурный анализ сплавов. Преимущество рентгенофазового анализа сплавов перед другими видами анализов в том, что достаточно распределение областей фазовых равновесий. Однако строение, размеры и формы нахождения тех или иных фазовых составляющих определяет микроструктурный метод анализа. Исследуя специально приготовленные шлифы, можно обнаружить ценный материал для понимания сущности процессов, происходящих в жидком и твердом состояниях. Большинство отожженных сплавов прошли микроструктурные исследования.

Поскольку образцы для шлифования имеют небольшие размеры, то они заливались пластмассой и этим объединяли 4-5 образцов, после чего впрессовывались. Сначала поверхность образцов выравнивали с помощью грубой наждачной бумаги. Процесс шлифовки был проведен последовательно и со сменой шлифовальной бумаги уменьшения размера зерна, причем со сменой номера шлифовальной бумаги образец поворачивали на 90° для выведения рисок на самом шлифе от бумаг предыдущего номера. При этом окончательная доводка шлифа была проведена на водостойкой шлифовальной бумаге, где использовалась водная мыльная эмульсия.

Процесс полировки готовых шлифов был проведен в два этапа – сперва на сукне, а потом окончательно на фетре, где был нанесен на поверхность водным раствором от окиси хрома.

Отполированные образцы в основном были предварительно травлены раствором с содержанием 4 гр. NaOH+2 гр. KMnO₄ в 100 мл воды, или раствором другого состава - 3-5 мл HF+5-8 мл HNO₃+100 мл. воды. Для некоторых других эвтектических составов сплавов, которые богаты бериллием, магнием и цинком, процесс травления проводился с помощью различ-

ных травителей согласно рекомендациям [28], в зависимости от состава сплава. На специальных особоконтрастных фотопластинках были фиксированы выявленные микроструктуры с целью проведения микроструктурного анализа. Микроструктуры при 100-500-кратном увеличении фотографировались с помощью микроскопа "НЕОРНОТ-21".

Дифференциально-термический метод анализа. Для выявления «фазовых переходов», а также построения поверхности ликвидуса был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) исследуемых сплавов. ДТА исследуемых сплавов был проведен на установке-устройстве марки ВДТА-8, конструкция которой была разработана еще в Институте металлофизики АН УССР, где используются корундовые тигли. Образцы для проведения ДТА брались массой 1,3-1,5 гр. Что касается скорости нагрева и охлаждения, то они в зависимости от состава сплава были варьированы в пределах 10÷40 град/мин. Платино-платинородиевые термопары были использованы для измерения температуры, которые были предварительно отградуированы по основным точкам плавления, а также и «фазовым переходам» чистого железа, цинка, олова и алюминия марки ОСЧ-18-4.

С помощью электронного программного устройства был осуществлен процесс линейного повышения и понижения температуры для печи установки. Градуировка термопар была произведена по основным точкам плавления выбранных эталонов из особо чистых металлов – (In-157; Sn-232; Al-660; La-920; Cu-1083; Fe-1539°C).

Точку плавления на термограмме принимали за точку начала эндоэффекта. Градуировка термопар и термический анализ образцов были проведены в идентичных условиях (одинаковые скорости нагрева и охлаждения, весы образцов, давление инертного газа и т.д.).

Регистрация термических эффектов была осуществлена на двух координатных самописцах ПДС-21 в виде кривых нагрева и охлаждения.

2.3. Аппаратура и методика исследований акустодепфирующих и теплофизических свойств объектов исследования

2.3.1. Методика исследования акустических свойств разработанных сплавов и аппаратура для его осуществления

В последние годы исследованию акустических свойств металлических материалов, характеризующих излучение, распространение и поглощение упругих колебаний, уделяется большое внимание. Возникновение необходимости проектирования машин и механизмов с учетом их акустических свойств ставит перед исследователями новые проблемы, в частности разработку материалов с улучшенными акустическими характеристиками [21, 77, 214]. В связи с этим конструкторы должны при выборе материалов руководствоваться принципом оптимального сочетания хороших прочностных и других эксплуатационных свойств с удовлетворительной или даже высокой демпфирующей способностью. Последнее обстоятельство накладывает повышенные требования на результаты исследований демпфирующих свойств металлических материалов, их достоверность и сопоставимость, а также стимулирует расширение подобных исследований по отношению к новым материалам.

Для определения демпфирующих свойств материалов служат различные характеристики в зависимости от того, каким методом осуществляется измерение энергии колебаний. Все характеристики независимо от того, характеризуют ли они истинное или относительное затухание, определяют энергию, которая рассеивается в материале за счет его неупругого поведения при циклическом нагружении.

В общем виде, независимо от природы источников энергетических потерь, демпфирующая способность материала характеризуется относительным рассеянием энергии ϕ , определяемое как отношение энергии, поглощаемой в необратимой форме единицей объема материала за один цикл нагружения при заданной амплитуде напряжения ΔW к потенциальной энер-

гии единицы объема материала, накопленной в момент достижения максимального напряжения в начале данного цикла W :

$$\varphi = \frac{W}{\Delta W} \quad (2.2)$$

В настоящее время, как отмечают авторы [64], наблюдается большая пестрота данных, имеющих в литературе о демпфирующей способности одних и тех же (или близких по составу и обработке) материалов. Поскольку механизм рассеяния энергии в материале весьма сложный и зависит от многих факторов: частоты, напряжения, температуры и других, то выбор метода определения демпфирующих свойств материалов важен с точки зрения правильного объяснения того или иного механизма рассеяния энергии в материале.

В настоящее время имеется много различных экспериментальных методов определения характеристик рассеяния энергии в материале при циклическом его деформировании. В зависимости от того, измеряется ли удельное рассеяние или относительные характеристики в материале, эти методы делятся на прямые и косвенные [169, 170].

Среди прямых методов основными являются энергетический, калориметрический и метод определения гистерезисной петли.

Основными среди косвенных методов являются метод свободно затухающих колебаний, метод резонансной кривой и фазовый метод. Все эти методы применяются в зависимости от цели исследования и имеют свои преимущества и недостатки.

Наиболее распространенным по сравнению со всеми другими (прямыми и косвенными) способами определения демпфирующих свойств является метод свободных затухающих колебаний. Суть метода заключается в обработке осциллограмм свободных затухающих колебаний образца материала. В качестве характеристик демпфирующей способности по темпу убывания амплитуды определяется логарифмический декремент δ_d колебания или относительное рассеяние энергии среды. Логарифмический декремент колебания рассчитывается по формулам:

$$\delta_D = \ln A_0 / A_1 \quad (2.3)$$

$$\delta_D = 1/n \ln A_0 / A_n = 1/n \ln t \quad (2.4)$$

где: A_0 и A_n - две

Между относительным рассеянием энергии φ и логарифмическим декриментом существует простая связь

$$\varphi = 2\delta_D \quad (2.5)$$

Чаще всего используется формула (2.4) и полученное значение декримента колебаний к средней амплитуде на выбранном участке осциллограммы:

$$A_{cp} = \frac{A_0 + A_n}{2} \quad (2.6)$$

В случае большого затухания использование формул (2.5) и (2.6) может привести к нарушению соотношения (2.5) [237]. Поэтому целесообразно обратиться к дифференциальному определению относительного рассеяния энергии и декримента колебаний.

На основании формулы (2.4) при $A_n \rightarrow A_0$ и $t \rightarrow N$ получается формула для декримента колебаний, соответствующего амплитуде A_1

$$\delta_D(A) = -d \ln A / dN = 1/AdN \quad (2.7)$$

Из выражения (2.7) следует простая формула для определения декримента погибающих затухающих колебаний [78]:

$$\delta_D(A) = -1/A/tg \alpha = 1/\tilde{N} \quad (2.8)$$

где \tilde{N} - число циклов (как целое, так и любое дробное) на участке под касательное, проведенное в точке с рассматриваемой амплитудой колебаний A .

Формула (2.8) позволяет определить достоверные значения декримента колебаний не только при большом, но и при малом затухании.

Для измерения демпфирующей способности материалов разработаны различные экспериментальные установки. Все они классифицируются по следующим признакам [213]: 1) по виду механических колебаний в образце

(крутильные, поперечные или изгибные, продольные); 2) по диапазону амплитуд колебаний или виду зависимости демпфирующей способности от амплитуды (область амплитудонезависимого демпфирования); 3) по характеру колебаний (свободные, вынужденные); 4) по частоте колебаний (квазистатические, низкочастотные, средне-частотные и высокочастотные); 5) по способу возбуждения колебаний (механические, электрические); 6) по способу регистрации колебаний (визуальный, механический, фотографический, электрический и т.д.).

Все перечисленные экспериментальные установки имеют свои преимущества и недостатки. Однако главным недостатком, как отмечают авторы [63], является несоответствие ГОСТам существующей измерительной техники и методов обработки результатов измерений демпфирующей способности металлов, за исключением нескольких единиц установок. Все это усложняет сопоставимость и достоверность получаемых результатов измерения.

Акустические свойства металлических материалов не ограничиваются исключительно характеристиками демпфирования. Большую практическую важность имеют исследования, направленные на выявление способности материала не только поглощать или рассеивать энергию звуковых колебаний, но и излучать звук при различных способах возбуждения или выведения исследуемой системы из равновесия под действием внешних сил. С практической точки зрения для снижения шума большой интерес представляют исследования на моделях процесса затухания изгибных и поперечных колебаний, так как последние являются причиной интенсивного звукоизлучения и переносят основную долю энергии при распространении колебаний по реальным металлическим конструкциям. Вследствие сложности характера звукоизлучения от механических систем при исследованиях используют образцы различных простых геометрических форм - стержни, пластины, диски, трубы, что существенно облегчает анализ получаемых зависимостей между характеристиками излучаемого звука и физико-механическими свойствами материалов колеблющихся систем.

В основу звукоизлучения металлов положен процесс соударения - одна из причин появления механического шума. Ударные шумы классифицируются в зависимости от принятой модели появления шума. Это может быть соударение шариков, соударение шариков со стойками, или соударение шариков с пластинами. Последнее имеет особое значение с технической точки зрения. Именно поэтому звукоизлучение, создаваемое при соударении шарика с пластиной, принято в качестве одного из методов для определения акустических характеристик металлических материалов. Этот метод давно является предметом исследования многих авторов.

В последние годы систематически проводятся исследования звукоизлучения металлов и сплавов. Разработаны установка и методика исследования акустических свойств широких классов металлов и сплавов [96, 167]. Образцы в виде пластин постоянных геометрических размеров подвешиваются в вертикальном положении в подвижных захватах на вольфрамовых нитях диаметром 20 мкм. Возбуждение свободных колебаний в образце осуществляется ударом стального шарика диаметром 10 мм и массой 4,5 г после отскока от отражателя по геометрическому центру пластины.

Большой интерес представляют работы [167, 225], авторами которых была принята попытка исследования фактического механизма возникновения ударного шума, связанного с количественным излучением характеристик ударного шума на основе одновременных измерений звукоизлучения, создаваемого при соударении шарика с пластиной, а также силы контакта в течение времени соударения.

Методы исследования акустических свойств материалов с использованием импульсной или ударной схемы возбуждения в образце звуковых колебаний позволяют определить не только звукоизлучение металлов, характеризующие уровень звуковых колебаний, а также внутреннее рассеяние энергии. Поскольку колебания и звук, возникшие при действии единичного импульса на механическую систему, затухают в результате энергии, обусловленной внутренними и внешними потерями [169]. Тем более между

скоростью затухания звука в материале и величиной внутреннего трения имеются взаимосвязанные соотношения. Так, например, авторы [167] связывают скорость продольных звуковых волн с модулем нормальной упругости и демпфированием следующим уравнением:

$$V_{3B} = 99,05 \sqrt{\frac{E_0 \cdot (1 - \mu)}{\rho(1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)}} = c \cdot E_0 \quad (2.9)$$

где: ρ - плотность, кг/м³;

μ - коэффициент Пуассона.

Имеется и другое соотношение, связывающее внутреннее трение в металле с характеристиками его звукоизлучения при колебаниях:

$$Q_n^{-1} = \frac{\sqrt{7,78 \cdot m_n \sigma_0 (1 - \mu^2) \cdot R_{III}}}{[d_n \sqrt{m_{III}} + 1,59k_2 (m_n V^2) k_1 \sqrt{\sigma R_{III}}] [(m/a)^2] \sqrt{Eh^3}} \quad (2.10)$$

где: d_n - скорость затухания звуковых колебаний пластины, дБ/с;

E - модуль нормальной упругости; μ - коэффициент Пуассона; h - толщина пластины, м, m , n - линейные размеры пластины, м; m , n - 1,2,3 ... - целочисленные значения, определяющие количество полуволн, укладываемых в пластине; $D = Eh^3/12 (1 - \mu)$ - цилиндрическая жесткость пластины при изгибе.

Таким образом, используя характеристики звукоизлучения металлов, возникшего при импульсном механическом возбуждении колебаний, можно оценить демпфирующую способность металлических материалов. При этом важно получать сравнительные или сопоставимые результаты демпфирующей способности и характеристики звукоизлучения, не нарушая постоянства размеров и конфигураций образцов, пластины, диски, стержни и др., а также неоднородность материалов образца.

Для исследования скорости затухания звука сплавов и установления взаимосвязи с физико-механическими свойствами использовали ударный метод возбуждения в образце свободных звуковых колебаний, позволяющий имитировать ударные процессы, имеющие место в реальных производственных условиях.

Исследование проводили на установке ТТУ-1 прототип установки МИСиС-2 по методике, предложенной в работах [96, 167, 225]¹. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.1. Образец 1 в виде пластины размером 50x50x5 мм установили между капроновыми нитями диаметром 0.4 мм, натянутыми неподвижным 2 и подвижным 3 крючком узла, расположенного на нижней стороне массивного стола 4, покоящегося на четырех опорах 5. Плоскость подвески образца наклонена к горизонтальной плоскости под углом 3-5°, чтобы избежать повторные соударения. Постоянное усилие натяжения нитей подвески образца обеспечивали пружинами 6, отжимающими подвижные крючки. Подвижные крючки 3, сжимая пружины 6, перемещаются к образцу, ослабляя натяжение нитей подвески и обеспечивая возможность снять образец. Ударный элемент в виде стального шарика 10 (сталь ШХ15.О10 мм., масса 4.5 г), который растягивается электромагнитом 11 к нижней части его сердечника, фиксируя свое положение в гнезде резинового кольца 10 с определенной высоты свободным падением генерировал колебания в свободно подвешенном плоском образце за счет перехода потенциальной энергии в кинетическую. Шары, отскочившие от образца, собирали в приемнике 7.

Конструкция установки предусматривает снижение шумового фона до минимальных значений. Она смонтирована на звукопоглощающем двухслойном материале, состоящим из войлока (10 мм) и поролона (30 мм). Нижняя поверхность стола имеет поролоновую изоляцию толщиной 10 мм, для обеспечения звукового поля в помещении близком к диффузным. Вся установка помещена в звукоизолирующей кабине.

Надежность экспериментальных данных опытов обеспечивалась постоянством формы и размеров образцов. Масса шара и размеры возбуждаемой пластины соответствовали условию:

$$m \leq 4,6 \rho l h \quad (2.11)$$

¹ Данный раздел работы выполнен при консультации д.т.н., профессора Хакдодова М.М. и д.т.н., профессора Кобулиева З.В.

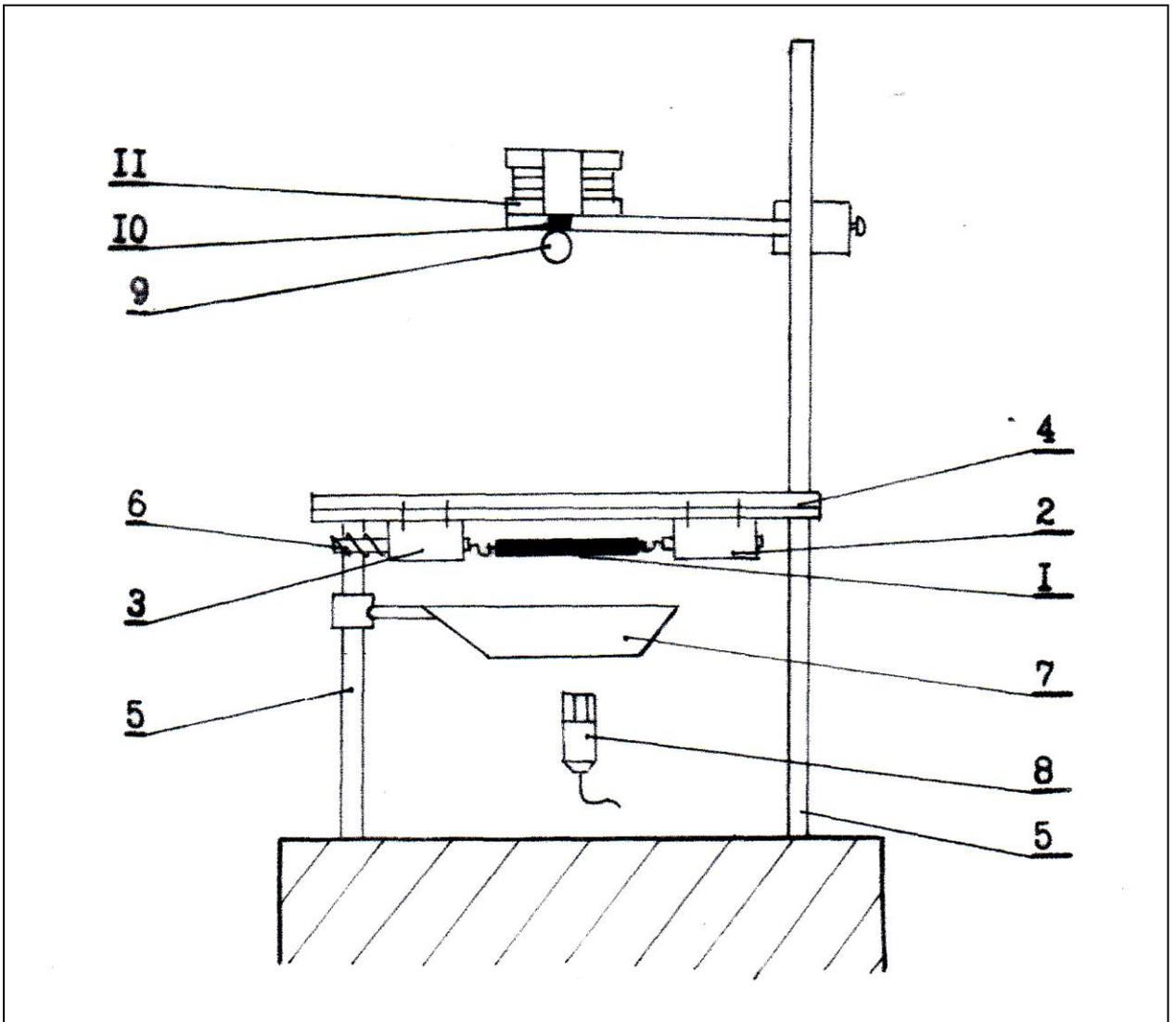


Рисунок 2.1. Схема установки для исследования акустических свойств металлических материалов

1 - образец; 2, 3 - неподвижная и подвижная части крепления образцов;
4 - стол; 5 - опора; 6 - пружина; 7 - приёмник шаров; 8 - микрофон; 9 - шарик;
10 - резиновое кольцо; 11 – электромагнит.

где:

ρ - плотность материала пластины, кг/м^3 ;

l - расстояние от точки приложения удара до ближайшего края пластины, м;

h - толщина пластины, м.

Толщина пластины должна быть не менее, чем в пять раз меньше других размеров. Применяемые образцы отвечали этому условию. Звукоизлучение возбужденного образца фиксировали микрофонным капсулем МК 102, расположенным под центром образца на расстоянии 100 мм, что обусловлено допустимым соотношением между прямым и отраженным сигналами, которое должно отвечать соотношению 10:1. Расстояние между излучателем и отраженной плоскостью, излучателем и приемником звука должно быть связано соотношением:

$$r_2 \equiv 5,5 r_1 \quad (2.12)$$

Согласно применяемой методике, звуковой сигнал, воспринимаемый микрофонным капсулем МК 102 и преобразованным им в электрический сигнал, усиливается предусилителем MV 102 и подается на вход точного импульсного шумомера, стрелочный индикатор которого позволяет регистрировать уровни звукового давления (УЗД) в диапазоне 30... 130 дБ.

Результат проведенных исследований во многом зависит от характеристик измерительных приборов и слаженности измерительного тракта.

В блок-схеме, приведенной на рис. 2.2, использована измерительная аппаратура фирмы RFT (ГДР), входящая в акустический измерительный комплект, точный импульсный шумомер 00017, микрофонный усилитель 00011, самописец уровня PSG-101 и запоминающий осциллограф С8-1 с приставкой для фотографирования осциллограмм.

Приборы, входящие в измерительный тракт установки ТТУ-1, позволяют одновременно измерять уровни звука, УЗД, измерять скорость затухания звуковых колебаний и коэффициент потерь материала.

В качестве основной характеристики демпфирующей способности исследуемых сплавов выбрали скорость затухания звука, пропорционального коэффициенту потерь. Скорость затухания звука исследуемых образцов после возбуждения свободных колебаний определяли по осциллограммам, показывающим время колебаний от максимального значения амплитуды на экране осциллографа до нулевого значения и общий уровень звукового давления по шкале импульсного шумомера.

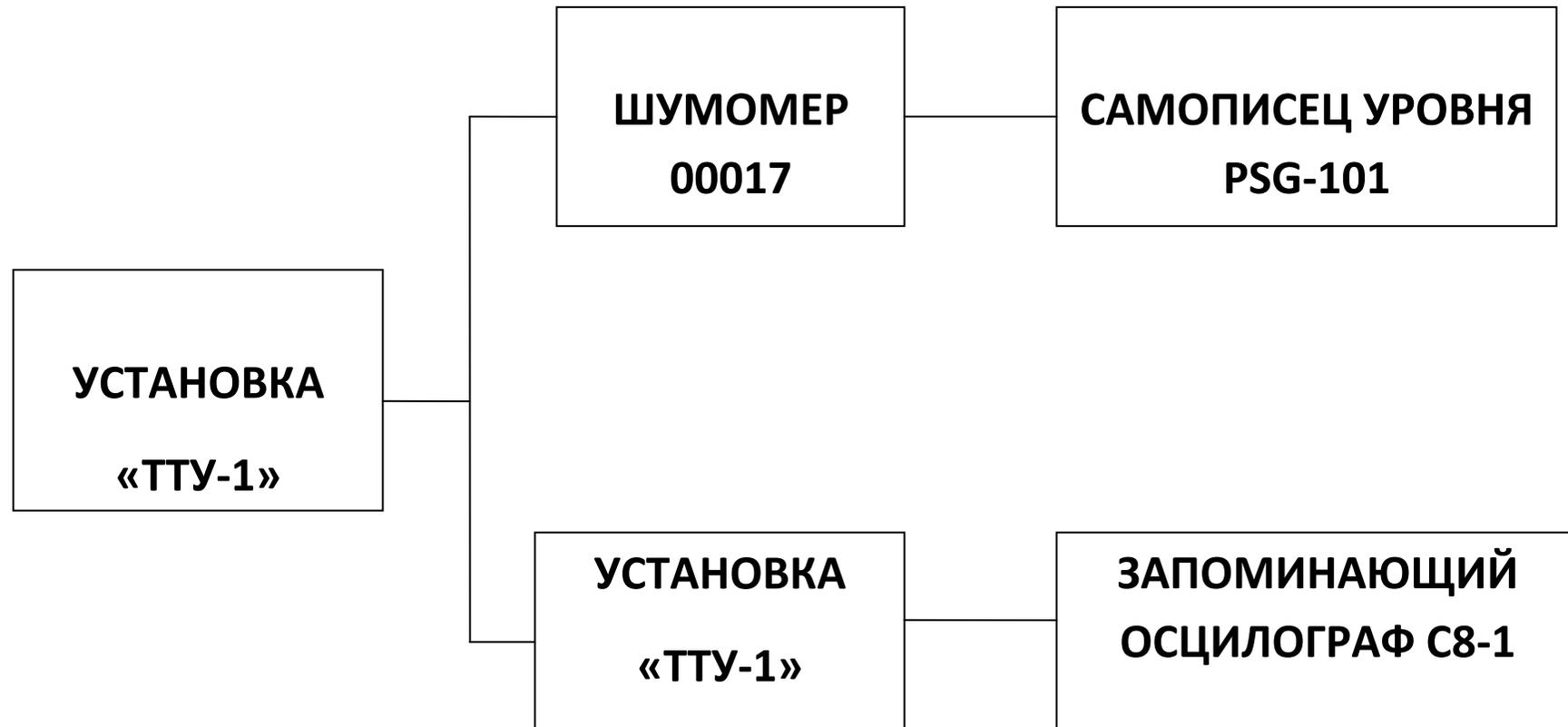


Рисунок 2.2. Блок-схема установки для исследования акустических свойств металлических материалов.

Скорость затухания звуковых колебаний определяли зависимостью:

$$d_3 = \frac{L}{T} \quad (2.13)$$

где: L - уровень звука, дБ;

T - продолжительность звучания, вызванная импульсным ударом, с.

Метод свободных колебаний применяется в широком диапазоне частот. Коэффициент потерь в этом случае можно определить по параметрам затухающих колебаний: логарифмическому декременту, времени реверберации колебаний, скорости затухания или нарастания колебаний и др.

Для вычисления коэффициента потерь по параметрам затухающих колебаний используют следующие зависимости:

- по логарифмическому декременту затухания

$$\eta = \frac{\delta_D}{h} \quad (2.14)$$

где: $\delta_D = \ln(A_i/A_{i+1}) = 1/n \ln(A_i/A_{i+n})$, A_i, A_{i+1} - амплитуда колебаний через один период, мм; A_{i+n} - амплитуда колебаний через n периодов, мм;

- по времени стандартной реверберации

$$\eta = 2,199/f_0 T_0 \quad (2.15)$$

где: f_0 - частота, при которой выполнены измерения, Гц;

T_0 - время, за которое уровень колебаний уменьшится на 60 дБ, с;

- по скорости спада амплитуды колебаний за единицу времени

$$\eta = 0,037 A_t/f_0 \quad (2.16)$$

где: $D_t = 20 \ln(A_{t+1}/A_t)$; A_t, A_{t+1} - амплитуды колебаний за время, отличающееся на 1 с:

- по скорости нарастания колебаний

$$\eta = 1/ttfn \bar{T} \quad (2.17)$$

где - \bar{T} время релаксаций (время, в течение которого амплитуда возрастает в e раз, с;

- по времени затухания резонансного колебания

$$\eta = 0,32/Tf \quad (2.18)$$

Учитывая, что для большинства механических, акустических и электрических систем частота затухающих колебаний практически совпадает с резонансной системой, а также выразив время реверберации $T_{60} = 6,92 T_1 = T$, из выражения 2.13 получают:

$$\eta = d^3 / 0,452 f L \quad (2.19)$$

Таким образом, коэффициент потерь и скорость затухания звука имеют пропорциональную зависимость.

2.3.2. Основные методы измерения теплоемкости твердых тел

В 1845 году впервые Джоуль проводил эксперименты касательно определения удельной теплоемкости веществ в жидком агрегатном состоянии. Развитие экспериментальных методов, а также приборов и оборудований с целью измерения теплоемкости твердых тел связано с квантовой теорией П. Дебая. Методы измерения удельной теплоемкости разнообразны и это обусловлено различиями видов и способов процесса теплового воздействия, в зависимости от которых динамические методы разделяют на основные три группы – модуляционную, импульсную, а также метод монотонного разогрева [22, 38, 87, 98, 102, 104, 110, 139, 168, 171, 174, 199, 217, 227, 233, 235].

Модуляционный метод - заключается в создании периодических колебаний, которые подводятся к образцу мощности, при этом возникают и регистрируются неизотермические температуры образца. Этот метод является эффективным для изучения свойств как металлов, так и сплавов, т.е. электрических проводников в случае использования прямого нагрева электрическим током испытуемого образца. При этом отмечается невысокая точность измерения этими методами - для металлов она составляет 3-4% [104].

Импульсный метод – заключается в использовании процесса скоростного самонагрева испытуемого образца, при воздействии импульса электрического тока и измерении временного изменения значения температуры. Данный метод получил развитие при появлении пирометрии высокоскорост-

ного разрешения и микро- и наносекундных быстродействующих аналого-цифровых преобразователей, которые позволяют без потерь заносить в память компьютеров информацию. В настоящее время данный метод используется как для металлов, так и для сплавов с погрешностью 1-2%.

Метод монотонного разогрева. Данный метод основывается на использовании закономерностей разогрева испытуемых образцов, как источник квазипостоянной мощности [168]. Используется случай квазистационарной стадии теплового процесса, где температурное поле испытуемого образца не зависит от заданных начальных условий. При этом происходит изменение лишь общего уровня температуры по линейному закону и в первом приближении.

Измерение теплоемкости основано на соотношении: $C = P(\tau)dT/d\tau$, где $P(\tau)$ - мощность, подаваемая к образцу, $dT/d\tau$ - скорость разогрева.

Рассматриваемый вариант, прежде всего, используется, в основном, для измерения теплоемкости металлов и сплавов. Наибольшее развитие метод монотонного разогрева получил в варианте дифференциального калориметра. В дифференциальных сканирующих калориметрах при использовании процесса монотонного разогрева, проводят измерение разности мощностей, которые необходимы для разогрева двух образцов при заданной величине скорости. При данном подходе значение теплоемкости одного из образцов считается известно.

В большинстве случаев измерения величины теплоемкости твердых тел производятся на установке ИТ-С-400, предназначенной для исследования температурной зависимости величины удельной теплоемкости. В основу работы измерителя положен метод динамического С-калориметра с использованием тепломера и адиабатической оболочки. Тепловая схема метода представлена на рис. 2.3.

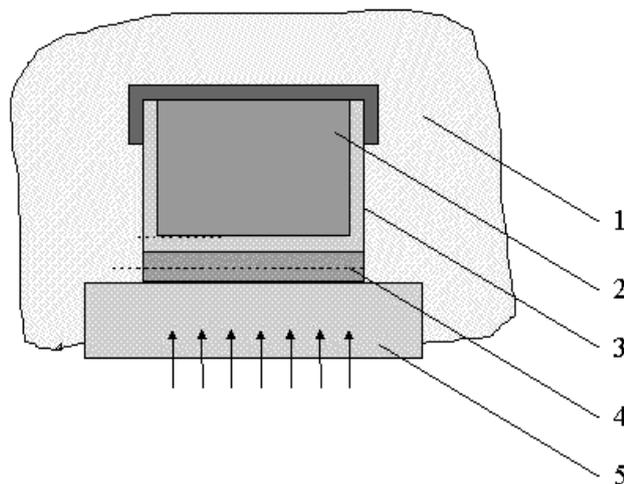


Рисунок 2.3. Схема метода измерения теплоемкости: 1 - оболочка адиабатическая; 2 - образец испытуемый; 3 - ампула; 4 - тепломер; 5 - основание.

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, которая проходит через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых экспериментов с медным образцом. Погрешность методики не превышает 6%.

Недостатком данной методики и установки являются: шаг температуры составляет 25°C , т.е. каждую 25°C (5-10 минут) получают данные о теплоемкости твердых тел; ограниченность верхнего предела температуры (до 400°C).

2.3.3. Усовершенствование установки для измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Согласно существующим физическим канонам, крайне сложно соблюдать достаточно монотонное изменение значения температуры исследуемого объекта при режиме «нагрев», из-за наличия множества внешних факторов - напряжение в сети питания обогреваемой печки, значение теплопроводности окружающей среды и т.д., то есть из-за многофакторности проводимого эксперимента. При этом установлено, что наиболее простым и удобным является режим «охлаждения».

Измерение теплоемкости металлов производилось на установке, представленной на рис. 2.4. На установку получен малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 510 (Приоритет изобретения от 03.10.2011г) [121, 122, 140].

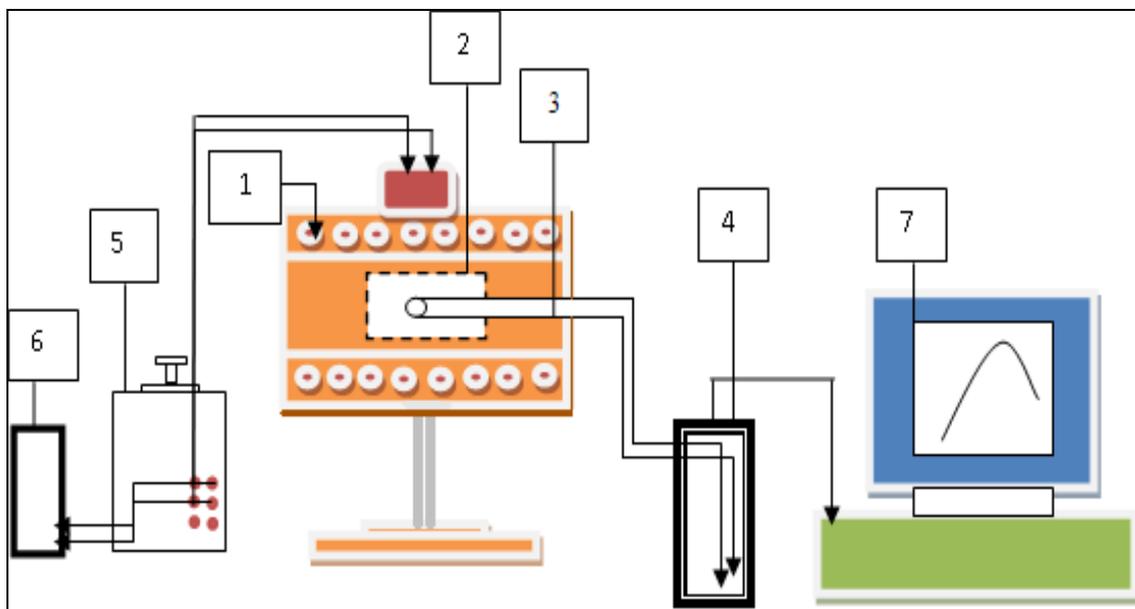


Рисунок 2.4 - Схема экспериментальной установки.

1 - электропечь; 2 - образец; 3 - термопара; 4 - Digital Multimeter UT71B;
5 - ЛАТР; 6 - Digital Multimeter DI 9208; 7 - компьютер.

Электропечь 1 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться как вправо, так и влево. Образец 2, который может тоже перемещаться, представляет собой цилиндр со следующими параметрами - высота 30 мм и диаметр 16 мм, имеющий высверленный канал с одного конца, где вставляется термопара 3. Сами термопары присоединены с измерителем Digital Multimeter UT71B 4, который позволяет прямую фиксацию результатов измерений на персональном компьютере 7 в табличной форме. При этом точность измерения значения температуры составляет $\pm 0,1$ оС.

Посредством лабораторного автотрансформатора (ЛАТР) включается печь (5), установив напряжение 30 В (по показаниям измерителя DIGITAL MULTIMETER DI 9208 L (6)). Используя показания цифрового термометра, отмечается значение величины начальной температуры. Испытуемый обра-

зец вдвигается в печь при нагревании до определённой температуры, и контролируется температура с помощью показаний цифрового термометра Digital Multimeter UT71B.

Испытуемый образец быстро вынимается из печи, когда устанавливается нужная температура. С данного момента будем фиксировать значения температуры, где одновременно начинается отсчет времени остывания испытуемого образца. На компьютере (7) через каждый 10с, до момента охлаждения температуры образца ниже значения 35 °С отмечаем температуру образца. Переведем температуру в шкале Кельвина и строим график зависимости температуры охлаждения T образца от времени τ : $T=f(\tau)$. При этом по оси абсцисс откладывается значение времени τ , а по оси ординат откладывается значение температуры T .

Обработка основных результатов проводимых измерений выполнялась на персональном компьютере с использованием стандартной программы Microsoft Office Excel, а графики построены посредством стандартной программы Sigma Plot 10. При этом становилось возможным подобрать функциональную зависимость значения температуры образца от временного аргумента, чтобы коэффициент регрессии был не ниже 99,98%, о чём свидетельствует сокращение времени обработки экспериментальных данных и увеличение их точности. В заключение отметим, что в процессе работы проверка надежности работы прибора проводится, как правило, не реже трех-четырех раз в год путем измерения кривой охлаждения как меди, так и алюминия марки А5N.

В настоящей диссертационной работе был использован закон охлаждения Ньютона-Рихмана, в части измерения значения удельной теплоемкости металлов в широком интервале температур - 293÷ 873 К.

Охлаждению подвергается всякое тело, которое имеет температуру выше температуры окружающей среды. При этом скорость процесса охлаждения имеет зависимость от величины теплоемкости тела (C) и коэффициента его теплоотдачи (α). Например, определив заранее скорость охлажде-

ния, можно определить теплоемкость измеримого из двух металлических стержней определенной формы, сравнивая кривые охлаждения температуры как функции времени, при котором допустим, что один из стержней служит «эталоном», т.е. его теплоемкость и величина скорости охлаждения известны.

Теряемое предварительно нагретым телом с массой m при его охлаждении, количество теплоты dQ на dT градусов имеет значение:

$$dQ = C m dT, \quad (2.20)$$

где C - значение удельной теплоемкости вещества.

Известно, что через поверхность тела происходит потеря энергии. Вследствие этого можно заключить, что значение количества теплоты dQ_s , которое теряется за время $d\tau$ через поверхность тела, находится в прямой пропорциональности от таких величин, как время, площадь поверхности S , а также и разности температуры тела T и температуры окружающей среды T_0 :

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau \quad (2.21)$$

Этот коэффициент пропорциональности и есть α , которая определяется и как коэффициент теплоотдачи. Коэффициент теплопередачи α в свою очередь определяется как величина плотности теплового потока при перепаде температур на 1К и имеет размерность Вт/(м²·К). В реальном случае он не всегда является постоянным и имеет зависимость от разности температур, что может быть описан приближительным законом. При рассмотрении теплового потока как векторной величины, следует отметить, что его направленность перпендикулярна площадке поверхности, через которую происходит его протекание. Таким образом, α определяется как количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности, при единичном температурном градиенте за единицу времени. Коэффициент теплопередачи α зависит от таких факторов, как: вид теплоносителя и его температуры; температурный градиент; разновидность конвекции и режима течения; состояние поверхности и направле-

ния его обтекания; геометрические размеры тела. Поэтому и коэффициент теплопередачи α , как функция процесса теплоотдачи величина расчётная и определяется на экспериментальной основе.

При соблюдении постоянства температуры всех точек тела для выделения тепла справедливым является равенство: $dQ = dQ_S$ и

$$Cm dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau \quad (2.22)$$

Тогда с учетом (2.22) определенное выражение (2.21) можно представить таким образом:

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (2.23)$$

Процессом, стремящимся к установлению термодинамического равновесия в системе, можно считать передачу тепла от более нагретого тела к менее нагретому. Этот процесс состоит из огромного числа частиц, т.е. его можно считать релаксационным, и который можно описать экспоненциальной функцией во времени. Что касается нашего случая, то происходит процесс передачи тепла от нагретого тела в окружающую среду, которая считается телом с бесконечно большой теплоёмкостью.

В связи с вышеизложенным, постоянным можно считать температуру окружающей среды (T_0) и закономерность изменения величины температуры тела в зависимости от времени τ можно записать в виде:

$$\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1},$$

где ΔT - разность величины температуры нагретого тела и величины температуры окружающей среды;

ΔT_1 - разность величины температуры нагретого тела и величины температуры окружающей среды в момент начала измерений, т.е. при $\tau = 0$;

τ_1 - «постоянная охлаждения», которая численно равна величине времени, в течение которого значение разности величины температур между нагретым телом и значением температуры окружающей среды уменьшается в e раз.

Выражение (2.23) для двух образцов при малом значении интервала температур характеристик C , α и T , не зависящее от координат точек поверхности исследуемых образцов, нагретых до одинаковой температуры и при постоянном значении температуры окружающей среды, можно представить следующим образом:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.24)$$

Если считать, что два образца (эталон и другое исследуемое) имеют одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и соответствующее состояние поверхностей, то при предположении равенства коэффициентов их теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$, формула (2.24) примет вид:

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.25)$$

Таким образом, при известной величине массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения, а также известное значение удельной теплоемкости C_1 , C_2 вычисляется нижеприведенной зависимостью:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 \quad (2.26)$$

2.3.4. Зависимость коэффициента теплоотдачи меди, алюминия и цинка от температуры

Для проведения исследований, согласно поставленной задаче, прежде всего, следовало бы выяснить степени оправданности допущения условия $\alpha_1 = \alpha_2$. В связи с этим, нами исследован процесс охлаждения таких металлов, как медь, алюминий и цинк, для которых из научной литературы извест-

ны зависимости их теплоёмкости от температуры [69, 141, 242]. Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно приемлемой для практики прикладных задач точностью можно описать следующим уравнением:

$$T = y_0 + ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau},$$

где значения a , b , p и k - для исследуемого образца величины постоянные, $y_0 = T_0$ - значение температуры окружающей среды, $a = T_1 - T_0$, $p = T_2 - T_0$ - амплитуда как первого, так и второго процессов, равная разности температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений, т.е. при $\tau = 0$, $b = 1/\tau_1$ и $k = 1/\tau_2$, где τ_1 и τ_2 - величины постоянного охлаждения как для первого, так и для второго релаксационного процесса:

$$T = T_0 + (T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2}. \quad (2.27)$$

Дифференцируя (2.26), получим уравнения для определения скорости охлаждения:

$$\frac{dT}{d\tau} = - \left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} e^{-\tau/\tau_1} + \frac{T_2 - T_0}{\tau_2} e^{-\tau/\tau_2} \right). \quad (2.28)$$

На рис. 2.5 - 2.7 в качестве примера приведены зависимости температуры и скорости охлаждения от времени охлаждения для меди, алюминия марок А7 и цинка.

Результаты обработки графика с помощью программы Sigma Plot 10:

Equation: Exponential Decay; Double, 5 Parameter

$$T_{Cu} = 302,6805 + 199,6360 * \exp(-0,0114 * \tau) + 398,1230 * \exp(-0,0031 * \tau)$$

	R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate	
	1,0000	1,0000	1,0000	0,8962	
	Coefficient	Std. Error	t	P	VIF
y_0	302,6805	0,3232	936,3818	<0,0001	13,7905<
a	199,6360	3,6024	55,4179	<0,0001	79,0595<
b	0,0114	0,0002	60,2189	<0,0001	29,0419<
c	398,1230	3,5603	111,8221	<0,0001	257,1654<
d	0,0031	2,3220E-005	131,3603	<0,0001	80,4585<

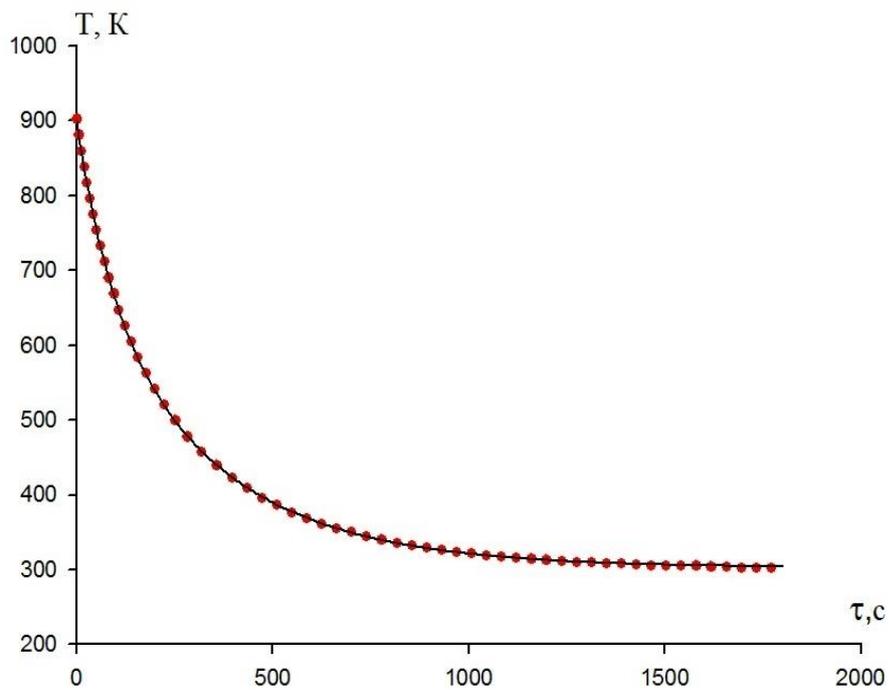


Рисунок 2.5. График зависимости температуры медного образца (T) от времени охлаждения.

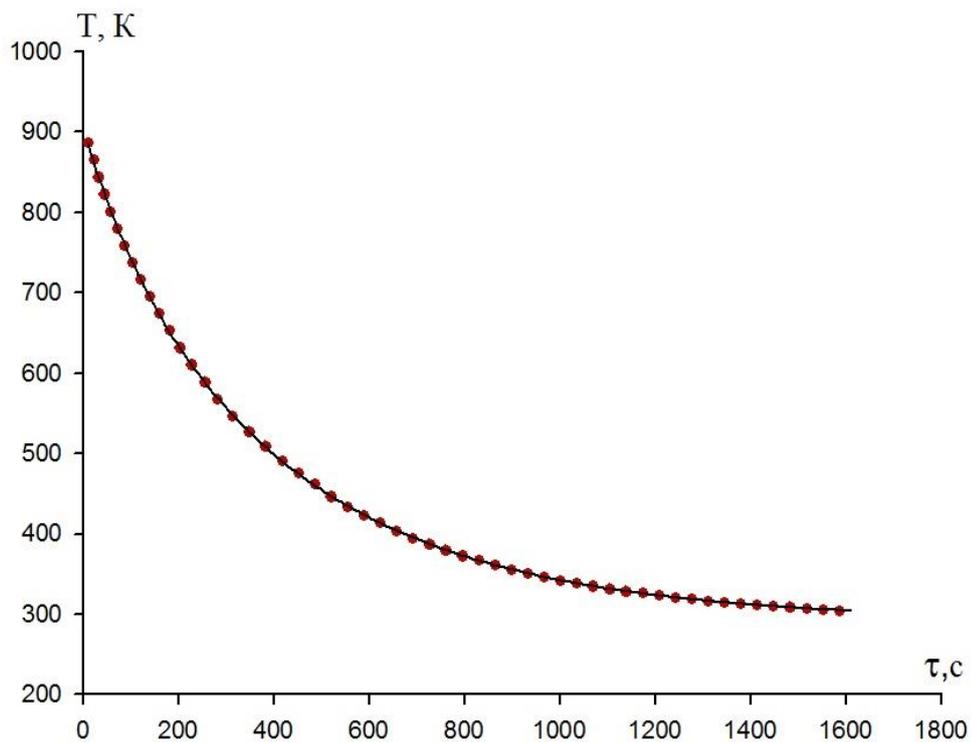


Рисунок 2.6. Зависимость температуры алюминия А7 от времени охлаждения.

По формуле (2.28) вычислили скорость охлаждения для образцов. На рис. 2.8 в качестве примера приведена температурная зависимость скорости охлаждения для меди.

$$dT/d\tau_{(Cu)} = (1,32 \cdot \exp(-\tau/323)) + (2,27 \cdot \exp(-\tau/88))$$

На рис. 2.9 и 2.10 показаны зависимость температуры алюминия марки А5N и скорость его охлаждения от времени в отдельности для первого и второго релаксационного процесса.

Нужно отметить, что, используя экспериментальные значения скорости охлаждения, из уравнения (2.23) можно определить только отношение коэффициента теплоотдачи к теплоемкости образца:

$$\frac{\alpha(T)}{c(T)} = \frac{m \left(\frac{dT}{d\tau} \right)}{S (T - T_0)}$$

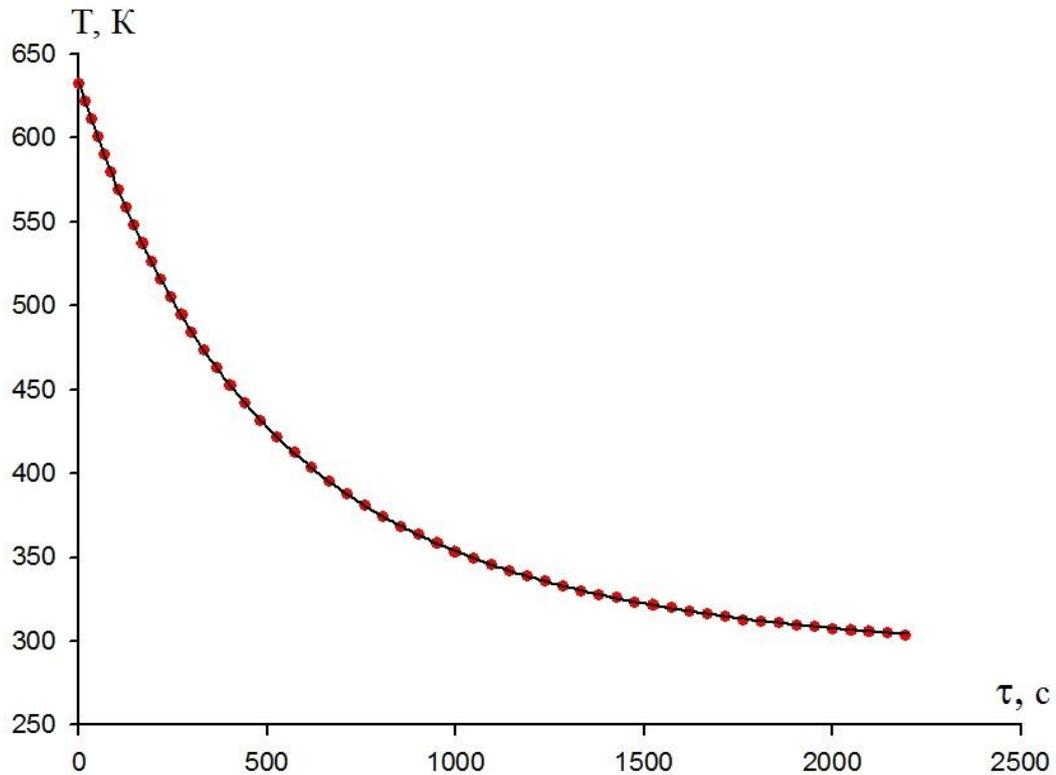


Рисунок 2.7. Зависимость температуры цинка от времени охлаждения (точка - эксперимент, сплошная линия - вычисленная по формуле):

$$T = 292,5433 + 142,6348 \cdot \exp(0,0030\tau) + 198,1298 \cdot \exp(-0,0013\tau)$$

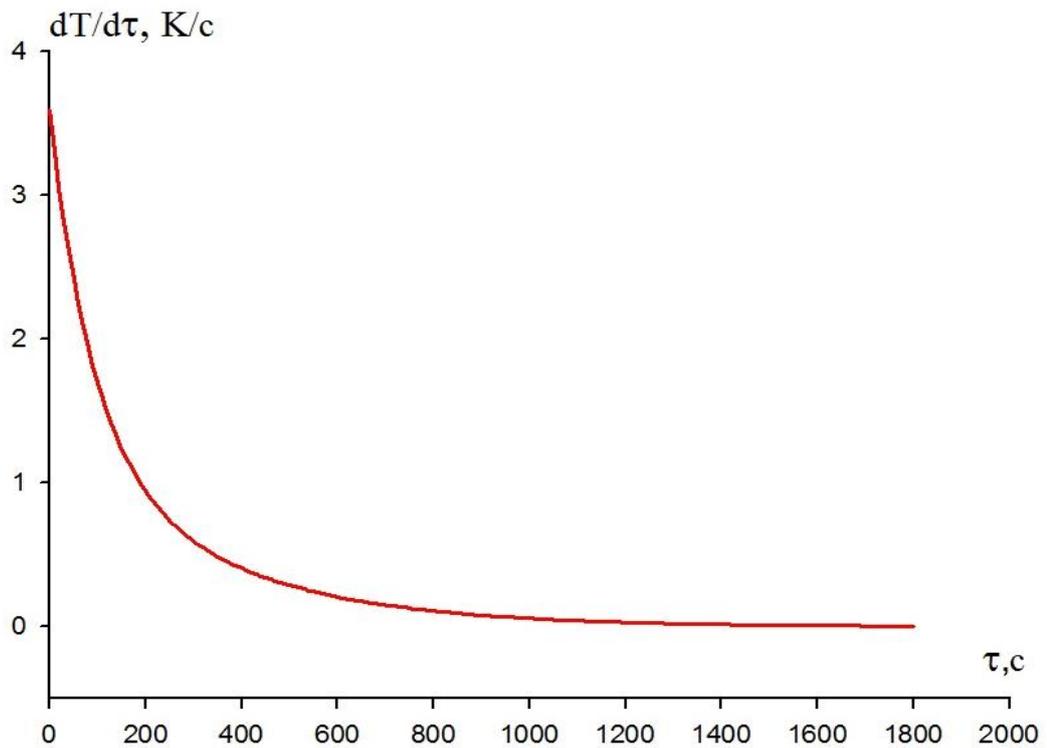


Рисунок 2.8. Температурная зависимость скорости охлаждения для меди.

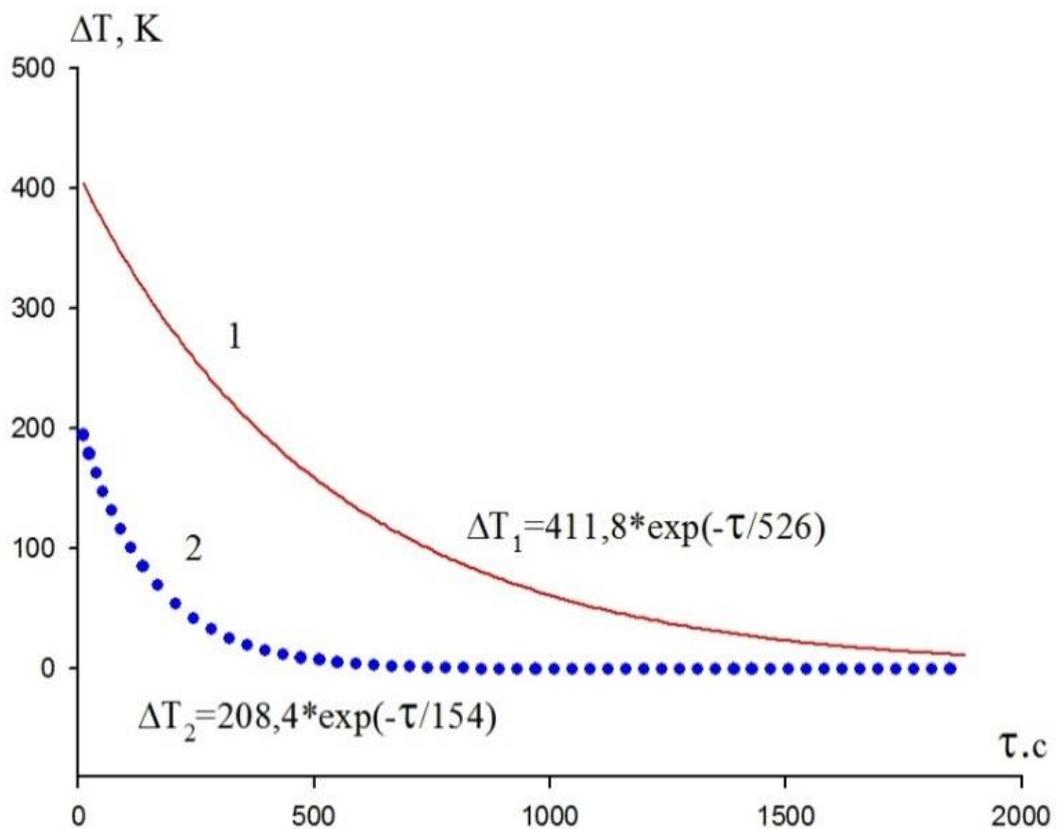


Рисунок 2.9. Зависимость температуры алюминия марки А5N от времени охлаждения для первого (1) и второго релаксационного процесса (2).

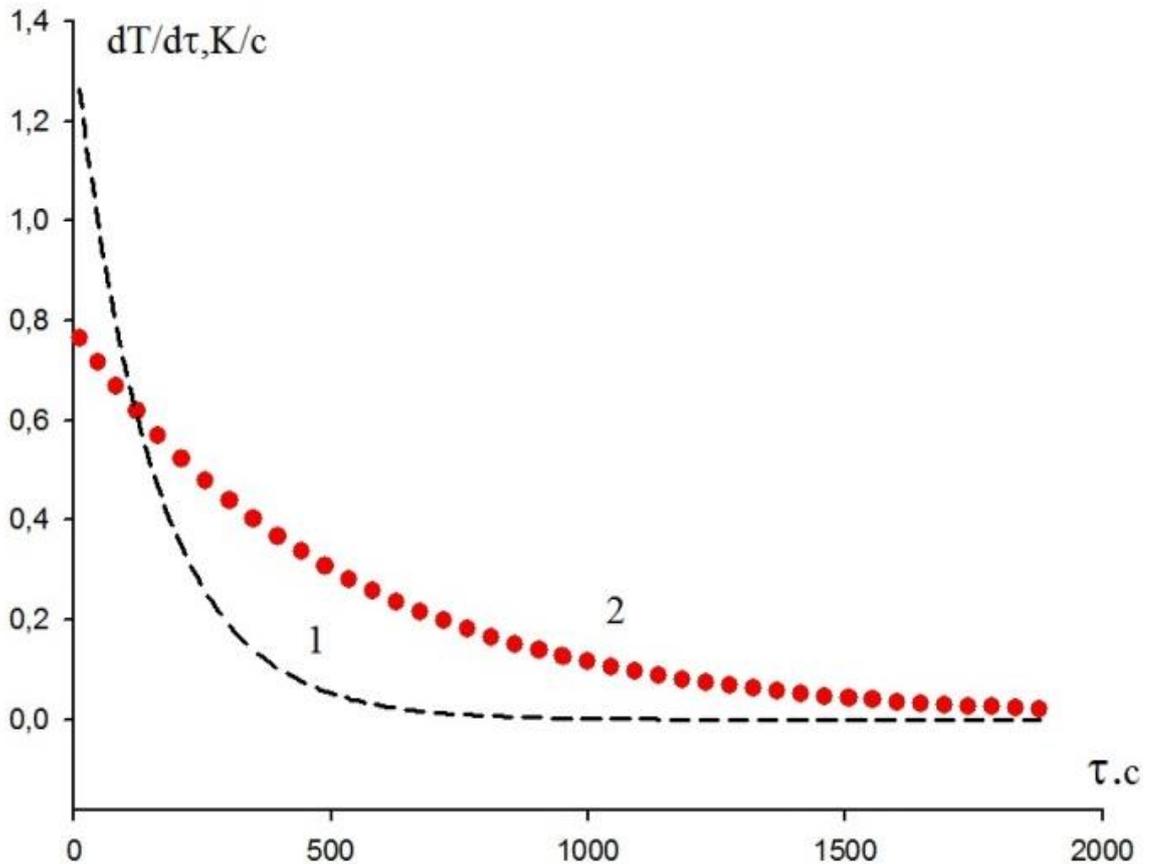


Рисунок 2.10. Зависимость скорости охлаждения А5N от времени для первого (1) и второго релаксационного процесса (2).

Известно, что по коэффициенту теплоотдачи можно вычислить теплоёмкость или по известным значениям теплоёмкости можно определить коэффициент теплоотдачи. На рис. 2.11 приведен график зависимости отношения коэффициента теплоотдачи к теплоёмкости алюминия разных марок от температуры.

Используя литературные данные по теплоемкости меди, алюминия и цинка [72, 95, 118, 129, 162, 206, 216] и экспериментально полученные нами величины скорости охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) этих образцов по следующей формуле:

$$|\alpha(T)| = \frac{c(T) m \left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{S (T - T_0)} \quad (2.29)$$

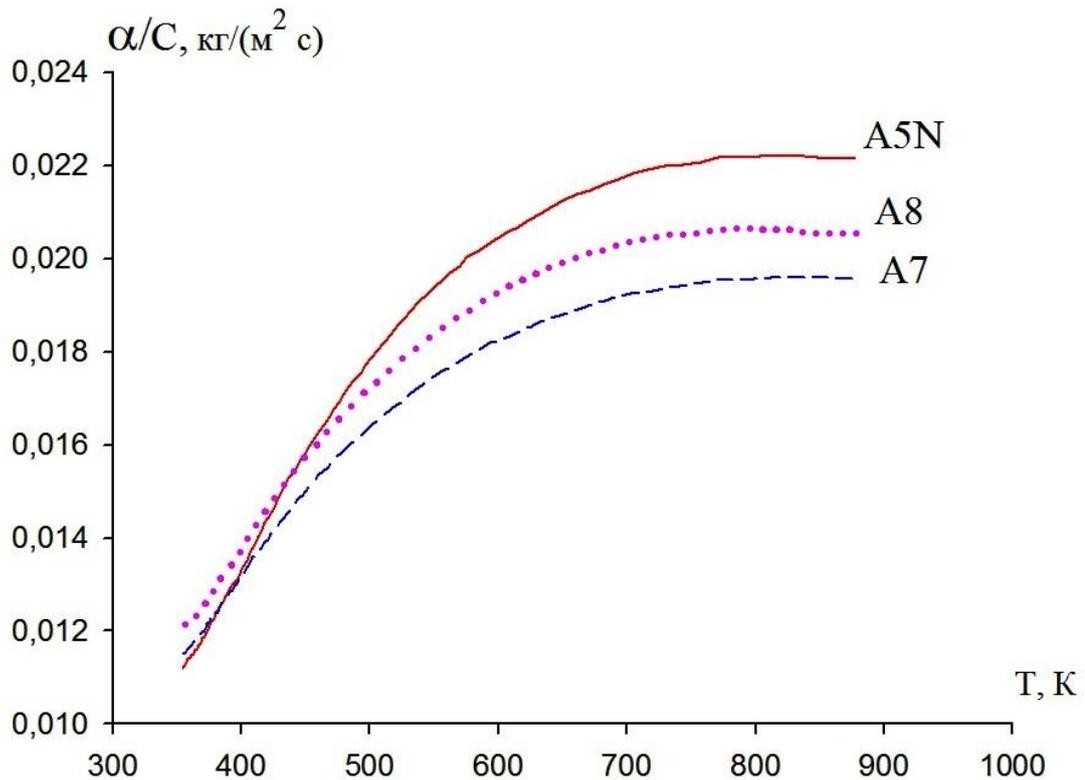


Рисунок 2.11. Зависимость $\alpha(T)/C(T)$ (кг/(м² с)) для алюминия марок А5N, А8 и А7 от температуры.

Для температурной зависимости коэффициента теплоотдачи получены следующие уравнения:

$$|\alpha(T)|_{(Cu)} = 7,559 + 0,0392 T - 1,3243 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,3518 \cdot 10^{-8} T^3;$$

$$|\alpha(T)|_{(A5N)} = 2,2578 + 0,033 T - 1,3898 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,5757 \cdot 10^{-8} T^3;$$

$$|\alpha(T)|_{(Zn)} = -14,7505 + 0,1373 T - 0,0002 T^2 + 14,18 \cdot 10^{-8} T^3 .$$

На рис. 2.12 приведена зависимость коэффициента теплоотдачи меди, алюминия марки А5N и цинка от температуры T .

Данные проведенного исследования впервые позволили рассчитать температурную зависимость коэффициента теплоотдачи для чистых металлов и их сплавов. Как видно из рис. 2.12, величины коэффициентов теплоотдачи для меди, алюминия и цинка отличаются. Поэтому для определения теплоемкости легированных сплавов для каждой группы нужно определить коэффициент теплоотдачи для исходного сплава.

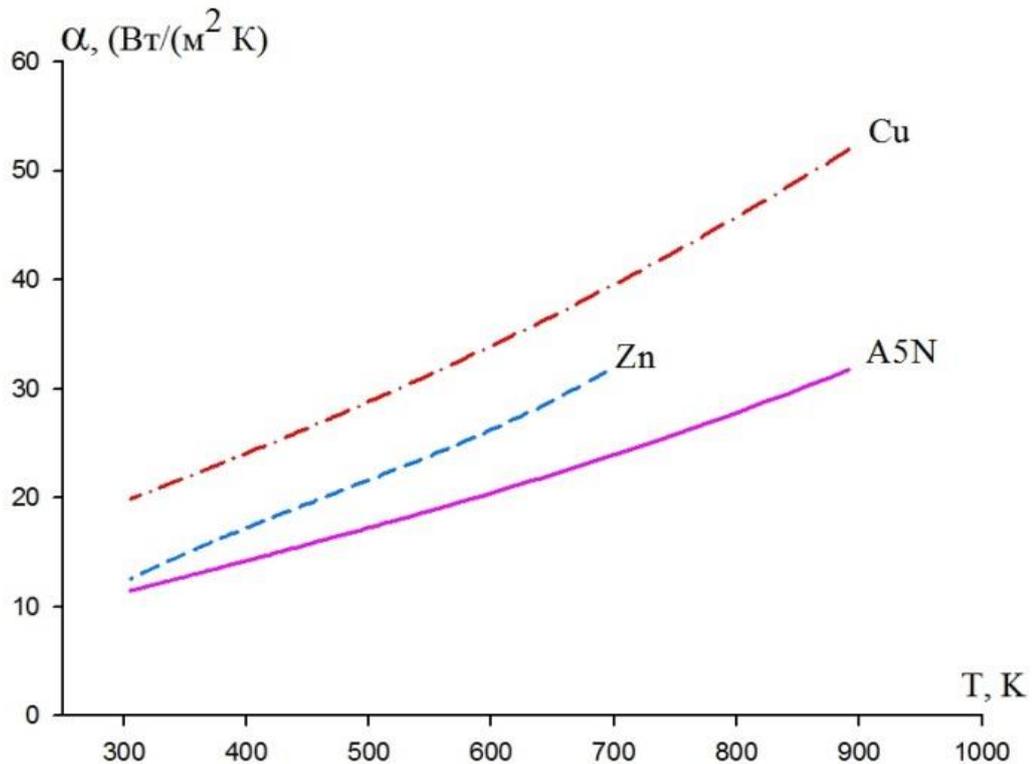


Рисунок 2.12. Зависимость коэффициента теплоотдачи меди, алюминия марки А5N и цинка от температуры T .

Для этого сначала определим теплоемкость сплава. Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу Неймана-Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (промежуточной фазы, твердого раствора) равна сумме теплоемкостей компонентов: $C = x_1 C_1 + x_2 C_2$, где x_1 и x_2 — массовые доли компонентов. Это правило выполняется для большинства интерметаллических соединений с точностью примерно 6% в области температур выше температуры Дебая. Оно хорошо применимо к промежуточным фазам и тем более к твердым растворам, причем тем лучше, чем ниже энергия их образования (связи). При низких температурах теплоемкость соединений (сплавов) не следует правилу аддитивности Неймана-Коппа; значительные отклонения от этого правила наблюдаются также при температурах, значительно превышающих температуру Дебая, благодаря неаддитивному вкладу теплоемкости электронов.

Далее, по формуле (2.30), была вычислена величина коэффициента теплоотдачи для сплава. При исследовании легированных сплавов считали, что коэффициент теплоотдачи не зависит от концентрации легирующего компонента. Затем вычислена величина удельной теплоемкости для всех исследованных нами сплавов по формуле:

$$C(T) = \frac{|\alpha(T)| S (T - T_0)}{m (dT/d\tau)} \quad (2.30)$$

ГЛАВА 3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С БЕРИЛЛИЕМ И РЗМ

3.1. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-празеодим

Фазовое равновесие (рис. 3.1). Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂ построена рентгенофазовым методом анализа в сочетании с микроструктурным анализом сплавов впервые. Сплавы были выплавлены в области предполагаемого существования тройного интерметаллида и двух вариантов фазовых равновесий. В изученной области системы обнаружено тройное соединение D₃ состава Al₅₇Be₂₃Pr₂₀, температура плавления которого составляет 1315°C. Термограмма соединения D₃ приведена на рис. 3.2 (4). Тройное соединение D₃ находится в равновесии с соединениями PrBe₁₃, PrAl₂, PrAl₃, Pr₃Al₁₁ и твёрдым раствором на основе алюминия. В изученной области системы также установлено равновесие Al-PrBe₁₃.

Политермические разрезы. Диаграмма состояния политермических разрезов упомянутой системы построена с помощью дифференциально-термического и микроструктурного методов анализа.

Исследование сплавов систем Al-D₃ и Al-PrBe₁₃ (рис. 3.3 а, б и рис. 3.4 а, б) показало, что системы являются перитектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом и неограниченной в жидком состояниях. Перитектические точки содержат по 5 и 2 мол.% D₃ и Al.

Разрезы D₃-PrBe₁₃ и D₃-PrAl₂ (рис. 3.5 а и рис. 3.6 а) являются системами эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом и неограниченной в жидком состояниях. Эвтектические точки содержат 1,6 и 21,4 мол.% PrBe₁₃ и PrAl₂, соответственно. Примерная растворимость компонентов друг в друге отражена на указанном рисунке.

Разрезы PrAl₂-PrBe₁₃ (рис. 3.5. б). На дифрактограммах всех сплавов в основном наблюдались линии двух фаз: PrAl₂ и PrBe₁₃. Анализ термограмм в сочетании с результатами микроструктурного анализа (рис. 3.5. ж) поз-

волил заключить, что разрез является эвтектического типа. Эвтектическое превращение происходит при 35,2 мол.% PrBe_{13} и температуре 1240 °С.

Разрезы $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}\text{-D}_3$ (рис. 3.6. б) Данный разрез пересекает следующие двухфазные области L+D_3 ; L+PrAl_2 ; L+Al ; трёхфазные области $\text{L+D}_3\text{+PrAl}_2$; $\text{L+PrAl}_3\text{+Pr}_3\text{Al}_{11}$ и область твёрдого раствора тройного интерметаллида в $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$. Кристаллизация двойной эвтектики происходит при температуре 1240°С и 28 мол.% D_3 . Растворимость соединения $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$ в тройном интерметаллиде D_3 не обнаружена.

Таким образом, построение диаграмм состояния политермических разрезов позволяет произвести сингулярную триангуляцию исследуемой части тройной системы Al-Be-Pr (штрихпунктирной линией показана на рис. 3.7), что даёт возможность продолжить исследования данной системы и приступить к построению проекции ликвидуса.

Поверхность ликвидуса системы $\text{Al-Be-PrBe}_{13}\text{-PrAl}_2$ (рис. 3.7). Исследованиями политермических разрезов в изученной области системы установлено 7 квазибинарных сечений: Al-D_3 , Al-PrBe_{13} , $\text{D}_3\text{-PrBe}_{13}$, $\text{D}_3\text{-PrAl}_2$, $\text{D}_3\text{-PrAl}_3$, $\text{D}_3\text{-Pr}_3\text{Al}_{11}$ и $\text{PrAl}_2\text{-PrBe}_{13}$, с помощью которого была произведена сингулярная триангуляция системы в области $\text{Al-Be-PrBe}_{13}\text{-PrAl}_3$. В результате сложную тройную систему $\text{Al-Be-PrBe}_{13}\text{-PrAl}_2$ можно представить как совокупность следующих частных вторичных систем: Al-Be-PrBe_{13} , $\text{Al-PrBe}_{13}\text{-D}_3$, $\text{D}_3\text{-PrBe}_{13}\text{-PrAl}_2$, $\text{PrAl}_2\text{-D}_3\text{-PrAl}_3$, $\text{PrAl}_3\text{-D}_3\text{-Pr}_3\text{Al}_{11}$ и $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}\text{-D}_3\text{-Al}$.

Исследованием ряда разрезов, проходящих параллельно сторонам частных подсистем, а также сопоставления результатов изученных псевдодвойных и политермических разрезов, построена диаграмма состояния изученной части системы Al-Be-Pr . Вторичные системы характеризуются наличием двух и более неинвариантных равновесий. С помощью получения дополнительных сплавов внутри каждой вторичной системы экспериментально найдены координаты трёх- и четырёхфазных равновесий. Результаты исследования частных вторичных систем приводятся ниже.

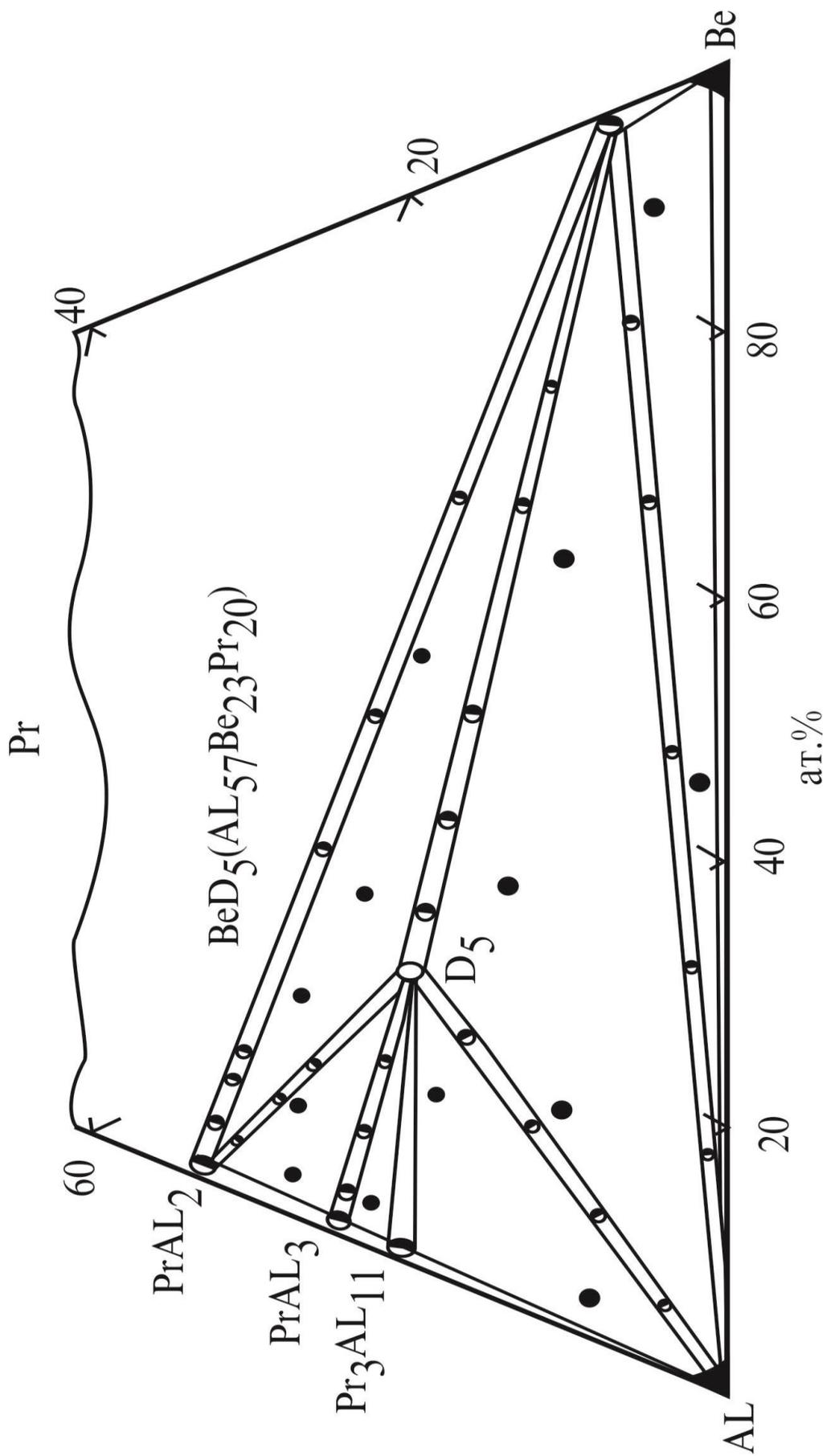


Рисунок 3.1. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂
(в неоттоженном состоянии) [164].

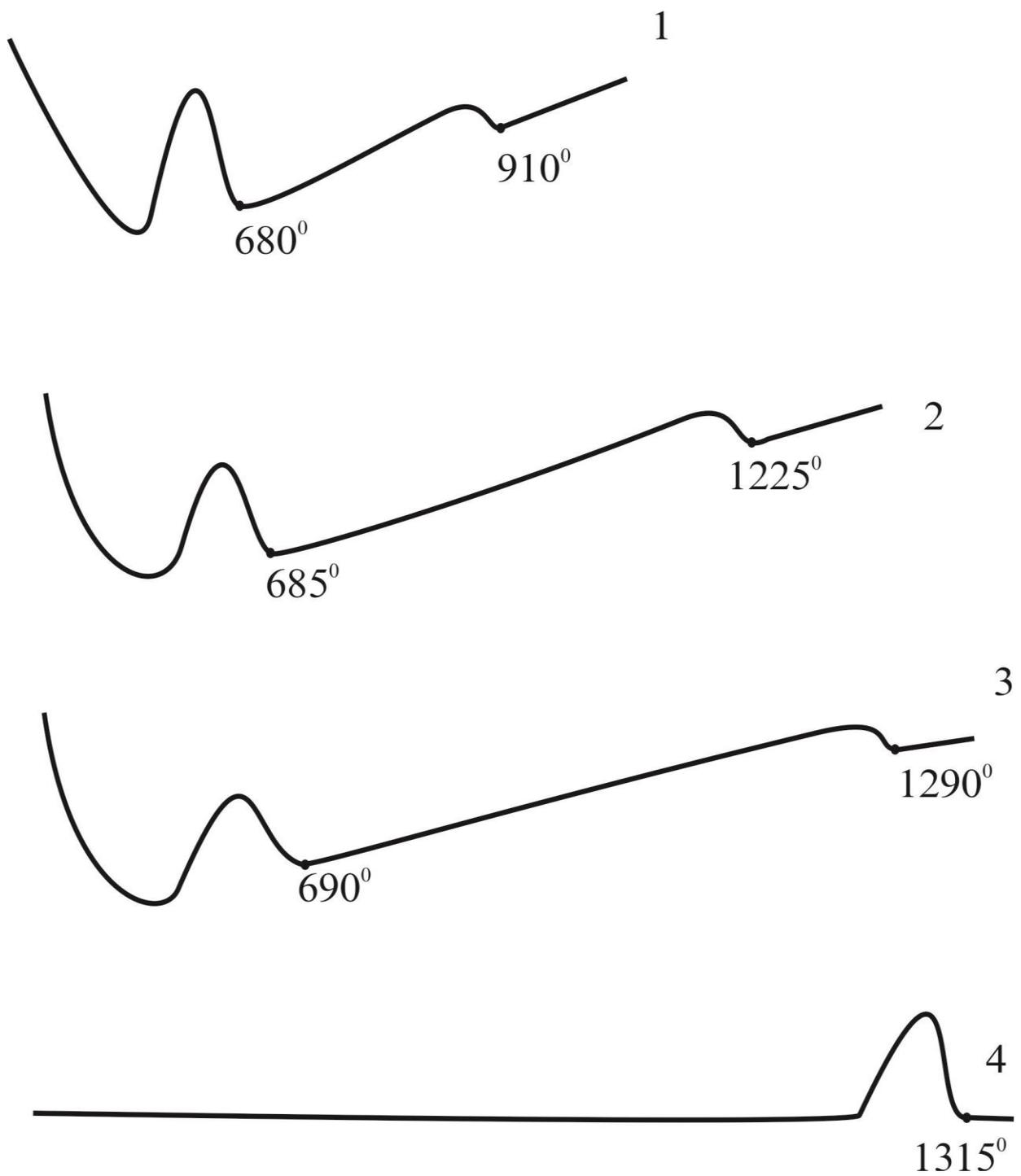


Рисунок 3.2. Термограммы сплавов системы Al-Be-Pr, ат. %

1 - $\text{Al}_{76}\text{Be}_3\text{Pr}_{21}$, 2 - $\text{Al}_{63}\text{Be}_5\text{Pr}_{32}$,

3 - $\text{Al}_{59}\text{Be}_{21}\text{Pr}_{20}$, 4 - $\text{Al}_{57}\text{Be}_{23}\text{Pr}_{20}$ (D_3)

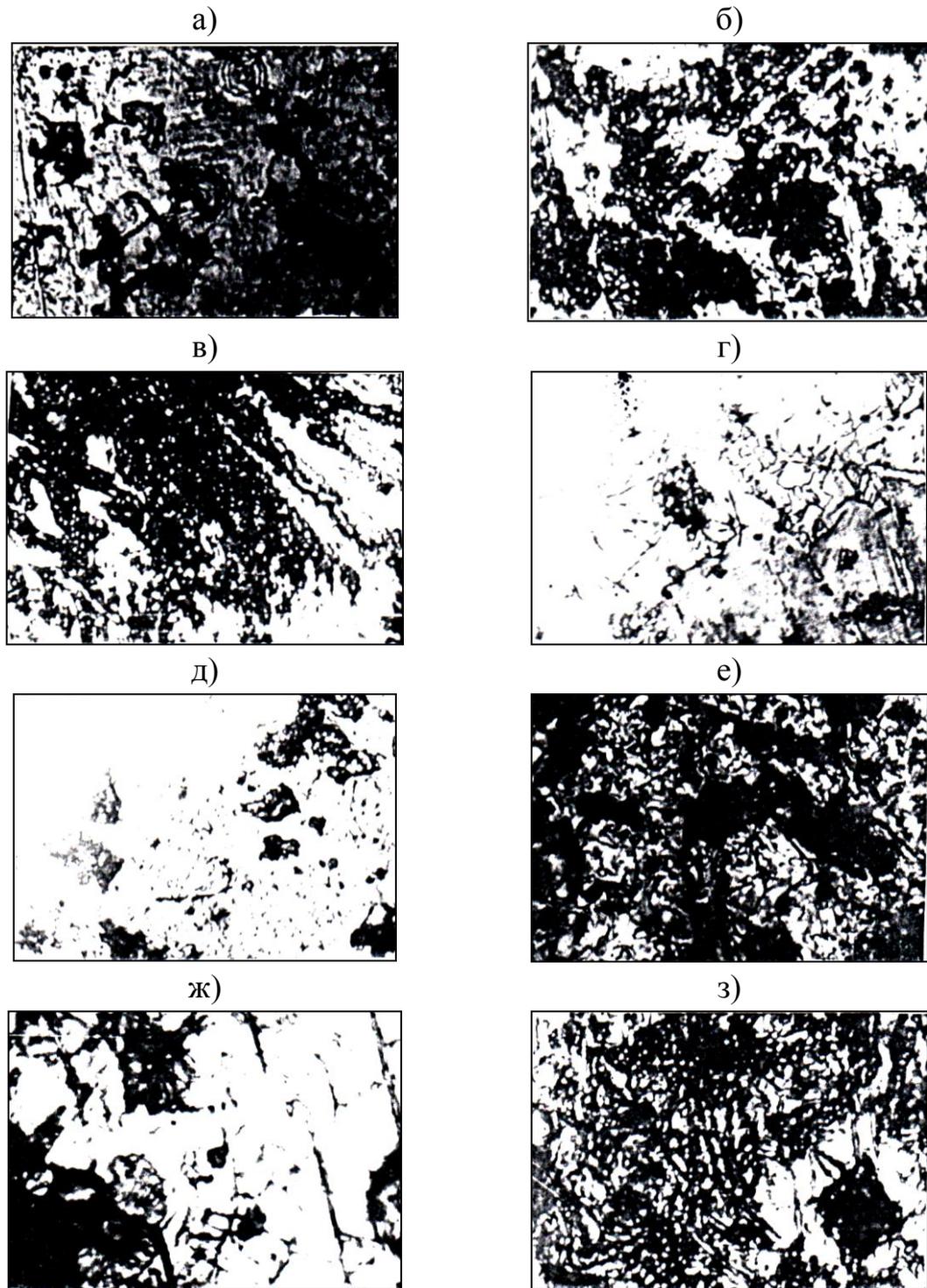


Рисунок 3.3. Микроструктуры сплавов системы Al-Be-Pr, ат. % (x400):

- | | |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| а) - $\text{Al}_{90}\text{Be}_9\text{Pr}_1$, | д) - $\text{Al}_{56}\text{Be}_{23}\text{Pr}_{21}$, |
| б) - $\text{Al}_{77}\text{Be}_2\text{Pr}_{21}$, | е) - $\text{Al}_{54}\text{Be}_{27}\text{Pr}_{19}$, |
| в) - $\text{Al}_{69}\text{Be}_7\text{Pr}_{24}$, | д) - $\text{Al}_{53}\text{Be}_{28}\text{Pr}_{19}$, |
| г) - $\text{Al}_{65}\text{Be}_3\text{Pr}_{32}$, | е) - $\text{Al}_{62}\text{Be}_{18}\text{Pr}_{20}$. |

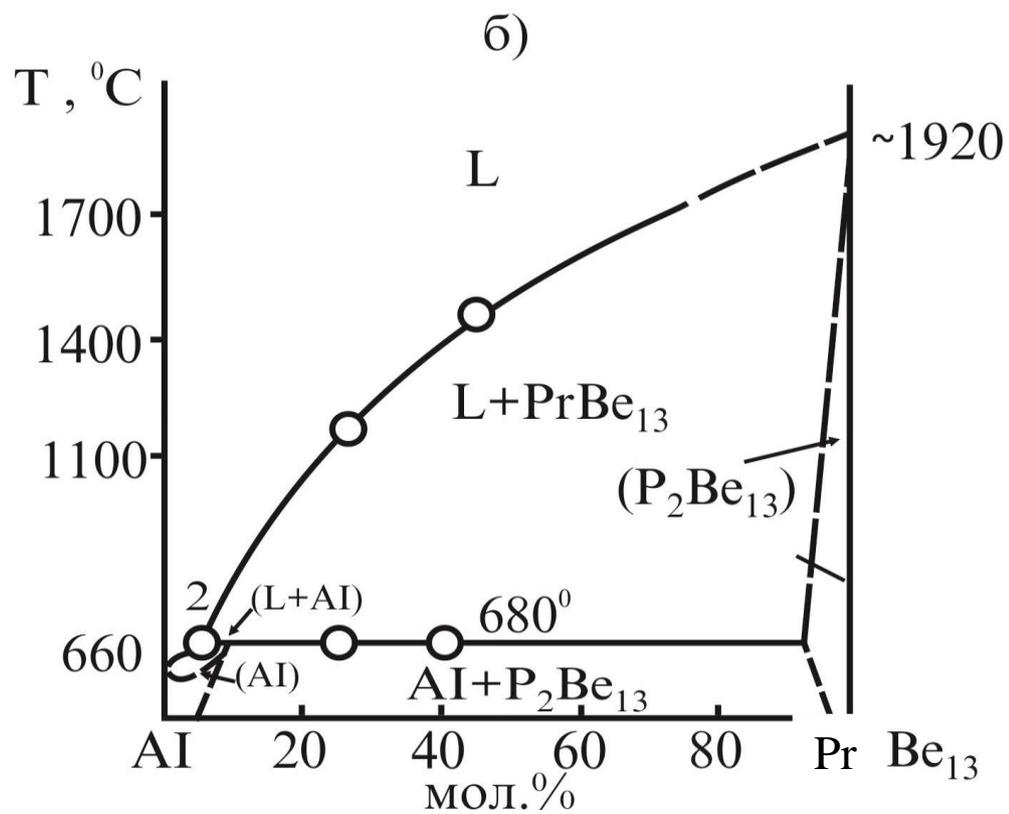
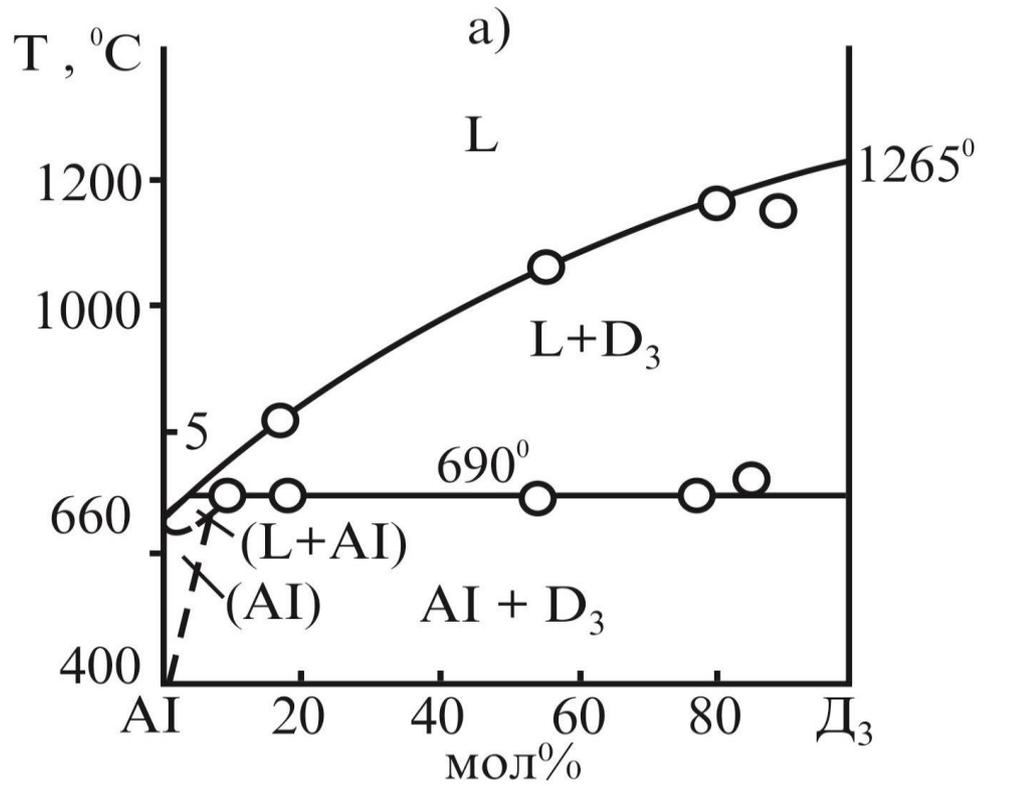


Рисунок 3.4. Политермические разрезы Al-D₃ (а) и Al-PrBe₁₃ (б) системы Al-Be-Pr [184].

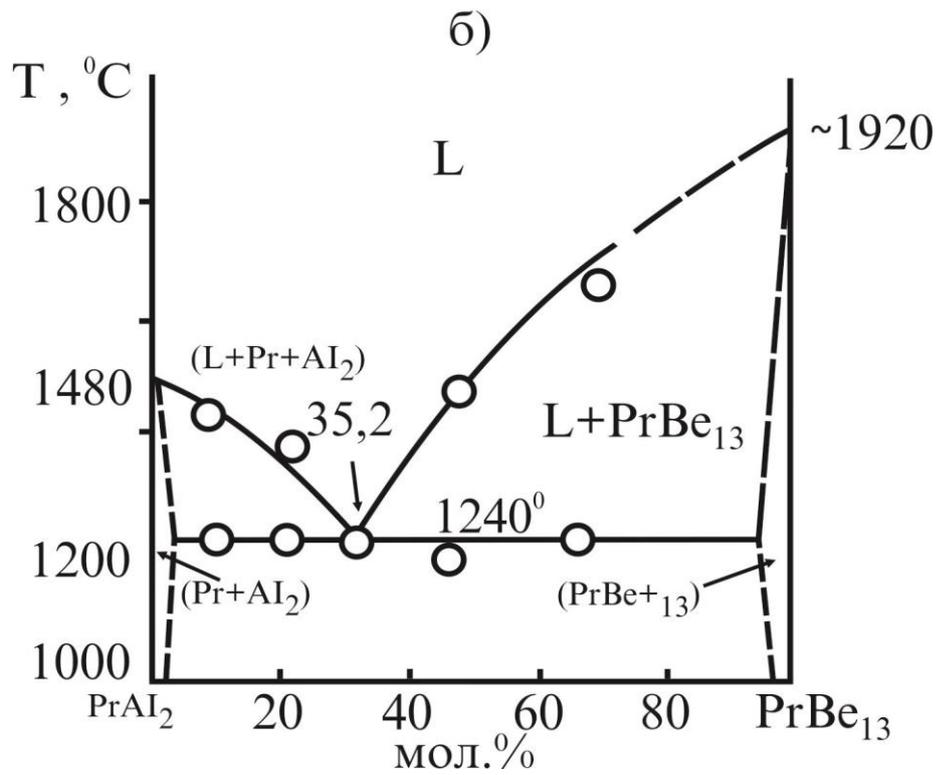
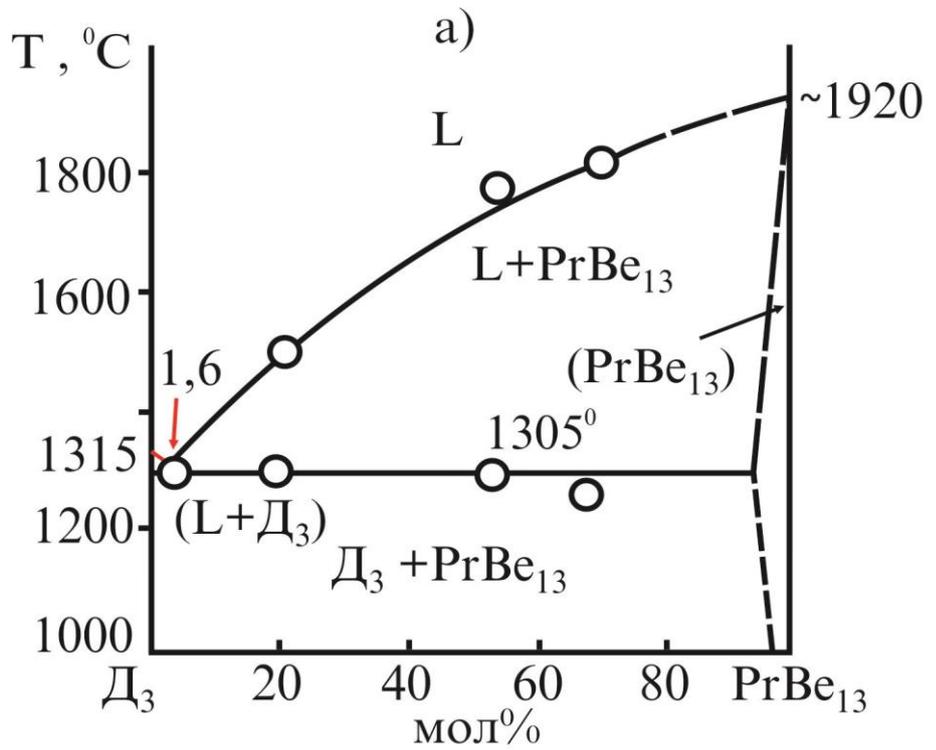


Рисунок 3.5. Политермические разрезы D_3 - $PrBe_{13}$ (а) и Pr_2Be_{13} - $PrBe_{13}$ (б) системы Al-Be-Pr [184].

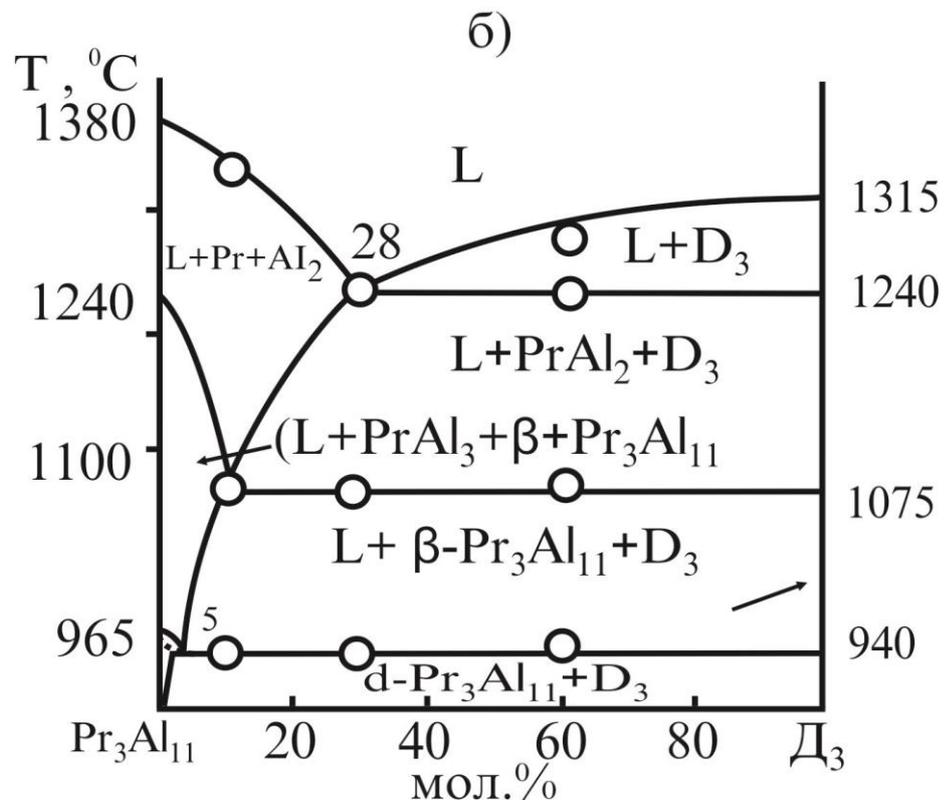
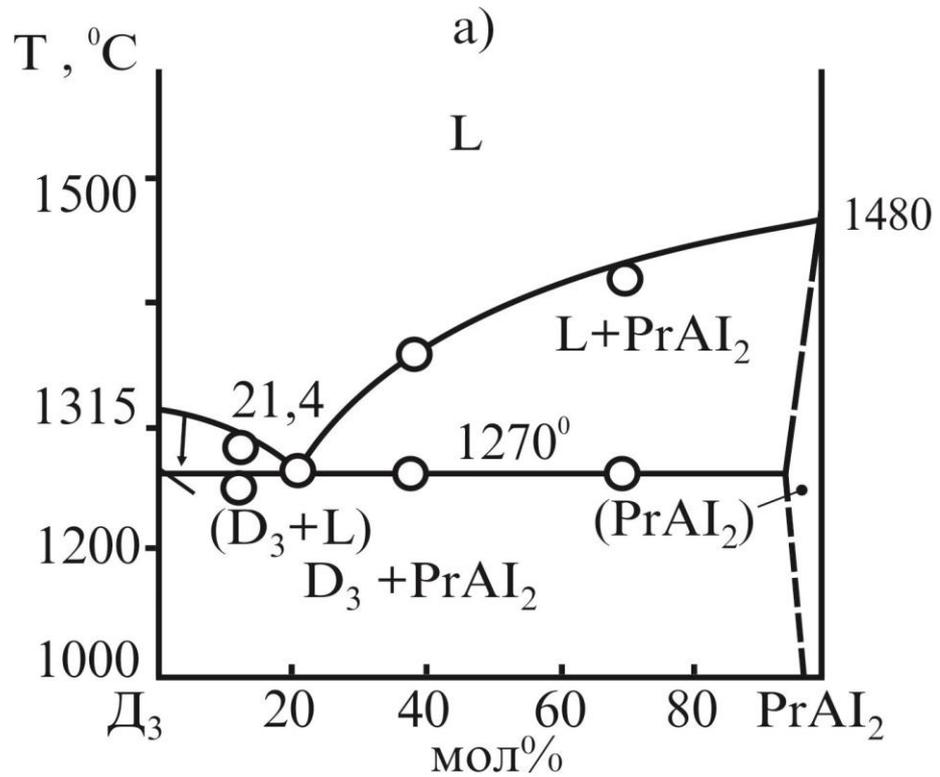


Рисунок 3.6. Политермические разрезы D_3 - $PrAl_2$ (а) и Pr_3Al_{11} - D_3 (б) системы Al-Be-Pr [184].

Подсистема D_3 -PrBe₁₃-PrAl₃. Так как все разрезы, ограничивающие данную подсистему, являются псевдодвойными эвтектического типа, сама подсистема также эвтектическая и кристаллизация сплавов в ней заканчивается по четырёхфазной реакции $L=PrBe_{13}+PrAl_2+D_3$ при температуре 1125°C. Поверхность ликвидуса системы по числу компонентов состоит из следующих полей: $e_3PrBe_{13}e_4E_1$, $e_4E_1e_5PrAl_2$ и $D_3e_4E_1$, которые пересекаются по трём моновариантным линиям e_3E_1 , e_4E_1 и e_5E_1 пересекающимся в инвариантной эвтектической точке E_1 . Проекция поверхности ликвидуса данной системы включает следующие поля первичной кристаллизации сплавов: PrBe₁₃, PrAl₂ и D₃.

Подсистема Be-Al-PrBe₁₃ ограничена двумя системами перитектического и одной эвтектического типов. По числу компонентов поверхность ликвидуса системы состоит из следующих поверхностей: $e_1Ver_1P_1$, $p_1P_1p_2PrBe_{13}$ и $e_1P_1p_2Al$, которые пересекаются по моновариантным линиям p_1P_1 , p_2P_1 и P_1e_1 , сходящимся в инвариантной эвтектической точке e_1 . Кристаллизация сплавов подсистемы заканчивается в точке e_1 при температуре 645 °C.

Подсистема Al-D₃-Pr₃Al₁₁. Анализ термограмм сплавов подсистемы показал, что кристаллизация сплавов системы завершается в инвариантной эвтектической точке e_2 при температуре 640°C. По числу компонентов поверхность ликвидуса системы состоит из следующих трёх поверхностей $Alp_3P_3e_2$, $p_3D_3e_5P_4P_3$ и $p_4P_4P_3e_2$.

Подсистема Al-PrBe₁₁-D₃. Детальное исследование термограмм сплавов, полученных внутри системы, ограничивающей ее, показали, что процесс кристаллизации сплавов завершается не в самой системе, а вместе со сплавами системы Al-Be-PrBe₁₃ в эвтектической точке e_1 .

В результате исследования поверхностей ликвидуса шести частных вторичных подсистем была построена общая поверхность ликвидуса системы Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂ (рис. 3.7), в которой установлены поля кристаллизации всех компонентов и интерметаллидов.

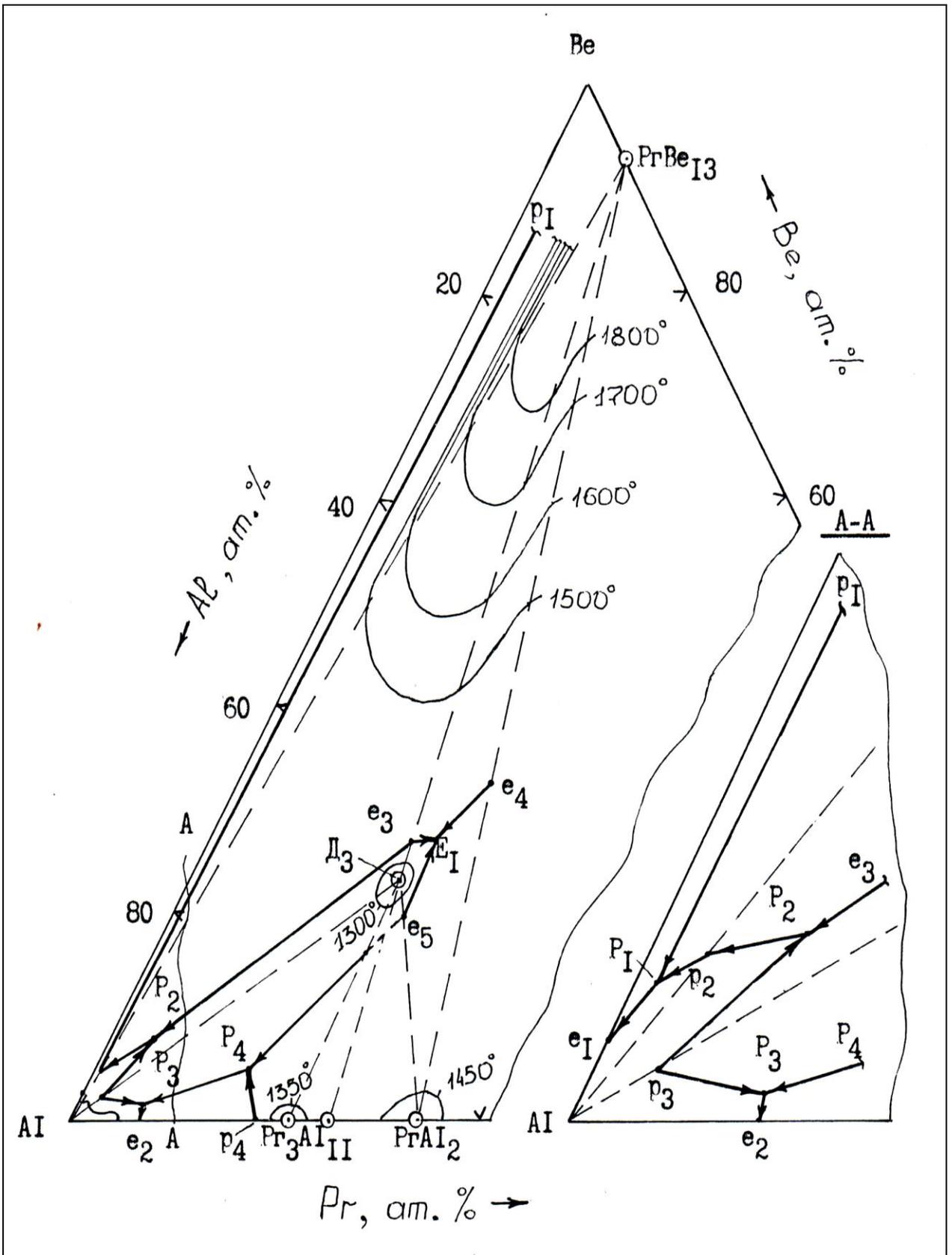


Рисунок 3.7. Проекция поверхности ликвидуса сплавов системы Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂ [185].

Таблица 3.1

**Характеристики неинвариантных равновесий
в системе Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂ [185]**

Нонвар. точка на рис. 3.7	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равнов. °С	Равновесия
	Al	Be	Pr		
e ₁	97,6	2,4	-	644	L=Al+Be
e ₂	95	-	5	640	L=Al+Pr ₃ Al ₁₁
e ₃	55,5	25,5	19	1305	L=D ₃ +PrBe ₁₃
e ₄	31,5	44,3	24,2	1240	L=PrBe ₁₃ +PrAl ₂
e ₅	60,3	17,2	22,5	1270	L=D ₃ +PrAl ₂
P ₁	-	99,99	0,01	1289	L+PrBe ₁₃ =Be
P ₂	94,2	4,7	1,1	680	L+PrBe ₁₃ =Al
P ₃	98,1	1,8	0,7	690	L+D ₃ =Al
P ₄	81	-	19	1240	L+ PrAl ₂ =Pr ₃ Al ₁₁
P ₁	96,2	3,6	0,2	654	L+PrBe ₁₃ =Be+Al
P ₂	88,6	7,9	3,5	683	L+PrBe ₁₃ =Al+D ₃
P ₃	93,9	0,8	5,3	665	L+D ₃ =Pr ₃ Al _n +Al
P ₄	81,9	4,6	13,5	984	L+D ₃ =Pr ₃ Al _n +Al
E ₁	53,1	25,6	21,3	1125	L=PrAl ₂ +PrBe ₁₃ +D ₃

3.2. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-неодим [183]

Фазовое равновесие (рис. 3.8). Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂ построена нами впервые. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂, построено по результатам рентгенофазового и микроскопического анализов, приведено на рис.3.8. Тщательный анализ рентгенограмм сплавов системы в сочетании с анализом микроструктур и ДТА сплавов системы показали, что система Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂ по характеру физико-химического взаимодействия компонентов, составу тройного интерметаллида похожа на систему Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂, т.е. в изученной части системы обнаружено тройное соединение D₄ состава Al₅₇Be₂₃Nd₂₀. Температура плавления D₄ равна 1265°C. Также обнаружены двухфазные равновесия Al-NdBe₁₃, NdBe₁₃-D₄, NdBe₁₃-NdAl₂, NdAl₂-D₄, D₄-Al, D₄-NdAl₃ и Nd₃Al₁₁-D₄.

Политермические разрезы. Исследование и построение политермических разрезов проводились с привлечением рентгенофазового, диффе-

ренциально-термического и металлографического анализов. Результаты исследований приводятся ниже. Как и в других системах, были выбраны все двухфазные разрезы алюминиевого угла системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂

Разрезы Al-D₄ и Al-NdBe₁₃ (рис. 3.11. а, б). По данным исследований 12 сплавов, расположенных на приведённых разрезах, построены диаграммы их состояния. Существование термических эффектов в интервале от 1,6 до 1,2 мол.% D₄ и NdBe₁₃ при температурах соответственно 670°C и 675°C соответственно свидетельствует о существовании неинвариантных равновесий в данных системах. С помощью ДТА сплавов этих разрезов в сочетании с микроструктурным анализом определены составы перитектических точек. Растворимость алюминия в D₄ и NdBe₁₃ применяемыми методами не обнаружена.

Разрез D₄-NdBe₁₃ (рис. 3.12. а). Рентгенофазовый анализ в сочетании с металлографическим анализом показал, что разрез является двойной системой перитектического типа с ограниченной растворимостью тройного интерметаллида в соединении NdBe₁₃ в твёрдом и неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состояниях.

Разрезы D₄-NdBe₁₃ и NdAl₂-NdBe₁₃ (рис. 3.12. а, б). Анализ и идентификация термограмм 12 сплавов этих разрезов и тщательный анализ микроструктуры сплавов показали, что оба разреза являются квазибинарными системами эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов (D₄ не растворяет NdAl₂) друг в друге в твёрдом и неограниченной - в жидком состояниях. Эвтектическое превращение имеет место при 65,7 и 7 мол.% NdAl₂ соответственно.

Разрез Nd₃Al₁₁-D₄ (рис. 3.13, б) Данный разрез пересекает двухфазные области L+D₄; L+NdAl₂, трёхфазные области L+D₄+NdAl₂; L+D₄ и область твёрдого раствора тройного интерметаллида в α-Nd₃Al₁₁. Кристаллизация двойной эвтектики происходит при температуре 1235°C и 48 мол.% D₄. Растворимость соединения Nd₃Al₁₁ в тройном интерметаллиде D₄ не обнаружена.

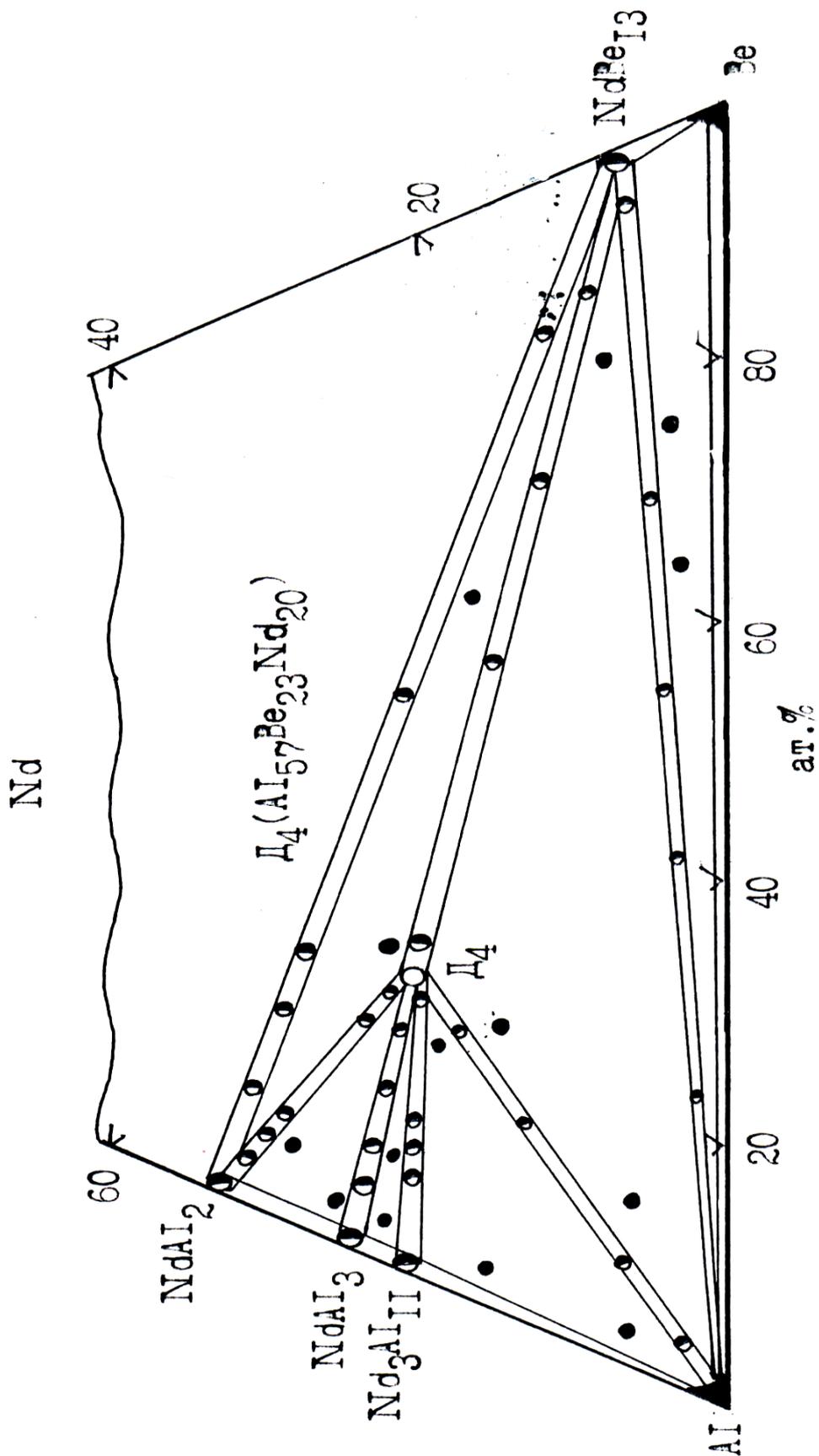


Рисунок 3.8. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂
(в неоттоженном состоянии) [164]

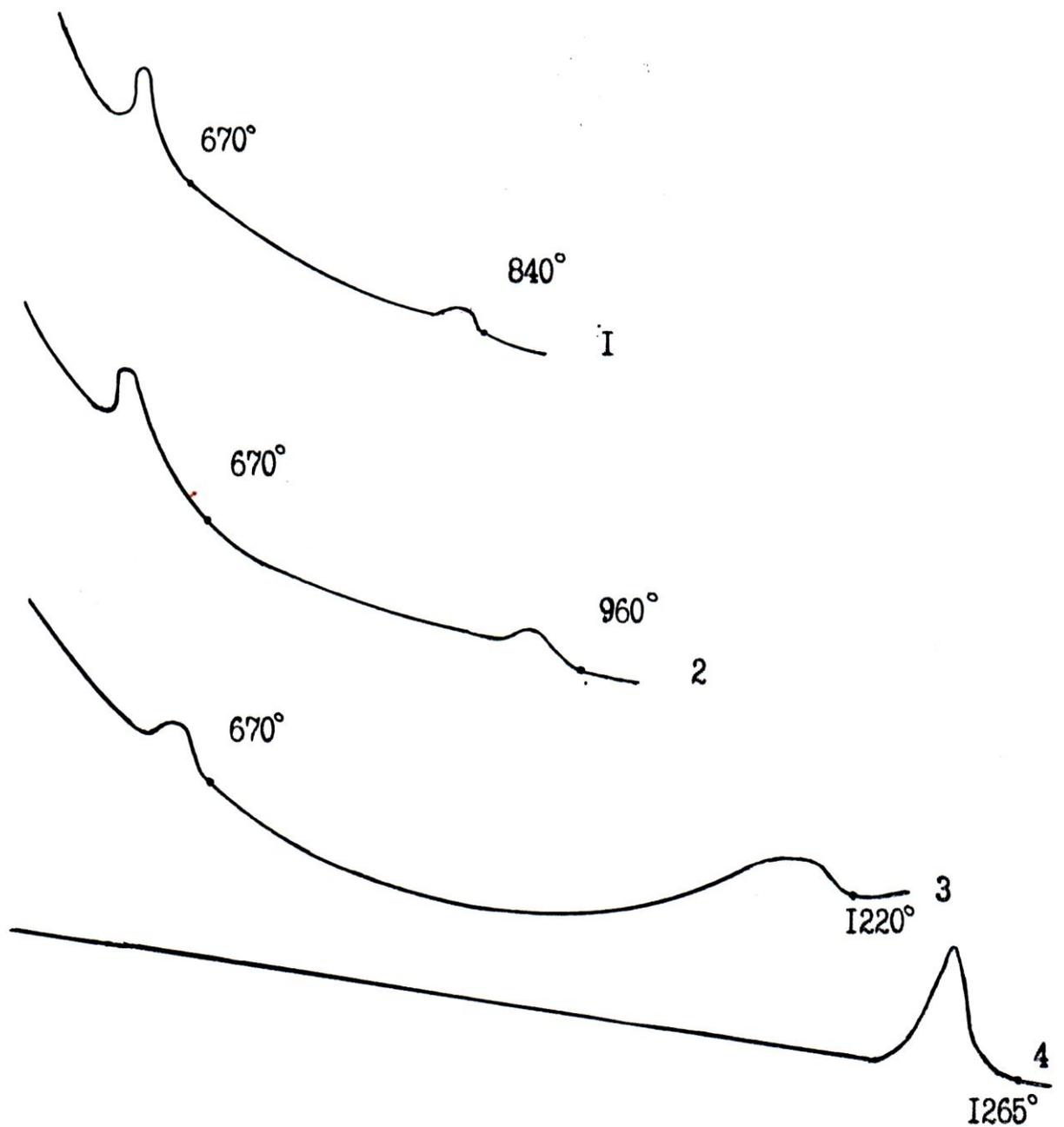


Рисунок 3.9. Термограммы сплавов системы Al-Be-Nd, ат. %

1 - $\text{Al}_{95}\text{Be}_4\text{Nd}_1$, 2 - $\text{Al}_{75}\text{Be}_{23}\text{Nd}_2$,

3 - $\text{Al}_{65}\text{Be}_{12}\text{Nd}_{23}$, 4 - $\text{Al}_{57}\text{Be}_{23}\text{Nd}_{20}$

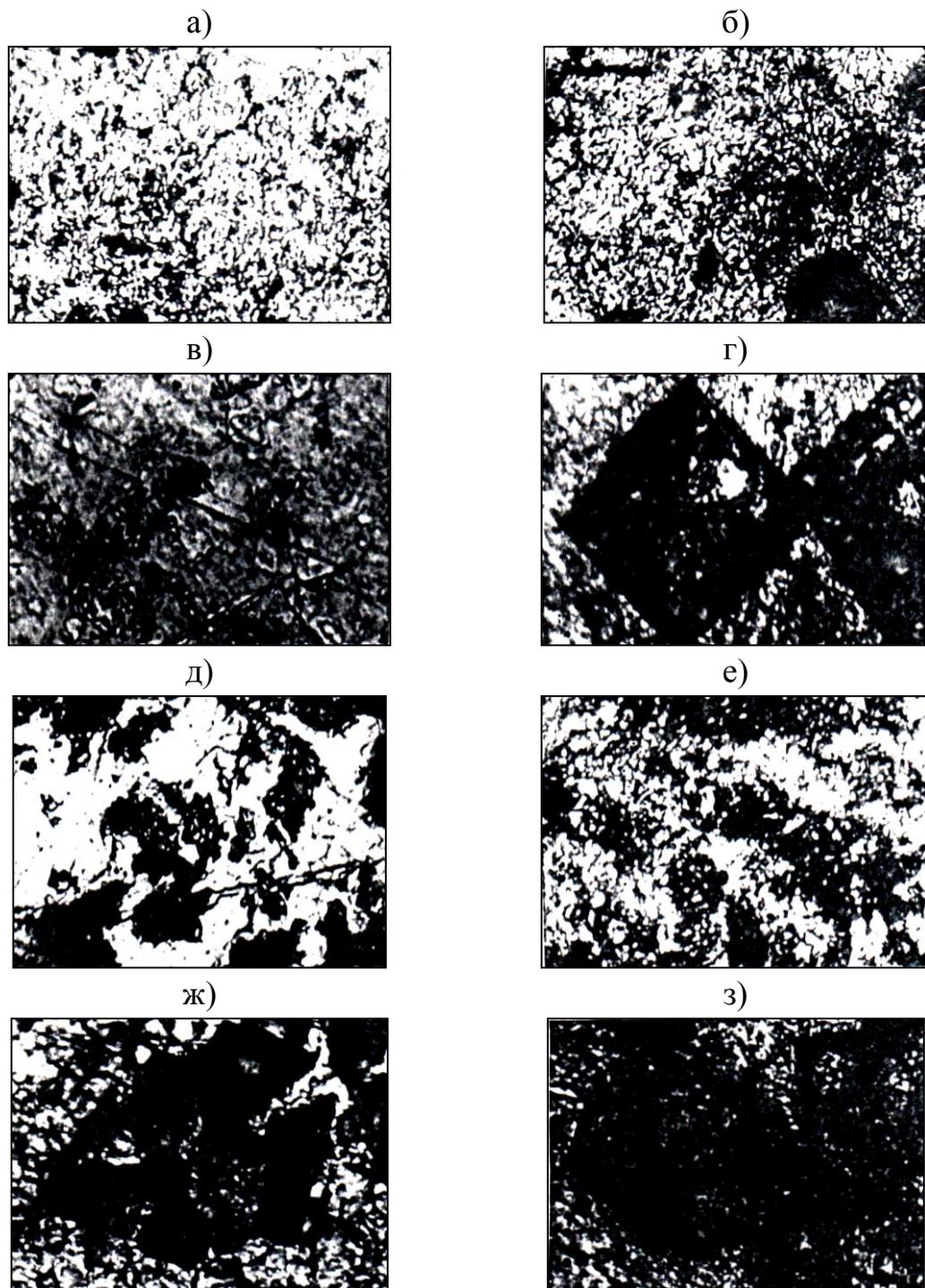


Рис. 3.10. Микроструктуры сплавов системы Al-Be-Nd, ат. % (x400):

- | | |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| а) - $\text{Al}_{97}\text{Be}_2\text{Nd}_1$, | д) - $\text{Al}_{57}\text{Be}_{24}\text{Nd}_{19}$, |
| б) - $\text{Al}_{76}\text{Be}_2\text{Nd}_{22}$, | е) - $\text{Al}_{56}\text{Be}_{23}\text{Nd}_{21}$, |
| в) - $\text{Al}_{65}\text{Be}_5\text{Nd}_{30}$, | д) - $\text{Al}_{49}\text{Be}_{25}\text{Nd}_{26}$, |
| г) - $\text{Al}_{75}\text{Be}_{23}\text{Nd}_2$, | е) - $\text{Al}_{55}\text{Be}_{42}\text{Nd}_3$. |

Таким образом, в результате исследования политермических разрезов сплавов, богатых алюминием, тройной системы Al-Be-Nd были установлены 7 политермических разрезов, 6 из которых участвуют в триангуляции алюминиевого угла системы. Триангулирующими разрезами являются: Al-D₄, Al-NdBe₁₃, D₄-NdAl₂, D₄-Nd₃Al₁₁, D₄-Nd₃Al₁₁ и NdAl₂-NdBe₁₃.

Поверхность ликвидуса системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂. Исследование политермических разрезов и сингулярная триангуляция алюминиевого угла системы Al-Be-Nd, которая пунктиром показана на рис. 3.14, позволило разбить сложную тройную систему на совокупность частных тройных систем: Al-Be-NdBe₁₃, Al-NdBe₁₃-D₄, Al-D₄-Nd₃Al₁₁, Nd₃Al₁₁-D₄-NdAl₂ и D₄-NdBe₁₃-NdAl₂.

Подсистема Al-Be-NdBe₁₃. ДТА в сочетании с микроструктурным анализом сплавов показал, что кристаллизация сплавов данной подсистемы заканчивается в инвариантной эвтектической точке e₁. По числу компонентов поверхность ликвидуса подсистемы состоит из следующих поверхностей: Ale₁P₁p₂, e₁BeP₁P₁ и P₁p₁NdBe₁₃p₂, которые пересекаются по трём моновариантным линиям p₁P₁P₁e₁ и p₂P₁.

Подсистема Al-NdBe₁₃-D₄. По числу компонентов поверхность ликвидуса системы состоит из следующих трёх поверхностей: Alp₂P₂p₃, p₃P₂p₅D₄ и p₅NdBe₁₃p₂P₂, которые пересекаются по трём моновариантным линиям p₂P₂P₃P₁ и p₅P₂, сходящимся в точке p₃. Кристаллизация сплавов данной подсистемы заканчивается не в самой системе, а вместе со сплавами предыдущей подсистемы в точке e₁.

Подсистема Al-D₄-Nd₃Al₁₁. Анализ термограмм сплавов подсистемы показал, что кристаллизация сплавов системы завершается в инвариантной эвтектической точке e₂ при температуре 640 °С. По числу компонентов поверхность ликвидуса системы состоит из следующих трёх поверхностей: Alp₃P₃e₂, p₃D₄e₃P₄P₃ и p₄P₄P₃e₃.

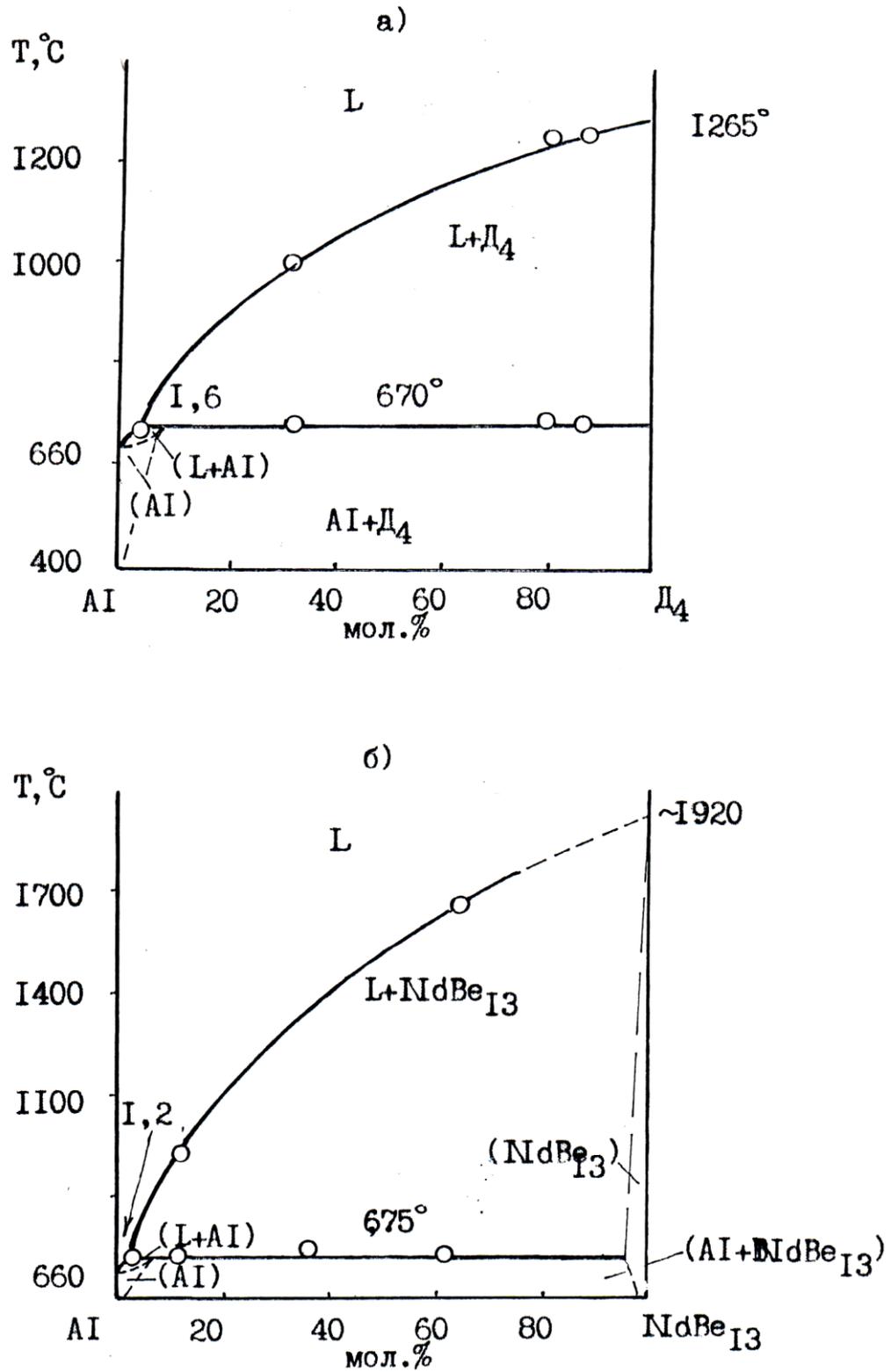


Рисунок 3.11. Политермические разрезы Al-D₃ (а) и Al-NdBe₁₃ (б) системы Al-Be-Nd [185].

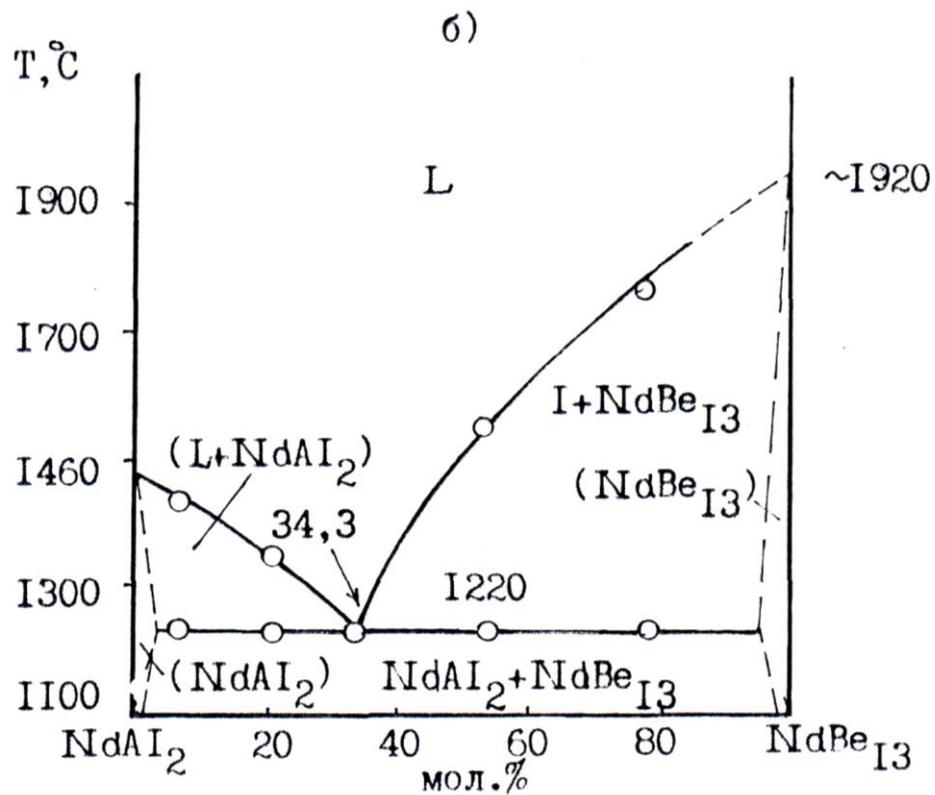
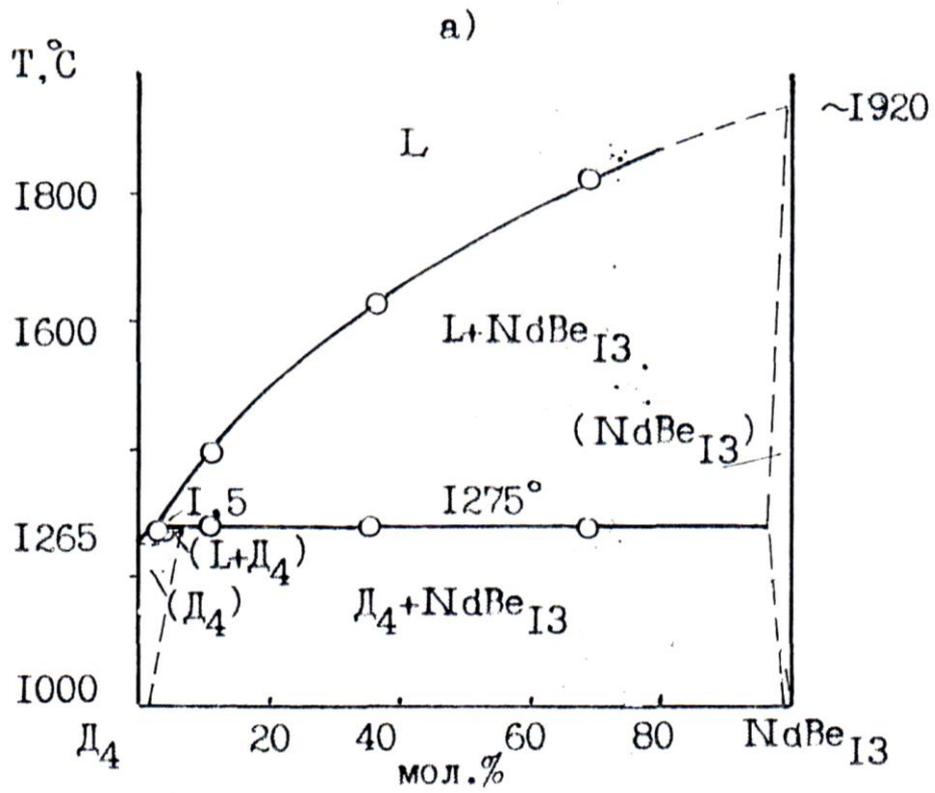


Рисунок. 3.12. Политермические разрезы D_3 - $NdBe_{13}$ (а)
и Nd_2Be_{13} - $NdBe_{13}$ (б) системы Al-Be-Nd [185].

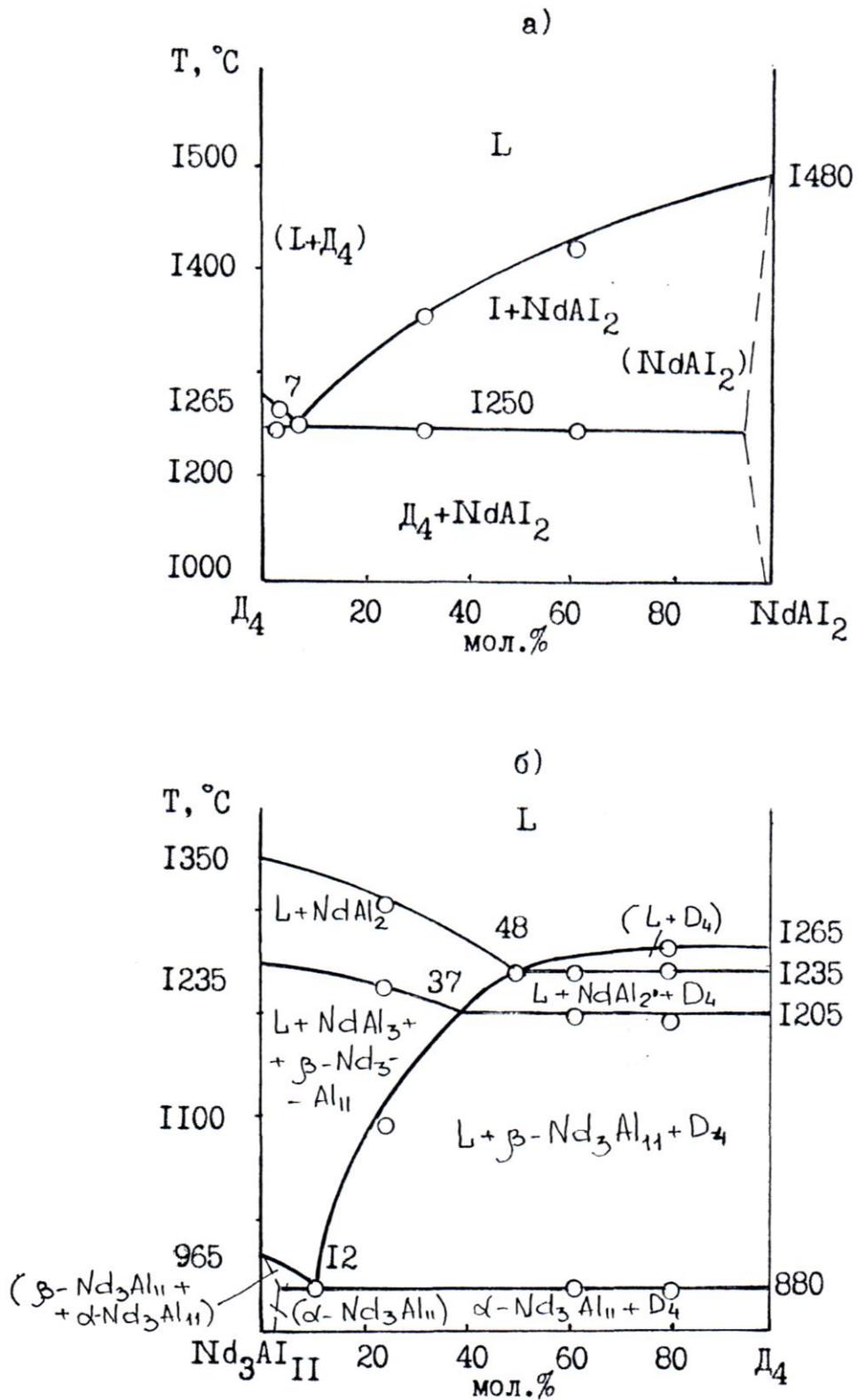


Рисунок 3.13. Политермические разрезы D_4 - $NdAl_2$ (а) и Nd_3Al_{11} - D_4 (б) системы Al-Be-Nd [185].

Подсистема D_4 -NdBe₁₃-NdAl₃. Получением дополнительных сплавов внутри подсистемы и тщательным анализом ДТА и микроструктуры сплавов построена поверхность ликвидуса упомянутого разреза. Подсистема D_4 -NdBe₁₃-NdAl₂ ограничена тремя разрезами эвтектического типа. Соответственно и сама подсистема является эвтектической. Температура и координаты системы приведены в табл. 3.2.

Общая поверхность ликвидуса алюминиевого угла системы Al-Be-Nd была построена с учётом построенных диаграмм фазовых равновесий, псевдодвойных разрезов и анализа поверхностей ликвидуса изученных подсистем.

В изученной области системы установлено существование 7 полей первичной кристаллизации двойных и тройных интерметаллических соединений, а также исходных компонентов. Наибольшая доля первичной кристаллизации на поверхности ликвидуса относится к тугоплавкому соединению NdBe₁₃.

Таблица 3.2

Характеристики неинвариантных равновесий в системе
Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂ [185]

Нонвар. точка на	Концентрация компонентов, %			Температур. равнов., °С	Равновесие
	Al	Be	Nd		
E ₁	97,6	2,4	-	644	L=Al+Be
E ₂	92	-	8	640	L= Al+Nd ₃ Al ₁₁
E ₃	58,1	20,7	21,2	1250	L=D ₄ +NdAl ₂
E ₄	44,2	31,9	23,9	1220	L=NdBe ₁₃ +NdAl ₂
P ₁	-	99,99	0,01	1016	L+NdBe ₁₃ =Be
P ₂	97,7	1,9	0,4	675	L+NdBe ₁₃ =Al
P ₃	98,1	1,1	0,8	670	L+D ₄ =Al
P ₄	76	-	24	1205	L+NdAl ₂ =Nd ₃ Al ₁₁
P ₅	55,4	26,4	26,4	1275	L+NdBe ₁₃ =D ₄
E ₁	50,1	27,7	22,2	1164	L=NdBe ₁₃ +D ₄ +NdAl ₂
P ₁	96,5	2,8	0,7	656	L+NdBe ₁₃ =Al+Be
P ₂	97,6	2,0	0,4	673	L+NdBe ₁₃ =D ₄ +Al
P ₃	91,4	1,5	7,1	646	L+D ₄ =Nd ₃ Al ₁₁ +Al
P ₄	80,0	4,0	16,0	1190	L+D ₄ =Nd ₃ Al ₁₁ +Al

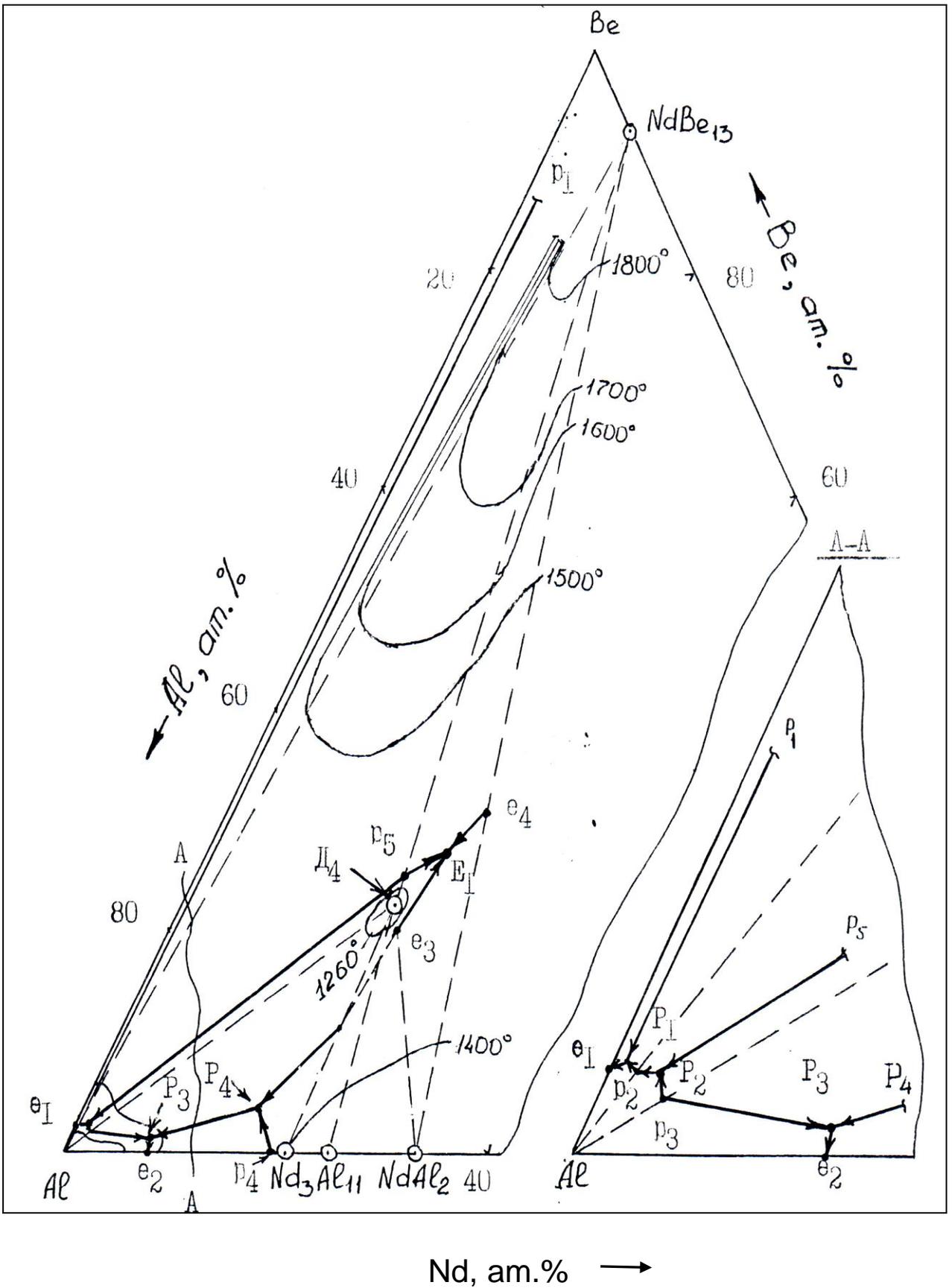


Рисунок 3.14. Проекция поверхности ликвидуса сплавов системы Al-Be-NdBe₁₃-NdAl₂ [185]

3.3. Диаграмма состояния системы алюминий-бериллий-самарий [165]

Фазовое равновесие. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂ построена нами впервые. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂, построено по результатам рентгенофазового и металлографического анализов, приведено на рис. 3.15. Тщательный анализ рентгенограмм сплавов системы в сочетании с анализом микроструктур и ДТА сплавов показал, что система Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂ по характеру физико-химического взаимодействия компонентов, составу тройного интерметаллида похожа на две предыдущие системы Al-Be-Pr(Nd)Be₁₃-Pr(Nd)Al₃. В изученной части системы обнаружено тройное соединение D₅ состава Al₅₇Be₂₃Sm₂₀, а также двухфазные равновесия Al-SmBe₁₃, SmBe₁₃-D₅, SmBe₁₃-SmAl₂, SmAl₂-D₅, D₅-Al, D₅-SmAl₃ и Sm₃Al₁₁. Установлена температура плавления D₅ 1370 °С. Термограмма соединения D₅ приведена на рис. 3.16 (4).

Политермические разрезы. Исследование и построение диаграмм состояния политермических разрезов проводились с привлечением рентгенофазового, дифференциально-термического и металлографического анализов. Результаты исследований приводятся ниже. Для исследования политермических разрезов, как и в выше исследованных системах, были выбраны все двухфазные разрезы алюминиевого угла системы Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₃.

Разрезы Al-D₅. (рис. 3.17. б, г и рис. 3.18. а). Диаграмма состояния этого разреза построена по данным исследований 6 сплавов, расположенных на разрезе. Существование термических эффектов в интервале от 1,4 до 100 мол.% D₅ при температуре 674 °С свидетельствует о существовании неинвариантного перитектического равновесия в данной системе. С помощью ДТА сплавов разреза в сочетании с микроструктурным анализом определён состав перитектической точки. Растворимость D₅ в Al составляет примерно 5 мол.%. Растворимость алюминия в D₅ исследуемыми методами не обнаружена.

Исследование сплавов системы **Al-SmBe₁₃** (рис. 3.17, в и рис. 3.18, б) показало, что система является перитектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом и неограниченной в жидком состояниях. Перитектическая точка содержит 1,3 мол. % SmBe₁₃.

ДТА сплавов в сочетании с металлографическим анализом позволил построить **разрезы D₅-SmBe₁₃ и SmAl₂-SmBe₁₃** (рис. 3.19 а, б). Разрезы являются системами эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твёрдом и неограниченной в жидком состояниях. Растворимость D₅ и SmAl₂ в соединении SmBe₁₃ составляет примерно по 5 мол. %. Растворимость SmBe₁₃ в D₅ исследуемыми методами не обнаружена.

Разрезы D₅-SmAl₂ и Sm₃Al₁₁-D₅ (рис. 3.20 а, б). Анализ и идентификация термограмм сплавов этих разрезов и тщательный анализ микроструктуры (рис. 3.17 е, ж) сплавов показали, что оба разреза являются невариантными эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов (D₅ не растворяет SmAl₂) друг в друге в твёрдом и неограниченной в жидком состояниях. Эвтектическое превращение имеет место при 63,8 и 65 мол.% D₅ соответственно.

Таким образом, в результате исследования псевдодвойных разрезов сплавов, богатых алюминием, тройной системы Al-Be-Sm были установлены 6 политермических разрезов, которые участвуют в триангуляции алюминиевого угла системы. Триангулирующими разрезами являются: Al-D₅, Al-SmBe₁₃, D₅-SmAl₂, D₅-Sm₃Al₁₁, D₅-Sm₃Al₁₁ и SmAl₂-SmBe₁₃.

Поверхность ликвидуса. Исследование политермических разрезов и сингулярная триангуляция алюминиевого угла системы Al-Be-Sm, которая пунктиром показана на рис. 3.21, позволила разбить сложную тройную систему на совокупность частных тройных систем: Al-Be-SmBe₁₃, Al-SmBe₁₃-D₅, Al-D₅-Sm₃Al₁₁, SmAl₁₁-D₅-SmAl₂ и D₅-SmBe₁₃-SmAl₃.

Подсистема Al-Be-SmBe₁₃. ДТА в сочетании с микроструктурным анализом сплавов показал, что кристаллизация сплавов данной подсистемы заканчивается в невариантной эвтектической точке e₁. По числу компонентов поверхность ликвидуса подсистемы состоит из следующих поверхностей: Ale₁P₁p₂, e₁BeP₁P₁ и P₁p₁SmBe₁₃p₂, которые пересекаются по трём моновариантным линиям p₁P₁, P₁e₁ и p₂P₁.

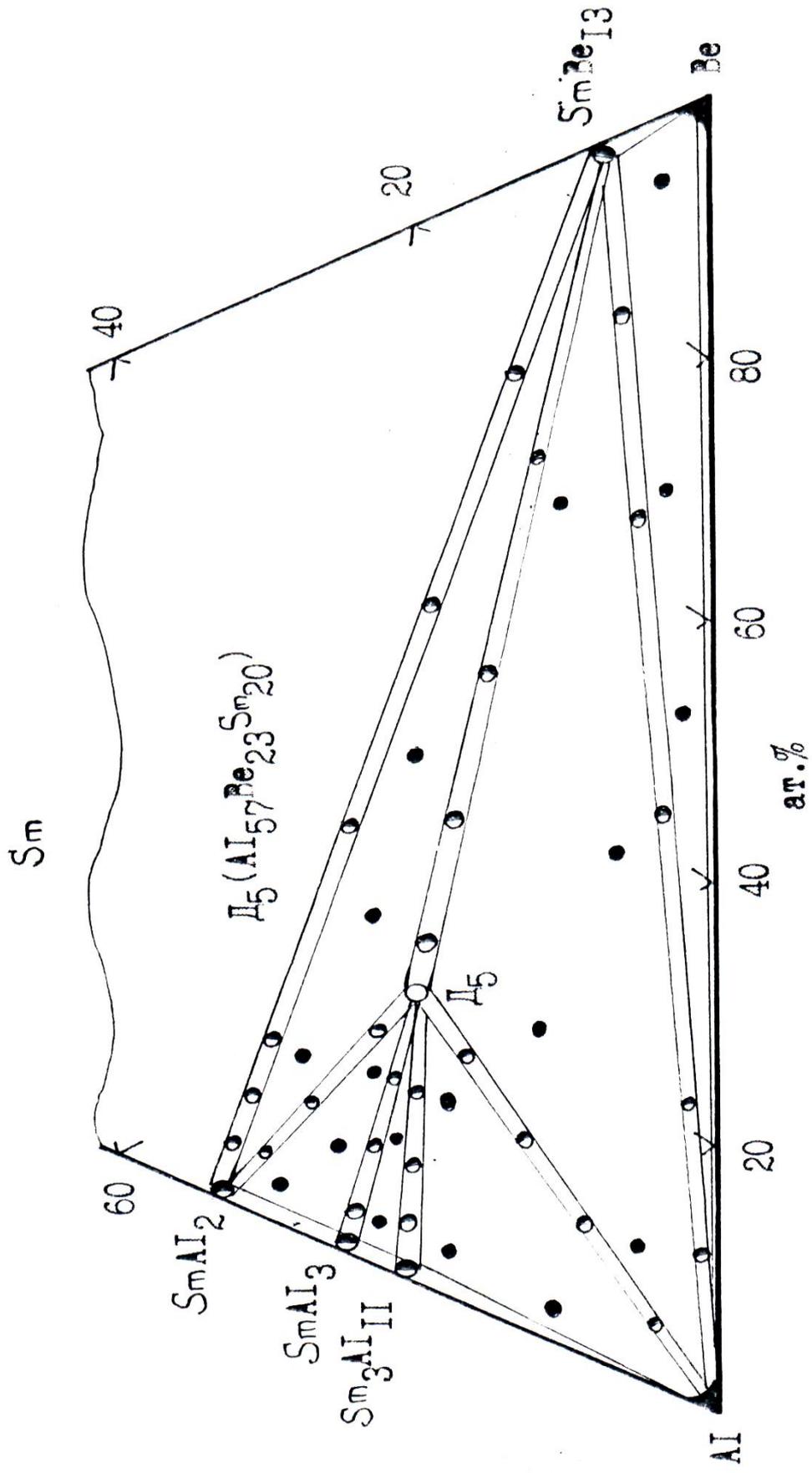


Рисунок 3.15. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂
(в неотоженном состоянии) [164, 165].

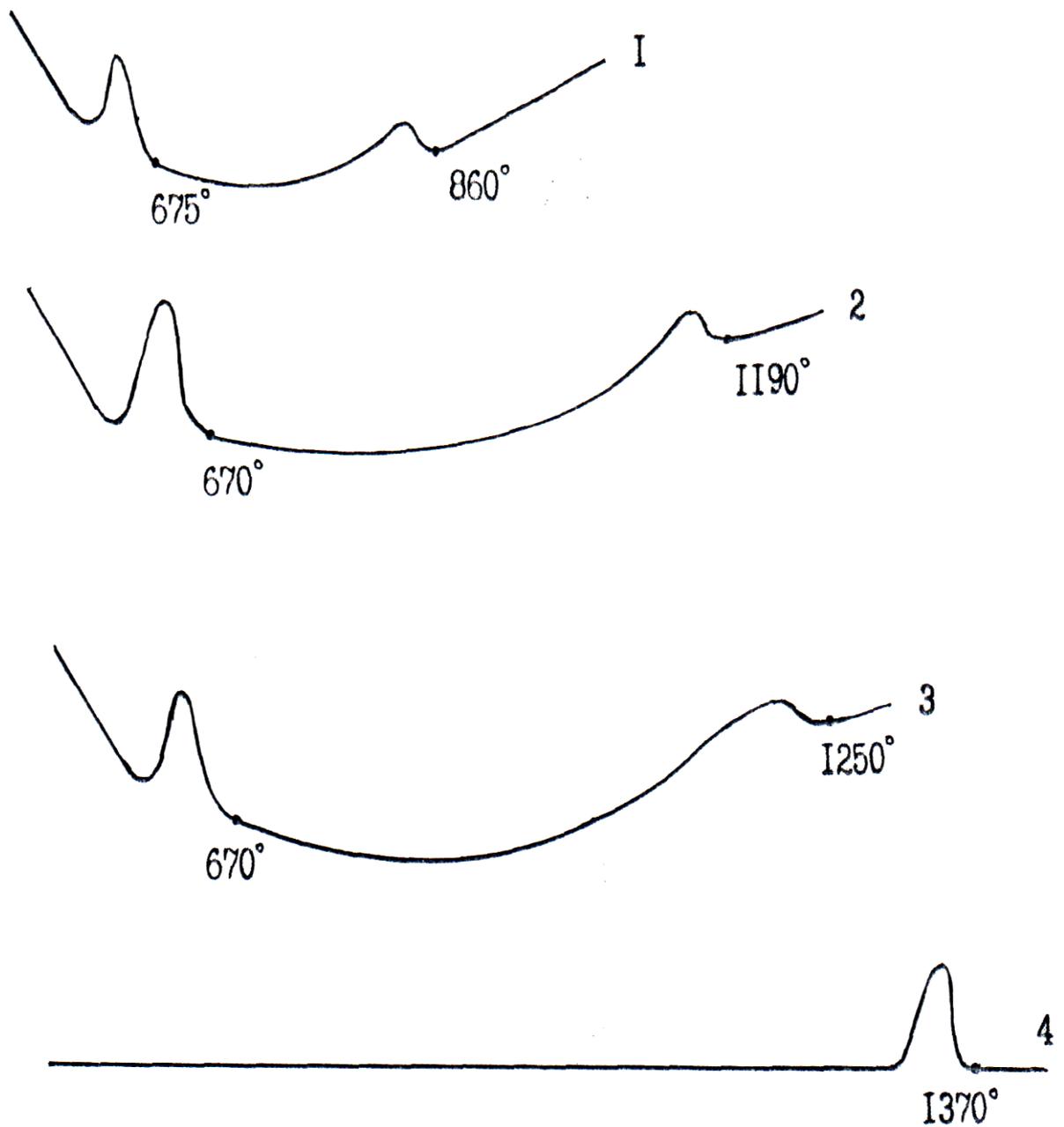


Рис. 3.16. Термограммы сплавов системы Al-Be-Sm, ат. %

1 - $\text{Al}_{90}\text{Be}_9\text{Sm}_1$, 2 - $\text{Al}_{49}\text{Be}_{25}\text{Sm}_{26}$,

3 - $\text{Al}_{65}\text{Be}_{16}\text{Sm}_{21}$, 4 - $\text{Al}_{57}\text{Be}_{23}\text{Sm}_{20}$

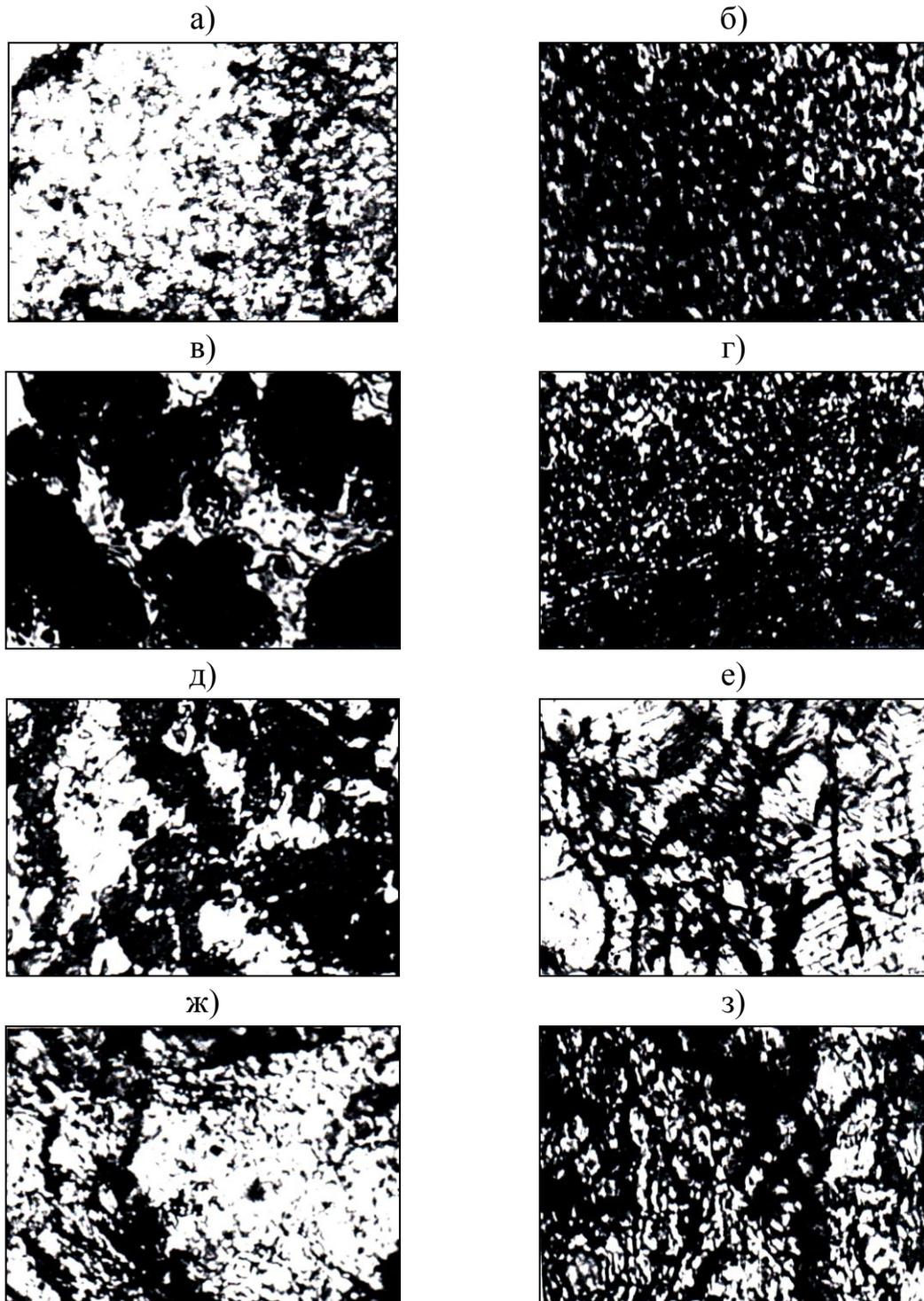


Рисунок 3.17. Микроструктуры сплавов системы Al-Be-Sm, ат. % (x400):

- | | |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| а) - $\text{Al}_{97}\text{Be}_2\text{Sm}_1$, | д) - $\text{Al}_{55}\text{Be}_{24}\text{Sm}_{21}$, |
| б) - $\text{Al}_{95}\text{Be}_4\text{Sm}_1$, | е) - $\text{Al}_{60}\text{Be}_{18}\text{Sm}_{21}$, |
| в) - $\text{Al}_{53}\text{Be}_{30}\text{Sm}_{17}$, | ж) - $\text{Al}_{65}\text{Be}_{12}\text{Sm}_{21}$, |
| г) - $\text{Al}_{74}\text{Be}_5\text{Sm}_{21}$, | з) - $\text{Al}_{69}\text{Be}_8\text{Sm}_{23}$. |

Подсистема Al-SmBe₁₃-D₅. Число компонентов этой системы состоит из следующих трёх поверхностей: $Alp_2P_2p_3$, $p_3P_2e_3D_5$ и $e_3SmBe_{13}p_2P_2$, которые пересекаются по трём моновариантным линиям p_2P_2 , p_3P_2 и e_3P_2 , сходящимся в точке p_3 . Кристаллизация сплавов данной подсистемы заканчивается не в самой системе, а вместе со сплавами подсистемы Al-Be-SmBe₁₃ в точке e_1 .

Подсистема Al-D₅-Sm₃Al₁₁. Анализ термограмм сплавов подсистемы показал, что кристаллизация сплавов системы завершается в инвариантной эвтектической точке e_2 при температуре 640°C. По числу компонентов поверхность ликвидуса системы состоит из следующих трёх поверхностей $Alp_3P_3e_2$, $p_3D_4e_3P_4P_3$ и $p_4P_4P_3e_3$.

Подсистема D₅-SmBe₁₃-SmAl₃. Так как все разрезы, ограничивающие данную подсистему, являются псевдодвойными эвтектического типа, сама подсистема также является эвтектической и кристаллизация сплавов в ней заканчивается по четырёхфазной реакции $L=SmBe_{13}+SmAl_2+D_5$ при температуре 1112°C.

Поверхность ликвидуса системы по числу компонентов состоит из следующих поверхностей: $e_3SmBe_{13}e_4E_1$, $e_4E_1e_5SmAl_2$ и $D_5e_4E_1e_5$, которые пересекаются по трём моновариантным линиям e_3E_1 , e_4E_1 и e_5E_1 пересекающимся в инвариантной эвтектической точке E_1 . Проекция поверхности ликвидуса данной системы включает следующие поля первичной кристаллизации сплавов: SmBe₁₃, SmAl₂ и D₅.

Подсистема D₅-Sm₃Al₁₁-SmAl₃. Получением дополнительных сплавов внутри подсистемы и тщательным анализом микроструктуры и ДТА сплавов построена поверхность ликвидуса упомянутой системы. Подсистема D₅-SmBe₁₃-SmAl₂ ограничена тремя разрезами эвтектического типа. Соответственно и сама подсистема является эвтектической. Температура и координаты инвариантных равновесий в системе приведены в табл. 3.3.

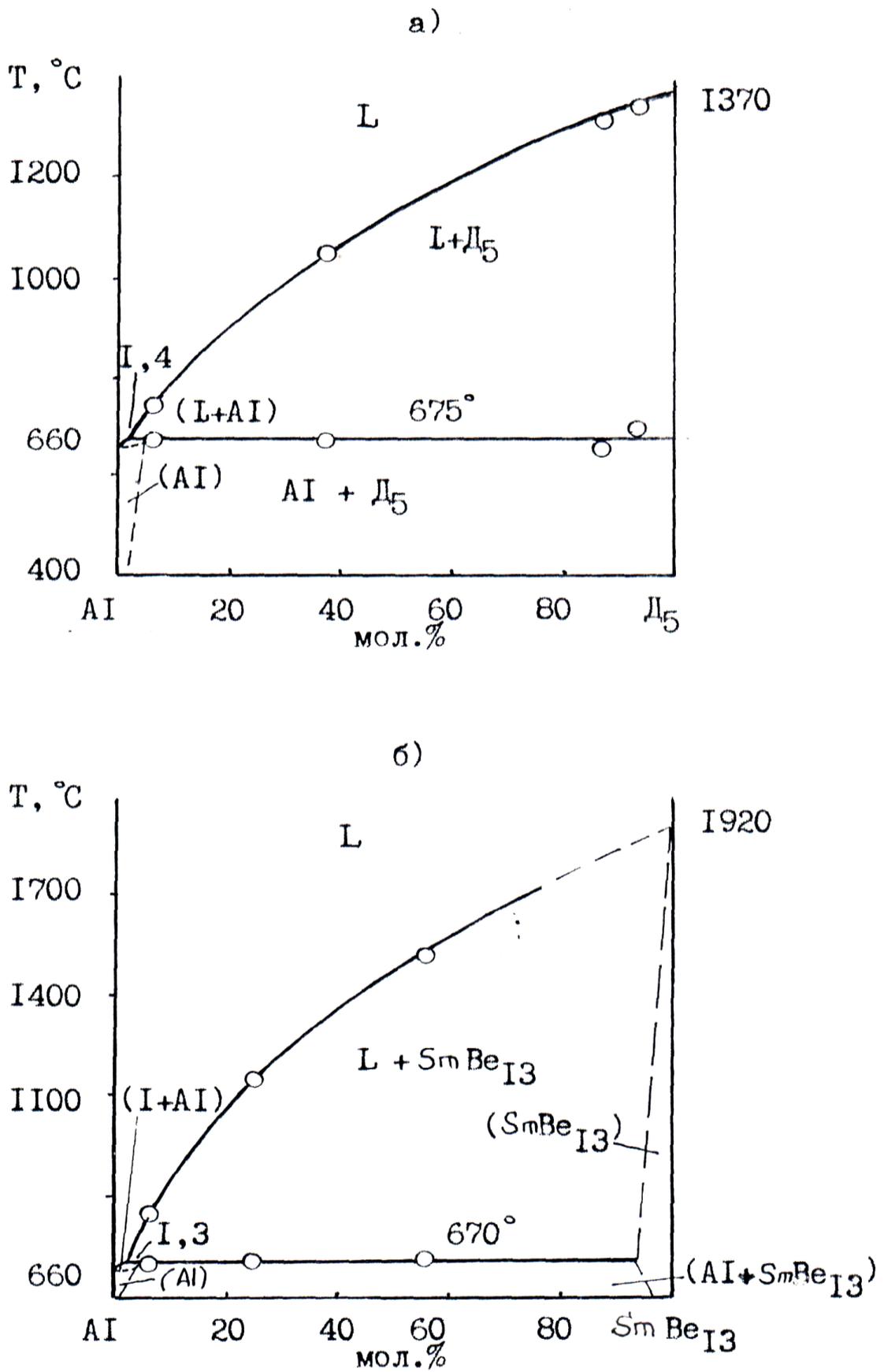


Рисунок 3.18. Политермические разрезы Al-D₃ (а) и Al-SmBe₁₃ (б) системы Al-Be-Sm [185].

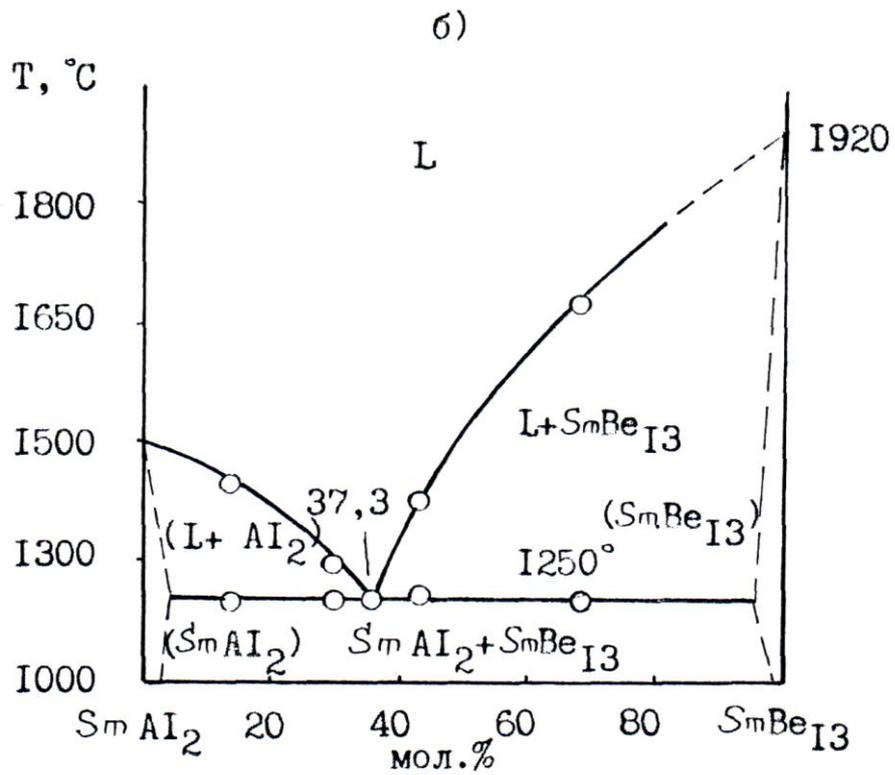
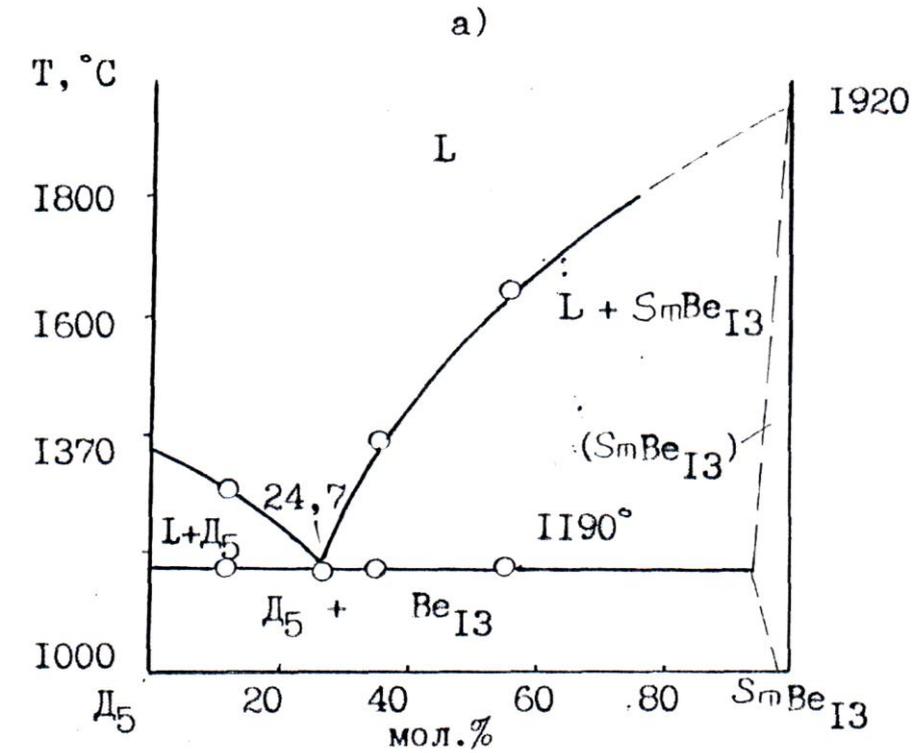


Рисунок 3.19. Политермические разрезы D_3 - $SmBe_{13}$ (а) и Sm_2Be_{13} - $SmBe_{13}$ (б) системы Al-Be-Sm [185].

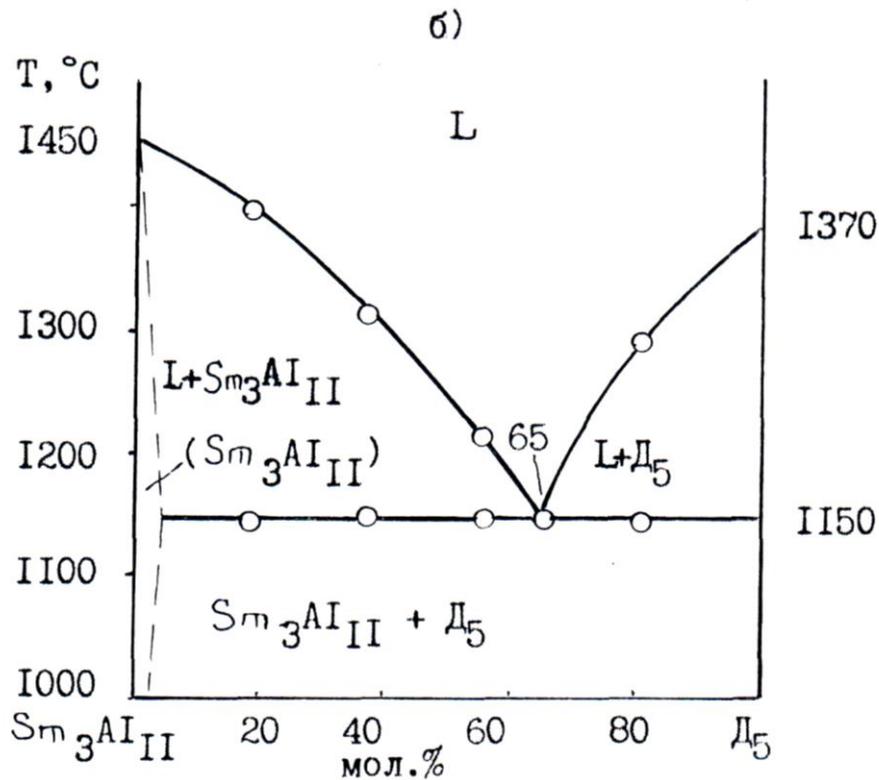
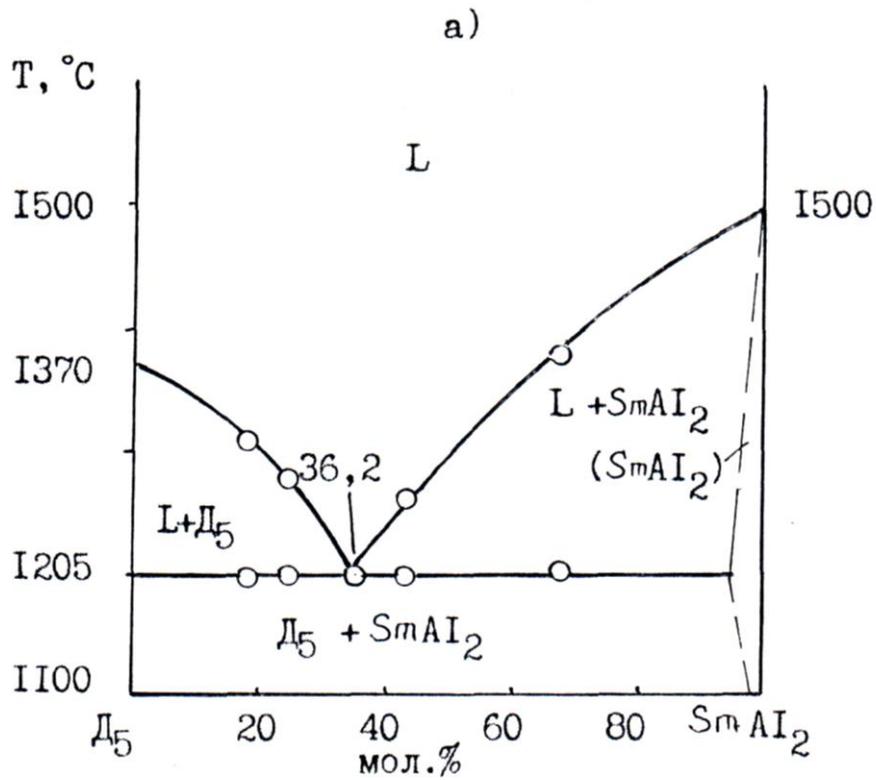


Рисунок 3.20. Политермические разрезы D_3 - $SmAl_2$ (а) и Sm_3Al_{11} - D_3 (б) системы Al-Be-Sm [185].

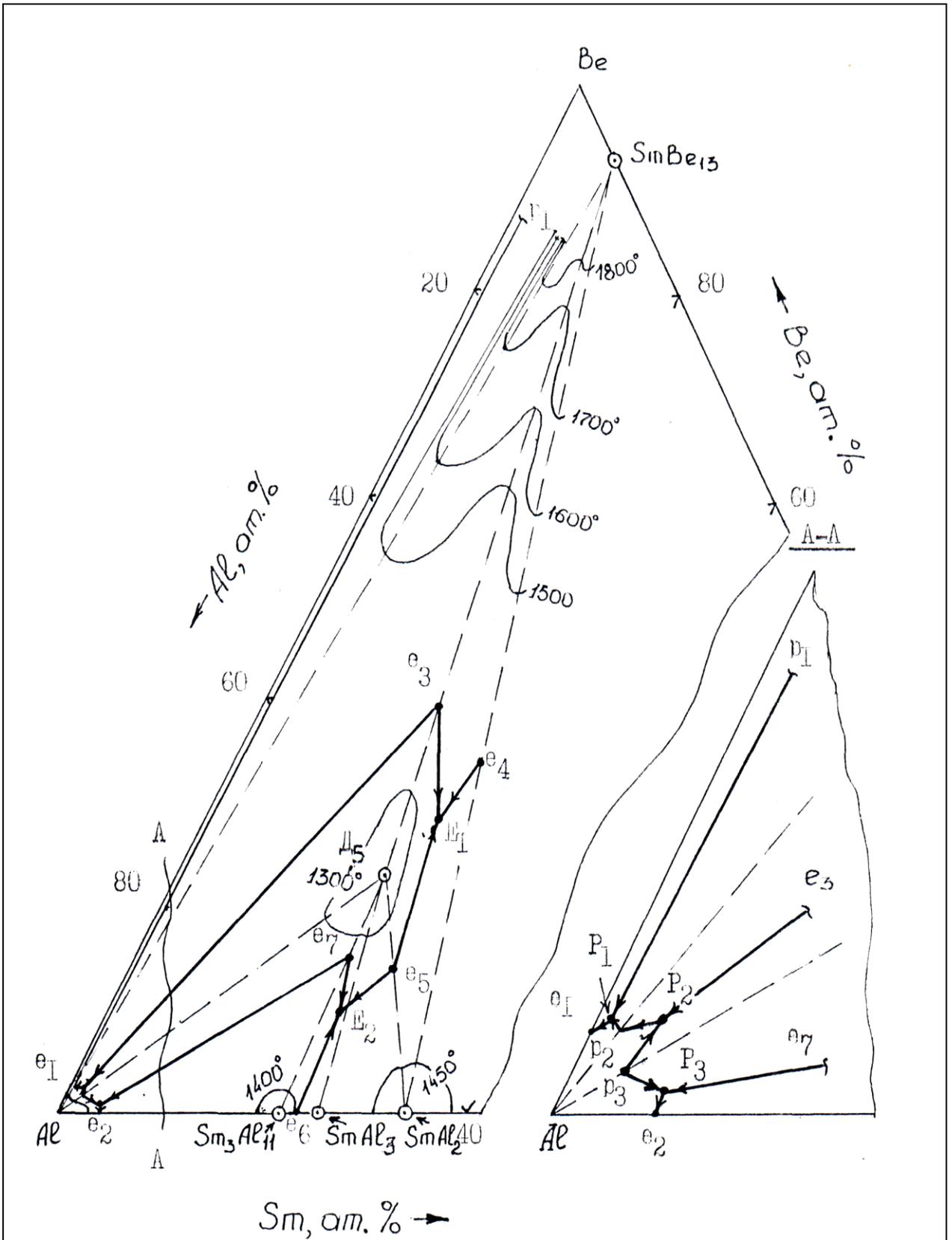


Рисунок 3.21. Проекция поверхности ликвидуса сплавов системы Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂ [185].

Характеристики неинвариантных равновесий в системе
Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂ [185]

Нонвар. точка на рис. 3.21.	Концентрация компонентов, ат. %			Температура равновес., °C	Равновесия
	Al	Be	Sm		
e ₁	97,6	2,4	-	644	L=Al+Be
e ₂	97	-	3	640	L=Al+Sm ₃ Al ₁₁
e ₃	43,5	38,9	17,6	1190	L= SmBe ₁₃ +D ₅
e ₄	42,1	34,4	23,5	1250	L=SmBe ₁₃ +SmAl ₂
e ₅	61,2	14,2	24,6	1214	L=D ₅ +SmAl ₂
E ₆	77	-	23	1150	L=Sm ₃ Al ₁₁ +SmAl ₂
E ₇	65	14,8	20,2	1289	L=Sm ₃ Al ₁₁ +D ₅
P ₁	-	99,99	0,01	670	L+SmBe ₁₃ =Be
P ₂	97,6	1,9	0,5	674	L+SmBe ₁₃ =Al
P ₃	97,1	1,3	1,6	1112	L+D ₅ =Al
E ₁	49,5	28,4	22,1	1119	L=SmBe ₁₃ =SmAl ₂ +D ₅
E ₂	68,2	9,8	22,0	673	L=Sm ₃ Al ₁₁ +SmAl ₂ +D ₅
P ₁	96,4	2,8	0,8	673	L+SmBe ₁₃ =Al
P ₂	97,5	2,1	0,4	673	L+SmBe ₁₃ =Al+D ₅
P ₃	95,6	0,8	3,6	648	L+Sm ₃ Al ₁₁ =D ₅ +Al

Общая поверхность ликвидуса алюминиевого угла системы Al-Be-Sm была построена с учётом построенных диаграмм фазовых равновесий, псевдодвойных разрезов и анализа поверхностей ликвидуса изученной области системы.

В системе установлено существование 6 полей первичной кристаллизации двойных и тройных интерметаллических соединений, а также исходных компонентов. Наибольшая доля первичной кристаллизации на поверхности ликвидуса относится к тугоплавкому соединению SmBe₁₃.

3.4. Обсуждение результатов исследования систем алюминий-бериллий-редкоземельный металл

Последние годы редкоземельные металлы (РЗМ) вызывают все возрастающий интерес у работников науки и промышленности. Огромные успехи химической технологии и металлургии позволили в течение последних лет получить все редкоземельные металлы в довольно чистом виде (99,9%) и

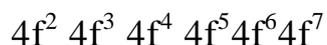
сделать их доступными для физико-химического исследования. Изучение структуры и свойств РЗМ позволило открыть у них свойства, необходимые для успешной работы.

Редкоземельные металлы вместе с итрием и скандием составляют одну шестую часть элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

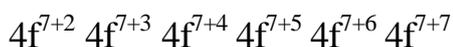
В периодической системе после лантана к семейству лантаноидов принадлежат четырнадцать f-элементов: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Электронная конфигурация атомов лантаноидов может быть выражена общей формулой: $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^3$. У них достраивается третий снаружи слой (4f-подслой) при одинаковом числе электронов наружного ($6s^2$) и у большинства лантаноидов преднаружного ($5s^25p^6$) слоя. Согласно химическим и спектроскопическим данным, при большой энергетической близости 4f- и 5d-состояний для лантаноидов 4f-состояние оказывается все же энергетически более выгодным. Поэтому в их атомах (кроме Gd) 5d-электрон в отличие от лантана переходит в 4f-состояние.

Элементы семейства церия, по характеру заполнения $4f$ -орбиталей разделяют на подсемейства. Первые семь элементов (Ce - Gd), у которых в соответствии с правилом Хунда 4f-орбитали заполняются по одному электрону, объединяются в подсемейство церия; семь остальных элементов (Tb - Lu), у которых происходит заполнение 4f-орбиталей по второму электрону, объединяются в подсемейство тербия:

Подсемейство церия Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu,



Подсемейство тербия Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,



Дополнительный электрон (сверх устойчивой конфигурации f и f) у Gd и Lu, как и у лантана находится в 5d-состоянии.

При незначительном возбуждении один из 4f-электронов (реже два) переходит в 5d-состояние. Остальные же 4f-электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^25p^6$ - электронами, на химические свойства лантаноидов существенного влияния не оказывают.

Свойства лантаноидов в основном определяют $5d^1 6s^2$ -электроны. Поэтому лантаноиды проявляют большое сходство с d-элементами III-группы скандием и его аналогами. Наибольшее сходство с лантаноидами проявляют иттрий и лантан, атомные и ионные радиусы которых близки к таковым у элементов семейства.

Поскольку отличия в структуре атомов элементов семейства лантаноидов проявляются лишь в третьем снаружи слое, мало влияющем на химические свойства элементов, лантаноиды очень сходны друг с другом. Благодаря особой близости свойств часто лантаноиды совместно с лантаном, иттрием, а также скандием объединяют в одно семейство-семейство редкоземельных металлов (РЗМ). В виде простых веществ РЗМ представляют собой тугоплавкие серебристо-белые металлы (Pr и Nd слегка желтоватого цвета). Некоторые константы их приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Некоторые свойства иттрия и элементов подгруппы церия

РЗМ	Т пл, °С	Т кип, °С	Плотность, г/см ³
Y	1525	3025	4,48
La	920	3470	6,12
Ce	798	3470	6,77
Pr	935	3017	6,77
Nd	1024	3210	7,01
Pm	1080	-	-
Sm	1072	1670	7,54
Eu	826	1430	5,24

Из приведенных данных видно, что от Ce к Sm в изменении плотности, температуры плавления и кипения проявляется внутренняя периодичность. По химической активности лантаноиды, как и лантан, уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам [59, 60, 61].

Анализ характера взаимодействия РЗМ с бериллием свидетельствует, что в области богатой бериллием образуется интерметаллид состава РЗМBe_{13} . С алюминием РЗМ образуют интерметаллиды составов РЗМА_3 , РЗМА_2 и РЗМзAl_{11} (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Температуры плавления двойных интерметаллидов системы РЗМ-Al

Соединение	Т пл., °С
PrAl ₂	1480
NdAl ₂	1460
SmAl ₂	1500
PrAl ₃	1070
NdAl ₃	1205
Pr ₃ Al ₁₁	1240
Nd ₃ Al ₁₁	1235
Sm ₃ Al ₁₁	1450

В группе соединений состава РЗМАl₂ наиболее устойчивым является интерметаллид SmAl₂, который плавится с открытым максимумом при 1500°С. В исследованных системах Al-Be-Y (La, Ce) было обнаружено существование тройных интерметаллидов (D) переменного состава, температуры плавления которых приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Температуры плавления тройных интерметаллидов систем Al-Be-Y (La, Ce) и Al-Be-Pr (Nd, Sm)

РЗМ		Соединение	
Символ	Тпл., °С	Формула	Тпл., °С
Y	1525	Al _{3,25-2,25} Be _{0,75-1,5} Y	1350
La	920	Al _{3-2,25} Be _{1-1,75} La	1280
Ce	798	Al _{2,8-2,6} Be _{1,2-1,4} Ce	1350
Pr	935	Al ₅₇ Be ₂₃ Pr ₂₀	1315
Nd	1024	Al ₅₇ Be ₂₃ Nd ₂₀	1265
Sm	1072	Al ₅₇ Be ₂₃ Sm ₂₀	1370

Из таблицы видно, что с увеличением порядкового номера РЗМ до Pr температура плавления чистых РЗМ уменьшается, а начиная от Pr температура плавления металлидов эта закономерность не соблюдается. Температуры плавлений чистых РЗМ с температурами плавлений тройных интерметаллидов систем Al-Be-Y(La,Ce) и Al-Be-Pr(Nd,Sm) не коррелируются.

В системах Al-Be-Y(La,Ce) и Al-Be- Pr(Nd,Sm) обнаружены следующие двухфазные равновесия: Al-РЗМBe₁₃, Al-D (где D - Al_{3,25-2,25}Be_{0,75-1,5}Y, Al_{3-2,25}-Be_{m1-1,75}La, Al_{2,8-2,6}Be_{1,2-1,4}Ce, Al₅₇Be₂₃Pr₂₀, Al₅₇Be₂₃Nd₂₀, Al₅₇Be₂₃Sm₂₀, D-РЗМА₁₂, РЗМА₁₂-РЗМBe₁₃, D-РЗМBe₁₃, D-РЗМА₁₃, D-РЗМ₃Al₁₁, часть из которых являются квази-бинарными.

Значения температур невариантных превращений на квазибинарных-разрезах тройных систем Al-Be-Y(La,Ce) и Al-Be-Pr(Nd,Sm) приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Температуры невариантных равновесий квазибинарных сечений систем Al-Be-Y (La, Ce) и Al-Be-Pr (Nd, Sm)

№	Система	Температура равновесий, °С	№	Система	Температура равновесий, °С
1.	YBe ₁₃ -YAl ₂	1355	13	Al-Ybe ₁₃	700
2.	LaBe ₁₃ -LaAl ₂	1250	14	Al-LaBe ₁₃	640
3.	CeBe ₁₃ -CeAl ₂	1320	15	Al-CeBe ₁₃	620
4.	PrBe ₁₃ -PrAl ₂	1240	16	Al-PrBe ₁₃	680
5.	NdBe ₁₃ -NdAl ₂	1220	17	Al-NdBe ₁₃	670
6.	SmBe ₁₃ -SmAl ₂	1250	18	Al-SmBe ₁₃	675
7.	D - YAl ₂	1300	19	D - Ybe ₁₃	1267
8.	D ₁ - LaAl ₂	1245	20	D ₁ - LaBe ₁₃	1220
9.	D ₂ - CeAl ₂	1220	21	D ₂ - CeBe ₁₃	1200
10.	D ₃ - PrAl ₂	1270	22	D ₃ - PrBe ₁₃	1305
11.	D ₄ - NdAl ₂	1250	23	D ₄ -NdBe ₁₃	1275
12.	D ₅ - SmAl ₂	1205	24	D ₅ -SmBe ₁₃	1190

Сначала рассмотрим системы Al-Be-Y(La,Ce). Разрезы РЗМBe₁₃-РЗМА₁₂, D-РЗМА₁₂, D-РЗМBe₁₃ относятся к системам эвтектического типа. Температура эвтектического превращения в системах D-РЗМА₁₂, Al-РЗМBe₁₃ и D-РЗМBe₁₃ при увеличении заряда ядра РЗМ уменьшается, что коррелируется с температурой плавления самих РЗМ (табл. 3.4). В двойных системах РЗМBe₁₃ - РЗМА₁₂ наблюдается обратная зависимость, т.е. при переходе от лантана к церию повышается температура невариантного превращения. Подобный характер изменения температуры больше коррелируются с температурой плавления двойных интерметаллидов LaAl₂, CeAl₂, которая при переходе от лантана к церию повышается. Сравнение исследованных систем показывает, что система с иттрием больше похожа на систему с церием, чем с лантаном.

В системах Al-Be-Pr (Nd, Sm), разрезы PЗMBe_{13} - PЗMAl_2 , D- PЗMAl_2 , D- PЗMBe_{13} (кроме NdBe_{13}) тоже относятся к системам эвтектического типа. Температура эвтектического превращения в системах Al- PЗMBe_{13} и PЗMBe_{13} - PЗMAl_2 при увеличении заряда ядра PЗМ сначала уменьшается, а потом увеличивается, что коррелируются с температурой плавления тройных соединений (табл. 3.4). И здесь, в двойных системах D- PЗMAl_2 наблюдается обратная зависимость, т.е. при переходе от празеодима к самарию повышается температура нонвариантного превращения. Подобный характер изменения температуры больше коррелируется с температурой плавления двойных интерметаллидов D- PЗMBe_{13} , которая при переходе от празеодима к самарию повышается.

Сравнение тройных систем алюминия с бериллием и PЗМ свидетельствуют, что по характеру взаимодействия и количеству образующихся тройных интерметаллидов данные системы похожи.

Еще одним отличием систем Al-Be-Y (La, Ce) и Al-Be-Pr (Nd, Sm) является характер образования тройных интерметаллидов. В системах Al-Be-Y (La, Ce) тройные интерметаллиды являются бертоллидами, т.е. с переменным составом, а у систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) образующиеся соединения являются дальтонидами постоянного состава. Характерные отличия интерметаллидов переменного состава - наличие области гомогенности, в пределах которой находится и "стехиометрический" состав, которому, однако, не отвечает экстремальное значение свойств. Отличительным признаком интерметаллидов постоянного состава является невозможность образования фаз переменного состава на основе сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm). Таким образом, на диаграмме состояния эти соединения представляют собой линейные фазы с нулевой областью гомогенности.

3.5. Заключение к главе 3

1. Разработаны методы синтеза сплавов алюминия с бериллием и PЗМ в вакуумных печах типа СНВ в атмосфере инертного газа под избыточным давлением 0,5 атм. Способ синтеза сплавов - обеспечение совпадения состава шихты с составом полученных сплавов.

2. Методами ДТА, РФА, МСА построены изотермические сечения систем в области и установлены существенные тройные соединения состава $Al_{57}Be_{23}PZM_{20}$ со структурой $BeAl_2$. Также, следует ожидать образование подобных тройных соединений и в других неисследованных системах с участием РЗМ, как иттриевый, так и цериевой подгрупп, т.е. Al-Be-Pm (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

3. Упомянутое тройное соединение в неизученных системах с участием всех РЗМ (за исключением церия) может находиться в двухфазном равновесии с алюминиевым твёрдым раствором, двойными интерметаллидами $PZMAI_2$, $PZMAI_3$, $PZMAI_4$ и $PZMBe_{13}$.

4. Квазибинарными разрезами в системах Al-Be-РЗМ являются разрезы: Al- D_n , D_n - $PZMAI_2$, D_n - $PZMBe_{13}$, $PZMBe_{13}$ - $PZMAI_2$, Al- $PZMBe_{13}$. Следует ожидать образования таких же квазибинарных разрезов в неизученных тройных системах с участием Al, Be и РЗМ.

5. Построены следующие политермические сечения указанных тройных систем: Al - D_3 (D_4 , D_5), Al - RBe_{13} , D_3 (D_4 , D_5) - RBe_{13} , RAI_2 - RBe_{13} , D_3 (D_4 , D_5)- RAI_2 , R_3Al_{11} - D_3 (D_4 , D_5).

6. Показано, что в изученных системах квазибинарными являются следующие сечения: Al - D_3 (D_4 , D_5), Al - RBe_{13} , D_3 (D_4 , D_5)- RBe_{13} , RAI_2 - RBe_{13} , D_3 (D_4 , D_5) - RAI_2 . Разрезы R_3Al_{11} - D_3 (D_4 , D_5) являются частично квазибинарными.

7. Проведена сингулярная триангуляция тройных систем Al-Be- RBe_{13} - RAI_2 на следующие вторичные системы: D_3 (D_4 , D_5)- RBe_{13} - RAI_2 , Be-Al- RBe_{13} , Al- D_3 (D_4 , D_5)- RBe_{13} , D_3 - Sm_3Al_{11} - $SmAl_2$. Тройными эвтектическими являются вторичные системы: D_3 (D_4 , D_5)- RBe_{13} - RAI_2 и D_5 - Sm_3Al_{11} - $SmAl_2$.

8. Построены проекции поверхностей ликвидуса тройных систем Al-Be- RBe_{13} - RAI_2 и определены координаты 17 четырехфазных неинвариантных превращений в указанных системах.

ГЛАВА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ Al-Be-Pr (Nd, Sm) И ОСОБОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ С КРЕМНИЕМ, МЕДЬЮ И НЕКОТОРЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

4.1. Влияние фазового состава сплавов систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) на их демпфирующие свойства

Для проведения экспериментальных исследований по определению демпфирующих свойств были изготовлены пластины размером 50x50x5 мм из сплавов системы Al-Be-РЗМ (Pr, Nd, Sm) по следующей вариации, приведенной в табл. 4.1. Для сравнения был изготовлен образец из исходного алюминия марки А995.

Что касается микроструктурного анализа, то все приведенные в табл. 4.1 сплавы были подвергнуты исследованию с целью выявления влияния фазового состава на демпфирующие свойства сплавов [282].

Исследуемые образцы были сгруппированы в зависимости от изменения состава сплавов, т.е. содержания бериллия и редкоземельного металла (в нашем случае празеодим, неодим и самарий) на 9 групп. В каждой группе испытали по 9 образцов. Среднеарифметические значения уровня звука (дБА) и скорости затухания звуковых колебаний (дБ/мс) исследуемых образцов приведены в табл. 4.2.

Исследования демпфирующих свойств сплавов показали следующие особенности:

1. При варьировании состава сплава Al-Be(0,01 мас.%) - РЗМ(0,01-0,5 мас.%) наилучшим составом с демпфирующими свойствами является сплав с 0,5 мас.% самария. Скорость затухания звука $d_3 = 6,04$ дБ/мс.

2. Высокое показание демпфирующих свойств при Al - Be(0,1 мас.%) - РЗМ(0,01-0,5 мас.%) наблюдается у сплава с 0,5 масс.% неодима. Здесь $d_3 = 6,35$ дБ/мс.

3. Наибольшее показание демпфирующих свойств сплавов Al -Be(0,5 мас.%) - РЗМ(0,01-0,5 мас.%) наблюдается, как при содержании Be (0,01 мас.%) с 0,5 мас.% самария. В этом случае $d_3^- = 6,46$ дБ/мс.

Таблица 4.1

Химический состав сплавов систем Al-Be-РЗМ (вес. %)

Кодовое обозначение	Al	Be	Pr	Nd	Sm
00	A995	-	-	-	-
01	99,98	0,01	0,01	-	-
02	99,89	0,01	0,1	-	-
03	99,49	0,01	0,5	-	-
04	99,89	0,1	0,01	-	-
05	99,81	0,1	0,1	-	-
06	99,4	0,1	0,5	-	-
07	99,49	0,5	0,01	-	-
08	99,4	0,5	0,1	-	-
09	99	0,5	0,5	-	-
10	99,98	0,01	-	0,01	-
11	99,89	0,01	-	0,1	-
12	99,49	0,01	-	0,5	-
13	99,89	0,1	-	0,01	-
14	99,8	0,1	-	0,1	-
15	99,4	0,1	-	0,5	-
16	99,49	0,5	-	0,01	-
17	99,4	0,5	-	0,5	-
18	99	0,5	-	0,5	-
19	99,98	0,01	-	-	0,01
20	99,89	0,01	-	-	0,1
21	99,49	0,01	-	-	0,5
22	99,89	0,1	-	-	0,01
23	99,8	0,1	-	-	0,1
24	99,4	0,1	-	-	0,5
25	99,49	0,5	-	-	0,01
26	99,4	0,5	-	-	0,1
27	99	0,5	-	-	0,5

Из табл. 4.2 следует, что микродобавки бериллия и редкоземельного металла увеличивают демпфирующие свойства сплавов. По мере увеличения Be и РЗМ в составе исследуемых сплавов наблюдается изменение скорости затухания звуковых колебаний в сторону увеличения, что характеризует об улучшении демпфирующих свойств сплавов. Составы с наилучшими показаниями демпфирующих свойств среди РЗМ следующие: а) у сплавов с празеодимом и неодимом при 0,1 мас.% бериллия; б) у сплавов самария при 0,5 мас.% бериллия.

Алюминиево-бериллиевые сплавы с микродобавками самария обладают высокими показателями скорости затухания звука.

Таблица 4.2

Среднеарифметические значения уровня звука и скорости затухания звуковых колебаний некоторых сплавов систем Al-Be-Pr (Nd,Sm)

№ образца	Химический состав, мас. %	Уровень звука (УЗ), ДВА	Показатель звукопоглощение (d_3 , дБ/мс)
00	A995	106,8	4,12
01	Al+Be(0,01)+Pr(0,01)	100,52	4,94
02	+Pr(0,1)	99,68	5,05
03	+Pr(0,5)	98,38	5,61
04	Al+Be(0,1)+Pr(0,01)	102,78	4,75
05	+Pr(0,1)	99,19	5,07
06	+Pr(0,5)	95,91	6,14
07	Al+Be(0,5)+Pr(0,01)	98,44	5,19
08	+Pr(0,1)	97,75	5,47
09	+Pr(0,5)	96,75	5,98
10	Al+Be(0,01)+Nd(0,01)	102,44	4,77
11	+Nd(0,1)	98,75	5,18
12	+Nd(0,5)	97,49	5,62
13	Al+Be(0,1)+Nd(0,01)	97,35	5,5
14	+Nd(0,1)	97,35	5,62
15	+Nd(0,5)	95,69	6,35
16	Al+Be(0,5)+Nd(0,01)	102,06	4,89
17	+Nd(0,1)	100,42	4,93
18	+Nd(0,5)	97,56	5,59
19	Al+Be(0,01)+Sm(0,01)	98,29	5,21
20	+Sm(0,1)	97,9	5,41
21	+Sm(0,5)	96,06	6,04
22	Al+Be(0,1)+Sm(0,01)	96,94	5,76
23	+Sm(0,1)	97,71	5,55
24	+Sm(0,5)	96,88	5,92
25	Al+Be(0,5)+Sm(0,01)	98	5,33
26	+Sm(0,1)	96,78	5,98
27	+Sm(0,5)	95,31	6,46

Для комплексного изучения демпфирующих свойств изучаемых сплавов и качественного анализа влияния этих свойств проводили металлографические исследования. Исследование микроструктуры изучаемых сплавов проводили на металлографическом микроскопе "НЕОРНОТ-31".

Процесс изучения микроструктуры изучаемых сплавов осложняется трудностью получения качественных шлифов. При механическом шлифова-

нии, полировке и последующем травлении шлифов, из-за неравномерного съема сплавов при шлифовке не получено качественно хороших микроструктур. Более того при металлографическом исследовании на поверхности шлифов наблюдается плохо фокусируемый рельеф с рисками. Шлифы для исследования микроструктуры изготовили механической шлифовкой. Шлифовку проводили шлифовальной бумагой и на авиационном сукне окисью магния. Реактивы для выявления микроструктуры подбирали отдельно в зависимости от химического состава исследуемых сплавов [70]. Микроструктурному анализу подвергались все образцы исследуемых сплавов, по предложенному в табл. 4.1 соотношению их компонентов.

После тщательного анализа оказалось, что исследуемые сплавы имеют три основные микроструктуры:

- мелкозернистую; - среднезернистую; - крупнозернистую.

Видно, что на данное разделение микроструктур безусловно имеет влияние соотношение компонентов исследуемых сплавов (рис. 4.5).

С целью изучения этого влияния рассмотрим графики изменения скорости затухания звука в группах этих сплавов (рис. 4.2, 4.3, 4.4). Все графики были построены с позиции влияния третьего компонента (редкоземельные элементы) при постоянном содержании второго компонента (бериллий). В итоге рассмотрим три различных случая:

а) при 0,01 мас.% Ве. В таком случае РЗМ = 0,1 мас.% можно считать границей области твердого раствора, т.е. при РЗМ = 0,01-0,1 мас.% имеем дело с однофазной структурой, а при РЗМ = 0,1-0,5 мас.% с двухфазной.

б) при 0,1 мас.% Ве и увеличении содержания Pr и Nd наблюдается равномерное увеличение демпфирующей способности, что указывает о переходе микроструктуры от крупнозернистой к мелкозернистой. Поведение сплавов со Sm отличается от сплавов содержания Pr и Nd в двухфазной области, что свидетельствует о том, что Sm в этой области находится в двухвалентном состоянии.

в) при 0,5 мас.% Ве на демпфирующую способность сплавов также оказывает влияние содержание Pr и Nd. Добавки Sm в области 0,01-0,1 мас.%

ведут себя совсем иначе, чем в случае 0,1 мас.% Ве. Это видимо объясняется более малым растворением Ве в двойных сплавах. Демпфирующая способность всех сплавов, содержащих РЗМ, в интервале 0,01-0,5 мас.% возрастает, т.к. идет процесс изменения микроструктуры по схеме: крупнозернистая - среднезернистая - мелкозернистая.

На рис. 4.1 приведен осциллограммы затухающих колебаний алюминий А995 (а) и сплав системы Al-Ве_{0,5}Sm_{0,5} (б).

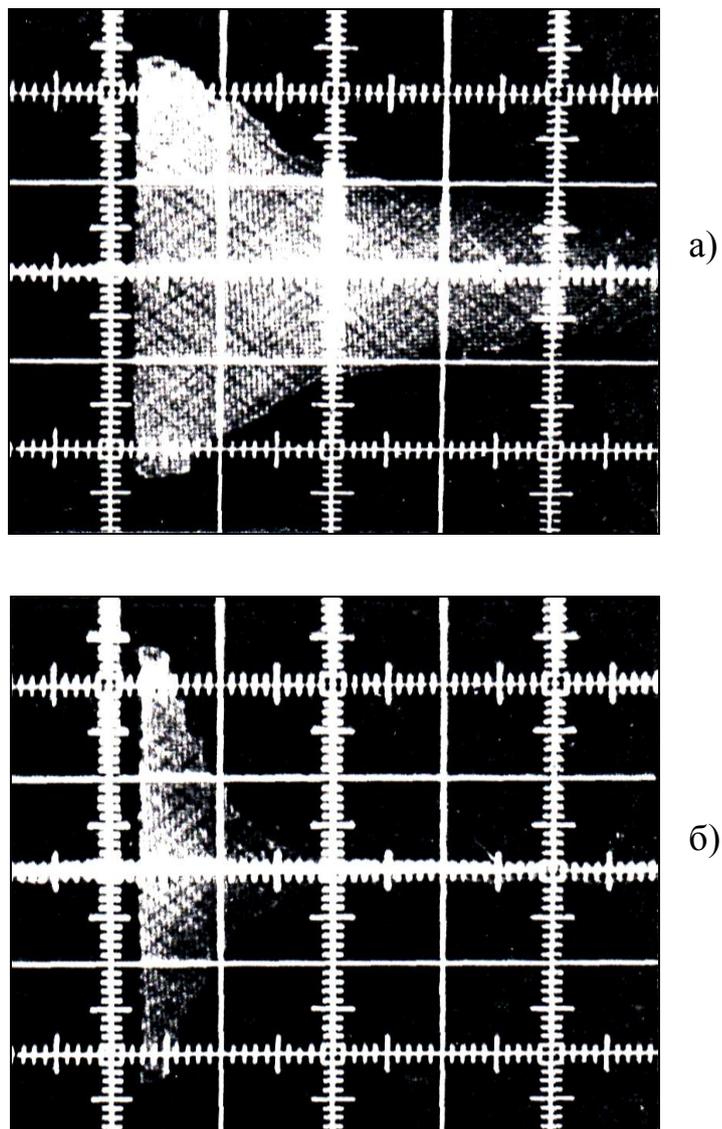


Рисунок 4.1. Осциллограммы затухающих колебаний
а) - алюминий А995, б) - сплав системы Al-Ве_{0,5}Sm_{0,5}

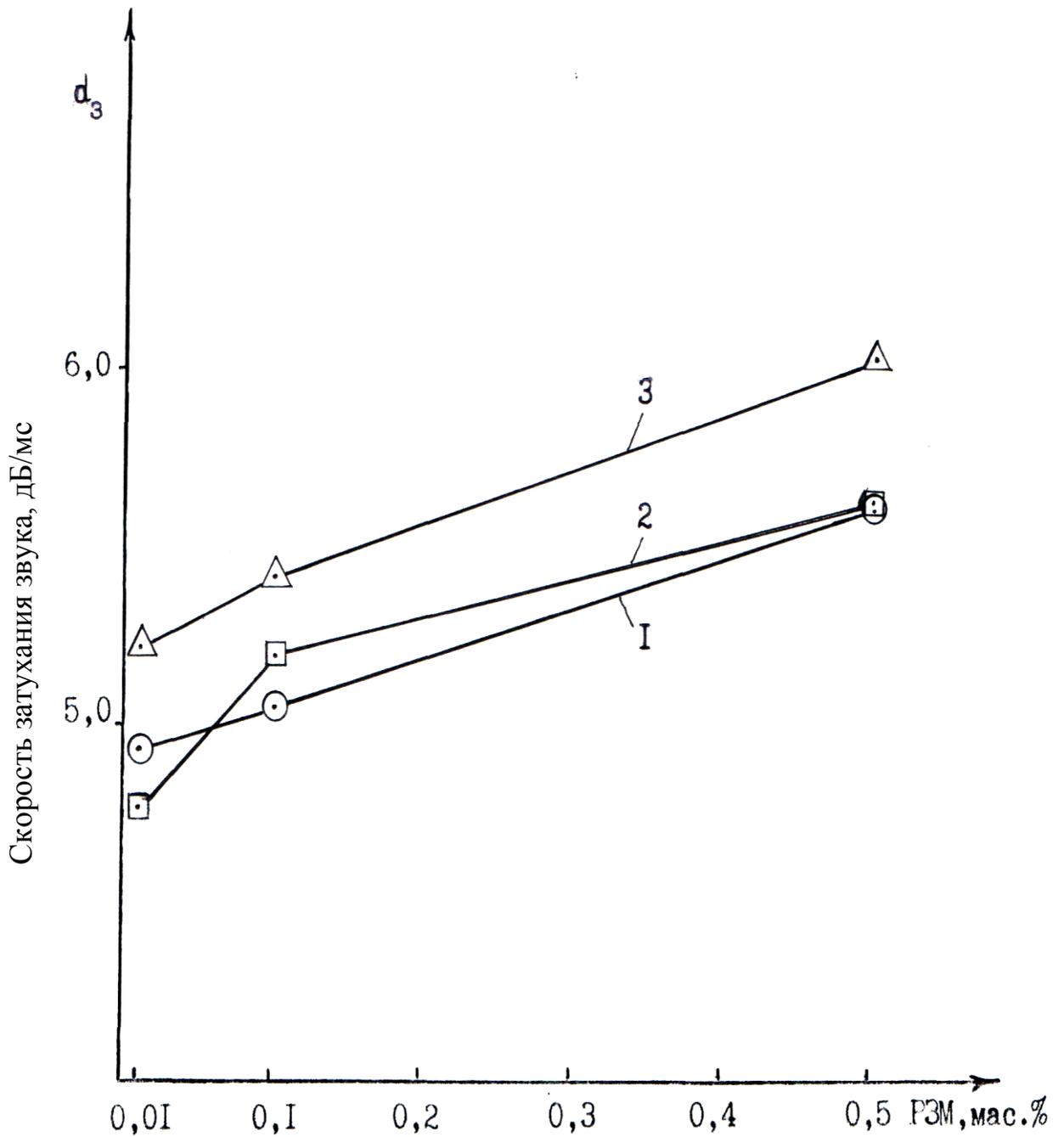


Рисунок 4.2. Зависимость скорости звука d_3 (дБ/мс) от содержания РЗМ в сплавах системы Al - Be - РЗМ, мас. %:

1 - Al-Be_{0,01}Pr_{0,01-0,5}

2 - Al-Be_{0,01}Nd_{0,01-0,5}

3 - Al-Be_{0,01}Sm_{0,01-0,5}

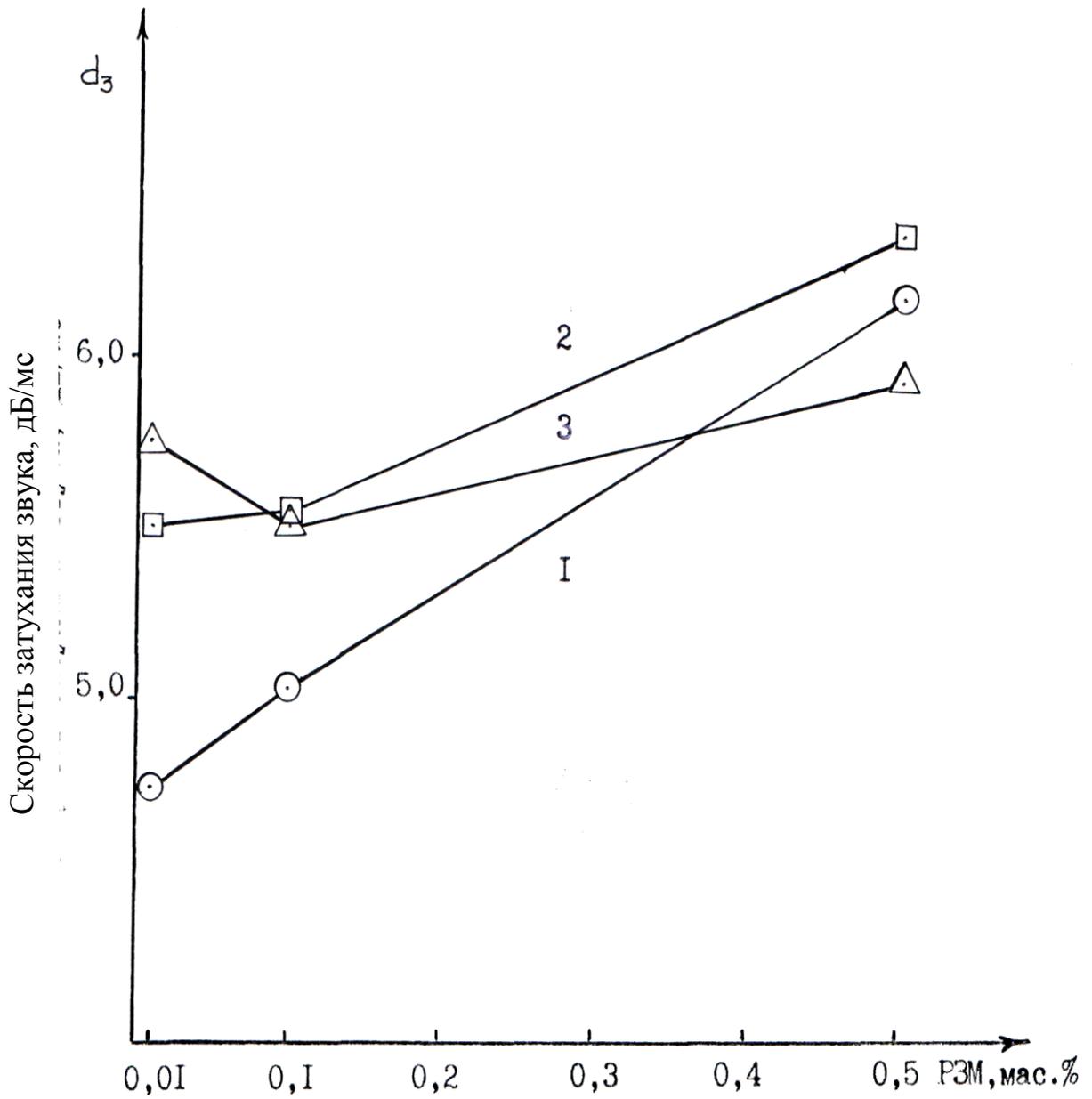


Рисунок 4.3. Зависимость скорости звука d_3 (дБ/мс) от содержания РЭМ в сплавах системы Al - Be - РЭМ (мас. %):

1 - Al-Be_{0,1}Pr_{0,01-0,5}

2 - Al-Be_{0,1}Nd_{0,01-0,5}

3 - Al-Be_{0,1}Sm_{0,01-0,5}

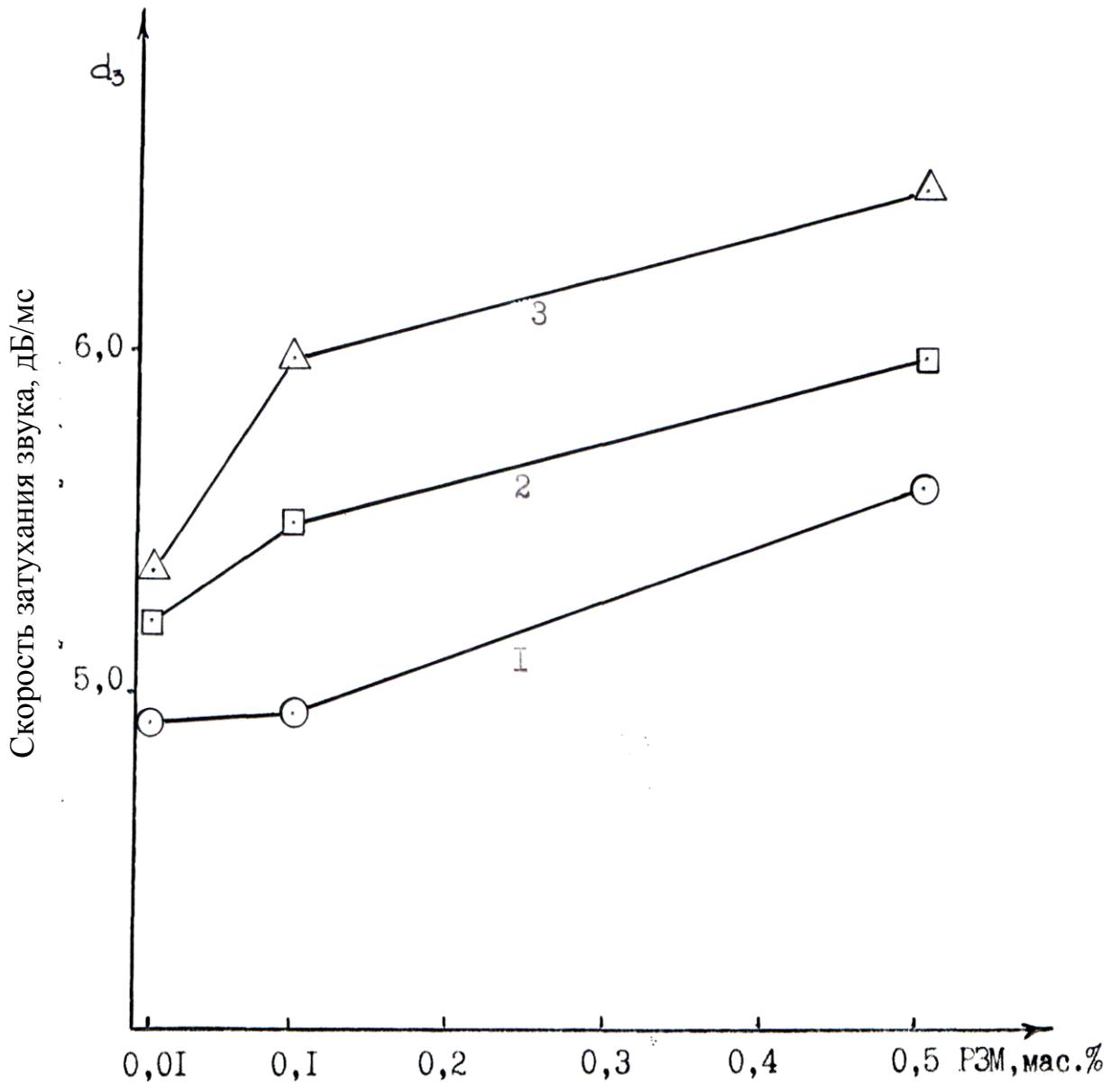


Рисунок 4.4. Зависимость скорости звука d_3 (дБ/мс) от содержания РЗМ в сплавах системы Al - Be - РЗМ (мас. %):

- 1 - Al-Be_{0,5}Pr_{0,01-0,5}
- 2 - Al-Be_{0,5}Nd_{0,01-0,5}
- 3 - Al-Be_{0,5}Sm_{0,01-0,5}

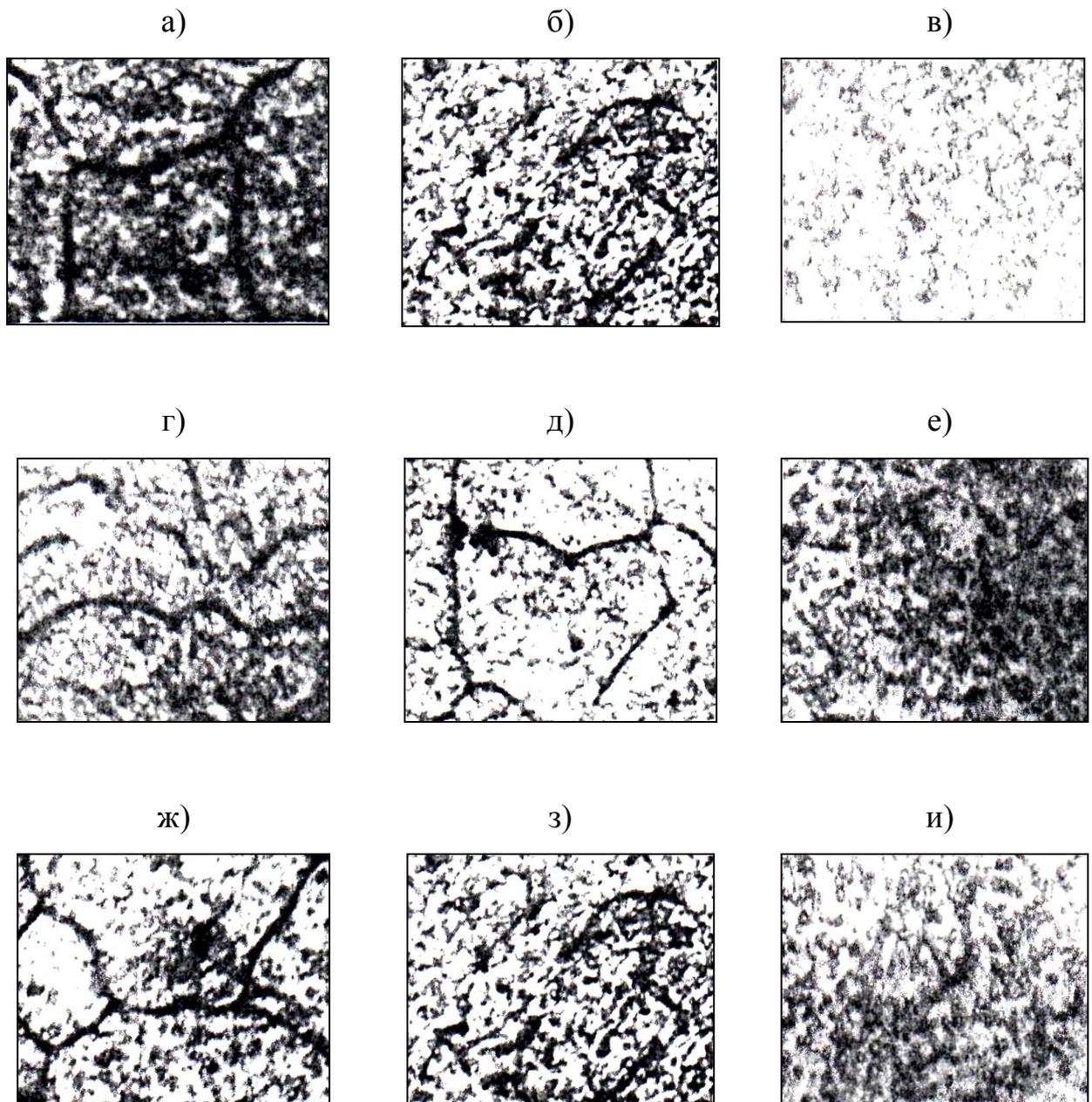


Рисунок 4.5. Микроструктуры сплавов систем $\text{Al-Be}_{0,1}\text{-Pr}_{0,01-0,5}$

а, б, в - $\text{Al-Be}_{0,1}\text{-Pr}_{0,01-0,5}$

г, д, е - $\text{Al-Be}_{0,1}\text{-Sm}_{0,01-0,5}$

ж, з, и - $\text{Al-Be}_{0,5}\text{-Nd}_{0,01-0,5}$

4.2. Теплофизические свойства сплавов АК1, АК1М2, легированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом в зависимости от температуры

4.2.1. Температурная зависимость теплоемкости алюминия марки А5N

В общедоступной технической литературе нам не удалось найти достаточного объема сведений о теплоемкости алюминия А5N в широком интервале температур. В связи с этим нами методом охлаждения исследованы удельные теплоемкости алюминия марки А5N чистотой 99.999%, полученного методом зонной перекристаллизации и марки А7 чистотой 99.97% производства компании ГУП «ТАЛКО» в широком интервале температур. Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов описываются уравнением (2.27). На рис. 4.6 приведена зависимость температуры алюминия марки А5N от времени охлаждения [142].

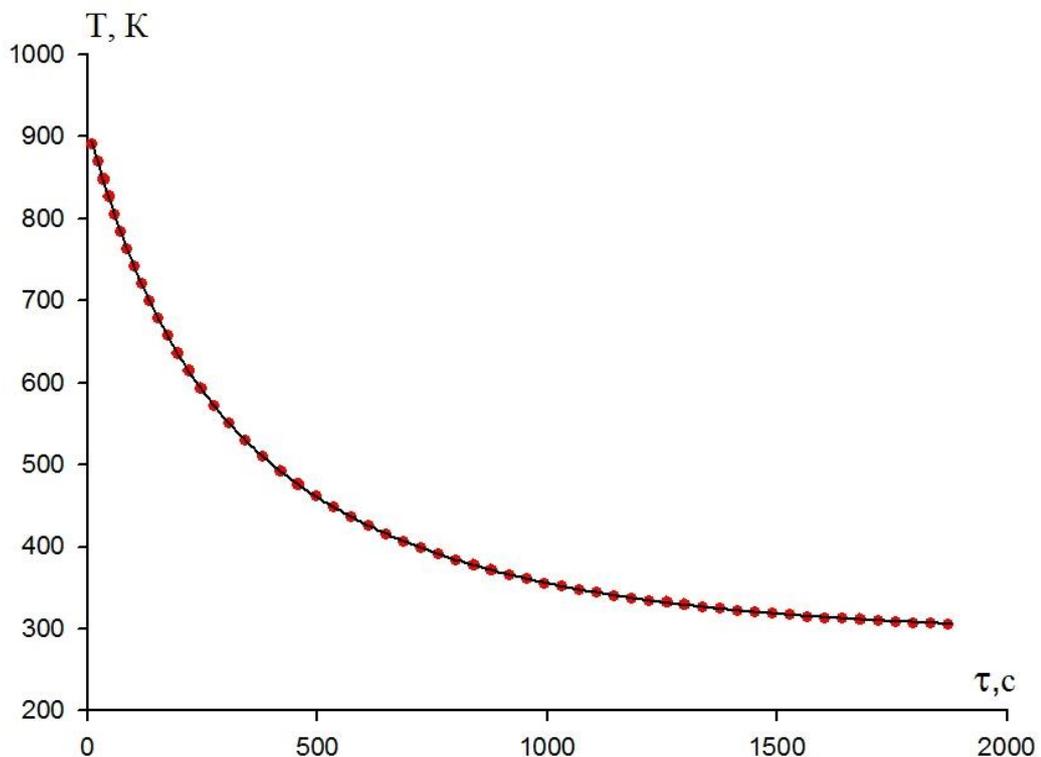


Рисунок 4.6. Зависимость температуры алюминия марки А5N от времени охлаждения.

Результаты обработки графика с помощью программы Sigma Plot 10:

Equation: Exponential Decay; Double, 5 Parameter

$$T_{A5N} = 295,2332 + 208,4024 * \exp(-0,0065 \tau) + 411,8340 * \exp(-0,0019 \tau)$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
1,0000	1,0000	1,0000	0,5131

	Coefficient	Std. Error	t	P	VIF
y ₀	295,2332	0,2299	1284,2606	<0,0001	37,7443<
a	208,4024	2,6615	78,3035	<0,0001	194,3673<
b	0,0065	6,6138E-005	98,0279	<0,0001	66,2089<
c	411,8340	2,6201	157,1819	<0,0001	663,4058<
d	0,0019	1,0172E-005	189,4018	<0,0001	227,4146<

Эти уравнения для указанных объектов выглядят следующим образом:

- для алюминия марки А5N

$$T = 295,2332 + 208,4024 \exp(-0,0065\tau) + 411,8340 \exp(-0,0019\tau) \quad (4.1)$$

- для алюминия марки А7

$$T = 292,5922 + 90,6665 \exp(-0,0091\tau) + 523,2657 \exp(-0,0024\tau) \quad (4.2)$$

По формуле (2.9) нами были вычислены скорости охлаждения этих образцов. На рис. 4.6 приведена температурная зависимость скорости охлаждения для алюминия марки А5N. Было показано, что величины $\alpha(T)$ для меди, алюминия и цинка сильно отличаются. Для вычисления удельной теплоемкости алюминия марки А7 предположили, что его коэффициент теплоотдачи такой же, как и для алюминия марки А5N.

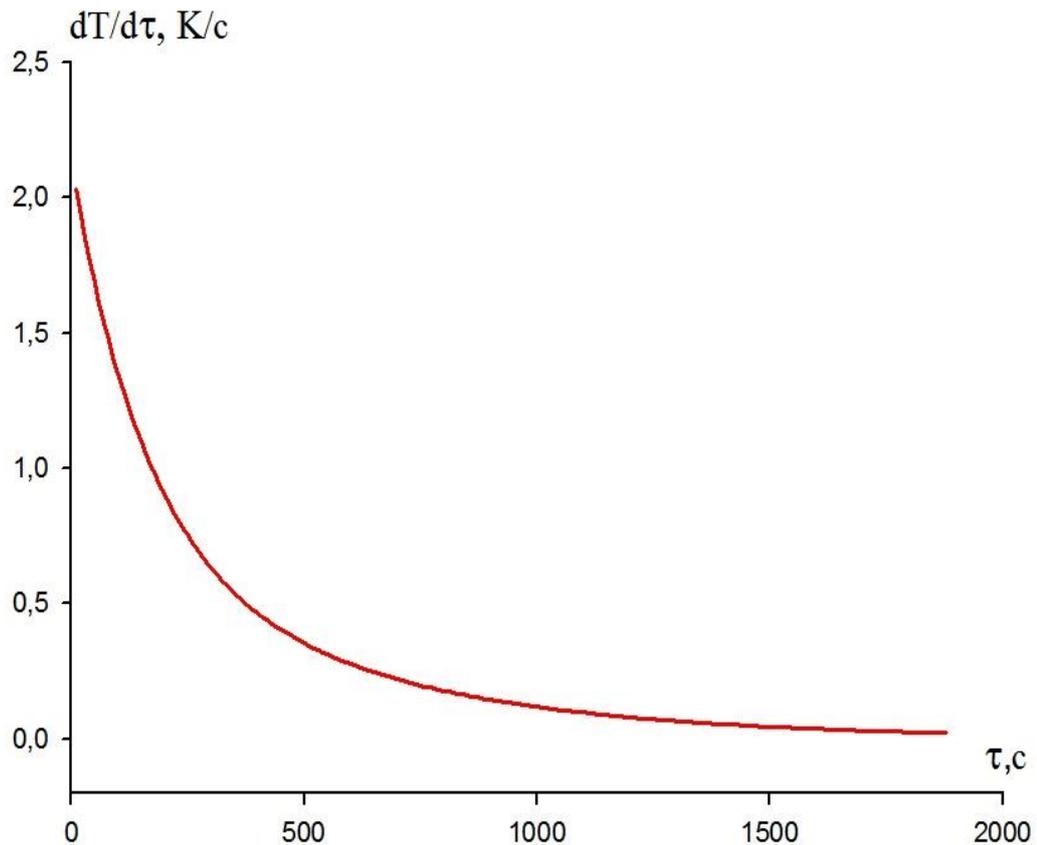


Рисунок 4.7. Зависимость скорости охлаждения алюминия марки А5N от температуры.

Ниже приведены результаты компьютерной обработки зависимости удельной теплоемкости алюминия марки А5N от температуры. Получены следующие уравнения для температурной зависимости молярной теплоемкости алюминия А5N в интервале температур 293 - 873 К [70, 142, 150]:

$$C(T) = 19,7162 + 2,044 T - 2,16 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,612 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (4.3)$$

Сравнение полученного нами значения $C = 934,88 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ для алюминия марки А5N при 373 К с литературными данными при той же температуре $C = 931,8 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ показало, что расхождение между ними сравнительно невелико. Относительная ошибка составляет 0,3%.

На рис. 4.8 приведена зависимость удельной теплоемкости алюминия марки А5N от температуры.

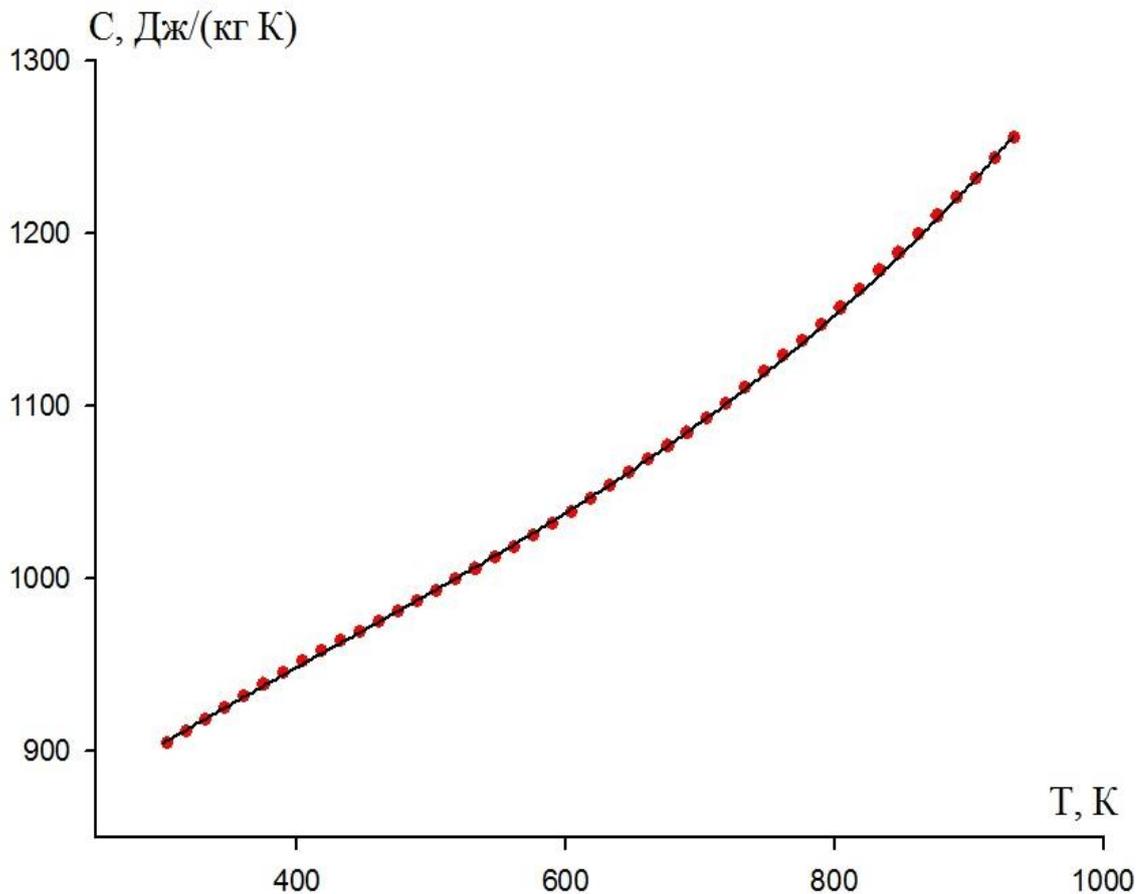


Рисунок 4.8. Зависимость удельной теплоемкости алюминия марки А5N от температуры.

На основании аппроксимации наших экспериментальных данных для алюминия марки А5N [142] в работе [61] дано сравнение вычисленных значений теплоемкости для кластеров Al диаметром 6 нм. Показано, что теплоемкость единичных наночастиц больше теплоемкости объемной фазы, но при $T = 200$ К превышение составляет не более 12%, а с повышением температуры оно сокращается до 9% при $T = 700$ К.

Используя интегралы от молярной теплоемкости, получили нижеследующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) для алюминия марки А5N:

$$H(T) = 19,7162T + 1,022 \cdot 10^{-2}T^2 - 7,2 \cdot 10^{-5}T^3 + 4,03 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$S(T) = 19,7162 \ln T + 2,044 \cdot 10^{-2}T - 1,08 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,37 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$G(T) = -19,7162 T(\ln - 1) - 1,022 \cdot 10^{-2}T^2 + 3,6 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,34 \cdot 10^{-9}T^4$$

На рис. 4.9 - 4.11 приведены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры.

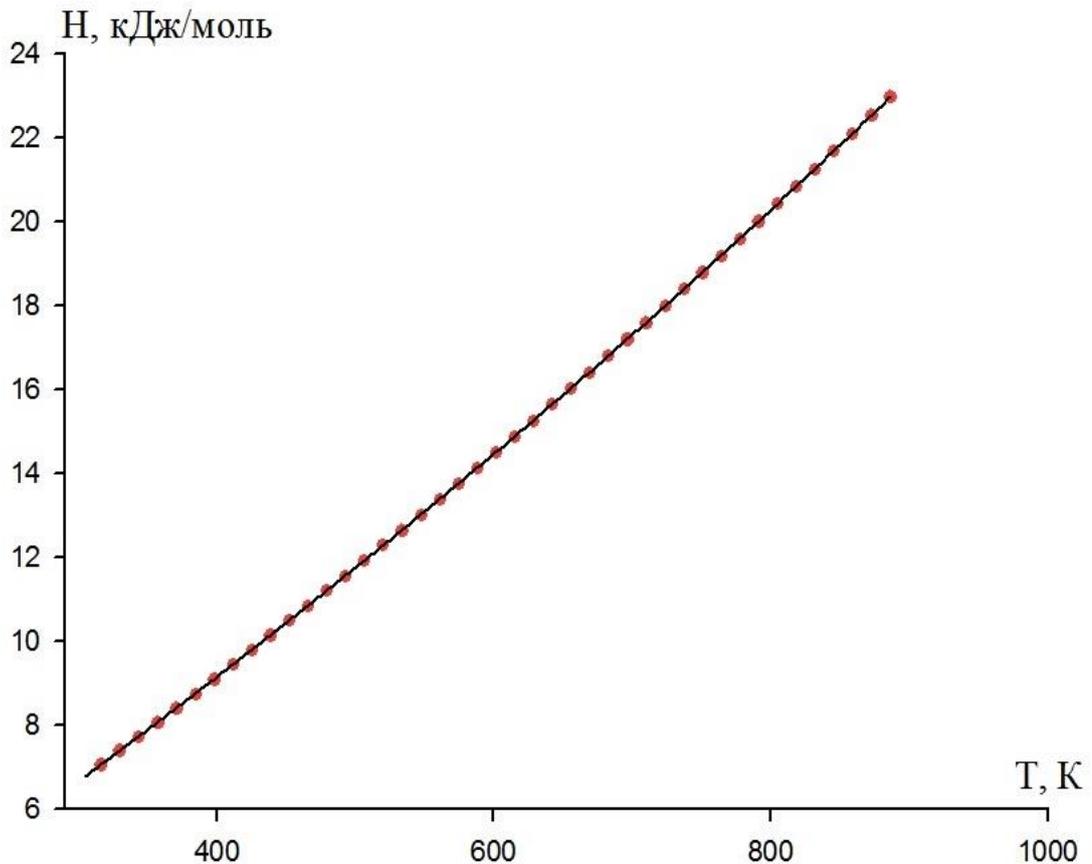


Рисунок 4.9. Температурная зависимость энтальпии для алюминия марки А5N.

Для алюминия А5N приращения энтальпии и энтропии в интервале от 293 до 873 К соответственно равны $\Delta H = 21,414$ кДж/моль и $\Delta S = 31,2$ Дж/(моль К).

В табл. 4.3 - 4.4 помещены наиболее достоверные термодинамические функции алюминия в интервале 300-800 К [96].

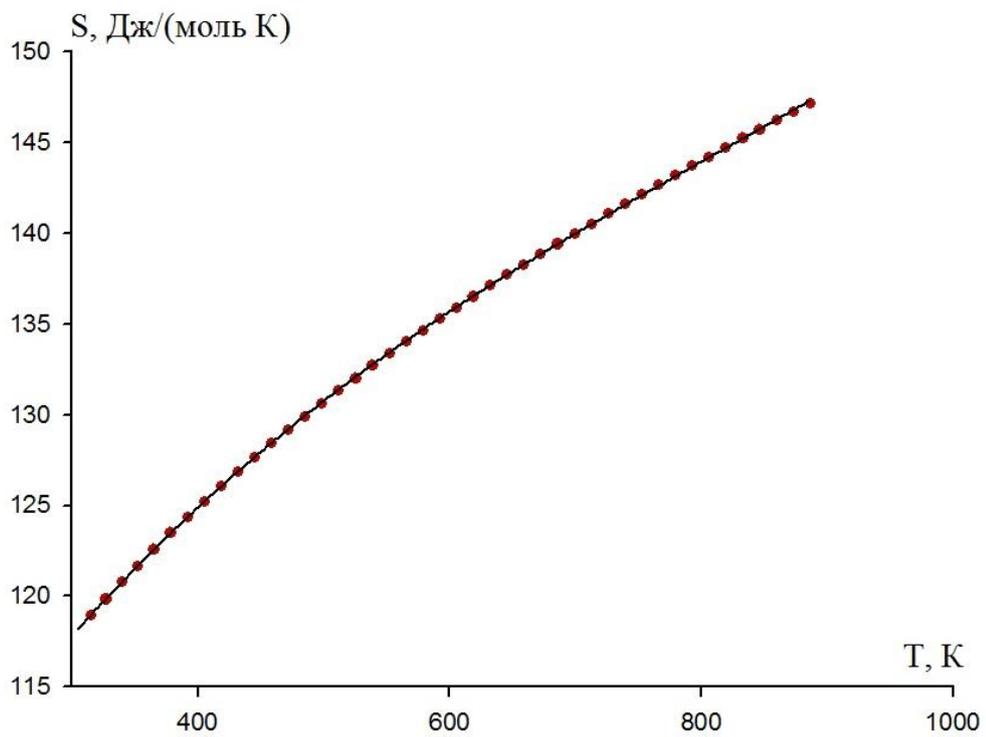


Рисунок 4.10. Температурная зависимость энтропии для алюминия марки А5N.

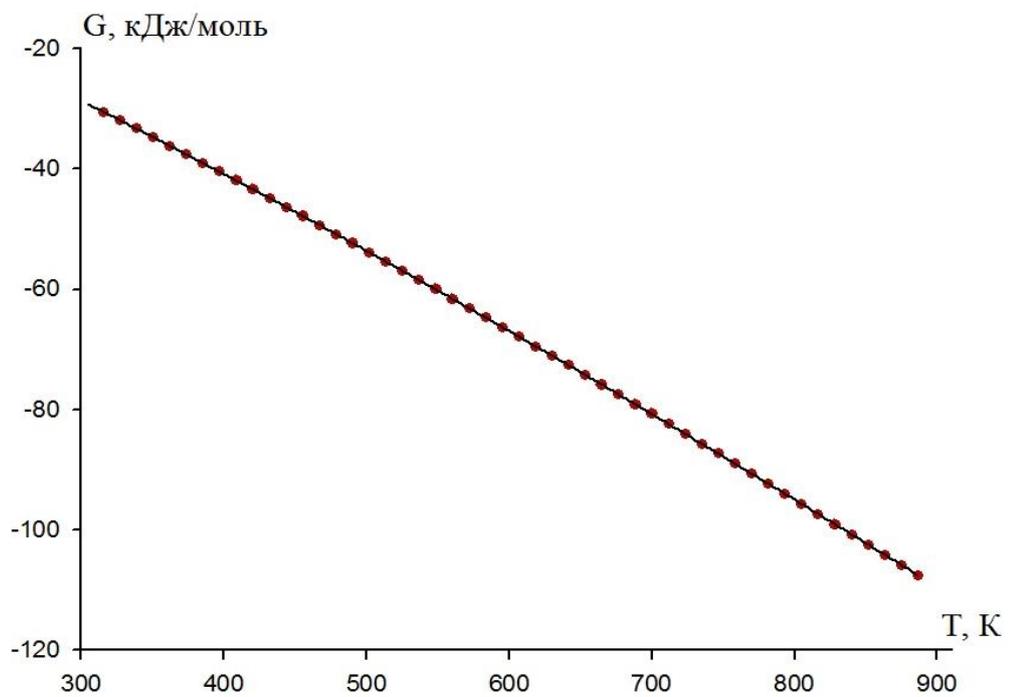


Рисунок 4.11. Температурная зависимость энергии Гиббса для алюминия марки А5N.

Таблица 4.3

Сравнительные значения удельной теплоемкости C , Дж/(кг К)
алюминия марки А5N с данными [119] для ОСЧ

Т, К	Наши данные для алюминия марки А5N	Для ОСЧ данные [25]
300	901,48	985
400	943,29	1020
500	983,43	1085
600	1025,49	1140
700	1073,04	-
800	1129,67	-

Таблица 4.4

Сравнительные значения термодинамических величин
для алюминия марок А5N с данными [95]

Т, К	H(T)-H(0)	кДж/моль	S(T),	Дж/(моль·К)	G(T),	кДж/моль
	[19]	А5N	[19]	А5N	[19]	А5N
300	4,610	6,70	28,501	118,00	13,134	-28,10
400	7,117	9,24	35,703	125,00	17,911	-40,12
500	9,738	11,78	41,547	130,50	22,072	-53,19
600	12,473	14,26	46,531	135,12	25,743	-66,50
700	15,340	17,00	50,948	140,00	29,033	-80,13
800	18,365	20,19	54,984	143,40	32,028	-94,55

В таблице 4.3 для сравнения приведены данные работы [119] по теплоемкости алюминия марки А5N и полученные нами экспериментальные данные.

Для выявления вклада каждого составляющего по формуле (4.2) ниже приводятся результаты вычисления для некоторых температур:

$$T = 300\text{К}, \quad C = 730,23 + 227,13 - 72 + 16,12 = 901,48;$$

$$T = 400\text{К}, \quad C = 730,23 + 302,84 - 128 + 38,22 = 943,29;$$

$$T = 500\text{К}, \quad C = 730,23 + 378,55 - 200 + 74,65 = 983,43;$$

$$T = 600\text{К}, \quad C = 730,23 + 454,26 - 288 + 129 = 1025,49;$$

$$T = 700\text{К}, \quad C = 730,23 + 529,97 - 392 + 204,84 = 1073,04;$$

$$T = 800\text{К}, \quad C = 730,23 + 605,68 - 512 + 305,76 = 1129,67.$$

Среднее значение удельной теплоемкости алюминия марки А5N, измеренное нами калориметрическим методом (от 303К до 371К), составляет 826,14 Дж/(кг·К), а вычисленное по формуле (4.2) для температуры 337К значение составляет 917,3741 Дж/(кг·К). Как видно, калориметрический метод дает среднее значение теплоемкости в определенном интервале температуры.

4.2.2. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1

Как известно, сплав АК1 изготавливают на основе алюминия особой чистоты и используют в микроэлектронной технике для получения эпитаксиальных слоев в интегральных микросхемах [35, 142]. Легирование монокристаллическим кремнием алюминия особой чистоты наряду с рядом преимуществ имеет и недостатки, главным из которых является некоторое снижение коррозионной стойкости исходного металла. Отсюда важнейшей задачей современного материаловедения для микроэлектроники является повышение коррозионной стойкости сплава АК1 путем легирования [144, 148, 149, 153, 284].

Сведения о термодинамических свойствах сплава АК на основе алюминия марки А5N в литературе отсутствуют. В связи с этим, нами впервые исследована удельная теплоемкость сплава марки АК1, на основе алюминия марки А5N, в интервале температур 293-873 К. Зависимость температуры сплава АК1 от времени охлаждения (рис. 4.12) с достаточно хорошей точностью описывается уравнением вида:

$$T = 294,7315 + 250,0108 \cdot \exp(-0,0045\tau) + 360,6474 \cdot \exp(-0,0016\tau)$$

По формуле (2.10) вычислили скорости охлаждения образца (рис. 4.13).

$$dT/d\tau = (0,58 \cdot \exp(-\tau/625)) + (1,13 \cdot \exp(-\tau/222))$$

На рис. 4.14 приведена зависимость удельной теплоемкости АК1 от температуры, а на рис. 4.15 - зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для алюминия марки А5N(1) и сплава АК1(2).

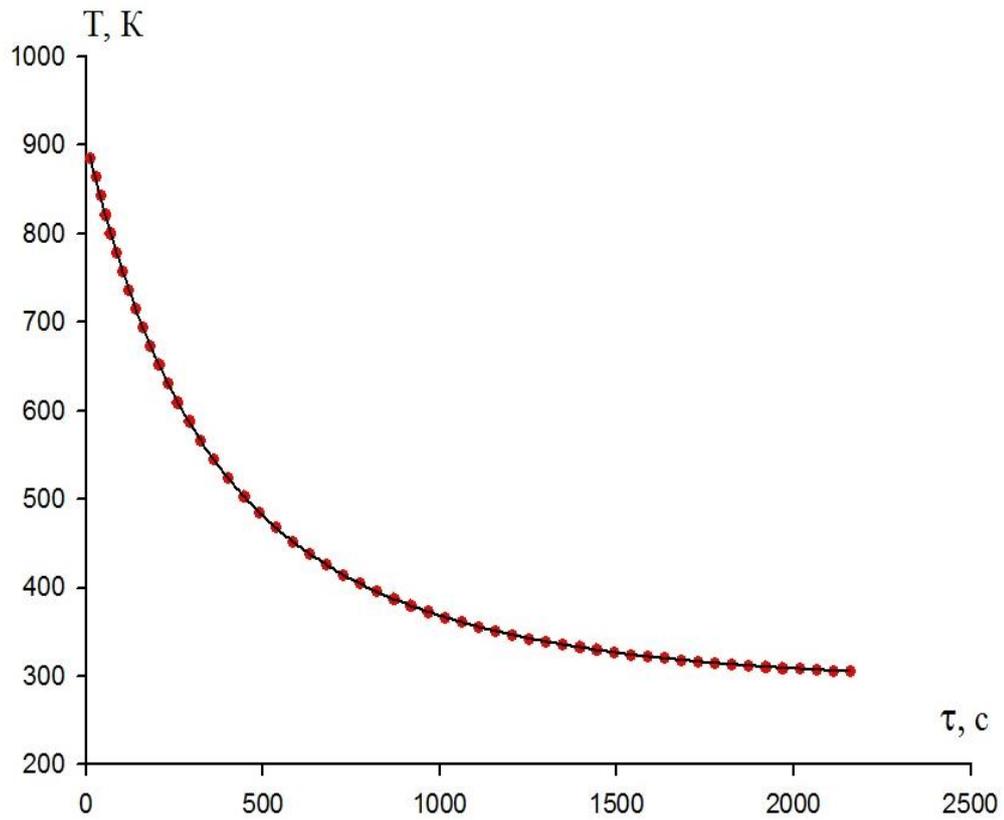


Рисунок 4.12. Зависимость температуры образца АК1 от времени охлаждения.

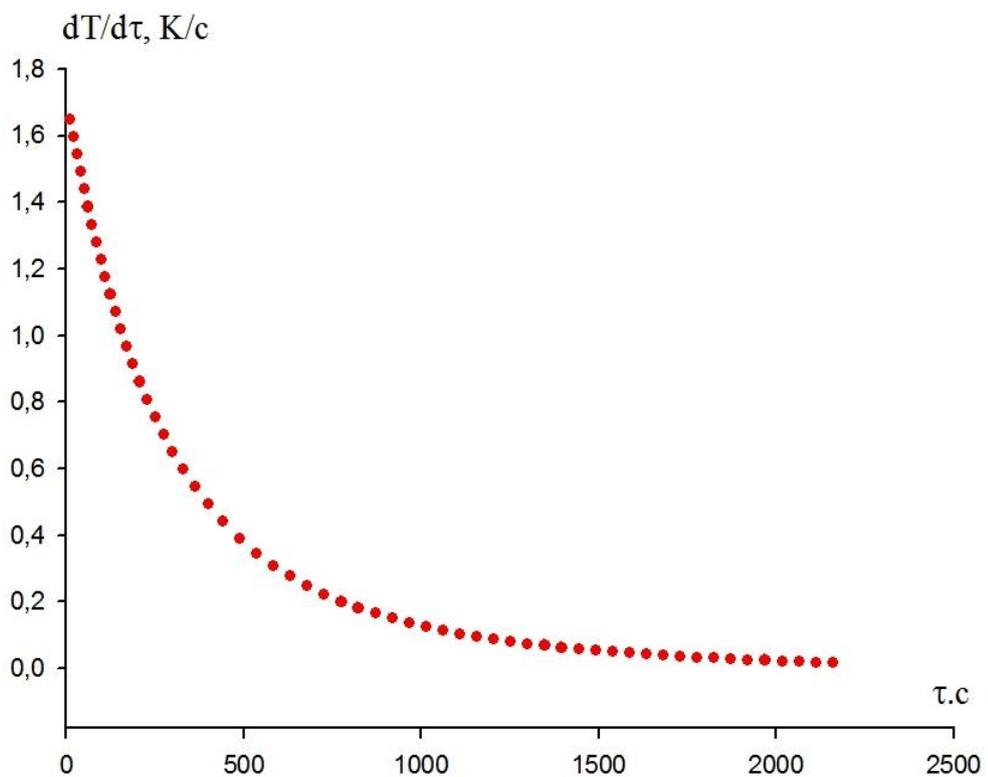


Рисунок 4.13. Зависимость скорости охлаждения от времени для сплава АК1.

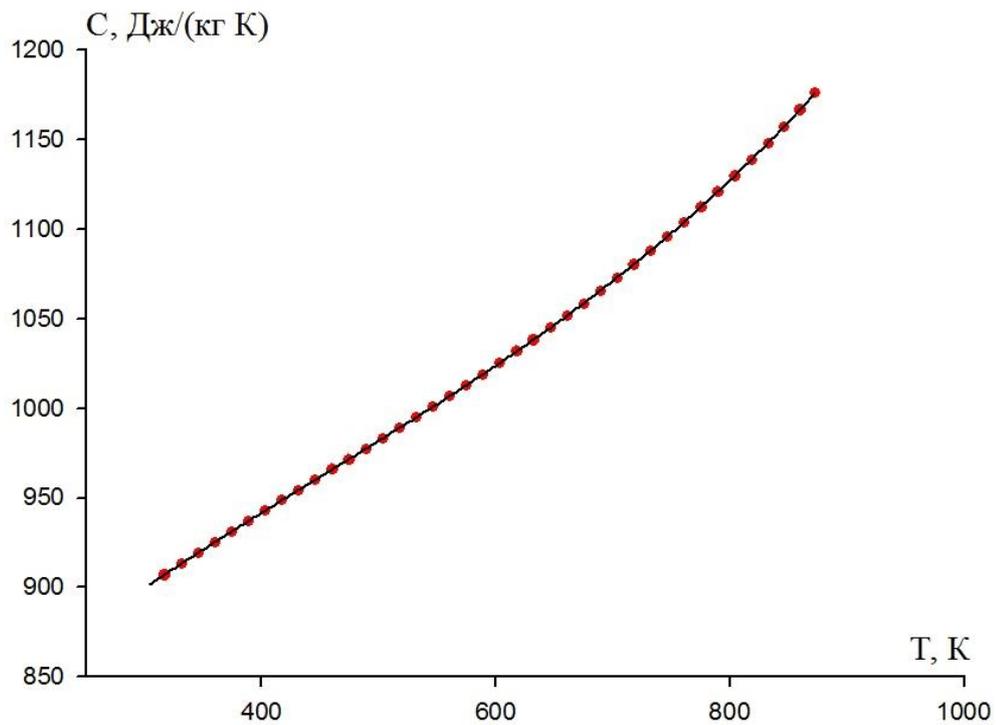


Рисунок 4.14. Зависимость $C(T)$ сплава АК1 от температуры T . точка - эксперимент; сплошная линия - вычисленная по формуле (4.4).

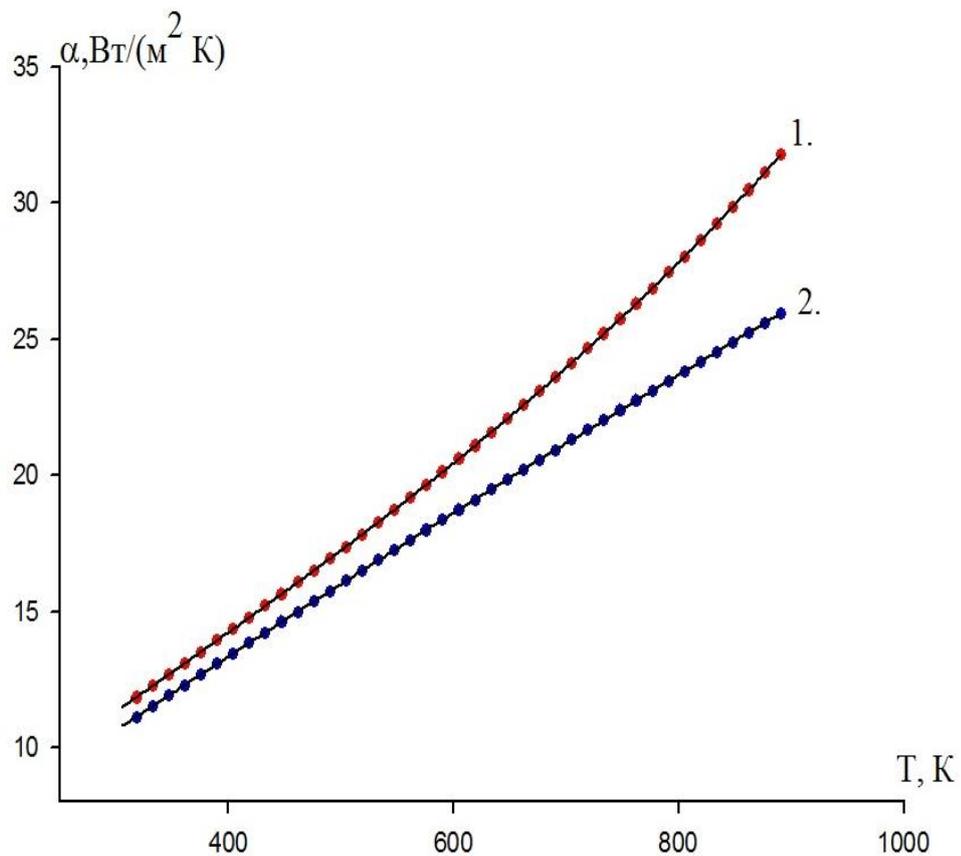


Рисунок 4.15. Зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры для алюминия марки А5N(1) и сплава АК1(2).

Далее, используя значения удельной теплоемкости по формуле (4.4), был вычислен коэффициент теплоотдачи для сплава АК1. Получено следующее уравнение для температурной зависимости коэффициента теплоотдачи:

$$|\alpha(T)|_{(AK1)} = 2,0591 + 0,0298 T - 4,3362 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,1254 \cdot 10^{-9} T^3. \quad (4.6)$$

Сравнение температурных зависимостей коэффициента теплоотдачи алюминия марки А5N и сплава АК1 показывает, что даже при малых добавках второго компонента к металлу коэффициент теплоотдачи нельзя считать одинаковым.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рис. 4.16 - 4.18):

$$H(T) = 19,6329T + 1,033 \cdot 10^{-2} T^2 - 7,292 \cdot 10^{-6} T^3 + 4,04 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (4.7)$$

$$S(T) = 19,6329 \ln T + 2,0675 \cdot 10^{-2} T^2 - 1,0938 \cdot 10^{-5} T^3 + 5,386 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (4.8)$$

$$G(T) = -19,633T(\ln T - 1) - 1,034 \cdot 10^{-2} T^2 + 3,65 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,35 \cdot 10^{-9} T^4. \quad (4.9)$$

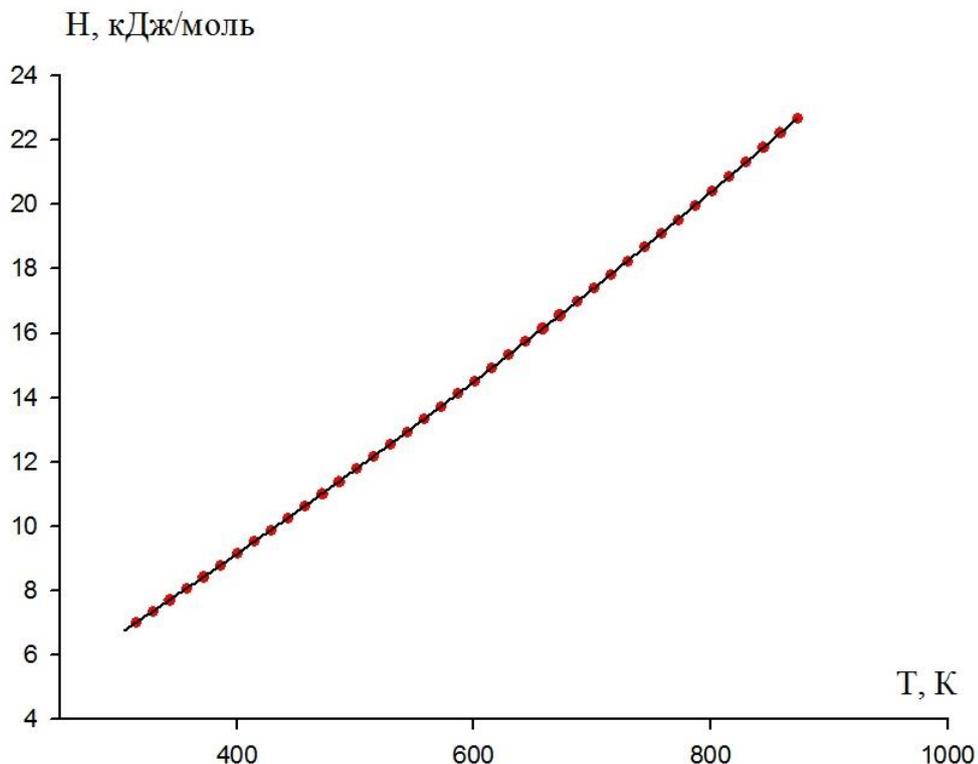


Рисунок 4.16. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1: точки - расчет по формуле (4.7), сплошная линия - расчет по формуле: $H(T) = 0,6421 + 0,0122T + 1,9978 \cdot 10^{-5} T^2 - 4,9644 \cdot 10^{-9} T^3$ (кДж/моль).

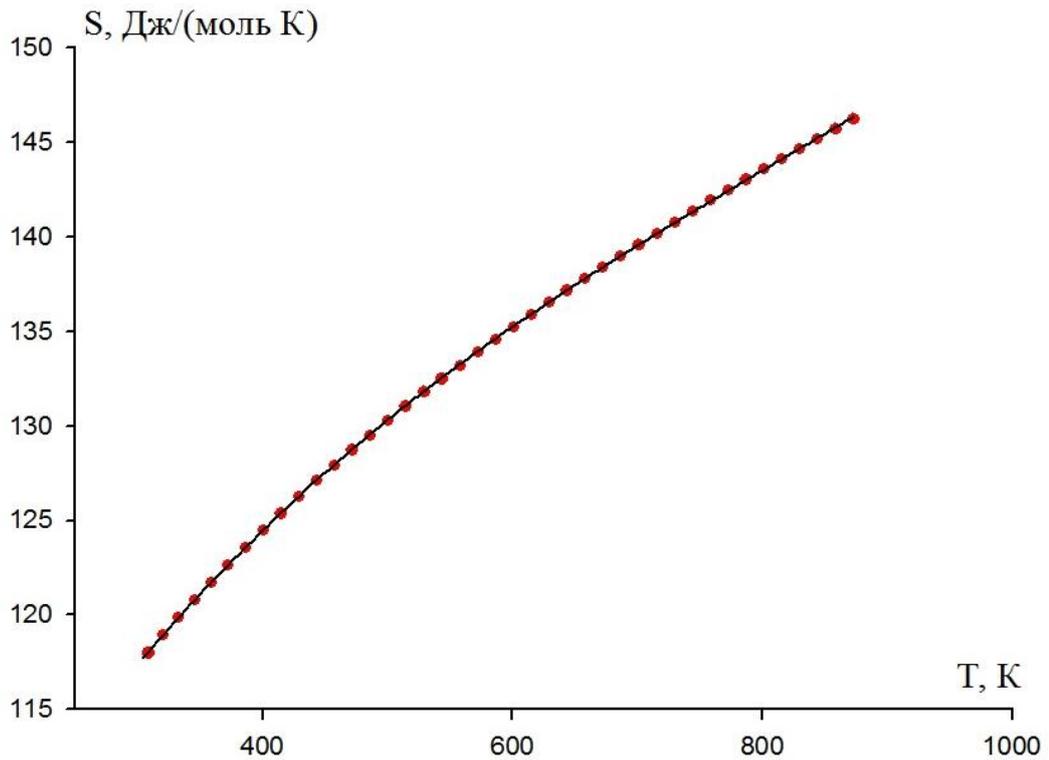


Рисунок 4.17. Температурная зависимость энтропии для сплава АК1: точки - расчет по формуле (4.8), сплошная линия - расчет по формуле: $S(T) = 75,9800 + 0,1129 T - 7,7130 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,8284 \cdot 10^{-8} T^3$, Дж/(моль·К).

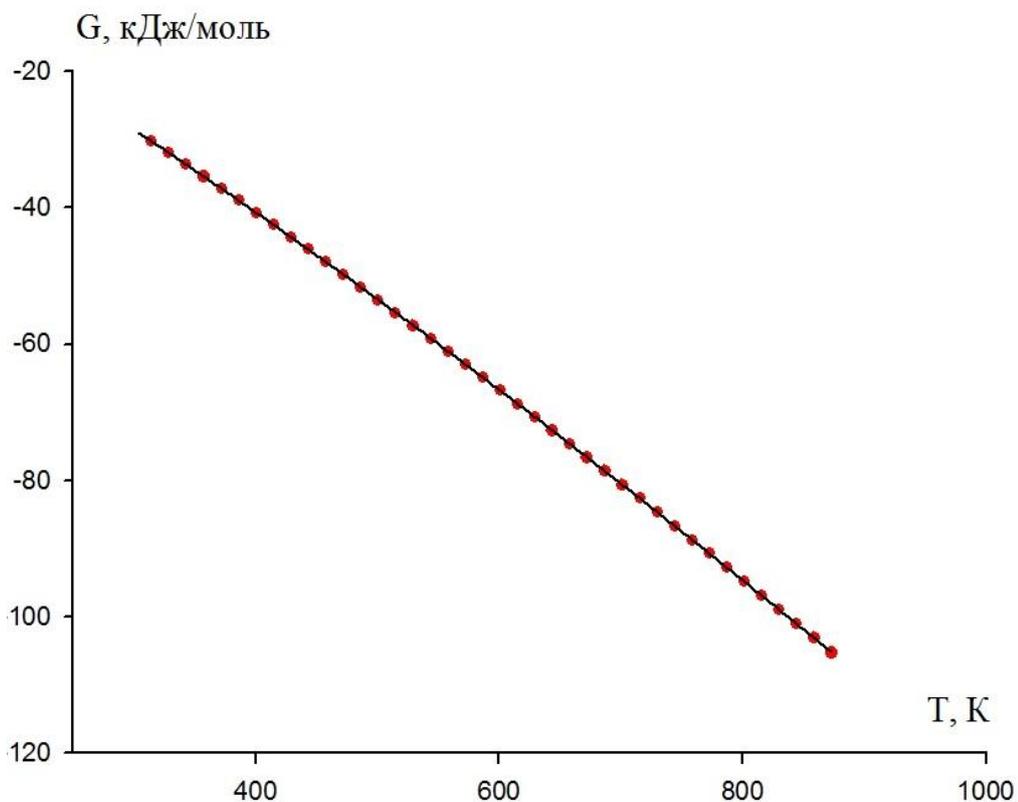


Рисунок 4.18. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1: точки - расчет по формуле (3.9), сплошная линия - расчет по формуле: $G(T) = 2,6991 - 0,0807 T - 4,3156 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,6350 \cdot 10^{-8} T^3$, кДж/моль

Полученные экспериментальные результаты для сплава АК1 показывают, что при малых добавках второго компонента к металлу коэффициент теплоотдачи можно считать постоянным.

4.2.3. Температурная зависимость термодинамических функций сплава АК1М2

Промышленные алюминиевые сплавы обычно содержат не менее двух-трех легирующих элементов, которые вводятся в алюминий главным образом для повышения механической прочности. Медь упрочняет сплавы, максимальное упрочнение достигается при содержании меди 4-6%. Сведения о термодинамических свойствах АК1М2 в литературе отсутствуют.

В связи с этим, нами исследованы термодинамические свойства сплава марки АК1М2 в широком интервале температур [152]. Значения коэффициента корреляции составляли величину более $R_{\text{корр}} > 0,999$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции.

Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида (рис. 4.19):

$$T = 286,3517 + 211,7488 \cdot \exp(-0,0053\tau) + 420,3545 \cdot \exp(-0,0020\tau). \quad (4.10)$$

Дифференцируя по τ , получаем скорость охлаждения образца:

$$dT/d\tau = (0,84 \cdot \exp(-\tau/500)) + (1,12 \cdot \exp(-\tau/189)). \quad (4.11)$$

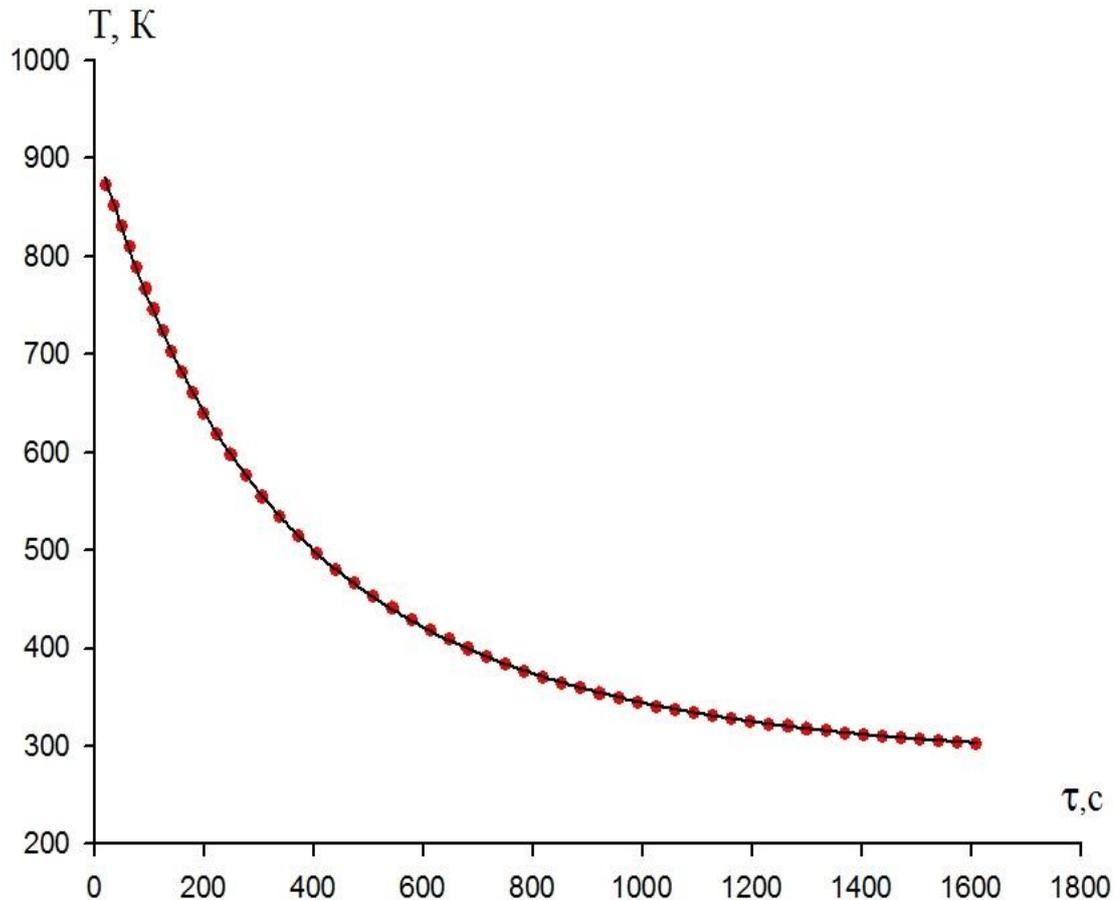


Рисунок 4.19. График зависимости температуры образца (T) от времени охлаждения сплава АК1М2: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (4.10)

По формуле (4.11) вычислили температурную зависимость скорости охлаждения, график которой приведен на рис. 4.20.

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АК1М2 использовали правило Неймана-Коппа. Уравнения температурной зависимости удельной и молярной теплоемкости сплава АК1М2 имеют вид (рис. 4.21):

$$C(T) = 718,6017 + 0,7574T - 8,018 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,9092 \cdot 10^{-7}T^3;$$

$$C(T) = 19,923 + 2,0998 \cdot 10^{-2}T - 2,223 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,6383 \cdot 10^{-8}T^3.$$

Используя вычисленные данные по теплоемкости и экспериментально полученные величины скорости охлаждения для температурной зависимости коэффициента теплоотдачи, получили следующее уравнение (рис. 4.22):

$$|\alpha(T)|_{(AK1M2)} = 8,4799 + 0,0127T + 1,9817 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,0021 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (4.12)$$

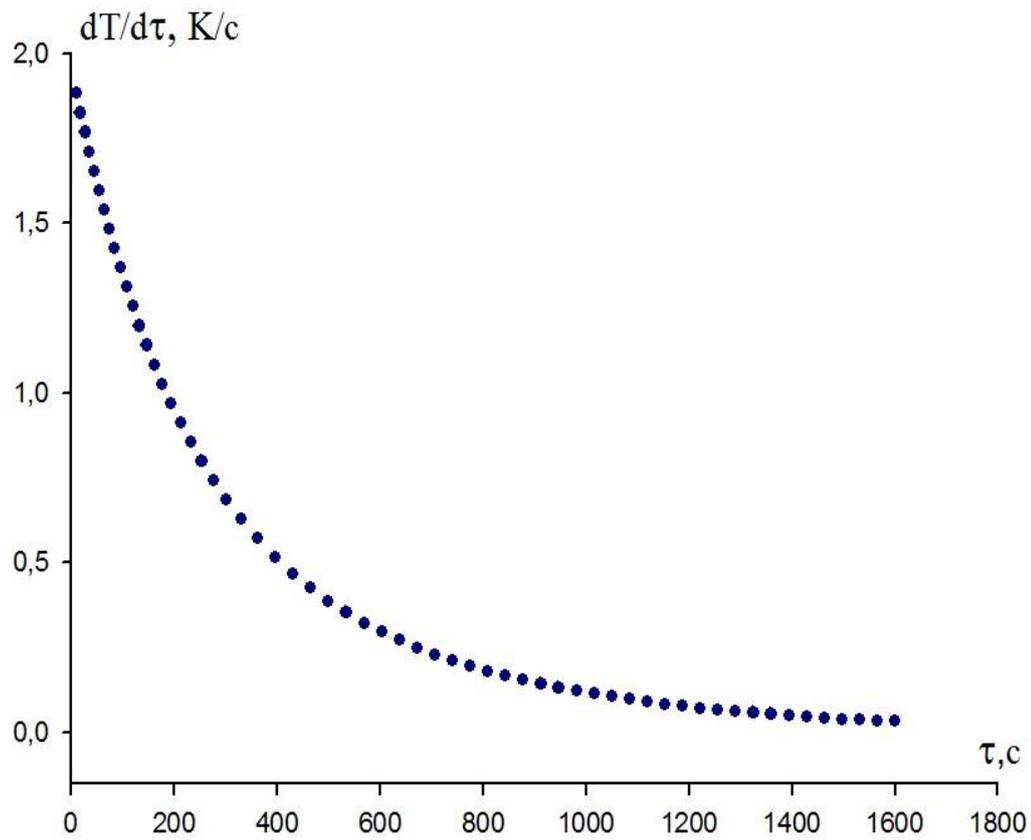


Рисунок 4.20. Температурная зависимость скорости охлаждения сплава АК1М2.

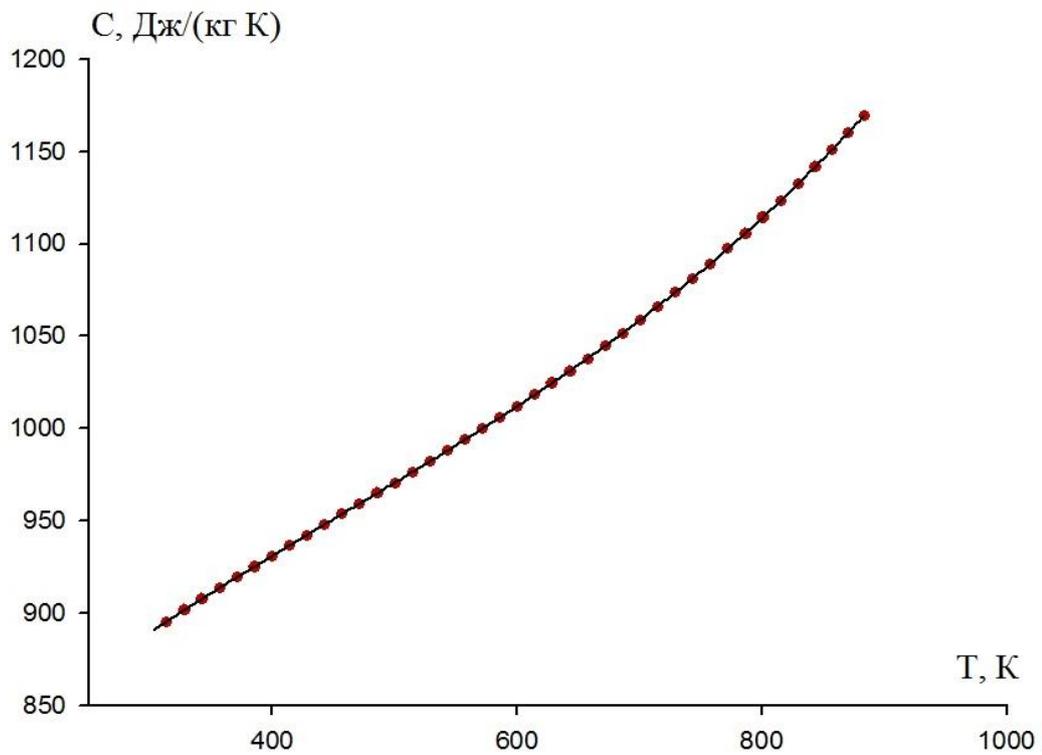


Рисунок 4.21. Зависимость $C(T)$ сплава АК1М2 от температуры (T).

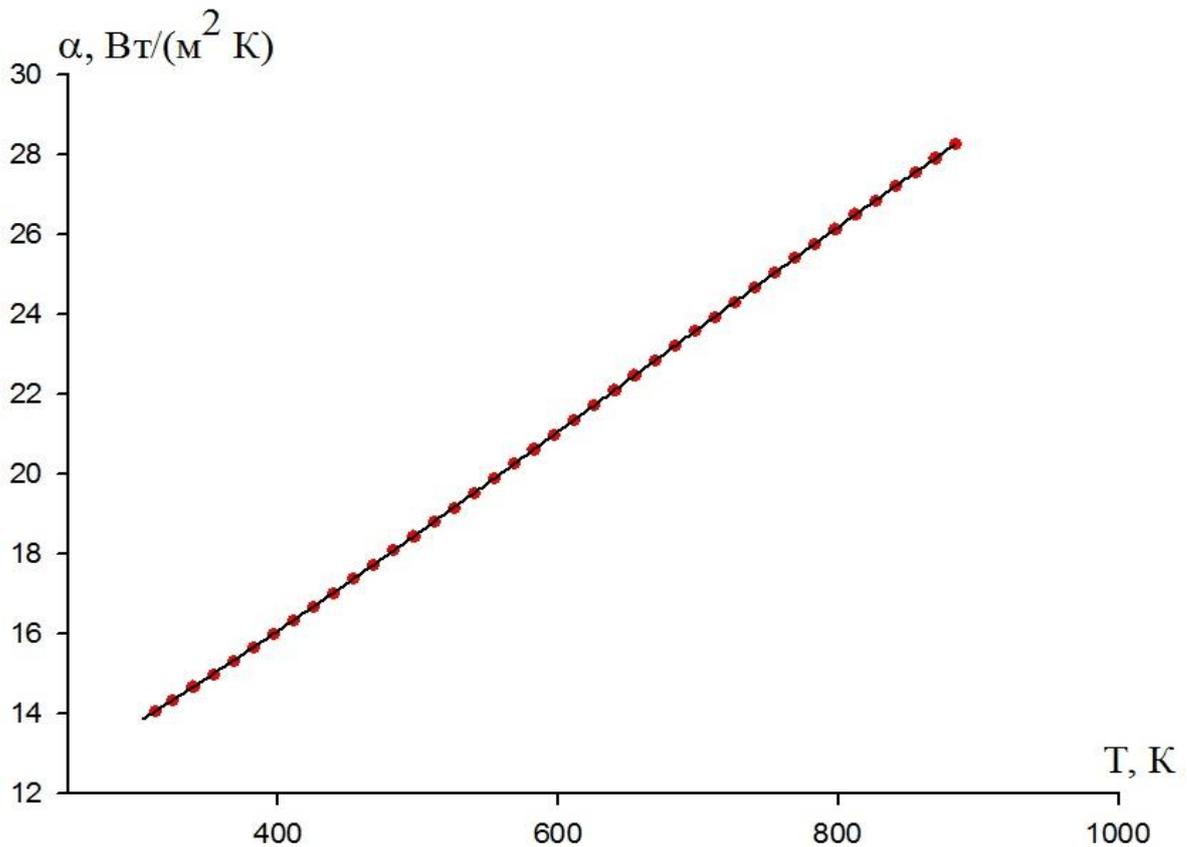


Рисунок 4.22. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК1М2: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (4.12).

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) для сплава АК1М2:

$$H(T) = H(0) + 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (4.13)$$

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998 T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (4.14)$$

$$G(T) = -19,923T(\ln T - 1) - 0,011 T^2 + 3,71 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,365 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (4.15)$$

На рис. 4.23 - 4.25 приведена температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергия Гиббса для сплава АК1М2.

Полученные экспериментальные значения коэффициента теплоотдачи будут использованы в исследовании температурной зависимости теплоемкости сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами.

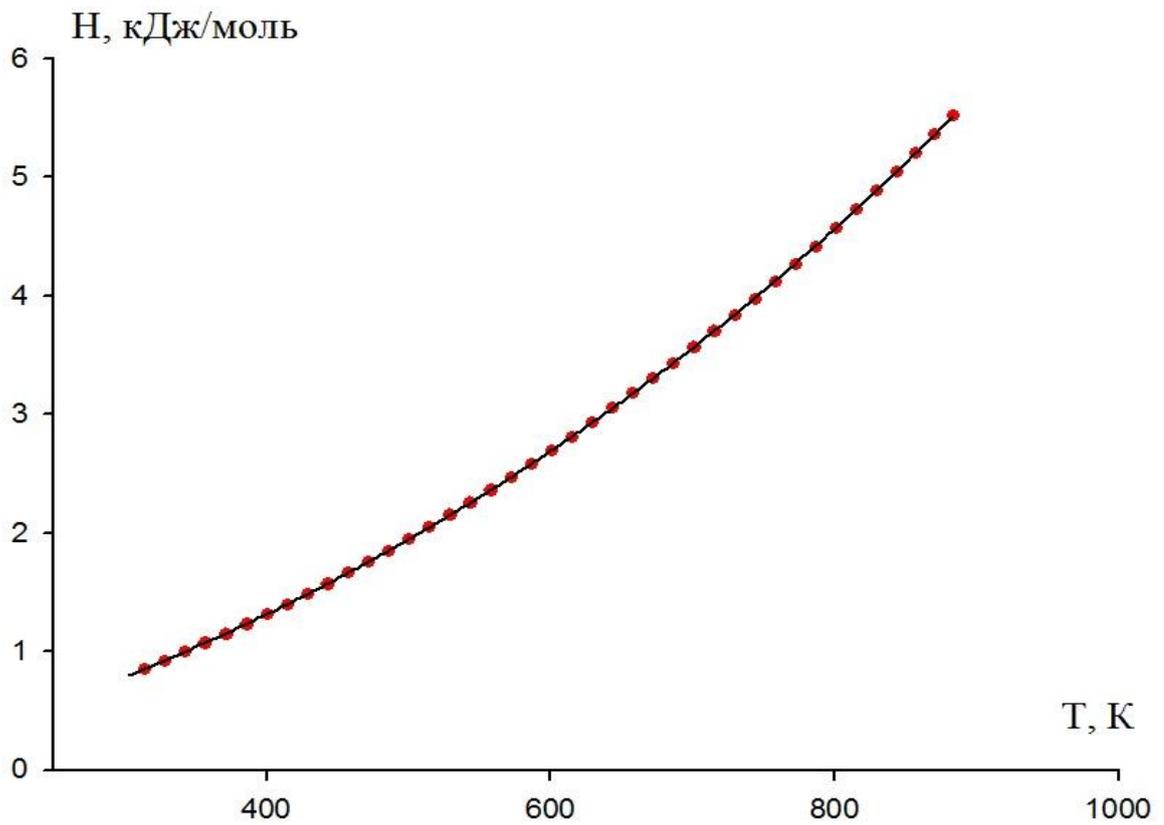


Рисунок 4.23. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1М2.

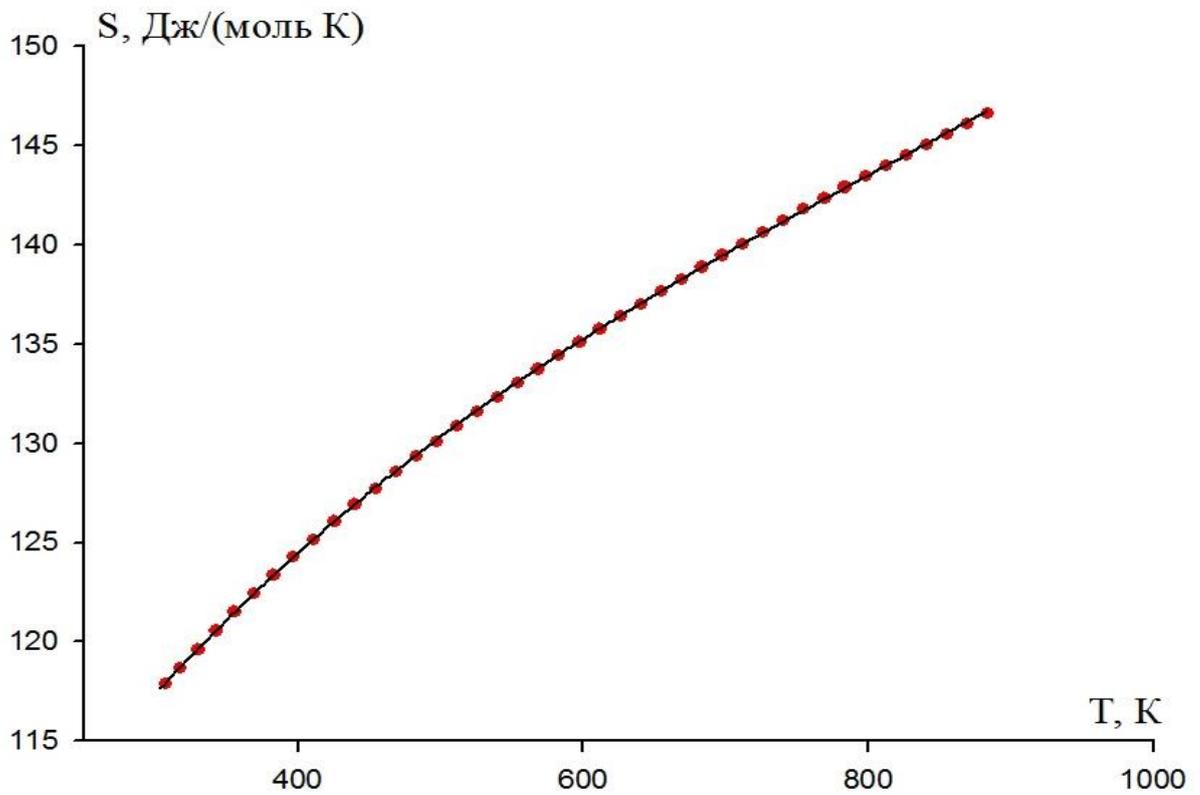


Рисунок 4.24. Температурная зависимость энтропии для сплава АК1М2.

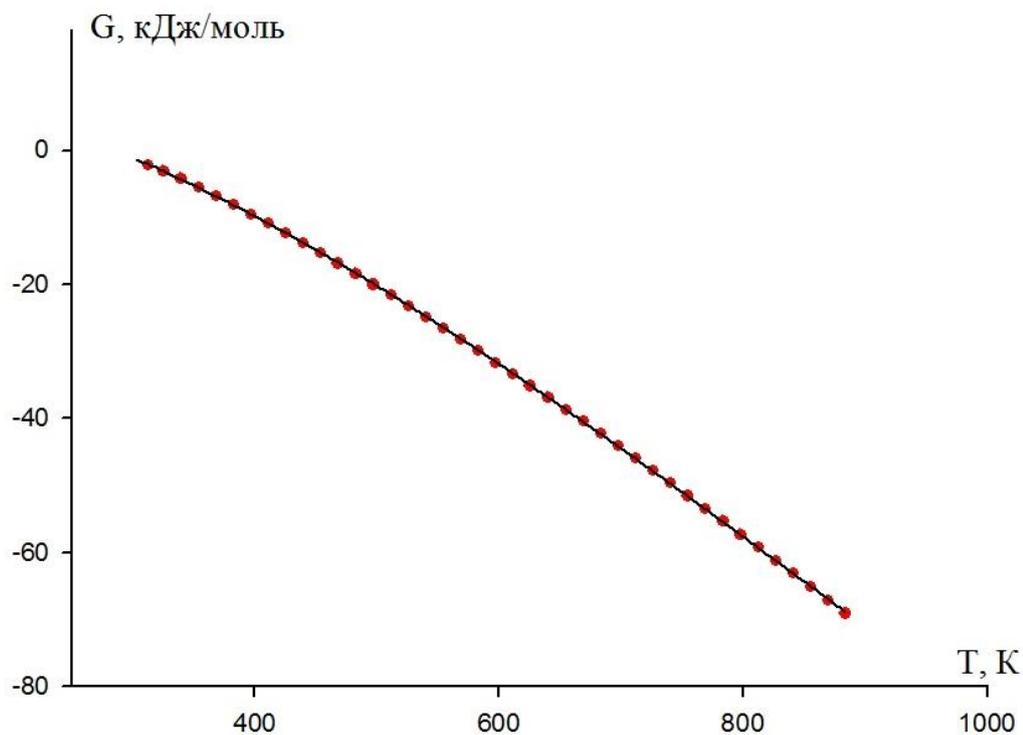


Рисунок 4.25. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2.

4.2.4. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом

Для проведения исследования нами использованы новые сплавы, которые были разработаны в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. Поэтому впервые нами исследована удельная теплоемкость исследуемых сплавов в интервале температур 293÷873 К [67, 145-147, 152].

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно хорошей точностью описываются уравнением вида (2.27). По формуле (2.28) нами были вычислены скорости охлаждения образцов. В табл. 4.5 приведены значения коэффициентов в формулах (2.27) и (2.29) для всех исследованных составов.

Алюминиевые сплавы, наряду с сохранением достоинств алюминия, обладают значительно более высокой прочностью и требуемыми эксплуатационно-технологическими характеристиками. Кремний является наиболее

используемой добавкой в литейных сплавах. РЗМ оказывают эффективное легирующее и модифицирующее действие на структуру сплавов [29, 32, 135, 242]. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости легированных РЗМ алюминиевых сплавов. В данном параграфе приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, легированного празеодимом, неодимом, скандием и иттрием.

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно хорошей точностью описываются формулой (2.27) [151]. По формуле (2.28) нами были вычислены скорости охлаждения образцов (см. табл. 4.5).

Для легированных сплавов АК1М2 использовали коэффициент теплоотдачи для исходного сплава АК1М2, считая, что он не зависит от концентрации легирующего компонента. Далее нами вычислена величина удельной теплоемкости легированных сплавов по формуле (2.30). Значения коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоемкости $C(T) = a_0 + b_0T + c_0T^2 + d_0T^3$ для исследованных систем приведены в табл. 4.6.

На рис. 4.26-4.28 приведены зависимости удельной теплоемкости сплава АК1М2, легированного празеодимом, скандием, иттрием и неодимом, различной концентрации (масс. %) от температуры.

Концентрационная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, характеризуется по-разному (рис. 4.26 - 4.29). Так для сплава, легированного иттрием и неодимом, (рис. 4.28 - 4.29) характерен рост значений теплоемкости при концентрации более 0,05 масс.% и температуре 400 К.

Для сплава, легированного скандием и празеодимом (рис. 4.26 - 4.28), наблюдается повышение значений теплоемкости во всем интервале концентраций.

Таблица 4.5

Значения коэффициентов в уравнениях (2.9) и (2.10): $(T_1 - T_0, \tau_1, T_2 - T_0, \tau_2, (T_1 - T_0)/\tau_1, (T_2 - T_0)/\tau_2)$ для исследованных металлов и сплавов

Сплав	$T_1 - T_0,$ К	$\tau_{1,c}$	$T_2 - T_0,$ К	$\tau_2,$ с	$(T_1 - T_0)/$ $\tau_1, \text{К/с}$	$(T_2 - T_0)/$ $\tau_2, \text{К/с}$	$T_0,$ К
Al (A7)	523,3	417	90,7	110	1,25	0,82	292,6
Al(A5N)	411,8	526	208,4	154	0,78	1,35	295,2
Cu	398,1	302	199,6	88	1,32	2,27	302,7
AK1	360,7	625	250,0	222	0,58	1,13	294,7
AK1M2 (1)	420,4	500	211,8	189	0,84	1,12	286,4
(1)+Nd ,005	470,1	476	182,6	178	0,99	1,02	291,0
(1)+Nd 0,05	448,1	500	221,6	196	0,90	1,13	286,4
(1)+Nd 0,1	416,5	500	265,5	238	0,83	1,11	289,3
(1)+Nd 0,5	352,4	555	338,0	238	0,63	1,42	286,7
(1)+Pr 0,005	274,2	588	370,6	294	0,47	1,26	290,2
(1)+Pr 0,05	428,8	500	205,0	217	0,86	0,94	293,1
(1)+Pr 0,1	302,7	588	358,2	278	0,51	1,29	285,5
(1)+Pr 0,5	457,5	500	232,0	204	0,91	1,14	288,1
(1)+Sc 0,005	246,1	769	400,6	312	0,32	1,28	284,2
(1)+Sc 0,05	279,0	666	361,0	303	0,25	1,19	286,4
(1)+Sc 0,1	307,6	666	331,1	294	0,46	1,13	288,0
(1)+Sc 0,5	443,2	555	180,2	208	0,80	0,87	292,0
(1)+Y 0,005	307,1	588	322,0	263	0,52	1,22	281,5
(1)+Y 0,05	406,6	526	244,7	222	0,77	1,10	286,2
(1)+Y 0,1	412,2	526	269,6	217	0,78	0,70	285,7
(1)+Y 0,5	512,6	454	112,6	161	1,13	0,70	292,3

Такое влияние можно, по-видимому, объяснить растворимостью легирующего компонента в исходном сплаве и другими факторами.

Таблица 4.6

Значения коэффициентов в уравнении: $C(T) = a_0 + b_0T + c_0T^2 + d_0T^3$.

Сплав	a_0	b_0	$c_0, 10^{-4}$	$-d_0, 10^{-6}$
Al(A5N)	730,2302	0,7571	-8	-0,60
Cu	310,5300	0,3600	-4	0,22
Si	390,1809	1,5987	-18	0,72
Sc	463,5476	0,5450	-8	-0,52
Y	278,2143	0,0604	0,18	-
Pr	174,5357	-0,0071	2	0,06
Nd	95,2619	0,4487	-6	-0,38
AK1	726,9297	0,7655	-8,1	-0,60
AK1M2 (1)	718,6017	0,7574	-8,02	-0,59
(1)+Nd 0,005	728,3789	0,19748	8,2	0,48
(1)+Nd 0,05	719,2733	0,268	6,3	0,49
(1)+Nd 0,1	656,145	0,9447	-7,2	-0,38
(1)+Nd 0,5	682,0345	0,5389	4,3	0,51
(1)+Pr 0,005	725,2818	0,6857	-3,5	-0,12
(1)+Pr 0,05	728,583	0,5852	1,3	0,21
(1)+Pr 0,1	714,2943	0,5834	2,0	0,23
(1)+Pr 0,5	747,3512	0,1858	8,0	0,42
(1)+Sc 0,005	890,9848	0,1953	6,9	0,47
(1)+Sc 0,05	816,7284	0,1290	5,3	0,18
(1)+Sc 0,1	656,7735	0,9674	5,0	0,19
(1)+Sc 0,5	910,3302	0,1317	5,0	0,17
(1)+Y 0,005	706,6932	0,2509	2,8	0,01
(1)+Y 0,05	696,5381	0,395	1,2	0,05
(1)+Y 0,1	660,3804	0,5405	1,4	0,06
(1)+Y 0,5	607,3512	0,9261	3,0	0,03

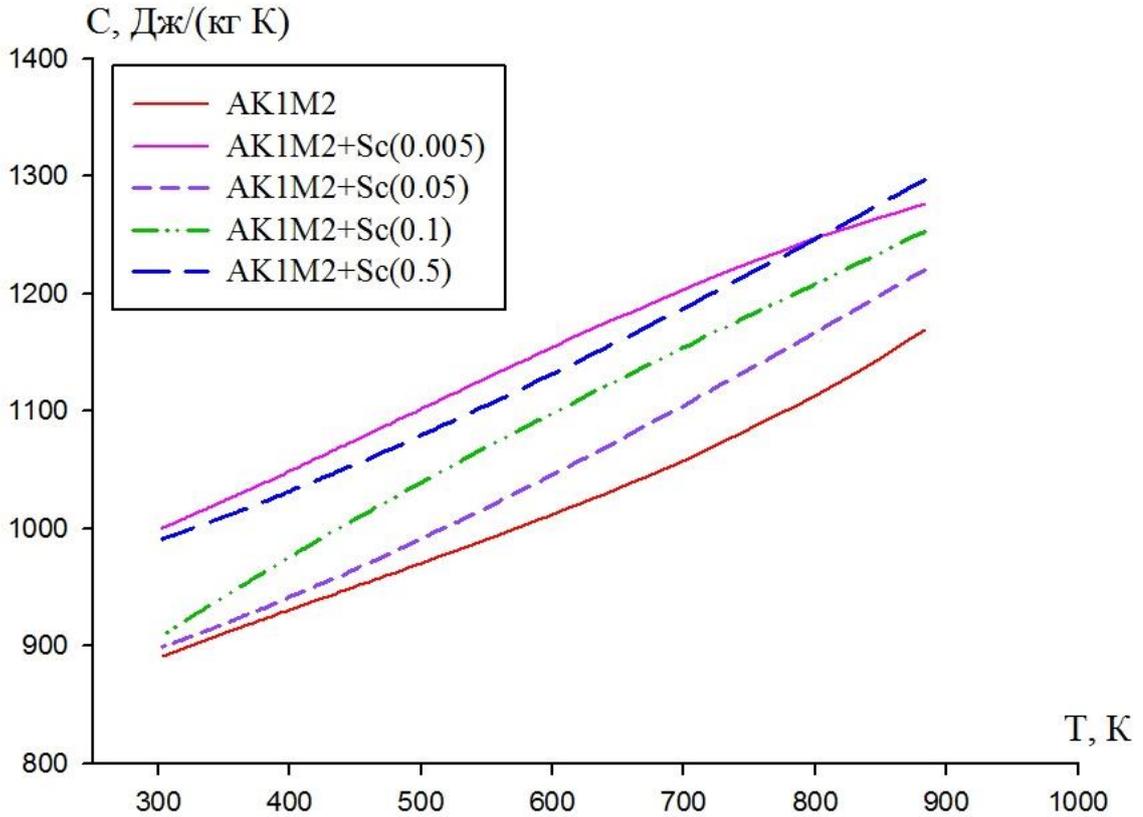


Рисунок 4.26. Зависимость $C(T)$ от температуры сплава АК1М2, легированного скандием различных концентраций.

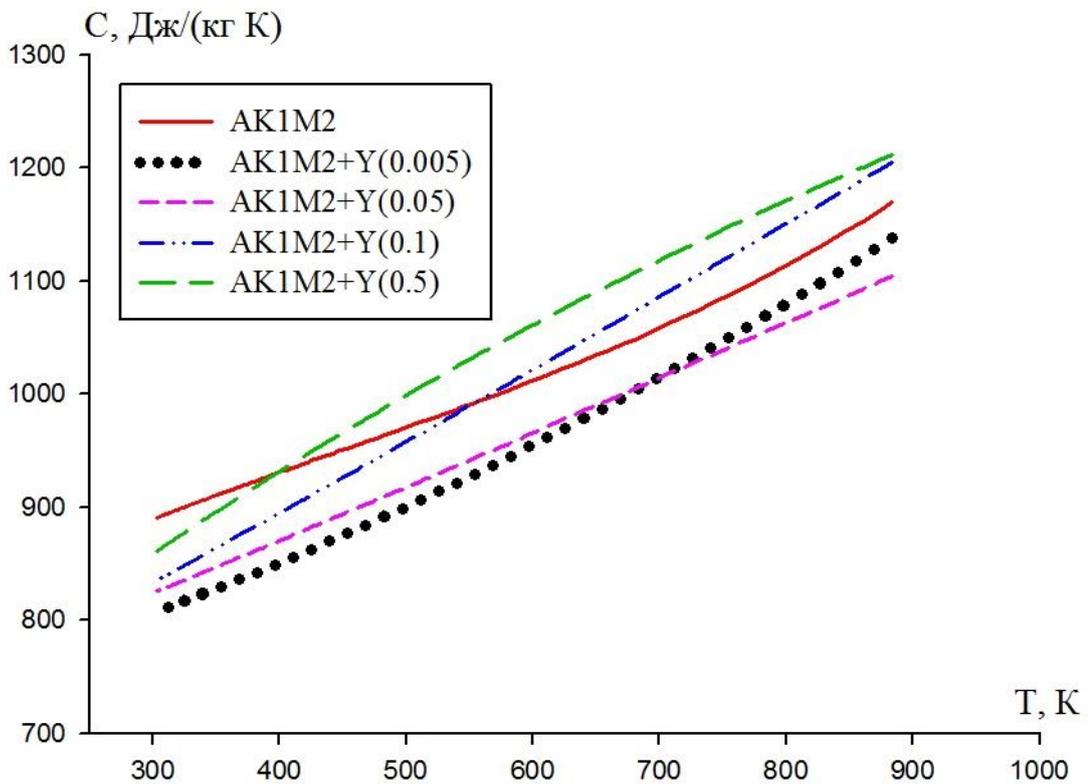


Рисунок 4.27. Зависимость $C(T)$ от температуры сплава АК1М2, легированного иттрием различных концентраций.

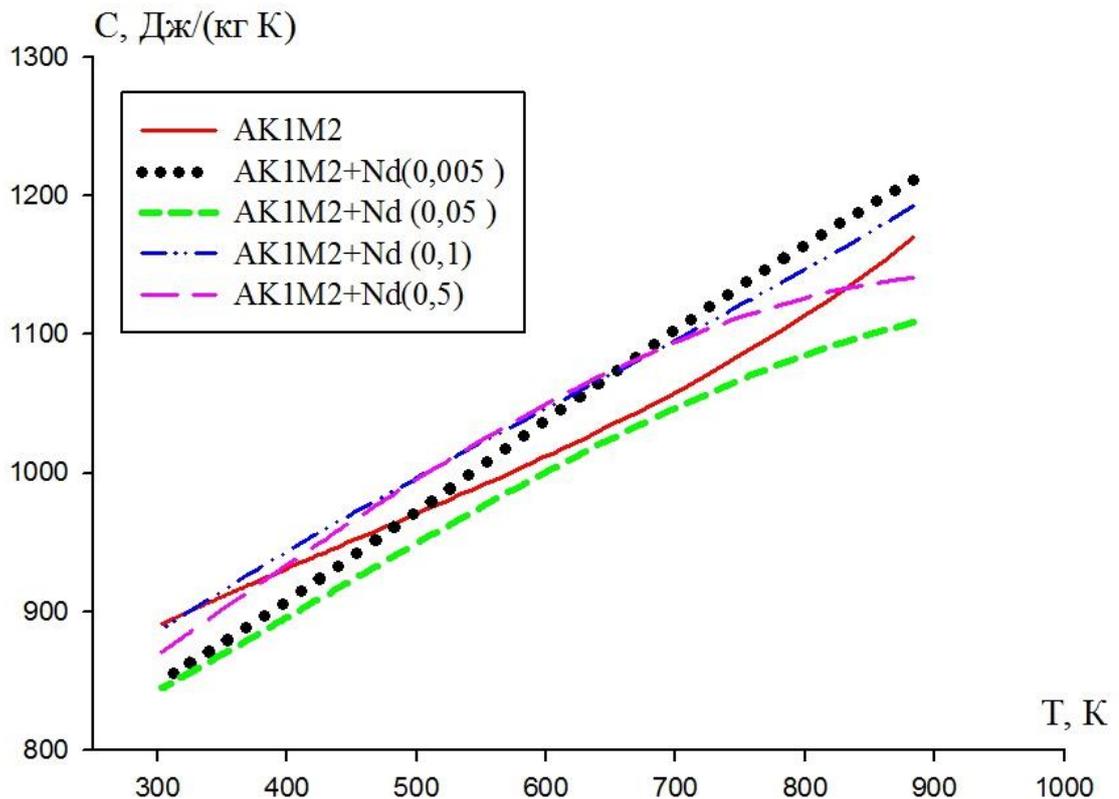


Рисунок 4.28. Зависимость $C(T)$ от температуры сплава АК1М2, легированного неодимом различных концентраций.

4.2.5. Температурная зависимость термодинамических функций сплава АК1М2, легированного РЗМ

Теплофизические свойства алюминиевых сплавов, легированных редкоземельными металлами, скандий и иттрием, стали объектом интенсивного изучения в последние годы. Это связано с более широким их применением в ряде отраслей народного хозяйства. Эти сплавы являются перспективными теплоносителями, используемыми в современных энергетических установках; их применяют в технологии полупроводников и в качестве рабочих тел в объектах новой техники. Решение этой задачи могло бы привести к изготовлению материалов с заранее заданными свойствами.

Для исследованной группы легированных сплавов использовали $\alpha(T)$ для сплава АК1М2 определенными нами в работе [67, 152]:

$$|\alpha(T)|_{(AK1M2)} = 8,4799 + 0,0127T + 1,9817 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,0021 \cdot 10^{-8}T^3;$$

считая, что оно не зависит от концентрации легированного металла.

Далее нами вычислена величина удельной теплоемкости легированных сплавов по формуле (2.30).

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного празеодимом, неодимом, скандием и иттрием:

$$H(T) = H(0) + a_1T + b_1T^2 + c_1T^3 + d_1T^4;$$

$$S(T) = a_2 \ln T + b_2T + c_2T^2 + d_2T^3;$$

$$G(T) = a_3T(\ln T - 1) + b_3T^2 + c_3T^3 + d_3T^4.$$

Значения коэффициентов, входящих в эти уравнения, приведены в табл. 4.7. В качестве примера на рис. 4.30 - 4.41 приведены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2, легированного празеодимом различной концентрации (масс.%).

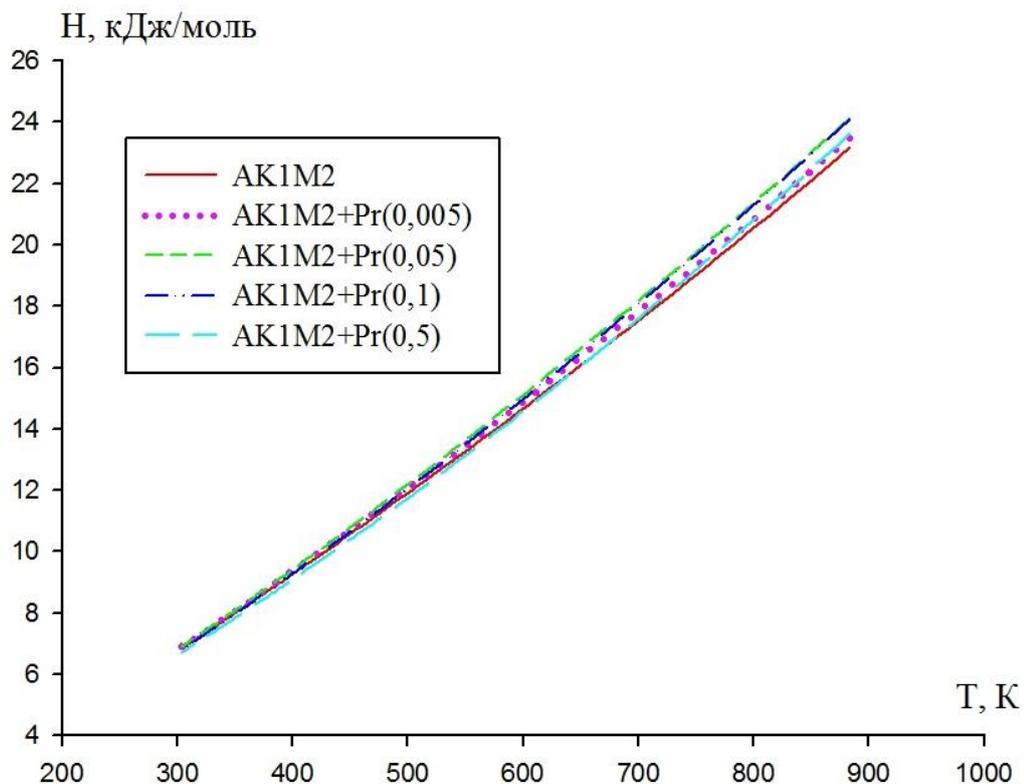


Рисунок 4.29. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1М2, легированного празеодимом различной концентрации.

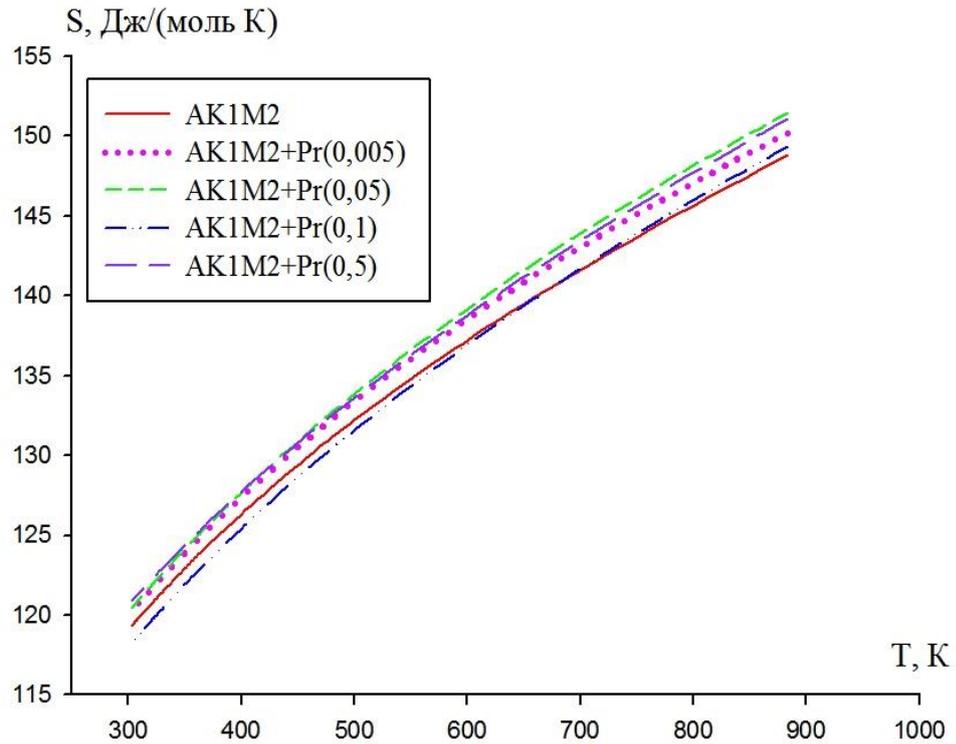


Рисунок 4.30. Температурная зависимость энтропии сплава АК1М2, легированного празеодимом различной концентрации

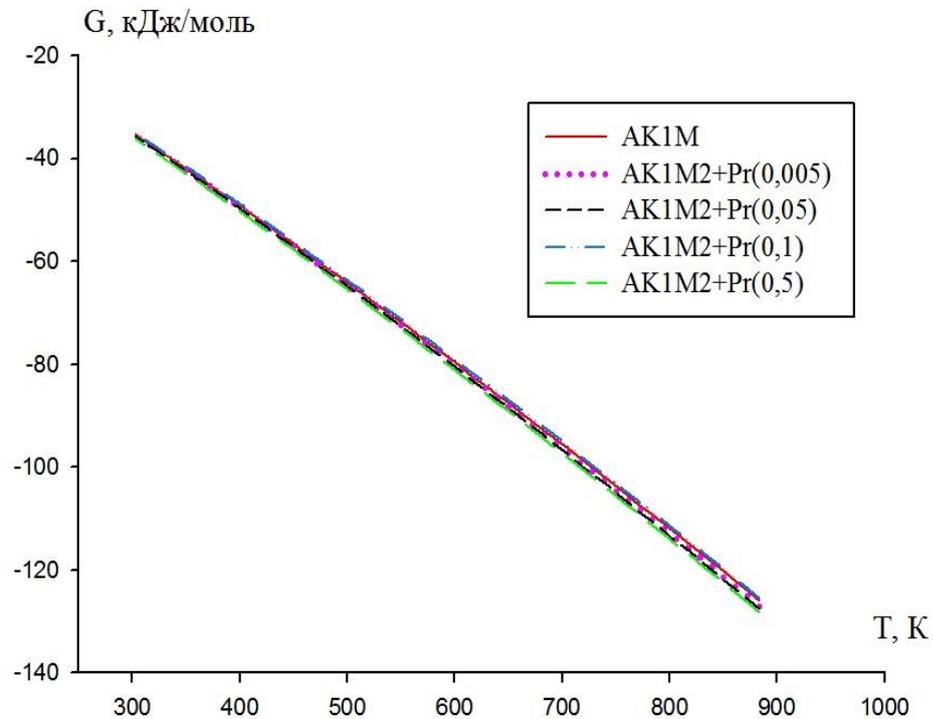


Рисунок 4.31. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного празеодимом различной концентрации.

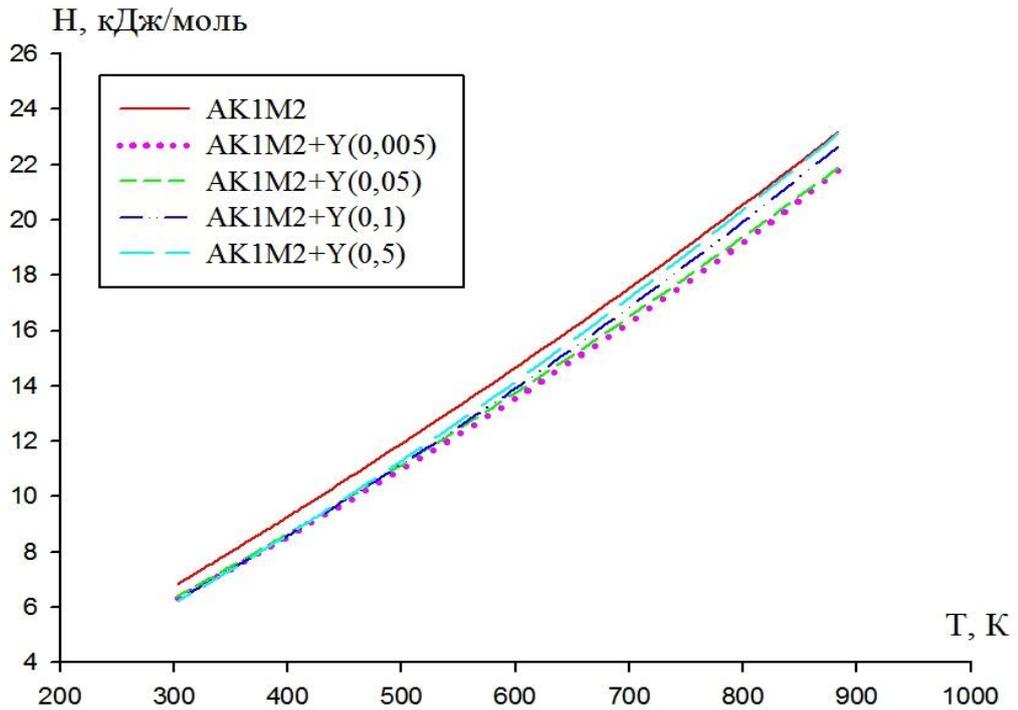


Рисунок 4.32. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1М2, легированного иттрием различной концентрации.

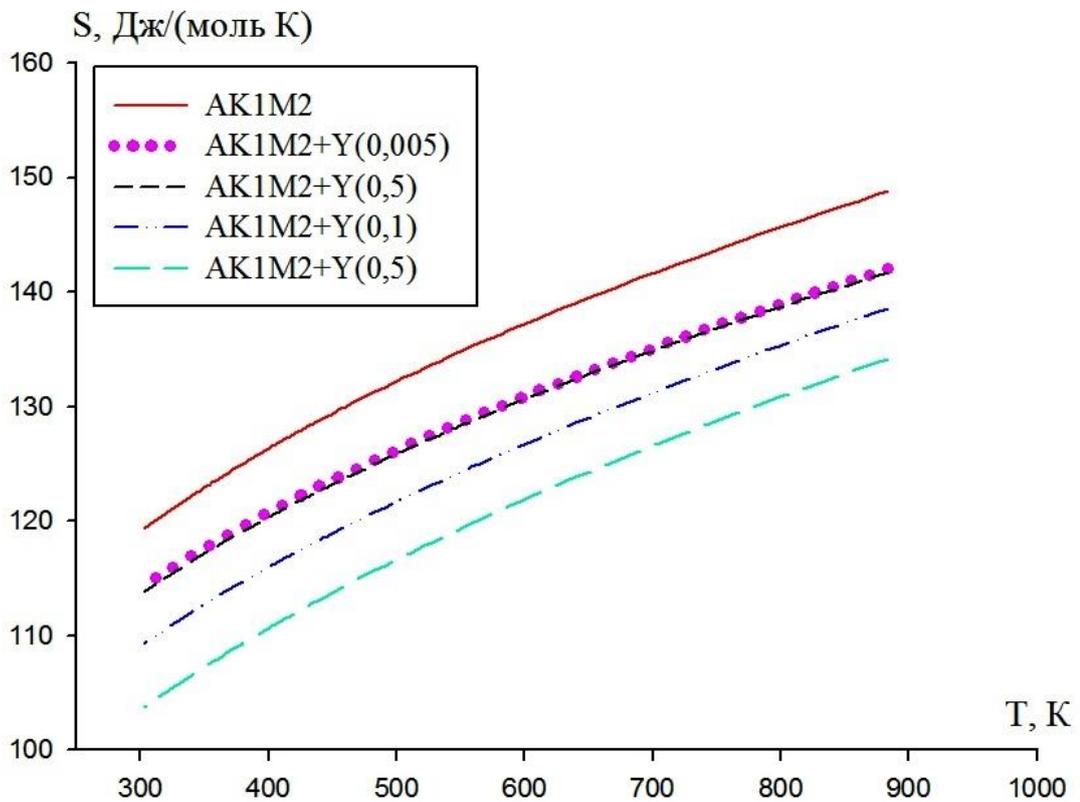


Рисунок 4.33. Температурная зависимость энтропии сплава АК1М2, легированного иттрием различной концентрации.

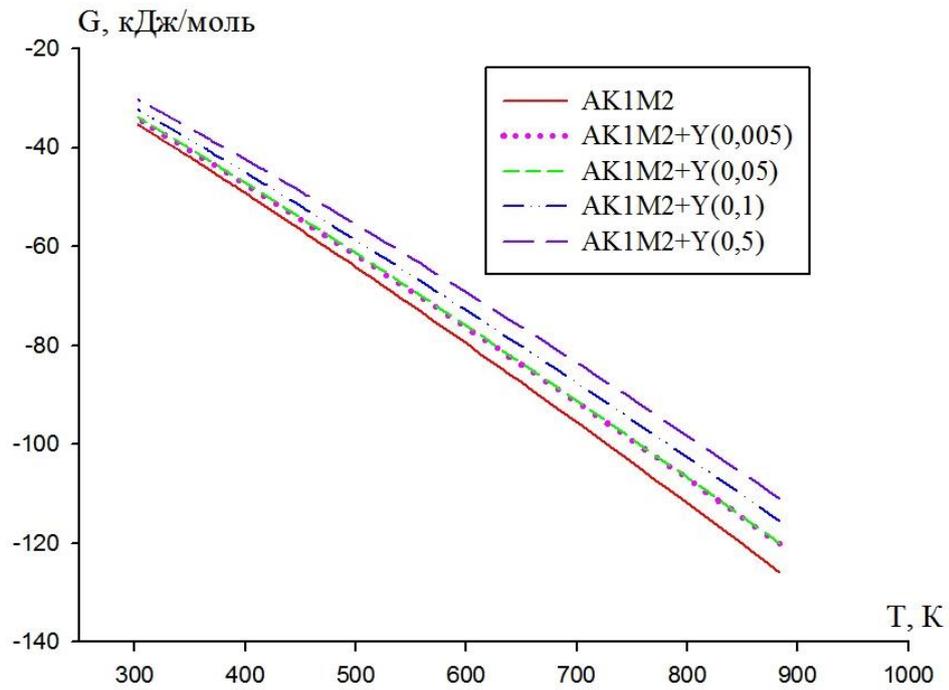


Рисунок 4.34. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного иттрием различной концентрации

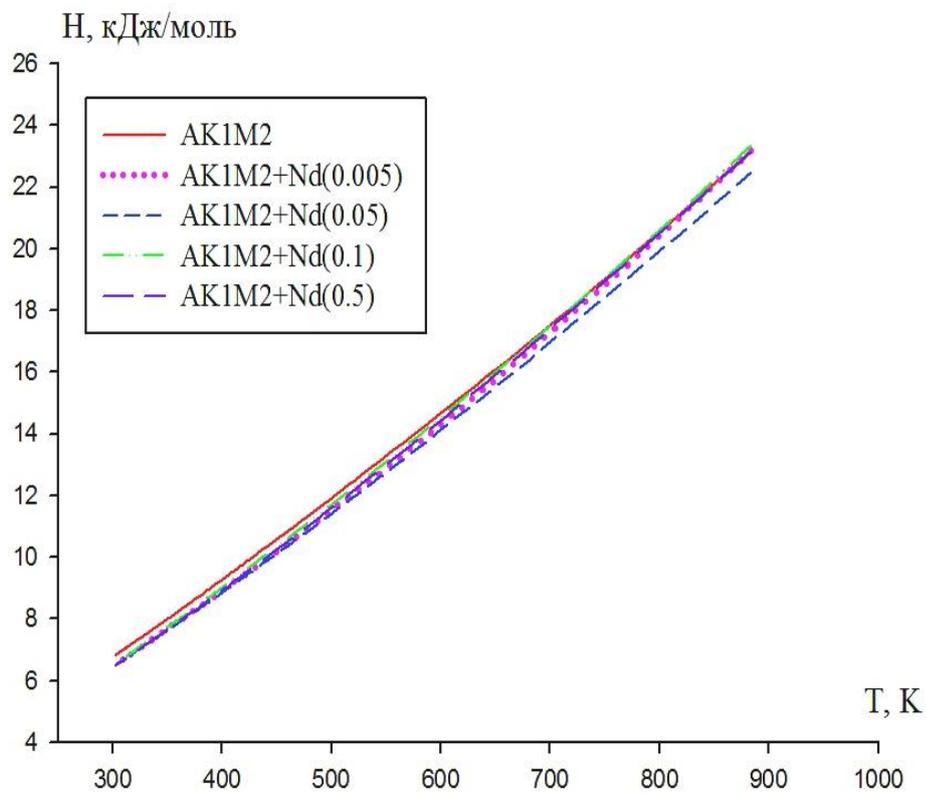


Рисунок 4.35. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1М2, легированного неодимом различной концентрации.

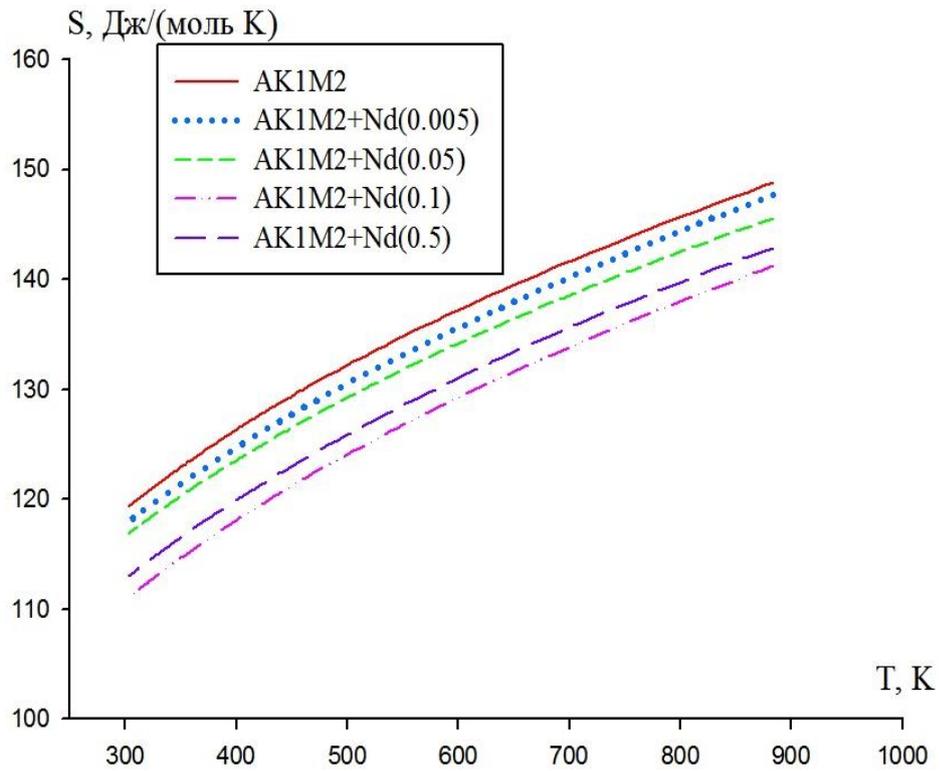


Рисунок 4.36. Температурная зависимость энтропии сплава АК1М2, легированного неодимом различной концентрации.

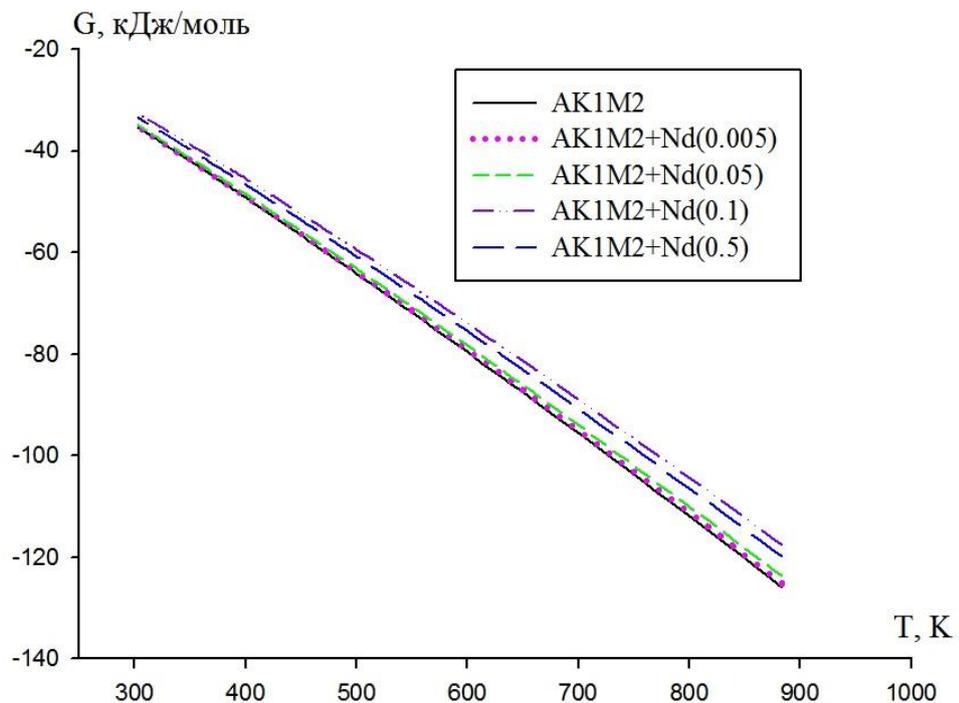


Рисунок 4.37. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного неодимом различной концентрации.

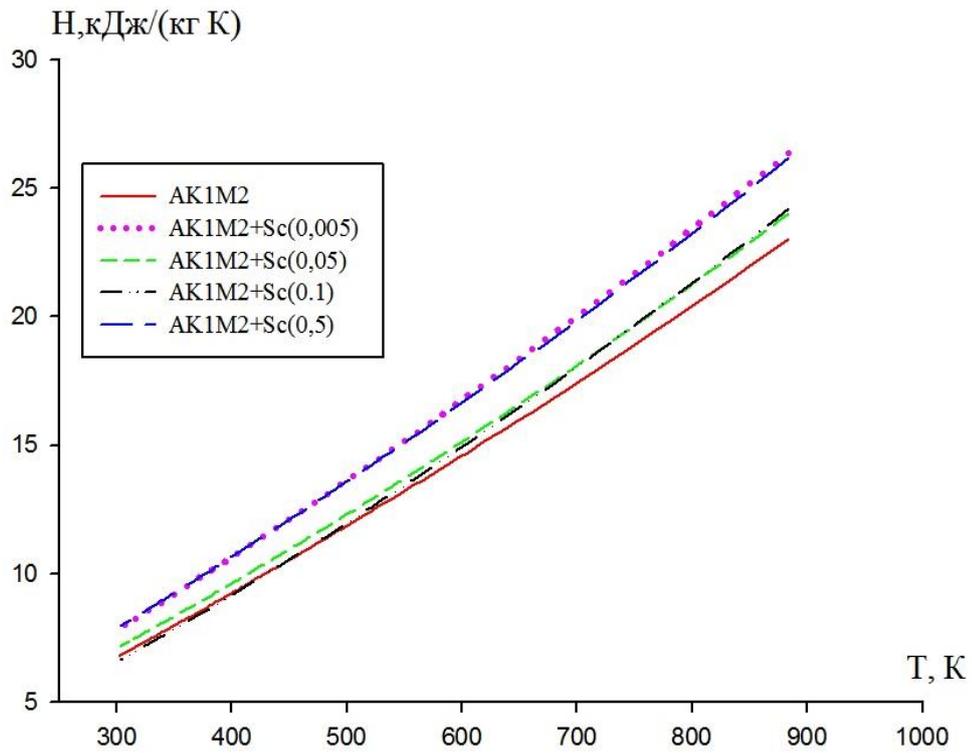


Рисунок 4.38. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК1М2, легированного скандием различной концентрации.

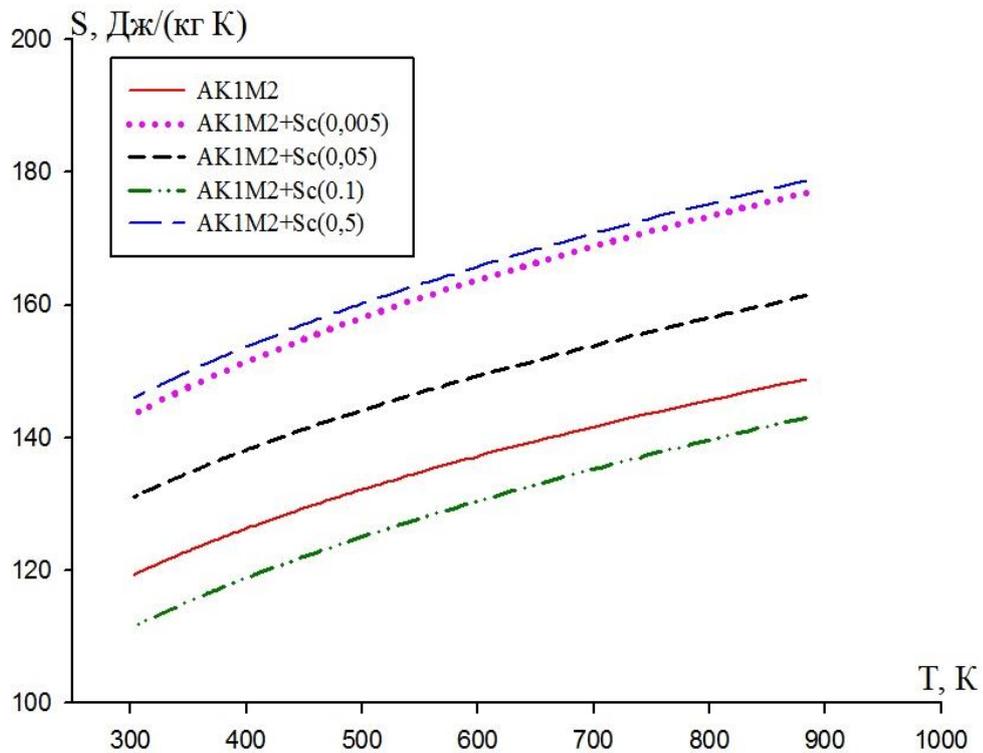


Рисунок 4.39. Температурная зависимость энтропии сплава АК1М2, легированного скандием различной концентрации.

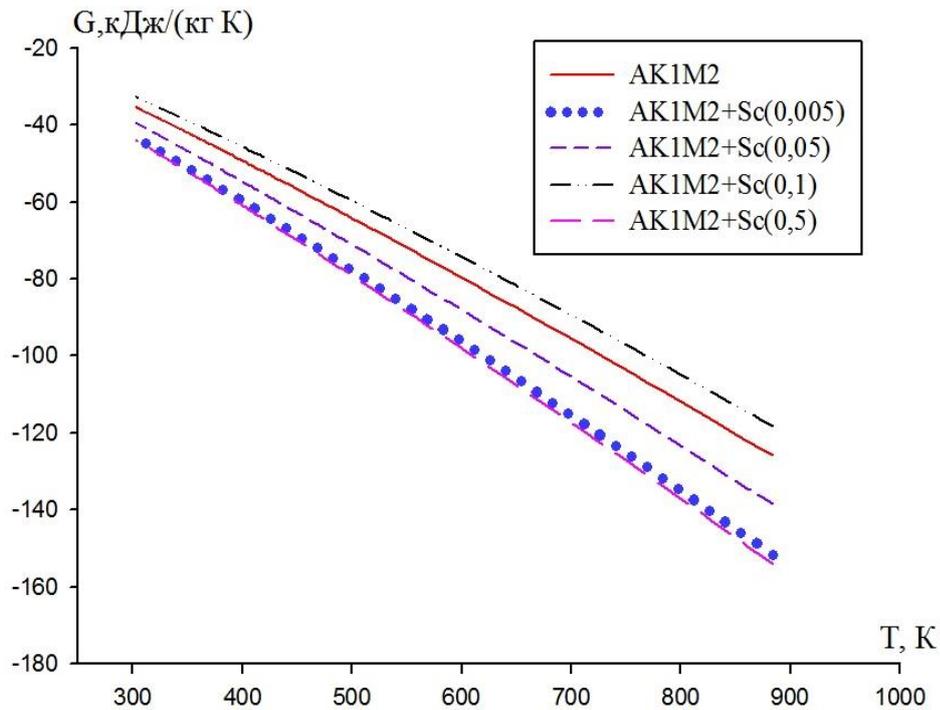


Рисунок 4.40. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного скандием различной концентрации.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что для сплавов, легированных иттрием и неодимом, энтальпия и энтропия меньше чем для исходного сплава, а энергия Гиббса больше, т.е. легирование сплава АК1М2 способствует повышению его термостабильности. Для сплавов, легированных празеодимом и скандием, энтальпия и энтропия больше чем для исходного сплава, а энергия Гиббса меньше. Влияние редкоземельных металлов на скорость окисления алюминия таково, что при переходе от церия к неодиму она уменьшается. Аномалии концентрационных зависимостей теплоемкости легированных сплавов коррелируют с аномалиями коррозионной стойкости и обусловлены процессами растворения [138]. Из-за не разработанности достаточно строгой теории, хорошо описывающей возможные изменения теплофизических свойств сплавов при легировании и трудности разделения различных вкладов в теплоемкость, количественные оценки и качественные объяснения её температурной и концентрационной зависимости еще преждевременны [30, 31, 86].

Таблица 4.7

Значение коэффициентов в уравнении температурной зависимости
энтальпии, энтропии и энергия Гиббса

Сплав	a_1	$b_1, 10^{-3}$	$c_1, 10^{-6}$	$-d_1, 10^{-9}$	a_2	$b_2, 10^{-3}$	$c_2, 10^{-6}$	$-d_2, 10^{-9}$	$-a_3$	$-b_3, 10^{-3}$	$-c_3, 10^{-5}$	$d_3, 10^{-9}$
Al(A5N)	19,72	10,22	-7,2	-4,03	19,72	20,44	-10,8	-5,37	19,72	10,22	-0,36	-1,34
Cu	19,73	11,45	-4,7	-3,50	19,73	22,90	-12,7	-4,67	19,73	11,45	-0,80	-1,17
Si	10,95	22,50	-16,8	-5,08	10,95	45,00	-25,3	-6,78	10,95	22,50	-0,80	-1,70
AK1	19,63	10,33	-7,3	-4,04	19,63	20,67	-10,9	-5,39	19,63	10,34	-0,36	-1,35
AK1M2 (1)	19,92	10,5	-7,41	-4,10	19,92	21,00	-11,12	-5,461	19,92	10,5	-3,70	-1,36
(1)+Nd 0,005	20,19	2,74	7,58	3,33	20,19	5,47	11,38	4,45	20,19	2,74	3,79	1,11
(1)+Nd 0,05	19,94	3,71	5,82	3,41	19,94	7,43	8,73	4,55	19,94	3,71	2,91	1,14
(1)+Nd 0,1	18,19	13,09	-6,65	-2,65	18,19	26,2	-9,98	-3,53	18,19	13,1	-3,32	-0,88
(1)+Nd 0,5	18,91	7,47	3,97	3,55	18,91	14,94	5,96	4,73	18,91	7,47	-1,98	1,18
(1)+Pr 0,005	20,11	9,50	-3,23	-0,81	20,11	19,01	-4,852	-1,09	20,11	9,50	-1,62	-0,27
(1)+Pr 0,05	20,20	8,11	1,20	1,46	20,20	16,22	1,80	1,95	20,20	8,11	0,60	0,49
(1)+Pr 0,1	19,80	8,10	1,85	1,63	19,80	16,20	2,77	2,17	19,80	8,10	0,92	0,54
(1)+Pr 0,5	20,72	2,58	7,39	2,95	20,72	5,15	11,09	3,93	20,72	2,58	3,70	0,98
(1)+Sc 0,005	24,70	2,71	6,38	3,27	24,70	5,41	9,56	4,36	24,70	2,71	3,19	1,09
(1)+Sc 0,05	22,64	1,79	4,90	1,24	22,64	3,58	7,35	1,66	22,64	1,79	2,45	0,41
(1)+Sc 0,1	18,21	13,41	-4,62	-1,32	18,21	26,82	-6,93	-1,77	18,21	13,41	-2,31	-0,44
(1)+Sc 0,5	25,24	1,826	4,62	1,20	25,24	3,65	6,93	1,60	25,24	1,83	2,31	0,40
(1)+Y 0,005	19,59	3,48	2,59	0,09	19,59	6,96	3,88	0,11	19,59	3,48	1,29	0,03
(1)+Y 0,05	19,31	5,47	1,11	0,35	19,31	11,00	1,66	0,47	19,31	5,47	0,55	0,12
(1)+Y 0,1	18,31	7,49	1,29	0,43	18,31	15,00	1,94	0,57	18,31	7,49	0,65	0,14
(1)+Y 0,5	16,84	12,84	-2,77	0,20	16,84	26,00	-4,16	-0,27	16,84	12,84	-1,39	-0,07

4.3. Заключение к главе 4

1. Предложен новый вариант метода исследования теплоемкости металлов и сплавов в условиях охлаждения - способ автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения. Выявлено, что процесс охлаждения алюминия и его сплавов имеет релаксационный характер с двумя временами релаксации.

2. Показаны преимущества предложенного способа по сравнению с периодическим нагревом. Разработана методика исследования температурной зависимости теплоемкости сплавов в широком интервале температур.

3. На основе экспериментальных данных по скорости охлаждения и литературных данных по теплоемкости в области температур 293÷873 К определены коэффициенты теплоотдачи меди, цинка и алюминия марки А5N, сплавов АК1 и АК1М2 и выявлены отличия между их величинами. Установлен факт роста коэффициента теплоотдачи металлов и сплавов с повышением температуры.

4. Экспериментально исследованы удельные теплоемкости алюминия марки А7, сплавов АК1 и АК1М2 в интервале температур 293÷873 К. Закономерность изменения удельной теплоемкости сплавов подчиняется правилу Неймана-Коппа. Как для чистых металлов, так и для сплавов повышение температуры приводит к увеличению значений удельной теплоемкости. Температурная зависимость теплоемкости в исследованном интервале температуры выражается уравнением $C_p(T) = a_0 + b_0T + c_0T^2 + d_0T^3$.

5. Впервые исследована температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК1М2 на основе алюминия марки А5N, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом.

6. Установлено, что при низких температурах теплоемкость легированных празеодимом, иттрием и неодимом сплавов меньше чем исходный сплав, а при высоких температурах больше для всех концентраций. Для сплавов, легированных скандием, для всех температур теплоемкость легированного сплава больше, чем исходная. Температурную зависимость теплоемкости легированных сплавов определяет изменение растворимости - растворимость легирующего металла с повышением температуры растет. Эти результаты согласуются с фазовым составом и результатами изучения коррозии этих же

сплавов. Сложный характер зависимостей теплоемкости от температуры свидетельствует о совокупном влиянии ряда факторов на составляющие теплоемкости.

7. Используя интегралы от молярной теплоемкости, получены уравнения зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры, позволяющие вычислить значения этих функций при любой температуре или изменения в определенном интервале температур.

8. Выявлено, что для сплавов, легированных иттрием и неодимом, энтальпия и энтропия меньше чем для исходного сплава, а энергия Гиббса больше, т.е. легирование сплава АК1М2 способствует повышению его термостабильности. Для сплавов, легированных празеодимом и скандием, энтальпия и энтропия больше, чем для исходного сплава, а энергия Гиббса меньше.

Зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К), энтальпии (кДж/моль), энтропии Дж/(моль·К) и энергии Гиббса (кДж/моль) сплава АК1М2, легированного 0.5 масс.% РЗМ, от температуры приведена в табл. 4.8 - 4.11.

Таблица 4.8

Зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К) сплава АК1М2, легированного 0.5 масс.% РЗМ, от температуры

T, К	Sc	Y	Pr	Nd
300	803,569	644,017	687,569	660,781
350	854,740	709,050	747,639	711,418
400	901,779	768,349	801,5694	760,351
450	944,737	822,024	849,839	807,125
500	983,669	870,185	892,929	851,281
550	1018,625	912,940	931,319	892,363
600	1049,659	950,401	965,489	929,911
650	1076,822	982,675	995,919	963,470
700	1100,169	1009,873	1023,089	992,581
750	1119,750	1032,104	1047,479	1016,788
800	1135,619	1049,477	1069,569	1035,632
850	1147,827	1062,102	1089,839	1048,655
900	1156,429	1070,089	1108,769	1055,402

Таблица 4.9

Зависимость энтальпии (кДж/моль) сплава АК1М2,
легированного 0,5 масс.% РЗМ, от температуры

T, К	Sc	Y	Pr	Nd
300	5,0670	3,3126	3,7177	4,1261
350	6,2000	4,2374	4,6986	5,0634
400	7,4001	5,2472	5,7573	6,0686
450	8,6616	6,3341	6,8858	7,1392
500	9,9789	7,4905	8,0767	8,2718
550	11,3466	8,7091	9,3233	9,4625
600	12,7593	9,9825	10,6195	10,7067
650	14,2116	11,3035	11,9600	11,9994
700	15,6982	12,6652	13,3398	13,3346
750	17,2139	14,0607	14,7550	14,7060
800	18,7536	15,4832	16,2021	16,1064
850	20,3122	16,9264	17,6784	17,5283
900	21,8848	18,3836	19,1817	18,9632

Таблица 4.10

Зависимость энтропии Дж/(моль К) сплава АК1М2,
легированного 0,5 масс.% РЗМ, от температуры

T, К	Sc	Y	Pr	Nd
300	75,3052	35,4758	42,8219	62,5792
350	78,79568	38,3234	45,8427	65,4667
400	81,9987	41,0177	48,6680	68,1500
450	84,9690	43,5763	51,3249	70,6709
500	87,7440	46,0120	53,8333	73,0570
550	90,3504	48,3340	56,2088	75,3264
600	92,8082	50,5493	58,4639	77,4916
650	95,1327	52,6636	60,6092	79,5610
700	97,3357	54,6815	62,6540	81,5403
750	99,4270	56,6069	64,6065	83,4330
800	101,4143	58,4430	66,4742	85,2412
850	103,3040	60,1927	68,2639	86,9658
900	105,1016	61,8586	69,9822	88,6069

Таблица 4.11

Зависимость энергии Гиббса (кДж/моль) сплава АК1М2,
легированного 0,5 масс.% РЗМ, от температуры

T, К	Sc	Y	Pr	Nd
300	-17,5246	-7,3312	-9,1289	-14,6479
350	-21,3785	-9,17713	-11,3464	-17,8507
400	-25,3994	-11,1615	-13,7099	-21,1928
450	-29,5745	-13,2771	-16,2104	-24,6652
500	-33,8930	-15,5175	-18,8399	-28,2604
550	-38,3461	-17,8769	-21,5915	-31,9722
600	-42,9256	-20,3497	-24,4588	-35,7952
650	-47,6247	-22,9308	-27,4360	-39,7244
700	-52,4368	-25,6152	-30,5180	-43,7552
750	-57,3564	-28,3982	-33,6999	-47,8833
800	-62,3778	-31,2752	-36,9772	-52,1044
850	-67,4962	-34,242	-40,3459	-56,4143
900	-72,7067	-37,2941	-43,8023	-60,8089

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИГАТУР И СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

5.1. Исследование физико-химических свойств и разработка алюминиевых лигатур и сплавов со стронцием и барием

5.1.1. Исследование влияния добавок различных элементов на кинетику окисления алюминиево-стронциевого сплава состава Al_4Sr^2

Влияние редкоземельных металлов скандия и неодима на кинетику окисления и стабильность алюминиево-стронциевых сплавов исследовано на примере сплава, содержащего 20 ат.% стронция, соответствующего интерметаллическому соединению Al_4Sr , характеризующегося высокой температурой плавления - 1313 К. Его теплота плавления составляет 3,34 ккал/г·моль. Энергия активации окисления данного соединения по нашим данным составляет 120,3 кДж/моль. Содержание редкоземельного металла в алюминиево-стронциевом сплаве составило от 0,004 до 0,37 ат.% скандия и $0,0135 \div 0,33$ ат.% неодима.

На рис. 5.1 помещены кривые окисления сплавов систем Al_4Sr-Sc и Al_4Sr-Nd , которые имеют параболический вид.

Истинная скорость окисления, определенная для начального участка кривой для сплавов Al_4Sr-Sc , лежит в интервале $1,25-3,33 \cdot 10^{-5}$ кг·м⁻²·с⁻¹, а для сплавов системы Al_4Sr-Nd составляет $1,1-2,77 \cdot 10^{-5}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Исследования проведены в интервале температур 1373-1473К. Отмечается повышение скорости окисления с увеличением температуры. Почти для всех сплавов отсутствует начальный участок формирования плёнки, характеризующийся быстрыми скоростями окисления. По-видимому, образующаяся оксидная плёнка обладает защитными свойствами, и процесс окисления протекает по меха-

² Данный раздел работы выполнен совместно с Джураевой Л.Т., Эшовой Д.Б. и Бердиевым А.Э.

низму тонких плёнок. Энергия активации сплавов указанных систем свидетельствуют о том, что при увеличении содержания легирующих добавок энергия активации повышается для скандия от 174 до 191,1 и для неодима - от 140,1 до 143,3 кДж/моль.

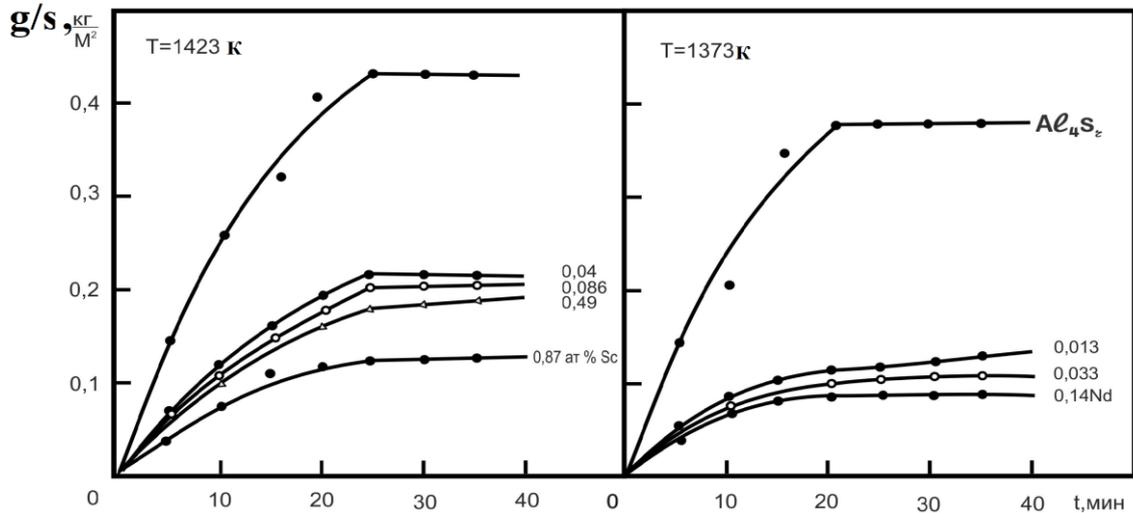


Рисунок 5.1. Изотермы окисления сплавов систем Al_4Sr-Sc (а) и Al_4Sr-Nd (б) (цифры обозначают содержание РЗМ в ат.%) в жидком состоянии.

Отмечается тенденция к снижению скорости окисления исходного сплава с увеличением в нём содержания РЗМ. При этом добавка легирующего компонента от 0,004 до 0,8 ат.% скандия и 0,01-0,33 ат.% неодима почти в 2-2,5 раза уменьшает скорость окисления основного сплава. Оптимальная концентрация легирующего компонента составляет 0,43 ат.% Sc и 0,14 ат.% Nd (рис. 5.2).

Кинетика окисления сплавов систем Al_4Sr-Si исследована на тройных сплавах, содержащих 2, 16, 20, 30 ат.% кремния. Кинетические кривые окисления при 1373 К, приведенные на рис. 5.3, показывают, что окисление тройных сплавов подчиняется параболическому закону. Константы скорости окисления имеют порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. 5.4 помещены изохроны окисления сплавов системы Al_4Sr-Si при температуре окисления 1373К. При увеличении содержания кремния от 2 до 16 ат.% в исходном сплаве уменьшается его скорость окисления, а дальнейший рост концентрации кремния приводит к увеличению скорости окисления.

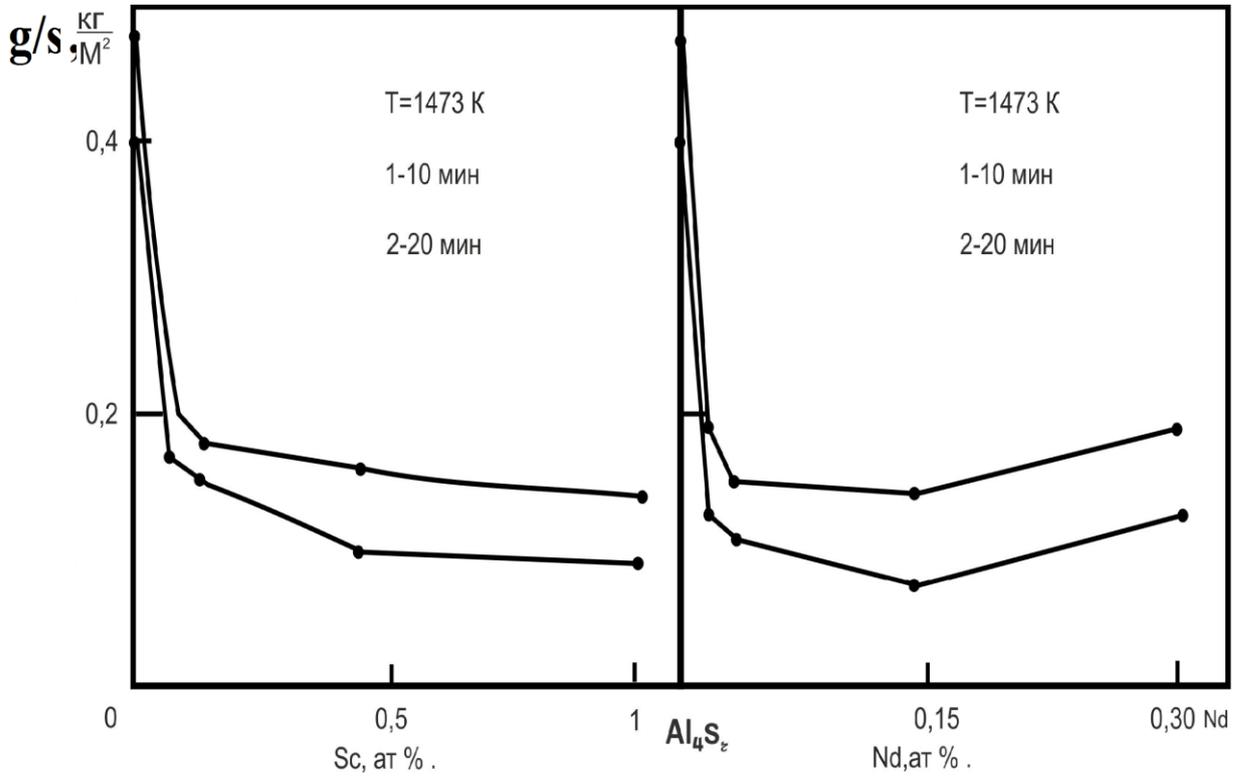


Рисунок 5.2. Изохроны окисления жидких сплавов систем Al_4Sr-Sc (а) и Al_4Sr-Nd (б).

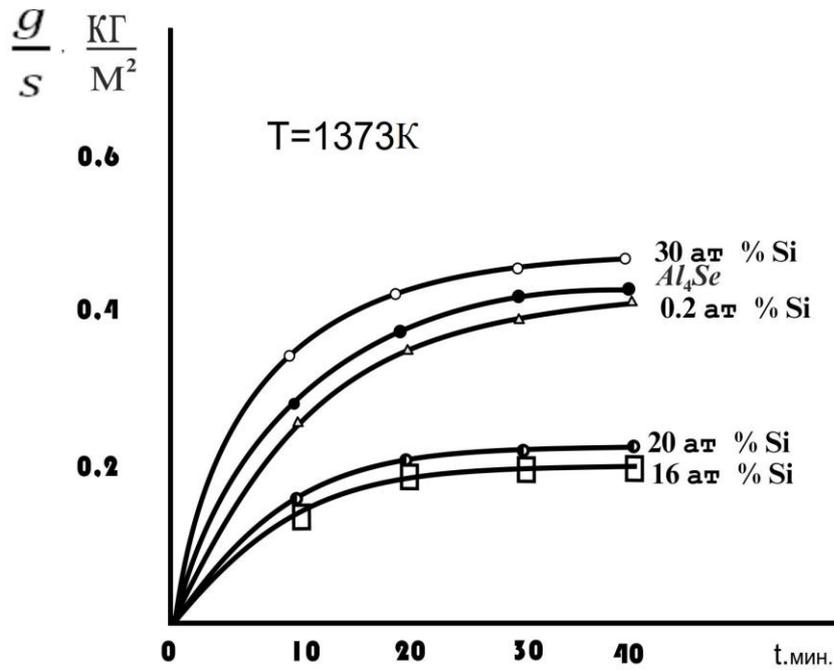


Рисунок 5.3. Кривые окисления сплавов системы Al_4Sr-Si в жидком состоянии.

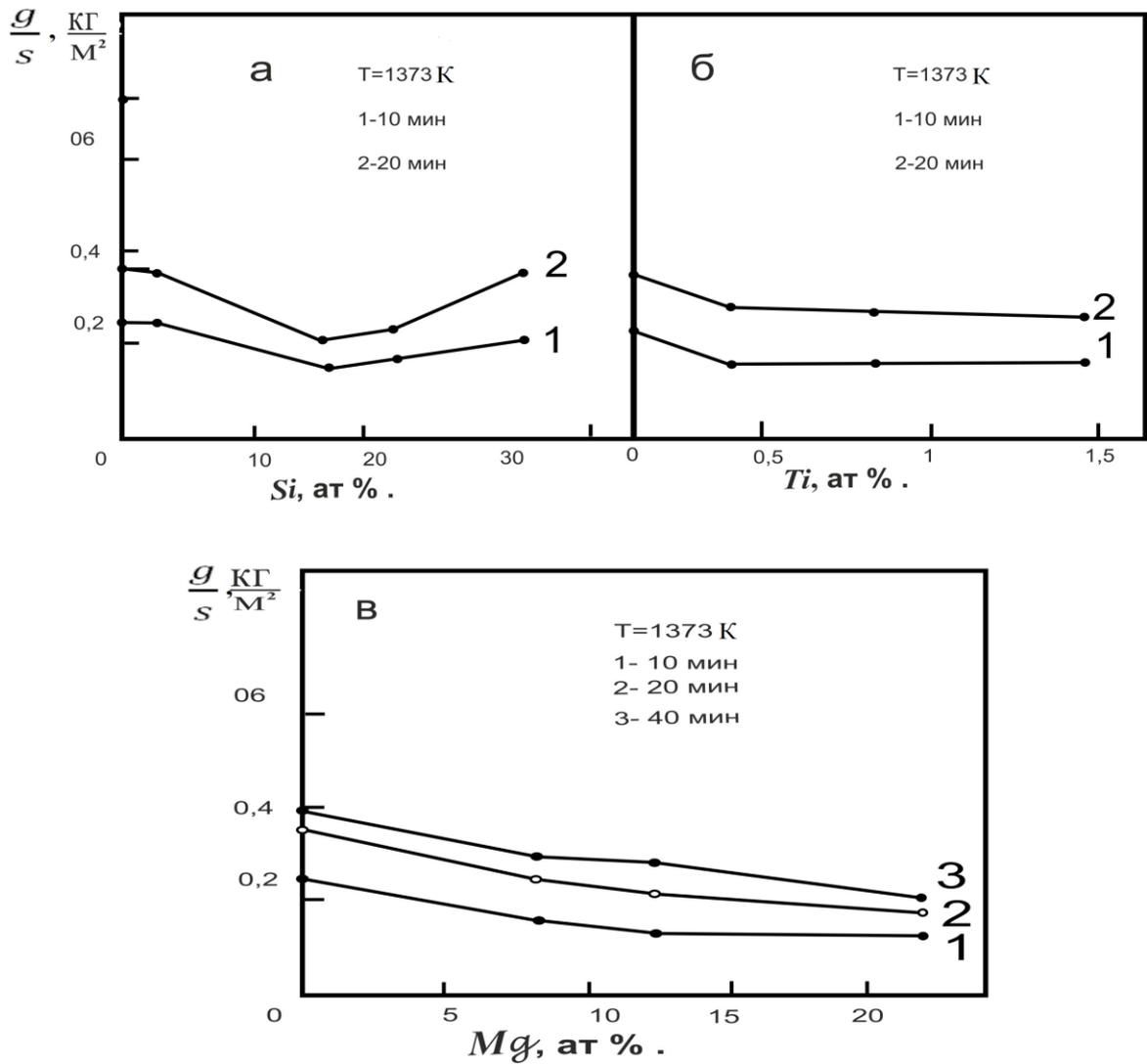


Рисунок 5.4. Изохроны окисления алюминиево-стронциевых сплавов, легированных кремнием (а), титаном (б) и магнием (в).

Кинетика окисления сплава Al_4Sr с титаном исследована на сплавах, содержащих 0,4; 0,82 и 1,46 ат.% титана. Кинетические кривые окисления приведены на рис. 5.5. Видно, что окисление тройных сплавов алюминий-стронций-титан подчиняется параболическому закону. Константы скорости окисления при температуре 1473К находятся в пределах $2,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ $кг/м^2 \cdot с$. Вычисленные значения энергии активации составляют 127,4 - 92,2 кДж/моль. Отмечается увеличение скорости окисления с повышением температуры. На рис. 5.4б приведены изохроны окисления данных сплавов при температуре 1373К. Видно, что добавки титана к Al_4Sr при температуре 1373К несколько снижают скорость окисления алюминиево-стронциевых

сплавов. При этом оптимальным является концентрация 0,4 ат.% титана. Дальнейшее увеличение содержания титана при этой температуре не приводит к уменьшению окисления, а наоборот, к его росту.

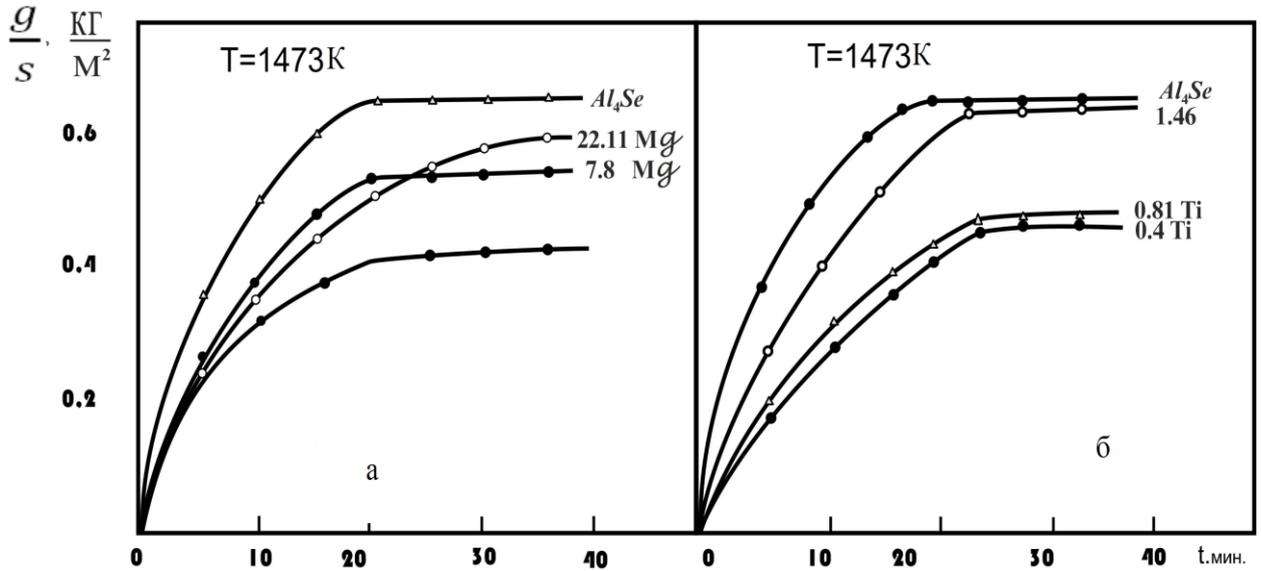


Рисунок 5.5. Кривые окисления алюминиево-стронциевых сплавов с магнием (а) и титаном (б) в жидком состоянии.

Аналогичная картина наблюдается в тройных сплавах системы алюминий-стронций-магний. При этом содержание магния в сплаве Al_4Sr составляло 7,79; 12,22 и 22,11 ат.%. На рис. 5.4в. приведены изохроны окисления данных сплавов при температуре 1373К. Можно отметить, что легирование алюминий-стронциевых сплавов магнием приводит к некоторому снижению скорости окисления. Но при температуре 1473К наблюдается совсем иная картина. Только добавка 7,79 ат.% магния к Al_4Sr уменьшает скорость его окислений. Дальнейшее увеличение содержания магния в сплавах до 22,22 ат.% приводит к увеличению скорости окисления. При этом, чем больше магния в сплавах, тем растянуты начальные этапы окислений. Значение константы скорости окисления этих сплавов находится в пределах $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $6,6 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с. Вычисленные значения кажущейся энергии активации сплавов составляют 152,8 - 143,3 кДж/моль. Из этих данных следует, что окисление алюминиево-стронциевых сплавов происходит с большими энергетическими затратами.

Образующиеся продукты окисления вышеперечисленных тройных сплавов исследованы методами ИК-спектроскопии. Частоты ИК-спектра продуктов окисления сплавов помещены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Sr-Sc (Nd, Si, Ti, Mg)

Содержание легирующего компонента, ат.%	Частоты, см ⁻¹
05, Sc	510, 780, 860, 1040
0,1 Nd	400, 420
1,0 Nd	400, 1140
16,0Si	410, 420
30,0 Si	400, 420, 430, 640, 810, 1080
0,4 Ti	400
1,46 Ti	400, 460
7,79 Mg	400, 410, 420
22,4 Mg	400

Состав компонентов плёнки определяется составом окисляемых сплавов. С увеличением концентрации РЗМ в сплавах в ИК-спектрах увеличиваются частоты, характерные для оксидов их сплавов. Стронций является поверхностно-активным металлом, поэтому в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Sr-Sc и Al-Sr-Nd частоты при 860 и 430 см⁻¹ относятся к фазе SrO.

Полоса поглощения при 510 см⁻¹ в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Sr-Sc относится к Al₂O₃, а при 780 см⁻¹ к фазе SrO, Al₂O₃. В системе Al₂O₃-SrO-Ln₂O₃ (где Ln-РЗМ) в области богатой Al₂O₃ установлено наличие фазы состава SrInAlO₄. Видимо, в тройной системе Al-Sr-Nd образующейся при окислении плёнке преобладает фаза SrNdAlO₄, которая характеризуется высокими защитными свойствами [182].

В табл. 5.1 приведены параметры частот в ИК-спектрах продуктов окисления тройных сплавов алюминия со стронцием и кремнием (титаном, магнием). В продуктах окисления всех исследованных сплавов встречается

фаза SrO (частота при 400 см^{-1}), в некоторых $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (частоты при 640 и 810 см^{-1}).

5.1.2. Исследование влияния добавок различных элементов на стабильность алюминиево-стронциевого сплава состава Al_4Sr^3

К лигатурам алюминия с ЩЗМ предъявляются требования о стабильности (устойчивости) в воздушной среде [130]. При контакте этих сплавов с воздухом постепенно происходит их разрушение (окисление). Оно зависит, главным образом, от химической активности компонентов сплава к компонентам воздушной среды (H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 и др.). Скорость окисления алюминиевых сплавов с ЩЗМ определяется средним содержанием в них ЩЗМ. Однако сплавы с одинаковым содержанием ЩЗМ в одних и тех же условиях окисляются с различной скоростью. Это можно объяснить различием формы нахождения ЩЗМ и различной степенью химической однородности сплава, возникающей в процессе его получения.

Поэтому возникает необходимость контролировать качества получаемых сплавов путём определения их стабильности. Следует отметить, что из компонентов воздушной среды на алюминиевые сплавы с ЩЗМ более разрушительно действует вода и кислород. Разрушение алюминиевых сплавов с ЩЗМ, по-видимому, происходит по одной из двух нижеследующих реакций:



или



Отрицательное значение изобарно-изотермического потенциала реакций (5.1) и (5.2) при комнатной температуре указывает на возможность одно-

³ Данный раздел работы выполнен с Джураевой Л.Т., Эшовой Д.Б., Бердиевым А.Э. и опубликован в работе [182]

временного протекания обеих реакций. Следовательно, скорость взаимодействия частичек сплава с водой, выражаемая количеством выделившегося водорода, может служить мерой стабильности алюминиевых сплавов с ЩЗМ [130].

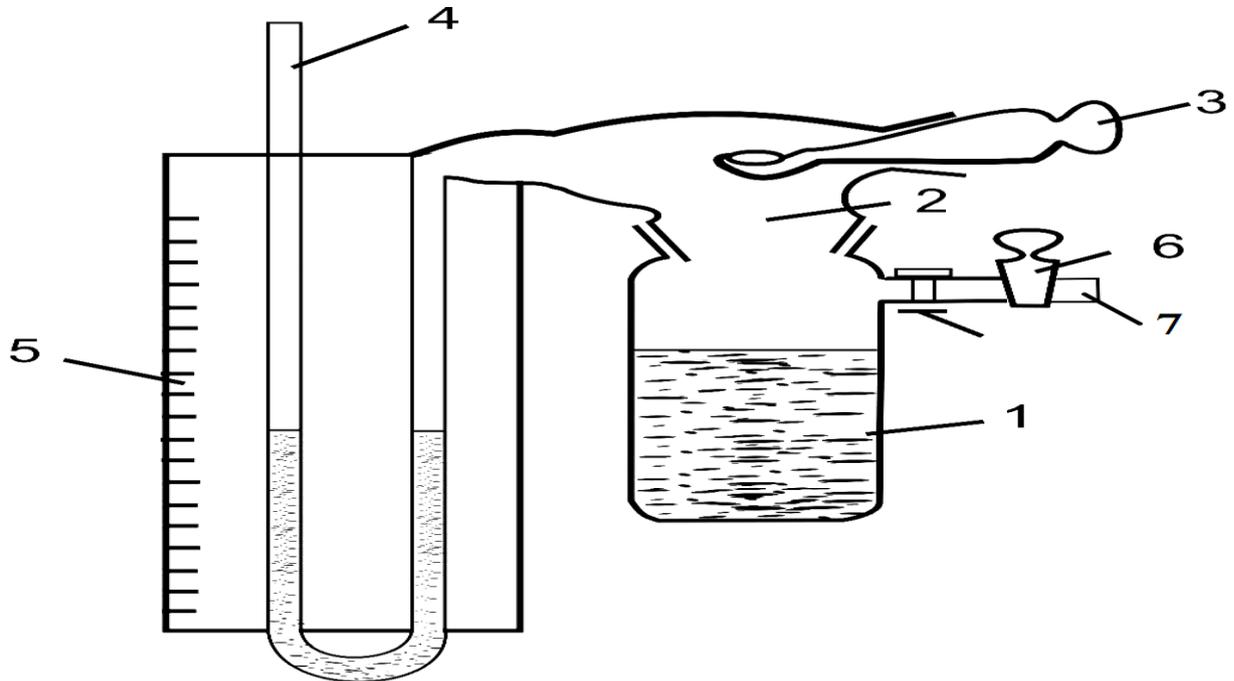


Рисунок 5.6. Схема прибора для определения стабильности
алюминиево-стронциевых сплавов:

1- реакционный стакан, 2 - свободный объем, 3 - пробка со шлифом и ложечкой, 4 - жидкостный манометр, 5 - миллиметровая шкала, 6 - кран, 7 - резиновый шланг шлифом (3) и вводилась в объем (2).

При этом кран (6) оставался открытым для сообщения объема с атмосферой и приведения уровней жидкостей в манометре (4) в нулевое положение. После этого поворотом крана (6) объем изолировали от атмосферы, и осторожным поворотом ложечки (3) навеска переводилась в реакционный стакан (1). При этом одновременно включался секундомер. По миллиметровой шкале (5) через равные промежутки времени фиксировалось изменение уровня воды в U-образном колене манометра. Опыт для каждого состава повторялся по три раза, и по средним показаниям отклонения уровня воды от нулевого положения вычислялся объем выделившегося водорода по формуле (5.3):

$$V_o = K_1 h^I = K_1 \left[\frac{(h^{II})^2}{2P_o} + \left(\frac{1}{2} + \frac{K_2}{P_o} \right) h^{II} \right] \quad (5.3)$$

где: V_o - приращение объёма при постоянном атмосферном давлении за счёт выделившегося газа, мм³,

h^1 - соответствующее понижение уровня жидкости в колене манометра, объединённом с объёмом V , мм,

$\frac{d^2}{4}$ - площадь внутреннего сечения трубки, мм²,

K_1 - коэффициент, учитывающий зависимость начального объёма и площади сечения трубки манометра,

P_o - $1 \cdot 10^4$ - атмосферное давление, мм. вод. ст.,

h^{II} - фактическое понижение уровня воды в колене манометра, мм.

Стабильность алюминиево-стронциевых сплавов с добавками кремния, магния, РЗМ определялась по методике [37], схема использованного прибора показана на рис. 5.6. Определение стабильности проводилось следующим образом. Навеска алюминиево-стронциевого сплава, измельчённого до крупности частичек 100-300 мк, после тщательного перемешивания заворачивалась в папиросную бумагу, помещалась в стеклянную ложечку.

Размеры прибора V_o и d определялись при градуировке. На рис.5.6 показана последовательность заполнения прибора водой при градуировке. После нанесения нулевых отметок на манометре и реакционном стакане прибор взвешивался согласно позициям I, II, III.

Средний внутренний диаметр трубки и начальный объём манометра вычислялись по равенству:

$$d = \sqrt{\frac{2(V_2 - V_1)}{h}}, \quad (5.4)$$

$$V_o = V_3 - V_1 - \frac{d^2}{4}, \quad (5.5)$$

где: V_1, V_2, V_3 - объём воды в приборе, соответствующий положениям I, II, III.

h_2 и h_1 - превышение уровней воды на позициях II и III, соответственно, причём:

$$(V_2 - V_1) = [(m_2 + m_0) - (m_1 - m_0)] = (m_2 - m_1) \quad (5.6)$$

$$(V_3 - V_1) = (m_3 - m_1), \quad (5.7)$$

где: m_1, m_2, m_3 - веса прибора, соответствующий позициям I, II и III.

m_0 - собственный вес прибора.

Исследование стабильности тройных сплавов системы алюминий-стронций-редкоземельный металл свидетельствует, что добавки редкоземельных металлов в пределах 0,04-0,8 ат.% Sc и 0,013-0,33 ат.% Nd к алюминиево-стронциевым сплавам не только повышают стойкость к окислению, но и устойчивость к влаге.

На рис. 5.7 приведены кинетические кривые для сплавов системы Al₄Sr-Nd, из которых видно, что взаимодействие сплавов с водой и выделение водорода происходит в течение 10-15 минут. При этом интенсивное газо-выделение отмечается в течение первых 10 минут. В дальнейшем процесс взаимодействия замедляется и приближается к нулю. Зависимость стабильности тройных сплавов Al-Sr-РЗМ (до 15 минут) от концентрации легирующего компонента приведена на рис. 5.8. Видно, что увеличение содержания легирующего компонента от 0,004 (0,013) до 0,43 (0,14) ат.(мас)% Sc (Nd) повышает устойчивость сплавов к влаге. Дальнейший рост содержания РЗМ приводит к некоторому снижению устойчивости. Поведение сплавов при взаимодействии с водой похоже на картину окисления данных сплавов в жидком состоянии. Благоприятное влияние при этом оказывает легирующий компонент в количестве 0,43 (0,14) ат.(вес.) % Sc (Nd). Легирование сплава Al₄Sr неодимом благоприятно влияет на его стабильность, чем легирование скандием. Видимо, это объясняется малой растворимостью скандия в интерметаллиде Al₄Sr. Из диаграммы состояния тройной системы Al-Sr-Nd [37] видно, что растворимость неодима в соединении при 673К не превышает 2 ат.%, т.е. в пределах твёрдого раствора. Добавки неодима улучшают стабильность исходного сплава, так как выделение второй фазы, усиливающей взаимодействие сплава с водой, происходит за пределами области твёрдого раствора.

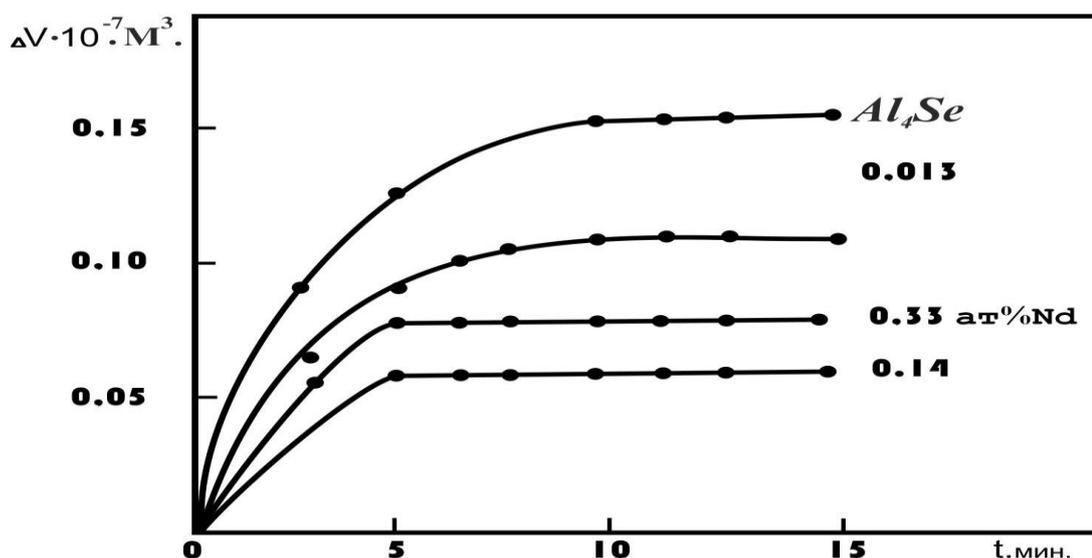


Рисунок 5.7. Кинетические кривые стабильности сплавов системы Al_4Sr-Nd .

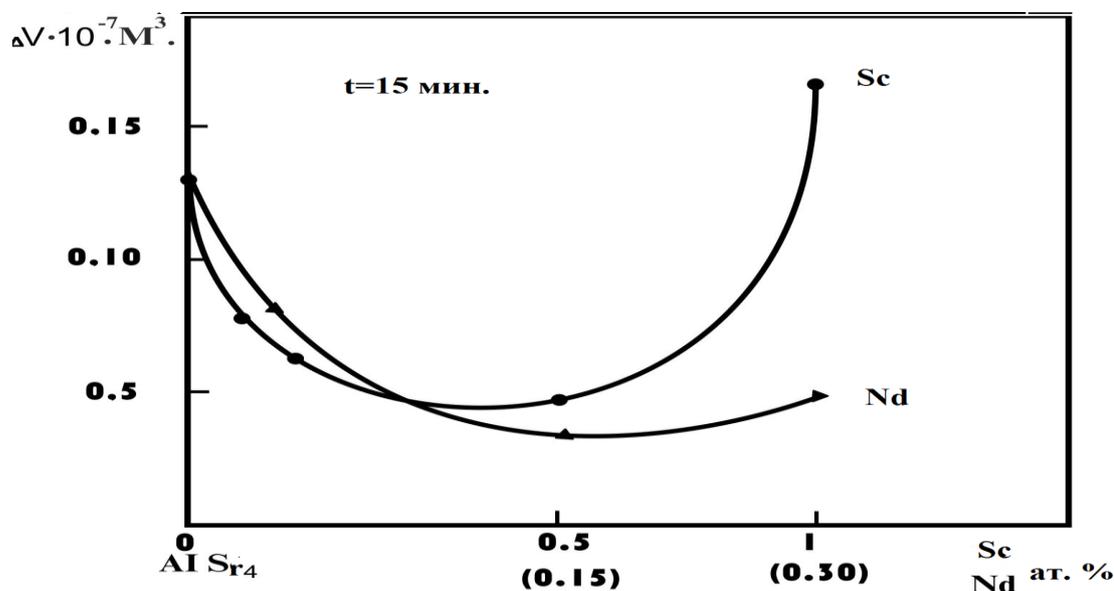


Рисунок 5.8. Зависимость количества выделившегося водорода от состава сплавов системы $Al_4Sr-Sc (Nd)$.

Исследование стабильности тройных сплавов системы $Al_4Sr-Si (Ti, Mg)$ показало, что интенсивное газовыделение происходит в течение первых 3-10 минут (рис.5.9). По истечении 15 минут с начала взаимодействия объём выделяющегося водорода приближается к нулю. На рис. 5.9 представлена зависимость объёма выделившегося водорода от продолжительности взаимодействия с водой сплавов системы Al_4Sr-Ti . Оптимальной концентрацией титана является 0,4 ат.%. Дальнейшее увеличение содержания титана 1,46 ат.%

ухудшает стабильность данных сплавов. Увеличение концентрации кремния и магния до 22-24 ат. % повышает стабильность алюминиево-стронциевых сплавов (рис. 5.10).

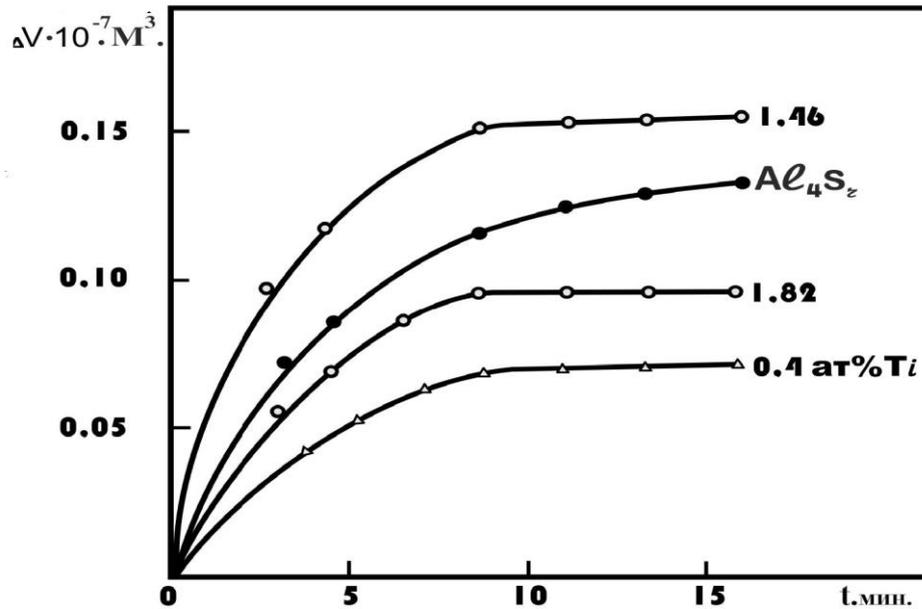


Рисунок 5.9. Кривые стабильности сплавов системы алюминий - стронций - титан.

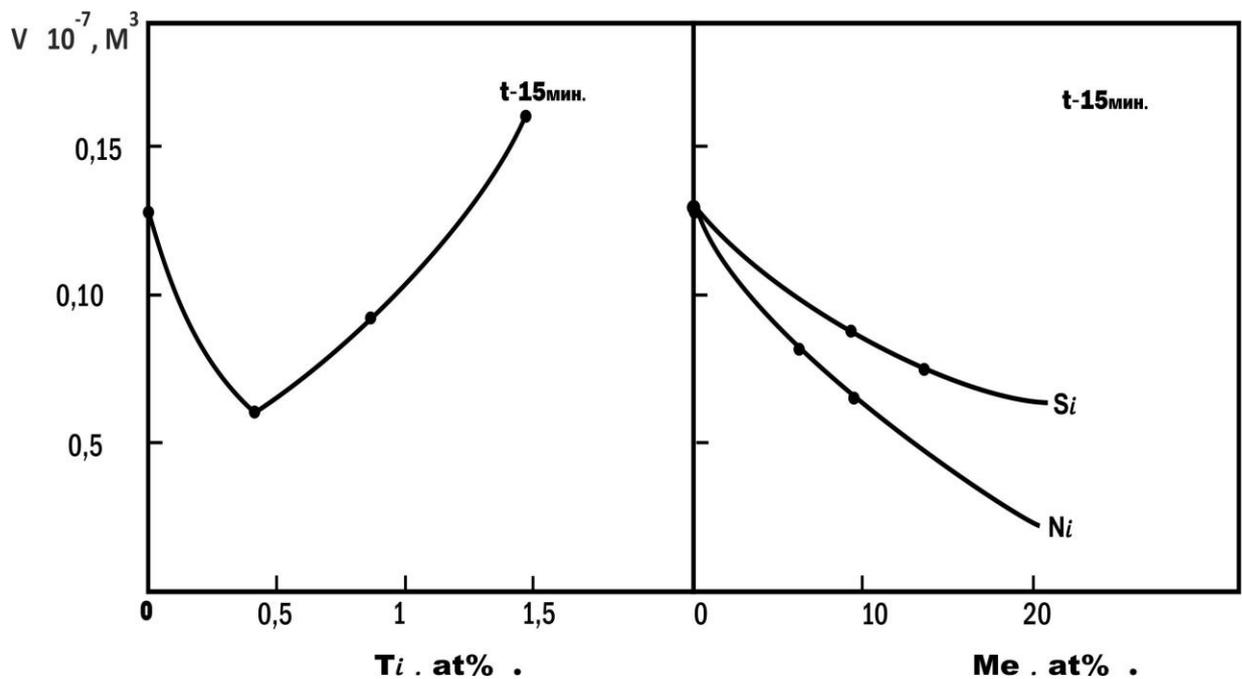


Рисунок 5.10. Зависимость стабильности сплавов системы алюминий - стронций - магний от количества легирующего компонента.

5.1.3. Стабильность и влагоёмкость алюминиево-бариевого сплава состава Al_4Ba , легированного кремнием, магнием и титаном⁴

Металлический барий применяется при исследовании плотных слоёв атмосферы для создания устойчивых бариевых облаков и наблюдений за ними [36]. Однако использование бария в частом виде связано с целым рядом трудностей. Это, прежде всего, высокое сродство бария к влаге и кислороду атмосферы. В связи с этим, для указанных целей технологически удобно применение стабильных бариевых сплавов. В настоящее время промышленностью изготавливается сплав «альба», состоящий из 50-55 мас.% бария и 45-50 мас.% алюминия, который применяется в качестве геттера (газопоглотителя) в электровакуумных устройствах. Однако главным недостатком указанного сплава является его высокая химическая активность, что связано с высоким содержанием бария в нём.

Одним из путей повышения стабильности и влагопоглотительной способности порошков сплава «альба» является легирование его дополнительно кремнием, магнием и титаном.

Сплавы для исследования получали в вакуумных лабораторных печах типа СНВ в атмосфере высокочистого аргона. Химический состав сплава «альба», легированного кремнием, и фазовый состав сплавов приведены в табл. 5.2. При легировании сплава «альба» магнием и титаном содержание легирующих компонентов составляло 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 22,73 мас.%. При этом учитывалось то, что согласно диаграммам состояния алюминий-барий-легирующий элемент растворимость последних в сплаве «альба» не превышала 3-10 ат.%. Поэтому представляло интерес проследить влияние фазового состава на свойства сплавов, т.е. охватить исследованием как однофазные, так и двухфазные сплавы. Полученные сплавы измельчались механическим путём до крупности 100 мк. Затем просеивались через сито с размером ячеек

⁴ Данный раздел работы выполнен с Джураевой Л.Т., Бердиевым А.Э. и Ганиевым И.Н.

ки 100 мк. Подготовленные таким образом порошки подвергались испытанию на стабильность и влагоёмкость.

Исследование стабильности сплавов проводили на установке, принцип работы которой описан в работе [173]. Стабильность сплавов оценивалась по количеству выделившегося водорода при взаимодействии сплава с водой в течение времени. Измерения проводились в течение 10 минут, так как по истечении этого времени значительно замедляется взаимодействие сплава с водой. Результаты исследований приведены в табл. 5.2. Для сплавов легированных кремнием, интенсивное взаимодействие с водой происходит в течение первых 5 минут. При этом в 5-8-раз уменьшается газовыделение сплава, что свидетельствует об улучшении его стабильности при легировании кремнием (табл. 5.2). С увеличением содержания кремния в сплаве «альба» значительно уменьшается его газовыделение. При этом наиболее интенсивное уменьшение газовыделения происходит в сплавах, содержащих до 3-5 мас.% кремния. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается некоторый рост газовыделения.

Поскольку легирование сплава «альба» состава интерметаллида Al_4Ba кремнием производилось так, чтобы концентрация бария в нём оставалась неизменной, т.е. 20 ат.%, то атом кремния в основном замещал атом алюминия вплоть до образования нового интерметаллида состава $BaAl_2Si_2$. При этом все полученные сплавы на диаграмме состояния системы Ba-Al-Si располагаются на двухфазном разрезе Al_4Ba - $BaAl_2Si_2$ (табл. 5.2). Ввиду того, что при $500^\circ C$ интерметаллид Al_4Ba растворяет 1-1,5 масс.% кремния, микроструктуры сплавов отличающихся высокой стабильностью состоят из твёрдого раствора на основе Al_4Ba и незначительных выделений эвтектики ($Al_4Ba+BaAl_2Si_2$). Таким образом, тройные гомогенные сплавы превосходят по своей устойчивости к воздействиям воды многофазные сплавы.

На рис. 5.11 приведена зависимость газовыделений при взаимодействии с водой порошков сплава «альба» от концентраций магния и кремния в нём. Видно, что оптимальная концентрация магния и кремния в сплаве «альба» составляет 1-3 мас.%, что находится в пределах растворимости этих элементов в интерметаллиде Al_4Ba .

Влияние кремния (фазового состава) на стабильность
интерметаллида Al_4Ba

Содержание кремния в Al_4Ba , мас. %	Фазовый состав сплавов	t, мин.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	Al_4Ba	8,02	11,54	13,76	19, 56	21,81	22,13	23,73	24,37	25,01	25, 01
1,0	α - Al_4Ba	1,28	1,92	2,57	3,21	3,85	3,75	3,85	4,49	4,49	4,49
3,0	α - Al_4Ba +эвт.(α - Al_4Ba + α - $BaAl_2Si_2$)	0,64	1,18	1,92	2,57	3,21	3,21	3,21	3,85	3,85	3,85
5,0	Al_4Ba +эвт.(α - Al_4Ba + α - $BaAl_2Si_2$)	0,64	0,64	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	3,21	3,21	3,21
10,0	Al_2Ba +эвт.(α - Al_4Ba + α - $BaAl_2Si_2$)	1,92	2,57	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
22,73	$BaAl_2Si_2$	1,28	1,92	1,92	2,57	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	3,85

Порошковые сплавы подвергались также испытаниям к влагоёмкости. Последняя характеризует совокупность процесса происходящих при контакте сплава с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги из воздуха в массу порошка.

Влагоёмкость определяли при комнатной температуре и относительной влажности 65%. Относительную влажность 65% достигали приготовлением водного раствора глицерина при 20%. Порошки с размером частиц менее 100 мк. перед увлажнением высушивались до постоянной массы. Высушивание образцов проводилось при комнатной температуре, т. е. при 20⁰С. Образцы для высушивания помещались в эксикатор. В качестве осушителя в эксикатор было засыпано 300 гр. осушителя - высушенного хлористого кальция. Образцы высушивались в эксикаторе до постоянной массы. Испытания проводились в течение 720 часов.

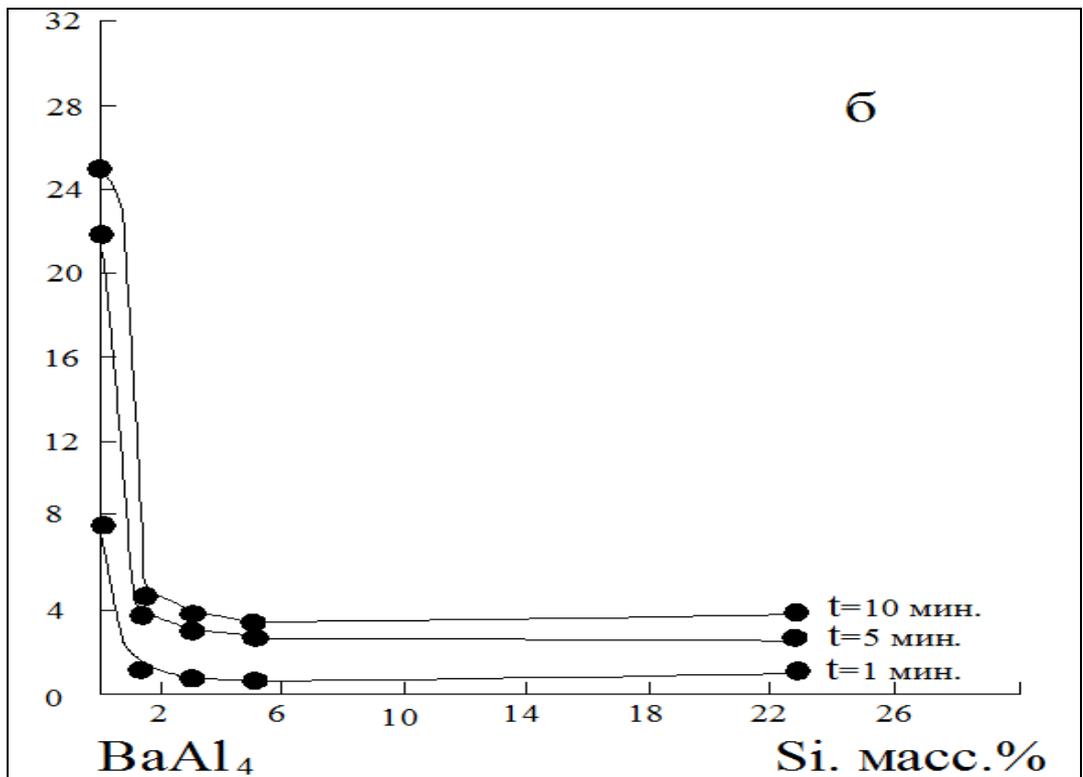
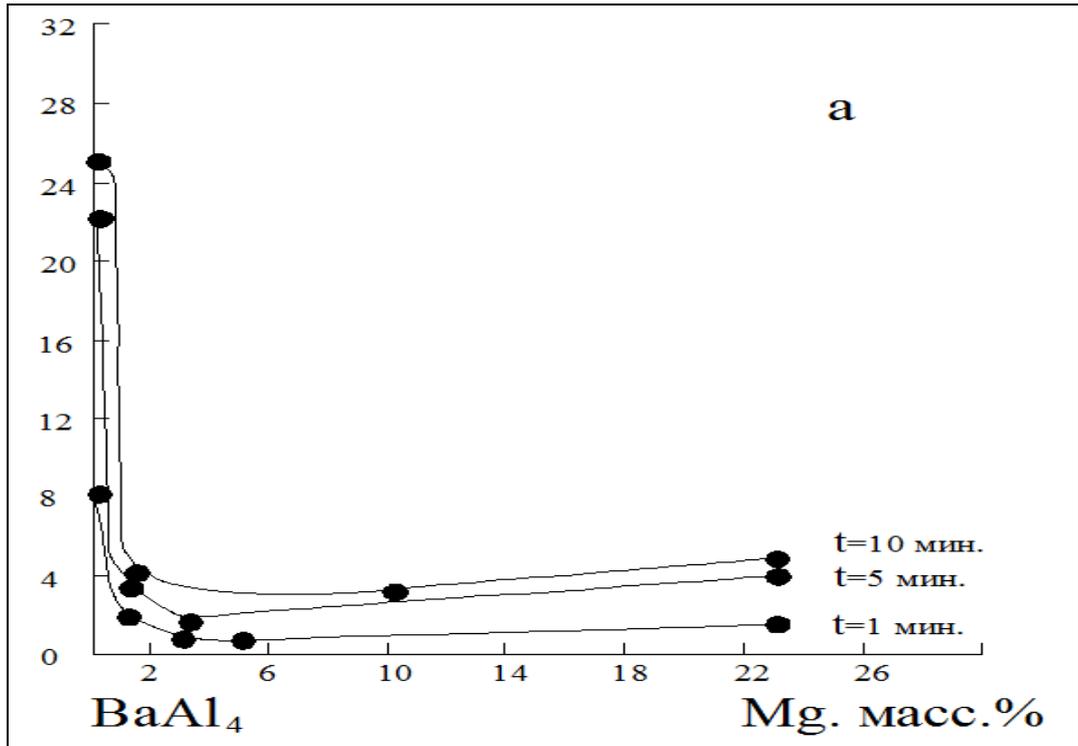


Рисунок 5.11. Влияние добавок магния (а) и кремния (б) на газовыделение порошков сплава «альба» в воде комнатной температуры.

После окончания выдержки во влажной среде образцы высушивались до постоянной массы. Вычисление относительного изменения массы образцов производилось по формулам:

$$B_{C.п.} = \frac{A_{C.п.} - 100\%}{M_{исх.}}, \quad B_y = \frac{A_y - 100\%}{M_o}, \quad B_{C.o.} = \frac{A_{C.o.} - 100\%}{M_o},$$

- где $B_{C.п.}$ - относительное изменение массы образца при предварительной сушке;
 B_y - относительное изменение массы при увлажнении;
 $B_{C.o.}$ - относительное изменение массы при окончательной сушке;
 $A_{C.п.}$ - изменение массы образца в процессе предварительной сушки;
 A_y - изменение массы образца при увлажнении;
 $M_{исх.}$ - масса образца перед началом сушки;
 $A_{C.o.}$ - изменение массы образца в процессе окончательной сушки.

В табл. 5.3, 5.4 и на рис. 5.12 представлены результаты экспериментальных исследований влагоёмкости сплава «альба» с добавками кремния, магния и титана. Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 мас.% кремния или магния. Повышение содержания легирующих компонентов до 22,73 масс % приводит к некоторому увеличению влагоёмкости сплавов, но даже эти сплавы более устойчивы к влаге, чем исходный сплав «альба». В случае легирования сплава титаном наибольшей устойчивостью к действию влаги обладают сплавы, содержащие до 5% титана. А дальнейшее повышение содержания титана способствует понижению устойчивости к действию влаги. При исследовании сплавов к действию влаги показано, что при сушке практически не происходит полного удаления поглощённой влаги, т.е. процесс влагопоглощения необратим. Это говорит о том, что влагопоглощение сопровождается химической реакцией. В табл. 5.4 приведены данные о количестве свободной или адсорбированной и химически связанной влаги.

Обобщая экспериментальные данные можно отметить, что добавки кремния, магния и титана повышают стабильность и устойчивость к действию влаги порошков интерметаллида Al_4Ba .

Таблица 5.3

Влияние легирующих элементов на сушку порошков сплава «Альба»

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в Al_4Ba , мас. %	Относительное изменение массы при предварительной сушке $V_{C.П.}$, %	Относительное изменение массы при увлажнении, $+V_y$, %	Относительное изменение массы при окончательной сушке, $-V_{C.O.}$, %
Кремний	0,0	0,10	0,38	0,59
	1,0	0,05	0,27	0,19
	3,0	0,12	0,29	0,20
	5,0	0,04	0,16	0,09
	10,0	0,03	0,21	0,15
	22,73	0,02	0,25	0,16
Магний	1,0	0,16	0,24	0,08
	3,0	0,03	0,19	0,09
	5,0	0,02	0,26	0,18
	10,0	0,02	0,30	0,22
	22,73	0,013	0,38	0,29
Титан	1,0	0,013	0,22	0,15
	3,0	0,03	0,34	0,23
	5,0	0,02	0,26	0,12
	10,0	0,03	0,35	0,23

Таблица 5.4

Влагоёмкость сплава Al_4Ba , легированного кремнием, магнием и титаном

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в Al_4Ba , вес. %	Общее количество поглощённой влаги, гр.	Количество обратимо поглощённой влаги $V_{об}$, %	Количество необратимо поглощённой влаги $V_{и}$, %
Кремний	0,0	0,0084	44,05	55,95
	1,0	0,0074	43,24	56,76
	3,0	-	46,73	53,27
	5,0	0,0043	48,84	51,16
	10,0	0,0062	43,55	56,45
	22,73	0,0067	40,30	59,70
Магний	1,0	0,0057	84,21	15,79
	3,0	0,0047	59,57	40,43
	5,0	0,0071	32,39	67,61
	10,0	0,0096	26,04	73,96
	22,73	0,0119	23,53	76,47
Титан	1,0	0,0070	28,57	71,43
	3,0	0,0084	36,90	63,10
	5,0	0,0075	26,65	73,35
	10,0	0,0103	20,39	79,61

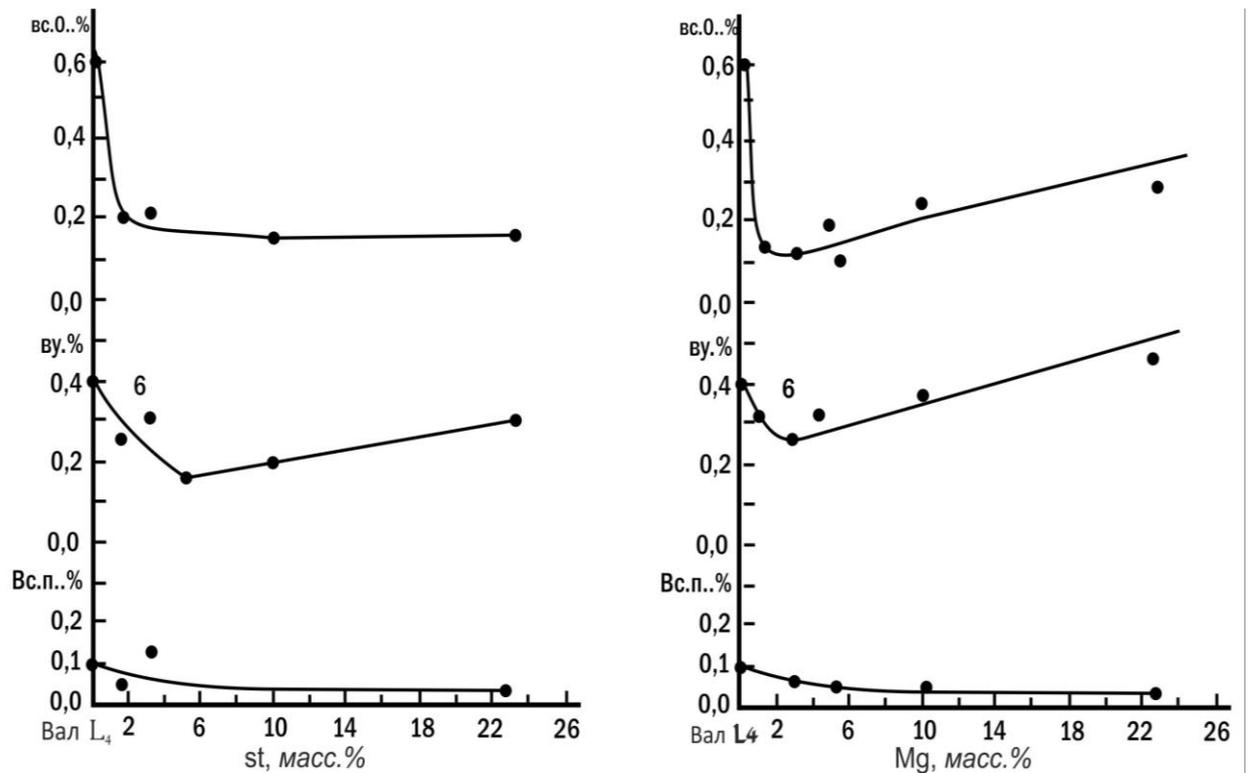


Рисунок 5.12. Зависимость влагоположения порошков сплава «альба» от содержания кремния (а), магния (б) и титана (в): $V_{c.п.}$ -относительное изменение массы при предварительной сушке; V_u - относительное изменение массы при увлажнении; $V_{c.c.}$ -относительное изменение массы при окончательной сушке.

5.2. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием и разработка новых литейных алюминиевых сплавов с гарантированной модифицированной структурой

5.2.1. Особенности введения алюминиево-стронциевых лигатур в литейные алюминиевые сплавы⁵

В настоящее время отечественной промышленностью выпускается ряд стронция содержащего лигатуры, которые были разработаны и внедрены в производство авторами [2, 3, 4, 113, 173]. Это двухкомплектные лигатуры, содержащие 10-50% стронция (ТУ 48-0516-28-86, ТУ 48-0516-32-87, ТУ 48-

⁵Данный раздел работы выполнен с Куценком Н.Л., Ганиевым И.Н., Гуловым С.С. и Бердиевым А.Э

0516-48-90), трёхкомпонентные лигатуры, содержащие помимо стронция, 10-30% кремния (ТУ 48-0516-33-87), магния (ТУ 48-0516-48-90) и др. элементов. Лигатуру получают сплавлением компонентов в печах ИСВ-0,04 ПФ-И2, в атмосфере аргона с давлением 0,5 атм. при температурах на 50-70⁰С превышающая температуру плавления соответствующего состава. Микроструктуры лигатур, содержащих различное количество стронция и третьего компонента, приведены на рис. 5.13. Видно, что в них присутствуют первичные выделения $SrAl_4$ (в двухкомпонентных сплавах) и $SrAl_2Si_2$ (в тройных лигатурах алюминий-стронций-кремний).

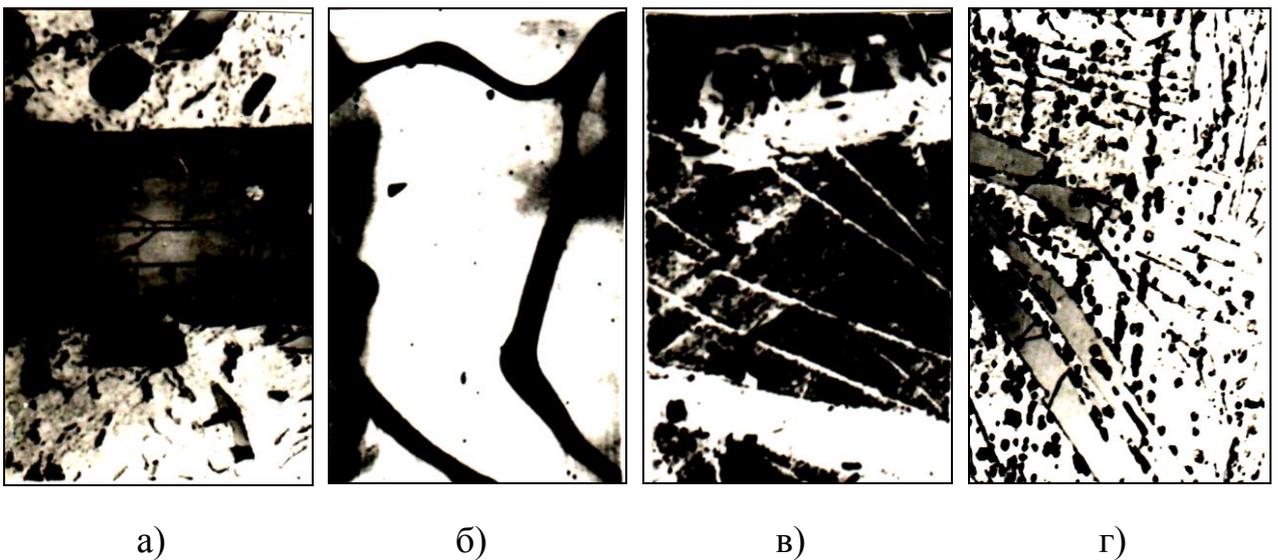


Рисунок 5.13. Микроструктуры лигатур:

- а) Al+30%Sr (x200); б) Al+50%Sr (x200);
 в) Al+10%Sr + 14%Si (x200); г) Al+5%Sr (x200)

В настоящем разделе представлены результаты исследования особенностей модифицирования сплавов типа АЛ-9 и АЛ-4 указанными отечественными лигатурами. Влияние времени выдержки расплава на содержание в нём стронция, механических свойств и газосодержания показаны на рис. 5.14. Установлено, что фактическое содержание стронция по мере выстаивания расплава увеличивалось и через 2 часа достигло только 50% от первоначального количества. Это свидетельствует о плохой растворимости лигатур, состоящих из двойных интерметаллидов $SrAl_4$, $SrAl_2$, температуры плавления которых находятся в интервале 1040-910⁰С. Исследование шлака также показало, что после выстаивания расплава в течение трёх часов и более шлак содержит нерастворившиеся куски лигатуры. Микроструктура образца шлака приведена на рис. 5.15.

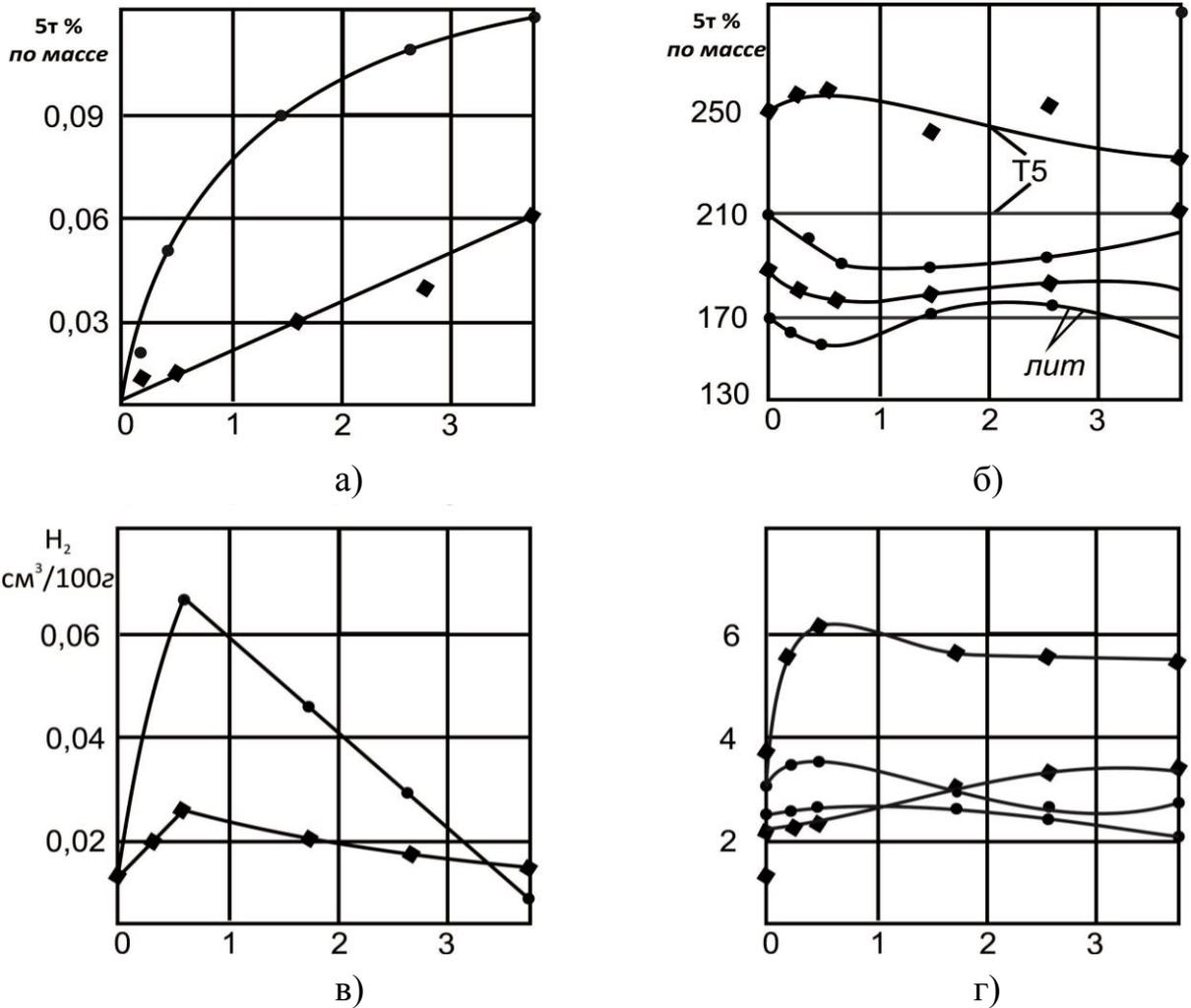


Рисунок 5.14. Изменение содержания стронция (а), газосодержания (б), механических свойств сплава АЛ-9-1С (в, г) - в литом (лит.) и термообработанном (Т5) состоянии от времени выстаивания расплава, при модифицировании лигатурой Al-+50%Sr из расчета (мас.%) -0,08% Sr? -0,16% Sr

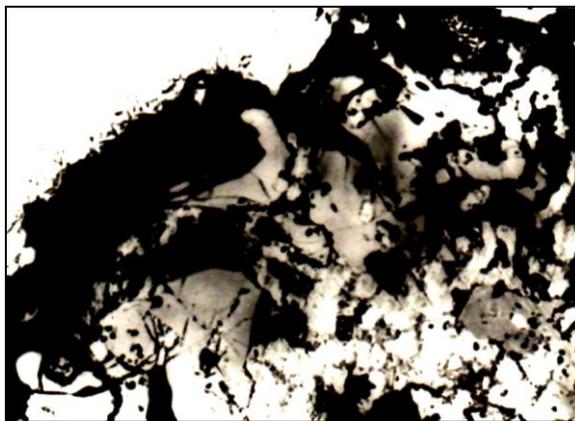


Рисунок 5.15. Микроструктура образца шлака с кусками нерастворившейся лигатуры через 3 часа после введения (x100).

При введении стронция в количестве 0,02% (расчёты) с увеличением времени выдержки расплава наблюдается некоторое снижение предела прочности к концу выдержки и значительное увеличение пластичности в течение первых 30 минут, что согласуется с данными, приведенными в работах [3, 120, 272, 275, 276, 278], где показывается наличие некоторого инкубационного периода, в течение которого модифицирующее действие стронция усиливается.

Структура всех образцов, отобранных в процессе эксперимента, была полностью модифицированной. Увеличились прочность и пластичность сплава, термообработанного по режиму T5, в то время как механические свойства в литом состоянии заметно улучшились при значительно большем его содержании.

При введении стронция в количестве 0,16% наблюдалось снижение предела прочности в начальный период. При этом незначительно повышалась пластичность, что объясняется резким повышением содержания водорода при введении лигатуры. Газосодержание возрастало, несмотря на то, что лигатура была приготовлена в вакууме. По мере выстаивания расплава количество водорода в нём снижалось до уровня дегазированного сплава, а содержание стронция возрастало. Кроме того, при содержании стронция более 0,09% в изломе образца появляется характерный блеск, свидетельствующий о появлении новых фаз, которые обнаруживаются микрорентгеноспектральным зондированием на «Сатевах». Эти фазы содержат повышенное количество стронция, либо Sr+Si и являются соединениями $SrAl_4$ и $SrAl_2Si_2$. На рис. 5.16 приведено распределение характеристического рентгеновского излучения $K_{\alpha}Si$ и $Z_{\alpha}Sr$ по площади образца.

Появлением этих соединений в структуре при максимально исследуемом интервале содержания стронция (0,09-0,1% по массе) и развитием микроусадочной пористости можно объяснить снижение пластичности сплава к концу периода выстаивания (рис. 5.14).

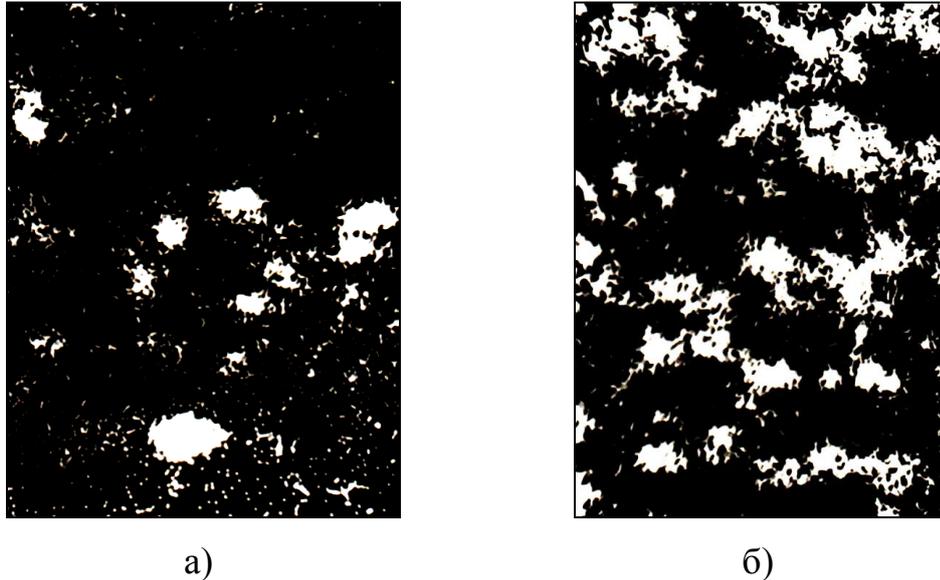


Рисунок 5.16. Распределение характеристического рентгеновского излучения по площади образца: а) - $K_{\alpha}Si$ x400; б) - $Z_{\alpha}Zr$ x400 (интенсивность уменьшения диафрагмой в 4 раза).

Динамика изменения содержания стронция в расплаве после введения лигатуры в раздаточную печь в промышленных условиях свидетельствовала о том, что процесс её усвоения аналогичен растворению в лабораторных условиях. Через 3 часа после введения в расплав лигатуры в шлаке обнаруживали нерастворившиеся куски лигатуры. При введении в плавильную печь ИАТ-2,5 расчётное количество вводимого стронция составило 0,055% от массы шихты. К моменту расплавления шихты содержание стронция снизилось до 0,22%, а после обработки гексахлорэтаном (0,05%)-0,013%, лигатура в шлаке была обнаружена. Зависимость содержания стронция и степени модифицирования эвтектики в структуре от времени выдержки расплава и механические свойства сплава приведены в табл. 5.5. Пробы, взятые непосредственно из плавильной печи как до введения догайзера, так и после этого, имели не полностью модифицированную структуру (рис. 5.17), хотя содержание стронция в них значительно превышало минимальную величину, необходимую для получения модифицированной эвтектики и составляющую 0,005%. После слива металла из плавильной печи в раздаточные и некоторого выстаивания (30 мин.) структура его была полностью модифицированной.

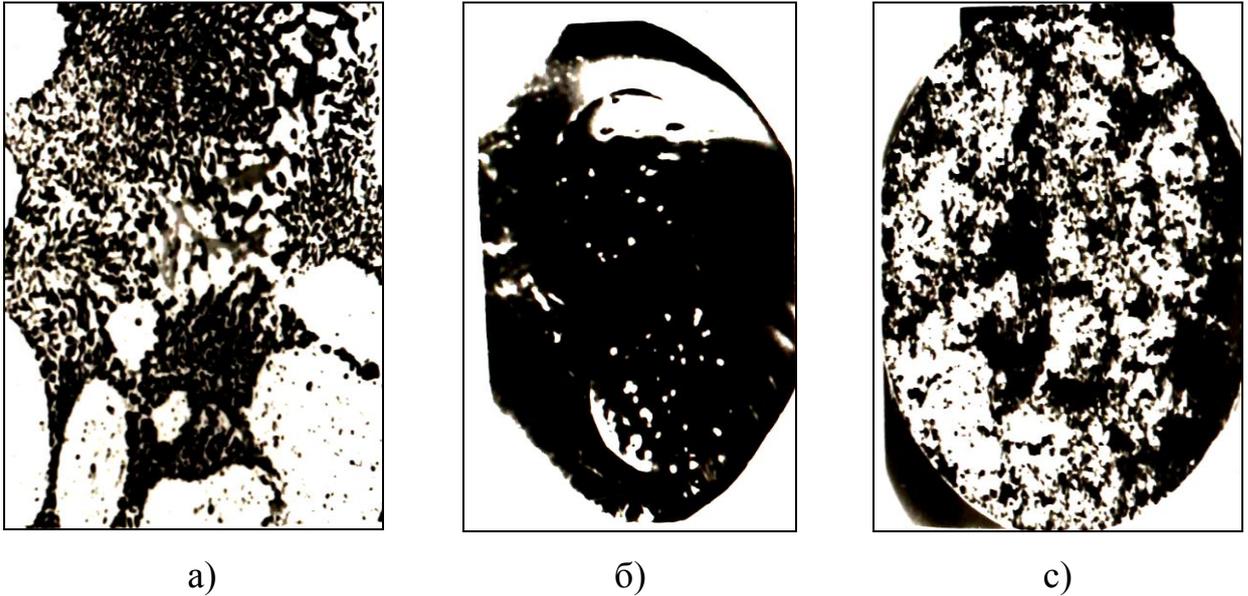


Рисунок 5.17. Микроструктура (а) неотшлифованная (б) и отшлифованная (в) поверхность излома разрывного образца (в), вырезанного из пластмассы (содержание стронция 0,097% по массе).

В соответствии с современной теорией эвтектической кристаллизации [120, 229], в микроскопически однородном расплаве возникают различные структурные области, отличающиеся стехиометрией, параметрами ближнего порядка, природой движущих сил, стимулирующих их возникновение и время жизни.

Для доэвтектических и эвтектических (5-12%Si) силуминов структура жидкой фазы представляется суперпозицией микрообластей, со следующими параметрами ближнего порядка: 1,1-0,3%-раствор кремния в алюминии (К6 $r_1=0,250$, $r_2=0,352\text{NM}$), 37-40% раствор кремния в алюминии (Кв, $r_1=0,280$, $r_2=0,325\text{NM}$), 28-31% раствор кремния в алюминии (К12, $r_1=0,280$, $r_2=0,398\text{NM}$), гетерофазные компоненты атомов кремния (К6, $r_1=250$, $r_2=0,352\text{NM}$).

Плотноупакованные микрообласти с чисто металлическим типом связи спонтанно возникают и исчезают тогда, когда микрообласти с большим содержанием кремния стабилизируются направленными силами межатомного взаимодействия и представляют собой долгоживущие термодинамически устойчивые образования в жидкой фазе.

Зависимость механических свойств и степени модифицирования эвтектики сплава АЛ4
от условий плавки и разлива

Время выстаивания расплава, час	Содержание стронция, мас. %	Степень модифицирования эвтектики	Образцы, залитые в кокиль			Образцы, вырезанные из отливок			Примечание
			σ_B , МПа	δ , %	НВ, МПа	σ_B , МПа	δ , %	НВ, МПа	
В печи ИАТ-2,5/1 6МЗ 2,0	0,022	Имеются участки огрубленной эвтектики	226	1,8	790	-	-	-	Модифицирование сплава лигатурой (30%Sr)
2,2	0,013	Имеются большие участки огрубленной эвтектики	230	2,9	790	-	-	-	После обработки дегайзатором в количестве 0,1% от массы расплава
В печи САТ-0,25х1 3,0	0,0065	Полностью модифицированная структура	278	40	760	214	2,1	830	Отливалась деталь массой 20,6 кг (пятый разливочный ковш)
4,0	0,0060	Полностью модифицированная структура	270	3,6	760	212	2,3	830	Отливалась деталь массой 20,6 кг (пятый разливочный ковш)
5,0	0,0060	Полностью модифицированная структура	264	3,3	830	210	2,2	830	Отливалась деталь массой 20,6 кг (пятый разливочный ковш)
5,0	следы	В основном немодифицированная структура	266	3,0	787	212	2,4	787	Отливалась деталь «крышка» массой 0,6 кг (пятый разливочный ковш)

Введение небольших добавок модификатора в расплав при малом перегреве уменьшает средний радиус гетерофазных комплексов атомов кремния на порядок, до уровня, характерного для высоко перегретого не модифицированного расплава. Происходит образование комплексов атомов кремния на порядок, до уровня, характерного для высоко перегретого не модифицированного расплава. Происходит образование комплексов, изменяющих степень микрокогерентности расплава и его эффективной концентрации, что вызывает увеличение объёмной доли дендритов α - твёрдого раствора и переход к высоко кооперативной форме роста эвтектики. Для образования таких комплексов необходимо определённое время, в течение которого и усиливается модифицирующее действие стронция. Возмущающее воздействие на жидкий металл (например, интенсивное перемешивание в индукционной плавильной печи) вызывает разрушение этих комплексов, препятствующих металлизации связи Si-Si и ведёт к снижению эффекта модифицирования.

Кроме того, участки огрубленной эвтектики в микроструктуре сплава в первый момент после дегазации могут быть вызваны также локальным снижением концентрации стронция в процессе дегазации. Дальнейшее изменение содержания стронция контролировали отбором проб из раздаточных печей слива металла из плавильной печи. Химическое взаимодействие стронция с продуктами разложения гексахлоретана интенсивнее в верхних слоях металла и поэтому пробы, взятые из раздаточной печи, залитой первым разливочным ковшом, через 5 часов после ввода лигатуры содержали только следы стронция, что вызвало огрубление эвтектики, тогда как в пробах, взятых из раздаточной печи, залитой пятым разливочным ковшом, имелось достаточное количество стронция для получения полностью модифицированной структуры. Сравнительная зависимость содержания стронция от времени выдержки расплава в индукционной плавильной печи ИАТ-6 и в лабораторной печи сопротивления показана в табл. 5.7. В лабораторной печи через три часа после модифицирования количество стронция максимально (в последующем интервале времени) и составляет 80% от введенного, тогда как печи ИАТ-6 зависимость содержания стронция от времени выдержки носит экстремальный характер. Максимальное содержание стронция в индукционной

печи через 2 часа после модифицирования составляет лишь 40% от введённого количества, что объясняется более сильным его угаром в результате интенсивного перемешивания расплава. Эвтектика в микроструктуре всех проб, отобранных в процессе плавки в печи ИАТ-6, была полностью модифицирована.

Отсутствие однозначной информации о влиянии стронция на газосодержащие алюминиевые сплавы побудило нас провести широкое изучение всех аспектов этого вопроса на ряде заводов автомобильной промышленности. Полученные результаты сведены в таблицу 5.6.

Результаты проведённой работы свидетельствуют о том, что модифицирование стронцием в заводских условиях вызывает повышение газосодержания расплава, в ряде случаев превышающее величину допустимого по ГОСТу 1583-73 в чушковом сплаве ($0,3 \text{ см}^3/100 \text{ г.}$). Применение гексахлорэтана в качестве дегазирующего средства вызывает снижение содержания стронция, содержание водорода при этом несколько возрастает или не изменяется.

Таблица 5.6

Влияние содержания стронция и технологии плавки на газосодержащие сплавы

Сплав, технология модифицирования и последующей обработки	Выдержка модифицированного расплава, час	Содержание стронция, мас. %	Газосодержание $\text{см}^3/100\text{г.}$
Модифицирование сплава АЛ4 лигатурой А1+30%Sr, расчётное количество Sr-0,06%			
В плавильной печи	2	0,022	0,15
После обработки дигайзером в количестве 0,1% от массы расплава	2,2	0,013	0,42
В САТ- 0,25x1 (после перелива из плавильной печи)	3	0,0065	0,27
	4	0,0060	0,13
	5	0,0050	0,11
Модифицирование сплава АК6М2 лигатурой А1+30%Sr, расчётное количество Sr -0,02%			
Из плавильной печи	1	0,018	0,35
Из разливочного ковша	1,1	0,02	0,34
Из разливочного ковша после обработки дегазером	1,3	0,02	0,34
Из ЭМД дозатора	1,5	0,016	0,26
Из ЭМД дозатора	2,0	0,016	0,17

Сравнительная зависимость содержания стронция от времени выдержки расплава в печи ИАТ-6 и лабораторной печи

Время выстраивания расплава, час	Содержание Sr(%) в печи	
	плавильной ИАТ-6 (ёмкостью 6000 кг)	Лабораторной печи (ёмкостью тигля 8 кг)
0,2	0,017 (расчётное 0,07)	0,029 (расчётное 0,08)
1	0,025	0,029
2	0,029	0,035
3	0,016	0,066
4	0,014	-
5	0,014	-

* Пробы взяты после перелива из разливочной машины

Газосодержание сплавов не зависит от способа введения стронция в расплав (в чистом виде или в составе лигатуры Al+30% Sr, а её рост в ряде случаев после модифицирования не может быть объяснен наличием водорода в лигатуре, так как газосодержащие лигатуры Al+30%Sr составляют 5,3 см³/100 г., вес лигатуры составляет менее 0,2% от веса металла. Повышенное газосодержание не может также быть объяснено взаимодействием стронция с атмосферой в процессе введения в расплав, так как стронций вводился упакованием в полую отливку или фольгу под поверхность расплава. По-видимому, наличие стронция в расплаве увеличивает активность взаимодействия расплава с атмосферой за счёт повышения проницаемости оксидной плёнки [163, 229]. Эта плёнка имеет пониженную прочность, при литье легко разрывается и может увлекаться жидким металлом в отливку. Оксидные плёнки в расплаве могут повышать газовую пористость, поскольку вместе с ними в расплав попадает адсорбционная влага [43, 128, 218, 219].

Следует отметить, что после обработки стронцием всех исследованных сплавов достигался стабильный и длительный модифицирующий эффект. Проведённые исследования позволили сформулировать следующие рекомендации по технологии модифицирования стронцием алюминиевых сплавов:

- при использовании лигатур с повышенным (30-50 мас.%Sr) содержанием стронция, вводимых как в индукционные плавильные, так и в раздаточные печи стойкий модифицирующий эффект сохраняется в течение 5 часов;

- модифицирование стронциевыми лигатурами следует производить за 40-50 минут до начала разливки из плавильной или раздаточной печи (чтобы достичь необходимой для получения модифицирующего эффекта концентрации стронция);

- применение хлорсодержащих препаратов для дегазации ведёт к снижению содержания стронция в расплаве на 45-50%, поэтому массовая доля вводимого с лигатурой стронция должна быть не менее 0,03-0,05%, для приготовления готовых чушковых сплавов целесообразно вводить стронций 0,05-0,08%, с учётом дальнейшего переплава;

- рекомендуется использование легкоплавких лигатур с содержанием стронция не более 5-10%. Автором для этих целей разработана лигатура АСт10 (ТУ 48-0526-48-90), которая изготавливается Исфаринским гидрометаллургическим заводом. Использование такой лигатуры имеет ряд преимуществ:

1. Обеспечивает более рациональное использование стронция;
2. Исключает необходимость перегрева расплава;
3. Исключает вероятность образования в расплаве зон с повышенной концентрацией стронция активно взаимодействующих с атмосферой.

Применение стронция в качестве модификатора доэвтектических и эвтектических силуминов может быть рекомендовано совместно с применением ряда технологических и организационных мероприятий, к которым относятся:

1. Применение специальных видов литья (литьё под низким давлением, аккурат-процесс, литьё с противодавлением);
2. Использование литниковых систем с усиленным питанием отливки.

5.2.2. Исследование влияния модифицирования алюминиево-стронциевой лигатурой на активность кислорода в силуминовом расплаве⁶

Как известно [43], оптимальное количество стронция, необходимое для модифицирования структуры силуминов, составляет 0,02-0,05 масс.%, часть из которой расходуется на модификации структуры, а остальное на раскисление, т.е. взаимодействие с растворёнными в расплаве газами и в первую очередь с кислородом. Некоторые сведения о степени взаимодействия растворенного кислорода с модифицирующим агентом-стронцием можно получить, измеряя активность кислорода в расплаве силумина до и после его модифицирования стронцием.

Схема установки для определения активности кислорода приведена на рис. 5.18. В высокотемпературную печь с контролируемой атмосферой (1) устанавливался олуноводный тигель (2), в который помещался исследуемый расплав. После плавления металла в атмосфере очищенного аргона в него погружали керамический колпачок (3), представляющий твёрдый электролит - Zr_2O_3 . Внутри колпачка помещался стандартный электрод ($Mo + MoO_2$) и токоотвод из молибденовой проволоки (5). Второй токоотвод (6) из того же металла, как и первый, осуществлялся от расплавленного металла и защищался олуноводной трубкой (7). Одинаковый материал токоотводов гарантировал отсутствие искажающего влияния термо ЭДС при измерении. Для предохранения проволоки от растворения, контакт с жидким металлом осуществлялся через пробку из твердого электролита (3), запрессованную в олуноводную трубку. Таким образом, реализовалась гальваническая цепь, $Mo/Силумин/O/CaO \cdot ZrO_2/TiO_2 \cdot Mo$, ЭДС которой определяется уравнением:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln a$$

Гальванический элемент был смонтирован таким образом, что после

⁶ Данный раздел работы выполнен совместно с Джураевой Л.Т. и Ганиевым И.Н.

расплавления силумина и достижения исходных устойчивых потенциалов производилось модифицирование алюминиево-стронциевой лигатурой. Расплав от окисления защищался аргоном. В процессе растворения модификатора происходило снижение концентрации кислорода, которое отражалось на повышении измеряемой величины ЭДС ячейки (рис. 5.19) в начальный момент времени. Следующий участок кривых свидетельствует о завершении этого процесса, и постоянство ЭДС во времени соответствует равновесию в тройном сплаве Al-Si-Sr при температуре 1013К. Активность кислорода вычислялась по формуле:

$$\lg a = 2,68 - \frac{10,087 \cdot E + 5561}{t + 273},$$

где - a -активность кислорода; E -ЭДС; t -температура, °С.

Вычисленные значения активности кислорода в расплаве силумина модифицированным 0,01; 0,03 мас.% стронцием приведены в табл. 5.8. Видно, что модифицирование силумина стронцием в зависимости от его количества на один - два порядка уменьшает активность кислорода в расплаве.

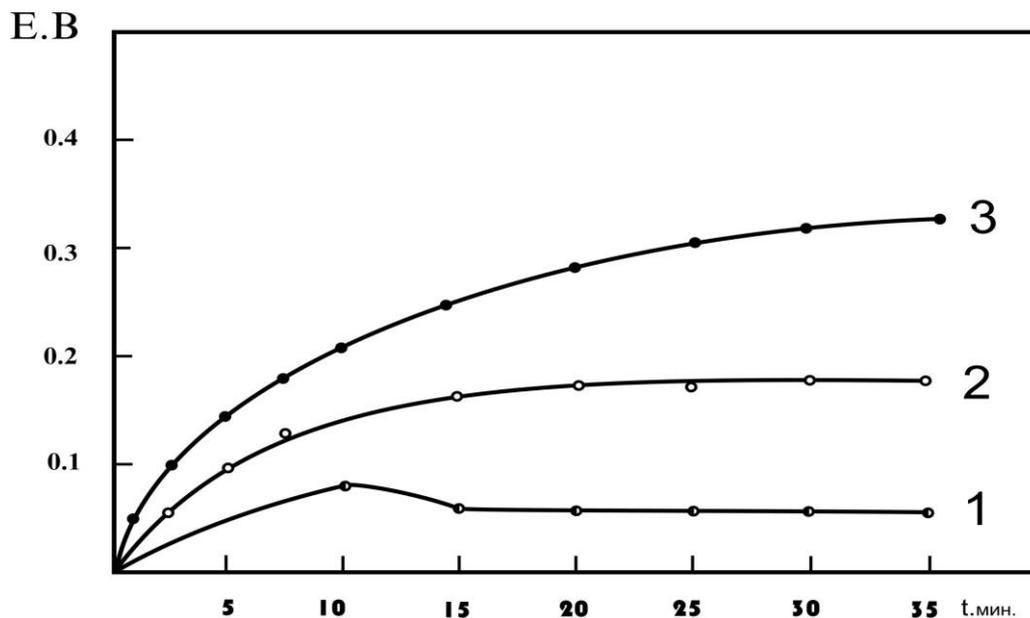


Рисунок 5.19. Изменение ЭДС в процессе раскисления силумина стронцием в количествах 0,0 (1), 0,01 (2) и 0,03 (3) мас.% из лигатуры Al+Sr.

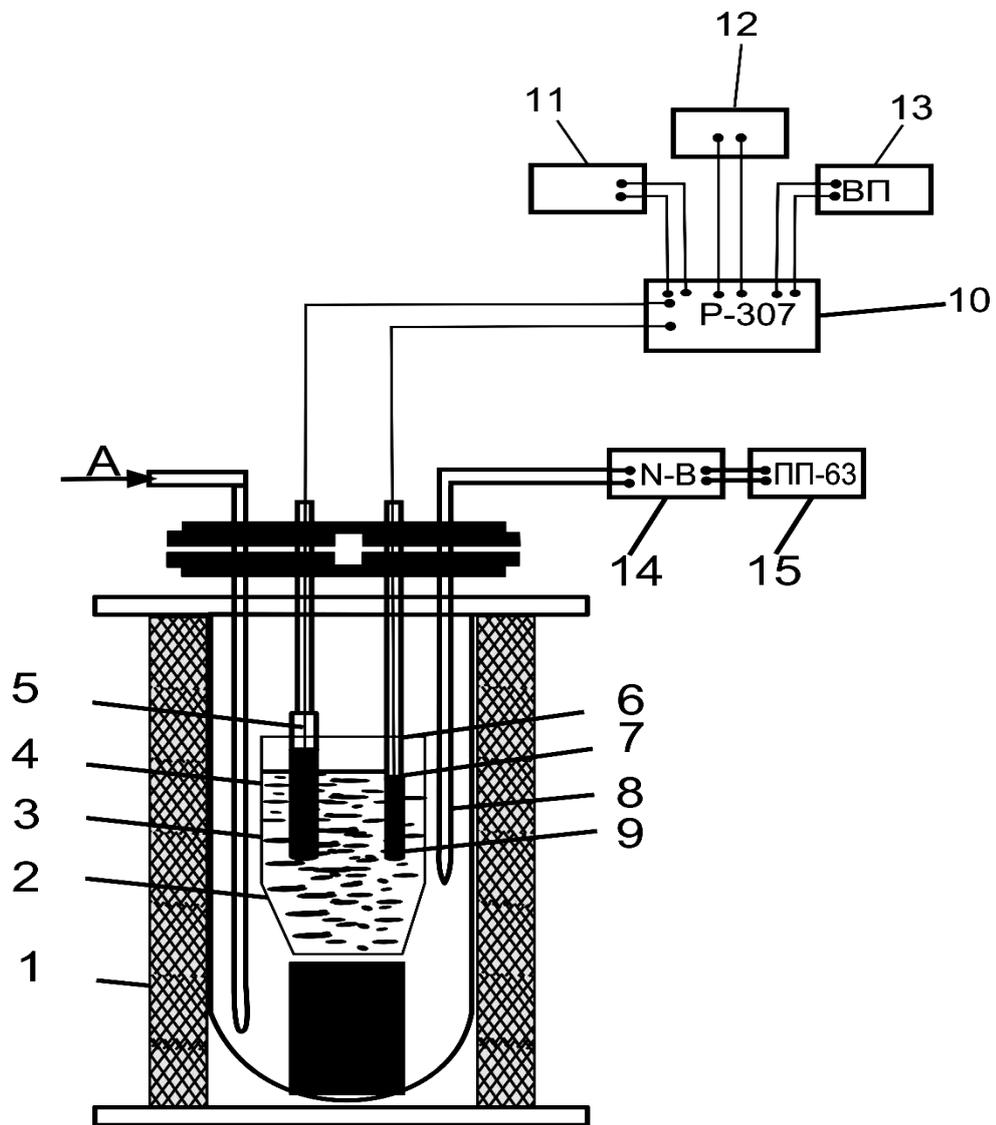


Рисунок 5.18. Установка для измерения активности кислорода: 1 - печь Тамана, 2 - алундовый тигель, 3 - твердый электролит, 4 - стандартный электрод, 5-6 - молибденовые токоотводы, 7 - алундовая трубка, 8 - платиноплатиновая термопара, 9 - трубка из TiO_2 , 10 - высокоомный потенциометр P-307, 11 - нормальный элемент, 12 - нуль-гальванометр, 13 - батареи питания, 14 - термостат «Нуль-В», 15 - потенциометр ПП-63.

Таким образом, проведённый опыт свидетельствует о глубокой раскисляющей способности алюминиево-стронциевой лигатуры расплава силумина, что объясняется его высоким сродством к кислороду.

Значения активности кислорода в силуминовом расплаве,
модифицированном стронцием (T=1013 К)

Время выдержки, мин.	Содержание стронция в силумине, масс. %		
	0,00	0,01	0,03
1	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$
5	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-5}$
10	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$
15	$5,93 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$5,02 \cdot 10^{-6}$
20	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
25	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$
30	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$
35	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$
40	$4,97 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$

5.2.3. Коррозионно–электрохимическое поведение силуминов, модифицированных стронцием⁷

Повышение механических и технологических свойств силуминов в результате модифицирования их стронцием вызывает необходимость оценки влияния его на коррозионную стойкость. Сведения о коррозионно-электрохимическом поведении силумина модифицированного стронцием в литературе до наших работ не встречались.

При прогнозировании коррозионного поведения алюминиевых сплавов важное значение имеет степень пассивации, характеризующаяся тремя параметрами - силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала пробоя и протяжённостью пассивной области получаемых в результате построения потенциодинамических кривых, снятых при определённой скорости развёртки потенциала.

Исследования проводились на потенциостате П-5827М в нейтральной среде (3%NaCl) с предварительной глубокой катодной поляризацией при -2,0 В в течение 2 мин и линейном изменении потенциала в более положительную область со скоростью 5 мВ/с.

⁷ Данный раздел работы выполнен с Трубняковой Э.Д. и Ганиевым И.Н.

Ток регистрировался в координатах потенциал-ток на автоматическом самописце ЛКД-4. Все значения потенциалов приводятся относительно хлор-серебряного электрода. Кроме того, снимались поляризационные кривые прямого и обратного хода со скоростью 0,5 мВ/с и приводились коррозионные испытания с регистрацией изменения потенциала во времени.

Учитывая предварительную разработку способов введения стронция, алюминий сначала сплавляли с 7 и 12 мас. % кремния в корундовых тиглях в печах сопротивления. После полного растворения кремния в расплав при температуре 750-800°С вводили лигатуру стронция с алюминием, получаемую вакуумной плавкой, в количестве 5 или 10% в зависимости от задаваемого состава сплавов (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Влияние стронция на электрохимические характеристики сплавов Al-7% Si, Al-12% Si. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

Содержание компонентов (мас.%)		Электрохимические характеристики (Х.С.Э.)			
Si	Sr	-E _{стац} , В	-E _{пп} , В	-E _{реп} , В	i _{пп} , А/м ²
7	-	0,710	1,100	0,620	3,60
	0,005	0,705	1,100	0,640	3,40
	0,01	0,710	1,180	0,635	2,60
	0,05	0,710	1,050	0,635	2,80
	0,1	0,720	1,070	0,620	3,00
	0,5	0,700	1,100	0,630	3,00
	0,7	0,710	1,080	0,630	2,80
	1,0	0,710	1,100	0,630	2,90
12	-	0,705	1,080	0,635	3,80
	0,005	0,705	1,060	0,650	2,00
	0,01	0,725	1,080	0,620	2,20
	0,05	0,745	1,120	0,640	1,50
	0,1	0,720	1,150	0,650	2,00
	0,5	0,720	1,180	0,645	2,20
	0,7	0,700	1,190	0,650	2,20
	1,0	0,730	1,120	0,700	3,40

После выдержки 10-15 мин. и перемешивания, в нагретую графитовую изложницу отливали образцы $d=8$ мм. Перед опытом сплавы запрессовывали в тефлоновую трубку, зачищали наждачной бумагой и сразу же погружали в электрохимическую ячейку.

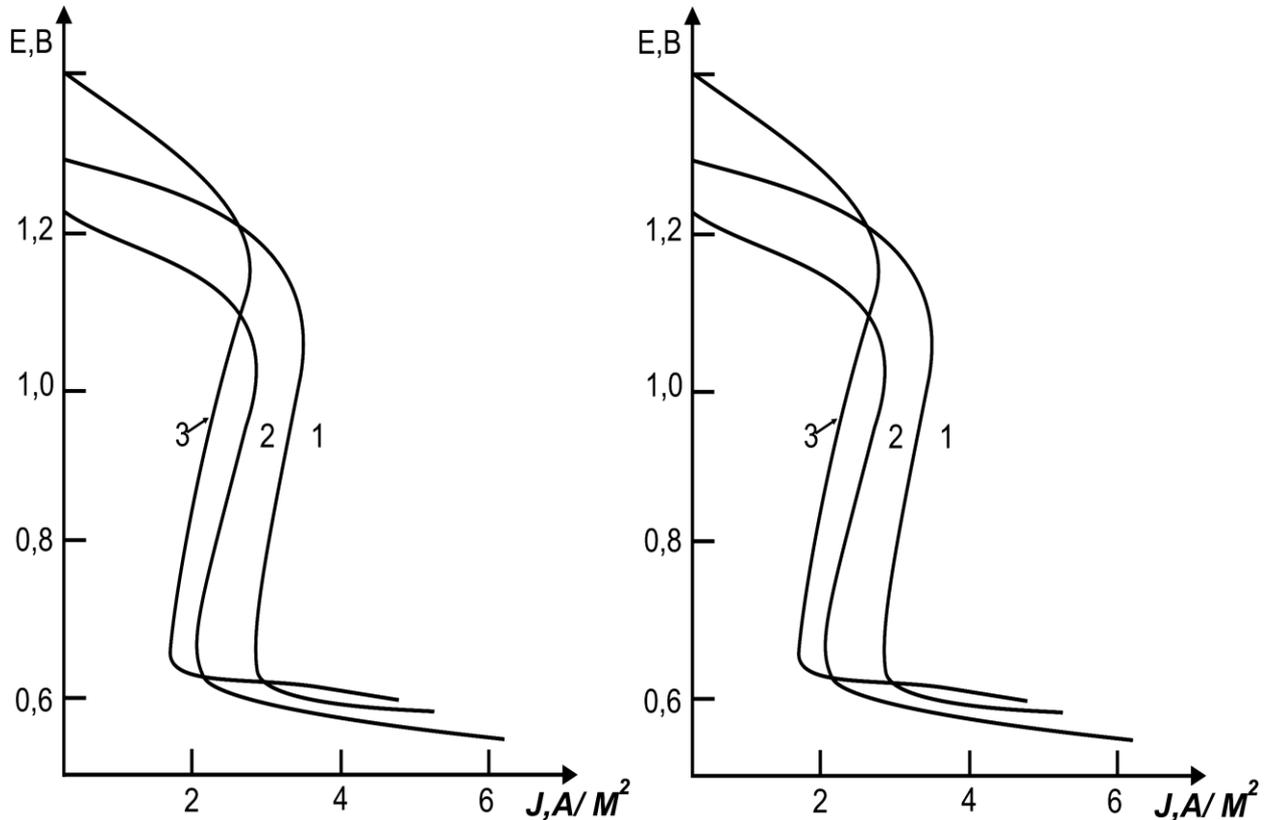


Рисунок 5.20. Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Al-7%Si (а) и Al-12%Si (б), немодифицированных (1) и модифицированных (2, 3) стронцием, мас. %: а) 1-0,0, 2-0,01, 3-0,05; б) 1-0,0, 2-0,05, 3-0,1.

Стационарные потенциалы исследуемых сплавов, как видно из рис. 5.20, находятся в пассивной области поляризационных кривых. Длительные коррозионные испытания показали, что электродные потенциалы практически не меняются и не превышают значений потенциалов репассивации, полученных на потенциодинамических кривых при скорости развёртки потенциала 0,5 мВ/с (табл. 5.10).

Для оценки влияния стронция на электрохимические свойства силуминов предварительно изучали электрохимическое поведение исходных силуминов с 7 и 12% кремния.

Таблица 5.10

Электрохимические характеристики (ЭХХ) сплава Al -7%Si в зависимости от влияния стронция, при скорости развёртки потенциала равное 0,5 мВ/с

Содержание стронция, мас. %	-E _{стац} , В	-E _{по} , В	-E _{рп} , В	i _{пп} , А/м ²
-	0,710	0,630	0,710	0,54
0,005	0,705	0,635	0,705	0,16
0,01	0,710	0,630	0,700	0,30
0,05	0,710	0,635	0,705	0,34
0,1	0,715	0,630	0,700	0,34
0,5	0,700	0,625	0,710	0,38
0,7	0,710	0,650	0,715	0,40
1,0	0,710	0,640	0,710	0,64

В литературах [49, 197, 198] указывалось, что на коррозионную стойкость сплавов типа силумина заметного влияния не оказывает содержание кремния и количество эвтектики в структуре сплавов. Значительно большую зависимость имеет коррозионная стойкость сплавов от строения эвтектики в этих сплавах (модифицированная или немодифицированная структура). Полученные электрохимические характеристики этих силуминов отличаются незначительно. Однако с введением стронция при незначительном изменении стационарных потенциалов и потенциалов питтингообразования происходит существенное понижение плотности тока пассивации (i_{пп}). Зависимость i_{пп} от содержания стронция в сплавах имеет экстремальный характер (табл. 5.9). Наименьшее значение плотности тока наблюдается при введении 0,01% стронция в доэвтектический силумин и 0,05% стронция в эвтектический силумин. Дальнейшее повышение добавок стронция >0,1% влияет на увеличение величины плотности тока пассивации.

Микроструктурные исследования показали [51], что максимальная дисперсность в Al-Si эвтектике достигается при введении в расплав до 0,1% стронция, чем и можно объяснить понижение значений плотности тока, характеризующее коррозионное поведение модифицированных силуминов. Более высокое содержание стронция в сплаве (>0,1%) приводит к изменению

формы кристаллов эвтектического кремния от компактной округлой к игольчатой, а в структуре появляется новая фаза SrAl_2Si_2 , что приводит к повышению плотности токов пассивации и питтингообразования. Однако значения их электрохимических характеристик не превышают значений для исходных силуминов.

Таким образом, содержание стронция до 0,1% обеспечивающее максимум механических свойств, является оптимальным для получения модифицированных силуминов, обладающих повышенным значением их коррозионной стойкости.

Учитывая широкое применение в промышленности медистых силуминов, а также положительное влияние легирующего стронция на изменение их структуры и характеристик, электрохимическим исследованиям подвергались, также, эта группа сплавов.

При легировании Al-Si сплавов медью общий эффект упрочнения достигает максимума при содержании меди 4% [201]. Поэтому в основном исследовали сплавы, содержащие 4% меди и от 5 до 12% кремния, и влияние меди (1-6%) на электрохимическое поведение силумина с постоянным содержанием кремния (7 мас.%). Все сплавы модифицированы 0,05% стронцием.

Электрохимические испытания образцов показали, что они потенциодинамически поляризовали в сторону положительного направления от потенциала, которая устанавливалась при процессе погружения (кривая 1). Поляризация происходила до резкого возрастания величины тока в результате образования питтинга. В последующем испытываемые образцы были поляризованы до величины потенциала 1500 мВ в обратном направлении (кривая 2), в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, согласно кривой 3, образцы поляризовали снова в положительном направлении, где получены анодные поляризационные кривые для исследуемых сплавов. Все три потенциодинамические кривые для сплава Al-7% Si-4%Cu, снятые в 3%-ном растворе NaCl, приведены на рис. 5.21.

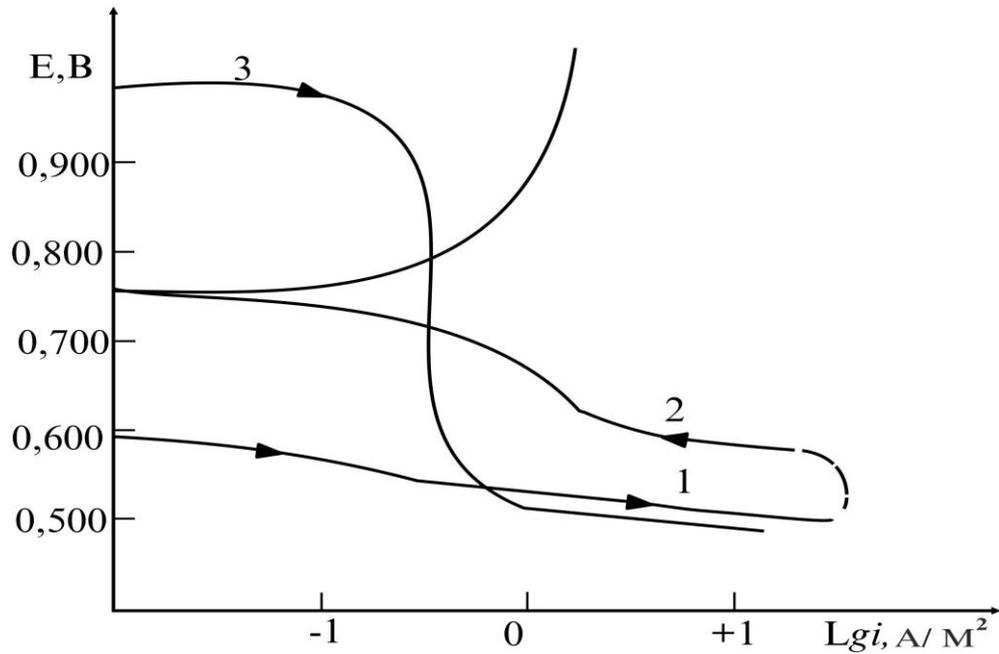


Рисунок 5.21. Полная поляризационная кривая (1 мВ/с) сплава Al-7%Si+4%Cu в среде электролита 3%-ного NaCl.

Так как в нейтральных средах процесс коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода [176], по катодной кривой был произведен расчёт плотности тока процесса коррозии. Значения стационарных потенциалов исследуемых сплавов (590÷600) мВ практически не меняются от содержания кремния (5-12%) и меди (2-6%), а более отрицательный потенциал - 640 мВ устанавливается для сплава с наименьшим содержанием меди. Основным электродным процессом на сплавах медистых силуминов при первой поляризации (см. рис. 5.21, кривая 1) в положительном направлении является питтингообразование, характеризующееся резким повышением анодного тока. Потенциалы питтингообразования не зависят от содержания кремния и смещаются несколько в более положительную сторону до -530 мВ при легировании медью. Определение потенциалов питтингообразования ($E_{\text{пит}}$) и ($E_{\text{р.п.}}$) позволяет разграничить область устойчивой пассивности и питтинговой коррозии. Так как значения стационарных потенциалов находятся в области значений между $E_{\text{пит}}$ и $E_{\text{р.п.}}$, то исследуемые силумины подвергаются в 3%-ном растворе NaCl питтинговой коррозии, что и наблюдается визуально.

При повторной поляризации в положительном направлении (рис. 5.21, кривая 3) получены характерные анодные кривые с пассивной областью, максимальная протяжённость которой составляла 500 мВ для сплава с 12%Si и 4%Cu, модифицированного 0,05% стронцием.

Зависимость плотностей токов пассивации $i_{\text{пас}}$, и коррозии $i_{\text{кор}}$ носит экстремальный характер. Минимумы плотностей токов приходятся на сплавы с содержанием кремния 5 и 12%. Медь оказывает влияние на токовые показатели доэвтектических модифицированных силуминов ступенчато. Наименьшие значения плотностей тока пассивации ($0,24 \text{ А/м}^2$) и коррозии ($0,1 \text{ А/м}^2$) были у сплава с самым низким содержанием меди (1%). Введение меди до 4% сохраняет токовые показатели на одном уровне, что вероятно, связано с легированием медью алюминиевого твёрдого раствора. Легирование сплавов медью свыше 4% приводит к резкому увеличению токовых показателей, что можно объяснить значительным выделением фазы CuAl_2 . Сравнение электрохимических характеристик сплавов Al-7\%Si-4\%Cu без стронция и со стронцием показало, что модифицирование стронцием медистых силуминов смещает потенциалы питтингообразования и репассивации в более положительную область, практически не влияет на его начальную скорость коррозии ($i_{\text{кор}} \sim 0,2 \text{ А/м}^2$).

Это позволяет сделать вывод о повышении коррозионной стойкости медистых силуминов при модифицировании стронцием.

Таким образом, следует заключить, что для медистых силуминов коррозионно-электрохимическое поведение имеет прямую зависимость не только от содержания составляющих меди и кремния, но и от модифицирующего действия стронция, а наилучшей коррозионнотойкостью могут обладать модифицированные медистые силумины, содержащие 5-7 и 12% кремния и до 4% меди.

5.2.4. Модифицирование стронцием силуминов с добавками магния и марганца⁸

Модифицированию подвергался сплав АК-9, который по основным компонентам, допускаемым в технологических условиях соответствовал составу, вес. %: Si-8,5-9,5; Mn-0,4-0,5; Mg-0,4-0,6; Ti-0,05-0,2; Fe-0,4; Al-остальное - сплава [48, 111, 112, 240].

Колёса испытывались на усталость и ударную прочность по методике разработанной специалистами Германии.

Испытания на усталость проводились на стенде «изгиб с вращением» по режиму:

- изгибающий момент - 180 кг.м;
- частота приложения нагрузки -350 об/мин;
- момент затяжки болтов крепления колеса -8кг.м;
- база испытаний-200 тыс. циклов.

При испытании на ударную прочность по закраине обода колеса наносился боковой удар с энергией 10 кг. м. Колеса выдержали стендовые ударные, а также дорожные испытания без разрушения. Проведённые испытания показали полную пригодность метода, указанного оборудования и разработанного сплава для литья колёс легковых автомобилей (табл. 5.11).

Таблица 5.11

Механические свойства образцов, вырезанных из колёс, отлитых из разработанного сплава АЛ9-ІС и сплава АЛ9

Место вырезки образца	Сплав АЛ9-ІС				Сплав АЛ9			
	σв, МПа		δ, %		σв, МПа		δ, %	
	лит.	T5	лит.	T5	лит.	T5	лит.	T5
Ступица	185	240	6,5	7,8	187	200	3,6	4,4
Диск	190	240	7,1	7,0	185	207	3,9	4,4
Обод	190	245	6,1	6,7	178	191	4,5	4,9
Внутренняя закраина обода	203	248	8,7	11,0	189	217	4,6	5,1
Внешняя закраина обода	207	225	7,7	10,5	191	215	5,3	5,0

⁸ Данный раздел выполнен совместно с Семеновой О.Н. и Ганиевым И.Н.

5.3. Модифицирование стронцием силуминов с добавками меди, цинка и других легирующих элементов⁹

В этом разделе работы приводятся результаты изучения, влияния состава (т.е. основных легирующих компонентов силуминов, как медь, кремний, а также цинк), в т.ч. микролегирования магнием, марганцем, титаном и стронцием на процесс структурообразования и характеристики сплавов на основе систем «алюминий-медь-кремний» и «алюминий-медь-кремний-цинк», определения концентрационных областей комплексно легированных силуминов с оптимальным сочетанием технологических и физико-механических характеристик. Для этой цели использовали метод симплексного планирования эксперимента [131], с помощью которого для описания поверхностей прочности, пластичности и твёрдости сплавов исследуемых систем с учетом постоянного содержания стронция 0,05% (по массе), а также без него строили приближения типа [109]. При исследовании сплавов на основе системы «алюминий-медь-кремний» концентрационный треугольник был условно разбит на два: первый ограничивал область конструкционных сплавов, наиболее широко используемых в промышленности, второй-область сплавов, применяемых в литом состоянии, а при содержании меди на верхнем пределе- в качестве припоев. Влияние режима термообработки исследовалось в первом концентрационном треугольнике.

Композиции составов, соответствующих вершинам треугольников, принимали за самостоятельные псевдокомпоненты с тем расчётом, чтобы $X_1+X_2+X_3=1$. Переход от системы координат псевдокомпонентов к исходным компонентам осуществлялся по формулам, приведённым в табл. 5.12.

Сплавы весом до 2 кг получали в печи сопротивления в графитовых тиглях. В качестве шихтовых материалов служили лигатуры Al+12%Si, Al+50%Cu, Al+4%Ti, Al+10%Mn, а также металлические цинк и магний. Механические свойства определялись на гагаринских образцах, изготовлен-

⁹ Данный раздел выполнен совместно с Семеновой О.Н. и Ганиевым И.Н.

ных из клиновых проб в литом и термообработанном состоянии (режим Т6). Средние значения механических характеристик получены по результатам параллельных испытаний трёх образцов. При отклонении свойств более чем на $\pm 5\%$ эксперимент повторялся.

Таблица 5.12

Расчётные формулы для перехода от системы координат псевдокомпонентов к исходным компонентам

Исследуемые системы	Содержание компонентов, % (по массе)			
	Al	Si	Cu	Zn
Al-Si-Cu-Sr				
I	$87X_1+95X_2+88X_3$	$5X_1+5X_2+12X_3$	$8X_1$	
II	$63X_1+87X_2+88X_3$	$5X_1+5X_2+12X_3$	$32X_1+8X_2$	
Al-Cu-Si-Zn-Sr-Ti	$83X_1+95X_2+88X_3$	$5X_1+5X_2+12X_3$	-	$12X_1$

По экспериментальным данным были вычислены коэффициенты в уравнениях соответствующих моделей, выведены регрессионные уравнения зависимости свойств (y) от состава сплавов и с помощью ЭВМ «ЕС-1021» вычислены величины предела прочности на растяжение, относительного удлинения и твёрдости на политермических разрезах концентрационных треугольников.

Ниже приводятся результаты исследований по разработке оптимально легированных медью, магнием, марганцем, титаном и цинком сплавов на основе систем Al-Cu-Si и Al-Cu-Si-Zn, модифицированных стронцием [7, 12, 16, 50, 52, 53, 55, 57, 65, 76, 94, 108, 116, 192, 194, 195, 196, 200, 230, 258, 261, 264].

Система алюминий-кремний-медь- стронций. Исследовались сплавы в области концентрации кремния 5-12%, меди 0-32%, стронция 0,05% (по массе). Экспериментальные данные и коэффициенты уравнений, описывающих зависимости свойств (y) от состава, приведены в таблице 5.13. Графическая интерпретация полученных данных показывает, что тройные сплавы алюминий-кремний-медь в литом состоянии обладают невысокими прочностными характеристиками $\sigma_B=160-210$ МПа, $HV=500-900$ МПа, но достаточно высокой пластичностью $\delta=3-12\%$.

Характер расположения изолиний механических характеристик свидетельствует о том, что их изменение происходит преимущественно за счёт изменения концентрации меди. С увеличением концентрации меди прочностные характеристики повышаются, пластичность падает. При концентрации меди 8,0-17,5% и кремния 8,0-10,0% (по массе) поверхность прочности имеет область максимальных значений- 220 МПа, пластичность и твёрдость при этом соответственно равны 1,0-2, 0% и 1000-1300МПа.

Введение стронция повышает σ_B на 10-30 МПа, δ на 1-3%, а твердость практически не изменяется. Область максимальных значений прочности стронцийсодержащих медистых силуминов в литом состоянии ограничивается содержанием меди 10-17%, кремния 8,0-10,0%. Однако при содержании меди на верхнем пределе значения относительного удлинения сплавов будут минимальными.

Таблица 5.13

Механические свойства и коэффициенты уравнений регрессии
для сплавов системы Al-Si-Cu-Sr

Система	у	Механические свойства и коэффициенты уравнений регрессии в литом состоянии					
		σ_B , МПа	$K\sigma_B$	δ , %	$K\delta$	НВ, МПа	$K_{НВ}$
Al-Si(5-12%)-Cu(0-8%)	у ₁	200	200,0	2,9	2,90	981	981,0
	у ₂	156	156,0	16,5	16,50	400	400,0
	у ₃	166	166,0	7,7	7,70	516	516,0
	у ₁₁₂	203	114,8	2,8	-24,30	860	502,0
	у ₁₂₂	204	162,0	5,8	-6,30	744	389,0
	у ₁₁₃	212	72,0	3,6	18,70	907	328,5
	у ₁₃₃	226	-105,8	4,2	10,35	763	-524,0
	у ₂₂₃	177	-171,0	16,3	6,75	519	-74,3
	у ₂₃₃	177	22,5	16,2	-19,10	543	99,0
	у ₁₂₃	221	223,0	4,5	-86,65	725	-1156,5
Al-Si(5-12%)-Cu(8-32%)	у ₁	141	141,0	0,6	0,60	1450	1450,0
	у ₂	200	200,0	2,9	2,90	981	981,0
	у ₃	166	166,0	7,7	7,70	516	516,0
	у ₁₁₂	162	74,2	1,2	-1,01	1340	177,2
	у ₁₂₂	212	335,2	1,9	-12,12	1170	1426,5
	у ₁₁₃	223	162,0	0,9	-6,30	1430	389,2
	у ₁₃₃	233	-204,7	2,0	0,60	1170	92,2
	у ₂₂₃	212	-11,2	3,6	8,70	907	-346,5
	у ₂₃₃	226	-150,7	4,2	6,75	763	-74,2
	у ₁₂₃	219	-364,5	1,9	8,64	1210	166,5

Поэтому для оптимального сочетания характеристик прочности и пластичности в литом состоянии выбор сплавов следует осуществлять в концентрационной области по меди не более 10%, по кремнию 6,0-10,0%. Что касается значения уровня механических характеристик сплавов в этой области, то она соответствует: $\sigma_{\text{в}}=230$ МПа, $\delta=3,0\%$, $\text{НВ}=1000-1150$ МПа.

После термической обработки область максимальных значений прочности (320 МПа) сдвигается в сторону меньших содержаний меди и соответствует 4,0-6,5, по кремнию остаётся в тех же пределах -8,0-10,0% пластичность и твёрдость в указанной области соответственно равны $\delta=2,0-5,0\%$, $\text{НВ}=1000-1100$ МПа. Одновременно повышение прочности и пластичности сплавов при обработке их стронцием объясняется его модифицирующим действием, при котором измельчаются дендриты α_{Al} -твёрдого раствора, а эвтектика $[\alpha\text{-Al+Si}]$ приобретает тонкое строение.

Система алюминий-кремний-медь-магний-стронций. Исследовались сплавы в области концентрации кремния 5-12%, меди 0-32% (по массе), при постоянном содержании магния 0,25% и стронция 0,05%. Графическая интерпретация полученных данных приведена на рис. 5.22.

Анализируя характер расположения изолиний $\sigma_{\text{в}}$, δ , НВ сплавов в литом состоянии, можно заметить, что, как и в тройной системе алюминий-кремний-медь, определяющим фактором в упрочнении сплавов является содержание меди. Добавка магния лишь незначительно повышает прочность и твёрдость сплавов, уменьшая при этом относительное удлинение. Область максимальных значений прочности соответствует концентрации меди 10,5-17,6% и кремния 8,0-10,0% (по массе). В этом диапазоне для сплавов, не содержащих стронций, значение уровня механических характеристик соответствует: $\sigma_{\text{в}}=230$ МПа, $\delta=0,7-1,5\%$ и $\text{НВ}=1150-1350$ МПа, для стронцийсодержащих сплавов $\sigma_{\text{в}}=250$ МПа, $\delta=1,0-2,05$ и $\text{НВ}=1250-1450$ МПа. Как видно, введение стронция способствует повышению прочности на 20 МПа, твёрдости на 100 МПа и пластичности на 0,5-1,0%.

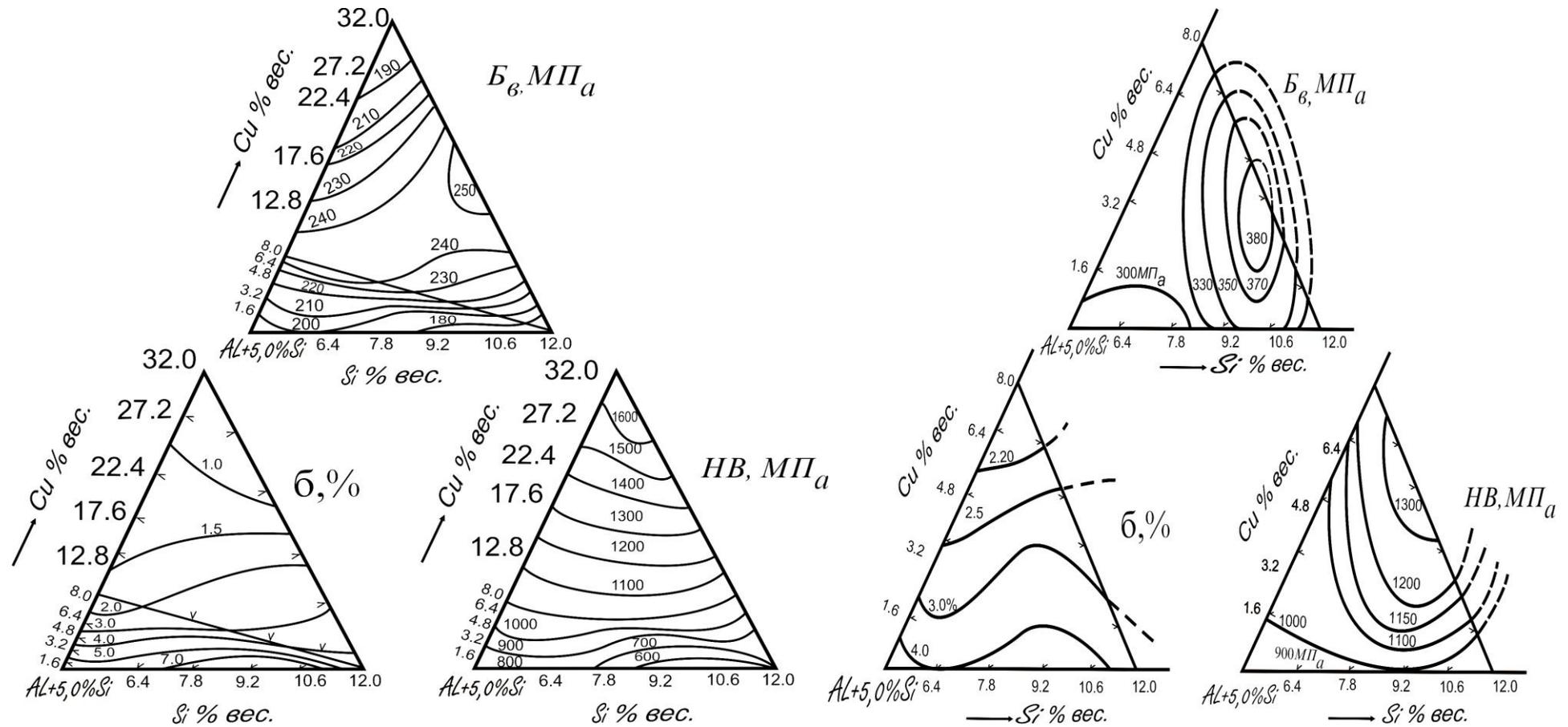


Рисунок 5.22. Механические характеристики сплавов системы Al-Si-Cu-Mg под влиянием стронция, до (а) и после (б) процесса термообработки согласно режиму Т6.

После проведения термической обработки эффект упрочнения от введения магния более значителен. Это объясняется выделением при старении магнией содержащей фазы $W(Al_4 CuMg_5Si_4)$; вероятность образования силицида магния Mg_2Si в этих сплавах мала. Область максимальных значений прочности (380 МПа) для стронцийсодержащих сплавов вдвинулась в сторону меньших содержаний легирующих компонентов и соответствует 1,5-6,5% меди и 7,5-9,5% кремния (по массе). Пластичность и твёрдость в указанной области равны $\delta=2,5-3,5\%$ и $HV=1300-1500$ МПа. Эта область рекомендуется в качестве оптимальной.

Система алюминий–кремний–медь–магний–марганец–стронций.

Исследовались сплавы в области концентрации кремния 5-12%, меди 0-32% (по массе), при постоянном содержании магния 0,25%, марганца 0,3% и стронция 0,05%. Графическая интерпретация полученных данных приведена на рис. 5.23.

Как видно, введение в состав сплавов марганца способствует дальнейшему упрочнению сплавов; концентрационные пределы оптимальной области для сплавов в литом состоянии совпадают с таковыми для исследуемой системы «алюминий-кремний-медь-магний» и соответствуют 10,5-17,6% по меди и 8,0-10,0% по кремнию. При этом значение уровня механических свойств в этой области для сплавов, не содержащих стронций $\sigma_B=250$ МПа, $\delta=0,7-1,5\%$ и $HV=1450$ МПа; для стронцийсодержащих сплавов $\sigma_B=260-270$ МПа, $\delta=1,0-1,5\%$ и $HV=1350-1550$ МПа.

Наибольший эффект упрочнения достигается термообработкой сплавов. Максимальная прочность стронцийсодержащих сплавов (400 МПа) соответствует содержанию меди 4,0-5,0% и кремния 7,0-8,5%. При этом пластичность и твёрдость равны $\delta=2,0-2,2\%$ и $HV=1380$ МПа. Эта область рекомендуется в качестве оптимальной.

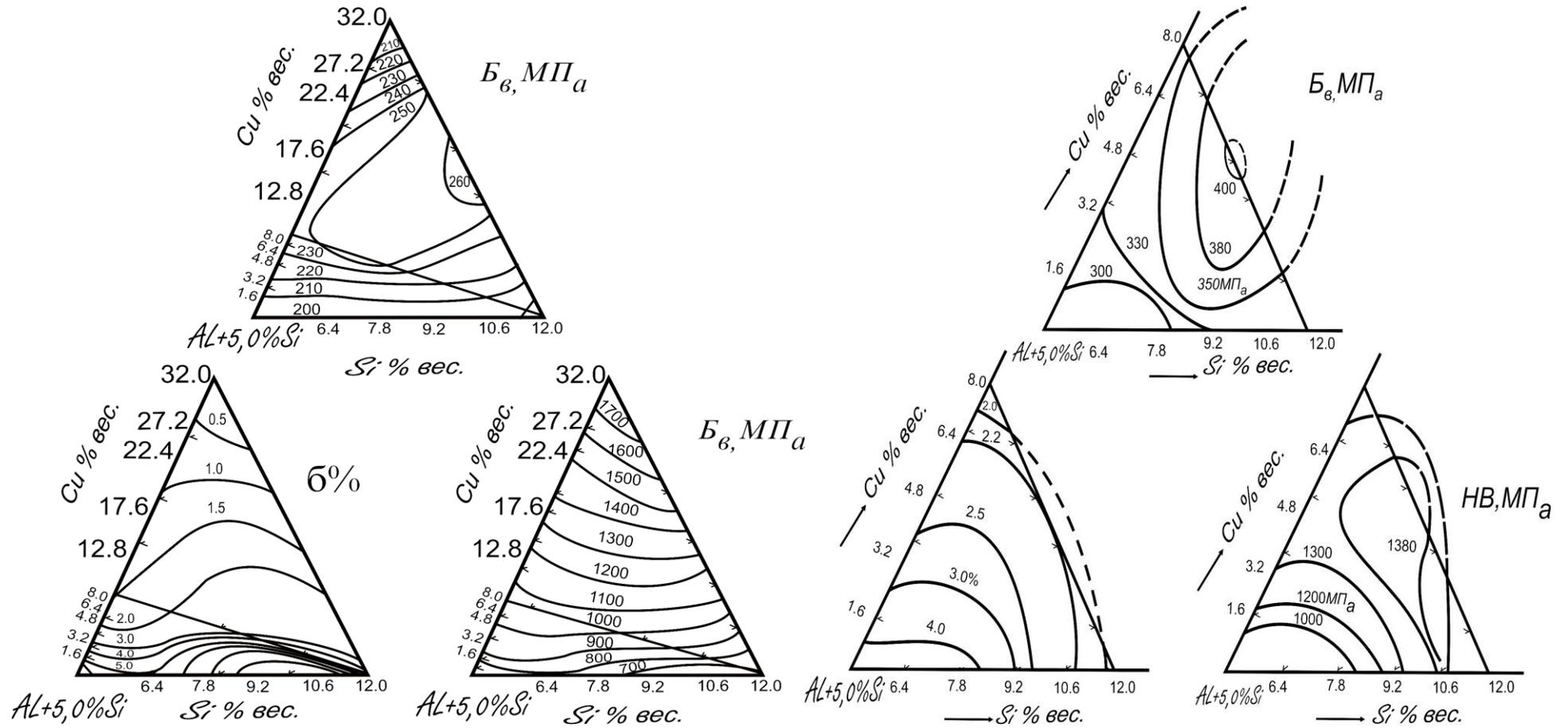


Рисунок 5.23. Влияние стронция на механические свойства сплавов системы Al-Si-Cu-Mg-Mn до (а) и после (б) термообработки по режиму Т6.

Система алюминий-кремний-медь-магний-марганец-титан-стронций.

Исследовались сплавы в области концентрации кремния 5-12%, меди 0-32%, где содержание магния 0,25%, марганца 0,3%, титана 0,15% и стронция 0,05% (по массе) оставались постоянными.

Поверхности прочности комплекснолегированных сплавов как в литом, так и термообработанном состояниях имеют экстремальный характер. Область максимальных значений прочности в литом состоянии находится при содержании меди 10,0-17,0%, кремния 8,0-10,0% (по массе). Уровень механических свойств в этом диапазоне соответствует для сплавов, не содержащих стронций $\sigma_B=230$ МПа, $\delta=0,7-2,0\%$ и $HV=1000-1500$ МПа; для стронцийсодержащих сплавов $\sigma_B=240$ МПа, $\delta=1,0-2,0\%$ и $HV=1200-1300$ МПа. Для получения пластичности на верхнем пределе при сохранении прочностных характеристик содержание меди в сплавах не рекомендуется превышать 10,0% (по массе), в противном случае крупные частицы соединения $CuAl_2$, образующиеся в процессе кристаллизации, оказывают отрицательное действие на механические свойства.

После процесса термообработки область максимальных значений прочности (400 МПа) соответствует содержанию меди 1,0-4,%, кремния 8,0-10,0%, пластичность и твердость в указанной области для сплавов со стронцием и без стронция, соответственно, равны $\delta=2,5-3,5\%$ $HV=1400$ МПа и $\delta=1,0-1,5\%$, $HV=12000-1350$ МПа. Эта область может быть рекомендована в качестве оптимальной (рис. 5.24).

Анализ выполненных исследований по разработке сплавов на основе системы Al-Cu-Si-Sr с добавками магния, марганца и титана показал, что оптимальное содержание меди в этих сплавах находится в пределах 1,0-4,0%. Это было учтено при исследовании совместного влияния меди и цинка в качестве основных легирующих компонентов на механические свойства, как литейных алюминиевых сплавов, так и разработке новых сплавов на этой основе [1, 5, 6, 9, 10, 11, 137].

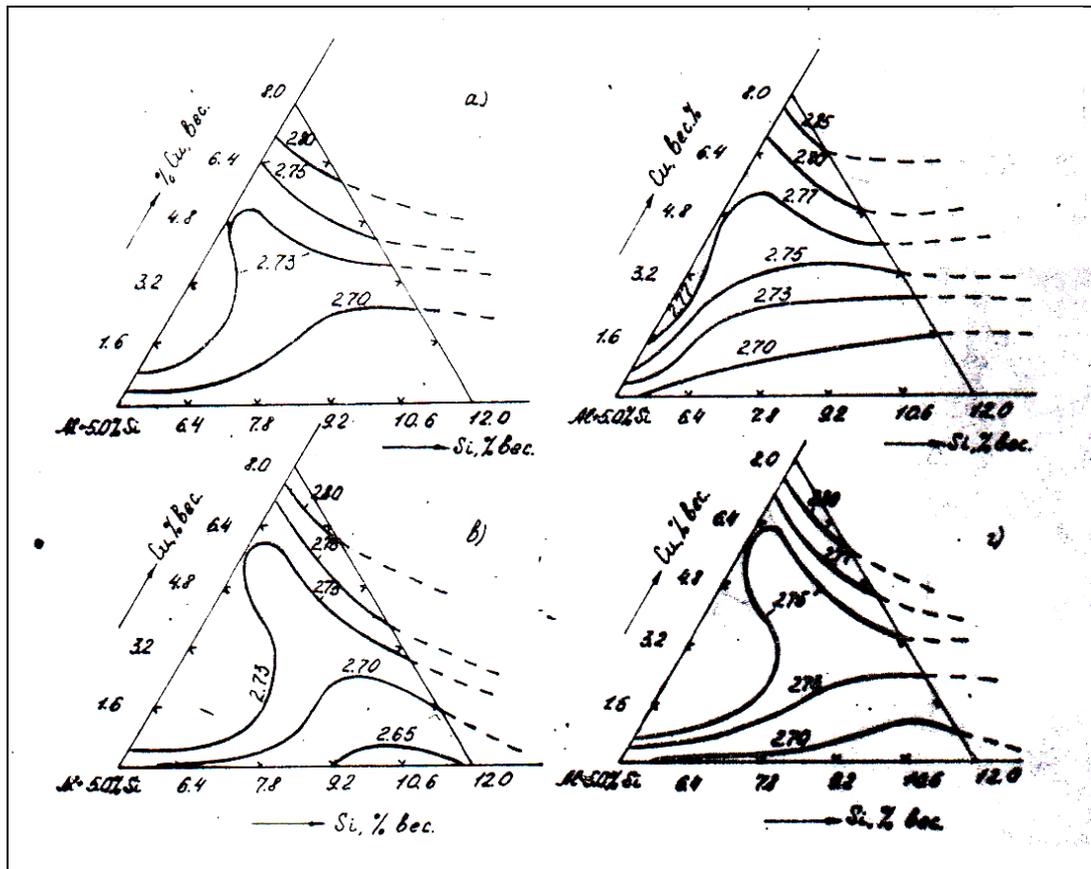


Рисунок 5.24. Зависимость плотности (г/см^3) от состава сплавов систем :
 а) Al-Si-Cu-Mg; б) Al-Si-Cu-Mg-Sr;
 в) Al-Si-Cu-Mg-Ti; г) Al-Si-Cu-Mg-Mn-Ti-Sr

Система алюминий-кремний-медь-цинк-магний-титан-стронций.

Исследовались сплавы в области концентрации кремния 5-12%, цинка 0-12% (по массе), при постоянном содержании меди 2,5%, магния 0,35%, титана 0,12% и стронция 0,05% (по массе).

Анализ полученных поверхностей отклика показывает, что прочность сплавов со стронцием повышается с увеличением содержания цинка и кремния. Минимальные значения наблюдаются в алюминиевом углу концентрационного треугольника (210 МПа в литом и 310 МПа в термообработанном состояниях), максимальные - для сплавов с высоким содержанием цинка. Как в литом, так и термообработанном состояниях величины предела прочности на 10-13% выше для сплавов со стронцием по сравнению со сплавами, которые не содержат стронция. Твёрдость стронцийсодержащих сплавов на 8% выше по сравнению со сплавами без стронция. После процесса термической обработки твёрдость увеличивается и достигает величины 1100 МПа при со-

держании цинка 4-8% и кремния 7-10% (по массе). Область максимальных значений пластичности для сплавов исследуемой системы соответствует почти бинарным силуминам. С увеличением содержания цинка происходит снижение пластичности: минимальные значения относительного удлинения (1,2-1,5%) соответствует сплавам, одновременно легированным большими количествами цинка (более 5%) и кремния (более 8%). Пластичность стронцийсодержащих сплавов исследуемых составов выше на 10% по сравнению со сплавами, которые не содержат стронция.

На основании вышеизложенного для силуминов, комплекснолегированных медью, цинком, магнием и титаном, можно рекомендовать область внутри с содержанием 1-4% меди, 2-5% цинка и 8-10% кремния (по массе), сплавы которой оптимально сочетают характеристики прочности и пластичности.

Таким образом, из анализа выполненных исследований следует, что введение стронция в состав сплавов исследуемой системы «алюминий-кремний-медь и алюминий-кремний-медь-цинк» увеличивает их прочностные свойства в среднем на 10-20%, пластичность на 15-20% и более. Прирост значений механических характеристик от введения стронция для сплавов всех исследуемых систем практически одинаков.

В сплавах системы «алюминий-кремний-медь» прирост прочности и уменьшение относительного удлинения происходит преимущественно за счёт изменения концентрации меди. С повышением содержания меди прочность повышается, а пластичность снижается. Комплексное легирование этих сплавов магнием, марганцем и титаном вызывает увеличение их прочности в термообработанном состоянии с 320 МПа до 400 МПа, но приводит к уменьшению относительного удлинения на 30-50%. С увеличением степени легирования область оптимального сочетания механических характеристик сдвигается в область меньших концентраций меди по сравнению с тройными сплавами системы «алюминий-кремний-медь».

Проведённые с помощью метода симплексного планирования эксперименты исследования позволили установить концентрационные области оптимального сочетания механических характеристик медистых силуминов

(предела прочности, величины относительного удлинения и твёрдости) при комнатной температуре. На составах, выбранных внутри этих областей (табл. 5.14), исследовали ряд специальных свойств: влияние повышенной температуры на механические свойства, литейные свойства, а также плотность и ударную вязкость сплавов. Перед испытанием образцы подвергались термообработке по режиму Т6. Относительно быстро проведенные испытания исследуемых сплавов на растяжение при повышенных температурах проводили на универсальной испытательной машине УММ-5 по действующей методике, заключающейся в использовании процесса прогрева испытуемого образца без воздействия нагрузки в течение 30 минут и в постепенном его нагружении до разрушения. Форма и размеры образцов соответствовали требованиям ГОСТ 1497-73.

Таблица 5.14

Химический состав разработанных сплавов

№ сплавов	Химический состав, мас.%							
	Si	Zn	Cu	Mg	Mn	Ti	Sr	Al
1	7,0	-	5,0	-	-	-	-	основа
2	7,0	-	5,0	-	-	-	0,05	основа
3	8,0	-	4,5	0,25	-	-	-	основа
4	8,0	-	4,5	0,25	-	-	0,05	основа
5	8,0	-	4,0	0,25	0,30	-	-	основа
6	8,0	-	4,0	0,25	0,30	-	0,05	основа
7	8,5	-	3,0	0,25	0,30	0,12	-	основа
8	8,5	-	3,0	0,25	0,30	0,12	0,05	основа
9	8,0	2,0	-	-	-	-	0,05	основа
10	8,0	2,0	-	-	-	-	0,05	основа
11	8,0	2,0	-	0,35	-	-	-	основа
12	8,0	2,0	-	0,35	-	-	0,05	основа
13	9,0	4,0	-	0,35	-	0,15	-	основа
14	9,0	4,0	-	0,35	-	0,15	0,05	основа
15	9,0	2,5	2,5	0,35	-	-	-	основа
16	9,0	2,5	2,5	0,35	-	-	0,05	основа
17	9,0	2,5	2,5	0,35	-	0,15	-	основа
18	9,0	2,5	2,5	0,35	-	0,15	0,05	основа

Результаты испытаний представлены в таблице 5.15. Испытания образцов на ударный изгиб проводили на маятниковом копре МК-15. В результате

испытаний определяли полную работу, затраченную при ударе (работа удара) или ударную вязкость K_c . Образцы для испытаний изготавливались в соответствии с действующим ГОСТ 9454-78. Плотность образцов определялась гидростатическим взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200. Литейные свойства определялись на усовершенствованной пробе Нехендэи-Самарина [137].

Таблица 5.15

Температурная зависимость механических характеристик
разработанных сплавов

№ сплавов	20 ⁰ С		150 ⁰ С		250 ⁰ С		350 ⁰ С	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
1	280-300	2,0-4,0	221	1,6	142	4,4	25	23,2
2	320	1,0-5,0	277	4,0	152	8,0	30	36,8
3	350	2,0-3,0	250	1,2	177	3,5	30	22,8
4	380	2,5-3,5	265	3,0	178	7,2	50	32,8
5	350	2,0-2,5	280	1,5	173	4,4	45	24,4
6	380-400	2,2-2,5	288	2,2	183	6,8	50	32,8
7	400	1,0-2,0	285	1,0	168	4,4	45	28,0
8	400	3,0-3,5	291	2,0	188	6,0	50	35,2
9	160	6,07-7,5	83,5	23,4	56,0	24,4	25,0	28,0
10	170-190	14,0-15,0	88,5	26,2	50,0	27,4	25,0	34,0
11	270-285	2,0-3,0	190,0	14,4	91,0	15,2	25,0	23,2
12	320-330	3,0-4,0	198,0	16,4	91,0	20,0	36,4	36,4
13	270-300	2,0-2,5	204,0	4,5	121,0	6,0	31,2	31,2
14	310-320	3,5-3,7	214,0	4,6	125,0	8,8	31,7	31,7
15	290-300	1,3-1,5	260,0	4,0	132,0	6,2	29,6	29,6
16	300-310	1,5-2,0	287,0	4,0	133,0	19,2	48,9	48,9
17	300	1,3-1,5	258,0	2,8	126,0	6,0	27,2	27,2
18	315-320	1,5-2,5	280,0	3,3	143,0	11,2	36,0	36,0

Жидкотекучесть сплавов измеряли по всей длине заполнения U образного канала; свободная линейная усадка (ϵ_T)-по усадке круглого центрального 14-мм прутка, получаемого в вертикальном канале-зуме. Подвержение исследуемых сплавов к трещинообразованию в отливках оценивалось по наличию или отсутствию трещин на участках торможения различной длины в пробе, количественная оценка определялась по абсолютным размерам ши-

рины трещин. Из анализа выполненных исследований следует, что введение стронция в состав исследуемых сплавов системы «алюминий-кремний-медь» и алюминий-кремний-цинк увеличивает их прочностные свойства при нормальной - комнатной температуре в среднем на 10-15%, пластичность на 15-20% и более. При повышенных температурах больший уровень прочности имеют сплавы, комплекснолегированные магнием и титаном. Это объясняется большей легированностью α -твёрдого раствора и повышением температуры его распада, а также большей гетерогенностью структуры и блокировкой границ зёрен такими фазами, как $W(Al_4CuMg_5Si_4)$, $T(Al_2CuMg_4)$, $S(Al_2CuMg_4)$ и др., что препятствует ползучести сплавов при воздействии повышенных температур [19, 85]. Однако при температуре 350 °С уровень жаропрочности всех исследованных сплавов невелик, поэтому применение сплавов типа силуминов для длительной их работы при температурах выше 300 °С нецелесообразно.

Исследование литейных характеристик оптимально легированных силуминов (табл. 5.16) показало высокий уровень жидкотекучести сплавов, причём с повышением степени легирования добавками магния, марганца и титана жидкотекучесть сплавов уменьшается.

Модифицирование структуры увеличивает жидкотекучесть сплавов. В цинковистых силуминах модифицирование стронцием несколько уменьшило жидкотекучесть. Исследования указали на практически одинаковую линейную усадку всех исследованных сплавов, которая мало отличается. Медистые силумины склонны к трещинообразованию, чёткой корреляции трещиностойчивости с модифицированием структуры не установлено. Цинковистые силумины обладают высокой трещиностойчивостью. Модифицированные стронцием сплавы имеют значения ударной вязкости на 30-45% выше по сравнению с немодифицированными.

Физико-механические и технологические характеристики
разработанных сплавов

№ сплава	Ударная вязкость, кгм/м ²	Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³	Жидкотекучесть, мм	Линейные свойства						
				Линейная усадка		Трещины по участкам, мм				
				мм	%	I	II	III	IV	суммарная величина
1	5,8	2,75	538	2,1	1,05	-	-	-	-	-
2	8,2	2,77	576	2,1	1,05	-	1,1	-	1,1	2,2
3	2,2	2,73	535	2,2	1,10	-	-	-	-	-
4	2,8	2,77	565	2,0	1,00	-	1,0	-	-	1,0
5	1,7	2,72	495	1,8	0,90	-	0,5	-	-	0,5
6	2,3	2,74	556	1,8	0,90	-	0,25	-	0,25	0,5
7	1,0	2,71	486	1,8	0,90	-	0,5	-	-	0,5
8	1,5	2,74	526	2,0	1,00	-	-	-	-	-
9	7,5	2,60	592	2,2	1,00	-	-	-	-	-
10	9,6	2,70	572	2,0	1,00	-	-	-	-	-
11	16,5	2,73	592	2,1	1,05	-	-	-	-	-
12	18,6	2,75	559	2,1	1,05	-	-	-	-	-
13	15,4	2,75	573	1,8	0,90	-	-	-	-	-
14	17,4	2,75	537	1,6	0,80	-	-	-	-	-
15	9,1	2,76	564	1,7	0,85	-	-	-	--	-
16	11,1	2,77	520	1,6	0,80	-	-	-	-	-
17	7,1	2,77	552	1,8	0,90	-	-	-	-	-
18	9,8	2,77	531	1,8	0,90	-	-	-	-	-

Низкая жаропрочность тройных цинковистых силуминов указывает на то, что легирующие элементы (кремний и цинк), во-первых, не образуют ни двойных, ни тройных соединений, а присутствуют в структуре в виде твердого раствора, во-вторых, обладают довольно высоким коэффициентом диффузии в алюминии. При введении в сплавы магния, меди и титана повышается степень легированности исследуемого твердого раствора. При этом возможно образование сложных интерметаллических соединений, увеличивающих степень гетерогенности структуры и блокировки границ зёрен, что обеспечивает повышение сопротивления сплавов ползучести. Однако при температурах более 200^oC уровень прочности всех цинковистых силуминов невысок. Это ограничивает их применение для отливки деталей, работающих длительно и при определенных температурах - более 200^oC.

Отмечено, что интенсивность разупрочнения немодифицированных и модифицированных стронцием сплавов систем алюминий-кремний-цинк практически одинакова.

Практический интерес представляет определение зависимости плотности от состава сплавов, ибо она является одним из косвенных критериев количественной оценки газоусадочной пористости отливок. На рис. 5.24 представлена зависимость плотности от состава исследуемых сплавов системы алюминий-кремний-медь. Как видно, наименьшую плотность (2,65-2,70 г/см³) имеют сплавы алюминиево-кремниевой стороны концентрационного треугольника. С ростом концентрации меди плотность сплавов увеличивается, достигая наибольших значений 2,80-2,85 г/см³ в области высоких содержаний меди (более 6%). Повышение содержания компонента кремния в этой области приводит к уменьшению плотности сплавов, что, вероятно, связано с увеличением суммарного объема рассеянной газовой пористости. Аналогичное расположение изолиний плотности имеют сплавы, содержащие помимо меди в качестве основного легирующего компонента цинк. Модифицирование структуры стронцием (0,02% по массе) вызывает повышение плотности сплавов.

Плотность и однородность структуры влияет и на коррозионную стойкость сплавов. На рис. 5.25 приведена зависимость коррозионно электрохимических параметров сплавов системы «Al-Si-Cu-Zn-Mg-Sr» от состава (испытания проводили в среде 3%-ного раствора NaCl) [19, 46, 47, 57, 99, 222].

Полученные экспериментальные данные показывают, что модифицированные стронцием сплавы системы Al-Si-Cu-Zn-Mg-Sr имеют скорость коррозии 0,004-0,016 г/м²·час, что по десятибалльной шкале оценки коррозионной стойкости соответствует 4 баллам и группе стойкости «стойкие» (ГОСТ 13819-680).

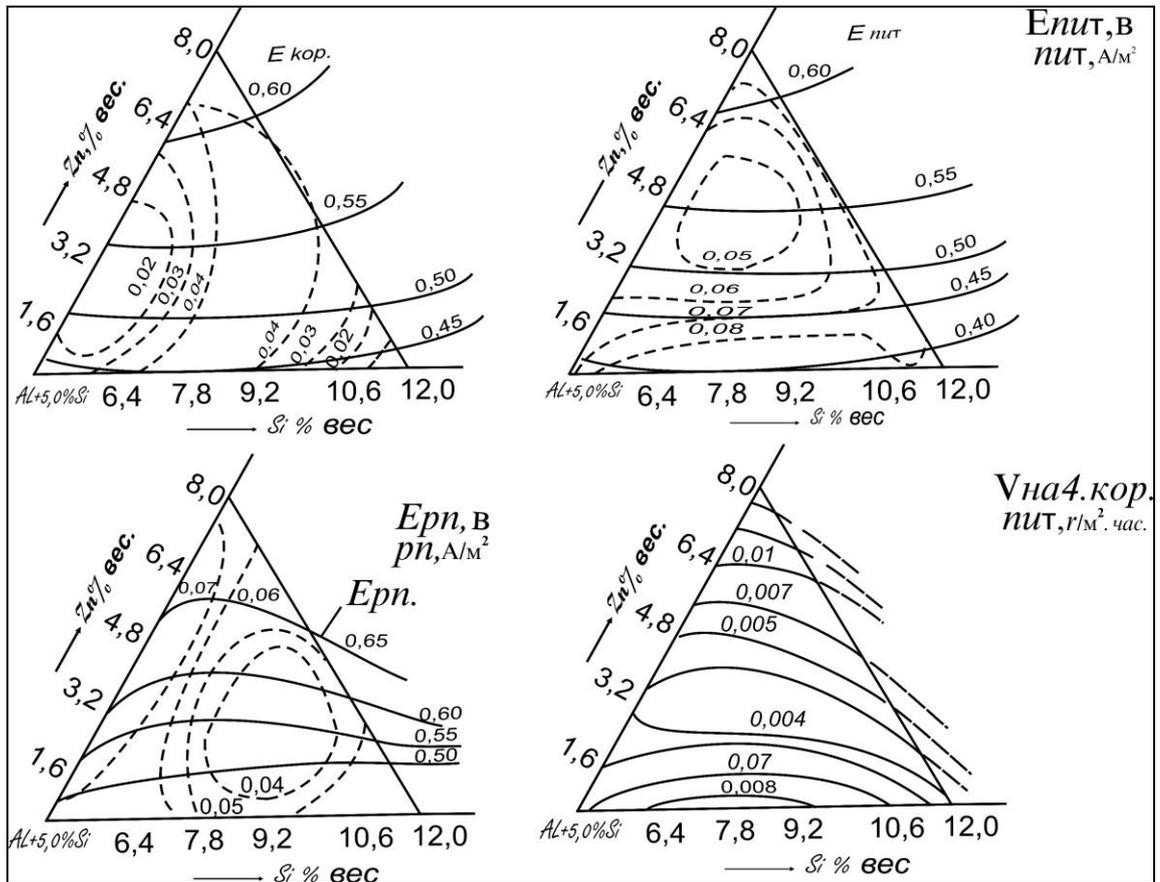


Рисунок 5.25. Зависимость электрохимических параметров от состава сплавов системы Al-Si-Cu-Zn-Mg-Sr

$E_{кор.}$, $E_{пит.}$, $E_{р.п.}$ - потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации, В;

$i_{кор.}$, $i_{п.п.}$, $i_{р.п.}$ - плотность тока коррозии, полной пассивации и растворение из пассивного состояния, A/m^2 ;

$V_{нач.кор.}$ - начальная скорость коррозии, $г/м^2 \cdot час$

5.4. Исследование модифицирующих свойств стронция в сплавах системы алюминий-германий¹⁰

Учитывая положительное влияние стронция на процесс структурообразования и характеристики алюминиево-кремниевой эвтектики, представляет интерес проведение исследования модифицирующего эффекта стронция в алюминиево-германиевую эвтектику, т.к. кремний и германий являются аналогами. Как показали приведенные исследования сплавов систем алюминий-

¹⁰ Данный раздел выполнен совместно с Куценком Н.Л. и Гуловым С.С.

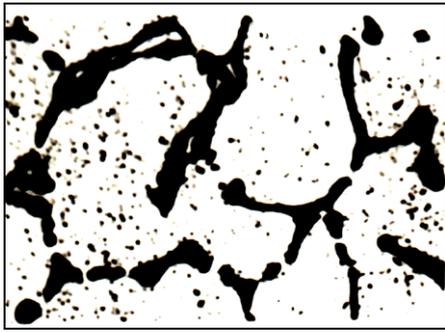
кремний-стронций и алюминий-германий-стронций в области примыкающей к двойной системе, алюминий-кремний (германий) похожи.

Микроструктуры алюминиево-германиевой эвтектики до и после модифицирования стронцием приведены на рис. 5.26. Структура сплавов представляет собой светлые дендриты твёрдого раствора германия в алюминии в окружении эвтектики, количество и дисперсность которой увеличивается по мере приближения к эвтектической концентрации. Значительное изменение растворимости германия в алюминии с понижением температуры (от 7,2 до менее 0,5% мас.%) приводит при искусственном, а также естественном старении к образованию кластеров атомов германия размером порядка 0,8-1,0 нм. Зоны Гинье-Престона являются зародышами выделений по плоскостям в форме прутков, треугольных или квадратных пластин, скопления которых выглядят, как темные точки на фоне светлых зёрен.

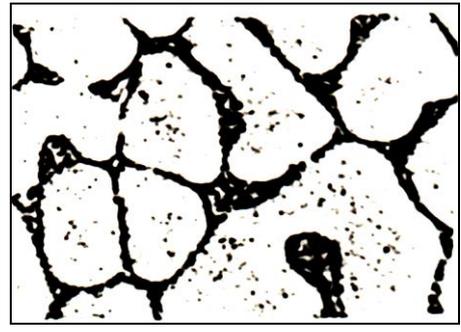
Добавки стронция, не меняя существенно характера микроструктуры, приводят к некоторому измельчению эвтектической составляющей, т.е. оказывают модифицирующее действие на алюминиево-германиевую эвтектику, т.е. эффект модифицирования при алюминиево-германиевой эвтектике намного менее значителен, чем при модифицировании эвтектики алюминий-кремний.

Исследовался также модифицирующий эффект стронция на структуру тройных сплавов типа Al-Ge-Si. Эти сплавы преимущественно используются в качестве припоев. Припой «Германий-1» и «Германий-2» содержат, мас.%: Ge -34%, Si-4%, остальное - алюминий. На рис. 5.26 приведены микроструктуры припоя «Германий-1», модифицированного 0,07% стронцием. Как видно, модифицирующий эффект стронция на структуру смешанных алюминиево-кремниево-германиевых эвтектик более значителен.

Проведенным коррозионно-электрохимическим исследованием показано, что микродобавки стронция на основе «Германий-1» и «Германий-2» приводят к снижению скорости коррозии с 0,0187 до 0,0050 г/м².час, за счёт модификации структуры и снижения склонности сплавов к питтигообразованию.



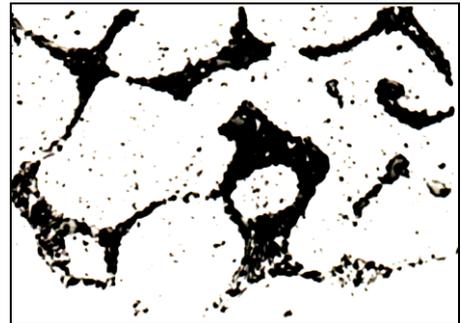
а)



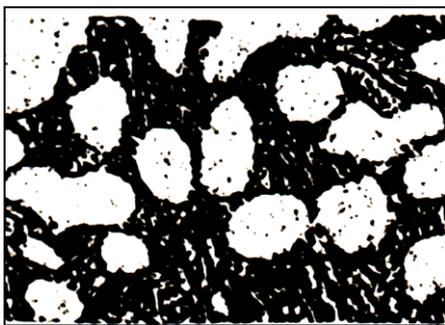
б)



в)



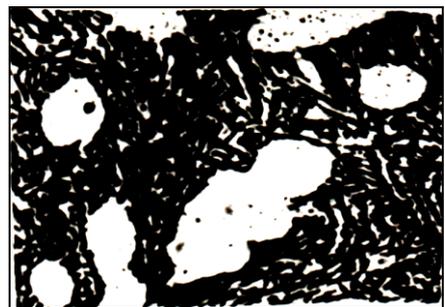
г)



д)



е)



ж)



з)

Рисунок 5.26. Микроструктуры (х635) сплавов системы Al-Ge до и после модифицирования 0,07% стронцием (литое состояние), мас. %:

а - 20% Ge,

б - 20% Ge+0,07% Sr,

в - 30% Ge,

г - 30% Ge+0,07% Sr,

д - 40% Ge,

е - 40% Ge+0,07% Sr,

ж - 50% Ge,

з - 50% Ge+0,07% Sr

Учитывая приведенные выше результаты нами исследовалось влияние совместных добавок германия и стронция на структурообразование и характеристик алюминиево-кремниевого сплава литейной консистенции - марки АК9М2. Микроструктуры сплавов приведены на рис. 5.26.

Такие свойства, как предел прочности и относительное удлинение исследуемых образцов, которые были легированны германием, при его содержании около 0,1% достигают своего максимального значения. Следует отметить о согласованности результатов металлографических и механических исследований. Повышение предела прочности на 8-10% при содержании германия 0,1% можно объяснить его упрочняющим действием твердого раствора на основе алюминия (рис. 5.26а). Содержание его, однако, недостаточно для выделения эвтектики в ориентированной красной форме. Процесс модифицирования стронцием приводит к уменьшению растворимости германия в алюминии, с одной стороны, а с другой стороны приводит к измельчению эвтектики Al-Si. Тотальное влияние рассматриваемых факторов приведет к увеличению структуры мелкодисперности эвтектики в исследуемом сплаве, что, в свою очередь, приведет к повышению пластичности на 20-25%. Повышение содержания германия как компонента приводит до 0,3-0,5% к измельчению формы выделения эвтектики Al-Si, благодаря образованию германием твердого раствора как с алюминием, так и с кремнием (рис. 5.26г), что вызывает подъём пластичности и, как следствие, снижение прочности. В последующем, повышение содержания германия в интервале 0,5-0,1% ведет к огрублению эвтектики (рис. 5.26ж), отрицательно сказываясь на механических свойствах сплава АК9М2.

Введение стронция стабилизирует пластичность сплава, не оказывая наиболее заметное влияние на величину предела прочности на 0,1-0,3%, увеличивает значение жидкотекучести более чем в 1,3 раза. В тоже время наблюдается уменьшение усадки на 10-12%, что объясняется свойством германия расширяться при затвердевании, что приводит к увеличению интервала кристаллизации. В последующем, повышение содержания германия от 0,3% до 1,0% приведет к резкому снижению жидкотекучести и повышению усадки. Процесс введения стронция приводит к благоприятному состоянию

влияния на жидкотекучесть исследуемого сплава, только при содержании германия около 0,1%. При повышении содержания германия с введением стронция его жидкотекучесть снижается, т.к., в свою очередь, повышение интервала кристаллизации увеличивает его склонность к процессу переохлаждения.

Таким образом, путем введения во вторичный алюминиевый сплав АК9М2 0,1-0,3% германия удалось значительно увеличить его механические характеристики, особенно относительное удлинение, кроме того, легирование сплава германием в указанных количествах приводит к существенному улучшению литейных свойств - повышению жидкотекучести в 1,3 раза, уменьшению усадки на 10-12%. Указанное положительное влияние германия на механические свойства и литейно-технологические характеристики сплава усиливается в присутствии стронция. Совместное введение в сплав стронция и германия обеспечивает высокую кооперативность совместного роста фаз в эвтектике, а также максимальное упрочнение α -твердого раствора.

5.5. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов барием¹¹

Учитывая положительное влияние и особенности стронция на структурообразования и характеристики силуминов, а также приближенность физико-химических характеристик стронция и бария, определенный интерес представляли исследования, касательно влияния добавок бария на различные характеристики промышленно используемых литейных алюминиевых сплавов. Значения марок и химические характеристики исследуемых сплавов приведены в табл. 5.17.

Для получения сплавов использовались лигатуры, содержащие, мас. %: кремния - 12, меди - 50, марганца - 10, титана - 4, хрома - 7, бария - 8. Цирконий вводился в виде соли фторцирконата калия; магний и кадмий в металлическом состоянии. Сплавы получали в электрической печи в графитовых тиглях. После расплавления шихты в расплав вводили лигатуру алюминий

¹¹ Данный раздел работы выполнен совместно с Мухидиновым Г.Н. и Ганиевым И.Н.

барий, выдерживали при температуре 720-740⁰С в течение 10-20 минут, в последующем последовательным образом, и в два этапа был произведен процесс рафинирования обезвоженным 0,2%-ным хлористым марганцем от веса шихты.

Таблица 5.17

Марки и химический состав исследованных сплавов

Марка сплава	Содержание основных легирующих компонентов, мас.%							Содержание примесей, %
	Si	Cu	Mg	Mn	Ti	Cr	Прочие	
АМХ-605	-	5,70	-	0,45	0,2	0,25	Zr 0,22	Fe-0,35 Si-0,19
АЛ 321	-	5,50	-	0,35	0,20	-	Cd-0,1	Fe-0,30 Si-0,17
АЛ 9	7,50	-	0,32	0,35	-	-	-	Fe-0,40
Сплав системы Al-Si-Cu	8,0	3,0	0,25	0,30	0,12	-	-	Fe-0,36

После снятия шлака и перемешивания расплава отливали клиновые пробы в кокиль, подогретый до 200⁰С. Пробы подвергались термообработке по режиму Т5, после чего изготавливались образцы для механических испытаний. Определялись механические характеристика при нормальной - комнатной температуре и кратковременная жаропрочность, ударная вязкость, литейные свойства, коррозионная стойкость и электрохимические свойства сплавов. Методика испытания сплавов описывалась выше.

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 5.18-5.23.

Модифицирование барием в количестве 0,05-0,1% сплавов АЛ-9 и сплавов системы Al-Si-Cu, являющееся сплавами типа силумина, приводит к увеличению величины относительного удлинения при нормальной - комнатной и повышенных температурах в 2-3 раза, а ударная вязкость повышается на 15-20% по сравнению со сплавами, не содержащими барий, что объясняется модифицирующим действием бария. Длительность модифицирующего эффекта определялась дополнительно путем выстаивания расплава при 720⁰С

в течение 8 часов и определения количества переливов и переплавов, после которых структура остается модифицированной. Установлено, что после 8 часов выдержки обработанного барием расплава, а также после 12 переливов и двух переплавов модифицированная структура сплавов сохраняется.

Таблица 5.18

Температурная зависимость механических свойств модифицированного барием литейного алюминиевого сплава АЛ-9

Добавка бария, масс.%	Температура испытаний							
	20 ⁰ С		150 ⁰ С		250 ⁰ С		350 ⁰ С	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
-	224	2,8	166	4,5	126	7,6	72,6	15,0
0,005	240	7,6	206	11,3	148	15,8	96,2	22,0
0,01	241	7,9	200	12,6	152	16,0	92,0	23,6
0,03	250	7,3	198	13,8	168	17,2	100,2	24,1
0,05	242	7,3	210	14,7	162	15,9	93,4	22,9
0,08	228	6,8	196	13,6	150	16,2	88,2	23,0
0,10	238	7,0	188	12,6	152	15,7	90,1	21,9

Таблица 5.19

Температурная зависимость механических свойств модифицированного барием литейного алюминиевого сплава системы Al-Si-Cu
(хим. состав см. табл. 5.17)

Добавка бария, масс%	Температура испытаний							
	20 ⁰ С		150 ⁰ С		250 ⁰ С		350 ⁰ С	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
-	348,8	1,56	280,2	3,58	153,8	7,7	98,8	24,1
0,02	368,6	4,08	301,2	7,56	166,6	11,7	99,8	30,0
0,05	368,6	4,10	303,8	7,60	166,0	12,0	100,6	28,8
0,08	376,0	4,14	302,8	7,64	163,0	11,3	92,0	30,8

Таблица 5.20

Влияние бария на электрохимические свойства
и скорость коррозии сплава системы Al-Si-Cu
(химический состав см. табл. 5.17)

Добавка бария, масс.%	Электрохимические потенциалы (Х.С.Э.)					Скорость коррозии		
	$-E_{ст}$, мВ	$-E_{нп}$, мВ	$-E_{п.п.}$, мВ	$-E_{п.о.}$, мВ	$-E_{реп.}$, мВ	$i_{пп}$, мА/см ²	$i_{пп}$, мА/см ²	K, г/м ² ·час
-	846	1120	1100	560	580	1,08	0,44	0,0182
0,02	825	1090	1080	555	585	1,06	0,40	0,0170
0,05	762	1150	1120	580	630	0,80	0,40	0,0166
0,08	704	1150	1120	600	630	0,79	0,36	0,0166

Таблица 5.21

Влияние бария на литейно-технологические
свойства алюминиевых сплавов

Сплав	Добавка бария, мас. %	Ударная вяз- кость, кДж/м ²	Жидкотекучесть, мм	Литейная усадка, %
1	2	3	4	5
АЛ-9	-	176	620	1,13
	0,005	206	620	1,12
	0,01	210	620	1,13
	0,03	196	620	1,10
	0,05	200	620	1,10
	0,08	206	620	1,08
	0,10	196	620	1,09
Сплав системы Al-Si-Cu	-	90	600	1,10
	0,02	169	600	1,10
	0,05	165	600	1,00
	0,08	161	600	1,00

1	2	3	4	5
АЛ-321	-	265	620	1,3
	0,005	265	620	1,3
	0,01	243	620	1,2
	0,03	226	620	1,3
	0,05	235	620	1,2
	0,10	256	620	1,2
АМХ-605	-	324	590	1,10
	0,01	402	600	1,05
	0,03	451	620	1,0
	0,05	471	620	0,9
	0,10	500	620	0,9
	0,30	510	620	0,9
	0,50	402	620	0,9

Таблица 5.22

Температурная зависимость механических свойств микролегированного барием сплава АМХ – 605 (хим. состав см. табл. 5.17)

Добавка бария, масс%	Температура испытаний							
	20 ⁰ С		150 ⁰ С		250 ⁰ С		350 ⁰ С	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
-	363	6,6	287	10,4	149	10,8	71	12,7
0,01	389	8,1	297	13,4	139	14,5	91	13,3
0,03	385	12,2	304	14,8	175	13,5	99	12,8
0,05	381	11,2	304	12,3	153	12,7	97	12,2
0,1	385	8,7	300	9,3	152	12,8	86	16,5
0,3	352	7,8	274	8,1	156	12,4	61	14,0
0,5	328	7,0	255	7,6	150	11,3	68	13,9

Влияние бария на электрохимические свойства и скорость коррозии сплава АМХ-605 (хим. состав см. табл. 5.17)

Добавка бария, масс. %	Электрохимические характеристики (Х.С.Э.)				Скорость коррозии	
	-E _{ст} , мВ	-E _{реп.} мВ	-E _{п.о.} , мВ	-E _{корр.} мВ	i _{корр} , А/м ²	K, г/м ² ·час
-	704	752	508	767	0,41	0,0240
0,01	700	762	507	775	0,36	0,0220
0,03	714	770	520	786	0,38	0,0211
0,05	630	772	545	789	0,32	0,0200
0,1	644	775	547	782	0,32	0,0196
0,3	667	782	567	788	0,29	0,0189
0,5	685	770	610	775	0,29	0,0188

Легирование сплава АМХ-605 барием в количестве 0,01-0,5% приводит к повышению ударной вязкости на 20-50% по сравнению с исходным сплавом, что имеет первостепенное значение для таких деталей, которые подвергались ударным нагрузкам при их эксплуатации. При этом относительное удлинение сплава также повышается. Наилучшее сочетание механических характеристик получено в количестве 0,03% при легировании сплава барием. При повышении добавок из бария более чем на 0,1% наблюдается процесс снижения предела прочности при растяжении, что объясняется ростом на границе зёрен количества фаз, нерастворяющихся при нагреве под закалку. Анализ тройной системы Al-Cu-Ba свидетельствует, что подобной фазой может быть интерметаллид Т.

Легирование сплава АЛ321 барием в количестве 0,005-0,05% приводит к некоторому увеличению временного предела прочности при комнатной температуре. Увеличение относительного удлинения и ударной вязкости не наблюдается.

Процесс микролегирования алюминиевых сплавов бариером не приводит к уменьшению жидкотекучести и трещиностойкости, линейная усадка сплавов уменьшается, коррозионная стойкость улучшается.

5.6. Заключение к главе 5

1. Методом термогравиметрии исследовано влияние добавок РЗМ, кремния, титана и магния на кинетику окисления сплава Al_4Sr . Показано, что легирование сплава Al_4Sr указанными металлами уменьшает его окисляемость. Методом ИКС определены продукты окисления сплавов и показана доминирующая роль оксидов и РЗМ, а также SrO в протекании процесса окисления.

2. Исследована стабильность сплава Al_4Sr , легированного РЗМ (Na, Se), с титаном, кремнием путём взаимодействия порошков сплавов с водой. Показан значительный рост стабильности активного сплава Al_4Sr при легировании указанными добавками.

3. Исследованием влияния добавок кремния, магния и титана на стабильность и влагоемкость сплава Al_4Ba показан значительный рост устойчивости исходного сплава при его легировании.

4. Разработан способ введения алюминиево-стронциевых лигатур в условиях промышленного производства при плавке в печах типа ИАТ-2,5/1, предусматривающий переход на легкоплавкие лигатуры, содержащие 5-10 мас. % Sr.

5. Исследовано влияние модифицирования алюминиево-стронциевой лигатурой на активность кислорода в силуминовом расплаве методом э.д.с. Показано, что модифицирование стронцием на один-два порядка снижает активность кислорода в расплаве.

6. Изучено влияние модифицирования стронцием на коррозионно-электрохимическое поведение силуминов марок АК7 и АК12 в среде элек-

тролита NaSe. Показан значительный рост коррозионной стойкости у сплавов, содержащих 0,01-0,1 мас. % стронция.

7. Методом симплексного планирования эксперимента получены математические модули концентрационной зависимости механических свойств медистых и цинковистых силуминов. На поверхности симплекса определены оптимальные составы сплавов до и после модифицирования их трением, а также до- и после термообработки по режиму Тб.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые построены диаграммы фазовых равновесий (в неотоженном состоянии) систем Al-Be-Pr(Nd, Sm), в области до 33,3 ат.% РЗМ. Установлено существование тройных соединений состава $Al_{57}Be_{23}R_{20}$. Показано, что с алюминиевым твердым раствором в равновесии находятся: тройной интерметаллид - D, двойные соединения - RBe_{13} , R_3Al_{11} и твердый раствор на основе бериллия. Определена температура плавления тройных интерметаллидов. Построены следующие политермические сечения указанных тройных систем: Al-D₃(D₄, D₅), Al-RBe₁₃, D₃(D₄, D₅)-RBe₁₃, RAl₂-RBe₁₃, D₃(D₄, D₅)-RAl₂, R₃Al₁₁-D₃(D₄, D₅). Показано, что в изученных системах квазибинарными являются следующие сечения: Al-D₃(D₄, D₅), Al-RBe₁₃, D₃(D₄, D₅)-RBe₁₃, RAl₂-RBe₁₃, D₃(D₄, D₅)-RAl₂. Разрезы R₃Al₁₁-D₃(D₄, D₅) являются частично квазибинарными.

2. С помощью квазибинарных сечений проведена сингулярная триангуляция тройных систем Al-Be-RBe₁₃-RAl₂ на следующие вторичные системы: D₃(D₄, D₅)-RBe₁₃-RAl₂, Be-Al-RBe₁₃, Al-D₃(D₄, D₅)-RBe₁₃, D₃-Sm₃Al₁₁-SmAl₂. Тройными эвтектическими являются вторичные системы: D₃(D₄, D₅)-RBe₁₃-RAl₂ и D₅-Sm₃Al₁₁-SmAl₂. Построены проекции поверхностей ликвидуса тройных систем Al-Be-RBe₁₃-RAl₂ и определены координаты 17 четырехфазных невариантных превращений в указанных системах. Установлено, что по характеру взаимодействия компонентов (число тройных соединений, количество невариантных превращений) системы Al-Be-Pr(Nd, Sm) похожи на системы Al-Be-Y(La, Ce). В то же время тройные соединения в системах Al-Be-Pr(Nd, Sm) отличаются постоянным составом, тогда как интерметаллиды, образующиеся в системах Al-Be-Y(La, Ce), являются бертоллидами, т.е. фазами переменного состава.

3. Предложен новый вариант метода исследования теплофизических свойств металлов и сплавов в условиях охлаждения - способ автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения. Показаны пре-

имущества предложенного способа по сравнению с периодическим нагревом. Выявлено, что процесс охлаждения чистых металлов и исследованных сплавов имеет релаксационный характер с двумя временами релаксации, отличающимися в несколько раз. Разработана методика исследования температурной зависимости теплоемкости сплавов в широком интервале температур. На основе экспериментальных данных по скорости охлаждения и литературным данным по теплоемкости в широкой области температур определены коэффициенты теплоотдачи меди, цинка, алюминия марок А7 и А5N, сплавов АК1 и АК1М2 и выявлены отличия между их величинами. Установлен факт роста коэффициента теплоотдачи металлов и сплавов с повышением температуры.

4. Экспериментально исследована температурная зависимость удельной теплоемкости алюминия марок А7 и А5N, сплава АК1 и легированных редкоземельных металлов сплава АК1М2 на основе алюминия марки А5N в широком интервале температуры. Как для чистых металлов, так и для сплавов повышение температуры приводит к увеличению значений удельной теплоемкости. Установлено, что теплоемкость легированных сплавов меньше чем для исходного сплава и с повышением температуры растет. С ростом концентрации легирующего металла теплоемкость меняется различно. Сложный характер зависимостей теплоемкости от концентрации свидетельствует о совокупном влиянии ряда факторов на составляющие теплоемкости.

5. Используя интегралы от молярной теплоемкости, получены уравнения зависимости энтальпии, энтропии и энергия Гиббса от температуры. Установлено, что энтальпия легированных сплавов меньше, чем энтальпия исходного сплава и увеличивается с повышением температуры; энтропия легированных сплавов с повышением температуры увеличивается, энергия Гиббса отрицательна и с повышением температуры уменьшается. Как в случае теплоемкости, концентрационная зависимость энтальпии, энтропии и энергия Гиббса сложная, т.е. для одних легированных металлов она увеличи-

ваются, а для других уменьшается, имеет экстремум или от концентрации не зависит.

6. Ударным методом возбуждения в образце свободных звуковых колебаний исследованы демпфирующие свойства алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных празеодимом, неодимом и самарием. Выявлено, что добавки РЗМ увеличивают демпфирующие свойства сплавов. Наиболее эффективным легирующим компонентом в этом плане являются добавки самария. На основе проведенных исследований разработаны новые алюминиевые сплавы, содержащие 0,01-0,5 мас.% бериллия и 0,01-0,5 мас.% РЗМ. Проведены их опытно-промышленные испытания на Душанбинском машиностроительном заводе в качестве корпуса многоцелевого двигателя внутреннего сгорания (объем рабочего цилиндра 50 см³). Установлено, что использование сплавов, взамен существующих корпусов из алюминия, улучшает демпфирующие свойства на 57%. Экономический эффект от использования данного предложения составляет 1150 долларов США в год, за счет увеличения долговечности и снижения шума в работе двигателя.

7. Методом термогравиметрии исследовано влияние добавок РЗМ, кремния, титана и магния на кинетику окисления сплава Al₄Sr. Показано, что легирование сплава Al₄Sr указанными металлами уменьшает его окисляемость. Методом ИКС определены продукты окисления сплавов и показана доминирующая роль оксидов алюминия и РЗМ, а также SrO в протекании процесса окисления. Исследована стабильность сплава Al₄Sr, легированного РЗМ (Sc, Nd), с титаном, кремнием путём взаимодействия порошков сплавов с водой. Показан значительный рост стабильности активного сплава Al₄Sr при легировании указанными добавками. Исследованием влияния добавок кремния, магния и титана на стабильность и влагоемкость сплава Al₄Va показан значительный рост устойчивости исходного сплава при его легировании.

8. Разработан способ введения алюминиево-стронциевых лигатур в условиях промышленного производства при плавке в печах типа ИАТ-2,5/1, предусматривающий переход на легкоплавкие лигатуры, содержащие 5-10 мас. % Sr. Исследовано влияние модифицирования алюминиево-стронциевой

лигатурой на активность кислорода в силуминовом расплаве методом э.д.с. Показано, что модифицирование стронцием на один-два порядка снижает активность кислорода в расплаве.

9. Изучено влияние модифицирования стронцием на коррозионно-электро-химическое поведение силуминов марок АК7 и АК12 в среде электролита NaCl. Показан значительный рост коррозионной стойкости у сплавов, содержащих 0,01-0,1 мас. % стронция. Методом симплексного планирования эксперимента получены математические модули концентрационной зависимости механических свойств медистых и цинковистых силуминов. На поверхности симплекса определены оптимальные составы сплавов до- и после модифицирования их стронцием, а также до и после термообработки по режиму Т6.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1225263 (СССР). Модификатор / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, А.А. Андрушевич, К.К. Эшонов, Г.Ф. Файёзов (непубликуемое).
2. А.с. 1245612 (СССР). Лигатура / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, А.В. Вахабов, К.К. Эшонов, Г.Ф. Файёзов, А.А. Андрушевич // (непубликуемое).
3. А.с. 719156 (СССР). Модификатор / А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев, М.М. Махмудов (непубликуемое).
4. А.с. №1086818 (СССР) Сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, О.Н. Семёнова, Л.В. Железняк, О.Р. Норчаева.
5. А.с. №1133890 (СССР). Сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, О.Н. Семёнова, Л.В. Железняк, О.Р. Норчаева.
6. А.с. №1139040 (СССР). Припой для пайки алюминия и его сплавов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, О.Н. Семёнова, Л.В. Железняк.
7. А.с. №1166518 (СССР) Литейные сплав на основе алюминия / А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев, О.Н. Семёнова, Н.Л. Куценко, В.Н. Янчук (непубликуемое).
8. А.с. №1349298 (СССР). Сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, О.Н. Семёнова, Т.Б. Каргополова.
9. А.с. №1689362 (СССР). Сплав на основе алюминия / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, К.К. Эшонов.
10. А.с. №704268 (СССР). Литейные сплав на основе алюминия / А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев, К.К. Эшонов.
11. А.с. №778314 (СССР). Литейные сплав на основе алюминия А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев.
12. А.с. №801601 (СССР). Литейный сплав на основе алюминия / А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев, С.Х. Хайриддинов (непубликуемое).
13. Авдеев, Б.А. Техника определения механических свойств металлов [Текст]. - М.: Металлургиздат. - 1976. - С. 346-352. (1.56)
14. Алиев, Дж.Н. Кинетика окисления и анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами [Текст] / Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.04. - Душанбе. - 2010. - 24 с.
15. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{55}Al$, легированного церием [Текст] / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З. Обидов, Р.Х. Саидов, Дж. Шарипов // Вестник Таджикского технического университета. - 2014. - № 4 (28). - С. 82-87.
16. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах [Текст]. - М.: Металлургия, 1965. - С.77.
17. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) [Текст] / В.М. Белецкий, Г.Н. Кривов // Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера. - Киев.: КОМИНТЕХ, 2005. - 365 с.
18. Алюминиевые сплавы [Текст] / Под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова. - М.: Металлургия, 1984. - 407 с.

19. Алюминиевые сплавы. Плавка и литьё алюминиевых сплавов [Текст] / Справочник. -М.: Металлургия, 1983. - С. 50-52.
20. Алюминий / Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1972. – 664 с.
21. Артоболевский, И.И. Введение в акустическую динамику машин [Текст] / И.И. Артоболевский, Ю.И. Бобровницкий, М.Д. Генкин. -М.: Наука, 1979. - 296 с.
22. Аталла, С.Р. Об измерении комплекса тепловых свойств металлов при высоких температурах методом периодического нагрева [Текст] / С.Р. Аталла, С.И. Банчила, Н.П. Дозорова, Л.П. Филиппов // Вестник МГУ. Сер. астр., физ. -1972. - № 6. - С. 638-643.
23. Ахметов, Н.С. Неорганическая химия [Текст]. - М.: Высш. шк. - 1975. - 670 с.
24. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Том 2. –М.: Мир, 1979. - 486 с.
25. Банчила, С.Н. Экспериментальное изучение тепловых свойств некоторых редкоземельных металлов при высоких температурах [Текст] / С.Н. Банчила, Л.П. Филиппов // Инженерно-физический журнал. -1974. - Т.27. - С. 68-71.
26. Барабаш, О.М. Структура и свойства металлов и сплавов [Текст] / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль / Справочник. - М.: Наука, 1986. - 598 с.
27. Басе, Н.В. Бериллий [Текст]. - М.: ИЛ, 1960. - С. 33-47.
28. Беккерт, М. Способы металлографического травления [Текст] / М. Беккерт, Х. Клемм. - М.: Металлургия, 1988. -400 с.
29. Белов, Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем (учебное пособие для вузов) [Текст]. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2007. -360 с.
30. Белов, Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов [Текст]. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. -390 с.
31. Белов, Н.А. Фазовый состав и структура силуминов [Текст] / Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван. - М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. - 283 с.
32. Бодак, О.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы [Текст] / О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский / Справочник. – Львов.: Вища шк.: Изд-во Львов. ун-та, 1985. - С. 83-84.
33. Бодряков, В.Ю. Термодинамический подход к описанию металлических твердых тел [Текст] / В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, И.В. Сафонов // Журнал технической физики. -2006. -Т. 76. - Вып. 2. - С. 69-78.
34. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ [Текст] / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. - Новосибирск.: Наука, Сибирское отделение, 1986. – 200 с.
35. Вахабов, А.В. Высокочистый алюминий и его сплавы. Часть 1. [Текст] / А.В. Вахабов, Ф.У. Обидов, Р.У. Вахабова // Рукопись депонирова-

ния в Национальном Патентно-Информационном Центре Республики Таджикистан. - Душанбе. - 1994. - 100 с.

36. Вахабов, А.В. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция / А.В. Вахабов, И.Н. Ганиев [Текст] // Рукопись депонирования в Национальном Патентно-Информационном Центре Республики Таджикистан. – Душанбе: НПИЦентр РТ, 1998. - Выпуск 1. - № 42 (1186). - 6 с.

37. Вахабов, А.В. Методика контроля устойчивости геттерных материалов [Текст] / А.В. Вахабов, В.И. Вигдорович, Ю.В. Плотников // Заводская лаборатория. - 1972. - № 6. - С.713-715.

38. Вейник, А.И. Метод определения теплофизических свойств металлов и сплавов [Текст] / А.И. Вейник, В.И. Прилепин, Л.М. Ефимов // Сб. Теплофизические свойства твердых тел / Под ред. чл.- корр. АН УССР Самсонова Г.В. - М.: Наука, 1976. - С. 44-49.

39. Венгрович, Р.Д. Диаграмма состояния системы алюминий-иттербий [Текст] / Р.Д. Венгрович, В.И. Псарев // Изв. вузов. Цв. металлургия. - 1969. - № 5. - С.117-119.

40. Верещагин, И.К. Физика твердого тела: Учебное пособие для втузов [Текст] / И.К. Верещагин, В.А. Кокин. - М.: Высшая школа. - 2001. - 237 с.

41. Вертоградский, В.А. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений теплоемкости сплавов [Текст] / В.А. Вертоградский // Тезисы докладов 9-ой Теплофизической конференции СНГ (г. Махачкала, 24-28 июня 1992 г.). - Махачкала, 1992. - С. 220.

42. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем [Текст] / А.Е. Вол, И.К. Коган. - М.: Наука, 1976. - 814 с.

43. Ганиев И.Н. Активность кислорода в силуминовом расплаве, модифицированном стронций содержащими лигатурами [Текст] / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, А.А. Белоусов // Литейное производство.- 1990. - № 9. - 134 с.

44. Ганиев И.Н. Некоторые квазибинарные разрезы системы Al-Be-Pr / И.Н. Ганиев И.Н., Х. Одинаев, А.М. Сафаров, Р.Х. Саидов // - Доклады АН Республики Таджикистан. - 2002. Т. 41, - № 5, - С. 28-33

45. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лантана на анодное поведение алюминия в нейтральной среде [Текст] / И.Н. Ганиев, И. Юнусов, А.В. Вахабов // ЖПХ. - № 10. - 1985. - С. 2366-2368.

46. Ганиев, И.Н. Влияние микродобавок скандия на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов [Текст] / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов // Передовой опыт (ДСП). - 1990. - № 4. – С.34-36.

47. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на свойства сложнолегированных силуминов [Текст] / И.Н. Ганиев, О.Н. Семёнова // Передовой опыт (ДСП). - 1988. - № 1. - С. 60.

48. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на ударную вязкость сплава АК9 [Текст] / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, Т.Д. Джураев, В.А. Ивлев // Литейное производство. - 1976. № 2. - С. 41-42.

49. Ганиев, И.Н. Исследование анодного поведения сплавов систем Al-Sc (Y, Pr, Nd) в нейтральной среде [Текст] / И.Н. Ганиев, И. Юнусов // ЖПХ. - № 9. -1987. - С. 2119-2123.
50. Ганиев, И.Н. Механические свойства немодифицированных и модифицированных стронцием сплавов системы Al-Zn-Si-Mg-Ti [Текст] / И.Н. Ганиев, О.Н. Семёнова, А.В. Вахабов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1985. - № 9. - С. 58-62.
51. Ганиев, И.Н. Модифицирование Al-Si-сплавов стронцием [Текст] / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, Л.Т. Джураева, В.Г. Коляева // Литейное производство. - 1975. - № 1. - С. 33-34.
52. Ганиев, И.Н. Об использовании флюсов при плавке и литье силуминов, легированных стронцием [Текст] / Литейное производство. - 1986. - № 3. - 33 с.
53. Ганиев, И.Н. Получение и использование чушкового сплава АЛ4СК с модифицированной структурой [Текст] / И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов, О.Н. Семёнова // Литейное производство. - 1984. - № 6. - С.13-14.
54. Ганиев, И.Н. Псевдодвойные разрезы системы Al-Be-PrBe₁₃-PrAl₂ [Текст]. / И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Х.О. Одинаев // Респ. науч. конф. «Проблемы экономического и социального развития Таджикистана». - Душанбе, 1998. - С.106-107.
55. Ганиев, И.Н. Структура и свойства отливок из алюминиевого сплава АЛ4СК, не требующего и модифицирования [Текст] / И.Н. Ганиев, О.Н. Семёнова, А.В. Вахабов // Автомобильное производство.- 1984. - № 4. - С.1-2.
56. Ганиев, И.Н. Тройные диаграммы состояния алюминия с редкоземельными металлами [Текст] / И.Н. Ганиев, М.М. Хакдодов, А.Э. Бердиев // Металловедение и термическая обработка металлов. -2002. - № 2. - С. 10-11.
57. Ганиев, И.Н. Электрохимическое исследование коррозионного поведения комплексно легированных цинковистых силуминов в 3%-ном растворе хлористого натрия [Текст] / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, О.Н. Семёнова // Передовой опыт (ДСП). - 1986. - № 4. - С. 15-17.
58. Ганиев, И.Н. Электрохимическое поведение сплава АК1 на основе особочистого алюминия, легированного редкоземельными металлами [Текст] / И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, Х.Х. Ниёзов // Мат. междунар. конф. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». - Душанбе, 2006. - С. 94-96.
59. Гладышевский, Е.И. Кристаллические структуры интерметаллических соединений редкоземельных металлов [Текст] / Е.И. Гладышевский, П.И. Крипякевич и др. // Редкоземельные элементы. - М.: Наука, 1963. - С. 67-70.
60. Гладышевский, Е.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов [Текст] / Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак // - Львов: Виша школа, 1982. - 254 с.
61. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]. - Л.: Химия, 1983. - 704 с.

62. Головенько, Ж.В. Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений [Текст] / Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. - С.163-167.
63. Головин, С.А. Демпфирующие металлические материалы [Текст] / С.А. Головин, Д.М. Левин, Г.Д. Петрушин // Тезисы докл. V научно технической конференции. - Киров, 1988. - С. 107-108.
64. Головин, С.А. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов [Текст] / С.А. Головин, А. Пушкар, Д.М. Левин // - М.: Metallurgia, 1987. -190 с.
65. Горелик, С.С. Рентгенофизический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, В.А. Скоков. - М.: Metallurgia, 1970. - 347с.
66. Гулов, Б. Температурная зависимость теплоемкости АК12 / Б. Гулов, Р.Х. Саидов, Дж.Г. Шарипов // Молодежь и современная наука. - Душанбе, 2011. - С.228-233.
67. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2%Cu [Текст] / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета. - 2012. - Вып. 1(17). - С. 14-18.
68. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая [Текст] / Б.Н. Гулов, З. Аvezов, Алиев Дж., Р.Х. Саидов // Сб. статей респуб. науч. -теорет. конф. «Молодежь и современная наука». - Душанбе, 2010. - С. 339-342.
69. Гулов, Б.Н. Сравнение температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия марки А7 [Текст] / Б.Н. Гулов, Ф.М. Мирзоев, Н.Ф. Иброхимов, Р.Х. Саидов, З. Низомов. // Вестник Таджикского технического университета. - 2011. -Вып. 1 (13). - С. 8-11.
70. Гулов, Б.Н. Теплофизические свойства особоочистого алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами [Текст] / Автореф. ... канд. физ. - мат. наук: 01.04.07 . - Душанбе, 2015. - 18 с.
71. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. [Текст] / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд., переработ. и расширен. - Т. 3, кн. 1. - М.: Наука, 1981. - 472 с.
72. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] /Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. // Спр. изд-ва. Под ред. В.П. Глушко. Т. 1. кн. 1. - М.: Наука, 1978. - 496 с.
73. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4, кн. 2. Справочное издание в 4-х томах [Текст] / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд. перераб. и расшир. - М.: Наука. - 1980. - 560 с.
74. Диаграмма состояния двойных металлических систем [Текст]. Справочник в 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева // - М.: Машиностроение, - 1996. - 992 с.

75. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Т.3, кн. 1. [Текст] / Под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение. - 2001. - 972 с.
76. Добаткин В.И. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин, Р.М. Габдуллин, Б.А. Калачев, Г.С. Макаров. - М.: Металлургия. - 1976. - С. 84-90.
77. Дриц, М.Е. Фазовые равновесия в металлических сплавах [Текст] / М.Е. Дриц. - М.: Наука. -1981.- С. 11-22.
78. Дриц, М.Е. Магниево-алюминиевые сплавы с особыми акустическими свойствами [Текст] / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин. - М.: Металлургия. - 1983. - 128 с. (2.29)
79. Дриц, М.Е. О характере взаимодействия скандия с алюминием в богатой части системы Al-Sc [Текст] / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Т.В. Добаткина, Н.И. Туркина // Изв. АН СССР, Металлы. - 1973. - № 4. - С. 213-217.
80. Дриц, М.Е. Растворимость редкоземельных металлов в алюминии в твёрдом состоянии [Текст] / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Н.Д. Шоа // Изв. АН СССР. Металлы. - 1969. - № 1. - С. 219-223.
81. Дриц, М.Е. Рекристаллизация сплавов Al-Sc [Текст] / Изв. АН СССР. - Металлы. -1982. - № 1. - С.173-176.
82. Дриц, М.Е. Структура и механические свойства сплавов Al-Sc. [Текст] / Редкие металлы в цветных сплавах. - М.: Наука. -1975. - С.160.
83. Дриц, М.Е. Структура и свойства сплавов Al-Tb [Текст] / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Н.И. Туркина, В.И. Кузьмина // Изв. вузов. Цв. металлургия. - 1978. - № 3. - С. 157-158.
84. Дриц, М.Е. Технология конструкционных материалов и материаловедение.: Учебник для немашиностроительных специальностей вузов / М. Е. Дриц, М. А. Москалев. - М. : Высшая школа. - 1990 . - 446 с.
85. Ершов, Г.С. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков. - М.: Металлургия, 1979. - С.141.
86. Журавлёв, Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов: Учебное пособие для студентов металлургических специальностей [Текст] / Л.Г. Журавлёв, В.И. Филатов. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. - 2004. - 157 с.
87. Зарецкий, Е.Б. Установка для комплексного исследования теплофизических свойств металлов и сплавов [Текст] / Е.Б. Зарецкий, В.Э. Пелецкий // Теплофизика высоких температур. -1979. - Т.17. - С. 124-132.
88. Заречнюк, О.С. Исследование системы Al-Cu-Pr в области, содержания празеодима до 33,3 ат.% [Текст] / О.С. Заречнюк, Р.М. Рихаль // Доклады Академии наук Украинской ССР. Сер. А. - 1978. - № 4. - С. 370-372.
89. Заречнюк, О.С. Исследование сплавов Al-Be с добавками Y, La и Ce до 33,3 ат.% [Текст] / О.С. Заречнюк, Д.П. Франкевич, О.И. Вивчар // Изв. вузов. Цв. Металлургия. - 1969. - № 1. - С. 122-125.
90. Заречнюк, О.С. Рентгенографическое исследование части системы Al-Be-Ce в области 0-25% Ce [Текст] / О.С. Заречнюк, Д.П. Франкевич, П.И. Кринякевич //Изв. АН СССР. Металлы. - 1966, - № 1. - С. 153-155.

91. Заречнюк, О.С. Синтез и кристаллохимия алюминидов [Текст] / Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01: - Львов, 1983. - 500 с.
92. Захаров, А.М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем [Текст] / А.М. Захаров. - М.: Металлургия, 1978. - 296 с.
93. Захаров, А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами [Текст]. - М.: Металлургия, 1985. - 134 с.
94. Захаров, А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие [Текст] / А.М. Захаров. - М.: Металлургия, 1980. - 256 с.
95. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст]. - М.: Металлургия, 1989. - 384 с.
96. Злобинский, Б.М. Звукоизлучение чугунов [Текст] / Б.М. Злобинский, В.А. Муравьев // Металловедение и термическая обработка металлов. - М.: МИТОМ. - 1971. - № 11. - С. 49-52.
97. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов [Текст] / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. - М.: Издательский Дом МИСиС, 2005. - 376 с.
98. Ивлиев, А.Д. Измерение температуропроводности и теплоёмкости методом температурных волн с использованием излучения ОКГ и следящего амплитудно-фазового приёмника [Текст] / А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // Теплофизика высоких температур. - 1980. - Т. 18. - № 3. - С. 532-539.
99. Квасов, Ф.И. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин [Текст] / Ф.И. Квасов, И.Н. Фридлянде. - М.: Металлургия. - 1979. - 207 с.
100. Коган, Б.И. Бериллий [Текст] / Б.И. Коган, К.А. Капустинская, Г.А. Топунова. - М.: Наука. - 1975. - 372 с.
101. Кононенко, В.И. О диаграммах состояния двойных систем алюминия с La, Sm, Eu, Yb, Sc и Y [Текст] / В.И. Кононенко и др. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1990. - № 2. - С. 197-199.
102. Косов, В.И. Универсальная установка для теплофизических исследований, управляемая микроЭВМ [Текст] / В.И. Косов, В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Соркин, В.Ф. Шibaкин // Измерительная техника. - 1985. - № 11. - С. 56-58.
103. Костюков, В.И. Комплекс теплофизических свойств редкоземельных металлов в твердом и жидком состояниях и таблицы справочных данных [Текст] / Автореф. ... кан. техн. наук: 02.00.04: - М.:, 1984. - 20 с.
104. Крафтмахер, Я.А. Модуляционный метод измерения теплоемкости [Текст] / Я.А. Крафтмахер // Журнал прикладной механики и технической физики. - 1962. - Т. 5. - С. 176-180.
105. Крипякевич, П.И. Соединения редкоземельных металлов с алюминием и их кристаллические структуры [Текст] / П.И. Крипякевич, И.И. Залуцкий // Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. - М.: Наука, 1964. - С. 144-145.

106. Крипьякевич, П.П. Некоторые закономерности кристаллохимии интерметаллических соединений редкоземельных металлов [Текст] / П.П. Крипьякевич и др. // Кристаллография. -1963. - Т.8. - Вып. 4. - С. 595-599.

107. Кулифеев, В.К. Диаграмма состояния Al-Yb [Текст] / В.К. Кулифеев, Г.П. Станолевич, В.Г. Козлов // Изв. вузов. Цв. металлургия. -1971, - №4. - С. 108-110.

108. Курдюков А.В. Литейное производство цветных и редких металлов / А.В. Курдюков, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин. -М.: Металлургия. - 1982. - С. 225-226.

109. Курдюков, А.А. Флюсовая обработка и фильтрация алюминиевых расплавов / А.А. Курдюков, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Ганиев И.Н. - М.: Металлургия. - 1980. - С. 50-51.

110. Куриченко, А.А. Экспериментальная установка для измерения температуропроводности и относительной теплоёмкости материалов в твёрдой фазе при высоких температурах [Текст] / А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // Деп. в ВИНТИ. 19.02.85. - № 7993 // Теплофизика высоких температур. - 1986. - Т. 24. - № 2. - С. 412.

111. Куценок, Н.Л. О пористости, возникающей при модифицировании доэвтектических силуминов стронцием и цирконием [Текст] / Н.Л. Куценок, И.Н. Ганиев, В.Н. Янчук // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1987. - № 2. - С. 45-47.

112. Куценок, Н.Л. Стронций как модификатор силуминов [Текст] / Н.Л. Куценок, А.А. Андрушевич, В.Н. Янчук, И.Н. Ганиев // Автомобильная промышленность. - 1987. - № 1. - С. 30-31.

113. Куценок, Н.Л. Технологические особенности модифицирования силуминов алюминиево-стронциевыми лигатурами [Текст] / Н.Л. Куценок, А.А. Андрушевич, И.Н. Ганиев, В.Н. Янчук // Технология автомобилестроения. -1983. - № 8. - С.7-10.

114. Ландау, Л. Механика сплошных сред [Текст] / Л. Ландау, Е. Лифшиц. - М.-Л.: Гостехиздат, 1944. - 624 с.

115. Леванов, А.В. Определение термодинамических свойств статистическими методами. Реальные газы. Жидкости. Твёрдые тела [Текст] / А.В. Леванов, Э.А. Антипенко. - М.: Изд-во МГУ, 2006. - 37 с.

116. Лейбов, Ю.М. Влияние меди и железа на эффективность термической обработки сплава Al9V [Текст] / Ю.М. Лейбов, В.М. Базилевский // Цветная металлургия. - 1968. - № 13. - С.38-40.

117. Липинских, В.М. Окисление жидких металлов и сплавов [Текст] / В.М. Липинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М.: Наука. - 1979. - 116 с.

118. Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов [Текст] / Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. - М.: Металлургия. - 1980. - 320 с.

119. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры [Текст] / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров, А. Вахабов, Ф.У. Обидов // Доклады Академии наук Таджикской ССР. - 1990. - Т. XXXIII. - № 6. - С. 380-383.

120. Мазур, В.И. Фазовые равновесия и структура сплава в модифицированных сплавах Al-Si // В кн.: Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах. - М.: Наука, 1985. - С. 75-83.

121. Малый патент Республика Таджикистан № TJ 510, МПК (2011.01) G 01 K 17/08. / Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / Гулов Б.Н.; заявитель и патентообладатель / Низомов З., Гулов Б., Саидов Р.Х., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Аvezов З., Иброхимов Н. - Оpubл. 12.04.12, Бюлл. 72, 2012. -3 с.

122. Малый патент Республика Таджикистан № TJ 667, МПК (2013) G 01 N 27/02. / Установка для исследования температурной зависимости электропроводности металлов и сплавов / Низомов З.; заявитель и патентообладатель / Низомов З., Иноятлов М.Б., Турахасанов И.Т., Насимов Д.К., Саидов Р.Х. - Оpubл. 06.01.15.

123. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства жидкого неодима [Текст] / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин, А.А. Вертман // Изв. АН СССР, сер. Металлы. - 1972. - № 6. - С. 96-98.

124. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства лантана в твердом и жидком состояниях [Текст] / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин, П.П. Сбитнев // Изв. АН СССР, сер. Металлы. - 1973. - № 6. - С. 77-80. (4.46)

125. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства празеодима в твердом и жидком состояниях [Текст] / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин // Изв. АН СССР, сер. Металлы. - 1973. - № 4. - С. 77-80.

126. Маркова, И.А. Иттрий, его сплавы и их применение [Текст] / И.А. Маркова, В.Ф. Терехова, Е.М. Савицкий // В кн.: Редкоземельные металлы и сплавы. - М. - 1971. - С. 21-28.

127. Маршаков, И.К. Термодинамика и коррозия сплавов [Текст]. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1983. -167 с.

128. Махмудов, М.М. Термодинамическая активность стронция в сплавах с алюминием и магнием [Текст] / М.М. Махмудов, Т.Д. Джураев // Доклады АН Таджикской ССР. - 1981. - Т. 24. - № 4. - С.242-244.

129. Медь чистая марок М1, М2, М3. Механические и физические свойства. ГСССД 204 - 2003 [Текст] / Депонировано во ВНИЦСМВ 30.09.2003 г. - № 804. - 03 кк. -13 с.

130. Металлические материалы для электронных ламп [Текст] / Пер. с яп. - М. - Д.: Энергия, 1966. - 631 с.

131. Микешина А.Г. Планирование экспериментов на симплексе (изучение свойств смеси) [Текст] / В сб.: Новые идеи в планировании эксперимента. - М.: Наука, 1969. - С. 177.

132. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов [Текст]. - М.: Машиностроение, 1979. - 136 с.
133. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст]. - М.: Гос. изд. физико-математ. литературы, 1961. - 863 с.
134. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов [Текст]. - М.: Металлургия, 1979. - 639 с.
135. Морозов, Л.Н. Влияние РЗМ на физико-механические свойства технически чистого алюминия [Текст] / Л.Н. Морозов, А.Н. Жаров, А.С. Козыров, В.М. Хозлов, В.А. Морозова // Труды ГИРЕДМЕТ. - 1977. - № 85. - С. 100-109.
136. Наумкин, О.П. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы алюминий-скандий [Текст] / О.П. Наумкин, В.Ф. Терехова, Е.М. Савицкий // Изв. АН СССР. Металлы. - 1965. - № 4. - С. 176.
137. Нехендэи, Ю.А. Комплексная проба для определения литейных свойств сплавов [Текст] / Ю.А. Нехендэи, А.М. Самарин, К.П. Лебедев, И.В. Купцов // Литейное производство. - 1966. - № 7. - С.1-8.
138. Ниёзов, Х.Х. Влияние иттрия на электрохимические характеристики сплава АК1М2 [Текст] / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев // Матер. междунар. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. - Часть 1. - С. 302-303.
139. Низкотемпературная калориметрия [Текст] / Перевод с англ. Под ред. Улыбина С.А. – М.: Мир. - 1971. - 264 с.
140. Низомов, З. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З. Авезов // Вестник национального университета. - 2010. - Вып. 3(59). - С. 136-141.
141. Низомов, З. Исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи меди, алюминия А7 и цинка [Текст] / З. Низомов, Р. Саидов, Б. Гулов, З. Авезов // Мат. межд. конф. «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики». -Душанбе: Бахт LTD, 2010. - С. 38-41.
142. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки ОСЧ и А7 [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Тад-жикистан. - 2011. - Т.54. - № 1. - С. 53-59.
143. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая [Текст] / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Мат. IV Межд. науч.-прак. конф. «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2010. - С. 188-191.
144. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1 [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов // Мат. V Межд. науч.-прак. конф.

«Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗах стран СНГ». Часть 2. - Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2011. - С. 66-70.

145. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1+2% Си легированными редкоземельными металлами [Текст] / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, А.Э. Бердиев, Х.Х. Ниезов // Мат. межд. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». - Душанбе: Изд-во ТНУ, 2011. - С. 184-187.

146. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2 легированного редкоземельными металлами [Текст] / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т.54. - № 11. - С. 917-921.

147. Низомов, З. Температурная зависимость термодинамических свойств сплава АК1М2, легированными редкоземельными металлами [Текст] / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов // Мат. за VII Межд. науч.-прак. конф. «Achievement of high school - 2011». - Т.27. - София: «БялГРАД-БГ» ООД, 2011. - С. 78-88.

148. Низомов, З. Температурная зависимость термодинамических функций для сплавов АК1 и АК12 [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, Дж.Г. Шарипов // Мат. V Межд. науч.-прак. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗах стран СНГ». Часть 2. - Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2011. - С. 188-191.

149. Низомов, З. Температурная зависимость термодинамических функций для сплавов АК1 и АК12 [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, Дж.Г. Шарипов // Мат. V Межд. науч.-прак. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗах стран СНГ». Часть 2. - Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2011. - С. 187-190.

150. Низомов, З. Температурные зависимости термодинамических свойств алюминия марок А5N и А7 [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Сб. мат. I V Межд. науч.-прак. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». - Днепропетровск, 2011. - С. 165-170.

151. Низомов, З. Теплоемкость алюминия марки А5N, его сплавов с кремнием, медью и редкоземельными металлами [Текст] / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2014. - Т. 57. - №11-12. - С. 843-849.

152. Низомов, З. Теплоемкость особочистого алюминия и его сплавов [Текст] / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б. Гулов // Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2012. - 104 с.

153. Низомов, З. Теплофизические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированными ЩЗМ и РЗМ [Текст] / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Дж.Г. Шарипов, З. Аvezов // Вестник Таджикского технического университета, 2015. - Вып. 4 (32). - С. 30-34.

154. Никаноров, С.П. Структура и физико-механические свойства Al-Si - сплавов [Текст] / С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, С.Н. Голяндин // Журнал технической физики. - 2010. - Т. 80. - Вып. 4. - С. 71-76.

155. Никитина, М.Ф. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами [Текст] / М.Ф. Никитина // Тр. Моск. авиац. технол. ин-та. РЖМет. - № 11. - С. 42-52.

156. Новиков, И.И. Металловедение [Текст] / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксенов, Ю.В. Евсеев // Под общей редакцией В.С. Золоторевского. Учебник в 2 томах. - Том 1. - М.: Издательский Дом МИСиС. - 2009. - 496 с., Том 2, 2009. - 465 с.

157. Новиков, И.И. О теплоемкости иттрия, лантана, празеодима при высоких температурах [Текст] / И.И. Новиков, И.П. Мардыкин // Теплофизика высоких температур. - 1975. - Т.13. - Вып. 2. - С. 318-323.

158. Новиков, И.И. Тепловые свойства иттрия и гольмия при высоких температурах [Текст] / И.И. Новиков, И.П. Мардыкин // Изв. АН СССР. Металлы. - 1976. - Т. XL. - С. 27-30.

159. Новиков, И.И. Теплоемкость иттрия, гадолиния при высоких температурах [Текст] / И.И. Новиков, И.П. Мардыкин // Атомная энергия. - 1974. - Т. 37. - Вып. 4. - С. 348-349.

160. Новиков, И.И. Фазовые превращения в кристаллических телах [Текст] / Инженерно-физический журнал. - 1980. - Т.39. - №6. - С. 1118-1132.

161. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел [Текст]. - М.: Наука. - 1974. - 291 с.

162. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах [Текст] / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников / Справ. изд. - М.: Машиностроение, 1975. - 216 с.

163. Новохатский И.А. Газы в оксидных расплавах [Текст]. - М.: Металлургия, 1975. - 216 с.

164. Одинаев Х.О. Изотермическое сечение систем Al-Be-Pr (Nd, Sm) при 773 К [Текст] / Х.О. Одинаев, Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, В.В. Кинжибало // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1996. - № 11-12. - С. 37-39

165. Одинаев Х.О. Исследование диаграммы состояния Al-Be-Sm в области Al-Be-SmBe₁₃-SmAl₂ [Текст] / Х.О. Одинаев, Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев // Известия РАН. Металлы. - Москва. - 2004. - №5. - С.114-118.

166. Папилов, Т.Г. Вивчєня розченостч цєрю в берилм [Текст] / Т.Г. Папилов // Укр. физ. журнал. - 1966. - Т.11. - № 8. - С. 922-923.

167. Парфенов, А.А. К методике определения акустических характеристик металлических материалов [Текст] / А.А. Парфенов // Труды МИСиС. - 1981. - № 127. - С. 75-79.
168. Пелецкий, В.Э. Исследования теплофизических свойств веществ в условиях электронного нагрева [Текст] / В.Э. Палецкий. - М.: Наука, 1983. - 93 с.
169. Писаренко, Г.С. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов [Текст] / Г.С. Писаренко, А.П. Яковлев, В.В. Матвеев. - Киев.: Наукова думка, 1971. - 374 с.
170. Писаренко, Г.С. Методы определения характеристик демпфирования колебаний упругих систем [Текст] / Г.С. Писаренко, В.В. Матвеев, А.П. Яковлев. - Киев.: Наукова думка, 1976. - 86 с.
171. Платунов, Е.С. Обобщенный метод измерения истинной теплоемкости металлов в импульсно-динамическом режиме [Текст] / Е.С. Платунов // Теплофизика высоких температур. -1964. - Т.2. - № 5. - С. 802-808.
172. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме [Текст] / Е.С. Платунов. - М.: Энергия, 1973. - 144 с.
173. Подгорный, И.М. Активный эксперимент в космос [Текст] / И.М. Пригодный. - М.: Знание, 1974. - 56 с.
174. Пономарев, С.В. Теоретические и практические основы теплофизических измерений [Текст] / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, В.М. Полунин, А.Г. Дивин, А.А. Чуриков / Под ред. С.В. Пономарев. - М.: Физматлит, 2008. - 408 с.
175. Постников, В.С. Релаксационные явления в металлах и сплавах, подвергнутых деформированию [Текст] / В.С. Постников // Успехи физических наук. - 1954. - Т. LIII. - Вып.1. - С.87-108.
176. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. - М.: Metallurgia, 1976. - 301 с.
177. Рахмонов, К.А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы [Текст] / Автореф. ... кан. техн. наук: 02.00.04. – Душанбе, 2006. - 22 с.
178. Ризоев, С.Г. Влияние кремния на тепло- и электрофизические свойства алюминиево-медно-сурьмяных сплавов [Текст] / Автореф. ... кан. техн. наук: 01.04.14. - Душанбе, 2004. – 22 с. (4.39)
179. Савицкий, Е.М. Диаграмма состояния сплавов алюминия с иттрием [Текст] / Е.М. Савицкий и др. // ЖНХ. -1959. - Т.4. - Вып.6. - С. 1461-1462.
180. Савицкий, Е.М. Metallovedenie redkozemelnykh metallor [Текст] / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. - М.: Наука. - 1975. - 272 с.
181. Савицкий, Е.М. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия [Текст] / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, О.П. Наумкин // Успехи физических наук. - Т. LXXXIX. - Вып. 2. - 1963. - С. 263-293.

182. Саидов Р.Х. Влияния скандия и неодима на кинетику окисления сплава Al_4Sr в жидком состоянии // Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Д.Б. Эшова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т.58. - № 3. - С. 248-251.

183. Саидов Р.Х. Квазидвойные разрезы системы $Al-Be-NdBe_{13}-NdAl_2$ [Текст] / Р.Х. Саидов // Материалы первой конференции молодых ученых и исследователей Таджикистана. - Душанбе, 1999. - С. 190-194.

184. Саидов Р.Х. Некоторые квазибинарные разрезы системы $Al-Be-Pr$ [Текст] / Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев, А.М. Сафаров // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2002. - т. 41. - № 5. - С.28-33.

185. Саидов Р.Х. Сплавы алюминия с бериллием и некоторыми редкоземельными металлами [Текст] / Автореферат дисс. ... канд. техн. наук : 02.00.04 - Душанбе, 1998. - 26 с.

186. Саидов, Р.Х. Сравнение температурной зависимости теплоемкости кремния с теорией Дебая / Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, З. Низомов // Вестник национального университета. - 2011. - Вып. 10 (74). - С. 20-22.

187. Самсонов, Г.В. Электронное строение, структура и физические свойства лантаноидов [Текст] / Г.В. Самсонов, С.П. Горциенко // В кн.: Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. – М.: Наука, 1973. - С. 257-260.

188. Сафаров, А.М. Псевдодвойные разрезы системы $Al-Be-LaBe_{13}-LaAl_2$ [Текст] / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев, Х.М. Назаров // Рукопись депонирования в Национальном Патентно-Информационном Центре Республики Таджикистан. –Душанбе, 1996. - Выпуск 2. - № 33 (1076) - Та96 (25.09.96).

189. Сафаров, А.М. Псевдодвойные разрезы системы $Al-Be-YBe_{13}-YAl_2$ [Текст] / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев, Х.М. Назаров // Рукопись депонирования в Национальном Патентно-Информационном Центре Республики Таджикистан. –Душанбе, 1995. - Выпуск 2. - № 64 (1041) – Та95 (25.12.95).

190. Сафаров, А.М. Псевдодвойные разрезы системы $Al-Be-CeBe_{13}-CeAl_2$ [Текст] / А.М. Сафаров, Х.О. Одинаев, Р.Х. Саидов // Тез. Докл. Международной научно-практической конференции «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды». - Душанбе-Худжанд, 1996. - С. 27.

191. Сафаров, М.М. Теплофизические свойства сплавов системы алюминий-бериллий-редкоземельные металлы [Текст] / М.М. Сафаров, К.А. Самиев. - Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2007. - 124 с.

192. Семёнова О.Н. Влияния добавок стронция на структуру и свойства цинковистых силуминов [Текст] / О.Н. Семёнова, И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов // Автомобильная промышленность. - 1984. - № 2. - С. 27-29.

193. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии [Текст] / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - М.: ФИЗМАТЛИТ. - 2002. - 336 с.

194. Семёнова, О.Н. Влияние химического состава и условий получения сплава АЛ4СК на его свойства [Текст] / О.Н. Семёнова, И.Н. Ганиев, Л.В. Железняк // Литейное производство. - 1982. - № 12. - С. 19-20.
195. Семёнова, О.Н. Влияние хлора и фосфора на сохранение эффекта модифицирования стронций содержащих силуминов [Текст] / О.Н. Семёнова, И.Н. Ганиев, А.В. Вахабов // Депонирование ВНИИГЭМР, № 170, мш 86 ДСП. - 4 с.
196. Семёнова, О.Н. Влияния стронция на структуру и свойства медистых силуминов / О.Н. Семёнова, И.Н. Ганиев // Автомобильная промышленность. - 1984. - № 4. - 60 с.
197. Синельникова, В.С. Алюминиды [Текст] / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин. - Киев.: Наукова думка. - 1965. - 240 с.
198. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. - М.: Металлургия, 1986. - 368 с.
199. Смирнова, Н.Н. Прецизионные калориметрические измерения: аппаратура, методики [Текст] / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин. - Нижний Новгород, 2006. - 75 с.
200. Степанов, Н.М. Статистическая обработка результатов механических испытаний [Текст]. - М.: Машиностроение, 1972. - 112 с.
201. Строганов Г.В. Сплавы алюминия с кремнием [Текст] / Г.В. Строганов, В.А. Ройтенберг, Г.Б. Герман. - М: Металлургия, 1977. - С. 71-81.
202. Строганов, Г.Б. Алюминиевые сплавы [Текст] / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше // В кн.: Конструкционные материалы: Справочник. Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. -М: Машиностроения, 1990. - С. 234 - 271.
203. Строганов, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы [Текст] / Г.Б. Строганов. - М.: Металлургия, 1985. - 216 с.
204. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием [Текст] / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. - М.: Металлургия, 1977. - 272 с.
205. Тейлор К. Физика редкоземельных соединений [Текст] / К. Тейлор, М. Дарби. - М.: Мир, 1974. - 374 с.
206. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] / Справочник. Под ред. Глушкова В.П. - М.: Наука, 1982. - 559 с.
207. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Электронный ресурс]: Т.5, Т.6 / Под ред. В.С. Иориша. - Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>.
208. Тимофеев, О.В. Теплоемкость высокочистого кремния [Текст] / О.В. Тимофеев // Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.19. - Новгород, 1999. - 127 с.
209. Томашов Н.Д., Коррозия и коррозионностойкие сплавы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металлургия, 1973. - 231 с.
210. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / Я.С. Уманский и др. - М.: Металлургия, 1982. - 632 с.

211. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах [Текст] / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. - Душанбе, 2007. - 258 с.
212. Умарова, Т.М. Синтез сплавов на основе особоочистого алюминия [Текст] / Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv. -M.: - 2002. - № 10. - С. 39-44.
213. Фавстов, Ю.К. Metallovedenie vysokodempfiruyushchikh spлавov [Текст] / Ю.К. Фавстов, Ю.Н. Шульга, А.Г. Рахштадт. - М.: Metallurgiya, 1980. - 272 с.
214. Фавстов, Ю.К. Сплавы с высокими демпфирующими свойствами [Текст] / Ю.К. Фавстов, Ю.Н. Шульга. - М: Metallurgiya, 1973. - 256 с.
215. Физика и химия редкоземельных элементов [Текст] / Справочник. - М.: Metallurgiya, 1982. - 336 с.
216. Физические величины [Текст] / Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1323 с.
217. Филиппов, Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева [Текст] / Л.П. Филиппов. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 104 с.
218. Фост, Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами [Текст] / - М.: Metallurgiya. - 1975. - 352 с.
219. Фрамм, Н. Газы и углерод в металлах [Текст] / Н. Фрамм, Е. Губхард. - М.: Metallurgiya. - 1980. - 320 с)
220. Фрейман, Л.И. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите [Текст] / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыськин. - М.: Химия, 1972. - 240 с.
221. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов. - 4-е изд. [Текст] / Я.И. Френкель. -Л.: Наука, 1972. - 424 с.
222. Фридляндер, И.Н. Алюминиевые деформируемые сплавы [Текст] / И.Н. Фридляндер. - М.: Metallurgiya, 1979. - 207 с.
223. Фридляндер, И.Н. Алюминиевые сплавы - перспективный материал в машиностроении [Текст] / И.Н. Фридляндер // Машиностроение и инженерное образование. - 2004. - № 1. - С. 33-37.
224. Фридляндер, И.Н. Избранные труды: создание, исследование и применение алюминиевых сплавов [Текст] / И.Н. Фридляндер. - М.: Наука, 2009. - 400 с.
225. Хакдодов, М.М. Разработка, исследования и внедрение слоистых композиционных материалов с целью снижения шума и звуковой вибрации [Текст] / Дисс. ... канд. техн. наук. - М., 1989. - 246 с.
226. Хансен, М.К. Структуры двойных сплавов: - Т. 1, 2. [Текст] / М.К. Хансен, К. Андерко. - М.: Metallurgizdat, 1962. -1183 с.
227. Химмингер, В. Калориметрия: теория и практика [Текст] / В. Химмингер, Г. Хене. - М.: Химия, 1989. - 176 с.

228. Хэтч, Дж.Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение [Текст] / Дж.Е.Хэтч / Справочник. Перевод с англ. Под ред. Дж.Е. Хэтч. - М.: Металлургия, 1989. - 422 с.
229. Черенга Д.Ф. Газы в цветных металлах и сплавах [Текст] / Д.Ф. Черенга, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, Г.А. Ремизов. - М.: Металлургия, 1982. - 176 с.
230. Чернега Д.Ф. Водород в литейных алюминиевых сплавах [Текст] / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик. - Киев.: Техника, 1972. - С. 81-84. (6.40)
231. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов [Текст] / Ф.А. Шанк. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
232. Шлугер А.М., Коррозия и защита металлов [Текст] / А.М. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. - М.: Металлургия, 1981. - 216 с.
233. Шпильрайн, Э.Э. Установка для калориметрических исследований [Текст] / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.Н. Ульянов // Теплофизика высоких температур. - 1981. - Т.19. - № 5. - С. 1040-1044.
234. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов [Текст] / Р.П. Эллиот. - М.: Металлургия, 1970. - Т. 1-2. - 927 с.
235. Юрчак, Р.П. Определение теплоемкости методом радиальных температурных волн [Текст] / Р.П. Юрчак, Л.П. Филиппов // Измерительная техника. - 1970. - № 3. - С. 41-42.
236. Ягфаров, М.Ш. Новые методы измерения теплоемкостей и тепловых эффектов [Текст] / М.Ш. Ягфаров // Журнал физ. химии. -1968. - Т.43. - № 6. - С. 1620-1625.
237. Яковлев, А.П. Диссипативные свойства неоднородных материалов и систем [Текст]. - Киев: Наукова думка, 1985. - 248 с.
238. Ямщиков, Л.Ф. Растворимость РЗМ в жидком алюминии для иттрия [Текст] / Ямщиков, Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. и др // Изв. Вузов. Цв. металлургия. - 1980. - № 5. - С. 50-54.
239. Яценко, С.П. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с металлами [Текст] / С.П. Яценко, Е.Г. Федорова. - М.: Наука, 1990. - 280 с.
240. Baliktay, S. Betray zum Einflub des Calcium's auf die Gitegeausbildung und die Porositetsheigung am Be spiel der haheutektischen aluminum-Gublegerung G- $AlSi10Mg$ unter Einberiehung der thermischen analyze als Kontrollverjanren [Техт] / S. Baliktay, K.E. Honer. - Giesserei, 1982. - Bd. 69. - №14. - P. 397-408.
241. Beanziger, N.C. The cryztal structure aluminium [Техт] / N.C. Beanziger, J.L. Moriarty // Acta cryztal-lographie. - 1961. - V.14. - P.948-950.
242. Belov, N.A. Casting Aluminum Alloys [Техт] / N.A. Belov, V.S. Zolotorevskiy and M.V. Glazoff. - Elsevier, 2007. - 544 p.
243. Belov, N.A. Iron in Aluminum Alloys: impurity and alloying element [Техт] / N.A. Belov, A.A. Aksenov, and D.G. // Eskin - Fransis and Tailor, 2002. - 360 p.

244. Belov, N.A. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys [Text] / N.A. Belov, A.A. Aksenov, and D.G. Eskin // Elsevier, 2005. - 414 p.
245. Beryllium-aluminium extrusions [Text] // Modern Metals, 1970. - №9. - P.74-76.
246. Buschow, K.H.J. Das System Erbium aluminium und invergleich mit dem System Jttrium-aluminium [Text] / K.H.J. Buschow, J.H.N. Vucht // z. Metallk. - 1965. - Bd.56. - №1, - P. 9-13.
247. Buschow, K.H.J. Ibid [Text] / K.H.J. Buschow, J.H.N. Vucht // - 1966. - Bd. 87. - №2. - S. 162-166.
248. Buschow, K.H.J. On the intermediate Phases in the System samarium-aluminium [Text] / K.H.J. Buschow, van J.H.N. Vucht // Philips Res. Repts. - 1965. - V.20. - P. 15-20.
249. Buschow, K.H.J. Phase Relations and intermetallic compounds in the Systems neodymium-aluminum and gadolinium-aluminum [Text] / K.H.J. Buschow // J.Less-Common Metals. -1965. -V. 9. - № 6. - P. 452-456.
250. Buschow, K.H.J. The Lanthanum-Aluminium System [Text] / K.H.J. Buschow // Philips Res. Repts. - 1965. -V. 20. - № 3. - P. 337-348.
251. Buschow, K.H.J. Et al. Systematic arrangement of Binary rareearth-aluminium systems [Text] / K.H.J. Buschow // Philips Res. Repts. - 1967. - V.22. - № 3. - P. 233-245.
252. Buschow, K.H.J., Vucht J.H.N. Die binaren Systeemem Cer-Aluminium und Praseodym-Aluminium [Text] / K.H.J. Buschow, J.H.N. Vucht // z. Metallk. - 1966. - Bd.57. - № 2. - P. 162-164.
253. Casteels, F. The aluminium-rich of the aluminium samarium and aluminium-disprosium [Text] / F.Casteels // J.Less-Common Metals. - 1967. -V. 12. - P. 210-220.
254. Chai Liang. Phase diagram of Dy-Al system [Text] / Liang Chai, Yupu Ye. // Prac. 6th Nat. Symp. Phase Diagr. Shenyang, № 20-24, 1990. - S. 153-155.
255. Chase, M.W. JANAF thermochemical tables. Third edition [Text] / M.W. Chase, C.A. Davies, J. R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud // J. Phys. and Chem. Ref. Data. - 1985. - V. 14. - No. Suppl. 1. - P. 1 – 1836.
256. Closset, B. Utilization du strontium metallurgies dans la modification des alleges Al-Si-Mg-Foundries [Text] / B. Closset, J.E. Gruzleski // Fondateur d' Aujourd' hui, 1982. - №16. - S.41-47.
257. CODATA key values for thermodynamics [Text] / Editors: Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. -New-York, Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1989. - 271 p.
258. Copeland, N. Physics and material Problems of reactor rods [Text] / N. Copeland, H.Jn. Kato. - Vienne, 1964. - P. 295-317.
259. Freaking W. Erfahrungen mit einem vergefrichteten Quarrittiegel fur das inductive schmelzen von Gubeisen, Stahl und Ne-Metall [Text] / W. Freaking // Giesserei-Praxis', 1983. - № 7. - P. 103-109.

260. Furukava G.T. Critical analysis of the heat-capacity data of the literature and evaluation of thermodynamic properties of copper, silver, and gold from 0 to 300 K [Text] / G.T. Furukava, W.G. Saba, M.L. Reilly. - No. NSRDS – NBS 18 Washington, 1968. - № 18. - 49 p.

261. Gaume-Mahn, F., Cohen M. [Text] / J.rech // CNRS. -1957. -№38. - P.64-71.

262. Gomes de Mesquita, A.H. The Crystal Structure of So-Callad a-LaAl₄ (LasAln) [Text] / A.H. Gomes de Mesquita, K.H.J. Buschow // Acta Crystallogr. - 1967. - V. 22. - P. 497-501.

263. Goodrich, J. Ümber den Einfluß von Zusatzzelementen auf die Dauer der Dauer der Ueredelungswirkung von Natrium und strontium in Aluminum-Silicium-Gußlegierungen [Text] / J. Goodrich // Giesserei, 1978. - Bd. 65, - № 7. - P. 158-164.

264. Gschneidner, K.A. The Al-La (aluminium-lanthanum) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. - 1988. - 9. - № 6. - P. 686-689, 719-720.

265. Gschneidner, K.A. The Al-Nd (aluminium-neodymium) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. - 1989. - 10. - № 1. P. 28-30, 81-82.

266. Gschneidner, K.A. The Al-Sc (aluminium-scandium) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. - 1989. -10. - № 1. - P. 34-36, 85-86.

267. Gschneidner, K.A. The Al-Sm (aluminium-samarium) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. - 1989. – 10. - № 1. - C. 32-34, 82-85.

268. Gschneidner, K.A. The Al-Y (aluminium-yttrium) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. -1989. -10. - №1. – P. 44-47, 89-90.

269. Gschneidner, K.A. The Al-Pr (Aluminium-Praseodimium) system [Text] / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // Bull. Alloy Phase Diagr. -1989. - 10. - № 1. - P. 31-33, 83-84.

270. Hess, P.D., Blackmun E.U. Strontium a modifying agent for hypoeutectic Aluminum-Silicon alloy / P.D. Hess, E.U. Blackmun // AFS Transacting. - 1975. - P. 87-90.

271. [Http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv](http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv) [Электронный продукт] / Химические наука и образования в Россия // Термодинамические свойства индивидуальных веществ www.chem.msu.ru. Zn, Cu.

272. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Metals Park [Text] / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, H.K. Kelley, D.D. Wagman. - Ohio.: Amer. Soc. for Metals., 1973. - P. 1-636.

273. Just, S. Untersuchungen am mitt Strontium Veradale Aluminum-Siliceous-Logiergen mit dem Hachttemperatur microscope [Text] / S. Just // Guesser – Forsch . – 1975. - Bd. - № 4. - P. 141-143.

274. Keya Yoshihiro. Modification of Al-Si-casting alloys [Text] / Yoshihiro Keya // Foundrymens Soc. -1980. -№9. -P.558-563.
275. Laube, E. The crystal structure of ScBe₁₃ [Text] / E. Laube, H. Nowotny // Monatsh Chem. - 1962. - 93. 3. - P. 681.
276. Luis-Martin L. Modification Permanente des alleges Al-Si-Cutectigues et voicings de l'eutectigue [Text] / L. Luis-Martin, S. Ferreira-Rodriguez // Fonder, 1977. - № 372. - P. 353-360.
277. Massalski, T.B. Binazy Alloy Phase Diagrams. American Society for metals [Text] / T.B. Massalski // Metals Park Ohio 44073. - 1986.
278. Morss F.R. Mc.Cue M. [Text] // Jnory. Chem. - 1979. - № 4. - P.123-124.
279. Nielsen, J.W. The Metallurgy of beryllium [Текст] / J.W. Nielsen, N.S. Baenriger // Acta Crys-tallogr. 2. 4. - 1949. - P. 258.
280. Palenzona, A.J. The Itterbium-aluminium System [Text] / A.J. Palenzona // J.Less Common Metals. - 1972. - № 3. - P. 289-292.
281. Paul V. Barium- aluminum getters resisting water [Text] / V. Paul, F.R. Jots // Patent USA - №3193503.
282. Safarov M.M. Heat capacity allay on the basis aluminum Al-Be-RLM in dependence of temperature [Текст] / M.M. Safarov, R.H. Saidov, Z.V. Kobuliev // 7-International conference on composites engineering (ICCE/7). - Colorado, 2000. - P.759-760.
283. Vucht, J.H.N. Philips [Text] / J.H.N. Vucht // Res. Rep. - 1981. – V. 16. - № 1. - P. 1-40.
284. Woll, A.J. Brinish Foundryman [Text] / A.J. Woll. -1981. - V. 50. - № 518. - P. 795.

ПРИЛОЖЕНИЕ



А К Т И С П Ы Т А Н И Я

Мы, нижеподписавшиеся, зав. научно-экспериментальной лабораторией – Рукс Т.С., начальник цеха – Широнов З.Б. и старший преподаватель кафедры «БЖД и Э» Таджикского технического Университета им. академика М.Осими – Саидов Р.Х., составили настоящий акт о том, что на территории завода в течении февраля месяца 1998 г. были проведены опыты по улучшению свойств сплава алюминия, содержащего 0,01-0,5 % бериллия с добавками празеодима, неодима и самария.

Из полученных сплавов отливались образцы для выявления демпфирующих свойств сплавов, также для корпусов многоцелевого двигателя внутреннего сгорания (объем рабочего цилиндра 50 см³). Результаты испытания приведены в таблице №1.

Из приведенного в таблице видно, что добавки редкоземельных металлов благоприятно влияют на демпфирующие свойства сплавов, т.е. демпфирующие свойства по отношению к существующим алюминиевым корпусам улучшаются на 57 %.

Таким образом, взамен алюминия для корпусов двигателей многоцелевого двигателя внутреннего сгорания, предполагаются сплавы системы алюминий-бериллий-РЗМ, содержащие 0,01-0,5 % бериллия и 0,01-0,5 % РЗМ.

Экономический эффект от использования данного предложения составляет 1150 долларов США в год, за счет долговечности их службы и снижения шума в работе двигателя.

Таблица № 1

Среднеарифметические значения уровня звука и скорости затухания звуковых колебаний некоторых сплавов систем Al-Be-Pr(Nd,Sm)

№ образца	Химический Состав, мас. %	Уровень звука (УЗ), дБА.	Показатель звукопоглощения (d_3 , дБ/мс)
1	2	3	4
00	A995	106,8	4,12
01	Al+Be(0,01)+Pr(0,01)	100,52	4,94
02	+Pr(0,1)	99,68	5,05
03	+Pr(0,5)	98,38	5,61
04	Al+Be(0,1)+Pr(0,01)	102,78	4,75
05	+Pr(0,1)	99,19	5,07
06	+Pr(0,5)	95,91	6,14
07	Al+Be(0,5)+Pr(0,01)	98,44	5,19
08	+Pr(0,1)	97,75	5,47
09	+Pr(0,5)	96,75	5,98
10	Al+Be(0,01)+Nd(0,01)	102,44	4,77
11	+Nd(0,1)	98,75	5,18
12	+Nd(0,5)	97,49	5,62
13	Al+Be(0,1)+Nd(0,01)	97,35	5,5
14	+Nd(0,1)	97,35	5,62
15	+Nd(0,5)	95,69	6,35
16	Al+Be(0,5)+Nd(0,01)	102,06	4,89
17	+Nd(0,1)	100,42	4,93
18	+Nd(0,5)	97,56	5,59
19	Al+Be(0,01)+Sm(0,01)	98,29	5,21

20	+Sm(0,1)	97,9	5,41
21	+Sm(0,5)	96,06	6,04
22	Al+Be(0,1)+Sm(0,01)	96,94	5,76
23	+Sm(0,1)	97,71	5,55
24	+Sm(0,5)	96,88	5,92
25	Al+Be(0,5)+Sm(0,01)	98	5,33
26	+Sm(0,1)	96,78	5,98
27	+Sm(0,5)	95,31	6,46

Зав. научно – экспериментальной

Лабораторией

Начальник цеха

Старший преподаватель кафедры

«БЖД и Э», ТТУ им. ак. М.Осими

РУКС Т.С

ШИРИНОВ З.Б.

САИДОВ Р.Х.

Вазорати энергетика
ва саноати
Ҷумҳурии Тоҷикистон



Министерство энергетики
и промышленности
Республики Таджикистан

Корхонаи воҳиди давлатии
иттиҳодияи истеҳсолии
«Тоҷиктекстилмаш»

Государственное унитарное
производственное объединение
«Таджиктекстильмаш»

734042, г. Душанбе, ул. Назариева, 7. Тел: 221-65-83; 221-84-93

201 г.

№



«УТВЕРЖДАЮ»

Инженер ГУПО «Таджиктекстильмаш»
Министерства энергетики и промышленности РТ

Холматов Д.В.

« 07 » 2010 г.

АКТ

испытания материалов на основе деформируемых алюминиевых сплавов
с целью внедрения в производство слоистых металлических композиций

Мы, нижеподписавшиеся, канд. техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование (МММО)» Таджикского технического университета (ТТУ) имени академика М.С. Осими Одинаев Б.Н., канд. техн. наук, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология» Саидов Р.Х., сопредседатель этой кафедры Бобоев С.О. с одной стороны, и специалисты ГУПО «Таджиктекстильмаш»: ведущий инженер-технолог Ходиев Д.М., начальник цеха защитных покрытий и сборки Миралиев Н.Н., начальник кузнечно-прессового цеха Сироджов А.У., с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что в июне месяце 2010 года осуществлено промышленное изготовление и проведено испытание полученного по разработанной вышеперечисленными сотрудниками ТТУ под руководством чл.-корр. АН РТ, докт. техн. наук, профессора Хакдодова М.М. технологии с целью внедрения результатов научно-исследовательских работ по разработке слоистых металлических композиций (СМК).

1. Основные условия получения материала.

Для получения слоистых металлических композиций (СМК) с комплексом физико-механических и повышенных акустодемпфирующих свойств использовали низко- и среднеуглеродистые листовые стали и сплавы, обладающие сверхпластичностью (СПС) (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Химический состав конструкционных сталей

Марка стали	Химический состав, % мас.				
	C	Si	Mn	P	S
Сталь Ст. 3пс	0,18	0,21	0,45	0,05	0,04
Сталь 08 пс	0,23	0,36	0,66	0,04	0,04
Сталь 45	0,46	0,29	0,7	0,04	0,04

Таблица 2

Основные свойства использованных сверхпластичных сплавов

Сверхпластичные сплавы	Температура проявления сверхпрочности, °С	Полное относительное удлинение, %
Zn-40%Al	250÷300	700
Латунь 63	600÷650	700

Исследованы различные сочетания слоев составляющих: - СПС–сталь–СПС (композит 1); сталь–СПС–сталь (композит 2). В качестве сверхпластичного сплава (СПС) был использован сплав системы Zn-40%Al, а также и Al-Zn-Mg-PЗМ (Gd, Yb).

2. Основные результаты исследования.

1. Микроструктура прокатанных СМК после отжига и закалки показывает, что изменение в структуре СМК, в основном, происходит в сверхпластичном слое композита: СМК со слоем из СПС Zn-40%Al обладает высокими акустодемпфирующими и механическими свойствами, как в холодном состоянии, так и при повышенных температурах.

2. После прокатки проводился отжиг СМК при соответствующих температурах: для СМК с латунью Л63 – 250...650°C, выдержка 2 ч. Механические свойства исследуемых СМК и исходных материалов приведены в табл. 3. Все исследования проводились при объемной доле сверхпластичного сплава латунь Л63, 0,50.

Таблица 3

Механические свойства слоистых композиционных материалов

Слоистые металлические композиции и исходные материалы	Временное сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %	Микротвердость, МПа		
			1	2	3
Сталь 08пс - Л63 - сталь 08пс	395	28	215	117	216
Л63 - сталь 08пс – Л63	360	30	113	206	115
Сталь 08пс	385	26	-	159	-
Латунь Л63	410	42	-	143	-

3. Из амплитудной зависимости декремента затухания СМК: «Л63–сталь 08пс–Л63» и «сталь 08пс–Л63–сталь 08пс», а также исходных материалов сталь 08пс и латунь Л63 следует, что акустодемпфирующие свойства СМК выше по сравнению с исходными составляющими материалов. Наибольшей акустодемпфирующей способностью обладает СМК «Л63–сталь 08пс–Л63», декремент затухания колебаний которой равен $\delta_t=2,5 \cdot 10^{-2}$ при $\varepsilon=12 \cdot 10^{-4}$; наименьшей – сталь 08пс, декремент затухания колебаний которой $\delta_t=2,0 \cdot 10^{-2}$ при $\varepsilon=12 \cdot 10^{-4}$.

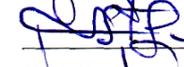
4. Вибропоглощающие композиционные листовые материалы в виде собранной в пакет прокладки толщиной 6-8 мм установили между встряхивающим механизмом и станиной формовочной машины и закрепили болтами с потайными головками. Для снижения шума выбивных решеток упругие прокладки из композиционных листовых материалов закрепляли между корпусом и рабочим органом на просеивающем полотне по периметру основания опоки. Результаты испытаний показали, что уровень звука при работе формовочной машины снизится на 7–9 дБА, а выбивной решетки на 5–7 дБА.

Таким образом, опытно–промышленная проверка разработанных шумозащитных конструкций на основе слоистых композиционных материалов показала их высокую эффективность. Социальный и научно-технический эффект заключается в улучшении качества продукции и акустодемпфирующих свойств слоистых металлических композиций с использованием сверхпластичных сплавов системы Zn-40%Al, а также и Al-Zn-Mg-PЗМ (Gd, Yb). В настоящее время эти разработки приняты для внедрения машиностроительными заводами и опытно-конструкторских бюро Республики Таджикистан и включены в перспективные планы внедрения новой техники и технологии до 2015 года.

От ГУПО «Гаджиктекстильмаш»

 Ходиев Д.М.
 Миралиев Н.Н.
 Сироджов М.У.

От ТТУ имени академика М.С.Осимӣ

 Одинаев Б.Н.
 Саидов Р.Х.
 Бобоев С.О.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С.Осими

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

от «29» 07 2012г. № К-14/868А
на № _____ от « _____ » _____ 2012г.

*О внедрение результатов
диссертационной работы*

СПРАВКА

**о внедрении результатов научно-исследовательской работы
по разработке лёгких алюминиевых сплавов**

В Таджикском Техническом Университете имени академика М.С. Осими Министерства образования Республики Таджикистан рассмотрены и приняты научные результаты диссертационной работы кандидата технических наук, доцента кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология» Саидова Рахимджона Хамрокуловича «**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЁГКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук.

Теоретические и методические положения работы вносят полезный вклад в решение проблем повышения эффективности использования редкоземельных и щелочноземельных металлов. Основные результаты экспериментальных исследований и рекомендации диссертационной работы нашли отражение в отчетах НИР, в частности, в работе «Разработка и внедрение эффективных композиционных материалов на основе легких алюминиевых сплавов» и внедрены в производство акустодемпфирующих материалов.

Новизна результатов НИР заключается в повышении качества композиционных материалов на основе варьируемых факторов структурообразования легких алюминиевых сплавов. По результатам НИР Саидовым Р.Х. получено малый патент Республики Таджикистан на изобретение «Установка для измерения теплоёмкости твердых тел» (№ ТЖ 510, зарегистрированный в Государственном реестре изобретения Республики Таджикистан от 12.04.2012),

Результаты диссертационной работы Саидова Р.Х. также внедрены при разработке комплексного модуля НИР ТТУ по новым материалам, конструкциям и технологиям и будут использованы в учебном процессе при проведении инженерно-технических расчетов по проектированию оптимального состава легких алюминиевых сплавов, а также при проведении лекционных занятий, практических и лабораторных работ для преподавателей, специалистов и студентов по специальности «Технология композиционных материалов».

РЕКТОР,

кандидат физ.-мат. наук, доцент



Абдурасулов А.А.

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Саидов Р.**

Является автором изобретения Установка для измерения теплоёмкости твердых тел

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

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

Страна **Республика Таджикистан**

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

Приоритет изобретения **03.10.2011**

Дата подачи заявки **03.10.2011**

Заявка № **1100659**

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

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

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



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Саидов Р.Х.**

Является автором изобретения **Установка для исследования температурной зависимости электропроводности металлов и сплавов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **667**

Патентообладатель **Низомов З.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Низомов З., Иноятов М.Б., Турахасанов И.Т.,
Насимов Дж.К., Мирзоев Ф.М.**

Приоритет изобретения **27.11.2013**

Дата подачи заявки **27.11.2013**

Заявка № **1300817**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан

6 января 2015

Малый действителен с **27 ноября 2013**
Патент

г. по **27 ноября 2023** г.

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



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Саидов Р.Х.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной стойкость сплавов
на основе особочистого алюминия**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **753**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Ниёзов Х.Х., Ганиева Н.И.,
Эшов Б.Б., Обидов Ф.У.**

Приоритет изобретения **22.10.2015**

Дата подачи заявки **22.10.2015**

Заявка № **1500978**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **19 февраля 2016**

Малый действителен с **22 октября 2015** г. по **22 октября 2025** г.
Патент

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



ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ДОНИШГОҶИ
МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17
тел.: (+992-37) 221-77-11, факс: (+992-37) 221-48-84

734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17
e-mail: tgnu@mail.tj, tnu.int.re@gmail.com

аз «___» _____ соли 201__
от «___» _____ 201__ года

сод.№ _____
исх.№ _____



«Утверждаю»
Ректор ТНУ, академик АН РТ
Имомзода М.С.

АКТ

о внедрении изобретения в научный и учебный процессы

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

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

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

Факт практического использования изобретения подтверждаем:

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

 Шеров К.М.

 Табаров С.Х.

Салихов Д.К.

Ходжаев Ю.

Акдодов Д.М.





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

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

от «26 01» 2017г. № _____
на № _____ от «__» _____ 2017г.



«Утверждаю»

Ректор ТТУ имени академика М.С.
Осими д.т.н., профессор
Одиназода Х.О.

АКТ

о внедрении изобретения «Установка для измерения теплоемкости твердых тел»
в учебном процессе

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

Факт использования изобретения подтверждаем:

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



Идиев М.Т.

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

Ганиева Н.И.

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

Гулов С.С.

Зав. кафедрой «Физика» факультета
«Энергетики», к.ф.-м.н., доцент

Ходжахонов И.Т.