

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

На правах рукописи

РАХМАТУЛЛОЕВА Гулноза Мухриевна

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1**

Научная специальность:

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, академик

НАН Таджикистана, профессор

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)..	11
1.1. Использование алюминия и его сплавов в электротехнике	11
1.2. Теплоёмкость алюминия, титана и щелочных металлов.....	16
1.3. Особенности окисления алюминия и его сплавов с щелочными металлами.....	20
1.4. Коррозионно-электрохимическое поведения сплавов алюминия с титаном и щелочными металлами.....	25
1.5. Заключение по главе 1 и постановка задачи.....	29
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ.....	31
2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов и сплавов.....	31
2.2. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов.....	38
2.3. Установка и методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	45
ГЛАВА 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА $AlTi_{0.1}$ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	49
3.1. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$	49
3.2. Влияние добавки лития на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$	53
3.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции	

алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием.....	58
3.4. Влияние добавки калия на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1.....	63
3.5. Заключение к главе 3.....	69
ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1 С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.....	77
4.1. Влияние добавки лития на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в твердом состоянии.....	77
4.2. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием в твердом состоянии.....	85
4.3. Влияние добавки калия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в твердом состоянии.....	93
4.4. Заключение к главе 4.....	100
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1, В СРЕДЕ ВОДНОГО РАСТВОРА NaCl.....	103
5.1. Влияние добавки лития на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде водного раствора NaCl.....	103
5.2. Влияние добавок натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl.....	109
5.3. Влияние добавки калия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде водного раствора NaCl.....	116
5.4. Заключение к главе 5.....	124
ВЫВОДЫ.....	130
ЛИТЕРАТУРА.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Алюминий по электропроводности среди металлов занимает четвертое место после золота, серебра и меди. Электропроводность отожженного алюминия составляет приблизительно 62% электропроводности отожженной стандартной меди, но благодаря малому удельному весу алюминий имеет проводимость на единицу массы в 2 раза большую, чем медь. Именно это дает основание об экономической выгоды применения алюминия в качестве материала для проводников. При равной проводимости (на одной и той же длине) алюминиевый проводник имеет площадь поперечного сечения на 60% большую, чем медный, а масса его составляет только 48% массы меди. Однако вышеперечисленные традиционные подходы не позволяют, сохранив приемлемый уровень электропроводности, одновременно значительно повысить прочность алюминиевых проводников, приблизив ее к уровню медных материалов, а также увеличить температуру эксплуатации [1].

Материалы электротехнического назначения должны сочетать высокую электропроводность, прочность, износостойкость, коррозионную стойкость, сохраняющиеся при повышенных температурах. Поскольку температура начала рекристаллизации нелегированного алюминия ниже 250°C, то электротехнический алюминий типа А5Е, А7Е не отвечает требованиям потребителей по механическим свойствам. Реализуемая на рынках электротехническая катанка из сплава марки АВЕ, легированного небольшими добавками кремния и магния, имеет повышенные прочностные характеристики, но недостаточную электропроводность [2].

Из-за низкой механической прочности в ряде случаев в электротехнике использование в качестве проводника алюминия затруднено или просто невозможно. Легирование другими металлами алюминия можно повысить его механическую прочность. В этом ряду особое место отводится сплавам алюминия с различными добавками [3-7].

Провода, созданные из марки А5Е и А7Е не удовлетворяют данным требованиям, поскольку они сильно разупрочняются даже после кратковременных нагревов до 100 °С. Для решения данной проблемы наиболее перспективным является создание проводов, изготовленных из низколегированного алюминиевого сплава с добавкой титана. Так как данный элемент значительно повышает термостойкость алюминия, другими словами, повышает температуру рекристаллизации.

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показали, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих элементов: Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Эти элементы существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменение электропроводности [3-7].

В современном мире область применения щелочных металлов чрезвычайно велика. Щелочные металлы широко используются в современной науке и технике. Такое широкое применение эти элементы (Li, Na, K, Rb и Cs) получили благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, таких как низкие плотность и вязкость, высокие температуры плавления, изменяющиеся в диапазоне от 301,59 К (Cs) до 453,69 К (Li) при нормальном атмосферном давлении, широкий диапазон температур в жидком состоянии, высокие значения температуры испарения от 943 К (Cs) до 1615 К (Li), высокая тепло- и электропроводность и многие другие свойства. Так, например, щелочные металлы являются незаменимым элементом в атомной энергетике, а также в термоядерных реакторах, где щелочные металлы применяют в качестве охладителей.

Получение достоверных экспериментальных сведений о различных свойствах сплава AlTi_{0.1} с Li, Na и K позволяют разработать новый сплав для электротехнического назначения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью данной работы является экспериментальное исследование физико-механических и физико-химических свойств алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1} с щелочными металлами (Li, Na, K).

Задачи исследования:

- изучить влияние добавок щелочных металлов (Li, Na, K) на изменение структуры и механических свойств алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1};
- измерения удельной электропроводимости сплава AlTi_{0,1} с щелочными металлами;
- определить температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1} с щелочными металлами;
- исследовать кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1} с Li, Na и K и определить механизмы его окисления;
- изучить фазовый состав продуктов окисления тройных сплавов;
- определить концентрационную зависимость изменений анодных характеристик алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1} с щелочными металлами и выявить влияние концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов в коррозионной среде NaCl.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (Микроскоп КР-L 3230-2K);
- метод Бринелля для определения твёрдости металлов (твёрдомер MODEL HBRV-187.5D);
- метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;

- метод термогравиметрии для изучения кинетики процесса окисления металлов и сплавов;

- рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3);

- потенциостатический метод для изучения анодных свойств сплавов (ПИ 50-1.1).

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:

- методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия, особенно от 0,01 до 0,5 мас.% значительно измельчают структурные составляющие алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1;

- стандартными методами измерения (метод Бринелля) твёрдости металлов показано, что добавка до 0,5 мас.% щелочных металлов (Li, Na, K) увеличивают твёрдость и прочность сплава AlTi0.1;

- в режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена теплоемкость алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с щелочными металлами. В результате математической обработки получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций вышеуказанных сплавов в интервале температур 300-800К. С помощью полученных зависимостей показано, что с ростом содержания Li, Na и K теплоемкость сплавов увеличивается, а значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости сплава AlTi0,1 от содержания Li, Na и K объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании натрием. Рост изменений термодинамических функций сплавов от температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решетки сплава AlTi0,1 с Li, Na и K;

- методом термогравиметрии показано, что с ростом температуры и содержания лития, натрия и калия в алюминиевом проводниковом сплаве AlTi0.1 скорость его окисления незначительно увеличивается. Установлены

закономерности изменения кинетических характеристик процесса окисления сплавов в твёрдом состоянии в воздушной среде;

- методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении исследованных сплавов образуются простые оксиды и оксиды типа шпинелей: Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $\text{Li}_{2.03}\text{Ti}_{3.43}\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, $\text{Al}_{21.86}\text{K}_{2.59}\text{O}_{34}$. Установлена роль модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления и механизме процесса окисления сплавов;

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с показано, что добавка щелочного металла (Li, Na, K) в сплав AlTi0.1 способствует смещению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений, а скорость коррозии при введении 0,01–0,5 мас.% Li, Na и K снижается на 10–20 %. В зависимости от концентрации хлорид-иона в электролите NaCl отмечены рост скорости коррозии сплавов и смещение электрохимических потенциалов в область отрицательных значений.

Практическая значимость работы. Установлены оптимальные концентрации лития, натрия и калия в алюминиевом проводниковом сплаве AlTi0.1. Разработаны составы новых материалов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан ТД № 1443. Результаты работы могут быть использованы в радиоэлектронике, вычислительной технике, электротехнике, в бытовой технике, при разработке методов и технологий получения окрашенных анодных оксидных плёнок с заданными функциональными свойствами на алюминии и его сплавах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты микроструктурного анализа и исследовании механических свойств алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием;

- результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием;
- закономерности изменения кинетических параметров процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием;
- результаты исследований продуктов окисления сплавов, установление их роли в процессе окисления и механизма окисления сплавов в твёрдом состоянии;
- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl;
- установленные оптимальные концентрации лития, натрия и калия как модифицирующего компонента, улучшающие коррозионную стойкость алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных источников по теме исследования, определении целей, формулировании задач исследования, определении методов исследования и в проведении экспериментальных исследований, в обработке и анализе полученных данных, написании статей, формулировке положений и выводов, оформлении диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития текстильной промышленности Республики Таджикистан в период ускоренной индустриализации», ТТУ им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2024); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния», ХГУ имени акад. Б. Гафуров (Худжанд, 2024); II Международной научной конференции

«Инновационное развитие науки», Центр по исследованию инновационных технологий Национальной Академии наук Таджикистана (Душанбе, 2022); Республиканской научно-практической конференции, посвящённой двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук, Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2022); Республиканской научно-практической конференции «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов», посвящённая 30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, Центр исследования инновационных технологий Национальной Академии наук Таджикистана (Душанбе, 2021).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 научных работ, из них 7 в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 10 в материалах конференции. Получен 1 малый патент Республики Таджикистан ТД № 1443 и на основе этого патента автором получен акт опытно-промышленного испытания сплавов в ГУП «Коргохи машинасози».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на 152 страницах компьютерного набора, включает 61 рисунок, 46 таблицы, 153 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)

1.1. Использование алюминия и его сплавов в электротехнике

Алюминий по электропроводности среди металлов преимущественно занимает 4-е место за металлами как Au, Ag и Cu (табл. 1.1). Электропроводность алюминия после отжига составляет около 62% от электропроводности термически обработанной меди (электрическое сопротивление измеряется на отожженной проволоке), исключение делает малый удельный вес алюминия по сравнению с медью [8].

Таблица 1.1

Удельное электрическое сопротивление металлов при 18 °С (Ом·мм²/м)

Металл	Ag	Cu	Al	Mg	Zn	Cd	Ni	Fe
Электрическое сопротивление	0,0158	0,0138	0,0265	0,0146	0,059	0,0725	0,038	0,097

Согласно ГОСТ 11069- 2019 на алюминий первичный в настоящее время имеется 13 марок алюминия, отличающихся количеством примесей. Для использования в электротехнических изделиях предусмотрена специальная марка алюминия АЕ (табл.1.2), на которой измеряется в отличие от остальных удельное электрическое сопротивление. Величина удельного электрического сопротивления алюминия АЕ должна быть не более 0,0280 Ом·мм²/м при 20°С (электрическое сопротивление измеряется на отожженной при 350±20°С проволоке).

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100°С.

Химический состав алюминия первичного согласно ГОСТ 11069-2019 [9]

Марки алюминия	Проценты (по массе)						
	Алюминий не менее	Примеси не более					
		Железо	Кремний	Медь	Цинк	Титан	Всего
Особой чистоты							
А 999	99,999	-	-	-	-	-	0,001
Высокой чистоты							
А 995	99,995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,005
А 99	99,990	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,010
А 97	99,970	0,015	0,015	0,005	0,004	0,002	0,030
А 95	99,950	0,030	0,030	0,010	0,005	0,002	0,050
Технической чистоты							
А 85	99,85	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01	0,15
А 8	99,80	0,12	0,10	0,01	0,04	0,02	0,20
А 7	99,70	0,16	0,16	0,01	0,05	0,02	0,30
А 6	99,60	0,25	0,20	0,01	0,06	0,03	0,40
А 5	99,50	0,30	0,30	0,02	0,06	0,03	0,50
А 0	99,00	0,50	0,50	0,02	0,08	0,03	1,00
А	99,00	0,80	0,50	0,03	0,08	0,03	1,00
АЕ	99,50	0,35*	0,12	0,02	0,05	0,01**	0,50

*Железа не менее 0,18%.
**Для суммы: Ti+V+Mn

В табл. 1.3 приведены физические свойства чистого (99,996% алюминия) электролитического рафинированного алюминия.

Таблица 1.3

Физические свойства алюминия АЕ [9]

Свойства	Показатели
Плотность, $г/см^2$	2,69
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом · мм ² /м	0,0282
Температурный коэффициент электрического сопротивления, 1/°С	0,00429
Точка плавления, °С	660,2
Коэффициент линейного расширения, 1/°С	$23,86 \cdot 10^{-6}$

Легирующие и примесные составы влияют на изменение микроструктуры и размера зерна, что в итоге влияет на величину электропроводности алюминия (рис. 1.1, 1.2). Наибольший рост

микротвердости наблюдается при введении малорастворимых в алюминии элементов. Однако атомные радиусы этих элементов существенно отличаются от атомного радиуса алюминия [8].

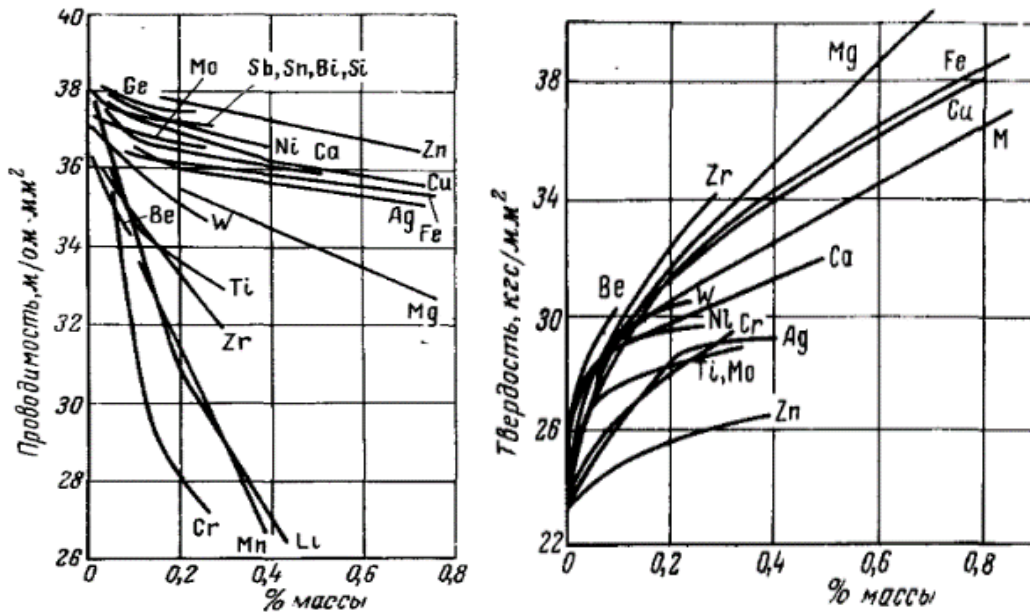


Рисунок 1.1. Влияние различных примесей на электрическую проводимость и микротвердость алюминия [9]

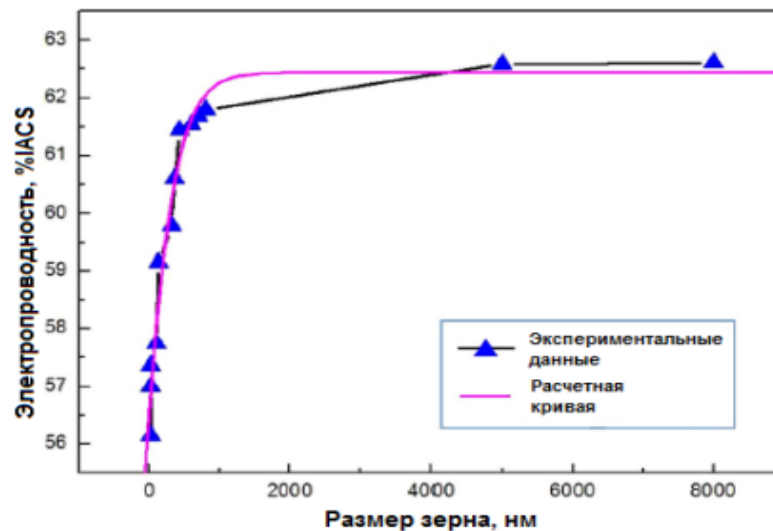


Рисунок 1.2. Воздействие размера зерна на электропроводность Al [8]

Авторы [7, 8] установили значение K , зависящее от величины отношения предела прочности к удельному электрическому сопротивлению. Наибольший прирост прочности установлен при введении добавок никеля, кобальта и железа. Эти элементы практически нерастворимы в алюминии, и упрочнение достигается за счет образования соединений Fe_3Al , $NiAl$ и Co_2Al_9 .

Из всех исследованных авторами [7, 8] легирующих добавок меньшее повышение электрического сопротивления вызывают добавки церия (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Влияние различных добавок на удельное электрическое сопротивление и механическую прочность алюминия (проволочные образцы 1,0 мм) [7, 8]

Содержание компонентов, % по массе	Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²		Относительное удлинение, %		Удельное электрическое сопротивление ϵ , $\frac{\text{Ом/мм}^2}{\text{м}}$	$K = \frac{\sigma_B}{\rho}$	
	Нагартованное*	Отожженное	Нагартованное*	Отожженное		Нагартованное*	Отожженное
А 99 (по ГОСТ 11069-64)	9,0	5,0	30,0	50,0	0,0264	3,4	1,9
0,29 Fe Al	18,3	8,8	2,2	24,0	0,0279	6,5	3,2
0,1 Si, ост. Al	-	-	-	-	-	-	-
0,17 Fe, ост. Al	16,7	7,8	6,4	34,0	0,0276	6,0	2,9
0,5 Fe, ост. Al	22,4	10,1	4,8	27,5	0,0278	7,9	3,6
0,16 Fe, ост. Al	23,3	13,3	2,8	15,2	0,0280	8,0	4,8
0,6 Ni, ост. Al	17,1	8,9	6,5	32,0	0,0268	6,2	3,3
0,32 Ni, ост. Al	19,1	7,2	5,7	30,1	0,0274	7,0	2,6
1,05 Ni, ост. Al	23,5	9,7	2,5	30,1	0,0276	8,2	3,2
0,24 Co, ост. Al	16,9	7,3	4,9	48,0	0,0271	6,2	2,9
0,5 Co, ост. Al	18,7	8,4	5,7	40,7	0,0280	6,7	3,0
1,0 Co, ост. Al	22,1	10,8	3,8	29,3	0,0279	7,8	4,9
0,15 Nb, ост. Al	14,7	7,8	6,8	32,0	0,0278	5,2	2,4
0,25 Nb, ост. Al	14,5	6,4	5,8	22,3	0,0276	5,2	2,3
0,45 Nb, ост. Al	15,0	6,0	6,5	33,7	0,0276	5,2	2,2
0,23 Ве, ост. Al	15,9	6,9	5,3	32,7	0,0270	5,8	2,6
0,5 Ве, ост. Al	18,2	7,9	4,5	31,0	0,0273	6,6	2,9
1,1 Ве, ост. Al	20,6	9,8	4,5	28,0	0,0275	7,3	3,2
0,27 Се, ост. Al	18,3	7,7	22,0	45,7	0,0267	5,9	2,9
0,57 Се, ост. Al	17,3	8,0	14,8	28,0	0,0267	6,7	3,0
1,07 Се, ост. Al	18,0	8,0	6,6	20,8	0,0271	6,5	2,8

*Сильно деформированная проволока.

Вводимые в качестве упрочнителей легирующие элементы повышают устойчивость алюминия к нагревам, другими словами, повышают температуру рекристаллизации. В таблице 1.5 приведены данные о температуре [10] рекристаллизации алюминия в зависимости от введения некоторых 11 легирующих элементов согласно работе [11]. Максимальная температура рекристаллизации отмечена у Al с добавками Zr. Температура рекристаллизации для чистого Al составляет около 150⁰C, а при продолжительном нагреве прочность наступает близко к 100⁰C.

Таблица 1.5

Влияние легирующих добавок на повышение температуры рекристаллизации алюминия марки А99 [9]

Легирующая добавка, % по массе	Температура рекристаллизации, °C	Легирующая добавка, % по массе	Температура рекристаллизации, °C
0,4Fe	240	0,5Ca	205
1,0Fe	240	0,1Ca	190
0,4Cu	205	0,1Ti	240
0,1Zr	315	0,3Ti	290
0,2Mg	220	0,2Ag	185
0.02Be	210	0,8Ag	205
0,3Ni	180	0,1Mn	260
0,15Mo	230	А99	185

Учитывая значительную модифицирующую роль из групп боридов, введение бора должны признать очень полезным, поскольку происходит сразу увеличение прочностных характеристик алюминия (табл. 1.6).

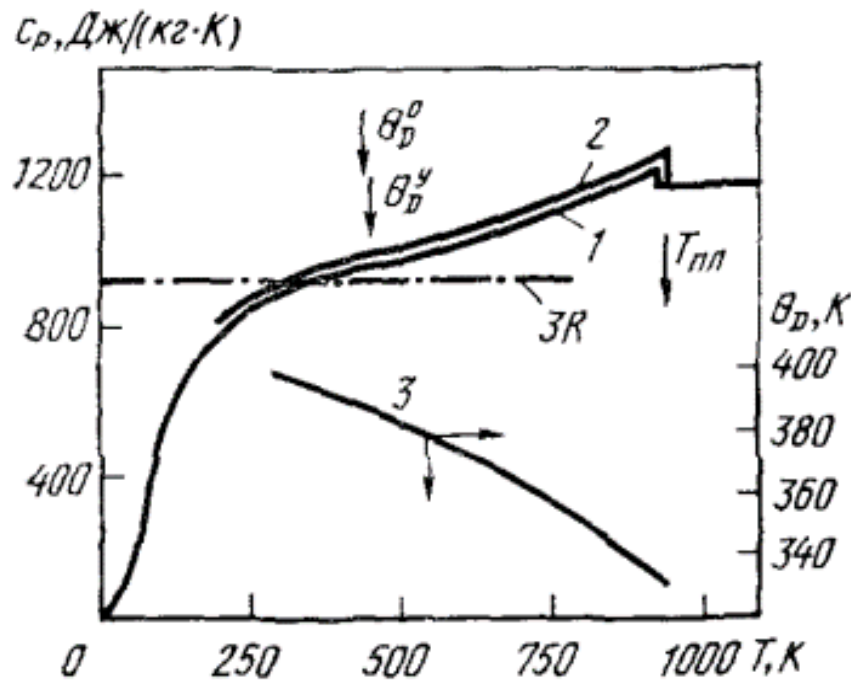
Влияние бора на свойства алюминия АЕ [9]

№	Содержание бора, %	ρ , Ом · мм ² /м	Механические свойства		
			σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	-	0,0315	135,2	71,5	25,0
2	0,01	0,0313	149,9	75,5	24,0
3	0,10	0,0305	157,8	83,3	21,0

Данные патентного поиска по литературе указывают на позитивную роль редкоземельных элементов на механические и коррозионные свойства алюминия, что в итоге не понижает его электропроводность [9].

1.2. Теплоёмкость алюминия, титана и щелочных металлов

При обычном нормальном давлении до $T_{пл} = 933,61$ К [11] алюминий имеет г.ц.к. структуру кристаллической решетки с периодом $a=0,40496$ нм при 298К. Некоторые тепловые свойства Al и значение его теплоемкости приведены в табл. 1.7 и графически показаны на рис. 1.3 [11-16].

Рисунок 1.3. Зависимость теплоемкости Al от T , К:

1 - данные [15], 2 - [11, 13], 3 - [17]

Теплофизические свойства алюминия [11-16]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	α·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
50	-	483,6	358*	1350	0,0478/0,0476	-
100	2.725	800.2	228*	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	903.7	109*	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550* ¹	1153.8	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99*
933,61 _s	2.368	1228.2	68.0* ¹	217.7* ¹ /208* ¹	10.74* ¹ /10.565*	1.06
933,61 _l	2.350	1255.8	35.2* ¹	98.1-	-24.77-25.88	1.06
1000	2.290	1176.7	36.4* ¹	100.6-	-28.95	1.04
1100	-	1176.7	39.5* ¹	106.4-	-31.77	-
1200	-	1176.7	42.4* ¹	-	-34.40	-
1400	-	1176.7	44.8* ¹	-	-36.93	-

*¹ Данные требуют уточнения.

*² Числитель - данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель - данные, рекомендованные [29] (см. [31]);

*³ Числитель - данные, рекомендованные в работе [32], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель - то же, скорректированные.

На рис. 1.4 показана зависимость теплоемкости Ti , ожидаемая из поведения теплопроводности и плотности $C_p = \lambda/(ab)$; выше $T_{пл} C_p^* / 3R \approx 2$.

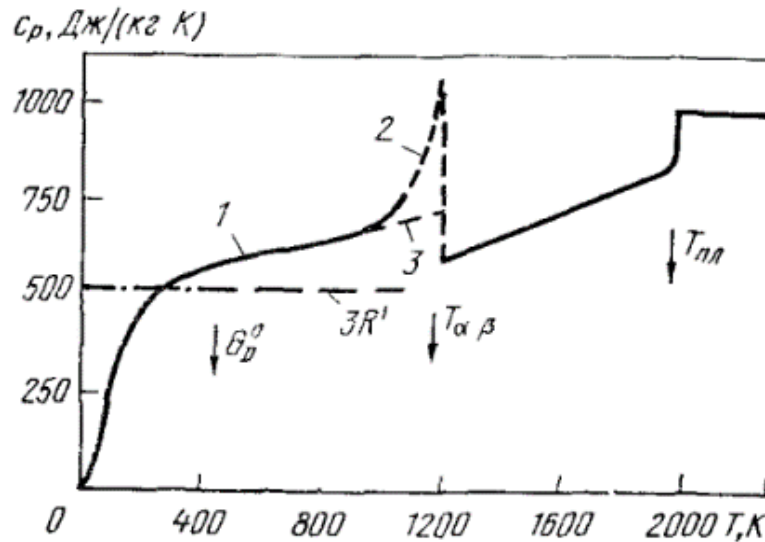


Рисунок 1.4. Зависимость теплоемкости T_i от T, K :

1 - [11, 13], 2 - [12], 3 - $C_p = \lambda/(ab)$

Сведения об удельной теплоемкости лития показаны на рис. 1.5. Температурные зависимости теплоемкости насыщаются вблизи температуры Дебая и пересекают классическое значение $3R$.

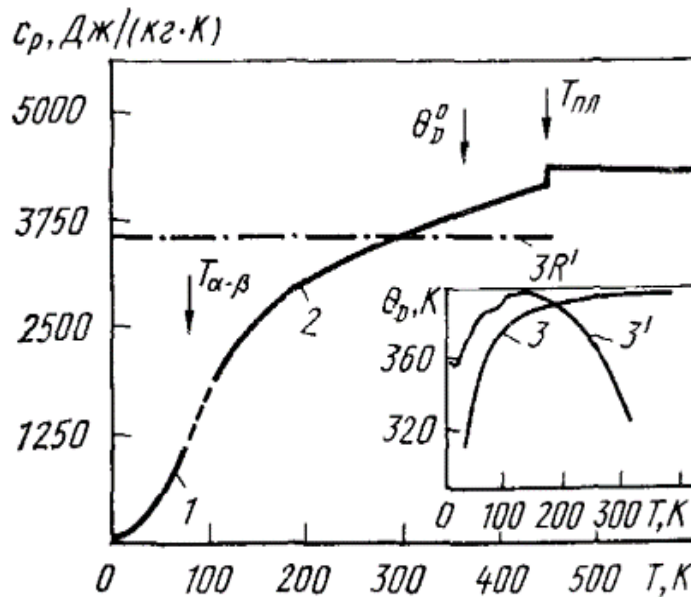


Рисунок 1.5. Зависимость теплоемкости Li от T, K :

1- [11]; 2- [12], 3- расчётные, 3'- опытные [14]

Теплоемкость жидкого натрия графически показана на рис. 1.6. Теплопроводность натрия снижается при увеличении температуры. Натрий в жидком состоянии наиболее теплопроводный. Теплопроводность жидкого

натрия имеет величину 60-86 Вт/(м·град). По сравнению с другими жидкими металлами натрий обладает высокой теплопроводностью [19-24].

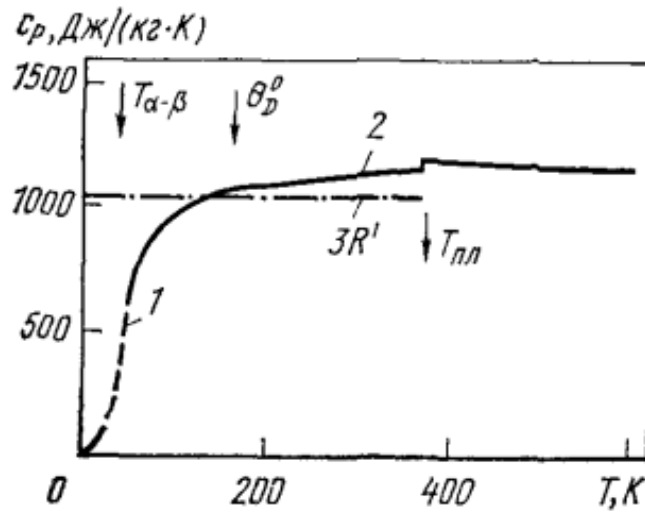


Рисунок 1.6. Зависимость теплоемкости Na от T , К:

1 -[21]; 2 -[22]

На рис. 1.7 и в табл. 1.8 представлены значения теплоемкости калия, теплоемкости и коэффициента теплопроводности сплавов калия с натрием. По сравнению с другими жидкими металлами щелочные металлы (литий, натрий и калий) обладают высокой теплопроводностью.

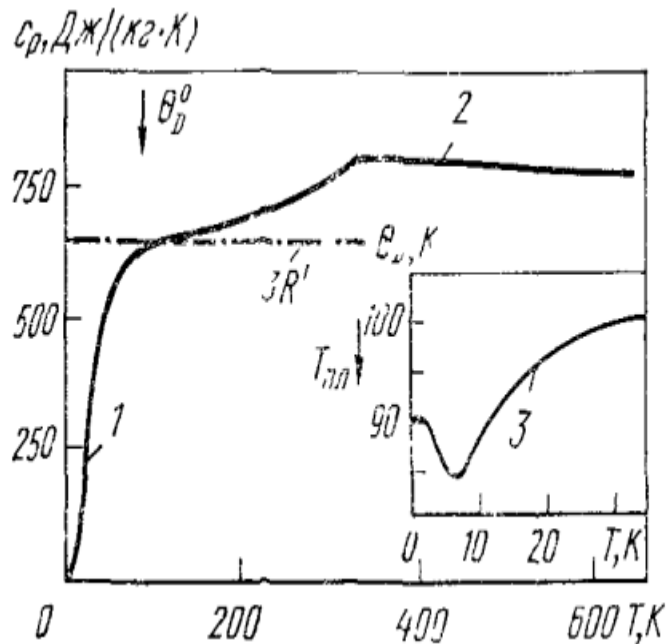


Рисунок 1.7. Зависимость теплоемкости K от T , К:

1- [20]; 2- [21]; 3- [22]

Теплоёмкость и коэффициент теплопроводности сплавов с калием и натрием

Параметры		Сплавы			
		$C_p, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$		$C_p, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
Температура, К					
260		-	-	20,6	0,997
280		-	-	21,1	0,984
293		1,17	24,7	21,4	0,975
300		1,16	24,7	21,5	0,971
Химический состав, %	К	44		78	
	Na	56		22	

1.3. Особенности окисления алюминия и его сплавов с щелочными металлами

Окисление алюминия. Кинетические кривые окисления алюминия в температуре 1073К-1883К [25] показаны на рис. 1.8. Константы кинетики окислительного процесса при эффективной энергии активации $E=18,5$ ккал/моль и величине предэкспоненциального множителя $A=3.3\cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4\cdot\text{с}$ представлены в табл. 1.9 [26-28].

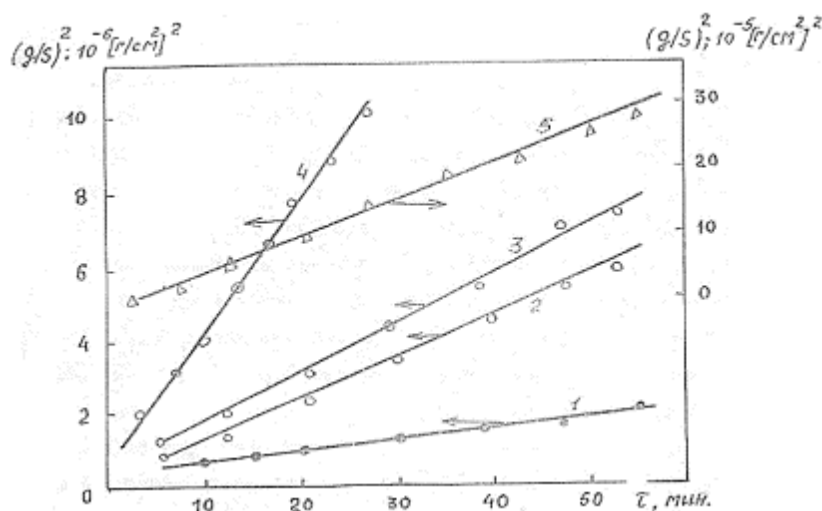


Рисунок 1.8. Кинетические кривые окисления алюминия
1-840, 2-1000, 3-1400, 4-1500, 5-1560⁰С [25]

Константы кинетики окислительного процесса [28]

К, г ² /см ⁴ ·с	673К	873К	1113К	1273К	1673К	1773	1823К
	$7.2 \cdot 10^{-16}$	$6.8 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$3.2 \cdot 10^{-16}$	$3.9 \cdot 10^{-16}$	$8.1 \cdot 10^{-16}$	$8.1 \cdot 10^{-16}$

Окисление системы алюминий-титан. Сплавы, содержащие титан, широко применяются в качестве легирующей добавки при выплавке коррозионностойких и жаропрочных сталей, для снижения вредного влияния азота, серы, измельчения литого зерна и повышения механических свойств. Использование лигатур алюминия с титаном позволяет понизить остаточное содержание кислорода и неметаллических включений. С другой стороны, алюминий является распространенной легирующей добавкой в производстве титановых сплавов, применяемых в новой технике.

Высокотемпературное окисление титана изучалось многими авторами [28-30]. В работе [29] показано, что титан окисляется со скоростями, подчиняющимися равным уравнениям в зависимости от температуры и времени.

Окисление жидких сплавов Al-Ti изучалось нами термогравиметрическим методом на образцах, содержащих от 3 до 50 мол. % Ti, в интервале температур 1200 –1600 °С. Состав исследованных композиций, константы скорости окисления и вычисленные энергии активации этого процесса помещены в табл. 1.10, а кинетические кривые окисления сплавов в работе [29].

Достаточно подробно исследована и окисляемость твердых сплавов титана и других элементов с алюминием [29, 31-55]. Установлено положительное влияние алюминия на жаростойкость титана.

Константы скорости и энергии активации окисления жидких сплавов Al–Ti

<i>Al</i> , мас. %	<i>Ti</i> , мас. %	<i>T</i> , °C	<i>K</i> , м ² /см ⁴ ·с)	<i>E</i> , Ккал/моль
94,8	5,2	1200	$1,25 \cdot 10^{-9}$	33,0
		1330	$3,33 \cdot 10^{-9}$	
		1550	$1,46 \cdot 10^{-8}$	
83,5	16,5	1290	$2,33 \cdot 10^{-8}$	14,8
		1405	$3,42 \cdot 10^{-8}$	
		1550	$4,58 \cdot 10^{-8}$	
63,8	37,2	1400	$4,67 \cdot 10^{-8}$	40,0
		1480	$7,50 \cdot 10^{-8}$	
		1550	$1,20 \cdot 10^{-8}$	
56,8	43,2	1400	$2,9 \cdot 10^{-8}$	43,8
		1460	$4,4 \cdot 10^{-8}$	
		1550	$8,3 \cdot 10^{-8}$	
		1550	$1,7 \cdot 10^{-7}$	
36,0	64,0	1600	$2,8 \cdot 10^{-7}$	67,0

Дополнительную информацию об особенностях окисления этих сплавов может дать изучение образующихся окисных пленок. В системе Al_2O_3 – TiO_2 отмечается крайне низкая растворимость TiO_2 в Al_2O_3 [29, 38] и существование одного химического соединения Al_2TiO_5 (1850 °C) [46]. При более низких температурах оно подвергается эвтектическому распаду на рутил и α - Al_2O_3 . Так, по данным [46], рентгенографический анализ смесей Al_2O_3 и TiO_2 , нагретых на воздухе до 1700 °C с различным временем выдержки, не показал заметных смещений линий, характерных для обожженного глинозема. Во всех случаях, когда в образцах наблюдалась вторая фаза, она соответствовала соединению Al_2TiO_5 .

На рис. 1.9 помещены ИК-спектры продуктов окисления сплавов алюминия с титаном. Кривые 1-6 относятся к сплавам, содержащим

соответственно 1,5; 5,2; 6,5; 10,0; 25,0 и 40 ат.% Ti. В первых двух образцах полосы поглощения 450, 490, 592, 638 и 710 см^{-1} свидетельствуют о том, что окисленная пленка представляет собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Что же касается окисной фазы, полученной на расплава с 65 ат.% Ti, то верхний слой ее имеет спектр $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в нижнем, контактирующем с металлом появляется полоса 465 см^{-1} , что указывает на появление новой фазы с более высоким содержанием титана. Кривые 4–6, характеризующие пленки, полученные на сплавах с 10, 25 и 40 ат.% Ti, имеют полосы при 462, 555, 615 и 645 см^{-1} , которые существенно отличаются от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и их можно отнести к спектрам твердых растворов.

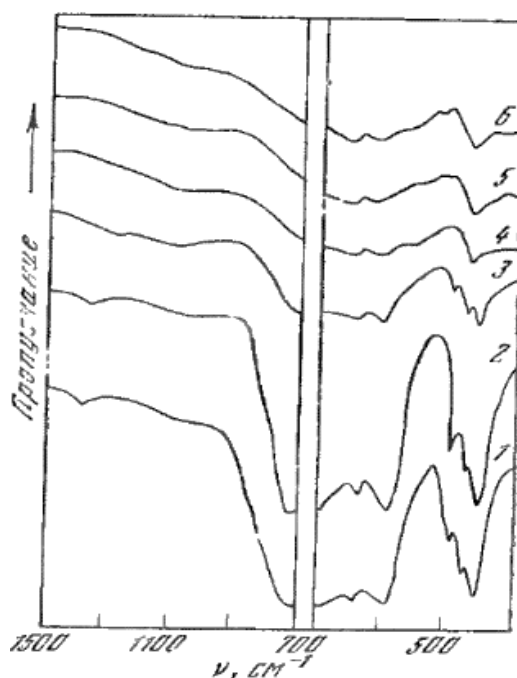


Рисунок 1.9. Ик-спектры продуктов окисления сплавов алюминия с титаном: 1–1 мас. % Ti; 2–5; 3–6,5; 4–10; 5–25; 6–40 мас. % Ti

Результаты рентгеноструктурного анализа синтетических сплавленных смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, содержащих 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10; 50 и 100 мол. % TiO_2 , приведены на рис. 1.10. Из этих данных следует, что добавка до 5 мол. % TiO_2 к корунду вызывает ощутимую деформацию решетки Al_2O_3 , а последующее повышение содержания TiO_2 не влияет на ее параметры. По-видимому, при температурах спекания (1800 °С) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно

растворение до 5 мол. % TiO_2 , и подтверждением этому является то, что выделение новой фазы фиксируется в смесях, содержащих более 5,0 мол. % TiO_2 , и особенно отчетливо она проявляется в сплавах эквимольного состава.

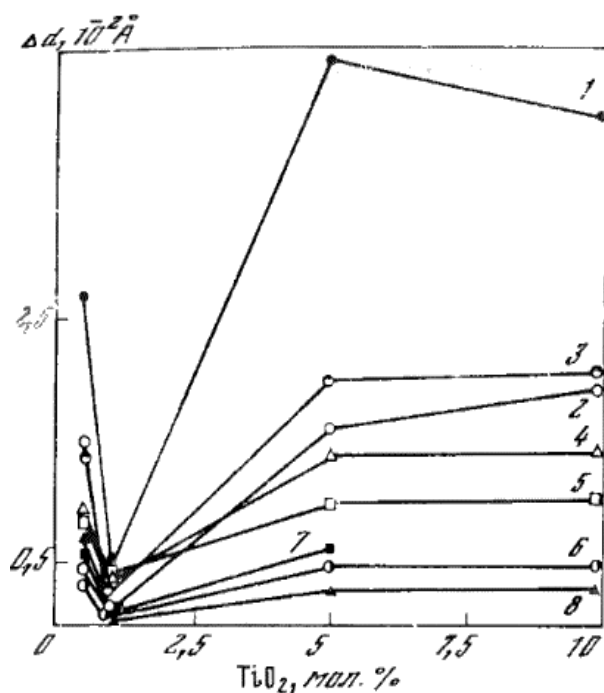


Рисунок 1.10. Изменение межплоскостных расстояний для системы Al_2O_3 – TiO_2 : 1–плоскость 102; 2–104; 3–110; 4–113; 5–024; 6–116; 7–211; 8–018

Окисление сплавов алюминия с щелочными металлами. Автором работы [50] исследованы физико-химические свойства алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием. В соответствии с различными свойствами этих металлов закономерно растёт окисление, что свидетельствует об уменьшении значений энергии активации для сплавов (табл. 1.11) [50].

Таблица 1.11

Значения энергии активации окислительного процесса для сплавов от содержания лития, натрия и калия в твердом состоянии [50]

Содержание легирующих компонентов в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, мас.%				
	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0
Li	118,5	114,0	108,3	102,1	93,9
Na		110,1	103,9	96,0	87,6
K		105,9	98,0	91,8	83,5

1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов алюминия с титаном и щелочными металлами

В настоящее время большое внимание уделяется изучению электрохимического поведения алюминия в водных средах в связи с перспективой его использования в качестве активных анодов в химических источниках тока резервного типа [56-58], а также в технологиях синтеза оксидов и гидроксидов алюминия, в том числе и наноразмерных [59-61]. При этом особое внимание уделяется исследованию электрохимического растворения алюминиевого анода в нейтральных солевых растворах, в основном в хлоридсодержащих [62]. Однако применение анодных материалов на основе алюминия в водных средах ограничено появлением у металла отрицательного дифференц-эффекта [63]. Этот эффект в условиях анодной поляризации в водных солевых средах сопровождается процессом саморастворения металла с выделением водорода. Снизить саморастворение алюминиевого анода можно путем изменения состава электролита [56-58].

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Al-Ti.

На диаграмме состояния Al-Ti со стороны алюминия протекает перитектическая реакция при 665°C $\text{Ж} + \text{TiAl}_3 \rightarrow \text{Al}$, при этом жидкость содержит $0,12 \div 0,15\%$ Ti, а твёрдый раствор на основе алюминия $1,2-1,4\%$ Ti. Растворимость в твёрдом состоянии снижается до $0,2-0,3\%$ Ti при 527°C , а в жидком состоянии постепенно растёт до 1% Ti при 927°C [60].

Удельное электросопротивление алюминия растёт линейно до $6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, соответствует $1,3\%$ Ti в твёрдом растворе, а т.э.д.с. повышается на $200 \cdot 10^{-9}$ В/К от введения каждого $0,1\%$ Ti, растворимого в твёрдом состоянии. Прирост механических свойств на $10-20\%$, вызываемый легированием титаном, вероятно, происходит вследствие измельчения зерна. У горячекатанных сплавов с 5% Ti $HV = 360 \text{ МН/м}^2$, $\sigma_B = 140 \text{ МН/м}$, $\delta = 15\%$. Каждый 1% вводимого титана увеличивает модуль упругости на 2600 МН/м^2 . Коррозионная стойкость деформированных полуфабрикатов несколько уменьшается [61-63], в то же время в фасонных отливках эффект от

измельчения зерна более чем компенсирует это снижение. В щелочных растворах титан окисляется также быстро, как алюминий [60].

Прежде необходимо отметить, что титан является обычной примесью алюминия, вносимой из бокситов в виде нескольких процентов TiO_2 – с одной стороны, а с другой, это один из элементов в ряду Ta, Ti, Sr, V, Nb, W, Mo, W, Se, оказывающих наиболее модифицирующее внимание на структуру алюминиевых сплавов, причём для достижения определённого эффекта модифицирования необходимо ввести в количестве менее 1% [56].

При применении титана в качестве модификатора дискуссионным вопросом является: какое соединение вызывает эффект модификации. Одни учёные считают, что модифицирующее действие проявляет карбид титана TiC . Углерод, необходимый для образования соединения, вводится в виде порошкового графита или с помощью C_2Cl_6 , либо переходит из металлического расплава (графитовый тигель или включения в сплаве). Другие утверждают, что процесс модифицирования связан с образованием соединения $TiAl_3$. Вопрос о модифицирующем эффекте продолжает оставаться дискуссионным. Смеси солей ($K_2TiF_6+KBF_4$) с точки зрения дополнительных добавок (углерод, алюминиевый порошок) могут одновременно образовывать смеси кристаллических соединений: TiB_2 , TiC , $TiAl_3$, AlB . Количество образуемых соединений зависит от ряда факторов, из которых следует упомянуть: локальная концентрация соединений титана и добавок, развитие плоскостей сопротивления, степень локального перегрева. Алюминиевые лигатуры являются носителями кристаллов соединения $TiAl_3$, AlB_2 TiB_2 в случае применения двухкомпонентных лигатур и соединений TiB_2 при применении трёхкомпонентных лигатур.

Нужно отметить, что немногочисленные сообщения относительно влияния титана носят весьма противоречивый характер. Изучено влияние титана на анодное поведение алюминия в нейтральной среде. Сплавы системы Al-Ti (до 5% Ti вес.) синтезировались из соответствующей лигатуры, предварительно сплавленной в вакуумной печи.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате в потенциодинамическом режиме в среде 3%-ного раствора NaCl со скоростью развёртки потенциала 20 мВ/с [56].

Методика проведения эксперимента описана в работе [56]. Результаты электрохимических исследований сплавов системы Al-Ti представлены в [56]. При росте до 0,1% Ti потенциал $E_{п.о.}$ незначительно сдвигается также в положительную область, но при значении концентрации от 0,30 до 5% практически находится на уровне чистого алюминия. Потенциал репассивации ($E_{реп.}$) алюминиево-титановых сплавов сдвигается на 10÷40 мВ в более отрицательную область значений. Так, у сплава с максимальным значением титана потенциал репассивации соответствует значению $-0,750\text{В}$.

Тщательно анализируя значения электрических токов ($i_{кр.п.}$, $i_{н.п.}$), можно отметить закономерность: от легирования зависит их значения и несколько падают, т.е. Ti (0,10%), а при более высоких значениях титана $>0,1\%$ токи начинают расти. Т.е. зависимость токов ($i_{кр.п.}$ и $i_{н.п.}$) от концентрации титана в системе Al-Ti носит параболический характер, ветви которой направлены вверх и минимум (по токам) соответствует составу Al-Ti (0,1%). Таким образом, можно заключить, что наиболее коррозионностойкими являются сплавы с интервалом концентрации титана в алюминии 0,01 ÷ 0.10 % масс. Интересна зависимость потенциала (без наложения тока) Al-Ti-сплавов от времени, причём для сплавов с содержанием титана до 2,5÷3% эти зависимости аналогичные. Совершенно иначе ведёт себя сплав Al-Ti (5%), т.к. потенциал резко падает до значения $-0,820\text{ В}$ в первые 20 минут нахождения в растворе NaCl, и дальнейшее нахождение в раствор практически не оказывает влияния на значения электродного потенциала, (практически прямая линия), т.е. у данного сплава с максимальным содержанием титана, чем у сплавов с более низким содержанием титана.

Таким образом, можно заключить, что добавка титана в пределах растворимости в алюминии несколько снижает величину критического тока

пассивации и тока полной пассивации, что связано, вероятнее всего, с изменением (уменьшением) размера зерна алюминиевого твёрдого раствора, особенно у сплавов с концентрацией титана до 0,10%. Малые добавки титана могут быть использованы для улучшения электрохимических характеристик алюминия высокой чистоты.

Исследовано также влияние микродобавок титана на коррозионно-электрохимические характеристики алюминия при скорости развёртки 2 мВ/с по методике, описанной в работе [56].

Алюминиево-титановая лигатура (5%) была получена на основе высокочистого алюминия А995. Результаты исследований даны в [56]. Из таблицы видно, что микролегирование титаном приводит к росту коррозионной стойкости сплавов Al-Ti. У исследованных сплавов все значения потенциалов ($E_{св.к.}$, $E_{кор.}$, $E_{п.о.}$) сдвигаются в положительную область.

Наиболее характерно влияние титана на ширину пассивной области, которая увеличилась в 2 раза в присутствии титана в алюминии. Из всех легированных сплавов наиболее коррозионностойким является сплав Al-Ti (0,05%), т.к. при рассмотрении влияния титана на скорость коррозии проявляется параболическая зависимость с минимумом, соответствующем составу Al-Ti (0.05%).

*Коррозионно - электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с
щелочными металлами*

Электрохимические характеристики сплавов с различной микроструктурой (твёрдый раствор α -фазы сплава с 0,9% Li и структура α -фазы с тонкодисперсными выделениями δ -фазы сплава с 2,8% Li). Увеличение же длительности старения сплава Al-2,8 Li свыше 24 ч приводит к смещению в сторону более отрицательных значений потенциала коррозии. Так, при росте лития 1-8% в сплаве скорость коррозии равна $1,87 \cdot 10^{-3}$ г/м²·час (минимальное значение) и $22,1 \cdot 10^{-3}$ г/м²·час (табл. 1.12) [56].

Другие системы, легированные с некоторыми элементами периодической системы, также мало изучены. Некоторое содержание натрия, близкое к 0,01%, значительно уменьшает коррозионную стойкость металлического алюминия (при этом сильно снижая горячеломкость) [56].

Таблица 1.12

Электрохимическое поведение сплавов алюминия с литием
в среде 3%-ного раствора NaCl [56]

Li, масс. %	$E_{ст}$, В	$i_{кор}$, А/см ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·час
1	0.890	0,056	1,87
4	1.370	0,020	7.10
6	1.590	0,022	7.37
8	1.640	0,066	22.1

Электронный потенциал алюминия при добавлении серебра становится более электроотрицательным, несмотря на то, что серебро электроположительно по отношению к алюминию. Сплав с 25% Ag в твёрдом растворе имеет электродный потенциал – 1,0 В. Таким образом, пересыщенный твёрдый раствор фактически является анодом в приграничной области. Сплавы алюминия с серебром подвержены сильной питтинговой коррозии, т.к. разность потенциалов твёрдого раствора и γ -фазы составляет ~1,5 В. Так, например, в исследованиях Тищенко Ф.Е. показано, что добавка даже 0,3% Ag может повысить скорость коррозии алюминия в восемь раз [56].

1.5. Заключение по главе 1 и постановка задачи

Известно, что свинец и его сплавы длительное время используются для изготовления оболочек кабелей, однако всевозрастающий недостаток свинца заставил работников кабельной промышленности искать его заменители. Практика показала, что для оболочек силовых кабелей наиболее рационально

применять вместо свинца алюминий, а в случае кабелей связи – алюминий и низкоуглеродистую стальную ленту. Алюминиевая оболочка может быть прессованной и сварной, а стальная – только сварной на данном уровне наших технологических возможностей.

В настоящее время кабельная промышленность стран СНГ производит в год около 120 тыс. км кабелей в алюминиевой оболочке и 6,0 тыс. км в стальных. Часть силовых кабелей в алюминиевых оболочках (около 1,0 тыс. км в год) выпускается без защитных покровов для прокладки в сухих помещениях. Несмотря на то, что выпуск кабелей в алюминиевых оболочках растет, применение кабелей марки ААГ (без покровов) остается практически на одном уровне. Причина этому низкая коррозионная стойкость технического Al в основных средах и средах, содержащих хлорид-ион.

Исследование свойства сплава AlTi0.1 с Li, Na и K является актуальной задачей, имеющей фундаментальный и прикладной характер.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ

2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов и сплавов

Установка и методика измерения твёрдости сплавов. Свойства материалов зависят не только от свойств а их атомов и других, более крупных структурных элементов, образующих данную систему, но и от того, как эти элементы располагаются в пространстве. Другими словами, в формировании свойств материалов существенную роль играет не только их химический (элементный) состав, но и структура (строение). По этой причине, структурным исследованиям, проводимым на различных масштабных уровнях, в материаловедении придают особое значение. Изучение микроструктуры является одним из главных средств исследования сплавов. Это даёт возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства сплавов, а также анализировать причины их брака. Микроструктуру алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием исследовали на световом микроскопе марки микроскоп КР-L3230-2К (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Микроскоп КР-L3230-2К

Приготовление микрошлифа для изучения микроструктуры обычно начинается с вырезания образца из определённого участка изучаемого объекта. Этот участок определяется целью проводимого исследования

(например, ближе к излому или трещине на изделии). Наиболее удобными для приготовления микрошлифов являются образцы цилиндрического или квадратного сечения диаметром или стороной квадрата от 10 до 20 мм и высотой от 10 до 30 мм.

Одной из наиболее распространенных характеристик, определяющих качество металлов и сплавов, возможность их применения в различных конструкциях и при различных условиях работы, является твердость. Испытания на твердость производятся чаще, чем определение других механических характеристик металлов: прочности, относительного удлинения и др.

Твердость по методу Бринелля (ГОСТ 9012–59) измеряют вдавливанием в испытываемый образец стального шарика определенного диаметра D (2,5; 5; 10 мм) под действием заданной нагрузки F в течение определенного времени (рис. 2.2.).

Число твердости по Бринеллю, обозначаемое HB (H – начальная буква слова Hardness – твердость; B – начальная буква названия метода определения твердости Brinell), представляет собой отношение нагрузки F к площади поверхности сферического отпечатка S и измеряется в кгс/мм² или МПа:

$$HB = \frac{F}{S}. \quad (2.1)$$

Твердость, выраженная через диаметр шарика D и диаметр отпечатка d , характеризуется формулой:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (2.2)$$

Твердость сплавов измерили по Бринеллю согласно стандартной методике на приборе твердомер MODEL HBRV-187.5D (рис. 2.3.). Испытанию подвергались образцы толщиной 10 мм, диаметром 16 мм [63].

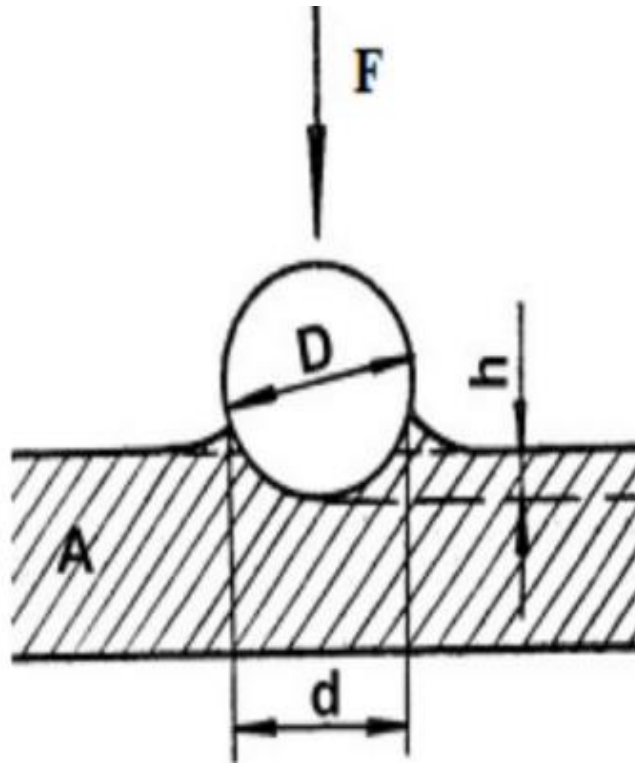


Рисунок 2.2. Схема испытания на твердость по методу Бринелля (ГОСТ 9012 – 59)



Рисунок 2.3. Твердомер MODEL HBRV-187.5D

Схема установки и методика измерения теплоемкости сплавов.

Существует много методов измерения теплоёмкости твёрдого тела. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. При медленном естественном охлаждении образцов из разных материалов в равных условиях скорости их охлаждения обратно пропорционально их теплоёмкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоёмкостей и теплоты плавления используется эталонный образец из материала известной теплоёмкости. Скорость охлаждения зависит от теплоёмкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы двух образцов, один из которых служит эталоном (его теплоёмкость известна), можно определить теплоёмкость другого [64].

Количество теплоты, теряемое элементарным объёмом dV металла за время $d\tau$, равна:

$$\delta Q = c \cdot m \cdot dT = c \cdot \rho \cdot dV \cdot \frac{dT}{d\tau}, \quad (2.3)$$

где c – удельная теплоёмкость металла; ρ – его плотность; T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, поскольку линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла большая) [65-70].

Значение dQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2.4)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T_0 – температура окружающей среды; dS – элементарная поверхность.

Сравнивая формулы (2.3) и (2.4), получаем:

$$dQ = c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.5)$$

Общее количество теплоты, которое теряет весь объем образца, равно:

$$Q = \int c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \int \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.6)$$

Считая, что $\frac{dT}{d\tau}$, c и ρ не зависят от координат точек объёма, а α , T , T_0 – от координат точек поверхности образца, можно записать:

$$c \cdot \rho \cdot V \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2.7)$$

где V – объём образца; S – площадь его поверхности [71-75].

Запишем выражение (2.7) для двух образцов одинаковой формы и размеров, но из разных металлов ($V_1 = V_2$, $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$). В этом случае их коэффициенты теплоотдачи будут одинаковы $\alpha_1 = \alpha_2$. Разделив одно выражение на другое, после простых преобразований получим

$$c_1 = c_2 \frac{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 \cdot V_1$, $m_2 = \rho_2 \cdot V_2$ – массы соответственно первого и второго образцов, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости их охлаждения, c_2 теплоемкость эталона [76-80].

Исследование теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с щелочными металлами (литий, натрий, калий) проводили по методике, описанной в работах [81-91].

Определение удельной теплоёмкости сплавов производилось на установке, схема которой приведена на рис. 2.4. Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндрические образцы с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной

температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь, и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показания цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра на компьютер через каждый 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35 °С.

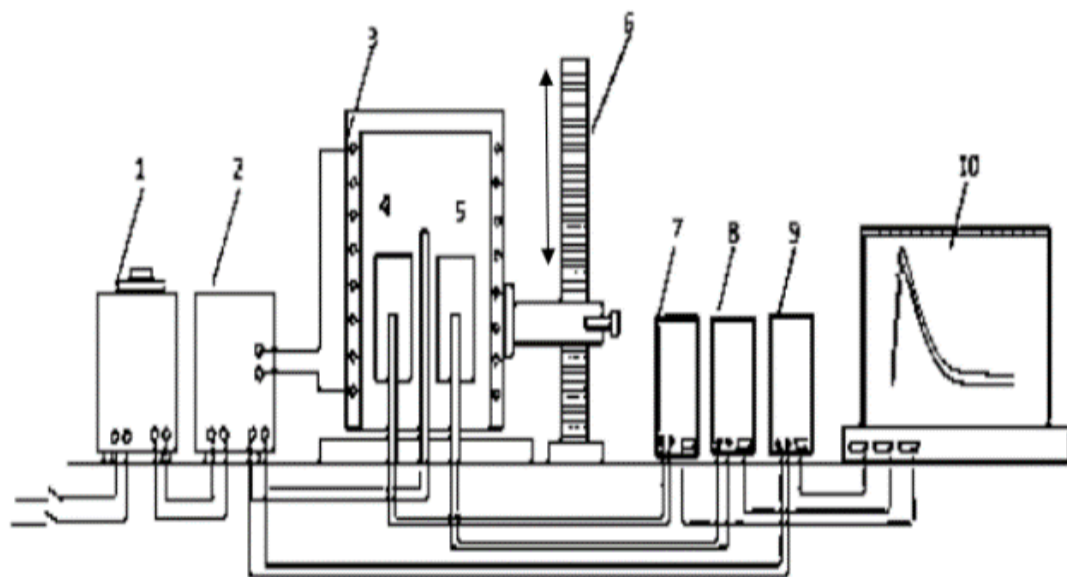


Рисунок 2.4. Схема установки для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

Предварительно для определения погрешности метода измерялась теплоёмкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоёмкость алюминия А7 относительно меди. Результаты измерения для трех параллельных экспериментов представлены в табл. 2.1 и 2.2. Установленное значение погрешности измерений теплоёмкости меди марки М00 не превышает 1,5%. Далее в качестве эталона взята медь марки М00. В этом плане именно медь является более надёжным металлом, поскольку она характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоёмкости, определенными многими авторами разными параллельными методами [82-98].

Таблица 2.1

Экспериментальные значения скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{dt}, \text{К/с}\right)$ образцов из меди марки М00 и эталона (А1 марки А7)

T, К	Cu марки М00			Эталон (А1 марки А7)		
	первое измерение	второе измерение	третье измерение	первое измерение	второе измерение	третье измерение
300	0,028967	0,00632	0,01414	0,5911	0,034538	0,0442
400	0,223664	0,07284	0,111668	0,8817	0,013025	0,0124
500	0,393825	0,1852	0,218325	0,9975	0,027545	0,0262
600	0,544436	0,34436	0,305212	1,0033	0,044371	0,0896
700	0,680403	0,55128	0,371711	0,9639	0,063968	0,1956
800	0,806652	0,80692	0,417204	0,9441	0,086800	0,3628

Таблица 2.2

Теплоемкость (кДж/(кг × К)) меди марки М00 и эталона (А1 марки А7)

T, К	Cu марки М00 по данным [13]	Cu марки М00			Эталон (А1 марки А7) по данным [13]
		первое измерение	второе измерение	третье измерение	
300	0,385	0,376	0,369	0,368	0,903
400	0,397	0,388	0,382	0,380	0,947
500	0,408	0,398	0,392	0,389	0,988
600	0,417	0,407	0,401	0,398	1,031
700	0,425	0,415	0,408	0,406	1,080
800	0,434	0,423	0,416	0,415	1,142

Сравнение экспериментально полученных значений теплоёмкости меди по отношению к алюминию марки А7 показывает почти 99%-ную сходимость с данными, приведёнными в справочнике [11].

Алюминиевый проводниковый сплав AlTi0.1 с литием, натрием и калием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 750–850 °С из алюминия марки А5 (ГОСТ 110669-01), титана марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) в виде лигатуры с алюминием (Al+2,0 мас. % Ti) и лития металлического марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75), натрия металлического марки На-1 (ГОСТ 3273-75) и калия металлического марки К (ГОСТ 10588-75). Содержание литий, натрий и калий в сплавах составило 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 мас. %. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования теплоёмкости. Состав полученных сплавов контролировалось взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново [82-98].

2.2. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением реакций окисления. Без знаний процесса окисления металлов невозможно решить проблему выбора и изыскания жаростойких металлических материалов, которые предназначены для изготовления нагревателей, печей, теплообменников и других изделий технического назначения. В связи с развитием новых отраслей техники, таких как ракетостроение, производство полупроводниковых материалов, порошковой металлургии, нанотехнологии и наноматериалов, вопросы грамотного подбора материалов, работающих при высоких температурах, остаются актуальными [99-101]. Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [102-

104]. В связи с тем, что чистые металлы редко используются в качестве конструкционных материалов, вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению являются важными и актуальными [105-108].

Алюминий начинает активно окисляться при 660–680К. Влияние исходного состояния и фазового состава оксидного слоя поверхности на кинетику окисления алюминия показано в работах [109–114]. В интервале температур 830–930К небольшой скачок скорости окисления связан с растрескиванием защитной плёнки оксида [111, 114], а также с рекристаллизацией металла. Дополнительным фактором, нарушающим защитные свойства плёнки в указанном интервале температур, авторы работы [111] связывают с кристаллизацией аморфного оксида алюминия γ - Al_2O_3 . Выше 973 К скорость окисления начинает резко возрастать. При этой температуре начинается фазовый переход γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , сопровождающийся относительным объёмным сжатием оксидной фазы [112]. Защитные свойства плёнки снижаются, сплошность ее постоянно нарушается, металл начинает быстро окисляться и удельная поверхность продуктов окисления возрастает [113, 114].

Для исследования влияния добавок щелочными металлами (литий, натрий, калий) на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 , в твёрдом состоянии сплавы с литием, натрием и калием весом 10 г были по методике описанной. Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [115-124]. Схема установки для исследования кинетики окисления сплавов приведен на рис. 2.5. Основные части установки: печь Таммана (1) и её чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия, для газопроводящей трубки (3), тигля (4) для образцов из сплавов и термопары (5). Образец подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина (12)

изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи, для исключения вибрации и сотрясений. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижнем конце баллона используют трон и холодильник (15). По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения масса образца. В наших опытах применены тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 и высотой 25-26 мм. Перед опытом тигли прокаливались до постоянной массы при 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часов до постоянной массы. Окисления сплавов в твёрдом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре 723 К, 773 и 823К [117-124].

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Температуру повышали со скоростью 2-3 °С/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Температуру измеряли платино–платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуль–термостата марки «Нуль–В». В качестве прибора регистрирующего температуру использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность [120-122].

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления

$$k = \frac{m}{s \cdot t}, \quad (2.9)$$

где m – изменение масса металла; s – поверхность реагирования; t – время [120-122].

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s} \right)^2 + \frac{\Delta t}{t}. \quad (2.10)$$

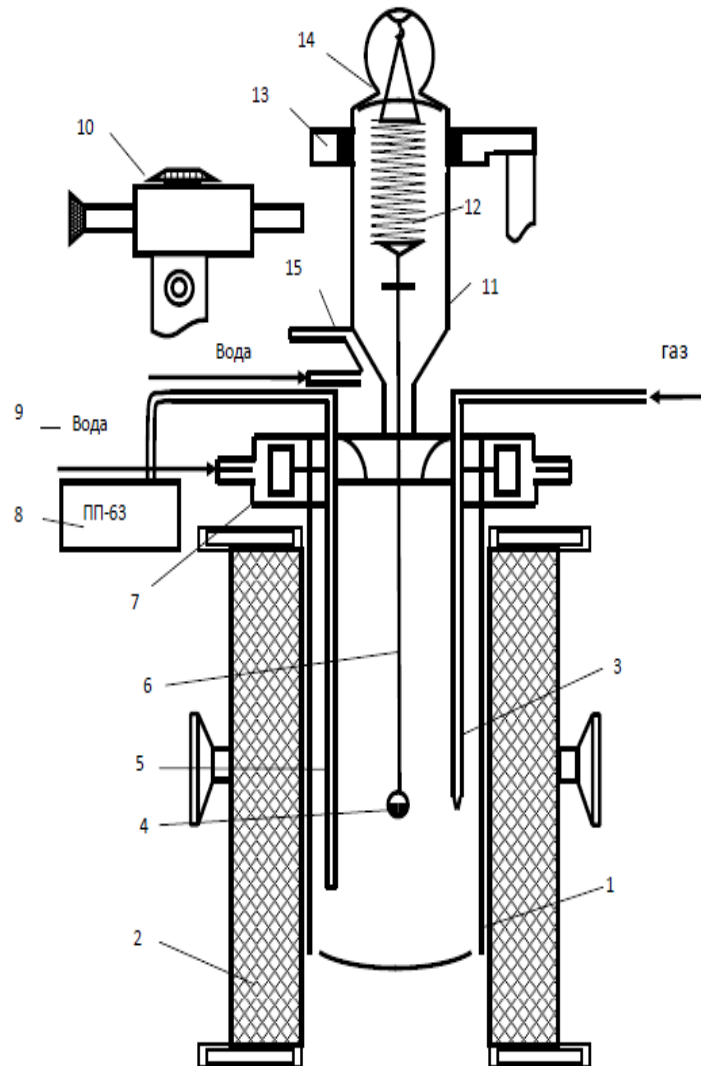


Рисунок 2.5. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов

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

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta M}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001_{ТВ}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001_{ТВ}}{100} \Delta L. \quad (2.11)$$

Величина $0.0001_{ТВ}$ – числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах, Δm – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков $W = 20$).

Схема калибровки:

$$\begin{cases} m + a; \\ m + a + k\Delta h; \end{cases} \quad (2.12)$$

$$\begin{cases} m + 3a; \\ m + 3a + k\Delta h; \end{cases} \quad (2.13)$$

$$\begin{cases} m + na \\ m + na + k\Delta h, \end{cases} \quad (2.14)$$

где: m – масса всей системы; k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.10 \cdot 10^{-3}$ м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔM) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг; ΔL – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Для каждого металла она имеет свою величину и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла [120-122]. Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0 – 0.5 м. При точности измерений ± 0.000030 м и с учётом шероховатости погрешность составляет ± 1.9 %. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{3600} \cdot 100 = 0.027\% \quad (2.15)$$

и может при расчётах не учитываться.

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

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2.100}{900} = 0.22\%. \quad (2.16)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2.10) составляет:

$$\frac{\Delta k}{k} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9,62\% [120-124].$$

Исследования фазового состава продуктов окисления сплавов. Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезированных материалах, широкое распространение находят рентгеновские методы исследования. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) исследуется качественный и количественный состав материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твердые растворы и превращения, которые происходят в материалах под влиянием температуры и давления. Фазовый рентгеновский анализ осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-3М, оснащенного компьютером. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостным расстоянием d_{hkl} подобных характеристик известных веществ. Съемка проводилась в излучении $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$), при напряжении анода 30 кВ, силе тока 30 мА и интервале углов 2θ от 5 до 150° .

В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследуемые порошкообразные образцы оксидов сплавов готовились в агатовой ступке. Далее для снятия дифрактограммы исследуемый порошок засыпали на поверхность каретки тонким равномерным слоем. Фазовый состав продуктов окисления определялся на

основе сопоставления экспериментальных значений межслоевого расстояния, а также интенсивности и Береговских углов с теоретически рассчитанными.

Исследование фазового состава продуктов окислений проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 2.6. Образец 4 находится в центре окружности I, по которой движется счетчик 5 и на которой также находится рентгеновская трубка. Он вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы его поверхность все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой находится фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика [118]. Разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 создается с помощью генераторного устройства 1. Рентгеновское излучение, пройдя через две диафрагмы 3 и 3* и отразившись от образца 4, попадает в счетчик 5, где преобразуется в излучение видимой области. После преобразования светового сигнала в электрический и его усиления, осуществляемых с помощью фотоэлектронного умножителя 6 и усилителя 7, в дискриминаторе 8 отделяются импульсы, не отвечающие характеристическому излучению. Прошедшие дискриминатор импульсы регистрируются пересчетной схемой 9 и записываются с помощью АЦП и компьютера 10 (самописца на диаграммную ленту). С помощью интензиметра 11 показывается также значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов.

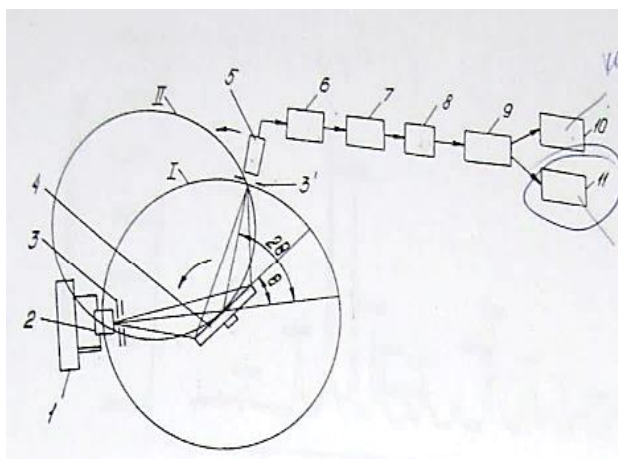


Рисунок 2.6. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН–3М

2.3. Установка и методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Коррозия металлов и сплавов наносит значительный ущерб металлическим конструкциям. В процессе коррозии происходит частичное или полное разрушение металла. При этом, несмотря на то, что скорость развития коррозии незначительна, при длительной эксплуатации объектов, она может достичь критических размеров, что приведет к потере функциональных характеристик металла, герметичности или механической прочности. Обычно процесс коррозии протекает по электрохимическому механизму, поэтому исследованиям анодного поведения металлов и сплавов в различных агрессивных средах принадлежит первостепенная роль при оценке их коррозионной устойчивости. В литературе достаточно широко изучены процессы анодного поведения алюминиевых сплавов в среде серной кислоты [125-135].

Для исследования коррозии металлов и сплавов давно и плодотворно применяются электрохимические методы, особенно потенциостатические. Используя эти методы, получена информация большой ценности, являющаяся существенным достижением науки об коррозионностойких материалах. Благодаря потенциостатическим методам исследований, появилась возможность оценки в пассивном состоянии и при пассивации роли электродного потенциала в поведении металлов или сплавов. Как известно, взаимозависимость скорости растворения и потенциала считается для металлов важнейшей коррозионной характеристикой, которая может быть применена, как для выбора способа защиты металлов в заданных условиях, так и для прогнозирования их коррозионной стойкости [136-141].

Методика получения образцов для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов приведен в разделе 2.1. Из полученных сплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм, торцевая часть образцов служила рабочим

электродом для исследования коррозионно-электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждачной бумагой, последовательно переходя от крупнозернистого к мелкозернистому наждаку (№2-00). Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалась в основном в его механической обработке. На последней стадии поверхность электрода очищалась спиртом. Изолировалась нерабочая часть сплавов смолой смесью 50% парафина и 50% канифоли. Состав полученных сплавов контролировался в центральной заводской лаборатории ОАО «ТалКо» и взвешиванием шихты и полученных сплавов. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов проводили на потенциостате ПИ-50.1-1 потенциостатическом методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, с помощью программатора ПР-8 и самозаписи ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянно 20°C, с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, а вспомогательным – платиновый [142].

В качестве примера на рис. 2.7 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного алюминиевого сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 2.7, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 2.7, кривая II) и по пересечению кривых I и II или по изгибу на кривой II определяли величину потенциала репассивации ($E_{р.п.}$). Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,2 В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 2.7, кривая III) путём подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис.

2.7, кривая IV) и на кривых определяли потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$), репассивации ($E_{р.п.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор.}$ и $i_{кор.}$). На рис. 2.7 показаны все четыре потенциодинамические кривые образцов, снятые в среде электролита 3,0% - ного NaCl. Пунктирными линиями обозначены обратные поляризационные кривые [142].

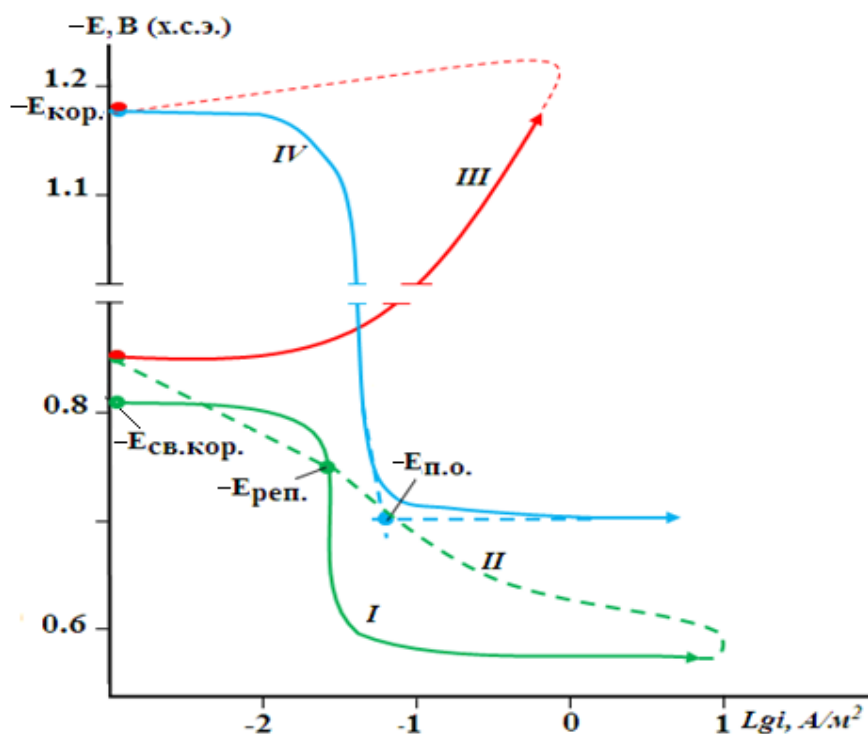


Рисунок 2.7. Полная поляризационная кривая (при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде 3% - ного электролита NaCl [142].

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

– $E_{ст.}$ или $-E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

– $E_{рп.}$ – потенциал репассивации;

– $E_{кор.}$ – потенциал коррозии;

– $E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования;

– $i_{кор.}$ – ток коррозии.

Процесс коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1

контролировался катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде, а ток коррозии рассчитывался с учетом тафелевской константы ($b_k = 0,12$ В) из катодной ветви потенциодинамических кривых. Скорость коррозии k определяли по току коррозии ($i_{кор.}$) по формуле $K = i_{кор.} \cdot k$, где $k = 0,335$, г/А.ч электрохимический эквивалент алюминия [142].

Потери коррозии образцов вычисляли по следующей формуле (г/м²):

$$\Delta m = m_0 - m/S,$$

где m_0 – масса образца до испытания,

m – масса образца после удаления продуктов коррозии,

S – поверхность образца до испытания, м².

Скорость коррозии (K) в г/ м² · час вычисляли по формуле:

$$K = \Delta m / (t \cdot S),$$

где t – продолжительность испытаний, час.

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017–74, в среде электролита NaCl с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, модифицированного щелочными металлами. Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, модифицированного щелочными металлами, изучали в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 % (по массе). Погрешность определении плотности тока коррозии составляла $(0,001–0,005) \cdot 10^{-2}$ А · м⁻², а воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялась ± 2 мВ.

ГЛАВА 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА $AlTi0.1$ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

3.1. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$

В настоящее время во многих областях техники вырос интерес к термостойким материалам на основе алюминиевых сплавов. Наряду с электротехникой их применяют для изготовления термостойких проводов высоковольтных воздушных линий электропередач.

Микроструктуры алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ с литием, натрием и калием приведены на рис. 3.1-3.3. При добавлении щелочных металлов при 0,01-0,5% наблюдается измельчение структуры проводникового сплава $AlTi0.1$.

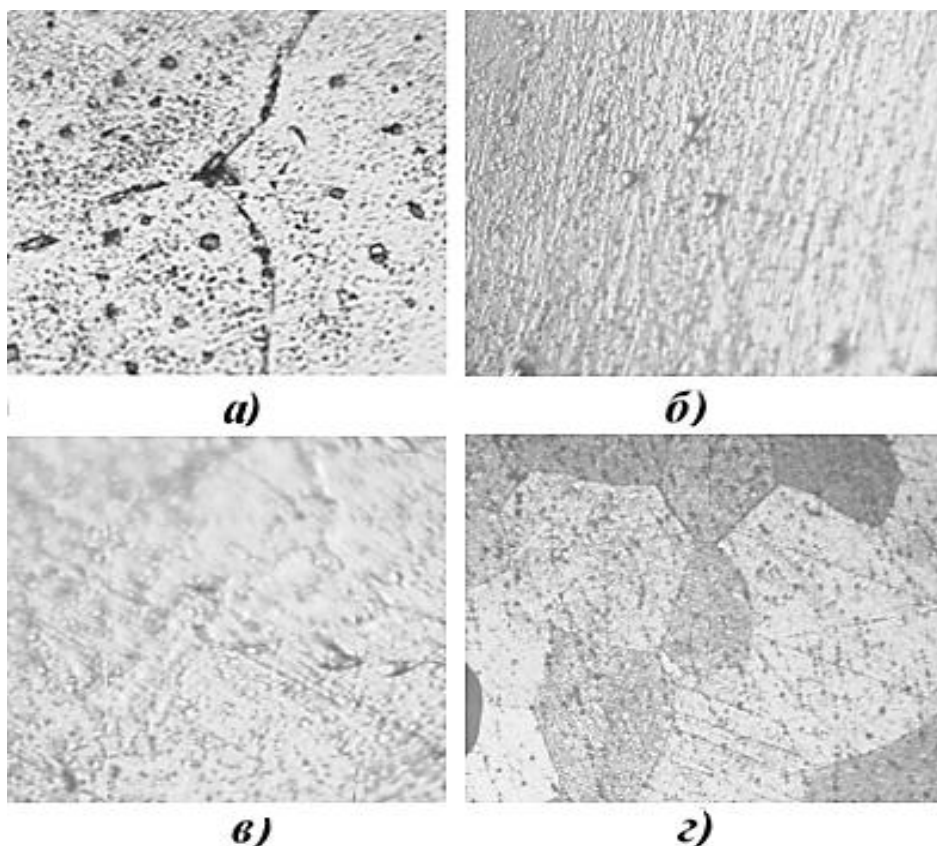


Рисунок 3.1. Микроструктуры (x500) сплава $AlTi0.1$ (а) с литием, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г)

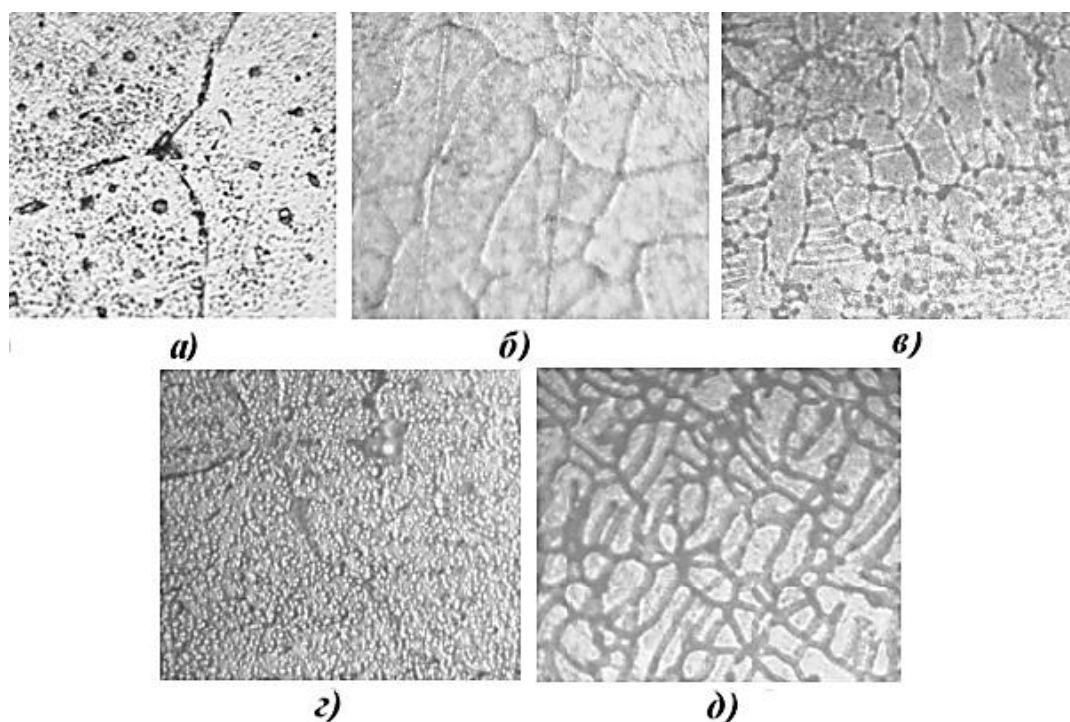


Рисунок 3.2. Микроструктуры (x500) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (а), содержащего натрий, мас. %: 0,01(б); 0,05(в); 0,1(г); 0,5(д)

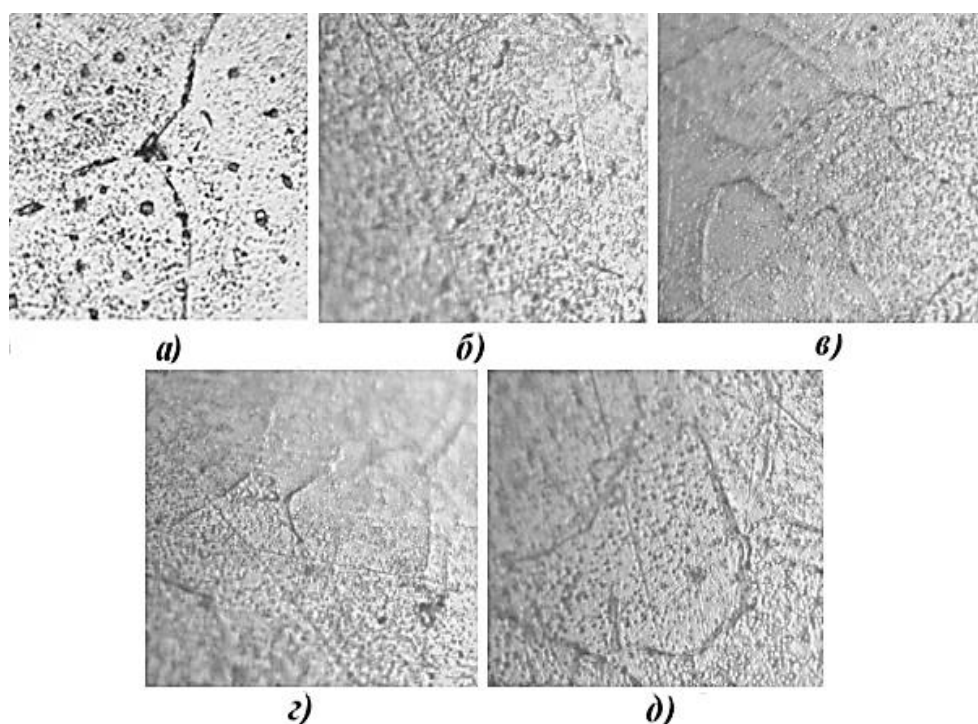


Рисунок 3.3. Микроструктуры (x500) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (а), содержащего калий, мас. %: 0,01(б); 0,05(в); 0,1(г); 0,5(д).

Одним из широко распространенных видов механических испытаний металлических сплавов является измерение твёрдости. Так как большинство свойств металлических сплавов определяется их структурой, по значению

твёрдости можно сделать предварительные выводы о других механических свойствах сплава. Измерение твёрдости позволяет сделать выводы о наличии или отсутствии в деталях упрочненных поверхностей в результате различных видов термической обработки сплавов, связанных с изменением структуры по сечению детали.

Существует способ, который с помощью расчётов позволяет получить значения прочности на основе результатов теста твёрдости по Бринеллю. Это можно реализовать с помощью, следующей формулы: $\sigma_B = k * HB$

Значение «к» для алюминиевых сплавов равно 0,35. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице 3.1. Как видно из табл. 3.1 и рис. 3.4, 3.5 при добавке лития, натрия и калия твердость и прочность исходного сплава AlTi0.1 повышается. При переходе от сплава с литием к сплаву с натрием далее к сплаву с калием твердость и прочность уменьшается.

Таблица 3.1

Твёрдость и прочность сплава AlTi0.1 с щелочными металлами

Содержание Li, Na и K в сплаве, мас.%	Твердость HB, МПа	Прочность, МПа
0.0	177,66	44,41
0.01 Li	193,55	48,39
0.05 Li	199,14	49,78
0.1 Li	222,19	55,54
0.5 Li	269,38	67,34
0.01 Na	191,79	47,95
0.05 Na	195,42	48,85
0.1 Na	213,17	53,29
0.5 Na	247,21	61,80
0.01 K	186,49	46,62
0.05 K	190,02	47,50
0.1 K	209,54	52,39
0.5 K	237,50	59,37

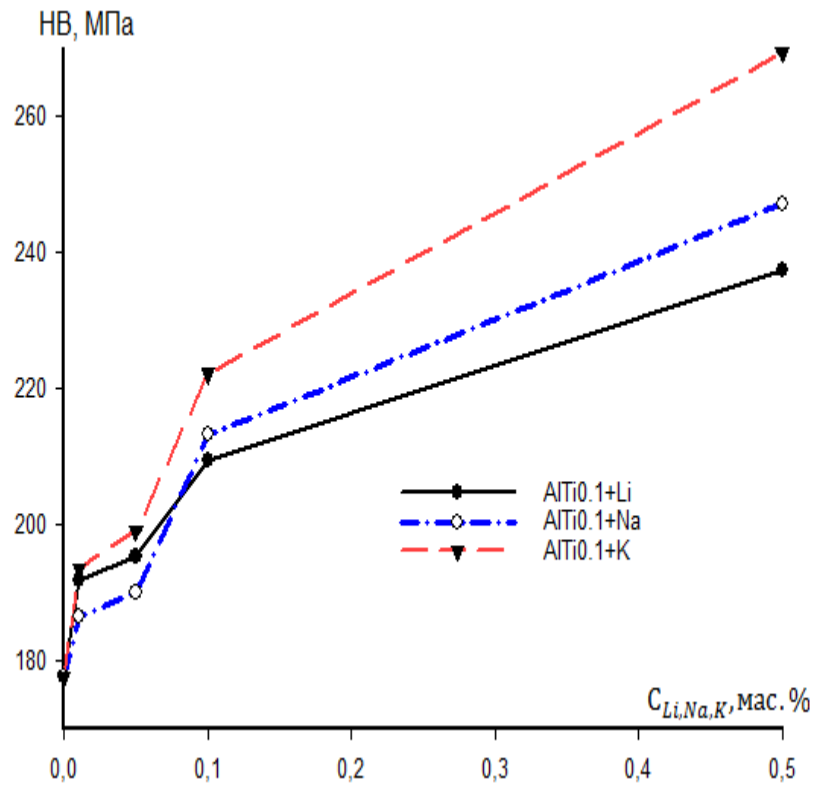


Рисунок 3.4. Твёрдость алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, легированного литием, натрием и калием

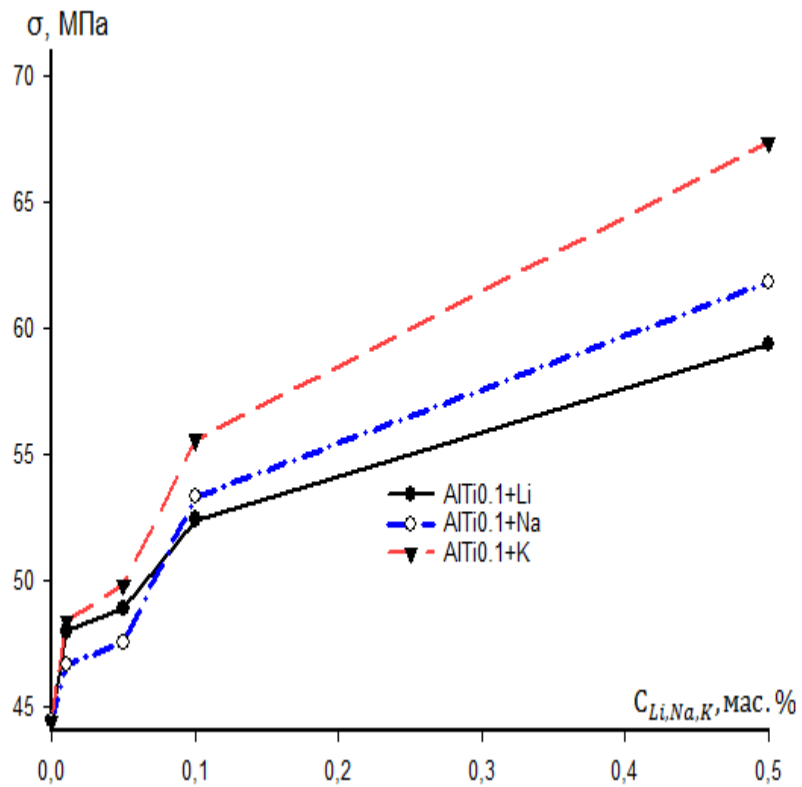


Рисунок 3.5. Расчётную прочность алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием

3.2. Влияние добавки лития на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 [142, 148, 149]

В этом разделе представлены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием. Полученные графики от температуры (T) и времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения (рис. 3.6а). На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением или переходом, не обнаружено.

Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (3.1)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (3.2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3.2)$$

По формуле (3.2) вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием и эталона. Кривые скорости охлаждения (рис. 3.6б) рассчитаны через 100К. Обработкой скоростей охлаждения образцов получены значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в (3.3), которые приведены в табл. 3.2.

С использованием установленных скоростей охлаждения образцов по уравнению (2,8) вычислялась удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием и эталона. Результаты измерения через 100 К представлены в табл. 3,3 и на рис. 3,7 а. Теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с ростом температуры и концентрации лития увеличивается. Полученные

значения теплоёмкости для особо чистого алюминия (эталона) совпадают с данными, приведёнными в справочнике [21].

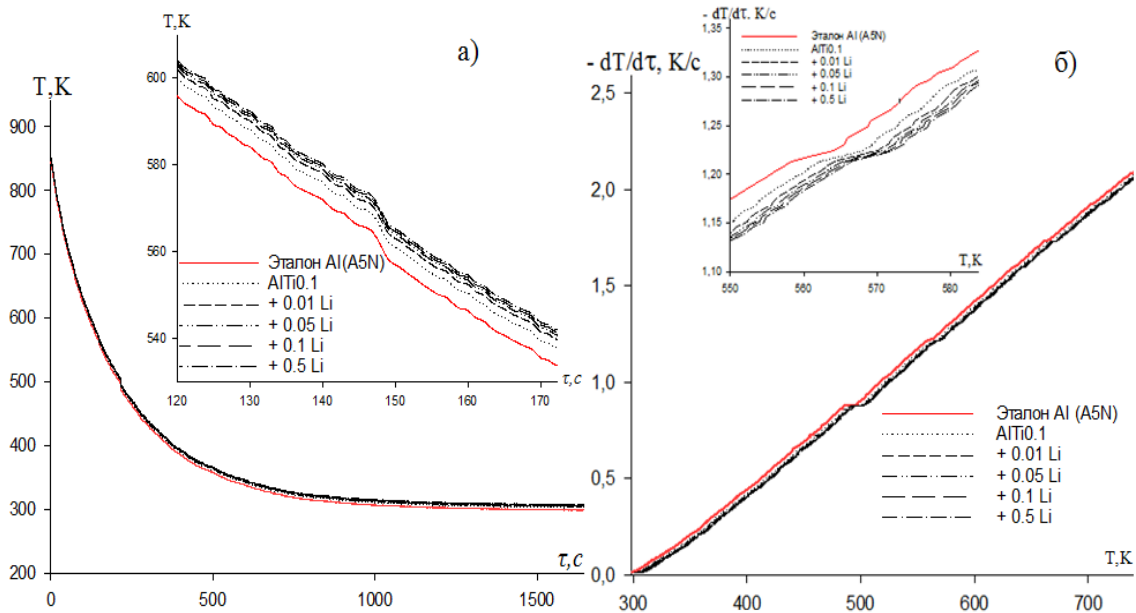


Рисунок 3.6. Температурная зависимость времени охлаждения (а) и скорости охлаждения (б) для образцов из сплава AlTi0.1 с литием и эталона (Al A5N)

Таблица 3.2

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3,2) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием и эталона (Al A5N)

Содержание лития в сплаве, мас. %	a , K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , K	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0.0	512,05	4,82	316,42	2,96	2,47	9,35
0.01	512,06	4,82	318,43	2,94	2,47	9,35
0.05	512,07	4,82	319,44	2,93	2,47	9,35
0.1	512,08	4,82	320,03	2,92	2,47	9,35
0.5	512,09	4,82	320,63	2,91	2,47	9,35
Эталон	512,09	4,82	312,44	2,99	2,47	9,36

При проведении регрессии получено следующее общее уравнение, описывающее температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlTi0.1 с Li, а значения a, b, c, d приведены в табл. 3.4.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (3.3)$$

Таблица 3.3

Теплоемкость (Дж/(кг·К)) сплава AlTi0.1 с литием и эталона (Al A5N)

Содержание лития в сплаве, мас.%	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	903,33	949,02	991,11	1035,03	1086,25	1150,27
0.01	903,59	949,67	992,26	1036,85	1088,93	1153,90
0.05	904,66	950,98	993,63	1038,11	1089,89	1154,48
0.1	905,99	952,36	995,03	1039,57	1091,55	1156,57
0.5	916,73	964,77	1008,06	1052,49	1103,99	1168,46
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,35	1088,21	1153,00

Таблица 3.4

Значения коэффициентов a , b , c , d , в уравнении (3.4) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием и эталона (Al A5N)

Содержание лития в сплаве, мас.%	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
0.0	690,11	1,010	-1,27	9,08	0,999
0.01	689,64	1,012	-1,27	9,13	0,999
0.05	688,89	1,021	-1,28	9,14	0,999
0.1	688,93	1,030	-1,30	9,29	0,999
0.5	684,94	1,110	-1,42	9,85	0,999
Эталон	690,35	1,010	-1,27	9,13	1,000

Согласно уравнению (3.4) коэффициент теплоотдачи для сплава AlTi0.1 с литием представлен на рис. 3.7 б. Видно, что добавки лития несколько уменьшают коэффициент теплоотдачи исходного сплава AlTi0.1.

$$\alpha_T = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0)S}, \quad (3.4)$$

Для нахождения данных термодинамических функций (H, S, G) (3.5-3.7) применяли уравнения (3.3), рассчитанные результаты которых представлены в табл. 3.5:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (3.5)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (3.6)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (3.7)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

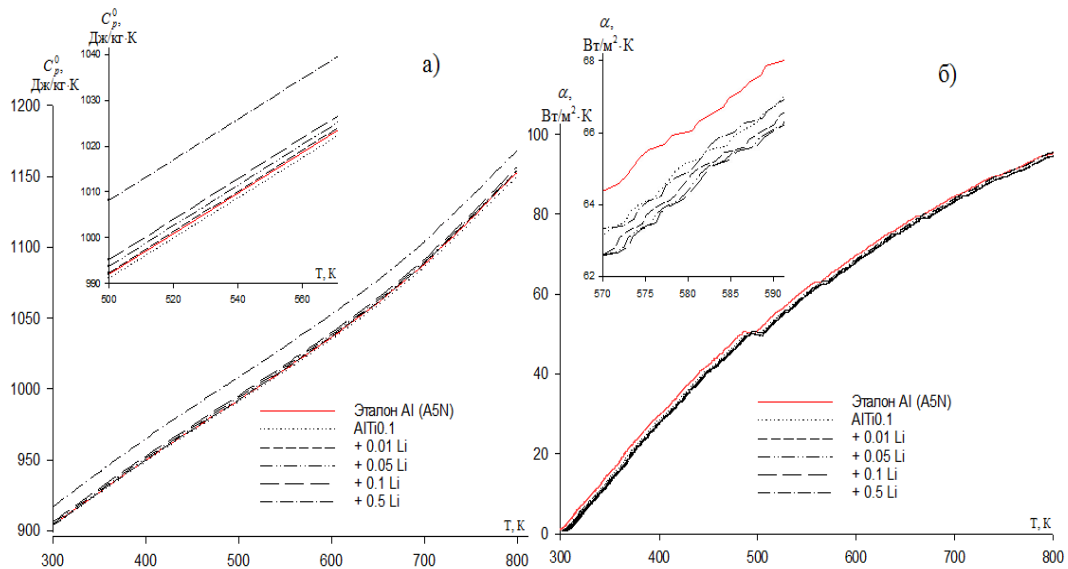


Рисунок 3.7. Теплоемкость (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплава AlTi0.1 с литием и эталона (Al A5N)

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия установлена теплоёмкость алюминиевого сплава AlTi0,1 с литием. В результате математической обработки экспериментальных данных получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций вышеуказанных сплавов, в интервале температур 300-800 К. С помощью полученных полиномов показано, что с ростом содержания лития и температуры энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоёмкости алюминиевого сплава AlTi0,1 от содержания лития объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании литием. Рост изменений

термодинамических функций сплавов от температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решётки сплава AlTi_{0,1} с литием.

Таблица 3.5

Термодинамические функции для сплава AlTi_{0.1} с литием и Al-A5N

Т, К	Эталон	Содержание лития в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	1,6709	1,6703	1,6708	1,6727	1,6752	1,6950
400	94,3869	94,3406	94,3866	94,5088	94,6472	95,8347
500	191,4710	191,3547	191,4898	191,7478	192,0248	194,4917
600	292,8481	292,6241	292,9064	293,2974	293,7164	297,4854
700	398,9913	398,6054	399,1091	399,614	400,1876	405,2264
800	510,9213	510,2997	511,1186	511,7020	512,4616	518,7161
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К)) для сплавов						
300	0,00558	0,00557	0,00558	0,00559	0,00560	0,00566
400	0,27199	0,27186	0,27199	0,27234	0,27274	0,27616
500	0,48846	0,48817	0,48849	0,48915	0,48986	0,49612
600	0,67317	0,67268	0,67328	0,67417	0,67514	0,68378
700	0,83668	0,83595	0,83689	0,83796	0,83916	0,84976
800	0,98605	0,98509	0,98636	0,98754	0,98899	1,00121
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00518	-0,00519	-0,00525
400	-14,4125	-14,4059	-14,4118	-14,4300	-14,4512	-14,6295
500	-52,7590	-52,7317	-52,7598	-52,8287	-52,9058	-53,5725
600	-111,054	-110,988	-111,062	-111,209	-111,370	-112,786
700	-186,690	-186,565	-186,714	-186,96	-187,230	-189,611
800	-277,922	-277,708	-277,971	-278,330	-278,732	-282,258

3.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием [144, 150]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1, легированного натрием, представлены на рис. 3,8а и описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (3.8)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

Указанное уравнение нами получено математической обработкой кривых охлаждения образцов из сплавов.

Дифференцируя (3.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3.9)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3.9) для исследованных сплавов приведены в табл. 3.6. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из сплава AlTi0,1 с натрием представлены на рис. 3.8б. Рассчитанные зависимости скорости охлаждения образцов от температуры для алюминиевого сплава AlTi0,1, легированного натрием, представлены в табл. 3.7.

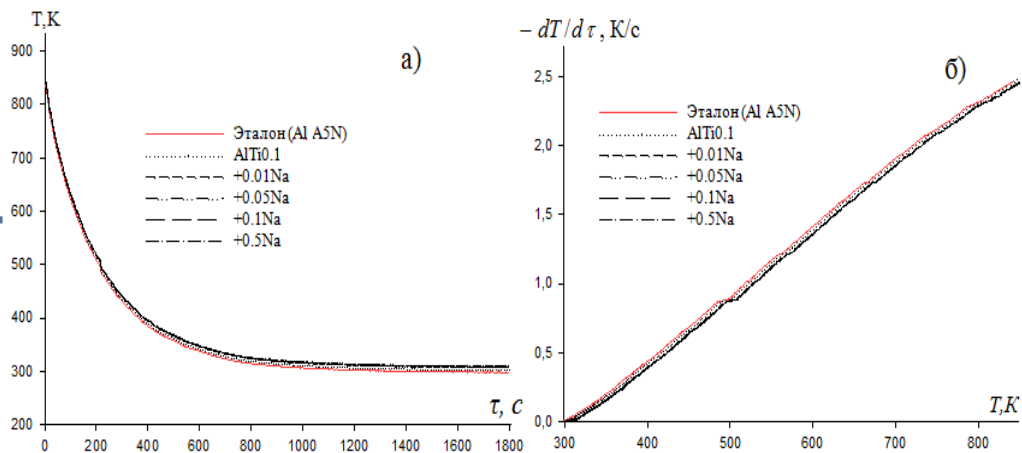


Рисунок 3.8. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с натрием и эталона (Al A5N)

Таблица 3.6

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3,9) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием и эталона (Al A5N)

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0.0	512,05	4,82	316,42	2,96	2,47	9,35
0.01	512,06	4,82	318,41	2,91	2,47	9,34
0.05	512,07	4,82	319,40	2,90	2,47	9,34
0.1	512,08	4,82	320,03	2,89	2,47	9,34
0.5	512,09	4,82	320,63	2,89	2,47	9,34
Эталон	512,09	4,82	312,44	2,99	2,47	9,36

Таблица 3.7

Значения коэффициентов a , b , c , d , в уравнении (3.11) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием и эталона (Al A5N)

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
0.0	690,11	1,010	-1,27	9,08	0,999
0.01	689,43	1,012	-1,29	9,12	0,999
0.05	689,56	1,012	-1,31	9,14	0,999
0.1	689,72	1,012	-1,34	9,18	0,999
0.5	691,08	1,112	-1,40	9,21	0,999
Эталон	690,34	1,010	-1,27	9,13	1,000

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охладений образцов из сплава AlTi0,1 с натрием и теплоемкости эталона по уравнению (2.8) была вычислена удельная теплоемкость сплавов. В результате математической обработки кривых зависимостей удельной теплоемкости сплавов от температуры было получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlTi0,1 с натрием и эталона (Al A5N).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (3.10)$$

Результаты расчета удельной теплоемкости вышеуказанных сплавов по формулам (2.8) и (3.11) через 50 К представлены в табл. 3.8 и на рис. 3.9а. Сравнение полученных нами данных температурной зависимости теплоемкости для алюминия с данными, представленными в справочнике [16], показывает их хорошую сходимость.

Таблица 3.8

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием и эталона (Al A5N)

Содержание натрия в сплаве, мас.%	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	903,33	949,02	991,11	1035,03	1086,25	1150,27
0.01	903,36	949,40	991,93	1036,43	1088,35	1153,18
0.05	903,49	949,53	992,06	1036,56	1088,48	1153,31
0.1	903,65	949,69	992,23	1036,72	1088,64	1153,47
0.5	904,95	950,92	993,33	1037,64	1089,31	1153,80
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,35	1088,21	1153,00

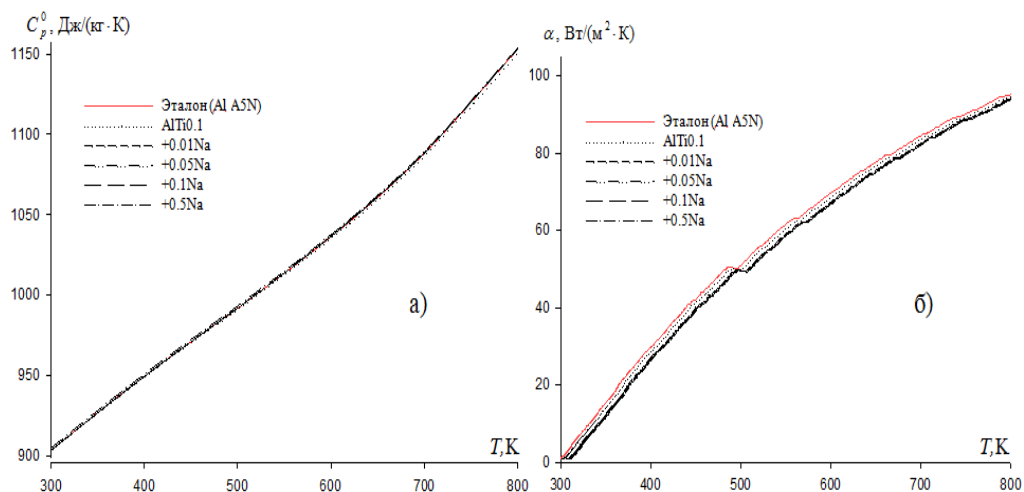


Рисунок 3.9. Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплава AlTi0,1 с натрием и эталона (Al A5N)

С использованием значений удельной теплоемкости и скоростей охлаждения образцов вычисляли коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlTi0.1 с натрием по уравнению:
$$\alpha_T = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0)S},$$

где T и T_0 – температуры образца и окружающей среды; S , m – площадь поверхности и масса образца, соответственно. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием представлена на рис. 3.9б. Видно, что добавки натрия несколько уменьшают коэффициент теплоотдачи исходного сплава AlTi0.1.

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (3.6) – (3.8) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (3.4). Результаты расчёта изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием представлены в табл. 3.9.

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена теплоемкость алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с натрием. В результате математической обработки получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций вышеуказанных сплавов в интервале температур 300-800 К. С помощью полученных зависимостей показано, что с ростом содержания натрия теплоемкость сплавов увеличивается, а значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости сплава AlTi0,1 от содержания натрия объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании натрием. Рост изменений термодинамических функций сплавов от температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решетки сплава AlTi0,1 с натрием.

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для проводникового сплава AlTi0.1 с натрием и Al-A5N

Т, К	Эталон	Содержание натрия в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	1,67090	1,67030	1,67031	1,670606	1,670907	1,673318
400	94,3869	94,3406	94,36060	94,37386	94,39044	94,51974
500	191,4710	191,3547	191,4340	191,4603	191,4932	191,7397
600	292,8481	292,6241	292,8131	292,8524	292,9015	293,2501
700	398,9913	398,6054	398,9673	399,0196	399,0851	399,5140
800	510,9213	510,2997	510,9135	510,9789	511,0606	511,5405
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К)) для сплавов						
300	0,00558	0,00557	0,005585	0,005586	0,005587	0,005595
400	0,27199	0,27186	0,271921	0,271960	0,272008	0,272381
500	0,48846	0,48817	0,488359	0,488426	0,488510	0,489146
600	0,67317	0,67268	0,673072	0,673163	0,673276	0,674099
700	0,83668	0,83595	0,836607	0,836718	0,836857	0,837803
800	0,98605	0,98509	0,985994	0,986122	0,986283	0,987298
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00518
400	-14,4125	-14,4059	-14,4080	-14,4100	-14,4126	-14,4327
500	-52,7590	-52,7317	-52,7452	-52,7526	-52,7618	-52,8331
600	-111,054	-110,988	-111,030	-111,045	-111,064	-111,209
700	-186,690	-186,565	-186,657	-186,683	-186,715	-186,948
800	-277,922	-277,708	-277,882	-277,919	-277,966	-278,298

3.4. Влияние добавки калия на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 [143]

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 3.10 а. В общем случае полученные графики температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением или переходом, не обнаружено.

Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (3.11)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3.12)$$

По формуле (3) вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием и эталона. Кривые скорости охлаждения образцов представлены на рис. 3.10 б. Обработкой скоростей охлаждения образцов получены значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в (3), которые приведены в табл. 3.10.

С использованием установленных скоростей охлаждения образцов по уравнению (1) вычислялась удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием и эталона. Результаты измерения через 100 К представлены в табл. 3.11 и на рис. 3.11 а. Теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с ростом температуры и концентрации калия увеличивается. Полученные

значения теплоёмкости для особо чистого алюминия (эталоны) совпадают с данными, приведёнными в справочнике [28].

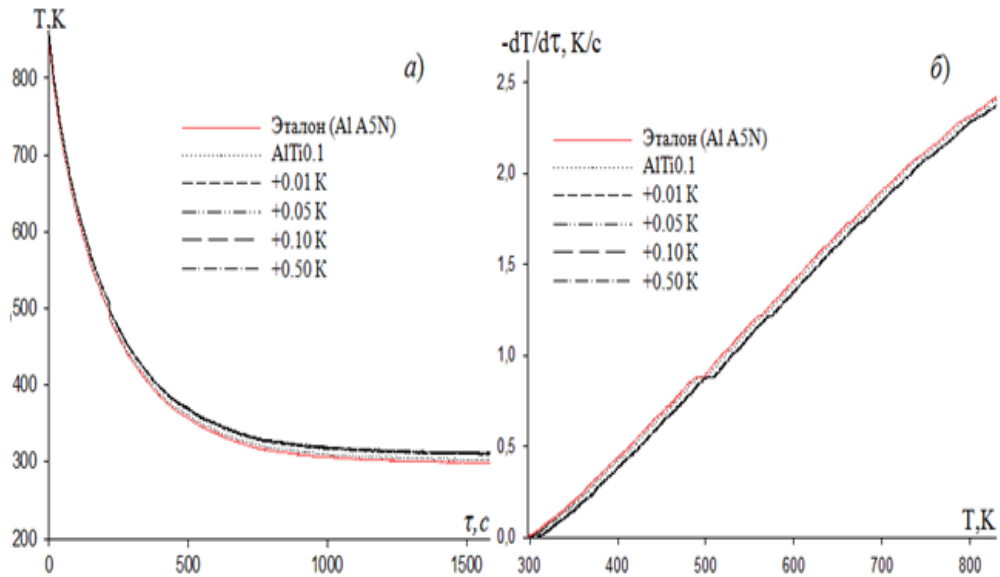


Рисунок 3.10. График изменения температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием и эталона (Al A5N)

Таблица 3.10

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием и эталона (Al A5N)

Содержание калия в сплаве, мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0.0	512,05	4,82	316,42	2,96	2,47	9,35
0.01	512,06	4,82	323,43	2,89	2,47	9,34
0.05	512,06	4,82	324,43	2,88	2,47	9,34
0.1	512,06	4,82	325,03	2,87	2,47	9,34
0.5	512,06	4,82	325,63	2,87	2,47	9,34
Эталон	512,09	4,82	312,44	2,99	2,47	9,36

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием и эталона (Al A5N)

Содержание калия в сплаве, мас.%	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	903,33	949,02	991,11	1035,03	1086,25	1150,27
0.01	903,31	949,35	991,89	1036,38	1088,30	1153,13
0.05	903,25	949,29	991,83	1036,32	1088,24	1153,07
0.1	903,18	949,12	991,56	1035,95	1087,77	1152,50
0.5	902,59	948,62	990,93	1035,08	1086,64	1151,17
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,35	1088,21	1153,00

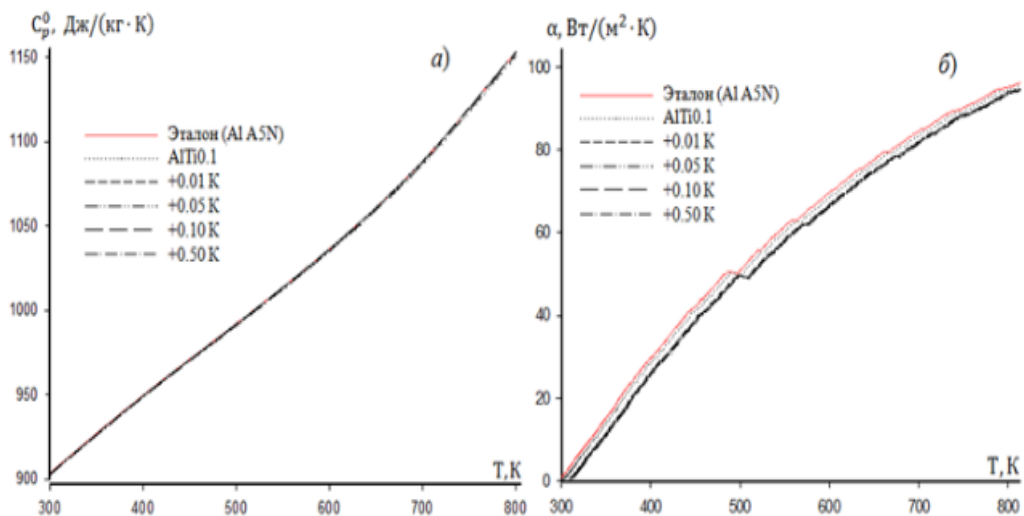


Рисунок 3.11. Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием и эталона (Al A5N)

После проведения полиномиальной регрессии получено следующее общее уравнение, описывающее температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (3.13)$$

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (4) представлены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Значения коэффициентов a , b , c , d , в уравнении (4) для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием и эталона (Al A5N)

Содержание калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-4}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R ²
0.0	690.11	1.01	-12,7	9,08	0.9999
0.01	689,39	1.01	-12,7	9,12	0.9999
0.05	689.33	1.01	-12,7	9,12	0.9999
0.1	689.56	1.01	-12,7	9,12	0.9999
0.5	686,43	1.03	-13,0	9,28	0.9999
Эталон	690.35	1.01	-12,7	9,13	1,0000

С использованием значений удельной теплоемкости и скоростей охлаждения образцов вычисляли коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием (рис. 3.11).

При расчете изменений термодинамических функций по (3.14)-(3.16) использовали коэффициенты уравнений (3.13):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (7)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (8)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (3.14)-(3.16) для алюминиевого сплава AlTi0.1 с калием представлены в табл. 3.13.

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для проводникового сплава AlTi0.1 с калием и Al- A5N

T, К	Эталон	Содержание калия в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	1,6709	1,6703	1,6703	1,670167	1,670039	1,668936
400	94,3869	94,3406	94,3558	94,34969	94,33754	94,28381
500	191,4710	191,3547	191,4245	191,4124	191,3782	191,2695
600	292,8481	292,6241	292,7989	292,7807	292,7145	292,5316
700	398,9913	398,6054	398,9484	398,9243	398,816	398,5324
800	510,9213	510,2997	510,8899	510,8598	510,699	510,2913
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К)) для сплавов						
300	0,00558	0,00558	0,005585	0,005584	0,005584	0,005580
400	0,27199	0,27186	0,271908	0,27189	0,271856	0,271700
500	0,48846	0,48817	0,488334	0,488303	0,488220	0,487942
600	0,67317	0,67268	0,673039	0,672997	0,672855	0,672443
700	0,83668	0,83595	0,836566	0,836515	0,836309	0,835742
800	0,98605	0,98509	0,985947	0,985888	0,985613	0,984880
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00517	-0,00517
400	-14,4125	-14,4059	-14,4072	-14,4063	-14,4047	-14,3961
500	-52,7590	-52,7317	-52,7426	-52,7392	-52,7318	-52,7016
600	-111,054	-110,988	-111,024	-111,017	-110,999	-110,934
700	-186,690	-186,565	-186,648	-186,636	-186,600	-186,487
800	-277,922	-277,708	-277,868	-277,851	-277,791	-277,612

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия установлена теплоёмкость алюминиевого сплава AlTi0,1 с калием. В результате математической обработки

экспериментальных данных получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций вышеуказанных сплавов, в интервале температур 300-800 К. С помощью полученных полином показано, что с ростом содержания калия и температуры энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса увеличивается.

Изменение теплоёмкости алюминиевого сплава $AlTi_{0,1}$ от содержания калия объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании калием. Рост изменений термодинамических функций сплавов от температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решётки сплава $AlTi_{0,1}$ с калием.

Измеритель удельной электропроводимости сплавов при комнатной температуры

В таблице 3.14 приведены измерения удельная электропроводимость сплава $AlTi_{0,1}$ с щелочными металлами. Измерения проводились с помощью прибора ВЭ-27НЦ (3.12).



Рисунок 3.12. Измеритель удельной электропроводимости

Результаты показали, что при добавлении лития удельной электропроводимости сплава AlTi0.1 уменьшается, а при добавлении натрия и калия незначительно увеличивается.

Таблица 3.14

Измеритель удельной электропроводимости сплава AlTi0.1 с щелочными металлами

Содержание Li, Na и K в сплаве, мас.%	1-раз	2-раз	3-раз	4-раз	Средние значения Измерителя удельной электропроводимости Мсм/м	Мсм/м
AlTi0,1	33,8	34	34,5	34,4	34,175	32÷34
0,01Li	28,5	30	28,9	30,1	29,375	28÷30
0,05Li	28,6	28,6	28,6	28,8	28,65	28÷29
0,1Li	28,3	28,4	28,7	28,8	28,55	28÷29
0,5Li	22,1	21,8	21,7	21,7	21,825	20÷21
0,01Na	35	34	34	35,1	34,525	33÷35
0,05Na	35,1	34,6	34,1	34,4	34,55	34÷35
0,1 Na	33,9	35,8	32,9	35,9	34,625	32÷35
0,5Na	34,9	34,5	35,1	34,1	34,65	34÷35
0,01K	34,2	34	33,1	35	34,075	34÷35
0,05K	33,9	33,7	33,6	35,2	34,1	33÷35
0,1K	31,9	34,5	34,8	35,6	34,2	31÷35
0,5K	33,9	34,4	33,8	35,4	34,375	33÷35

3.5. Заключение к главе 3

Полученные графики температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением или переходом, не обнаружено.

По формуле (3.3) вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием и эталона. Кривые скорости охлаждения образцов представлены на рис. 3.13. Обработкой скоростей охлаждения образцов получены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в (3.3), которые приведены в табл. 3.15.

С использованием установленных скоростей охлаждения образцов по уравнению (3.1) вычислялась удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием и эталона. Результаты измерения через 100 К представлены в табл. 3.16 и на рис. 3.14.

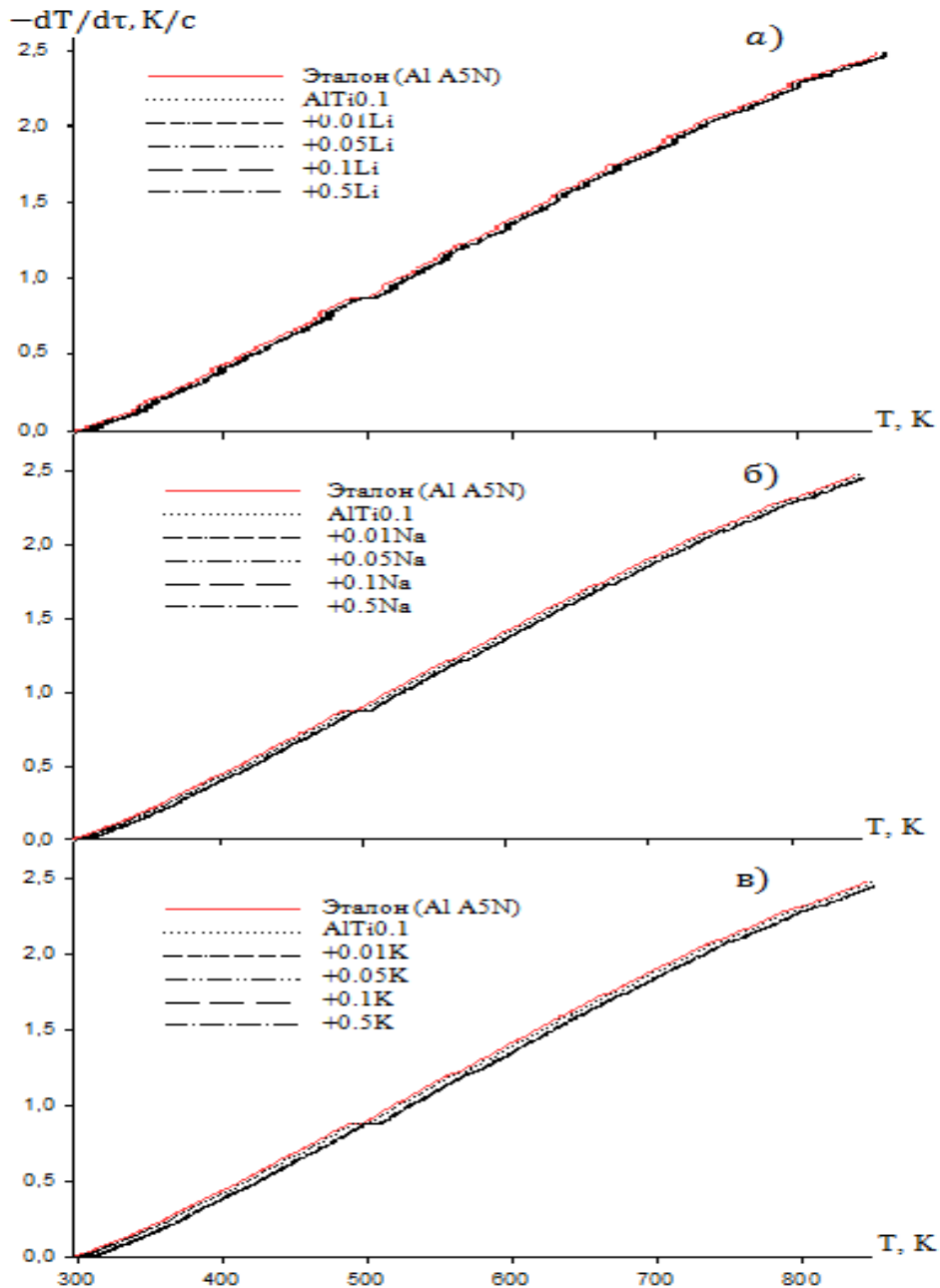


Рисунок 3.13. График изменения скорости охлаждения от температуры для образцов из алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с литием (а), натрием (б) и калием (в), мас. %: 0.01% (2); 0.05% (3); 0.1% (4); 0.5% (5) и эталона (Al A5N).

Таблица 3.15

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2) для проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием и эталона (Al A5N)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
0.0	512,05	4,82	316,43	2,96	2,47	9,35
0.01 Li	512,06	4,82	318,43	2,94	2,47	9,35
0.05 Li	512,07	4,82	319,44	2,93	2,47	9,35
0.1 Li	512,08	4,82	320,03	2,92	2,47	9,35
0.5 Li	512,09	4,82	320,63	2,91	2,47	9,35
0.01 Na	512,06	4,82	321,41	2,91	2,47	9,34
0.05 Na	512,07	4,82	322,40	2,90	2,47	9,34
0.1 Na	512,08	4,82	323,03	2,89	2,47	9,34
0.5 Na	512,09	4,82	323,63	2,89	2,47	9,34
0.01 K	512,06	4,82	323,43	2,89	2,47	9,34
0.05 K	512,06	4,82	324,43	2,88	2,47	9,34
0.1 K	512,06	4,82	325,03	2,87	2,47	9,34
0.5 K	512,06	4,82	325,63	2,87	2,47	9,34
Эталон	512,09	4,82	312,44	2,99	2,47	9,36

Теплоемкость алюминиевого сплава AlTi0.1 с ростом температуры и концентрации лития, натрия и калия увеличивается. При переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием теплоёмкость сплавов уменьшается, что коррелирует с изменениями теплоёмкости чистых щелочноземельных металлов в пределах подгруппы. Полученные значения теплоёмкости для особо чистого алюминия (эталона) совпадают с приведёнными в справочнике [11] данными.

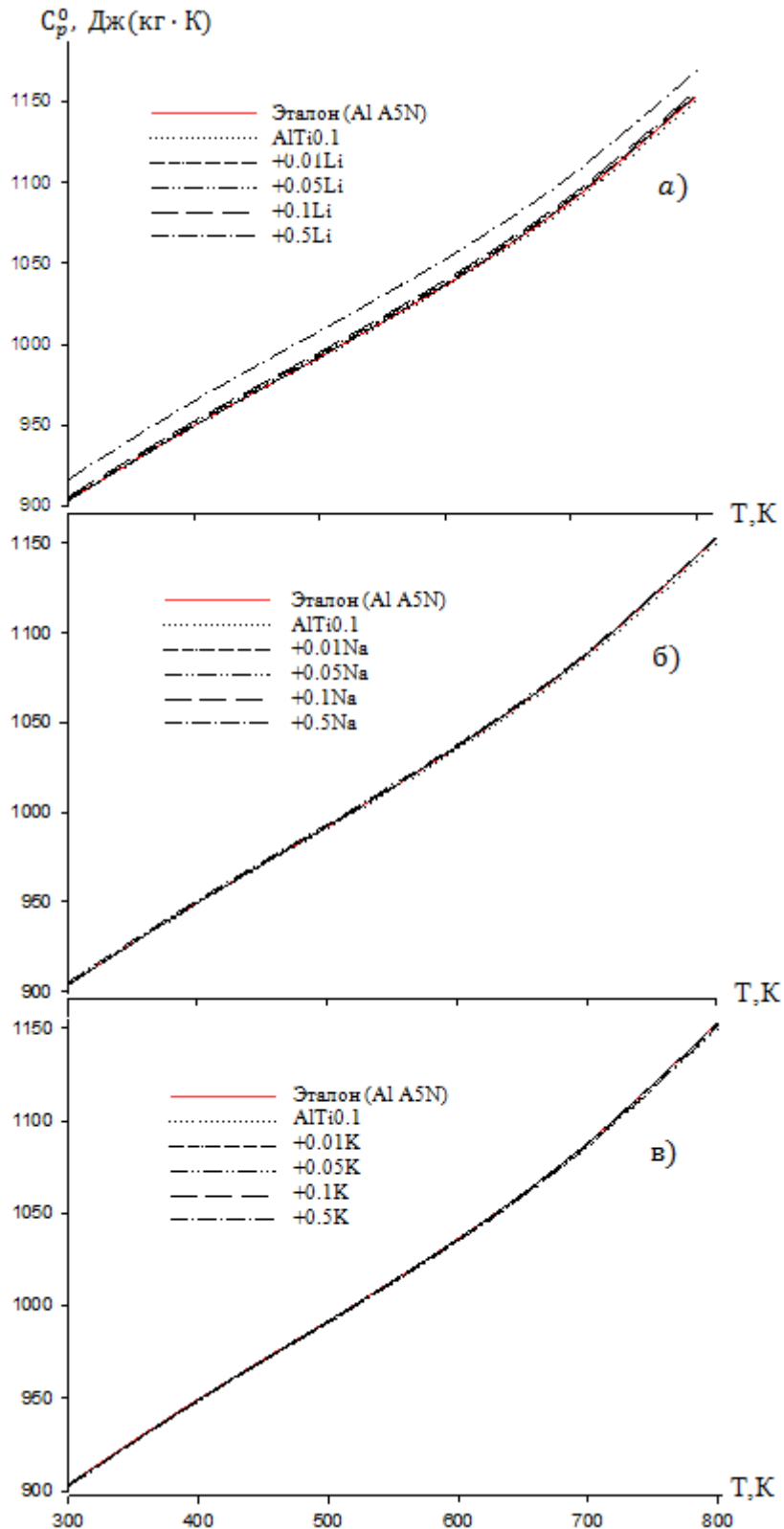


Рисунок 3.14. Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с литием (а), натрием (б) и калием (в), мас. %: 0.01% (2); 0.05% (3); 0.1% (4); 0.5% (5) и эталона (Al A5N)

Таблица 3.16

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
проводникового сплава AlTi_{0.1} с литием, натрием и калием и
эталона (Al A5N)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	903,33	949,02	991,11	1035,03	1086,25	1150,27
0.01 Li	903,59	949,67	992,26	1036,85	1088,93	1153,90
0.05 Li	904,66	950,98	993,63	1038,11	1089,89	1154,48
0.1 Li	905,99	952,36	995,03	1039,57	1091,55	1156,57
0.5 Li	916,73	964,77	1008,06	1052,49	1103,99	1168,46
0.01 Na	903,35	949,40	991,93	1036,42	1088,35	1153,18
0.05 Na	903,48	949,53	992,06	1036,55	1088,48	1153,31
0.1 Na	903,65	949,69	992,22	1036,72	1088,64	1153,47
0.5 Na	904,95	950,92	993,33	1037,64	1089,31	1153,80
0.01 K	903,31	949,35	991,89	1036,38	1088,30	1153,13
0.05 K	903,25	949,29	991,83	1036,32	1088,24	1153,07
0.1 K	903,18	949,12	991,56	1035,95	1087,77	1152,50
0.5 K	902,59	948,62	990,93	1035,08	1086,64	1151,17
Эталон	903,70	949,58	991,97	1036,35	1088,21	1153,00

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.14) представлены в табл. 3.16. Добавки щелочных металлов и температура уменьшают коэффициент теплоотдачи сплава AlTi_{0.1} (рис. 3.16). Результаты найденных значений термодинамических функций для сплавов AlTi_{0.1}-Li(Na,K) представлены в табл. 3.18-3.20. При переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, величина энергии Гиббса растёт.

Таблица 3.17

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.4) для проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием и эталона (Al A5N)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-4}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции (R ²)
0.0	690,11	1,010	-12,7	9,08	0,999
0.05 Li	688,89	1,021	-12,8	9,14	0,999
0.5 Li	684,94	1,110	-14,2	9,85	0,999
0.01 Na	689,43	1.012	-12,9	9.12	0.999
0.05 Na	689.56	1.012	-13,1	9.14	0.999
0.1 Na	689.72	1.012	-13,4	9.18	0.999
0.5 Na	691.08	1.012	-14,0	9.21	0.999
0.01 K	689,39	1.01	-12,7	9,12	0.999
0.05 K	689.33	1.01	-12,7	9,12	0.999
0.1 K	689.56	1.01	-12,7	9,12	0.999
0.5 K	686,43	1.03	-13,0	9,28	0.999
Эталон	690,35	1,010	-12,7	9,13	1,000

Таблица 3.18

Температурная зависимость изменений энтальпии для проводникового сплава AlTi0.1 с литием, натрием, калием и эталона (Al A5N)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	1,6703	94,3406	191,3547	292,6241	398,6054	510,2997
0.05 Li	1,6727	94,5088	191,7478	293,2974	399,614	511,7020
0.5 Li	1,6950	95,8347	194,4917	297,4854	405,2264	518,7161
0.01 Na	1,6704	94,3606	191,4340	292,8131	398,9673	510,9135
0.05 Na	1,6706	94,3738	191,4603	292,8524	399,0196	510,9789
0.1 Na	1,6709	94,3904	191,4932	292,9015	399,0851	511,0606
0.5 Na	1,6733	94,5197	191,7397	293,2501	399,5140	511,5405
0.01 K	1,6703	94,3558	191,4245	292,7989	398,9484	510,8899
0.05 K	1,6702	94,3496	191,4124	292,7807	398,9243	510,8598
0.1 K	1,6700	94,3375	191,3782	292,7145	398,816	510,6995
0.5 K	1,6689	94,2838	191,2695	292,5316	398,5324	510,2913
Эталон	1,6709	94,3869	191,4710	292,8481	398,9913	510,9213

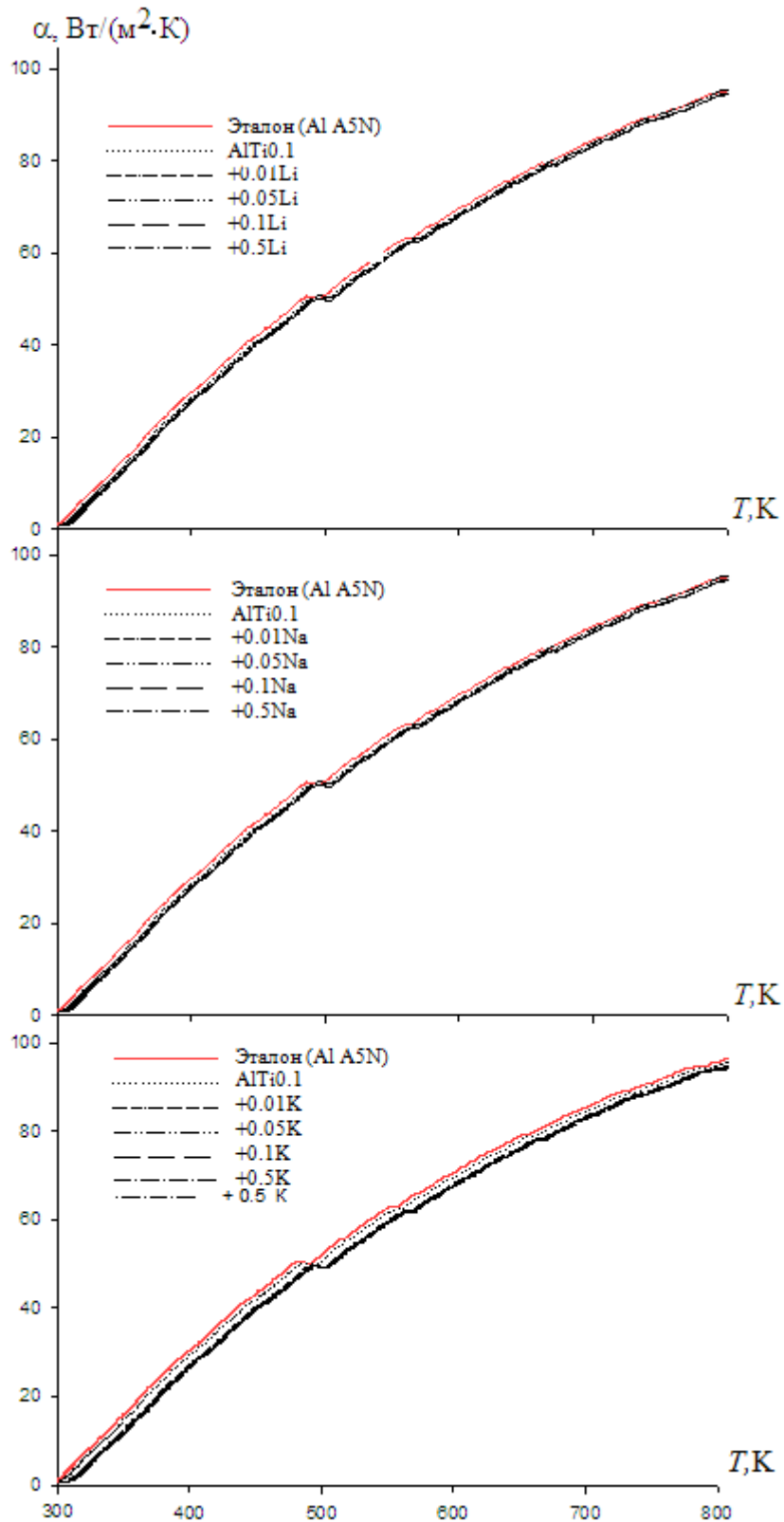


Рисунок 3.15. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава AlTi0. (1) с литием (а), натрием (б) и калием (в), мас. %: 0.01% (2); 0.05% (3); 0.1% (4); 0.5% (5) и эталона (Al A5N).

Таблица 3.19

Значение энтропии для сплава AlTi0.1 с щелочными металлами и эталона

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас.%	$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	0,00557	0,27186	0,48817	0,67268	0,83595	0,98509
0.05 Li	0,00559	0,27234	0,48915	0,67417	0,83796	0,98754
0.5 Li	0,00566	0,27616	0,49612	0,68378	0,84976	1,00121
0.01 Na	0,005585	0,271921	0,488359	0,673072	0,836607	0,985994
0.05 Na	0,005586	0,271960	0,488426	0,673163	0,836718	0,986122
0.1 Na	0,005587	0,272008	0,488510	0,673276	0,836857	0,986283
0.5 Na	0,005595	0,272381	0,489146	0,674099	0,837803	0,987298
0.01 K	0,005585	0,271908	0,488334	0,673039	0,836566	0,985947
0.05 K	0,005584	0,27189	0,488303	0,672997	0,836515	0,985888
0.1 K	0,005584	0,271856	0,488220	0,672855	0,836309	0,985613
0.5 K	0,005580	0,271700	0,487942	0,672443	0,835742	0,984880
Эталон	0,00558	0,27199	0,48846	0,67317	0,83668	0,98605

Таблица 3.20

Значение энергии Гиббса для сплавов AlTi0.1-Li(Na,K) и эталона

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас.%	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
0.0	-0,00517	-14,4059	-52,7317	-110,988	-186,565	-277,708
0.05 Li	-0,00518	-14,4300	-52,8287	-111,209	-186,96	-278,330
0.5 Li	-0,00525	-14,6295	-53,5725	-112,786	-189,611	-282,258
0.01 Na	-0,00517	-14,4080	-52,7452	-111,030	-186,657	-277,882
0.05 Na	-0,00517	-14,4100	-52,7526	-111,045	-186,683	-277,919
0.1 Na	-0,00517	-14,4126	-52,7618	-111,064	-186,715	-277,966
0.5 Na	-0,00518	-14,4327	-52,8331	-111,209	-186,948	-278,298
0.01 K	-0,00517	-14,4072	-52,7426	-111,024	-186,648	-277,868
0.05 K	-0,00517	-14,4063	-52,7392	-111,017	-186,636	-277,851
0.1 K	-0,00517	-14,4047	-52,7318	-110,999	-186,600	-277,791
0.5 K	-0,00517	-14,3961	-52,7016	-110,934	-186,487	-277,612
Эталон	-0,00517	-14,4125	-52,7590	-111,054	-186,690	-277,922

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА $AlTi_{0.1}$ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

4.1. Влияние добавки лития на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ в твердом состоянии

Для экспериментального изучения некоторых влияний добавок лития на высокотемпературную окисляемость двойного сплава эксперименты по окислению сплава $AlTi_{0.1}$ с различным содержанием лития проводили в воздухе при определенных температурах исследования 723, 773 и 823К. Вероятно, при введении атомов кислорода в сплав их электроны, в первую очередь, должны заполнять эту зону. Это подтверждается характером концентрационной зависимости электросопротивления, которое резко возрастает при введении небольших количеств кислорода до 1,5 атомных долей (%), а при дальнейшем увеличении его концентрации уменьшается значительно меньше. Кинетические кривые изображают ход протекания окислительного процесса, что в результате наблюдается некоторый рост привеса образцов, содержащих литий (m/s), соответственно от времени (t). Ускорение процесса выявлено при 10-20 минутах от начала окислительного процесса. Прямолинейный характер этих кривых сохраняется в этих минутах, однако дальнейший процесс изменяет ход протекания процесса. Затем наступает диффузионный процесс, затрудняющий ход окислительного процесса, кривые приобретают другую форму и далее остаются неизменными (рис. 4.1).

Исследование показывает, что во всех интервалах температуры и времени после 20 минут скорость окисления как для сплава $AlTi_{0.1}$, так и для легированных сплавов с литием повышается пропорционально уменьшению энергии активации процесса. Малые добавки лития по сравнению с большими намного имеют низкие скорости окисления (табл. 4.1).

Для выявления закономерности роста образующих пленок на поверхности образцов расчетным путем были графически созданы

квадратичные кривые окислительного процесса для изучаемых сплавов. Кривые показывают гиперболический характер окислительного процесса, об этом свидетельствует ход непрямолинейности этих кривых от привеса образцов и времени наблюдения данного процесса (рис. 4.2). Такое поведение других образцов сплава также характерно подобному изменению. Математические данные $(m/s)^2 = K \cdot t^n$ где $n = 1 \div 5$ представлены в табл. 4.2.

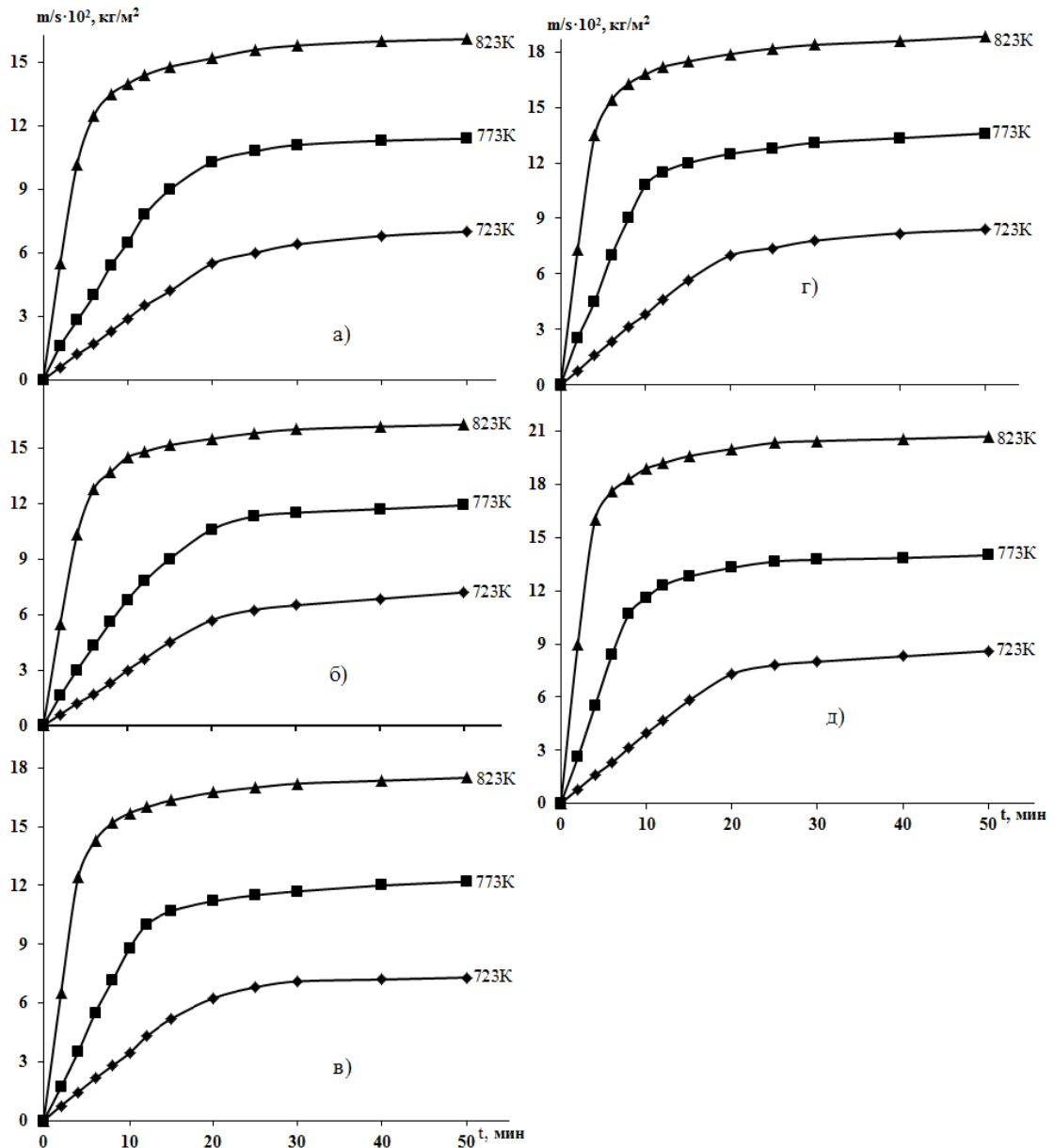


Рисунок 4.1. Кривые окисления сплава AlTi_{0.1} (а) с литием, мас. %: 0,01 (б); 0,05 (в); 0,1 (г); 0,5 (д)

Кинетические характеристики окисления твёрдого сплава AlTi0.1 с литием

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\ln K$	Наклон линии $\frac{\Delta(\ln K)}{\Delta(\frac{1}{T})}$, К	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	0,697	-9,5713	-16856,857	140,00
	773	2,700	-8,2171		
	823	11,25	-6,7890		
0.01	723	0,803	-9,4297	-16636,918	138,31
	773	3,030	-8,1016		
	823	12,50	-6,6846		
0.05	723	0,950	-9,2616	-16375,869	136,15
	773	3,657	-7,9110		
	823	14,16	-6,5596		
0.1	723	1,142	-9,0778	-15809,702	131,44
	773	4,314	-7,7485		
	823	15,50	-6,4692		
0.5	723	1,415	-8,8632	-15039,688	125,04
	773	5,000	-7,6009		
	823	16,92	-6,3816		

K-Истинная скорость окисления;

Q-Кажущаяся энергия активации окисления.

Характер окисления зависит от концентрационного состава 18 сплавов с литием. При содержании сплава 0,1 и 0,5% лития затрачивается больше энергии соответственно для протекания окислительного процесса (табл.4.1). Наблюдаемый ход концентрационной зависимости электросопротивления может быть обусловлен тем, что наряду с некоторым уменьшением подвижности вследствие искажений кристаллической решетки, связанных с образованием твердых растворов, значительно уменьшается эффективная концентрация дырок.

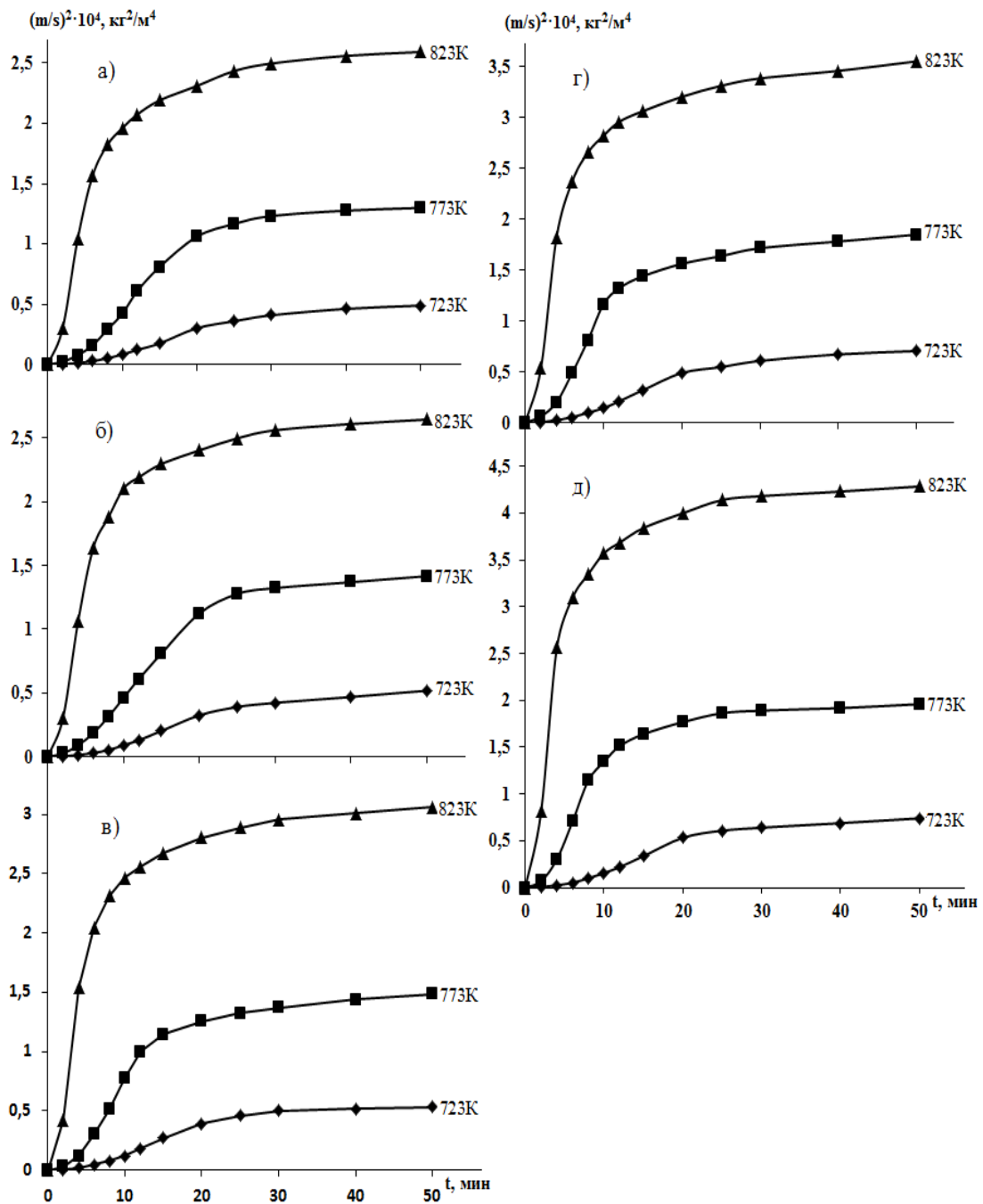


Рисунок 4.2. Квадратичные кривые окисления сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ (а) с литием, мас. %: 0,01 (б); 0,05 (в); 0,1 (г); 0,5 (д)

Изохроны окисления, созданные при температурах 723 и 823К, показывают тенденцию к росту окисляемости сплавов с последующим снижением энергии активации (рис. 4.3). Известно, что наблюдаемое увеличение стойкости против окисления легированного сплава в

определенном интервале составов может быть обусловлено как ростом электронной концентрации сплава с увеличением в нем количества металла, так и более высокой жаростойкостью α -титана с более плотно упакованной ГПУ-решеткой в сравнении с менее упакованной ОЦК-решеткой ρ -титана.

Таблица 4.2

Результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплава AlTi0,1 с литием

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции (R^2)
0.0	723	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 1 \cdot 10^{-5}t^4 + 2 \cdot 10^{-4}t^3 - 7 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,6 \cdot 10^{-3}t^{**}$	0,999
	773	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-6}t^4 - 3 \cdot 10^{-4}t^3 + 8,4 \cdot 10^{-3}t^2 - 1,16 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	823	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 1,9 \cdot 10^{-3}t^3 + 5,5 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,255t$	0,990
0.01	723	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 3 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 1,1 \cdot 10^{-3}t^2 + 4,2 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 3 \cdot 10^{-7}t^5 + 1 \cdot 10^{-5}t^4 - 2 \cdot 10^{-5}t^3 + 5,4 \cdot 10^{-3}t^2 + 1,9 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	823	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 2,6 \cdot 10^{-3}t^3 + 1,17 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,245t$	0,990
0.05	723	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 9 \cdot 10^{-6}t^4 + 1 \cdot 10^{-4}t^3 + 8 \cdot 10^{-4}t^2 + 3 \cdot 10^{-6}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = 9 \cdot 10^{-9}t^6 - 1 \cdot 10^{-6}t^5 + 9 \cdot 10^{-5}t^4 - 2,6 \cdot 10^{-3}t^3 + 3,22 \cdot 10^{-2}t^2 - 6,3 \cdot 10^{-2}t$	0,997
	823	$(m/s)^2 = -1 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 7 \cdot 10^{-5}t^4 - 1 \cdot 10^{-3}t^3 - 1,22 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,411t$	0,985
0.1	723	$(m/s)^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 4 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 2 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,2 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,1 \cdot 10^{-3}t^3 + 4,63 \cdot 10^{-2}t^2 - 7,2 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	823	$(m/s)^2 = 1 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 6 \cdot 10^{-5}t^4 - 6 \cdot 10^{-4}t^3 - 2,08 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,502t$	0,985
0.5	723	$(m/s)^2 = -4 \cdot 10^{-9}t^6 + 5 \cdot 10^{-7}t^5 - 3 \cdot 10^{-5}t^4 + 5 \cdot 10^{-4}t^3 - 1,7 \cdot 10^{-3}t^2 + 7,2 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,5 \cdot 10^{-3}t^3 + 4,7 \cdot 10^{-2}t^2 - 3,68 \cdot 10^{-2}t$	0,996
	823	$(m/s)^2 = 3 \cdot 10^{-9}t^6 - 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 1,9 \cdot 10^{-3}t^3 - 5,74 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,768t$	0,985

m/s^* - привес массы сплавов, кг/м²;

t^{**} - продолжительность времени окисления, мин.

На рис. 4.4 графически показаны данные $-\ln K = f(1/T)$ для сплава AlTi0,1, содержащего литий. Наблюдается линейный характер кривых с последующими изменениями концентрации состава образцов сплава.

Кривые (2-5), находящиеся сверху кривой (1), указывают на увеличение окислительного процесса (рис. 4.1, 4.2). Область существования твердых растворов является достаточно широкой как по концентрации металла, так и по температуре. Увеличение концентрации металла в α -твердого раствора приводит к увеличению электронной концентрации сплава вследствие ионизации кислорода в процессе растворения в сплаве. Растворение кислорода в сплавах щелочных металлов уменьшается по мере увеличения электронной концентрации.

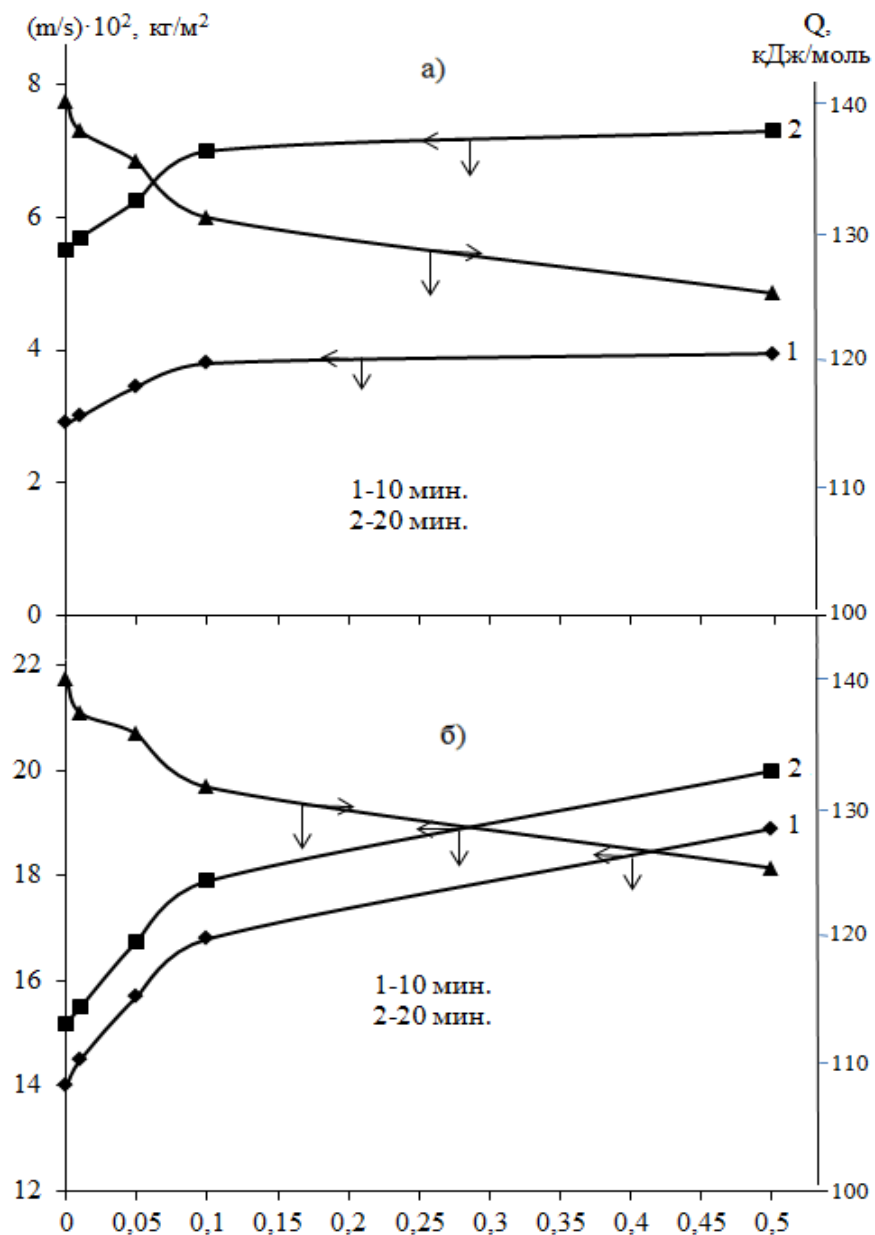


Рисунок 4.3. Изохроны окисления сплава AlTi_{0.1}, содержащего литий, при 723 К (а) и 823 К (б)

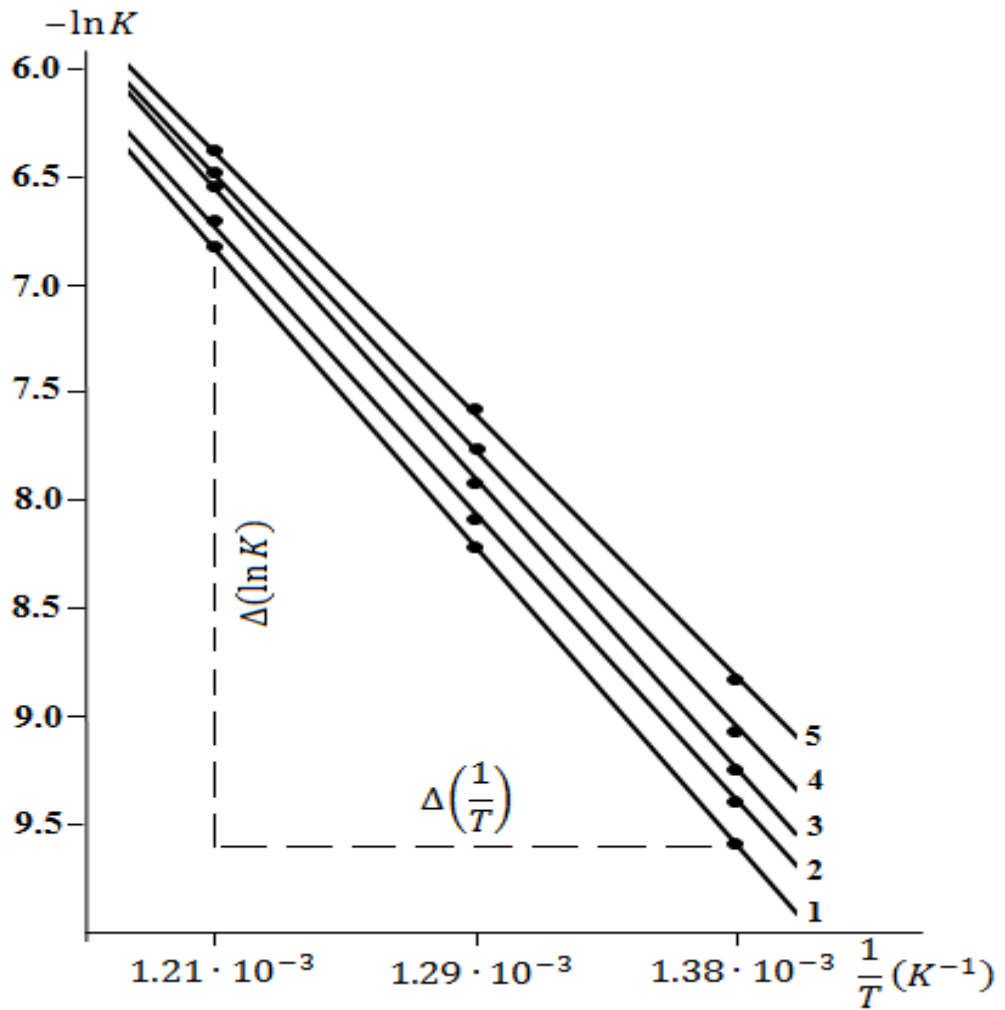


Рисунок 4.4. Зависимость $-\ln K$ от $1/T$ для сплава AlTi_{0,1} (1) с литием, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5)

Таким образом, легирование сплава щелочным металлом в определенном интервале составов приводит к увеличению его жаростойкости. Это может быть обусловлено, с одной стороны, уменьшением растворимости кислорода в сплаве вследствие увеличения его электронной концентрации с ростом содержания кислорода и, с другой, более затрудненным переходом ионов металла из решетки сплава в окалину вследствие более высокой прочности, например α -титана, имеющего более плотно упакованную решетку, чем β -титан. Этот фактор имеет определенное значение при сравнении жаростойкости β -титана (900 °C) и α -титана.

В области низких температур (~600— 700 °С), когда еще незначителен выход катионов металла из металлической матрицы (сохранение довольно высокой прочности сплава и упрочняющего влияния растворенного кислорода), полости образуются лишь по истечении очень длительного времени окисления и не наблюдаются вплоть до 1 ч. С ростом температуры роль диффузии ионов металла в оксиду вследствие значительного разупрочнения компонентов состава заметно увеличивается и продолжает оставаться одним из основных факторов, контролирующих образование оксидов при окислении сплава на определенной начальной стадии процесса.

Вследствие значительной диффузии ионов щелочного металла из металлической сердцевины в оксиду на границе оксид — сплав формируется полость, размеры которой увеличиваются с ростом температуры и времени окисления. Образованная на внутренней фазовой границе полость становится диффузионным барьером, тормозящим выход металла в оксиду. Постепенно замедляется выход ионов металла в оксиду и все большую роль начинает играть диффузия кислорода в сплав. При окислении образцов сплава обнаружены оксиды Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $Li_{2.03}Ti_{3.43}O_8$ (рис. 4.5).

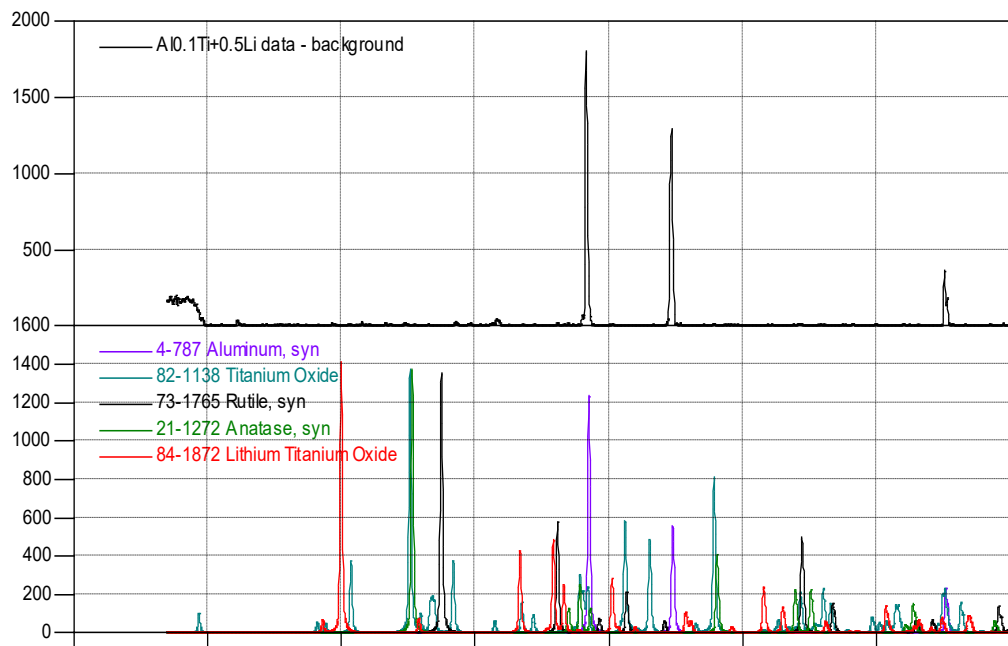


Рисунок 4.5. Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ с 0.5 мас.% литием

4.2. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием в твердом состоянии

Результаты свидетельствуют о повышении скорости окисления исходного сплава при введении в нём натрия (0,01-0,5%). Так, скорость окисления сплава AlTi0.1 при 773К имеет значение $2,700 \cdot 10^{-4}$, а для сплава, содержащего 0,5% натрия эта величина показывает значение $4,542 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Энергия активации процесса окисления вышеуказанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 140,0 до 121,22 кДж/моль (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием в твердом состоянии

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹	$\ln K$	Наклон линии $\frac{\Delta(\ln K)}{\Delta(\frac{1}{T})}$, К	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	0,697	-9,571	-16856,857	140,00
	773	2,700	-8,217		
	823	11,25	-6,78		
0.01	723	0,787	-9,448	-16546,897	137,57
	773	3,083	-8,084		
	823	12,08	-6,718		
0.05	723	0,935	-9,277	-16184,841	134,56
	773	3,666	-7,911		
	823	13,51	-6,606		
0.1	723	1,157	-9,064	-15192,537	126,31
	773	4,166	-7,783		
	823	14,18	-6,557		
0.5	723	1,458	-8,833	-14580,673	121,22
	773	4,542	-7,697		
	823	16,17	-6,427		

K-Истинная скорость окисления;

Q-Кажущаяся энергия активации окисления.

На рис. 4.6 и 4.7 приведены кривые окисления и ее расчетные квадратичные кривые, характеризующие изменение привеса от времени для сплава AlTi0.1 с 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5% натрием при температурах 723, 773 К и 823 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и остаётся неизменным.

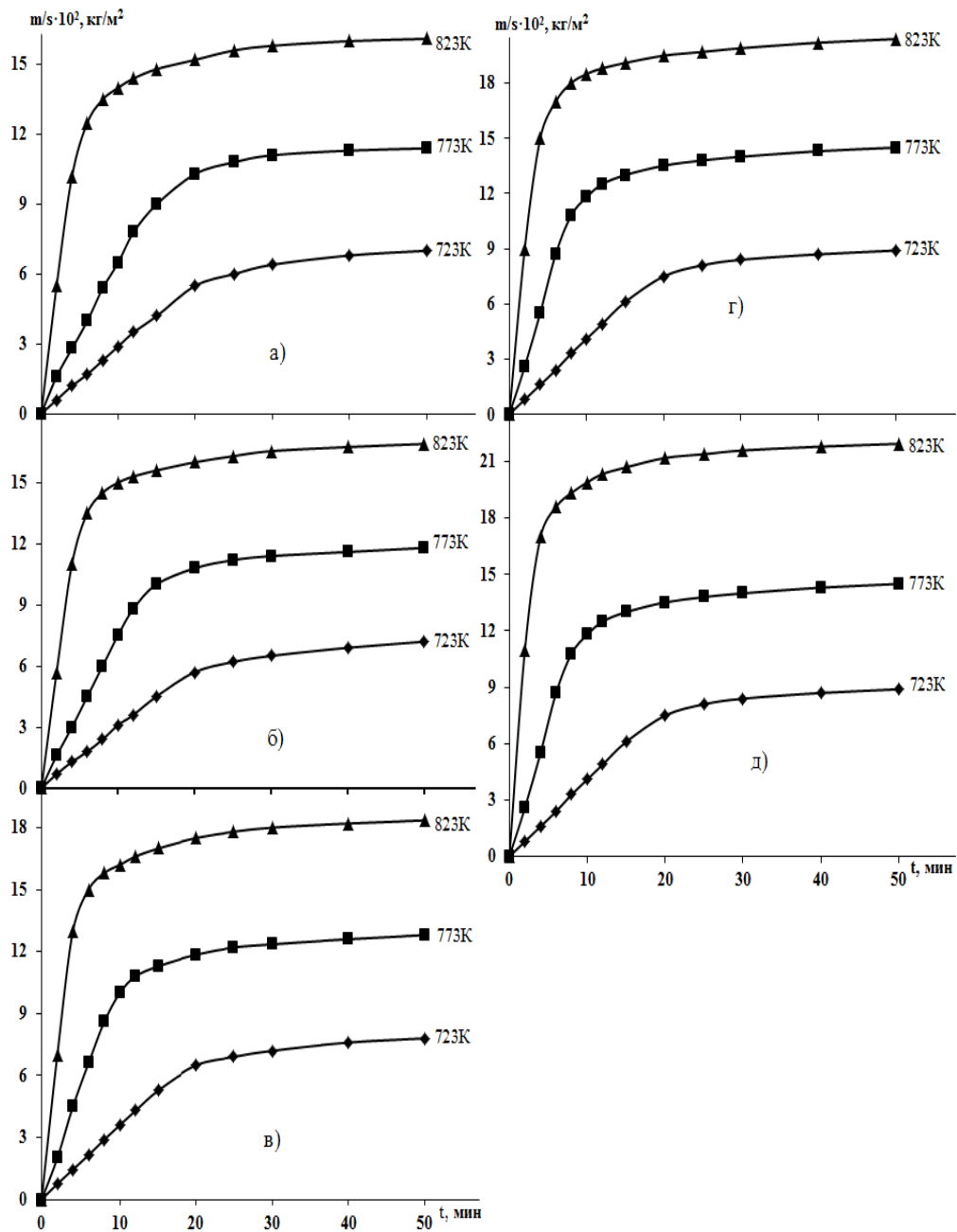


Рисунок 4.6. Кривые окисления сплава AlTi0.1(а) с натрием, мас. %: 0,01(б); 0,05(в); 0,1(г); 0,5(д)

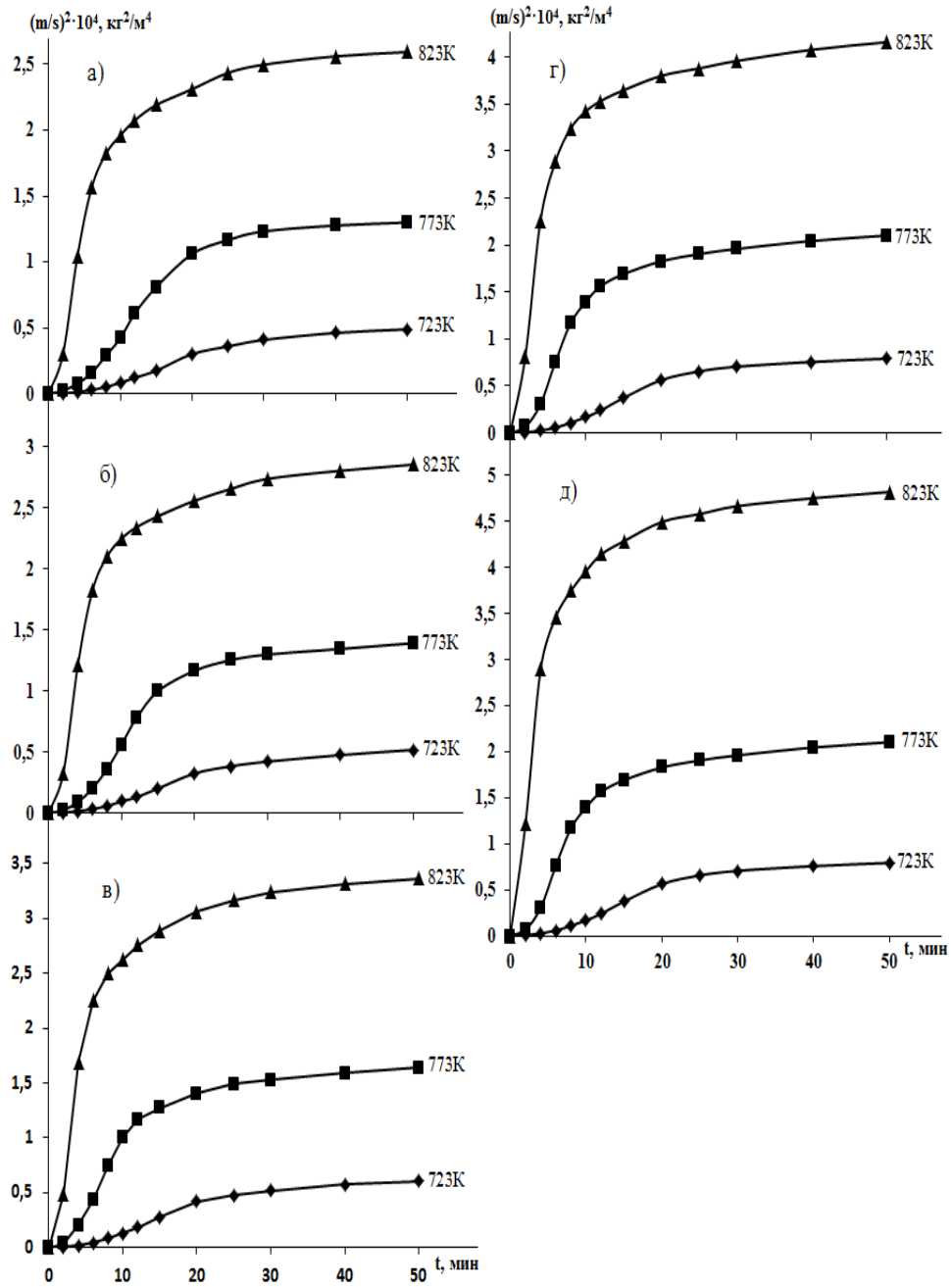


Рисунок 4.7. Квадратичные кривые окисления сплава AlTi_{0.1}(а) с натрием, мас. %: 0,01(б); 0,05(в); 0,1(г); 0,5(д)

На определенной стадии процесса, когда полость становится сплошной, поток ионов натрия из сплава в оксиду полностью прекращается. Начиная с этого момента, единственным фактором, определяющим формирование оксидов, становится диффузия кислорода в металл. Фронт реакции полностью перемещается к фазовой границе оксида — металла, а

рост средних и внешних слоев оксидов прекращается. Таким образом, происходит коренное изменение механизма окисления данных сплавов.

Процесс окисления подчиняется гиперболическому уравнению $y = k \cdot x^n$, где $n = 1 \div 4$ (табл. 4.4). В данном уравнении y – это привес массы образцов ($\text{кг}/\text{м}^2$), x – продолжительность процесса окисления в минутах.

Таблица 4.4

Обработка данных квадратичных кривых окисления
сплава AlTi0.1 с натрием

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции (R^2)
0.0	723	$(\text{m/s})^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 1 \cdot 10^{-5}t^4 + 2 \cdot 10^{-4}t^3 - 7 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,6 \cdot 10^{-3}t^{**}$	0,999
	773	$(\text{m/s})^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-6}t^4 - 3 \cdot 10^{-4}t^3 + 8,4 \cdot 10^{-3}t^2 - 1,16 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	823	$(\text{m/s})^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 1,9 \cdot 10^{-3}t^3 + 5,5 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,255t$	0,990
0.01	723	$(\text{m/s})^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 3 \cdot 10^{-7}t^5 - 1 \cdot 10^{-5}t^4 + 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 1 \cdot 10^{-3}t^2 + 4,7 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(\text{m/s})^2 = 2 \cdot 10^{-9}t^6 - 4 \cdot 10^{-7}t^5 + 3 \cdot 10^{-5}t^4 - 1,2 \cdot 10^{-3}t^3 + 1,8 \cdot 10^{-2}t^2 - 3,8 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	823	$(\text{m/s})^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 2,4 \cdot 10^{-3}t^3 + 7,4 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,295t$	0,987
0.05	723	$(\text{m/s})^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 3 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 2 \cdot 10^{-4}t^3 - 1 \cdot 10^{-4}t^2 + 2,4 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(\text{m/s})^2 = 1 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 3,3 \cdot 10^{-3}t^3 + 3,7 \cdot 10^{-2}t^2 - 5,1 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	823	$(\text{m/s})^2 = 1 \cdot 10^{-8}t^6 - 1 \cdot 10^{-6}t^5 + 5 \cdot 10^{-5}t^4 - 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 2,18 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,477t$	0,984
0.1	723	$(\text{m/s})^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 5 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 4 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,5 \cdot 10^{-3}t$	0,998
	773	$(\text{m/s})^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,7 \cdot 10^{-3}t^3 + 4,9 \cdot 10^{-2}t^2 - 3,9 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	823	$(\text{m/s})^2 = 9 \cdot 10^{-9}t^6 - 1 \cdot 10^{-6}t^5 + 3 \cdot 10^{-5}t^4 + 6 \cdot 10^{-4}t^3 - 4,03 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,673t$	0,989
0.5	723	$(\text{m/s})^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 5 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 3 \cdot 10^{-4}t^3 - 4 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,51 \cdot 10^{-3}t$	0,998
	773	$(\text{m/s})^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,8 \cdot 10^{-3}t^3 + 4,9 \cdot 10^{-2}t^2 - 3,9 \cdot 10^{-2}t$	0,997
	823	$(\text{m/s})^2 = -8 \cdot 10^{-9}t^6 + 1 \cdot 10^{-6}t^5 - 1 \cdot 10^{-4}t^4 + 4,3 \cdot 10^{-3}t^3 - 8,79 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,953t$	0,991

m/s^* - привес массы сплавов, $\text{кг}/\text{м}^2$;

t^{**} - продолжительность времени окисления, мин.

На рис. 4.8, 4.9 представлены изохроны и зависимость $-\ln K = f(1/T)$ при окислении сплава AlTi0,1 с натрием при различных температурах. Отмечается тенденция к увеличению начальной скорости окисления по мере

роста содержания лития в сплаве до 0.5 мас. %, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации процесса окисления.

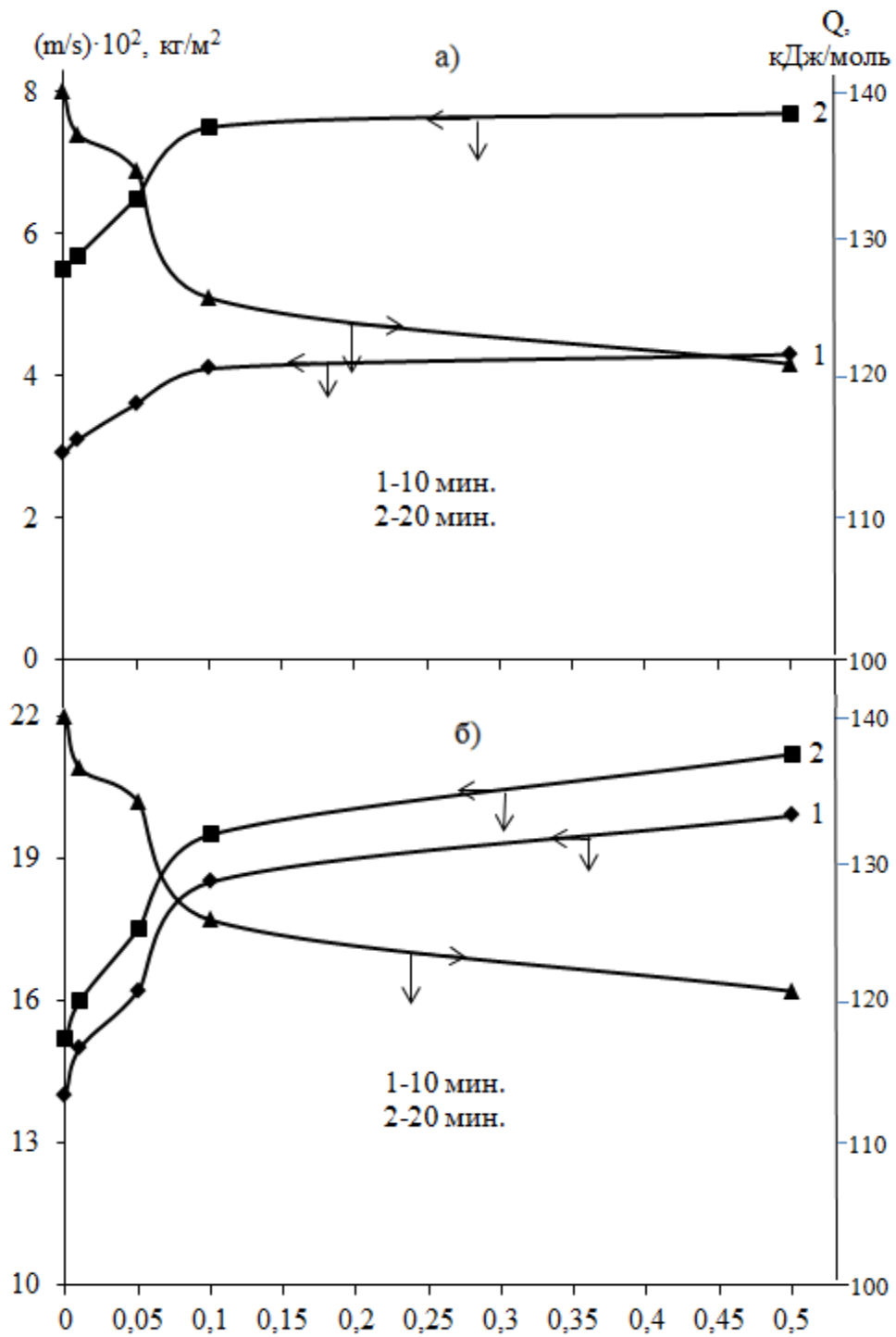


Рисунок 4.8. Изохронны окисления сплава AlTi_{0.1} с натрием при 723(а) К и 823 К (б)

Если начальный участок кинетических кривых описывает процесс, где фронт реакции находится на наружной части оксидов и имеет место преимущественно диффузия ионов металла, а средняя часть кривых соответствует протеканию реакции во внутреннем слое оксидов путем двухсторонней диффузии ионов металла и кислорода, то конечный отрезок кривых описывает кинетику формирования внутренних оксидов путем исключительно лишь диффузии кислорода.

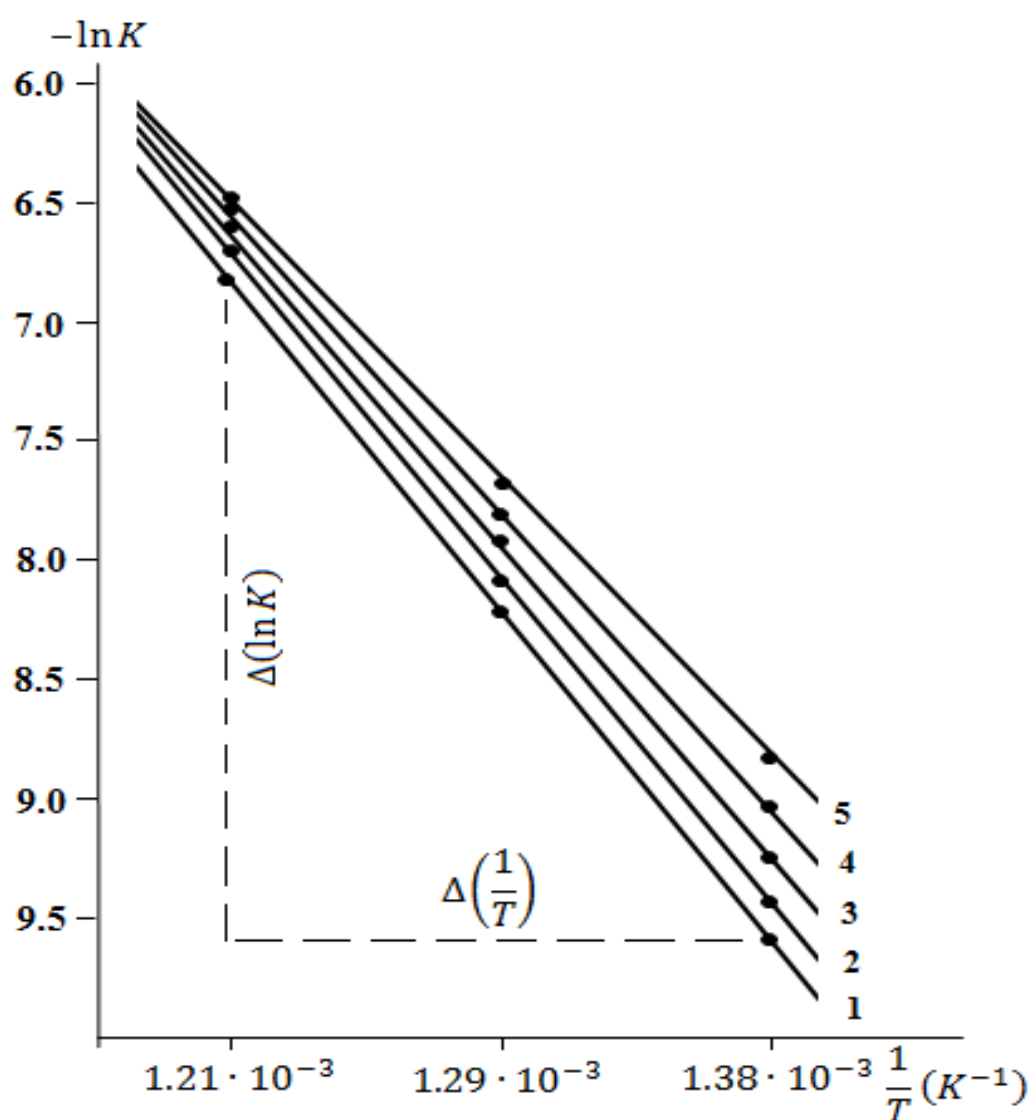


Рисунок 4.9. Зависимости $-\ln K$ от $1/T$ для сплава AlTi_{0.1}(1)

с натрием, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1 (4) и 0.5 (5)

Таким образом, при окислении сплавов AlTi_{0.1}-Na в области высоких температур на более поздних стадиях происходит изменение механизма

процесса исключительно лишь диффузии ионов металла к внешней границе в начальный период к двухсторонней диффузии сплава и кислорода на средних стадиях и в конечный период окисления лишь к диффузии кислорода в сплав.

Развитие того или иного механизма окисления зависит от температуры, времени протекания процесса и наличия примесей. В области низких температур, когда выход ионов металла незначителен и образуются лишь тонкие оксидные пленки, степень окисления может длительное время определяться переходом металла в оксиду. Однако по мере роста температуры вследствие резкого уменьшения прочностных характеристик сплава выход его в оксиду резко возрастает. Вследствие все более интенсивного роста полости с увеличением температуры время действия механизма окисления, включающего диффузию ионов компонента, уменьшается, постепенно начинает играть роль и двухсторонняя диффузия катионов сплава и кислорода. Третий механизм процесса — образование внутренней оксиды за счет диффузии лишь кислорода — осуществляются спустя все более короткие периоды окисления.

Тем не менее, если на более поздних стадиях из-за образования полости, препятствующей диффузионному потоку катионов из решетки сплава в оксиду, диффузия и растворение кислорода в сплаве становятся единственной стадией, определяющей скорость процесса, то в начальный период окисления, продолжительность которого уменьшается с ростом температуры, растворение кислорода в сплаве и его сплавах может иметь место.

По-видимому, при увеличении содержания элемента в поверхностном слое до количеств, приближающихся к 100%, он поступает в разряд значительно интенсивнее, что и обуславливает столь резкое возрастание плотности почернения линии. Правильность этого предположения подтверждается снятой в тех же условиях спектрограммой образца чистого металла, т.е. при увеличении содержания элемента в слое до 100%

интенсивность возрастает значительно быстрее, чем изменяется концентрация. Для оксиды, образовавшейся на воздухе, характерно более или менее явное растрескивание на ребрах и такое соотношение толщины слоев оксида, при котором основную часть оксида занимает слой TiO_2 . При окислении в паровоздушной атмосфере оксид приобретает на ребрах скругленную форму и заполняет отверстие в образце, причем толщина ее на ребрах меньше, чем в центре граней.

При окислении сплава $AlTi_{0,1}-Na$ установлено образование оксидов: Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $Na_2Al_{22}O_{34}$ (рис. 4.10). Эти несолеобразующие оксиды сложного состава не отличаются высокими защитными свойствами и являются причиной роста скорости окисления сплава $AlTi_{0,1}$ при легировании его натрием.

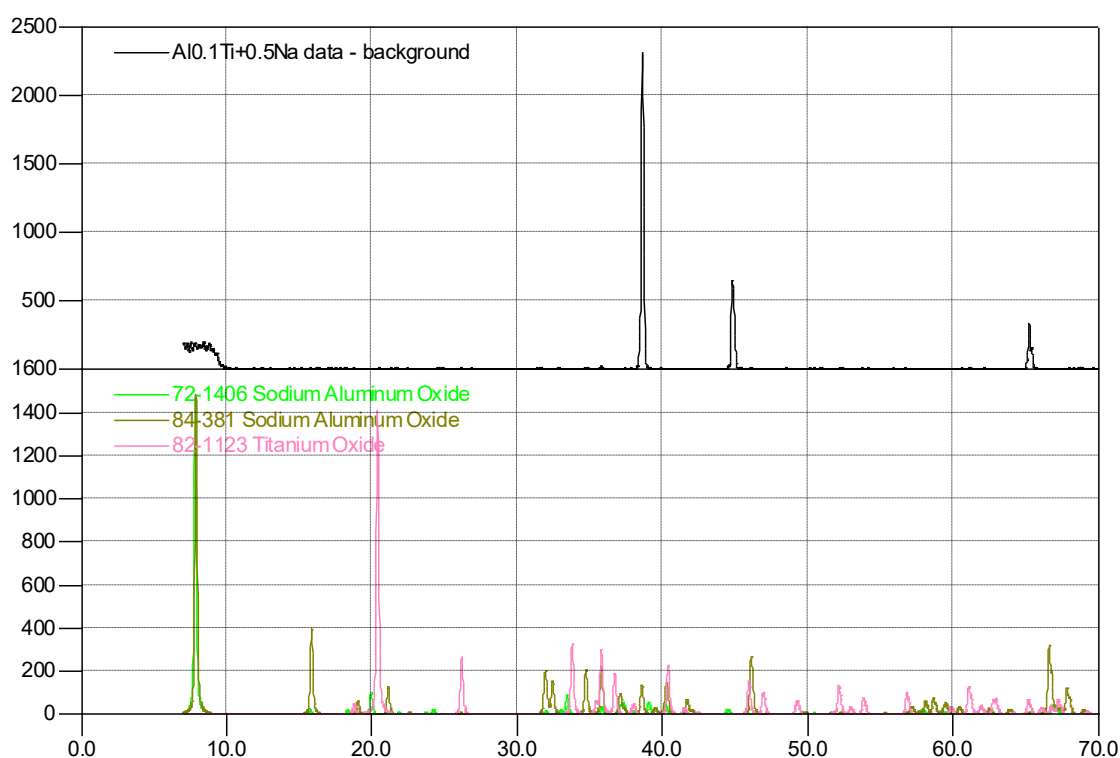


Рисунок 4.10. Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ с 0.5 мас.% натрием

4.3. Влияние добавки калия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в твердом состоянии

Кинетические кривые изображают ход протекания окислительного процесса, что в результате наблюдается некоторый рост привеса образцов, содержащих калий (m/s), соответственно от времени (t). Ускорение процесса выявлено при 10-20 минут от начала окислительного процесса. Прямолинейный характер этих кривых сохраняется в этих минутах, однако дальнейший процесс изменяет ход протекания процесса. Затем наступает диффузионный процесс затрудняющего ход окислительного процесса, что кривые приобретают другую форму и далее остаются неизменными (рис. 4.11).

Исследование показывает, что во всех интервалах температуры и времени после 20 минут скорость окисления как для сплава AlTi0,1, так и для легированных калием сплавов повышается пропорционально уменьшению энергии активации процесса. Малые добавки калия по сравнению с большими намного имеют низкие скорости окисления (табл. 4.5).

Как показали проведенные исследования, в определенном интервале концентраций степень насыщения сплава кислородом увеличивается с ростом содержания легирующих элементов. В этом случае более насыщенными кислородом становятся сплошные газонасыщенные зоны и шире становятся внутренние слои пористой окалины. В увеличении степени насыщения поверхностных газонасыщенных зон большое влияние оказывают также состояние и структура сплава, связанные с выделением и отводом легирующих элементов. Это вызывает появление некоторого количества вакансий и развитие напряжений в решетке сплава.

Постепенное обогащение примесными элементами более глубоких слоев сплава обуславливает создание определенных диффузионных барьеров, препятствующих проникновению в них кислорода. Это приводит к тому, что распространение диффузионного двухфазного ($a+p$) - слоя с

течением времени уменьшается, зато увеличивается степень насыщения его кислородом.

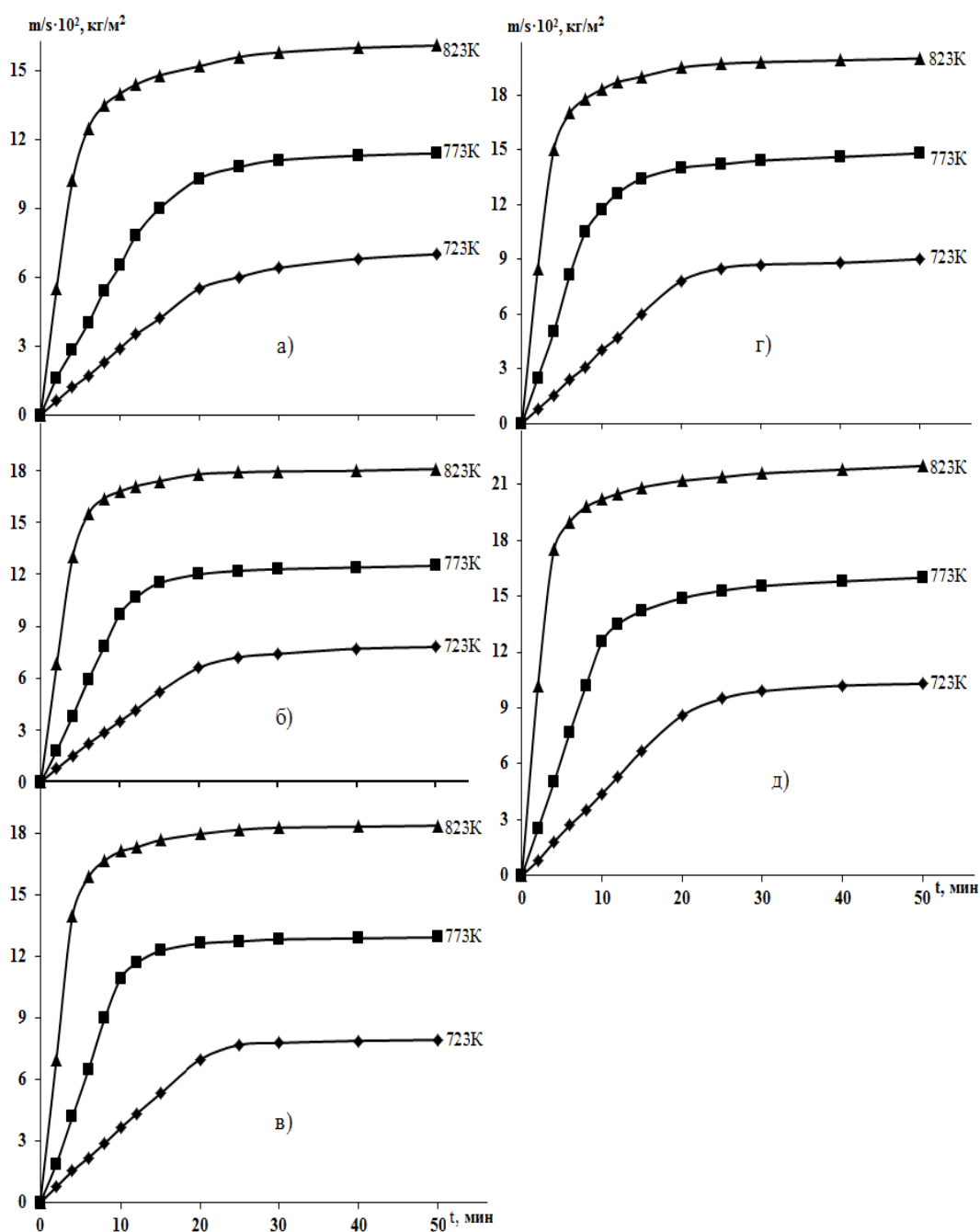


Рисунок 4.11. Кинетические кривые окисления сплава $AlTi_{0.1}$ (а), содержащего калий, мас. %: 0,01 (б); 0,05 (в); 0,1 (г); 0,5 (д)

Для рассмотрения закономерности роста образующих пленок на поверхности образцов расчетным путем были графически созданы квадратичные кривые окислительного процесса для изучаемых сплавов.

Кривые показывают гиперболический характер окислительного процесса, об этом свидетельствует ход непрямолинейности этих кривых от привеса образцов и времени наблюдения данного процесса (рис. 4.12). Такое поведение других образцов сплава также характерно подобному изменению. Математические данные $(m/s)^2 = K \cdot t^n$ где $n = 1 \div 5$ представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.5

Кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием в твердом состоянии

Содержание калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\ln K$	Наклон линии $\frac{\Delta(\ln K)}{\Delta(\frac{1}{T})}$, К	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	0,697	-9,571	-16856,857	140,00
	773	2,700	-8,217		
	823	11,25	-6,789		
0.01	723	0,883	-9,334	-16059,280	133,51
	773	3,092	-8,081		
	823	12,50	-6,684		
0.05	723	1,075	-9,138	-15559,049	129,35
	773	3,883	-7,853		
	823	14,00	-6,571		
0.1	723	1,234	-8,999	-14950,539	124,30
	773	4,187	-7,778		
	823	14,55	-6,532		
0.5	723	1,471	-8,823	-14086,519	117,11
	773	4,708	-7,661		
	823	15,04	-6,498		

K-Истинная скорость окисления;

Q-Кажущаяся энергия активации окисления.

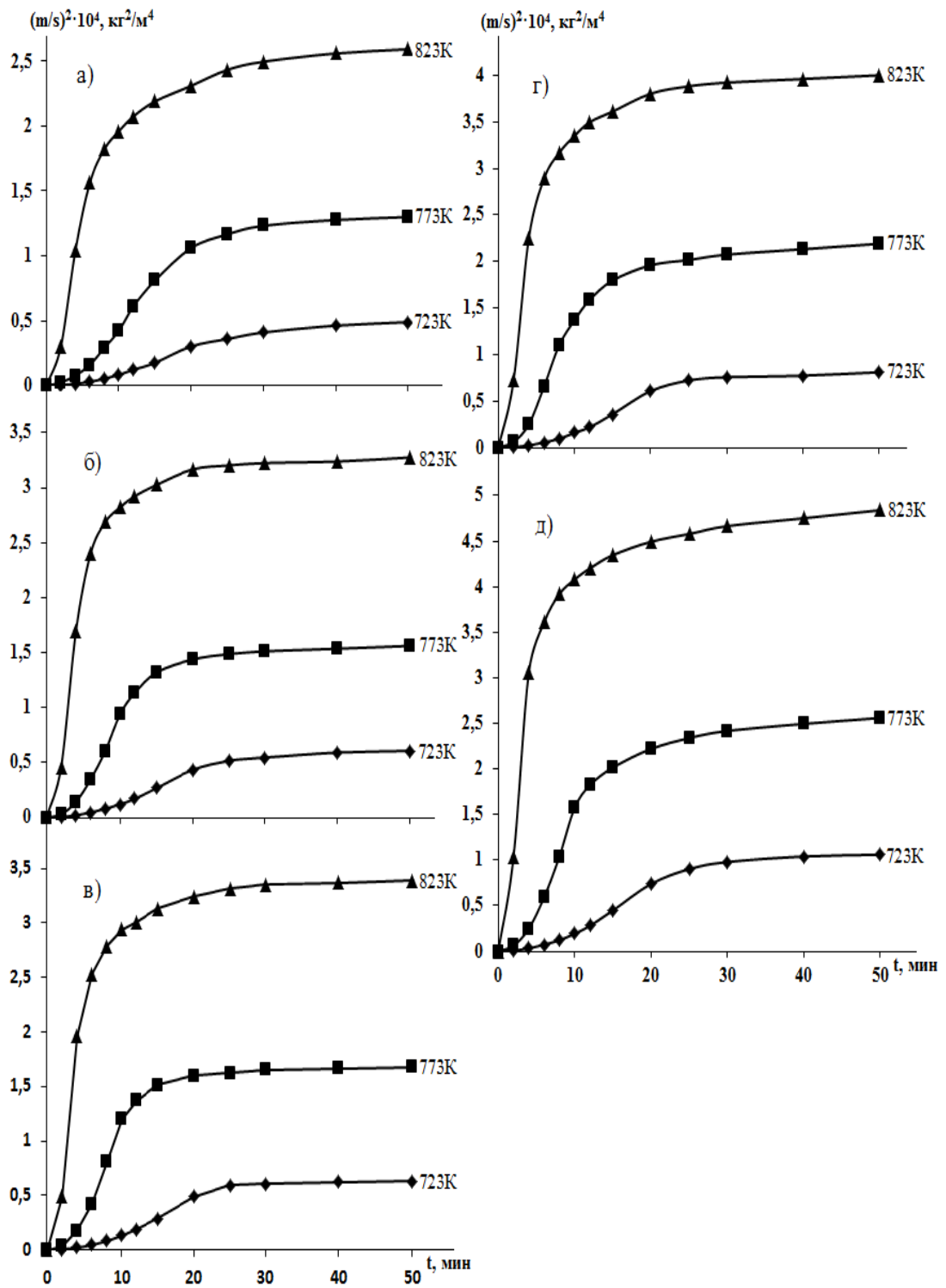


Рисунок 4.12. Квадратичные кривые окисления сплава AlTi_{0.1}(а) с калием, мас. %: 0,01 (б); 0,05 (в); 0,1 (г); 0,5 (д)

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием в твердом состоянии

Содержание калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции (R^2)
0.0	723	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 1 \cdot 10^{-5}t^4 + 2 \cdot 10^{-4}t^3 - 7 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,6 \cdot 10^{-3}t^{**}$	0,999
	773	$(m/s)^2 = -2 \cdot 10^{-9}t^6 + 2 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-6}t^4 - 3 \cdot 10^{-4}t^3 + 8,4 \cdot 10^{-3}t^2 - 1,16 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	823	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 1,9 \cdot 10^{-3}t^3 + 5,5 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,255t$	0,990
0.01	723	$(m/s)^2 = -3 \cdot 10^{-9}t^6 + 5 \cdot 10^{-7}t^5 - 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 4 \cdot 10^{-4}t^3 - 2,3 \cdot 10^{-3}t^2 + 9,4 \cdot 10^{-3}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = -1 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 3,1 \cdot 10^{-3}t^3 + 3,8 \cdot 10^{-2}t^2 - 7,4 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	823	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 1 \cdot 10^{-4}t^4 - 1,5 \cdot 10^{-3}t^3 - 9,6 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,456t$	0,981
0.05	723	$(m/s)^2 = -4 \cdot 10^{-9}t^6 + 6 \cdot 10^{-7}t^5 - 3 \cdot 10^{-5}t^4 + 6 \cdot 10^{-4}t^3 - 3,5 \cdot 10^{-3}t^2 + 1,28 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,6 \cdot 10^{-3}t^3 + 5,34 \cdot 10^{-2}t^2 - 0,104t$	0,996
	823	$(m/s)^2 = 1 \cdot 10^{-8}t^6 - 2 \cdot 10^{-6}t^5 + 7 \cdot 10^{-5}t^4 - 6 \cdot 10^{-4}t^3 - 2,32 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,536t$	0,971
0.1	723	$(m/s)^2 = -5 \cdot 10^{-9}t^6 + 7 \cdot 10^{-7}t^5 - 4 \cdot 10^{-5}t^4 + 7 \cdot 10^{-4}t^3 - 4 \cdot 10^{-3}t^2 + 1,36 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	773	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 3 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 4,6 \cdot 10^{-3}t^3 + 5,16 \cdot 10^{-2}t^2 - 6,6 \cdot 10^{-2}t$	0,998
	823	$(m/s)^2 = 9 \cdot 10^{-9}t^6 - 8 \cdot 10^{-7}t^5 + 2 \cdot 10^{-5}t^4 + 7 \cdot 10^{-4}t^3 - 4,09 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,665t$	0,984
0.5	723	$(m/s)^2 = -5 \cdot 10^{-9}t^6 + 7 \cdot 10^{-7}t^5 - 4 \cdot 10^{-5}t^4 + 7 \cdot 10^{-4}t^3 - 3,4 \cdot 10^{-3}t^2 + 1,29 \cdot 10^{-2}t$	0,999
	773	$(m/s)^2 = 2 \cdot 10^{-8}t^6 - 4 \cdot 10^{-6}t^5 + 2 \cdot 10^{-4}t^4 - 5,5 \cdot 10^{-3}t^3 + 6,42 \cdot 10^{-2}t^2 - 0,115t$	0,997
	823	$(m/s)^2 = -3 \cdot 10^{-10}t^6 + 5 \cdot 10^{-7}t^5 - 6 \cdot 10^{-5}t^4 + 3,2 \cdot 10^{-3}t^3 - 8,01 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,95t$	0,982

m/s^* - привес массы сплавов, кг/м²;

t^{**} - продолжительность времени окисления, мин.

Кинетические кривые в процессе высокотемпературного окисления характеризуются монотонным ростом скорости окисления и монотонным снижением энергии активации при легированных калием сплавах. Добавки 0.1 и 0.5% калия несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рис. 4.13). Это также подтверждают линии кривых $-\lg K$ от $1/T$, показывающих повышение окисляемости сплавов при исследованных температурах (рис. 4.14).

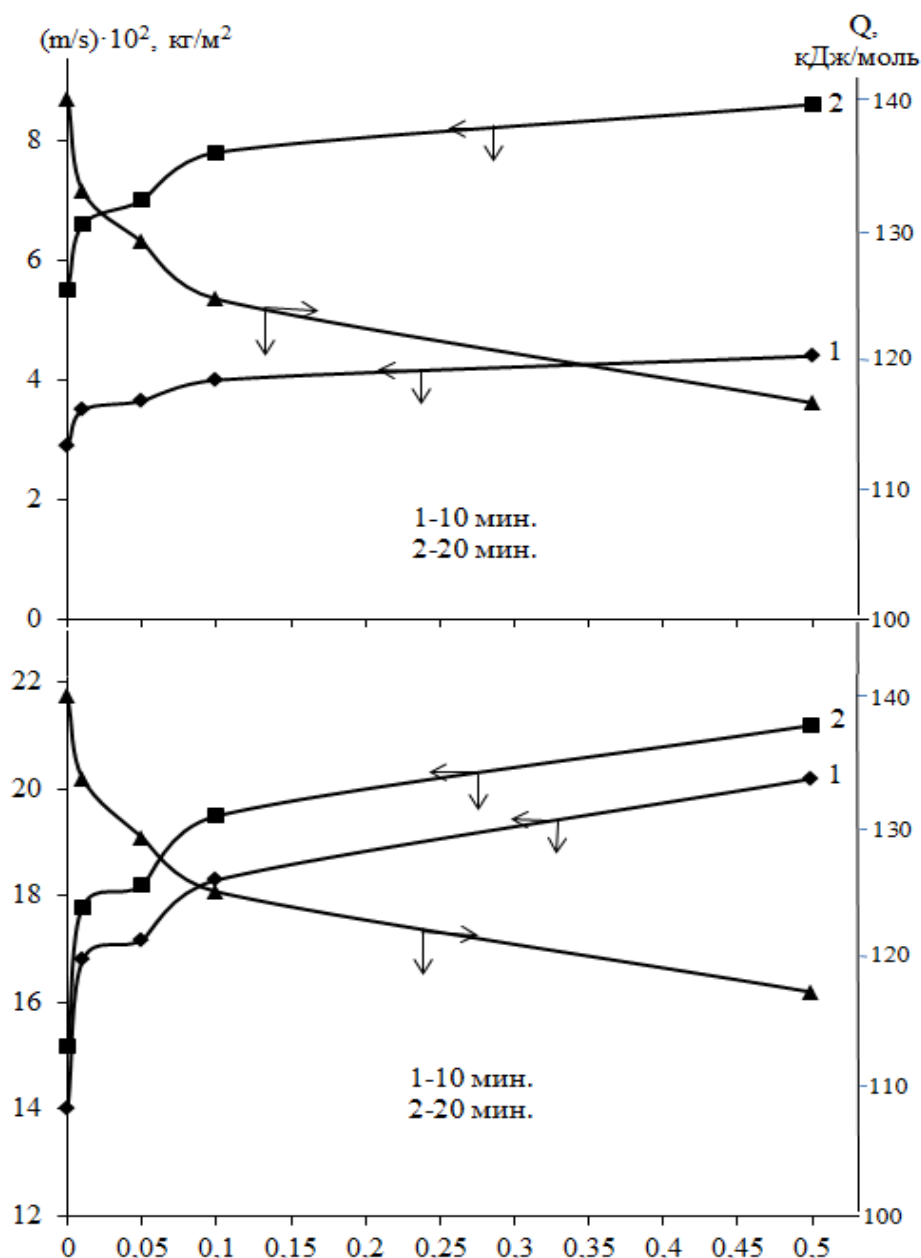


Рисунок 4.13. Изохроны окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ с калием при 723(а) К и 823 К (б)

Таким образом, вследствие этого процесса начинают появляться не только новые слои, предельно насыщенные кислородом, но также и низшие оксиды сплава с содержанием кислорода. Ширина слоев фазы оксида и ее состав по кислороду зависит от степени насыщения сплава кислородом. Ширина внутреннего слоя оксида увеличивается при температурах, соответствующих собственной проводимости чистого оксида Me_nO_m стехиометрического состава. Установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $Al_{21.86}K_{2.59}O_{34}$ (рис. 4.15).

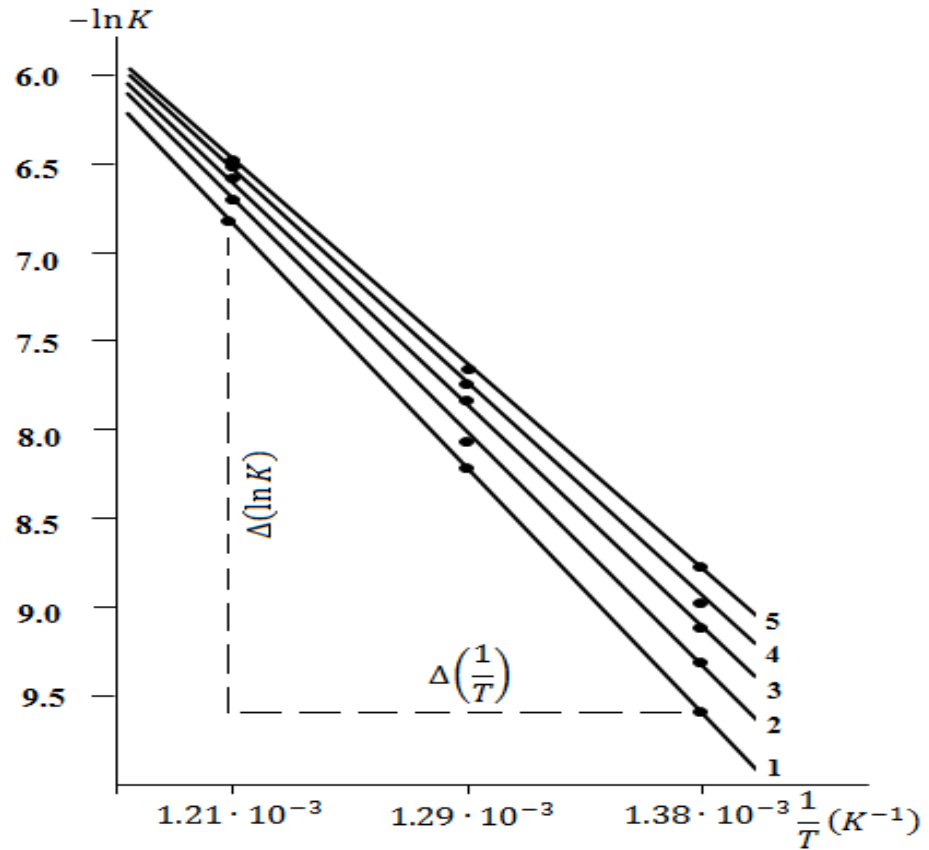


Рисунок 4.14. Зависимости $-\ln K$ от $1/T$ для сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ (1) содержащего калий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1 (4) и 0.5 (5)

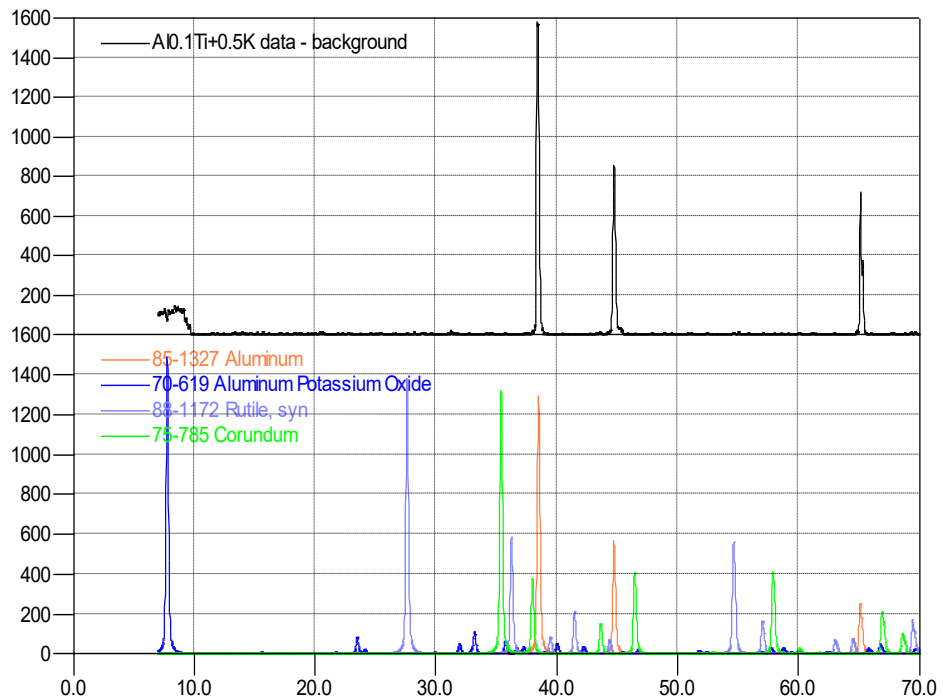


Рисунок 4.15. Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ с калием

4.4. Заключение к главе 4

Учитывая особенности окисления сплава, протекающего с образованием трехслойных оксидов, с развитием на более поздних стадиях процесса исключительно лишь внутреннего темного пористого слоя, можно предложить, что изменение кинетики окисления титана и появление этих изломов на кривых могут быть связаны с перемещением фронта реакции на поверхность раздела металл — оксид изменением стадии, контролирующей скорость, и изменением механизма процесса окисления. Рост внутреннего темного слоя протекает исключительно лишь путем диффузии кислорода.

Это неразрывно связано с доминирующим влиянием перераспределения примесных элементов в процессе растворения кислорода, определяющим увеличение степени насыщения сплава кислородом. Если примеси внедрения (кислород, азот) могут оказать (до определенного их содержания в сплаве) положительное влияние на жаростойкость сплава, то в присутствии металлических примесей, характеризующихся незначительной растворимостью в α -твердом растворе, они способствуют выделению этих элементов из ГПУ-решетки α -титана и отводу их в более глубокие слои сплава, т.е. при наличии этих примесей внедрения процессы перераспределения примесных металлов должны протекать более интенсивно. Во влиянии примесей на степень насыщения сплава кислородом следует искать причины различного фазового состава оксидов окисленного сплава при одинаковых температурах.

С другой стороны, для создания гетерогенных материалов с большой адсорбционной способностью можно рекомендовать ряд сплавов алюминия, которые могут характеризоваться повышенной степенью насыщения кислородом: 1) сплавы с легирующими элементами более низкой валентности и очень узкой (или полностью отсутствующей) областью α -твердых растворов; 2) сплавы эвтектоидного состава или состава, близкого к эвтектоидному, характеризующиеся дисперсной структурой, очень развитой

межфазной поверхностью; 3) сплавы, претерпевающие полиморфное α и β -превращение, характеризующиеся вследствие разрыхления решетки сплава значительным их насыщением кислородом.

В данном исследовании щелочные элементы в пределах подгруппы увеличивают скорость окисления сплава AlTi0.1. Повышение скорости окисления происходит переходом от сплава AlTi0.1 к сплавам, содержащим литием, натрием и калием (рис. 4.16).

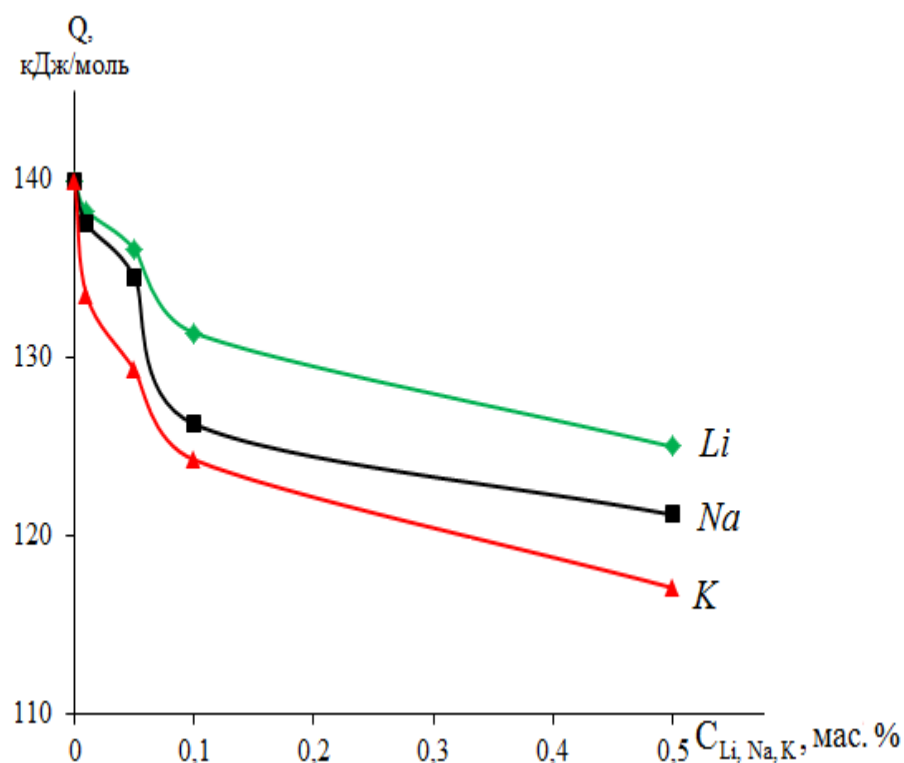


Рисунок 4.16. Сравнение значений энергии активации процесса окисления сплава AlTi0.1 с щелочными металлами

При окислении сплавов на основе алюминия с титаном термодинамические характеристики оксидных фаз не определяют возможность участия щелочных элементов в процессе формирования оксидов, так как даже при довольно высокой свободной энергии образования оксидных фаз переход в оксиду определяется величиной их растворимости в α -титане. Вследствие перераспределения и полного отвода элементов с низкой растворимостью в α -титане из поверхностных слоев сплава

исключается возможность их участия в процессе формирования оксидов и влияния на концентрацию дефектов в решетке рутила. Этим обусловлено неоднократно упоминаемое в литературе несоблюдение теории Вагнера-Гауффе при окислении сплава с более низкой валентностью компонента состава и безуспешные попытки изменить скорость окисления путем легирования сплава в соответствии с этой теорией.

Использование представлений теории Вагнера-Гауффе для прогнозирования влияния легирующих элементов на жаростойкость базового сплава, а также объяснение наблюдаемых изменений скорости его окисления при легировании могут иметь место лишь при знании фазового состава оксидов, наличия в ней легирующих элементов. При этом важную роль играет также и то влияние, которое могут они оказать на жаропрочность сплава, определяющую растворимость кислорода и степень выхода катионов в оксиду.

Таким образом, при обсуждении результатов проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

- окисление сплавов систем $\text{AlTi}_{0.1}\text{-Li(Na,K)}$ протекает по гиперболическому закону со средней скоростью порядка $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$;
- алюминиевый проводниковый сплав $\text{AlTi}_{0.1}$ с калием имеет более высокие значения скорости окисления, чем сплавов с литием и натрием;
- малые добавки лития, натрия и калия (0,01-0,5 масс %) незначительно увеличивают окисляемость проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$;
- при окислении сплавов образуются следующие оксиды Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $\text{Li}_{2.03}\text{Ti}_{3.43}\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, $\text{Al}_{21.86}\text{K}_{2.59}\text{O}_{34}$.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1 В СРЕДЕ ВОДНОГО РАСТВОРА NaCl

5.1. Влияние добавки лития на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде водного раствора NaCl [146, 147]

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с добавкой лития в среде электролита NaCl показывают, что введение 0,01–0,5 % Li способствует смещению потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор}$) в положительную область значений (рис. 5.1). При этом, чем больше количество модифицирующего компонента (лития), тем положительнее величина $E_{св.кор}$. Последняя при переходе от 0,03 %-ного NaCl к 3,0 %-ному становится более отрицательной независимо от количества модифицирующей добавки (Li) в сплаве AlTi0.1.

В таблице 5.1 обобщены коррозионно-электрохимические характеристики исследуемого сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания лития в исходном образце AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода в среде NaCl.

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,01–0,5 % Li, на 10–20 % меньше, чем у исходного образца AlTi0.1.

Таким образом, модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 литием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых (рис. 5.2). Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным сплавам, располагаются левее кривой исходного образца AlTi0.1, т.е. скорость анодной коррозии у них несколько меньше во всех исследованных средах (см. рис. 5.2).

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, модифицированного литием, в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	Li, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Параметры коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{р.п}}$	$i_{\text{кор}}$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/(м ² ·ч)
0,03	0,0	0,685	1,120	0,610	0,660	0,048	16,0
	0,01	0,663	1,100	0,591	0,640	0,045	15,0
	0,05	0,650	1,090	0,582	0,630	0,043	14,4
	0,1	0,640	1,080	0,570	0,620	0,041	13,7
	0,5	0,630	1,071	0,560	0,610	0,039	13,0
0,30	0,0	0,740	1,150	0,650	0,690	0,068	22,7
	0,01	0,718	1,132	0,630	0,669	0,065	21,7
	0,05	0,710	1,125	0,619	0,660	0,062	21,1
	0,1	0,698	1,112	0,610	0,650	0,061	20,4
	0,5	0,690	1,100	0,600	0,641	0,059	19,7
3,00	0,0	0,809	1,180	0,700	0,750	0,086	28,8
	0,01	0,790	1,165	0,682	0,733	0,083	27,8
	0,05	0,776	1,154	0,670	0,725	0,081	27,1
	0,1	0,765	1,143	0,661	0,716	0,079	26,4
	0,5	0,752	1,130	0,650	0,705	0,077	25,7

Зависимости скорости коррозии сплава AlTi0.1 от содержания в нем лития и концентрации электролита NaCl представлены на рис. 5.3. Выявлено, что добавки лития в сплав AlTi0.1 уменьшают скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

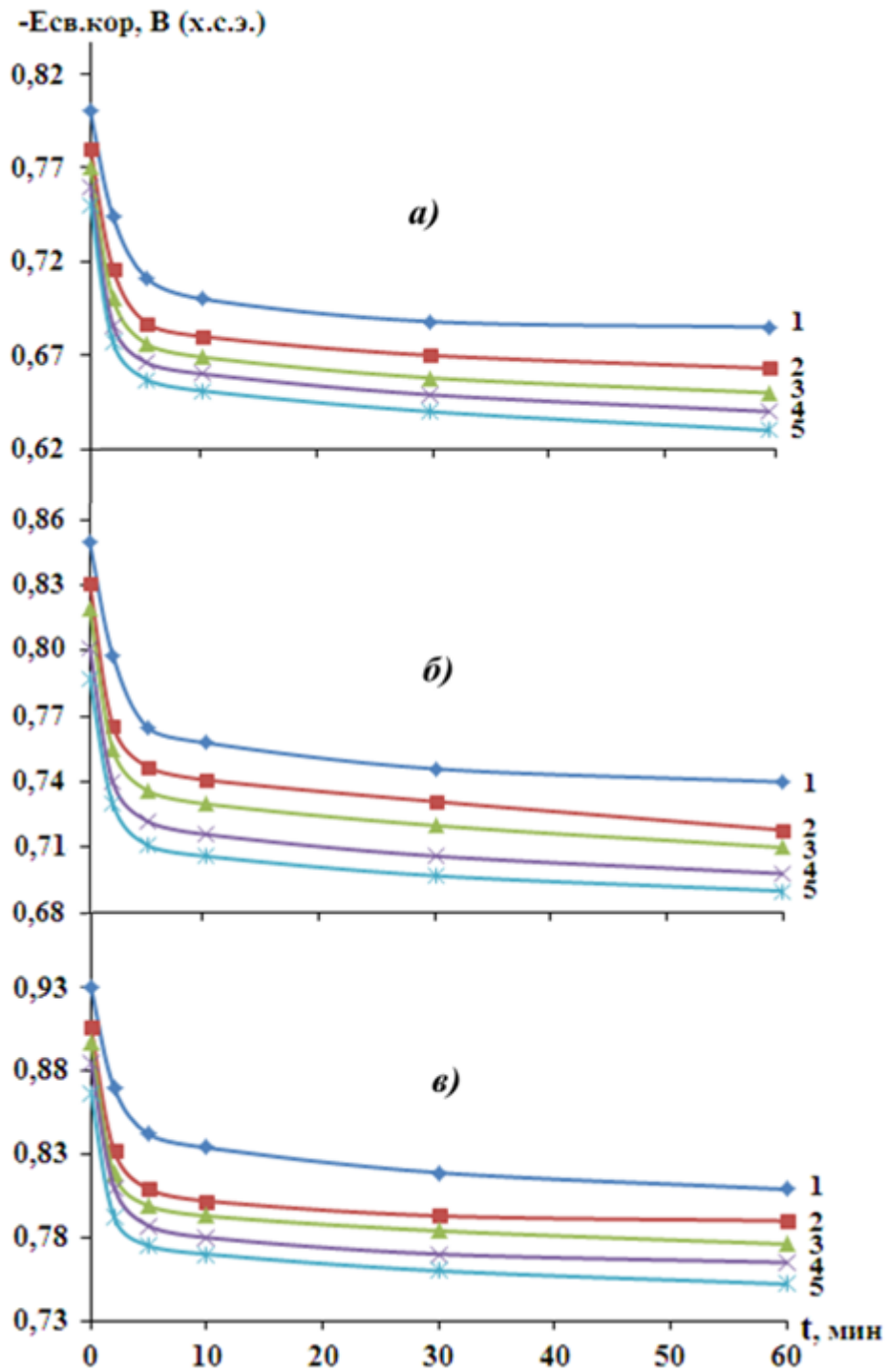


Рисунок 5.1. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии исходного алюминиевого проводниковоого сплава AlTi_{0.1}(1) и модифицированных литием образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас. %: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание Li, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

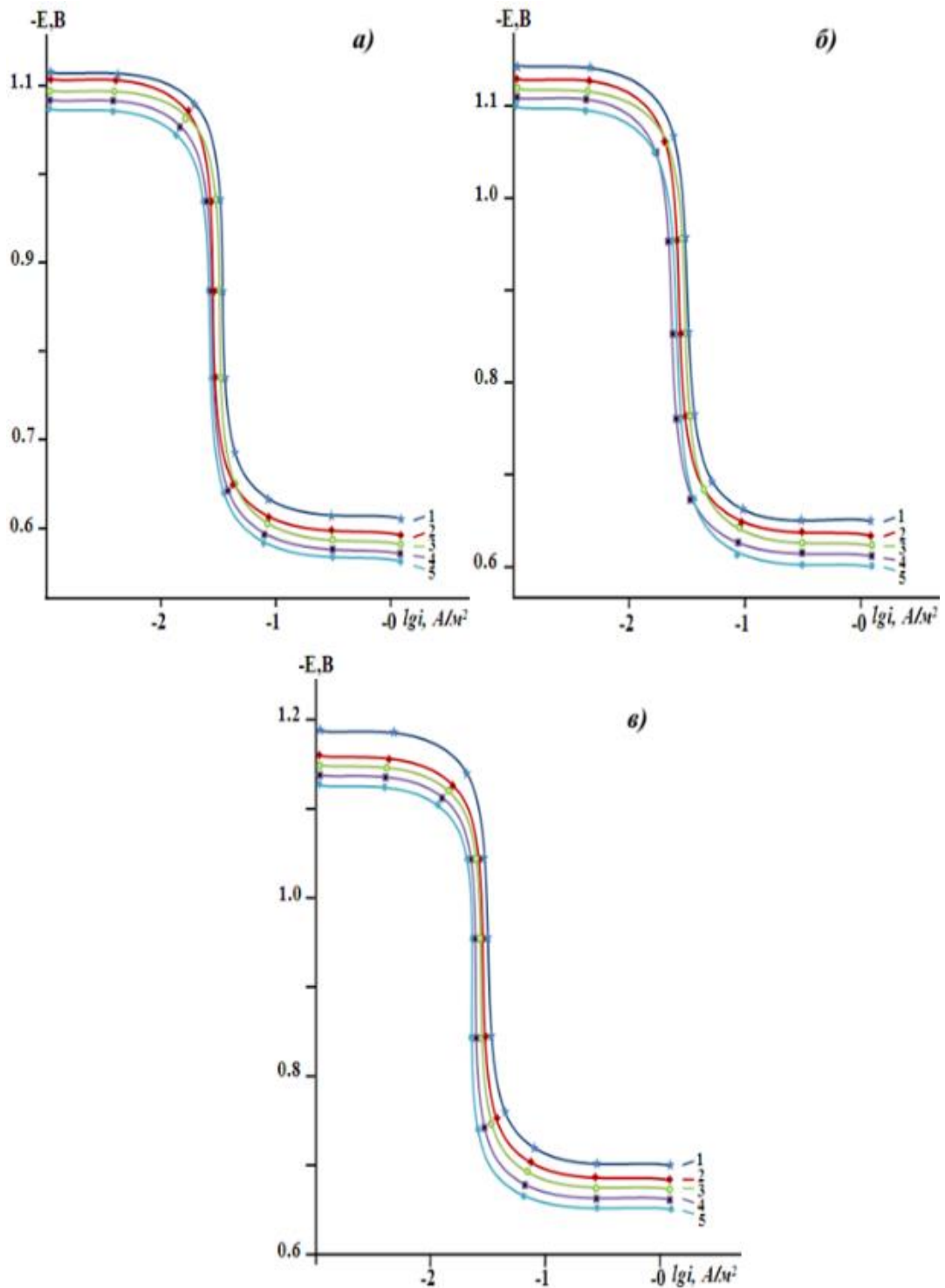


Рисунок 5.2. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас. %: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание Li, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

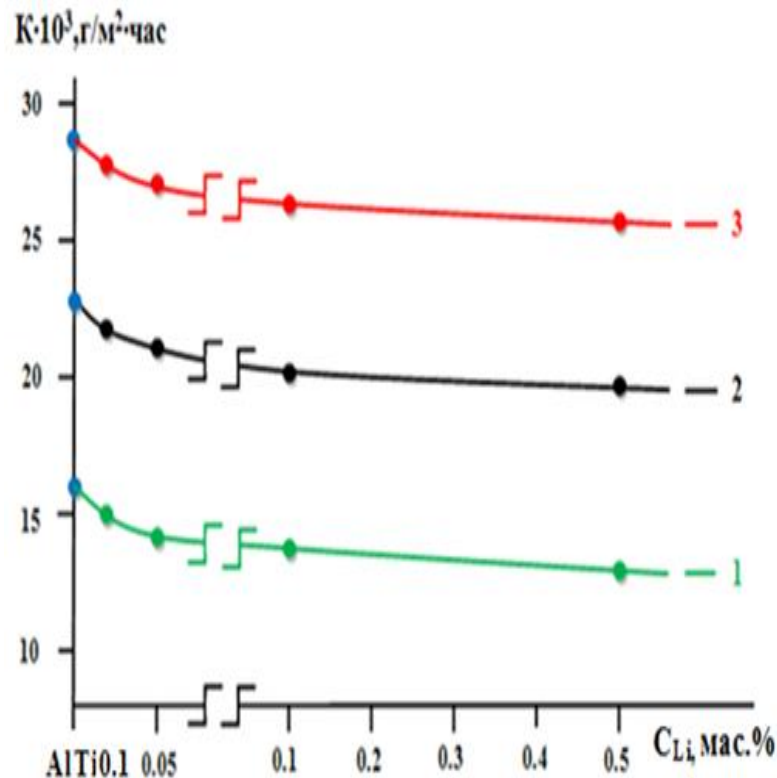


Рисунок 5.3. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ от содержания в нем лития и среды электролита NaCl , мас. %: 0,03 (1), 0,3 (2) и 3,0 (3)

На рис. 5.4 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ от количества добавки в нем лития при различных концентрациях электролита NaCl . Видно, что по мере увеличения содержания модификатора этот показатель коррозии снижается. Концентрацию лития в сплаве $\text{AlTi}_{0.1}$ в пределах 0,05–0,5 мас. % можно считать оптимальной, так как в этом случае сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением содержания хлорид-иона наблюдается повышение скорости коррозии как исходного алюминиевого сплава, так и модифицированного литием.

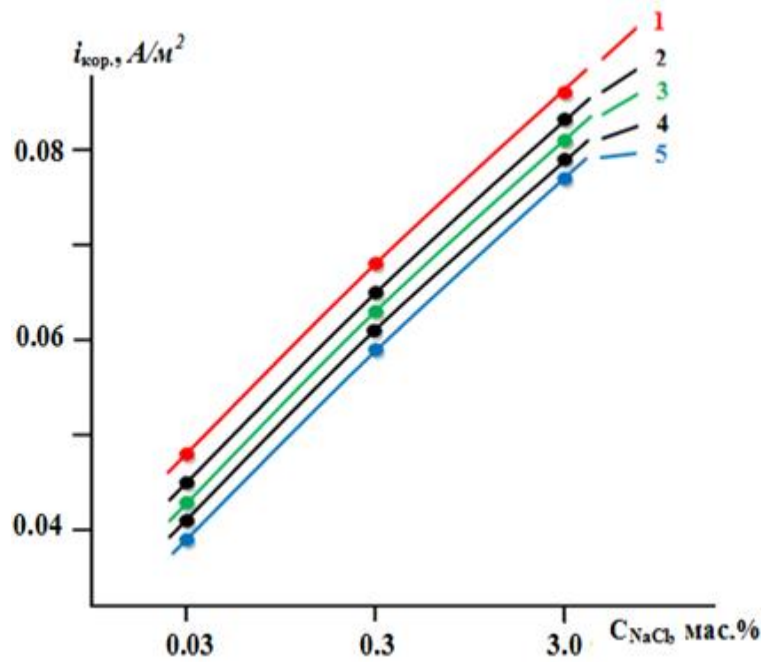


Рисунок 5.4. Зависимость плотности тока коррозии исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных образцов с литием (2–5) от концентрации электролита NaCl содержание Li, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

Сплавы алюминия относятся к материалам с высокой химической активностью и легко вступают в соединения с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0,01–0,02 мкм и может быть увеличена до 5 или 50 мкм путем химического или анодного оксидирования [56].

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости оксидной пленки, а также от химического состава сплава и вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на этот показатель также отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [56]. Коррозионная стойкость таких материалов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, т.е. формой

их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость.

Повышение характеристик алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых материалов и использованием прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [56].

Положительное действие добавки лития на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Коррозионная стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и литием, т.е. от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления и небольшие прочность и твердость. К ним относятся и щелочные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавки лития на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. Выявленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

5.2. Влияние добавок натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl [145, 152-153]

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с натрием в среде электролита NaCl представлены на рис. 5.5–5.8 и в таблице 5.2. Исследования показывают, что

добавки натрия в пределах 0.01–0.5% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область значений (рис. 5.5). При этом, чем больше количество модифицирующего компонента (натрия), тем положительнее потенциал свободной коррозии. Последний при переходе от среды электролита 0.03%-ного NaCl к среде электролита 3.0%-ного NaCl становится более отрицательным независимо от количества модифицирующей добавки (натрия) в сплаве AlTi0.1.

В таблице 5.2 обобщены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания натрия в исходном сплаве AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода в среде электролита NaCl.

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01–0.5% натрия на 10–20% меньше, чем у исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 натрием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов с натрием (рис. 5.6). Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным натрием сплавам, располагаются левее кривой исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, т.е. скорость анодной коррозии у них несколько меньше, чем у исходного сплава AlTi0.1 во всех исследованных средах (рис. 5.6).

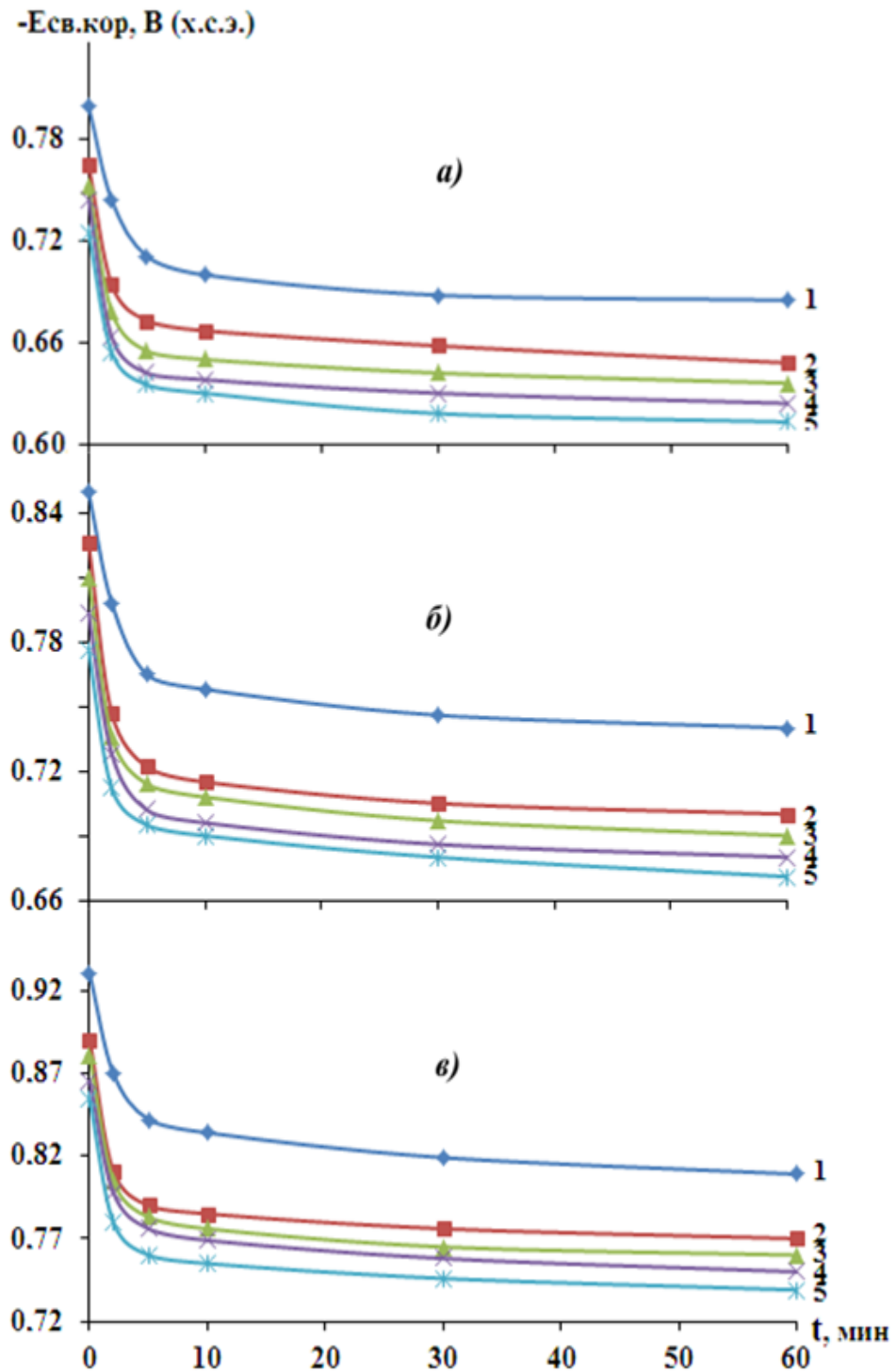


Рисунок 5.5. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1}(1) и модифицированных натрием образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас. %: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание Na, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{св. кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п. о.}$	$-E_{р. п.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·час
0.03	0.0	0.685	1.120	0.610	0.660	0.048	16.0
	0.01	0.648	1.075	0.570	0.620	0.041	13.7
	0.05	0.636	1.066	0.560	0.610	0.039	13.0
	0.1	0.624	1.054	0.551	0.600	0.037	12.3
	0.5	0.613	1.043	0.541	0.591	0.035	11.7
0.30	0.0	0.740	1.150	0.650	0.690	0.068	22.7
	0.01	0.700	1.108	0.610	0.649	0.061	20.4
	0.05	0.690	1.100	0.600	0.640	0.059	19.7
	0.1	0.680	1.090	0.591	0.631	0.057	19.0
	0.5	0.671	1.080	0.582	0.622	0.055	18.4
3.00	0.0	0.809	1.180	0.700	0.750	0.086	28.8
	0.01	0.770	1.148	0.668	0.719	0.079	26.4
	0.05	0.760	1.138	0.660	0.710	0.077	25.7
	0.1	0.750	1.129	0.651	0.701	0.075	25.1
	0.5	0.739	1.120	0.642	0.692	0.073	24.4

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от концентрации натрия в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0%-ного NaCl представлена на рис. 5.7. Добавки натрия к алюминиевому сплаву AlTi0.1 уменьшают скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

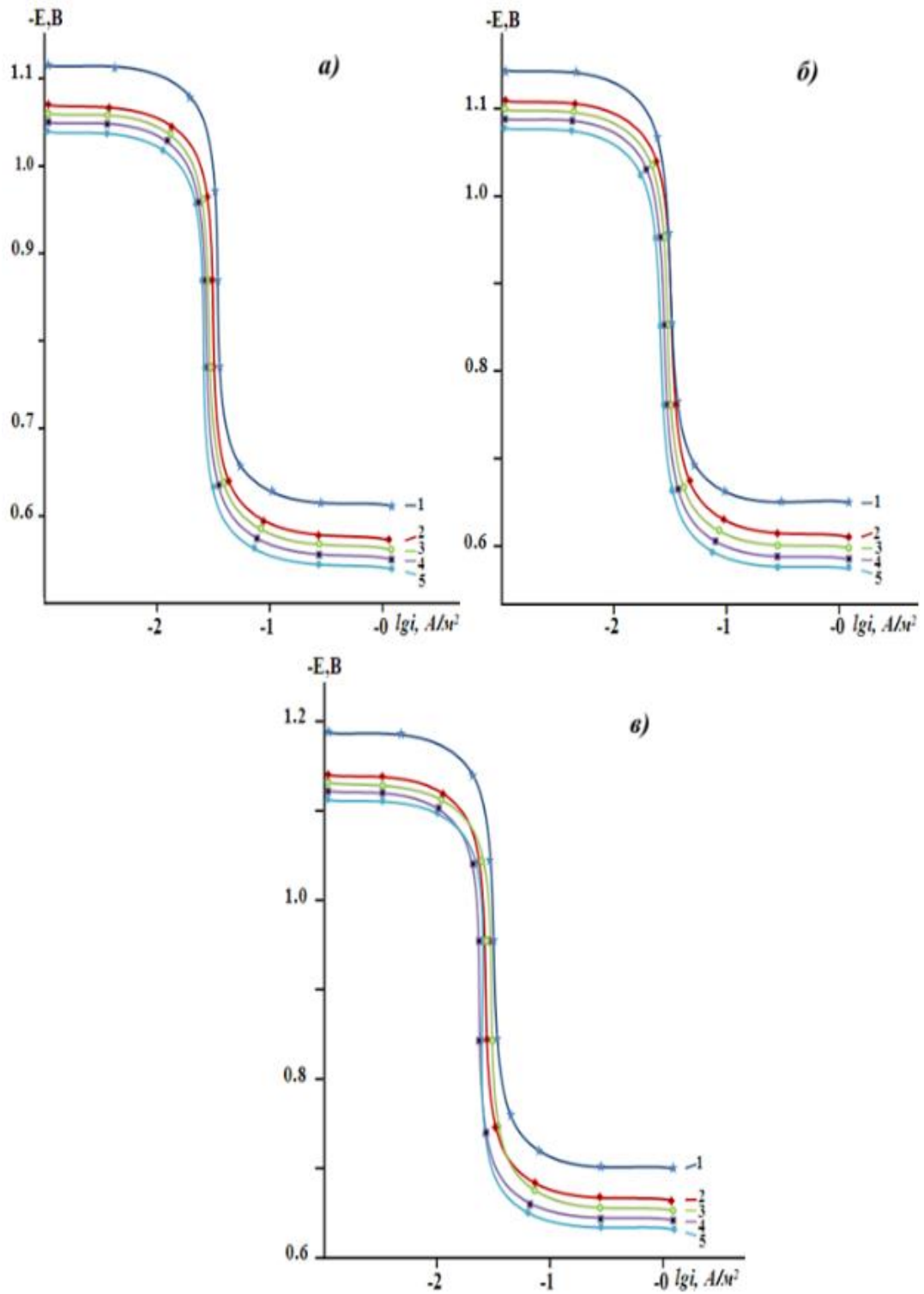


Рисунок 5.6. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) исходного алюминиевого проводниково-го сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ (1) и модифицированных образцов (2–5) в среде электролита NaCl , мас. %: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание Na, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

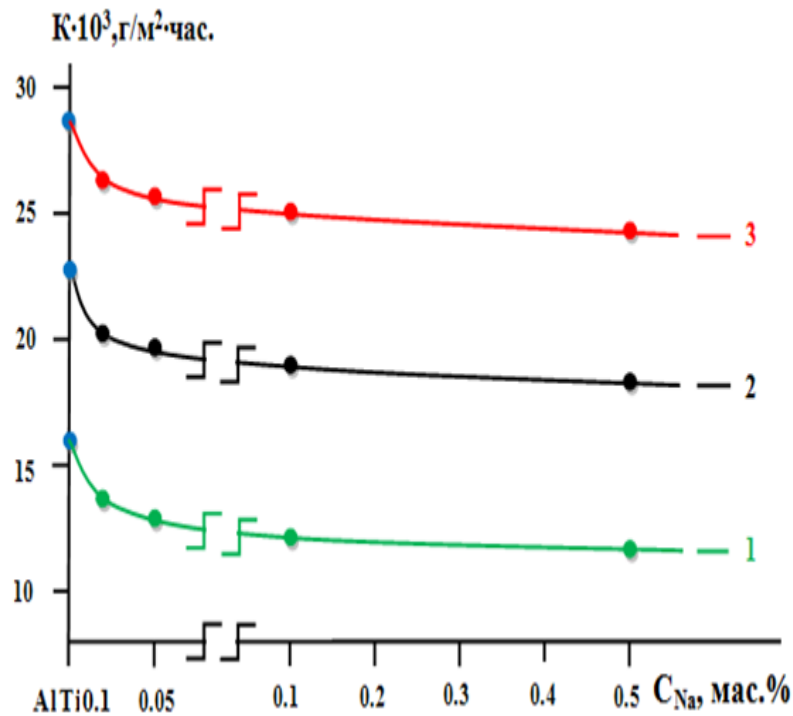


Рисунок 5.7. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} от содержания натрия в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0% (3) NaCl.

На рис. 5.8 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} от содержания натрия при различных концентрациях электролита NaCl. Основной показатель коррозии – это плотность тока анодной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} по мере увеличения концентрации натрия снижается. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} натрием в пределах 0.05–0.5 мас. % можно считать оптимальным, так как эти сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается увеличение скорости коррозии как исходного алюминиевого сплава, так и модифицированного натрием сплавов.

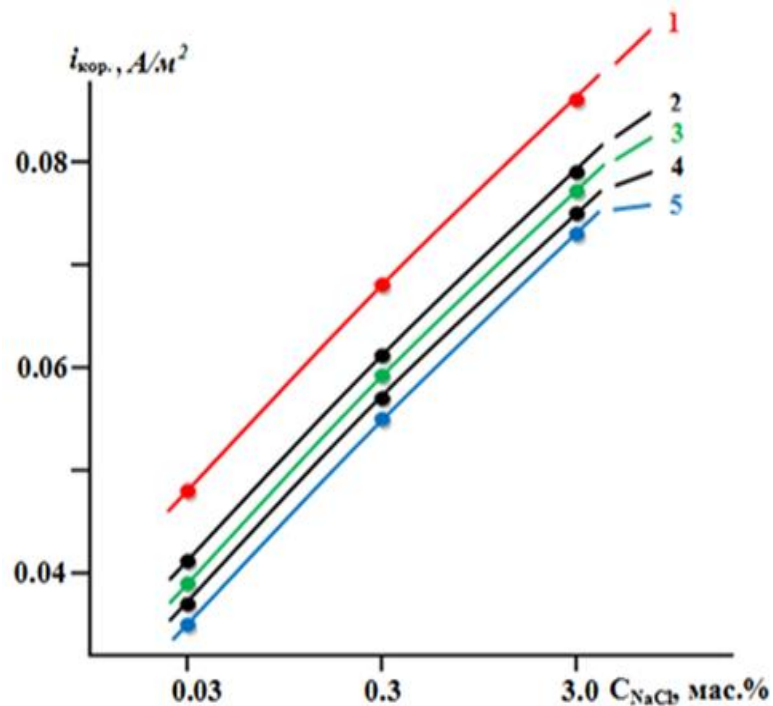


Рисунок 5.8. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с натрием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) от концентрации электролита NaCl.

Сплавы алюминия относятся к материалам с большой химической активностью, которые легко вступают в соединение с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0.01–0.02 мкм и может быть увеличена путем химического или анодного оксидирования до 5 или 50 мкм, соответственно [56].

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной пленки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [56].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно,

модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Повышение качества алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых марок сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [56].

Положительное действие натрия на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и натрием, то есть от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость. К таким металлам относятся и щелочные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавок натрия на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ в среде электролита $NaCl$. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

5.3. Влияние добавки калия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ в среде водного раствора $NaCl$

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава $AlTi0.1$, модифицированного калием, в среде электролита $NaCl$ представлены на рис. 5.9 – 5.12 и в табл. 5.3, 5.4.

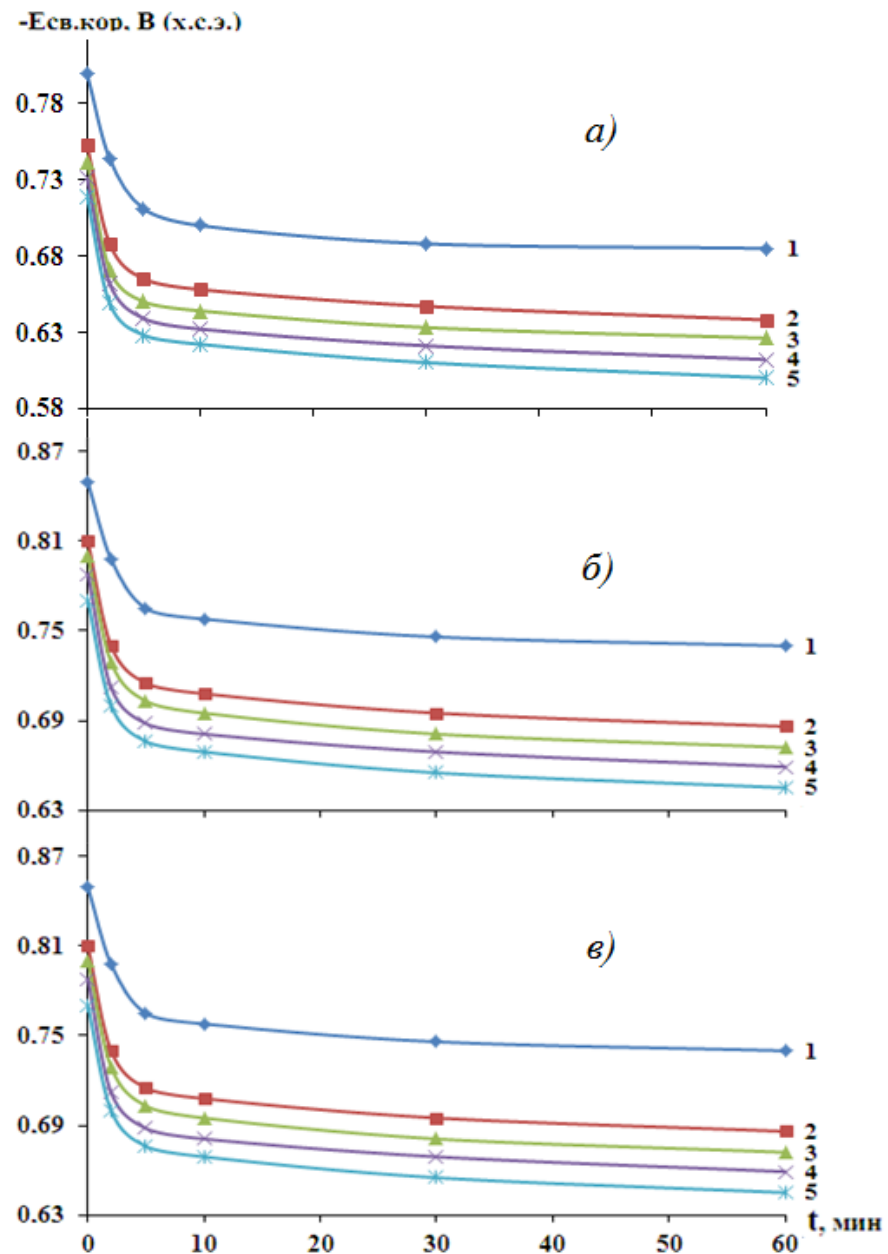


Рисунок 5.9. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии исходного алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ (1) и модифицированных калием образцов (2–5) в среде электролита NaCl , мас. %: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание К, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

Исследования показывают, что добавки калия в пределах 0,01–0,5% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область значений. При этом, чем больше количество модифицирующего компонента (калия), тем положительнее потенциал свободной коррозии.

Последний при переходе от среды электролита 0,03%-ного NaCl к среде электролита 3,0%-ного NaCl становится более отрицательным независимо от количества модифицирующей добавки (калия) в сплаве AlTi0.1.

Таблица 5.3

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием в среде электролита NaCl [144]

Среда NaCl	Содержание калия в сплаве	Время выдержки, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
мас. %									
0,03	0,0	0,785	0,765	0,744	0,711	0,700	0,693	0,686	0,685
	0,01	0,727	0,705	0,688	0,665	0,658	0,652	0,643	0,638
	0,05	0,716	0,689	0,671	0,650	0,644	0,638	0,629	0,626
	0,1	0,799	0,778	0,662	0,639	0,632	0,626	0,617	0,612
	0,5	0,688	0,665	0,649	0,628	0,622	0,616	0,604	0,600
0,3	0,0	0,836	0,817	0,798	0,765	0,758	0,752	0,742	0,740
	0,01	0,784	0,758	0,740	0,715	0,708	0,701	0,690	0,686
	0,05	0,772	0,747	0,729	0,703	0,695	0,688	0,676	0,672
	0,1	0,763	0,733	0,712	0,688	0,681	0,675	0,664	0,659
	0,5	0,746	0,721	0,700	0,676	0,669	0,662	0,649	0,645
3,0	0,0	0,916	0,893	0,870	0,842	0,834	0,826	0,814	0,809
	0,01	0,846	0,820	0,804	0,782	0,776	0,770	0,760	0,757
	0,05	0,830	0,805	0,789	0,769	0,763	0,758	0,749	0,744
	0,1	0,816	0,794	0,778	0,756	0,750	0,744	0,735	0,731
	0,5	0,805	0,779	0,761	0,740	0,734	0,728	0,720	0,717

В табл. 5.4 обобщены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания калия в исходном сплаве AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации

смещаются в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной плёнки на поверхности электрода в среде электролита NaCl.

Таблица 5.4

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание калия в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{р.п.}$	$i_{кор.},$ А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·час
мас.%							
0,03	-	0.685	1.120	0.610	0.660	0.048	16.0
	0.01	0.638	1.061	0.555	0.609	0.038	12.7
	0.05	0.626	1.050	0.544	0.600	0.036	12.0
	0.1	0.612	1.041	0.534	0.592	0.034	11.3
	0.5	0.600	1.030	0.525	0.581	0.032	10.7
0,3	-	0.740	1.150	0.650	0.690	0.068	22.7
	0.01	0.686	1.096	0.600	0.640	0.058	19.4
	0.05	0.672	1.085	0.590	0.631	0.056	18.7
	0.1	0.659	1.074	0.580	0.621	0.054	18.0
	0.5	0.645	1.065	0.571	0.610	0.052	17.4
3,0	-	0.809	1.180	0.700	0.750	0.086	28.8
	0.01	0.757	1.140	0.660	0.710	0.076	25.4
	0.05	0.744	1.130	0.650	0.700	0.074	24.7
	0.1	0.731	1.120	0.640	0.690	0.072	24.1
	0.5	0.717	1.110	0.631	0.681	0.070	23.4

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,01–0,5% калия, на 10–20% меньше, чем у исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 калием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует

смещение в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов с калием (рис. 5.10).

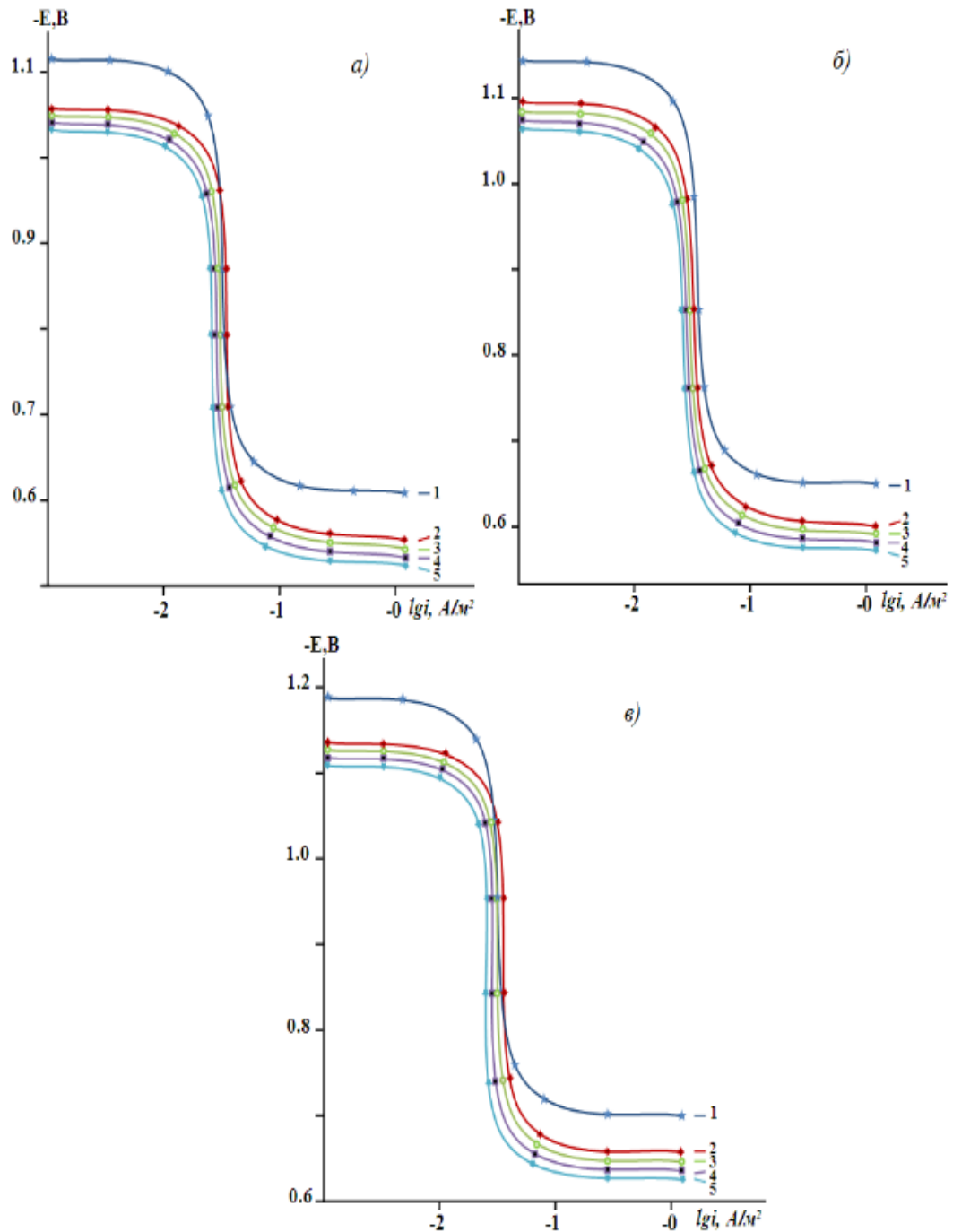


Рисунок 5.10. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас.‰: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) содержание К, мас.‰: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4) и 0,5 (5)

Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным калием сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава, то есть скорость анодной коррозии у них несколько меньше, чем у сплава AlTi0.1 во всех исследованных средах (рис. 5.10).

Зависимости скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от концентрации калия в среде электролита NaCl представлены на рис. 5.11. Добавка калия к алюминиевому сплаву AlTi0.1 уменьшает скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

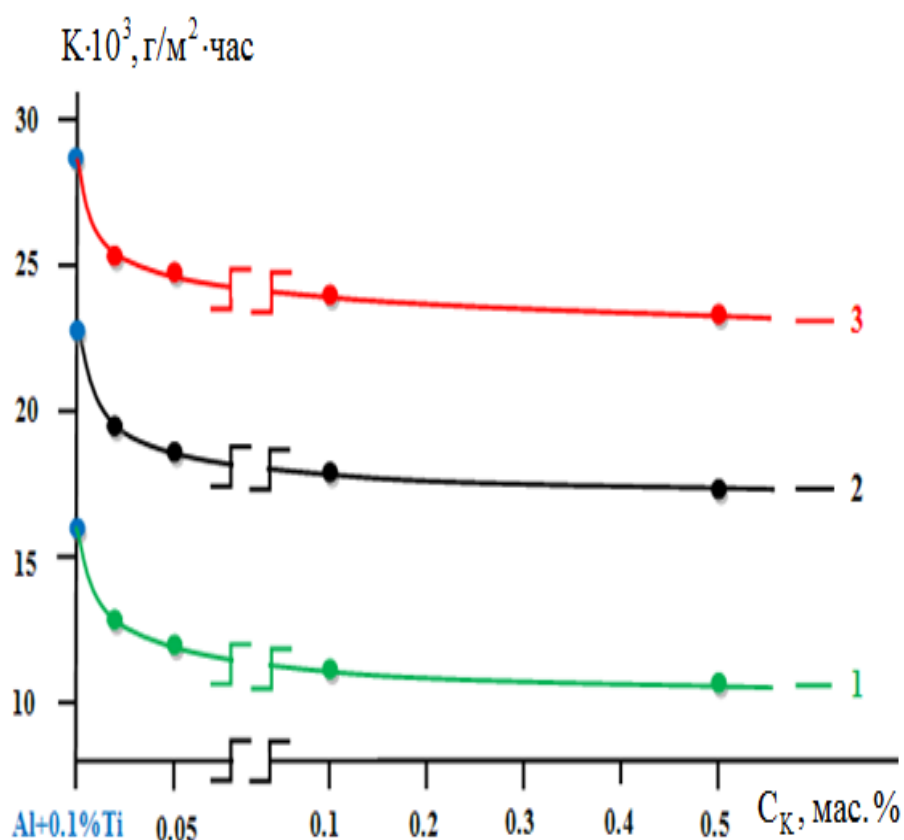


Рисунок 5.11. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания калия в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0% (3) NaCl.

На рис. 5.12 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания калия при различных концентрациях электролита NaCl. Основной показатель коррозии - это плотность тока анодной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 по мере увеличения концентрации калия снижается.

Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 калием в пределах 0.05-0.5 мас.% можно считать оптимальным, так как эти сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается увеличение скорости коррозии как исходного алюминиевого проводникового сплава, так и модифицированного калием сплавов.

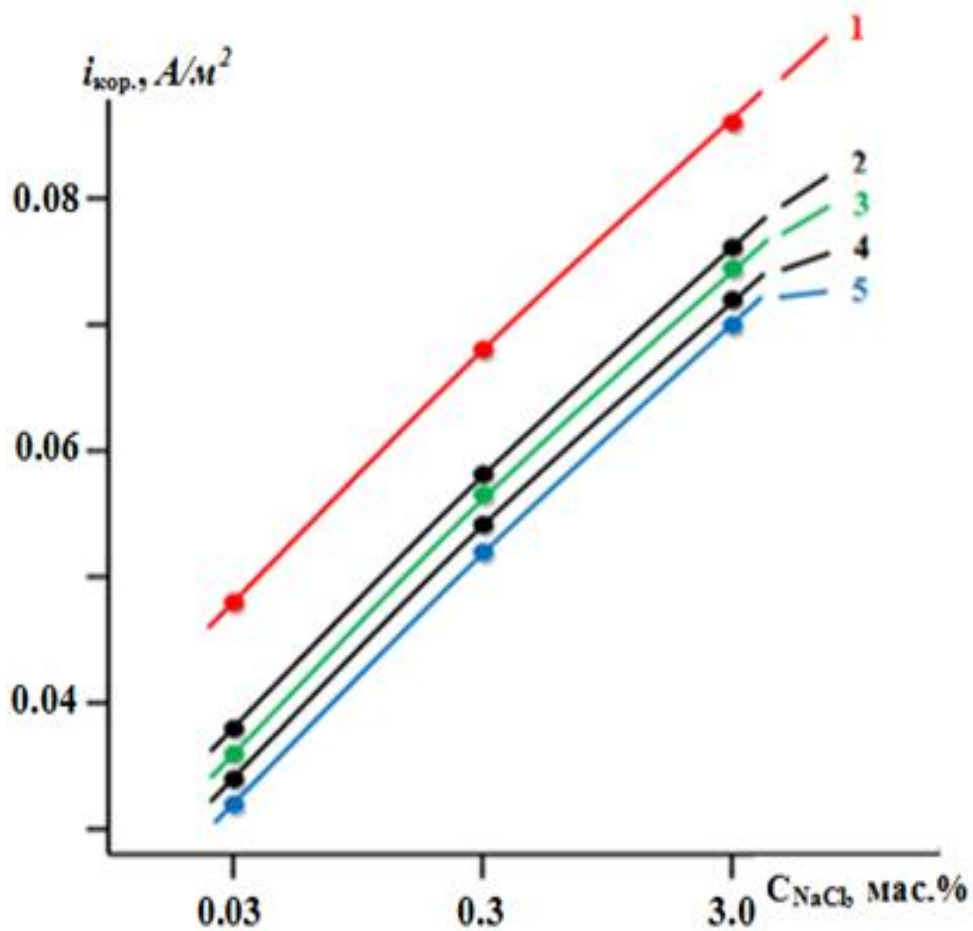


Рисунок 5.12. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с калием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) от концентрации электролита NaCl

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной плёнки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и

других примесей, образующих различные фазы [56].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Повышение качества алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых марок сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [56].

Положительное действие калия на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и калием, то есть от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. К таким металлам относятся и щелочные металлы [56].

Таким образом, установлено положительное влияние добавки калия на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ в среде электролита $NaCl$. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

5.4. Заключение к главе 5

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение исходного зерна сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка, в нашем случае титана, должна удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве; температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия. Кроме того, необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [2-7].

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100°C. Повышение механической прочности алюминия возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая заметное снижение электропроводности [1].

Обобщенные результаты сравнительного исследования анодных свойств алюминиевого сплава AlTi_{0,1} с щелочными металлами приведены в табл. 5.5 и 5.6. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlTi_{0,1} смещается в отрицательном направлении от -0,685 В в среде 0,03 %-го NaCl до -0,809 В в среде 3,0 %-го NaCl (см. табл. 5.5).

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$, В) алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание лития, натрия и калия в сплаве, %(мас.)	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0,03	Al марки А6	0,701	0,623	0,701	0,623	0,701	0,623
	AlTi0,1	0,685	0,610	0,685	0,610	0,685	0,610
	0,01	0,663	0,591	0,648	0,570	0,638	0,555
	0,05	0,650	0,582	0,636	0,560	0,626	0,544
	0,1	0,640	0,570	0,624	0,551	0,612	0,534
	0,5	0,630	0,560	0,613	0,541	0,600	0,525
0,3	Al марки А6	0,756	0,661	0,756	0,661	0,756	0,661
	AlTi0,1	0,740	0,650	0,740	0,650	0,740	0,650
	0,01	0,718	0,630	0,700	0,610	0,686	0,600
	0,05	0,710	0,619	0,690	0,600	0,672	0,590
	0,1	0,698	0,610	0,680	0,591	0,659	0,580
	0,5	0,690	0,600	0,671	0,582	0,645	0,571
3,0	Al марки А6	0,909	0,713	0,909	0,713	0,909	0,713
	AlTi0,1	0,809	0,700	0,809	0,700	0,809	0,700
	0,01	0,790	0,682	0,770	0,668	0,757	0,660
	0,05	0,776	0,670	0,760	0,660	0,744	0,650
	0,1	0,765	0,661	0,750	0,651	0,731	0,640
	0,5	0,752	0,650	0,739	0,642	0,717	0,631

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЩМ, %(мас.)	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/(м ² ·ч)	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/(м ² ·ч)	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/(м ² ·ч)
0,03	Al марки А6	0,060	20,1	0,060	20,1	0,060	20,1
	AlTi0,1	0,048	16,0	0,048	16,0	0,048	16,0
	0,01	0,045	15,0	0,041	13,7	0,038	12,7
	0,05	0,043	14,4	0,039	13,0	0,036	12,0
	0,1	0,041	13,7	0,037	12,3	0,034	11,3
	0,5	0,039	13,0	0,035	11,7	0,032	10,7
0,3	Al марки А6	0,080	26,8	0,080	26,8	0,080	26,8
	AlTi0,1	0,068	22,7	0,068	22,7	0,068	22,7
	0,01	0,065	21,7	0,061	20,4	0,058	19,4
	0,05	0,062	21,1	0,059	19,7	0,056	18,7
	0,1	0,061	20,4	0,057	19,0	0,054	18,0
	0,5	0,059	19,7	0,055	18,4	0,052	17,4
3,0	Al марки А6	0,098	32,83	0,098	32,83	0,098	32,83
	AlTi0,1	0,086	28,8	0,086	28,8	0,086	28,8
	0,01	0,083	27,8	0,079	26,4	0,076	25,4
	0,05	0,081	27,1	0,077	25,7	0,074	24,7
	0,1	0,079	26,4	0,075	25,1	0,072	24,1
	0,5	0,077	25,7	0,073	24,4	0,070	23,4

Анодные ветви потенциодинамических кривых алюминиевого сплава AlTi0,1 с щелочными металлами в среде 3,0 %-го NaCl (рис. 5.13) показывают, что кривые, относящиеся к модифицированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава AlTi0,1, т.е. скорость анодной коррозии сплавов с щелочными металлами несколько меньше, чем у сплава AlTi0,1.

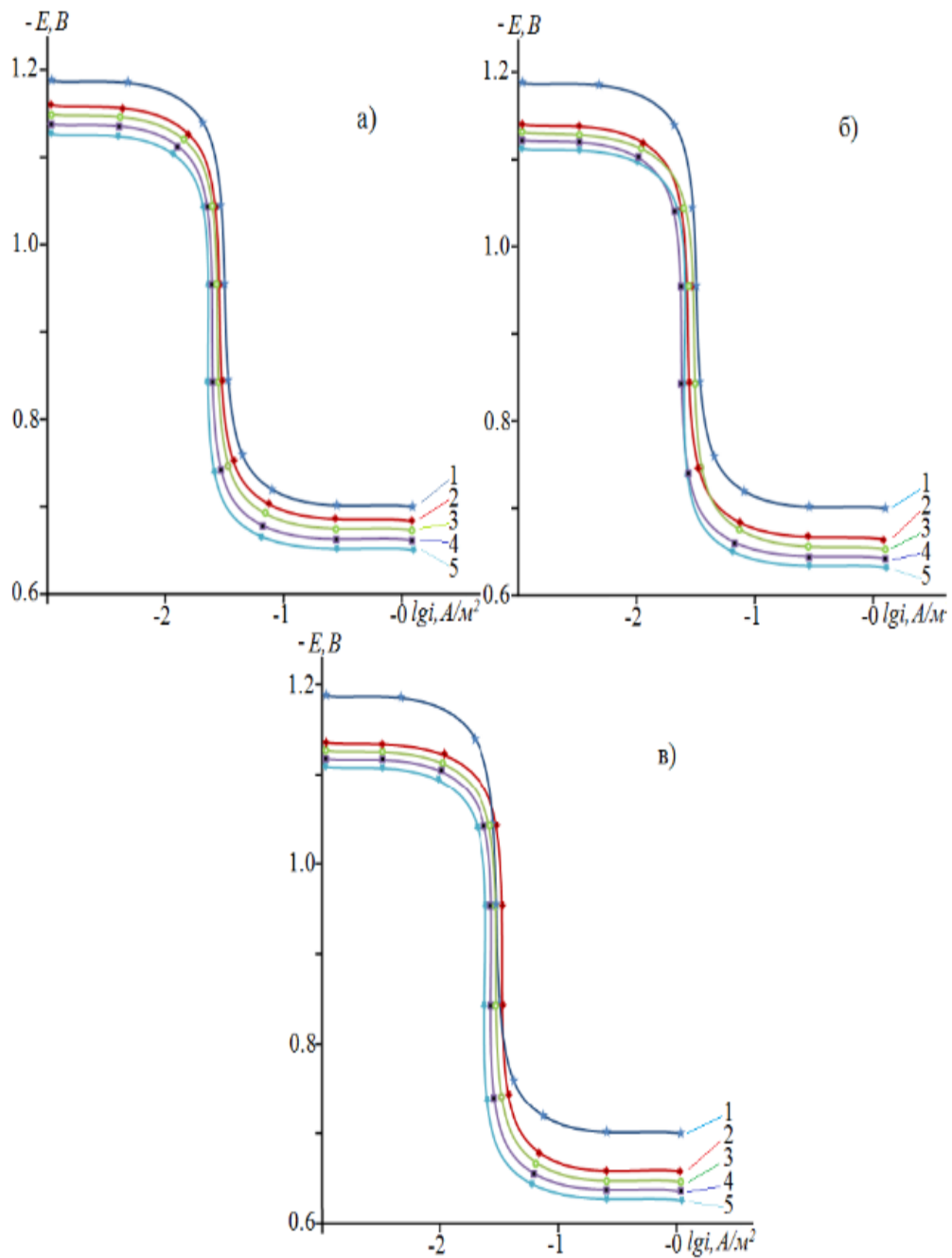


Рисунок 5.13. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ (1), содержащего литий (а), натрий (б) и калий (в), % (мас.): 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде электролита 3,0%-го NaCl литием, натрием и калием. Содержание Li, Na, K, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4) и 0,5 (5).

Положительное действие щелочных металлов на анодные свойства алюминиевого сплава $AlTi_{0,1}$ не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного оксидного слоя.

Стойкость сплава $AlTi_{0,1}$ зависит также от изменения размеров кристаллов алюминиевого твердого раствора в результате модифицирования его титаном и щелочными металлами.

Сплавы алюминия относятся к материалам с большой химической активностью, которые легко вступают в соединение с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0,01–0,02 мкм и может быть увеличена путем химического или анодного оксидирования до 5 или 50 мкм соответственно [56].

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной пленки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [56].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Повышение качества алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых марок сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [56].

Положительное действие щелочных металлов на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса. Стойкость алюминия зависит также от изменения микроструктуры при

модифицировании его титаном и щелочными металлами, т.е. от размера зерен сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость. К таким металлам относятся и щелочные металлы [11].

Таким образом, установлено положительное влияние добавок лития, натрия и калия на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ в среде электролита $NaCl$. Выявленные закономерности могут служить научной основой при разработке состава новых проводниковых алюминиевых сплавов для нужд электротехнических отраслей.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости исследования свойств сплава AlTi0.1 с литием, натрием и калием с целью разработки новых композиций сплавов, используемых в электротехнике и других отраслях.

2. Установлено, что с ростом щелочных металлов (Li, Na, K) в сплаве AlTi0.1 повышается твердость и прочность сплавов. Щелочные металлы положительно воздействуют на микроструктуру сплава AlTi0.1 и приводят к тому, что зерна становятся намного меньше, что становится причиной изменений в характеристиках сплавов.

3. В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена теплоемкость алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с Li, Na и K. Изменение теплоемкости сплава AlTi0,1 от содержания щелочных металлов объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании Li, Na и K.

4. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций вышеуказанных сплавов в интервале температур 300-800K. Рост изменений термодинамических функций сплавов связан с ростом энергии колебаний кристаллической решетки сплава AlTi0,1 с щелочными металлами.

5. Выявлено, что повышение скорости окисления приводит к уменьшению энергии активации процесса окисления при переходе от сплава AlTi0.1 с литием к сплавам с натрием и калием. Показано, что при окислении сплавов образуются следующие оксиды Al_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , $Li_{2.03}Ti_{3.43}O_8$, $Na_2Al_{22}O_{34}$, $Al_{21.86}K_{2.59}O_{34}$.

6. Установлено, что концентрации Li, Na и K в сплаве AlTi0.1 в пределах 0,05-0,5 мас.% являются оптимальными, так как в этом случае сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением содержания хлорид-иона наблюдается повышение скорости коррозии как исходного сплава, так и модифицированного щелочными металлами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронцова, Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях / Л.А. Воронцова, В.В. Маслов, И.Б. Пешков. –М., «Энергия». -1971. -224 с.
2. Захаров, М.В. Влияние различных элементов на электропроводность, твердость и температуру рекристаллизации алюминия марки АВ000 / М.В. Захаров, Т.Д. Лисовская // Известия вузов «Цветная металлургия». -1965. -№ 3. -С. 51-55.
3. Крупоткин, Я. Влияние ниобия, бериллия, церия на механические свойства и электропроводность алюминия / Я. Крупоткин, М. Гохштейн // Цветные металлы. -1965. -№5.
4. Крупоткин, Я. Влияние малых добавок церия, железа, кобальта и никеля на механические свойства и электропроводность алюминия / Я. Крупоткин, М. Гохштейн // Металловедение и термическая обработка металлов. -1966. -№8.
5. Moors, E.H.M. Technology strategies for sustainable metals production systems: a case study of primary aluminium production in The Netherlands and Norway [Текст] / E.H.M. Moors // Journal of Cleaner Production. -2006. -Vol. 14. -P. 1121-1138.
6. Sauvage, X. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al–Mg–Si alloys [Текст] / X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin, Y. Nasedkina N.A. Enikeev, R.Z. Valiev // Acta Materialia. -2015. -Vol. 98. -P. 355-366.
7. Murayama, M. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys [Текст] / M. Murayama, K. Hono // Acta Materialia. -1999. -Vol. 47. -P. 1537- 1548.
8. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы / В.В. Усов, А.С. Займовский // Госэнергоиздат. - 1957.

9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука. -1982. -559 с.
10. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Металлургия. -1985. -671 с.
11. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия. -1989. -384 с.
12. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. –М.: Наука. -1974, 291 с.
13. Polmear, I.J. Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition / -Australia, Melbourne: Monash University. -2006.
14. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all Ohio. Metals park. -1973. -165 p.
15. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. -1974. -V. 3. suppl. -№1.
16. Pather, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures Some new correlation / P.D. Pather, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol. - 1979. -Vol.55a. -№ 2. -P. 159-163.
17. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. –М.: Наука. -1979. -192 с.
18. Thermal properties of matter. V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S–N Y.W IFI / Plenum. -1973. -649 p.
19. Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотника. –М.: Энергоатомиздат. -1984. -321 с.
20. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойств, технология, применение). / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. Справочник Под ред. И.Н. Фридляндера. –К.: КОМИТЕХ. -2005. -365 с.
21. Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник / Под ред. А.Е. Шейдлина. –М.: Металургия. -1985. -103 с.

22. Шпильраин, Э.Э. Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочных металлов / Э.Э. Шпильраин, Д.Н. Каган, В.А. Фомин и др. // ИФЖ. -1980. -Т.39. -№6. -С. 972-979.
23. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.М. Самсонова. –М.: Металлургия. -1986. -599 с.
24. Mitchel M.H. Electrical resistivity of berullium // J Appl Phys. -1975. - Vol. 46. -P. 4742-4746.
25. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. –М.: Металлургия. -1984. -200 с.
26. Таблицы физических величин Справочник / Под. ред. Кикоина И. К. – М: Атомиздат. -1976. -1006 с.
27. Шпильраин, Э.Э. Измерение теплоемкости и теплот фазовых переходов бария импульсно дифференциальным методом / Э.Э. Шпильраин, Д.Н. Каган, С.П. Улянов // ТВТ. -1980. -Т.18. -С. 1184-1190.
28. Бочвар, А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа / А.А. Бочвар. // Моск. ин-т цвет. металлов и золота. –М. –Л. -1935. -С. 81.
29. Белоусов, А.А. Изучение кинетики окисления жидких сплавов барий-алюминий / А.А. Белоусов, Б.М. Лепинских // Рукопись деп. В ВИНТИ. –№ 555-76.
30. Лепинских, Б.М. Физико-химические свойства жидких сплавов щелочных металлов с алюминием / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов // Труды Института металлургии УНЦ АН СССР. -1978. -№ 31. -С. 29-39.
31. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-кальций в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Доклады АН Тадж. ССР. -1987. -Т.30. -№ 5. -С. 308-3011.
32. Джураева, Л.Т. Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий–стронций из твердого состояния / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Известия АН Тадж. ССР. -1985. -№ 4. -С. 76-78.

33. Колесова, Б. Спектроскопическое критерий координации алюминия в ионных процессах / Колесова Б. // Известия АН ССР. Сер. Химическая. -1962. -№ 11. -С. 2082-2084.

34. Джураева, Л.Т. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Джураева, Л.Т. –Душанбе. -1988. -С. 120-128.

35. Джураева, Л.Т., Ганиев И.Н. Окисление сплавов системы алюминий – кальций в неизотермических условиях / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Известия АН Тадж. ССР. Отд. Физ-мат, хим. и геол. наук. -1988. - № 11. -С. В печати.

36. Джураева, Л.Т., Ганиев И.Н. Окисление сплавов системы алюминий – барий в неизотермических условиях / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Известия АН Тадж. ССР. Отд. Физ-мат, хим. и геол. наук. -1986. - № 5. -С. 308-311.

37. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое излучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков, М.В. Мальцев // Кристаллография. -1957. -Т. 2. -Вып. 5. -С. 628-633.

38. Лепинский, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинский, В.И. Киселев // Рук. деп. в ВИНТИ. -1976. -№ 5. -С. 342-254.

39. Мальцев, М.В. Электронографические исследования оксидных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах / М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.И. Ципин // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. -1956. -Т. 20. -№ 7. -С. 824-826.

40. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминия и его сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, Л.С. Максименко // Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск. - 1973. -С. 16-20.

41. Андреев, А.Д. Высокопроизводительная плавка алюминиевых сплавов / А.Д. Андреев, В.В. Гогин, Г.С. Макаров // –М.: Металлургия. -1980. -136 с.

42. Филипов, С. Физико-химическое исследование металлургических процессов / С. Филипов и др. –М.: Металлургия. -1969. -166 с.
43. Родин, А.Я. Исследования кинетики окисления жидкого алюминия. / А.Я. Родин // Труды МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. –М.. -1961. -Вып. 49. -С. 73-98.
44. Thiel, V. Pie. Oxidation von Aluminum laagering schema ZEN / V. Pie. Thiel // Aluminum. -1962. -Bd.39. -№ 12. -P. 780.
45. Киселев, В. Труды. I Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов / В. Киселев, Б. Лепинских, Р. Захаров, А. Серебрякова // Свердловск. -1974. -С. 33-35.
46. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. –М.: Наук. -1979. -С. 116.
47. Гасик, Л. Структура и качество промышленных сплавов и лигатур / Л. Гасик, В. Игнатов, М. Гасик. –Киев: Техника. -1975. -С. 187.
48. Pelling, N.V. Oxidation of aluminum in air of ring temperatures / N.V. Pelling, R.E. Vtduorth // J. Jest. Metals. -1923. -Vol. 29. -P. 529-530.
49. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / А.Я. Радин // Вопросы технологии литейного производства. –М.: Московский авиационно-технологический институт. - 1961. -Вып. 49. -С. 98-118.
50. Лепинских, Б.М. Физико-химические свойства жидких сплавов щелочных металлов с алюминием / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов // Труды Института металлургии УНЦ АН СССР. 1978. –№ 31. –С. 29-39.
51. Карлов, А.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец / Н.В. Белоусова, Е.В. Карлов и др. // Расплавы. -2002. -№ 4. -С. 22-26.
52. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-кальций в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Доклады АН Тадж. ССР. -1987. -Т. 30. -№ 5. -С. 308-3011.
53. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление сплавов системы Al-Ca (Sr. Ва) в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева //

Тез. докл. IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии. –Свердловск. -1985. -С. 198.

54. Джураева, Л.Т. Высокотемпературное окисление алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами / Джураева Л.Т. // Тез. докл. республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. –Душанбе. -1985. -С. 63.

55. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. –М.: Металлургия. -1979. -С. 640.

56. Кеше, Г. Коррозия металлов. –М.: Металлургия. -1984. -400 с.

57. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков. –М.: Металлургия. -1979. -224 с.

58. Biedron. Wftijn tytanu i boru na structura stoferv Al-Mg i Al-Mn, Rudy i Metale Niezelazne / Biedron // -1971.-Vol. 16. -№ 7. -P. 336-340.

59. Ганиев, И.Н. Влияние добавок титана и гафния на анодное поведение алюминия в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // ЖПХ. -1988. -№ 8. -С. 1916-1918.

60. Каримова, Т.М. Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-марганцевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Каримова, И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский // ЖПХ. -1988. -№ 1. -С. 51-54.

61. Ганиев, И.Н. Влияние pH среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al- Sr / И.Н. Ганиев, М. Шукроев // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ-мат, хим. и геол. наук. -1986. -№ 1. -С.79-81.

62. Ганиев, И.Н. Коррозия алюминиевых сплавов с литием, натрием и калием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.И. Жукова // ЖПХ. -1995. -Т.68. -№ 7. -С. 1146-1149.

63. Семенов, А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы / А.П. Семенов // Трение и смазка в машинах и механизмах. - 2007. -№ 12. -С. 21- 36.

64. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов // –М. : Энергия. -1973. -144 с.

65. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, М. Махмудов, Н.Ф. Иброхимов // Теплофизика высоких температур. -2019. -Т.57. -№ 1. -С. 1-6.

66. Zokirov, F.Sh. Effect of Calcium on the Temperature Dependence of the Heat Capacity and Thermodynamic Function Variability of the AK12M2 Alloy / F.Sh. Zokirov, I.N. Ganiev, M.M. Sangov, N.F.Ibrokhimov // High Temperature. - 2018. -Vol. 56. -№ 6. -P. 867-872.

67. Зокиров, Ф.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). -2017. -№ 41 (67). -С. 17-22.

68. Отаджонов, С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 с литием / С.Э. Отаджонов, И.Н. Ганиев, М. Махмудов, М.М. Сангов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2018. -Т. 8. -№ 3 (28). -С.105-115.

69. Ходжаназаров, Х.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // Металлург. -2023. - № 3. -С. (SCOPUS-Q3).

70. Ходжаназаров, Х.М. Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии, -2023. -Т. 97. - № 4. -С. (SCOPUS-Q4).

71. Отаджонов, С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АК1М2, легированного стронцием / С.Э. Отаджонов, И.Н. Ганиев, М. Махмудов, Н.Ф. Иброхимов // Известия вузов. Материалы электронной техники. -2019. -№ 1. -С. 25-34.

72. Киров, С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения / С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе. –М.:ООП. Физ. фак-т. МГУ. -2012. -23 с.
73. Булкин, П.С. Общий физический практикум: молекулярная физика: учеб. пособ. / П.С. Булкин, И.И. Попова // –М.: Изд-во МГУ. -1988. -С. 52-60.
74. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика: учеб. пособ. / А.Н. Матвеев. –М.: Бинوم. Лаборатория знаний. -2010. -368 с.
75. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: в 5 т. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. –М.: Физматлит. -2006. -544 с.
76. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№ 2 -С.69-75.
77. Муллоева, Н.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. -2013. -66 с.
78. Otadzonzov, S.E. Temperature Dependence of the Heat Capacity and Variability of the Thermodynamic Functions of Alloy AK1 Doped with Strontium / S. E. Otadzonzov, I. N. Ganiev, M. Makhmudov, N. F. Ibrokhimov // High Temperature. --2019. -Vol. 57. -No.1. -P. 22-26.
79. Otajonov, S. E. Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of strontium-alloyed AK1M2 alloy / S.E., Otajonov, I.N. Ganiev, N.F. Ibrohimov, M. Mahmudov // Modern Electronic Materials. -2018. -No. 4(3): -P.119–124.
80. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава Al+4,5 %Fe, легированного оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, Ю.С. Якубов, К. Кабутов //

Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -2019. -№ (1). - С. 50-58.

81. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2018. -Т. 21. -№ 1. -С. 35-42.

82. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / Д.Н. Алиев, Н.Ф. Иброхимов, С.Д. Алиханова, Н.Б.Одинаева // Доклады АН РТ. -2014. -Т. 57. -№ 7. -С. 588- 593.

83. Низомов, З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АКLM2, легированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН РТ. -2011. -Т. 54. -№ 11. -С. 917-921.

84. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. -2018. -Т. 20. -№ 1. -С. 23-29.

85. Геращенко, Ю.А. Температурные измерения / Ю.А. Геращенко, А.Н. Гордов, Р.И. Лах, Н.Я. Ярышев // Справочник. –Киев: Наукова думка. - 1984. -495 с.

86. Гортышов, Ю.Ф. Теория и техника теплофизического эксперимента / Ю.Ф. Гортышов, Ф.Н. Дресвянников, Н.С. Иднатулин // –М.: Энергоатомиздат. -1993. -448с.

87. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S N Y, W IFI / Plenum, -1973. -649 p.

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

89. Polmear, I.J. Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals.

Fourth Edition. - Australia, Melbourne: Monash University. -2006.

90. Moors, E.H.M. Technology strategies for sustainable metals production systems: a case study of primary aluminium production in The Netherlands and Norway [Текст] / E.H.M. Moors // Journal of Cleaner Production. -2006. -Vol. 14. -P. 1121-1138.

91. Давлатзода, Ф.С. Влияние титана, ванадия и необия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг2 / Ф.С. Давлатзода, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброҳимов, С.С. Раджабалиев, П.Н. Караев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2019. -Т.46. - № 2. -С. 67-71.

92. Garcia, D. A. Development of microstructure and properties during the multiple extrusion and consolidation of Al-4Mg-1Zr / D.A. Garcia, D. Dye, M. Jackson, R. Grimes, R.J. Dashwood // Mater. Sci. Eng. -2010.

93. Shakiba ,M. Effect of homogenization treatment and silicon content on the microstructure and hot workability of dilute Al-Fe-Si alloys / M. Shakiba, N. Parson, X.G Chen // Mater. Sci. Eng. A. -2014. -P. 181-189.

94. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш Зокиров, А.Г. Сафаров // Известия вузов. Материалы электронной техники.-2023. -Т. 26. -№ 1. -С. 76-84.

95. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с литием / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров // Вестник института энергетики Таджикистана (Научный журнал) Серия инженерных, инновационных и инвестиционных исследований. -2022. -№ 3 (3). -С. 28-33.

96. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 со стронцием / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш Зокиров, Н.И. Ганиева // Теплофизика высоких температур. -2023. -Т.61. -№3. -С. 376-381.

97. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость коэффициента

теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 со стронцием / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров // Материалы международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», часть III. Естественные науки, Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова. -2023. -С. 159-164.

98. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с барием / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров, М.М. Махмадизода // Республиканской научно-практической конференции «Развитие и достижения физической науки в годы независимости», Физико-технический институт им. С.У. Умарова, НАН Таджикистана. -2023. -С. 206-209.

99. Раиса, Ф.В. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Ф.В. Раиса, И.Г. Эмма. –Киев: «Наукова Думка». -1980. -292 с.

100. Кубашевский, О. Окисление металлов / О. Кубашевский, Г. Гопкинс // –М.: Металлургия. -1985. -С. 360-363.

101. Лужникова, Л.П. Материалы в машиностроении, Т. 1. Цветные металлы и сплавы. –М.: -1967. - 287 с.

102. Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах / Б. Резай // Электрохимия. -2006. -Т. 42. -№ 4. -С. 401-405.

103. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования». -2006. -№ 2. -С. 75-76.

104. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы. -1974. -№ 5. -С. 51-54.

105. Локенбах, А.К. Влияние исходного состояния поверхности на кинетику окисления высокодисперсных порошков алюминия / А.К. Локенбах, В.В. Строд, Л.К. Лепинь // Известия АН ЛатССР. Сер. хим. -1981. -№ 1. -С. 50-58.

106. Шевченко, В.Г. Поверхностная сегрегация кальция и ее влияние на

кинетику окисления порошков сплавов на основе алюминия / В.Г. Шевченко, М.В. Кузнецов, Д.А. Еселевич и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2012. -Т. 48. -№ 6. -С. 540-545.

107. Thielle, W. Die oxidation von aluminium und aluminiumleairung smelzen / W. Thielle // Aluminium. -1962. -Vol. 38. -№ 11. -Р. 707-715.

108. Шевченко, В.Г. Влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. -2014. -Т.50. -№ 6. -С.28-33.

109. Стручева, Н.Е. Особенности кинетики окисления сплавов системы церий–алюминий / Н.Е. Стручева, В.Д. Картавых, В.А. Новоженев // Известия АГУ, Раздел химия. -2010. -№ 3-2 (67). -С. 177-190.

110. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Купрянова // –Минск: Наука и техника. -1985. -152 с.

111. Ганиев, И.Н. Барий новый модификатор силуминов / Ганиев И.Н., Т.Б. Каргаполова, Х.А. Махмадуллоев, М.М. Хпкдодов // Литейное производство. -2001. -№ 10. -С. 6-9.

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

113. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.

114. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии. -2015. -Т. 89. -№ 10. -С. 1-5.

115. Худойбердизода, С.У. Влияние теллура на кинетику окисления свинцово–сурьмяного сплава SSu_3 , в твердом состоянии / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов

// Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. -№ 3. -С. 181-189.

116. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№. 3. -С. 33-38.

117. Ganiev, I.N. E-ALMGSI (ALDREY) Aluminum conductive alloy with the solid state cadmium oxidation kinetics / I.N. Ganiev, E.J. Kholov, J.H. Jayloev, N.I. Ganieva, V.Dz. Abulkhaev // Modern Electronic Materials. -2022. -№ 2 (187). -P. 77-82.

118. Ганиев, И.Н. Влияние таллия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твердом состоянии // И.Н. Ганиев, Х.Я. Шарипова, Ф.Ш. Зокиров, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. (Машиностроение, материаловедение). -2021. -Т. 23. -№ 2. -С. 36-42.

119. Зокиров, Ф.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, А.Э. Бердиев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2020. -№ 55 (81). -С. 28-33.

120. Белоусова, Б.Ш. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Белоусова Б.Ш., Денисов В. М., Истомина С. А. и др. Екатеринбург: УрО РАН. -2002. -600 с.

121. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита PbSb15n10Na в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Журнал физической химии. -2023. -№ 2. -Т. 97. -С. 216-222.

122. Зокиров, Ф.Ш. Влияние кальция на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, М.М. Сангов // Вестник Таджикского национального университета. -2018. -№ 4. -С. 130-138.

123. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, У.Ш. Якубов, А.Х. Хакимов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2019. -№ 4 (40). -С. 34-39.

124. Войтович Р.Ф., Головео Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р.Ф. Войтович, Э.И. Головео. –Киев: Наукова думка, -1980. -292 с.

125. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов. Справочное пособие. / А.П. Авдеенко, А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова // Краматорск, ДГМА. - 2004. -112 с.

126. Козлов, В.А. Основы коррозии и защиты металлов. / В.А. Козлов, М.О. Месник. Иван. гос. хим. – технол. ун-т. –Иваново. -2011. –177с.

127. Кочергин, В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов / В.П. Кочергин. Учеб. пособие. –Екатеринбург. Изд-е Урал. ун-та. -1991. -304 с.

128. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов // –М.: ФИЗМАТЛИТ. -2002. -336 с.

129. Кравцов, В. В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии / В. В. Кравцов. Учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ. -1999 -157с.

130. Невзоров, Б.А. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. / Б.А. Невзоров, В.В. Зотов, В.А. Иванов, О.В. Старков, Н.Д. Краев, Е.В. Умняшин, В.А. Соловьев. –М.: Атомиздат. -1977. -264 с.

131. Левинзон, Л.М. В кн.: / И.А. Агуф // Исследования в области химических источников тока. –Новочеркасск. -1966. -235 с.

132. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин // Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. - Л.: Химия. -1972. -240 с.

133. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение особо чистого алюминия и его сплава АК1, легированного скандием / И.Н. Ганиев

// Журнал прикладной химии. -2004. -Т. 77. -№ 6. -С. 939-943.

134. Ганиев, И.Н. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 (Al+1% Ве) в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Р.Д. Исмонов, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, М.З. Курбонова // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. -№ 2 (24). -С. 22–26.

135. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). -2021. -№ 58(84). -С. 33-37.

136. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров // «Вестник Саратовского государственного технического университета». -2023. -№3 (98). -С. 76-88.

137. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, У.Ш. Якубов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. -2022. -Т. 78. -№ 1. -С. 7-12.

138. Ганиев, И.Н. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlTi0,1% с литием, в среде 0.3%-ного электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Р.Дж. Файзуллоев // Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Российско-Таджикский (Славянский) университет. -2021. -С. 88-92.

139. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. –М.: Metallurgia. -1977. -272 с.

140. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. –М.: Metallurgia. -1976. -301 с.

141. Ганиев, И.Н. Потенциал свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, со стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов», Центр исследования инновационных технологий при НАН Таджикистана. – Душанбе. -2021. -С. 25-28.

142. Ганиев, И.Н. Влияние лития, натрия и калия на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 / И.Н. Ганиев, Г.М. Рахматуллоева, Ф.Ш. Зокиров, Х.М. Ходжаназаров // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2025.- Т.27.- №2. – С. 30-41.

143. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с калием / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Г.М. Рахматуллоева, Р.Д. Исмонов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2024. - № 4 (68). - С. 117-124.

144. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава AlTi0,1 с натрием / И.Н. Ганиев, Г.М. Рахматуллоева, Ф.Ш. Зокиров, Б.Б. Эшов, Н.А. Аминова, С.У. Худойбердизода // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2024. - № 1 (161). - С. 34-42.

145. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Г.М. Рахматуллоева, Ф.Ш. Зокиров, Эшов. Б.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2023. - Т.59. - № 4. - С. 451–455.

146. Ганиев, И.Н. Влияние лития на анодное поведение алюминиевого сплава AlTi0,1% в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Г.М. Рахматуллоева, Ф.Ш. Зокиров, Эшов. Б.Б. //«Известия вузов. Цветная металлургия». – 2023. - Т. 29. - №6. - С. 13-21.

147. Малый патент Республики Таджикистан ТД № 1443. Алюминиевый электротехнический сплав / Ганиев И.Н., Рахматуллоева Г.М., Зокиров Ф.Ш., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И., Джабборов Б.Б. // Приоритет изобретения от 13.012023 г.

148. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ с литием / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Г.М. Рахматуллоева, Н.И. Ганиева // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития текстильной промышленности Республики Таджикистан в период ускоренной индустриализации». Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, Душанбе. - 2024. - С. 300-303.

149. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ с литием / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Г.М. Рахматуллоева, М.М. Махмадизода // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития текстильной промышленности Республики Таджикистан в период ускоренной индустриализации». Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, Душанбе. - 2024. - С. 295-300.

150. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ с натрием / И.Н. Ганиев, Г.М. Рахматуллоева, Б.Б. Эшов, Ф.Ш. Зокиров, С.У. Худойбердизода // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния». ХГУ им. Б. Гафуров. - 2024. - С. 138-143.


151. Рахматуллоева, Г.М. Анодное поведения алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0.1}$ %, модифицированного литием, в среде электролита 0,3%-ного $NaCl$ / Г.М. Рахматуллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.Ш. Зокиров // Сборник материалов II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки», Центр по исследованию

инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана. 13 октября 2022 г., г. Душанбе, Республика Таджикистан. С. 49-52.

152. Рахматуллоева, Г.М. Потенциал свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ с натрием в среде электролита 3,0%-ного NaCl / Г.М. Рахматуллоева, И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Б.Б. Эшов // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции, посвященной Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук – Душанбе: РТСУ, 2022. С. 127-129.

153. Рахматуллоева, Г.М. Влияние лития на потенциал свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi_{0,1}$ с натрием, в среде электролита 3,0%-ного NaCl / Г.М. Рахматуллоева, И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Б.Б. Эшов // Сборник материалов II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки», Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана. 2022. - С. 49-52.

ПРИЛОЖЕНИЕ

<p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p>		<p>ИДОРАИ ПАТЕНТӢ</p>
<p>ШАҲОДАТНОМА</p>		
<p>Шахрванд</p>	<p>Раҳматуллоева Г.М.</p>	
<p>муаллифи ихтирои</p>	<p><i>Хулаи электротехникии алюминий</i></p>	
<p>Ба ихтироъ нахустпатенти</p>	<p>№ ТҶ 1443</p>	<p>дода шудааст.</p>
<p>Дорандаи нахустпатент</p>	<p>Муассисаи давлатии илмӣ "Маркази таҳқиқоти технологияҳои инновационӣ" назди Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон</p>	
<p>Сарзамин</p>	<p>Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	
<p>Ҳаммуаллиф(он)</p>	<p>Ғаниев И.Н., Эшов Б.Б., Зокиров Ф.Ш., Ғаниева Н.П., Ҷабборов Б.Б.</p>	
<p>Аввалияти ихтироъ</p>	<p>13.01.2023</p>	
<p>Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза</p>	<p>13.01.2023</p>	
<p>Аризаи №</p>	<p>2301780</p>	
<p>Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>		
<p>24 ноябри</p>	<p>с. 2023</p>	<p>ба кайд гирифта шуд</p>
<p>Нахустпатент</p>		
<p>этибор дорад аз</p>	<p>13 январи</p>	<p>с. 2023 то</p>
		<p>13 январи 2033с.</p>
<p>Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоцидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад</p>		
<p>ДИРЕКТОР</p>		<p>Исмоилзода М.</p>

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ганиев И.Н.**

Является автором изобретения **Алюминиевый электротехнический сплав**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1443**

Патентообладатель **Государственное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" Национальной академии наук Таджикистана**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Рахматуллоева Г.М., Эшов Б.Б.,
Зокиров Ф.Ш., Ганиева Н.И., Джабборов Б.Б.**

Приоритет изобретения **13.01.2023**

Дата подачи заявления **13.01.2023**

Заявление № **2301780**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

24 ноября 2023

Малый действителен с **13 января 2023** г. по **13 января 2033** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ**(11) 1443
(51) МПК: С 22 С 21/00

1

(21) 2301780

(22) 13.01.2023

(46) Бюл. 202, 2023

(71) (72) Государственное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" Национальной академии наук Таджикистана

(73) Ганиев И.Н.; Рахматуллоева Г.М.; Эшов Б.Б.; Зокиров Ф.Ш.; Ганиева Н.И.; Чабборов Б.Б.

(54) АЛЮМИНИЕВЫЙ

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ СПЛАВ

(56) Источники информации

1. Патент США №3512221, кл.29-183, 5, 19.05.1970.

2. Коррозия. 1973, 19, №92, С.295-299.

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов, в частности к сплавам на основе алюминия,

2

предназначенным для изготовления проводов, кабелей, стержней, шин и других изделий для электропромышленности.

Алюминиевый электротехнический сплав включает железо и дополнительно содержит титан и один металл из группы литий, натрий, калий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Железо	0,1-1,0
Титан	0,01-0,25
Один металл из группы литий, натрий, калий	0,05-1,0
Алюминий	остальное.



BAZORATI SANOAT VA TEKNOLOGIYAHOI NAVI ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

MINISTRY OF INDUSTRY AND NEW
TECHNOLOGIES OF THE
REPUBLIC OF TAJIKISTAN
Корхонаи воҳиди давлатии
«Коргоҳи машинасозӣ»

734042 ш. Душанбе, кӯч. Назаршоева 7 тел. 2222111, 2222197

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
Государственное унитарное предприятие
«Коргоҳи машинасозӣ»

№ 213-74 от "12" марта 2025 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»

Ходжаев Дж. Ч.

Акт

**опытно-промышленного испытания «Алюминиевый проводниковый сплав»
на основе малого патента № TJ 1443 от 24.11.2023г.**

Мы, нижеподписавшиеся: начальник алюминиевого участка ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Хофизов З. и главный технолог Ходиев Д.М. с одной стороны, старший научный сотрудник ГУ «Центра по исследованию инновационных технологий» НАНТ Рахматуллоева Г.М., к.т.н. Махмудзода М., к.т.н. Аминова Н.А. и старший преподаватель Таджикского технического университета им. акад. Осими Зокиров Ф.Ш., заведующий лабораторией «Коррозионные материалы» Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, академик Ганиев И.Н. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период с сентября по ноябрь 2024 года проводили испытания новых алюминиевых проводниковых сплавов в качестве многожильных кабелей на предмет их пригодности в качестве электропроводника.

По результатам испытаний было установлено, что новые алюминиевые проводниковые сплавы отличаются повышенными механическими свойствами при сохранении уровня электропроводности. Высокие значения предела прочности сплавов позволяют уменьшить металлоёмкость электропровод и за этот счёт получить экономический эффект.

При утончении сечении проводов на 10% из испытуемых сплавов при объёме производства 1000 т. проводников электрического тока при их стоимости приблизительно 3 000 \$ США на т. продукции, 10%-ная экономия металла в денежном выражении составляет $1,000\text{тн} * 3\ 000\ \$\text{США} = 3\ 000\ 000\ \США , т.е. 300 000 \$ США.

от ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»
Начальник алюминиевого участка
Хофизов З.

Главный технолог
Ходиев Д.М.

от ГУ «Центра по исследованию
инновационных технологий» НАНТ
Рахматуллоева Г.М.,
Махмудзода М.,
Аминова Н.А.,

От Института химии В.И. Никитин НАНТ
Ганиев И.Н.,

От ТГУ им. акад. Осими
Зокиров Ф.Ш.