

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

На правах рукописи
УДК 620.193+669.715



АЛИЕВ Фирдавс Алиевич

**СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО
СПЛАВА E-AlMgSi (АЛДРЕЙ) С ЭЛЕМЕНТАМИ
ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальностям

05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике) и

05.17.03 – Технология электрохимических процессов

и защита от коррозии

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Сафаров Ахрор Мирзоевич

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик Национальной академии
наук Таджикистана
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ (обзор литературы)	11
1.1. Структурообразование и свойства сплавов системы Al-Ga, Al-In и Al-Tl	11
1.2. Теплоёмкость алюминия, магния, кремния галлия, индия и таллия	14
1.3. Особенности окисления сплавов систем Al-Ga и Al-In	25
1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов систем Al-Ga и Al-In	38
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	48
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА E-AlMgSi (АЛДРЕЙ), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ	50
2.1. Теория метода и схема установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел	50
2.2. Теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием	53
2.3. Теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием	62
2.4. Влияние добавок таллия на теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»)	69
2.5. Заключение по второй главе	76

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА E-AlMgSi (АЛДРЕЙ), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ	79
3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов	79
3.2. Кинетика окисления твёрдого алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием	81
3.3. Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»)	90
3.4. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием	98
3.5. Заключение по третьей главе	107
ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА E-AlMgSi (АЛДРЕЙ), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ	109
4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов	109
4.2. Влияние добавок галлия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в растворе электролита NaCl	111
4.3. Влияние добавок индия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита NaCl ..	119
4.4. Влияние добавок таллия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита NaCl ..	128
4.5. Заключение по четвёртой главе	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
ЛИТЕРАТУРА.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводникового и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью (после меди максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов). Алюминий также отличается малой плотностью высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, высокой стойкостью против воздействия химических веществ [1-3].

Другим преимуществом алюминия является то, что его отличает нейтральное поведение по отношению к изоляционным материалам, например к маслам, лакам и термопластам, в том числе при повышенных температурах. Алюминия отличает от других металлов его малая магнитная восприимчивость, а также образование неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта (Al_2O_3) в электрической дуге [1-3].

Степень изученности использования алюминия и его сплавов в качестве материала для коммутационных аппаратов, матч линии электропередач, корпусов электродвигателей и выключателей и т.д. регламентируется особыми предписаниями или общими правилами конструирования.

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Кроме того следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется [1-3].

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т.д. могут возникнуть определённые сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения.

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала.

Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав Е-АlMgSi (“алдрей”), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач.

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения их коррозионной стойкости **являются актуальными.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является установление температурных зависимостей термодинамических, кинетических и анодных свойств алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, предназначенного для нужд электротехнических отраслей промышленности.

Задачи исследования:

- исследование зависимости значений теплоёмкости от температуры и изменения термодинамических характеристик алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием;
- изучение кинетики окисления проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») в твёрдом состоянии, с галлием, индием и таллием, определение механизмов окисления сплава «алдрей»;
- определение на основании проведения экспериментальных работ влияния галлия, индия и таллия на анодное поведение проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), проводимые в электролитической среде NaCl;
- определение физико-химических характеристик четырёхкомпонентных сплавов для усовершенствования их химических составов с целью дальнейшего использования в различных отраслях промышленности.

Объектом исследования являлся алюминиевый проводниковый сплав E-AlMgSi («алдрей») состава Al+ 0.5Si+0,5Mg (мас%), а также металлические галлий, индий и таллий.

Предметом исследования являлся алюминиевый проводниковый сплав E-AlMgSi («алдрей»), легированный галлием, индием и таллием.

Методы исследования: Для исследуемых сплавов измерены следующие показатели: теплоёмкости каждого сплава в режиме «охлаждения». Использованы потенциостатический (прибор ПИ-50.1.1), рентгенофазовый (РФА), металлографический и термогравиметрический методы анализа

образцов сплавов. Полученные результаты обрабатывались математическими методами в программах Microsoft Excel и Sigma Plot 10.

Отраслям исследования является материаловедения и технология синтеза новых проводниковых алюминиевых сплавов типа E-AlMgSi («алдрей») с элементами подгруппы галлия.

Этапы исследования включают синтез и сертификацию новых алюминиевых сплавов, исследование их микроструктуры, изучения тепловых, теплофизических, кинетических и анодных характеристик алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием.

Основная информация и экспериментальная база. Экспериментальные исследования выполнены с помощью известных научных оборудований: импульсной потенциостат ПИ-50-1.1; термогравиметрических весов; прибора для измерения теплоемкости твердых тела в режиме «охлаждения», металлографического микроскопа (БИОМЕД-2). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений и программ Microsoft Excel и Sigma Plot.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на тарированных модернизированных и усовершенствованных приборах и установках, их достаточной воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Научная новизна исследований. Для проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») установлена зависимость изменений термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и теплоёмкости от изменения температуры и содержания легирующих элементов галлия, индия и таллия. Выявлены зависимости теплоёмкости и температуры и определено, что с увеличением температурного режима теплоёмкости проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием увеличиваются, а энергия Гиббса сплавов

уменьшается. С уменьшением доли галлия, индия и таллия в сплаве E-AlMgSi («алдрей») энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса снижается.

Выявлена зависимость температуры и скорости окисления исследуемого сплава. Определено, что при увеличении температурного режима скорости окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, имеют тенденцию к увеличению. Определена константа скорости окисления сплава, составившая 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Также показано, что сплав E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием окисляется согласно гиперболической закономерности.

Потенциостатическим и потенциодинамическим методами исследования установлено, что в условиях скорости развертки потенциала, равной 2 мВ/с, коррозионностойкость исходного алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») возрастает от 20 до 30% при легировании его добавками в пределах не более 1,0 мас%. Потенциал коррозии исходного сплава E-AlMgSi («алдрей») в этом случае сдвигается в область положительных значений, а потенциал питтингообразования и потенциал репассивации – сдвигаются в область отрицательных значений. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов (для сплавов с 1,0 мас% добавки).

Теоретическая ценность исследования. В диссертации изложены теоретические аспекты исследований: доказательства влияния структуры, температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций, закономерности изменений коррозионно-электрохимические, кинетические и энергетические характеристики алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием.

Практическая ценность исследования. Подобраны оптимальные концентрации модифицирующих добавок (галлия, индия и таллия) для повышения коррозионной стойкости исходного сплава E-AlMgSi («алдрей»).

В целом на основе проведённых исследований отдельные составы алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием получен малый патент Республики Таджикистан.

Положения, выносимые на защиту:

- полученные в результате исследования зависимости теплоёмкостей и изменений термодинамических характеристик от температурного режима алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием, определённые для полученных сплавов механизмы окисления. Идентифицированные физико-химическими методами продукты, полученные в результате окисления сплавов, установление их влияния на формирование механизмов окисления сплавов;

- зависимости анодных характеристик алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием и скорости его коррозии от концентраций легирующих компонентов, в электролитической среде NaCl;

- определены сплавы с оптимальными добавками легирующих компонентов галлия, индия и таллия, проявляющие максимальную коррозионностойкость, которые являются ценными материалами в производстве электрических проводов и кабелей.

Личный вклад автора включает анализ литературных данных, постановку и решение исследовательских задач, подготовку и проведение лабораторных экспериментов, анализ полученных результатов, формулировку основных положений и выводов диссертационной работы.

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов. Основные положения диссертации обсуждались на:

Рес. научной конф. «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г.Душанбе, 21

декабря, 2019); Респ. научно-практ. конф. «Роль народного творчество в развитии и устойчивости национальной культуры» посвящённый объявлению 2019-2021гг. Годам развития, деревня, туризма и народного творчество», ТГПУ имени С. Айни (Душанбе, 10 мая, 2019); VII Межд. конф. «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ (г.Душанбе, 9-10 октября, 2020); Респ. научн-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий» посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук, РТСУ (г.Душанбе, 28-октября, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертационного исследования опубликованы 8 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 5 статей в материалах конференций, получен 3 малых патентов Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, четыре главы и приложения, изложена на 154 страницах компьютерного набора, включает 78 рисунков, 49 таблиц, 86 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ

(обзор литературы)

1.1. Структурообразование и свойства сплавов системы Al-Ga, Al-In и Al-Tl

Системы Al-Ga. Галлий - обычная примесь бокситов; технический алюминий содержит до 0,01% Ga. Авторы [4] в своих исследованиях показали, что такие незначительные количества галлия практически не влияют на основные свойства алюминия, поэтому на практике в сплавах алюминия содержание галлия не проверяется и не учитывается. Представляют интерес полупроводящие свойства соединения $As(GaAl)$, а сплавы системы Ga-In-Sn применяют в качестве смазки при механической обработке алюминия.

В соответствии с большинством сообщений галлий и алюминий образуют простую эвтектическую систему (рисунок 1.1) с эвтектической точкой, близкой к стороне галлия на диаграмме состояния, при 98% Ga и температуре 26,5°C [5], авторы работы [6] определили существование соединения $GaAl_2$, в котором содержание галлия составляет 56,5%, а авторы работ [7, 8] впервые сообщают о соединениях $GaAl$ и Ga_2Al , в которых содержание галлия составляет 72,1 и 83,8%, соответственно. Растворимость галлия в твёрдом алюминии составляет примерно 15-20% при эвтектической температуре; растворимость алюминия в галлии незначительна [8]. В неравновесных условиях, полученных в результате быстрого охлаждения, растворимость галлия повышается до 75% и образуются метастабильные фазы [7]. Изучены термодинамические свойства сплавов [8], структура расплавов [9].

В работе [9] отмечается, что параметры кристаллической решётки алюминия увеличиваются в связи с растворением в алюминии галлия и составляют при концентрации галлия 1,6% 4,0504 Å, а экстраполированное значение 4,057 Å соответствует предельной растворимости, то есть 20% Ga. Плотность повышается линейно и в сплаве с 2,54% Ga, $\gamma=2,74$ г/см³ [11].

Изучена плотность расплавов. При концентрации галлия 2,27% электросопротивление повышается линейно до значения $2,87 \cdot 10^{-8}$ Ом-м, и, как указали авторы [12], при содержании галлия 85% электросопротивление алюминия достигает своего максимального значения. Однако, как показывает практика, величины, рассчитанные для электросопротивления расплавов, являются недостаточно точными. Отмечается также незначительное снижение магнитной восприимчивости сплавов с содержанием галлия. Скорость движения атомов галлия к границам зёрен алюминия при 27°C примерно такая же, как скорость диффузии галлия в жидком алюминии ($D \approx 10^{-5}$ см²/с). Энергия границы раздела жидкий галлий - твёрдый алюминий находится в пределах 0,06-0,3 Н/м. Поверхностное натяжение алюминия при введении добавок галлия уменьшается [48].

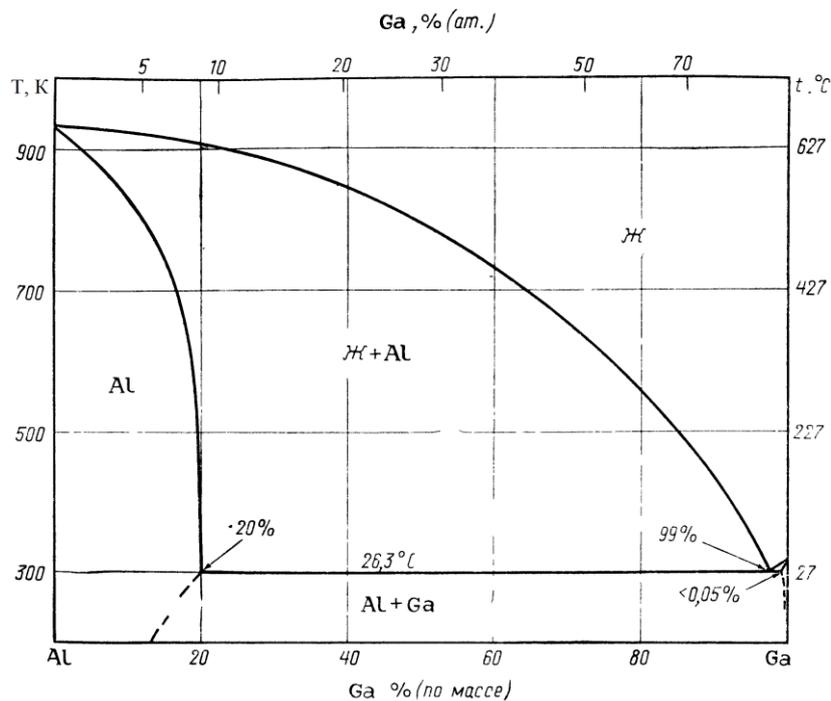


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Ga [48]

Системы Al-In. Алюминий и индий ограниченно растворяются в жидком состоянии, монотектическая точка наблюдается при $\sim 637^\circ\text{C}$ и область несмешиваемости простирается от 12-21 до 88-94% In при монотектической температуре. Критическая точка расположена приблизительно при 68,8% In и

947°C [13]. Эвтектическая точка со стороны индия отвечает концентрации 99,95% при 155°C. Растворимость индия в алюминии в твёрдом состоянии понижается с 0,17% при монотектической температуре до 0,07% при 527°C (рисунок 1.2). Изучены термодинамические свойства сплавов [14].

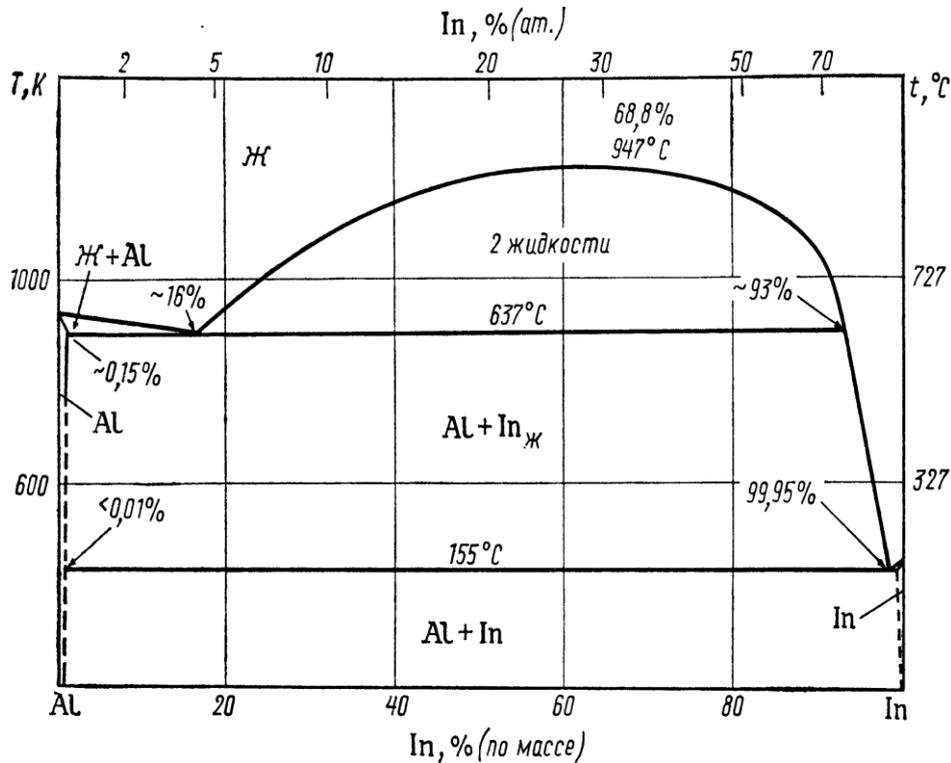


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Al-In [48]

Изменений параметров решётки алюминия или индия не обнаружено [15]. При увеличении содержания индия электросопротивление повышается и достигает значения $2,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; при 4% In повышение электропроводности расплавов также невелико. Магнитная восприимчивость практически не меняется при введении индия в количествах, не превышающих предел растворимости. Предел текучести закалённых и состаренных сплавов увеличивается вплоть до концентрации 0,10% In. Поверхностное натяжение жидкого индия на твёрдом поликристаллическом алюминии составляет 0,6-0,7 Н/м [16]; двугранный угол между твёрдым алюминием и жидким индием составляет 90° в интервале температур 327-627°C. Изучены вязкость и коэффициент диффузии расплавов. Индий незначительно влияет на

коррозионную стойкость алюминия. Изучены электрические и магнитные свойства сплавов [48].

Выделение индия из твёрдого раствора характеризуется образованием зон и частиц с кристаллической решёткой промежуточного типа - гранцентрированной кубической ($a = 4,65 \text{ \AA}$), имеющих ту же ориентировку, что и матрица. Эти частицы в дальнейшем превращаются в выделения индия с тетрагональной решёткой. Гранёные частицы, образуемые при старении выше температуры плавления индия, изучены в работе [17]. Индий, подобно кадмию, снижает скорость старения и величину первого максимума упрочнения в сплавах системы Al-Cu за счёт уменьшения скорости образования зон ГП, но ускоряет образование второго максимума и повышает его величину.

Системы Al-Tl. Эта система относится к монотектическому типу с нонвариантной точкой со стороны алюминия около 0.3% Tl при 657°C [18]. Область расслоения расширяется с увеличением температуры примерно до 34% Tl при 1127°C . Полагают, что критическая точка находится при 1777°C , выше точки кипения таллия. Со стороны таллия значения растворимости следующие: 0,7% Al при 1227°C , 0,25% Al при 827°C , 0,1% Al при 657°C ; предельная растворимость составляет 99,95% Tl (цифра получена методом экстраполяции) у точки его плавления, равной 303°C . Термодинамические свойства даны в работах [19, 20].

Добавки таллия существенно не влияют на поверхностное натяжение и жидкотекучесть алюминия, а также на процесс старения сплавов Al-Cu [19, 20].

1.2. Теплоёмкость алюминия, магния, кремния

галлия, индия и таллия

Теплоёмкость алюминия. Согласно исследованиям, проведённым в [21], алюминий при атмосферном давлении и температуре плавления, составляющей $933,61 \text{ K}$, алюминий имеет гранцентрированную кристаллическую решётку (г.ц.к.), период которой при температуре 298 K составляет $a = 0,40496 \text{ нм}$ [22]. Авторы работы [22] также исследовали зависимость коэффициента линейного

расширения (ТКЛР) алюминия от температуры и показали, что эта зависимость для металлов с высокой линейностью является более низкой, чем для металлов с низкой линейностью, однако для этих металлов наблюдается слабый незначительный рост линейности. Кроме того, незначительное увеличение α отмечается для алюминия при обработке его температурами, близкими к его температуре плавления.

Результаты изучения теплоёмкости алюминия авторами [21] приводятся графически на рисунке 1.3 и в таблице 1.1. По мнению авторов, теплоёмкость алюминия увеличивается при повышении температуры до точки плавления, то есть классическое значение $3R$ пересекается в области θ_D^0 , затем отмечается незначительное увеличение теплоёмкости при $C_p^ж/3R=1,23$. Для алюминия коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e) составляет $1,35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ [22].

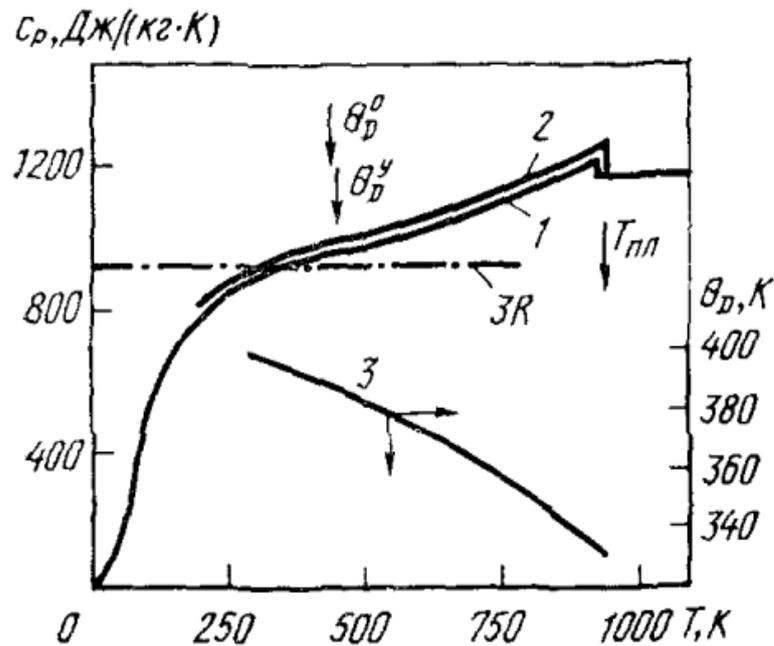


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1–[30], 2–[21], 3– данные [31] от температуры Дебая (θ_D)

Авторы [23] исследовали свойства алюминия с чистотой 99,999%, при этом определено, что при температуре <400 К погрешность результатов, представленных в таблице 1.1, составила 1%, в интервале температур >400 К и

до температуры плавления погрешность составляла 2%, а для жидкого алюминия – 3%.

Таблица 1.1 – Теплофизические свойства алюминия [21, 24-28]

T, К	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
50	-	483,6	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	800,2	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	903,7	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	951,3	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,6	991,8	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	1036,7	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1090,2	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1153,8	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,560	1228,2	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,550	1153,8	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
933,61 _s	2,368	1228,2	68,0	217,7/208	10,74/10,565	1,06
933,61 _l	2,350	1255,8	35,2	98,1	-24,77-25,88	1,06
1000	2,290	1176,7	36,4	100,6	-28,95	1,04
1100	-	1176,7	39,5	106,4	-31,77	-
1200	-	1176,7	42,4	-	-34,40	-

Для алюминия коэффициент температуропроводности является высоким, для алюминия в твёрдом состоянии при температурах выше 150 К характерен отрицательный температурный коэффициент, который переходит в область положительных значений для жидкой фазы алюминия.

Авторами [29] исследовались температурные зависимости коэффициентов температуропроводности алюминия, результаты исследования приводятся на рисунке 1.4. Показано, что относительное остаточное

сопротивление R алюминия составляет 1600, при этом в температурном интервале от 700 до 900 К погрешность измерений составила 4%, а выше или ниже указанных температур – 8%.

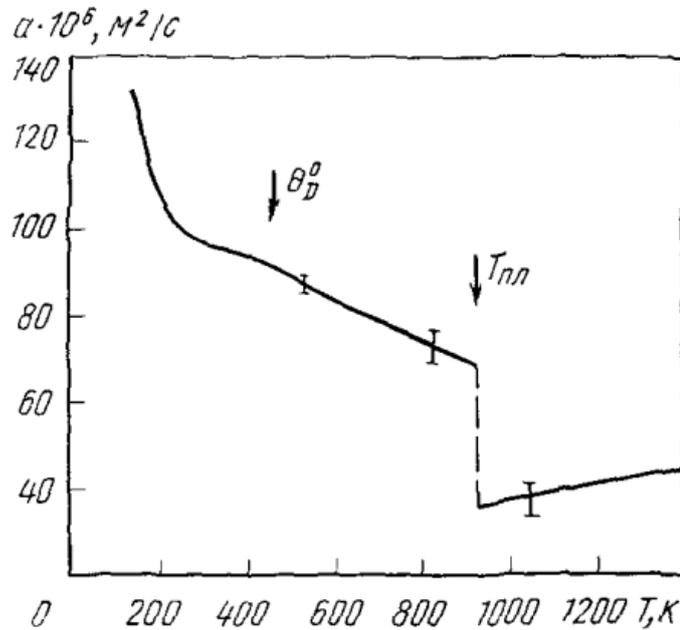


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) алюминия[29]

Алюминий в жидком и твёрдом состояниях имеет теплопроводность, которая обеспечивается электронным строением алюминия. Вклад строения решётки алюминия при температуре 800 К составляет 2%, тогда как для остальных данных по структуре и строению алюминия погрешности составляют порядка 5%.

Теплоёмкость магния. Согласно исследованиям авторов [32], для магния характерна гексагональная плотноупакованная структура решётки (г.п.у.), которая сохраняется до температуры плавления магния, то есть до температуры 923 К и нормальном давлении. Структура г.п.у. для магния имеет следующие значения: период $a = 0,32094 \text{ нм}$, при температуре 298 К $c = 0,52103 \text{ нм}$.

Основные характеристики теплоёмкости для магния приводятся в таблице 1.2 и графически на рисунке 1.5. Удельная теплоёмкость (C_p) магния

пересекается с классическим значением $3R$ в области, близкой к θ_D^{298K} , затем незначительно увеличивается, что характерно и другим металлам, данная зависимость прослеживается в связи со свойствами колебаний металлов, которые имеют отклонения от гармонических колебаний, данное свойство носит название ангармонизм.

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства магния [21, 22, 25, 33-36]

T, K	d, г/см ²	C _p , Дж/(кг·К)	a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К) ²	ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀
50	-	-	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	483,6	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	800,2	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	991,8	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
933,61 _s	2,550	1255,8	68,0	217,7/208	10,74/10,565	1,00
933,61 _l	2,368	1176,7	35,2	98,1	-24,77	1,06
1000	3,350	1176,7	36,4	100,6	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5	106,4	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8	-	-36,93	-

Согласно исследованиям [36], величины удельной теплоёмкости для жидкой фазы магния имеют отрицательные температурные коэффициенты.

Также для магния рассчитан коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e), величина которого равна 1,3 мДж/(моль·К²).

Теплоёмкость кремния исследовали авторы работы [38] в широком температурном интервале 1,2-1690К.

Авторами [39] получены результаты по исследованию удельной теплоёмкости монокристаллического кремния. Результаты этих исследований в виде тезисов представлены в работах [40-42]. В указанных работах анализ удельной теплоёмкости кремния проведён на основании полученных авторами данных в сравнении с полученными ранее и рекомендованными в работе [38]. В таблице 1.3 приведены результаты вычисления удельной теплоёмкости монокристаллического кремния, которые получены в интервале сканирования при скорости, равной 4 К/мин, особое внимание в работах [38, 40-42] уделено определению теплового эффекта кремния, который связан с вторичными фазовыми переходами.

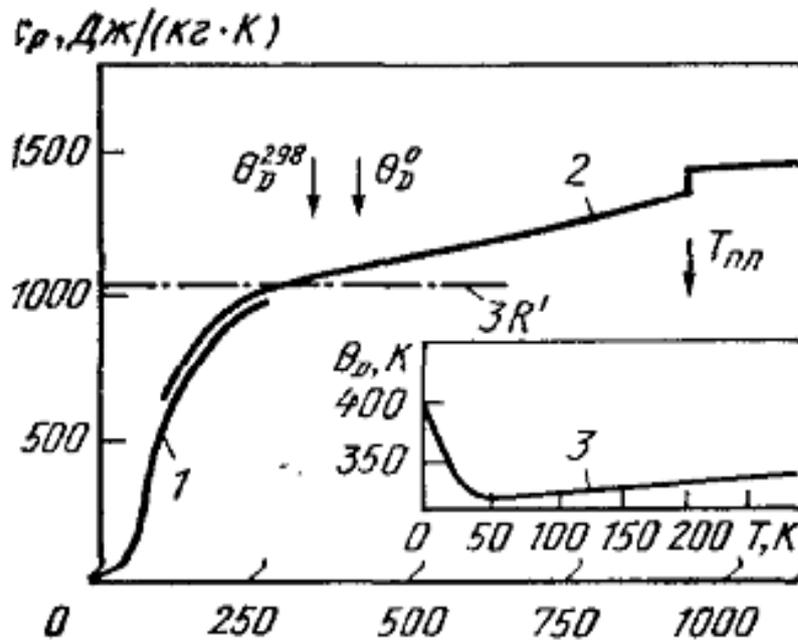


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) магния: 1 -[35]; 2-[21]; 3-данные [37] о температуре Дебая (θ_D)

Таблица 1.3 – Величины теплоёмкости, рассчитанные авторами [39] при шаге нагрева 10 К/мин для монокристаллического кремния

Т, К	C_p , Дж/(моль·К)	Т, К	C_p , Дж/(моль·К)
350	21.35	610	48.99
400	22.37	620	43.97
450	22.95	630	39.85
500	23.56	640	38.05
520	24.30	650	34.12
540	25.15	660	33.78
550	25.98	670	32.15
560	161.34	680	31.46
570	75.38	690	30.32
580	64.58	700	29.90
590	59.30	710	24.85
600	54.00	-	-

Теплоёмкость галлия. При атмосферном давлении галлий имеет орторомбическую структуру с периодами при 297 К: $a = 0,45197$ нм; $b = 0,45260$ нм; $c = 0,76633$ нм. Галлий – легкоплавкий металл ($T_{пл} = 302,94$ К) [21], причем температура Дебая, определённая из калориметрических измерений при низких температурах ($\theta_D^0 = 317$ К), выше точки плавления, так что область конденсированного состояния для него является «низкотемпературной». Существуют многочисленные нестабильные модификации галлия [22].

Для монокристаллического галлия $\alpha_a = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_b = 31,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_c = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ вдоль осей a , b и c в интервале 223-293 К. В работе [33] приведены значения температурного коэффициента линейного расширения галлия, усреднённые в интервале $273 \div T_{пл}$, $\bar{\alpha} = 18,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Сведения о плотности галлия при различных температурах приведены в таблице 1.4. Они получены интерполяцией данных, приведенных в работе [22].

Для галлия зависимость удельной теплоёмкости от температуры характеризуется тем, что твёрдый галлий имеет значительно низкую температуру плавления по отношению к температуре Дебая, то есть на графике

зависимости удельной теплоёмкости галлия от температуры (рисунок 1.6) видно, что полного насыщения C_p не наблюдается, а в жидкой фазе галлия $C_p^ж / 3R = 1,10$, кроме того, с увеличением температуры это отношение плавно снижается.

Таблица 1.4 - Теплофизические свойства галлия [21-23, 30, 34, 43]

T, К	d, г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К) ²	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	-	-	72	63,4	-
100	5,96	265,9	29,1	47,4	5,5
200	5,935	341,6	20,9	42,4	11,0
300	5,9032	384,4	18,6	40,6	17,9
302,92 _s	5,9037	411,3	-	-	-
302,92 _l	6,0947	409,9	-	28,9	19,53
400	6,027	393,9	-	39,7	24,64
500	5,933	386,2	-	46,3	29,76
600	5,840	381,9	-	54,7	31,61
700	5,747	379,5	-	-	33,45
800	-	377,9	-	-	35,06
1000	-	376,4	-	-	38,54

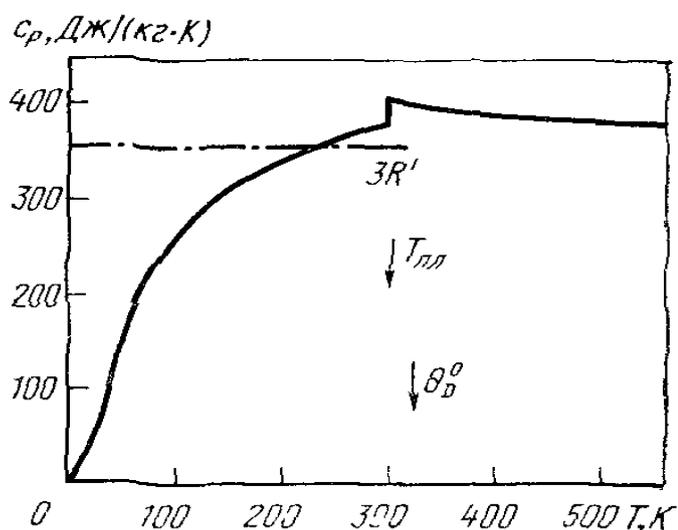


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) галлия [30, 35]

Теплоёмкость индия. При нормальном давлении индий имеет объёмно-центрированную кристаллическую (о.ц.к.) структуру решетки с периодами при 293 К: $a = 0,32512$ нм, $c = 0,49467$ нм [32]. Эта решетка представляет собой вытянутую вдоль оси г.ц.к. [32].

Индий обладает существенно анизотропными и аномальными температурными зависимостями температурных коэффициентов линейного расширения. Температурная зависимость среднего температурного коэффициента линейного расширения (α) в общем соответствует нормальной для простых металлов.

Сведения о теплоёмкости индия графически приводятся на рисунке 1.7 и в таблице 1.5. Как и большинство других простых металлов, зависимость $C_p(T)$ пересекает классическое значение Дюлонга-Пти $3R'$ в районе θ_D^0 и далее несколько возрастает с температурой вследствие ангармонических эффектов и электронного вклада. Коэффициент электронной теплоёмкости (γ_e) = 1,672 кДж/моль·К². Отношение $C_p^ж / 3R = 1,2$, вблизи точки плавления уменьшается с повышением температуры.

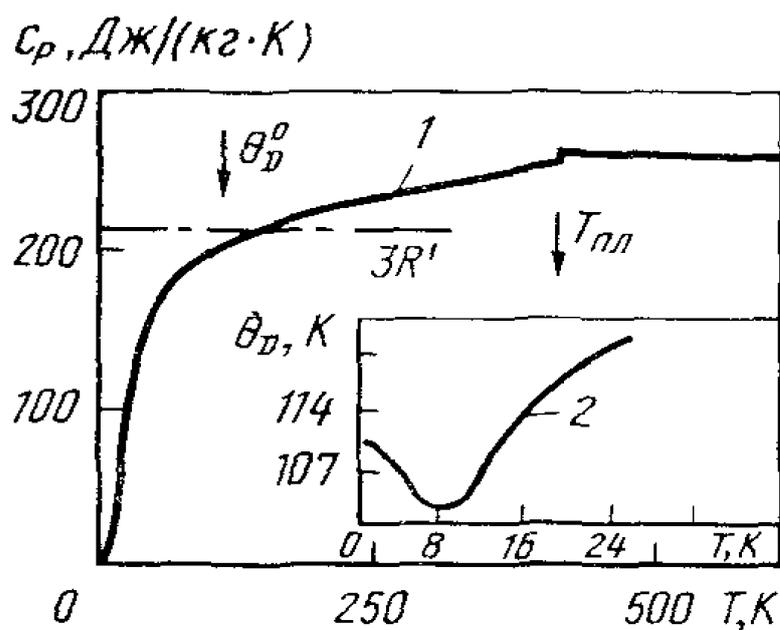


Рисунок 1.7 – Зависимость удельной теплоемкости (C_p) индия от температуры Дебая: 1 – [22]; 2 – данные [37]

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства индия [33, 21, 30, 34, 22]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кгК)	a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К) ²	ρ·10 ⁸ , Ом·м
50		162,0	86,2	-/104	
100	7,45	203,0	64,6	97,7/97,6	2,78
200	7,38	224,5	54,0	89,5/89,7	6,01
300	7,31	234,5	47,9	81,4/81,6	9,24
400	7,23	250,3	40,8	73,8/74,5	15,0
429,78 _s	7,21	255,7	38,3	70,6/72,9	16
429,78 _l	7,00	255,8	21,1	37,8/-	32,3
500	6,95	250,2	22,2	38,6/-	33,2
600	6,88	245,2	24,1	40,7/-	36,2
800	6,74	240,1	28,2	45,6/-	40,8
1000	6,67	237,1	-	-	45,4

Теплоёмкость таллия. Таллий при нормальном давлении имеет две полиморфные модификации: при низких температурах стабильна кристаллическая г.п.у. с периодами при 291 К: a = 0,34566 нм и c = 0,55248 нм, а от 507 К до точки плавления (T_{пл} = 577 К [32]; 576,2 К [29]) – о.ц.к. с периодом a = 0,3882 нм.

Для галлия отмечается анизотропность зависимости температурного коэффициента линейного расширения от температуры, а также существенное изменение значений температурной производной $d\alpha/dT$, находящихся выше θ_D^0 . Сведения о плотности таллия в зависимости от температуры, полученные расчетным путем, приведены в таблице 1.6.

Зависимость удельной теплоёмкости таллия от температуры, приведённая на рисунке 1.8, является обычной для нормальных металлов, хотя пересечение кривой C_p(T) классических значений 3R происходит несколько выше θ_D^0 . При

этом отношении $C_p^{\text{ж}}/3R = 1,2$ вблизи точки плавления и далее несколько убывает с повышением температуры; $\gamma_e = 1,47$ мДж/(моль·К²) [22].

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства таллия [33, 21, 29, 23, 35, 22, 44]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	-	-	-	-/62,6	-
100	16,06	119,78	50,1	72,4/55,6	4,2
200	11,96	126,04	38,7	58,3/49,4	11,1
300	11,85	128,89	30,1	45,9/46,1	19,2
400	11,74	134,4	27,6	43,6/43,8	27,1
500	11,64	138,9	25,2	-/42,1	37,0
508 α	11,54	139,2	-	-	37,5
508 β	11,54	149,5	-	-	33,0
576,2 _s	11,53	160,7	-	-	38,5
576,2 _l	11,28	149,2	-	-	75,5
600	11,25	148,0	-	-	76,0
800	10,88	142,4	-	-	82
1000	10,50	140,6	-	-	88

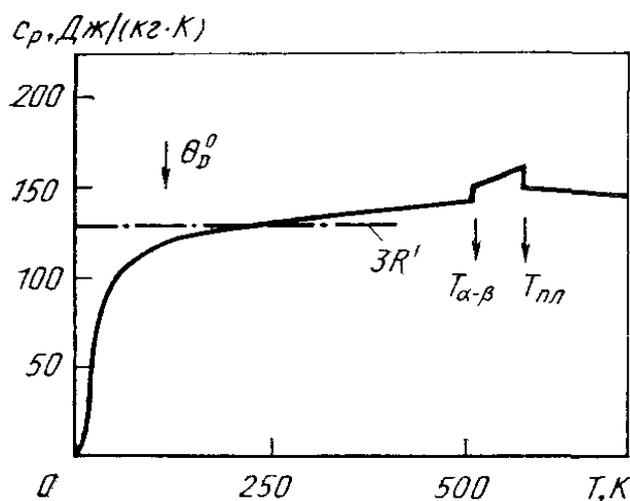


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) для таллия, согласно [21, 35]

1.3. Особенности окисления сплавов систем Al-Ga и Al-In

Система Al-Ga. Химический элемент галлий имеет физико-химические свойства, во многом схожие со свойствами алюминия, однако они отличаются между собой по ряду свойств.

В работах [45, 46] авторы изучили свойства жидких сплавов в системе Al-Ga, в частности, процессы, протекающие при окислении этих сплавов. Результаты данных исследований приводятся в таблицах 1.7 и 1.8, а также графически на рисунках 1.9-1.11.

Исследования процесса окисления жидких алюминиевых сплавов, в частности, содержащих галлий (0,1 мас%) были проведены в работах [45, 46]. Авторы этих работ в опытах с галлием варьировали температурный интервал и проводили опыты на сплаве при температурах 983, 1033 и 1083 К. В процессе исследованиях было выявлено незначительное увеличение скорости окисления алюминиевого сплава с галлием и отмечается, что на скорость окисления оказывает влияние температура и время обработки исходного сплава. Показано, что при максимальной температуре опытов 1083 К через 30 минут от начала эксперимента удельная масса образца составляет $9,0 \text{ мг/см}^2$, также была рассчитана величина кажущейся энергии активации указанного процесса окисления сплава алюминия с галлием, равная $79,6 \text{ кДж/моль}$.

Как видно из рисунка 1.9а, внесение легированной добавки галлия (1,0 мас%) в сплав алюминия незначительно увеличивает скорость окисления исследуемого сплава, при этом энергия активация легированного галлием алюминиевого сплава незначительно снижается. Согласно исследованиям [45, 46], для алюминиевого сплава, легированного галлием (0,1 мас% галлия) при температурах от 983 до 1083 К истинная скорость окисления увеличивается, соответственно, от $2,33 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, энергия активации процесса при этих условиях составляет $79,6 \text{ кДж/моль}$, однако при увеличении содержания легирующего компонента (1,0 мас% галлия) в указанном температурном интервале скорость окисления несколько увеличивается, составляя от $2,85 \cdot 10^{-4}$ до $5,25 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$. Энергия активации данного

процесса, соответственно, также снижается, составляя 71,76 кДж/моль. Результаты данных исследований, согласно [45, 46] приведены в таблице 1.7.

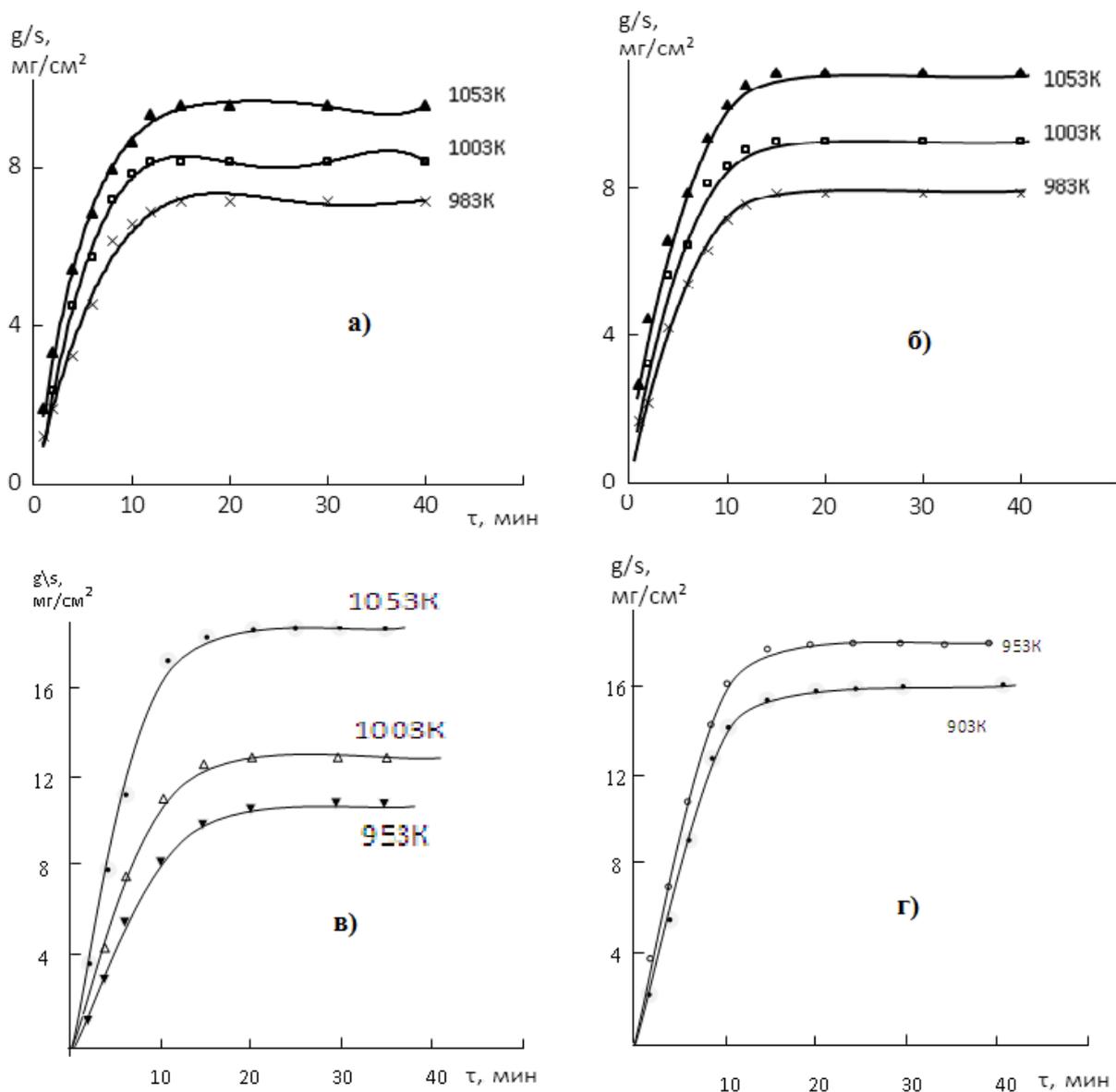


Рисунок 1.9. Кривые окисления сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: а-1,0; б-20,0; в-40,0; г-80,0

Исследования проводились со сплавом алюминия, легированного галлием (20 мас%) (рисунок 1.9б). Из кинетических кривых рисунка 1.9б видно, что в течение первых 5-10 минут от начала опыта удельная масса образца интенсивно увеличивается, из чего можно констатировать образование слабой защитной плёнки на поверхности сплава, которая еще не сформировала в

достаточной мере свои защитные свойства. Затем по мере увеличения на поверхности сплава оксидной плёнки окисление сплава замедляется. Кроме того, в работах [45, 46] отмечается образование наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ твёрдого раствора состава GaAlO_3 , содержание которого по мере накопления разрушает оксидную плёнку на поверхности исследуемого сплава.

Исследования процесса окисления алюминиевых сплавов с галлием (от 40 до 60 мас% галлия) авторы [45, 46] проводили в широком интервале температур (от 853 до 1053 К). Показано, что впервые 10 минут от начала процесса окисление сплава с Ga протекает линейно, но после 20 минут от начала эксперимента окисление практически останавливается.

Рисунок 1.9в характеризует процесс окисления алюминиевого сплава с добавками галлия 40 мас%. Как видно кривых окисления на рисунках 1.9в, при одинаковой температуре у сплава с содержанием галлия 60 мас% скорость окисления несколько выше по сравнению со сплавом, легированным 40 мас% галлия. Авторы [45, 46] утверждают, что чем больше в исследуемом сплаве содержания галлия, тем ниже у данного сплава величина кажущейся энергии активации (у сплава, легированного 60 мас% Ga она составляет 40,50 кДж/моль, согласно данным таблицы 1.7).

На рисунке 1.9г приводятся кинетические кривые окисления, характеризующие процесс окисления сплава с добавками 80 мас% галлия в зависимости от температуры и времени плавления. Как видно из рисунка 1.9г, для этого сплава сохраняется уже имеющаяся динамика зависимости скорости окисления от температуры, то есть чем выше температура, тем выше скорость окисления указанного образца. Защитная плёнка на сплаве, легированном 80 мас% Ga, заканчивает своё формирование через 40 минут от начала эксперимента. Авторы [45, 46] определили истинную скорость окисления образца, которая при 903 К равна $6,16 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), при температуре 953 К истинная скорость окисления несколько увеличивается, составляя величину $7,67 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Вычисленная энергия активации данного процесса составила 30,10 кДж/моль.

Таблица 1.7 – Параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-Ga.

Состав сплав мас. %		Температура окисления К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек.}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Ga			
100	0.1	1003	2,78	
		1053	4,17	70,12
		1103	5,83	
99,9	0,1	983	2,33	79,67
		1033	3,43	
		1083	5,00	
99,0	1,0	983	2,85	71,7
		1033	3,66	
		1083	5,25	
80	20	953	3,17	
		1003	4,21	58,52
		1053	5,93	
60	40	1003	5,0	54,76
		1053	7,16	
40	60	853	4,10	
		903	6,08	40,55
		953	7,5	
20	80	903	6,16	30,10
		953	7,67	
0,8	99,2	753	5,0	
		803	6,6	27,29
		853	8,3	
0,0	100	573	3,58	
		773	6,83	134,35
		973	10,33	

Также проведены эксперименты со сплавом, содержащим галлий (99,2 мас%), образец исследовали при температурах 753, 803 и 853 К. Согласно [45, 46], у этого сплава отмечают максимальную скорость окисления и, соответственно, самое меньшее значение кажущейся энергии активации (рисунок 1.10а). Также авторы отмечают, что с ростом температуры процесса

наблюдается значительное увеличение скорости окисления, что видно из таблицы 1.7.

Параллельно опытам со сплавом алюминия с различным содержанием галлия были проведены эксперименты с чистым галлием. По сравнению со сплавами алюминия и галлия, для чистого галлия отмечается более длительный по времени процесс формирования оксидной плёнки на его поверхности, что видно из характера кинетических кривых на рисунке 1.10б. Закономерности образования на поверхности расплава чистого галлия оксидной плёнки объясняются тем, что Ga и его оксиды имеют высокие защитные характеристики, в частности, для оксида галлия (Ga_2O_3) значение $V_{\text{OK}}/V_{\text{ме}}$ равно 1,30, а также оксид галлия обладает высокой прилипаемостью и быстро прилипает к поверхности расплава. Таким образом, в начале процесса окисления оксид галлия проявляет высокие защитные свойства.

В работах [45, 46] также определены скорости окисления Ga в широком интервале температур от 573 до 973 К, которые составили значения от $3,58 \cdot 10^{-4}$ до $10,33 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), энергия активации рассмотренного процесса окисления чистого галлия составила 134,35 кДж/моль.

В работах [45, 46] авторами также исследованы изохроны окисления для сплавов алюминия с содержанием галлия, во временном промежутке от 10 до 30 мин. Отмечается, что добавки в сплав алюминия (менее 1,0 мас%) не оказывают существенного влияния на окисляемость алюминиевого сплава, при увеличении в составе алюминиевого сплава содержания галлия скорость окисления алюминиевого сплава увеличивается также в незначительных пределах (рисунок 1.11).

Для сплавов алюминия с добавками галлия также проведены исследования зависимости $\lg K$ от обратной температуры (рисунок 1.12). Показано, что самую низкую скорость окисления характерна для сплавов с содержанием Ga не более 1,0 мас%. Кроме того, прослеживается прямая зависимость скорости окисления указанных сплавов от концентрации галлия и

температуры процесса, то есть чем выше концентрация галлия в сплаве и температура процесса, тем выше скорость окисления [45, 46].

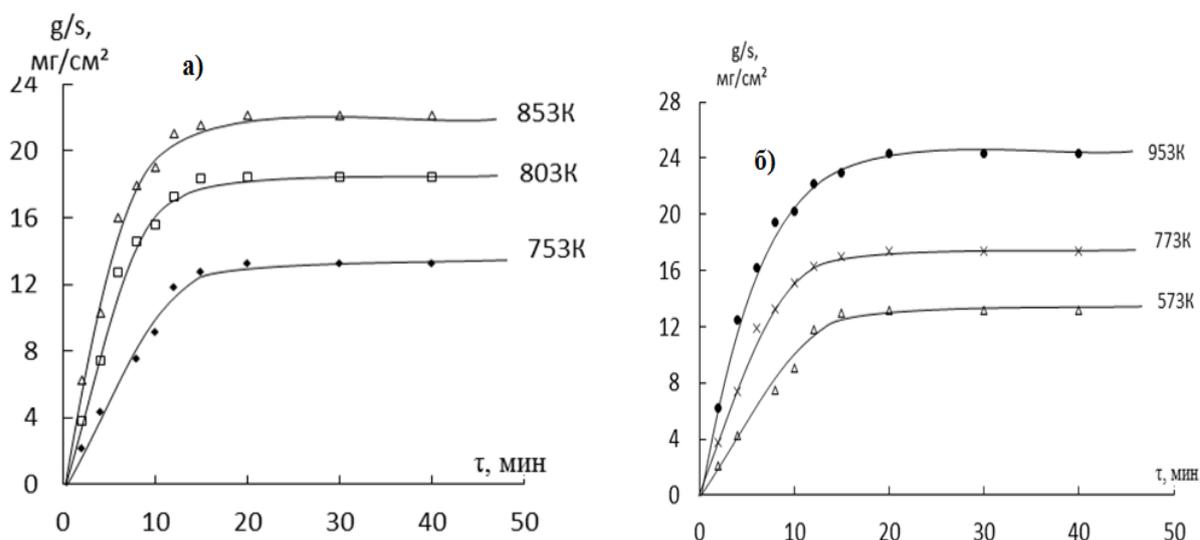


Рисунок 1.9 – Кривые окисления сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: д-99,2; е-100,0.

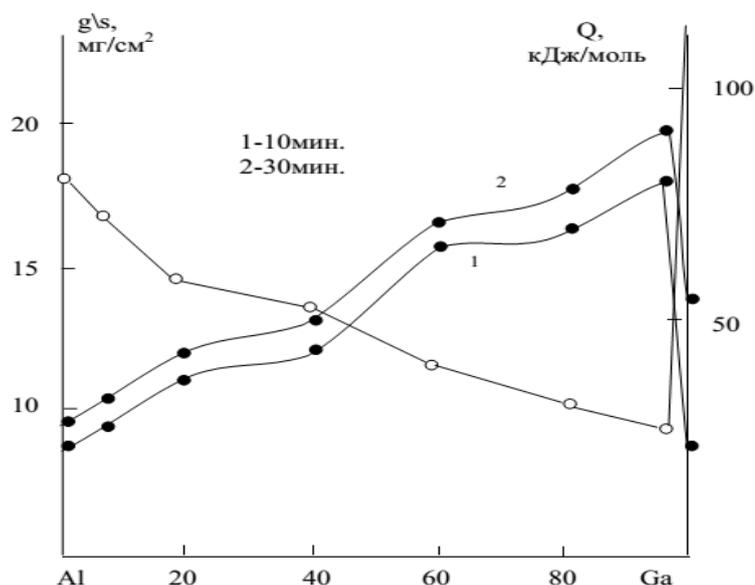


Рисунок 1.11 – Изохроны окисления сплавов системы Al-Ga [45, 46]

При окислении рассмотренных сплавов алюминия с различным содержанием галлия происходит образование различных соединений, которые были исследованы рентгенофазовым методом [45, 46], полученные результаты приводятся в таблице 1.8.

Оксид галлия по отношению к поверхности расплава проявляет сильные свойства прилипаемости, что на начальных стадиях процесса окисления при образовании оксида галлия Ga_2O_3 характеризуется сильными защитными свойствами. Из таблицы 1.8 видно, что в сплавах алюминия с галлием (не более 1,0 мас% Ga) и в продуктах окисления присутствует только оксид алюминия состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в твёрдом состоянии. При содержании в алюминиевом сплаве Ga (содержание галлия 20,0-40,0 мас%) продукты окисления содержат также твёрдый оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и твёрдый двойной оксид алюминия и галлия - GaAlO_3 [45, 46].

Авторы [45, 46] считают, что галлий оказывает влияние на строение оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изменяя его, при этом скорость окисления сплава увеличивается. В алюминиевых сплавах с содержанием галлия 60 до 99,2 мас% происходит образование твёрдого двойного раствора следующего состава – GaAlO_3 . Чистый галлий окисляется до состояния оксида галлия - Ga_2O_3 . Показано, что в зависимости от образующихся продуктов в процессе реакции изменяется скорость окисления сплавов алюминия с различным содержанием Ga [45, 46].

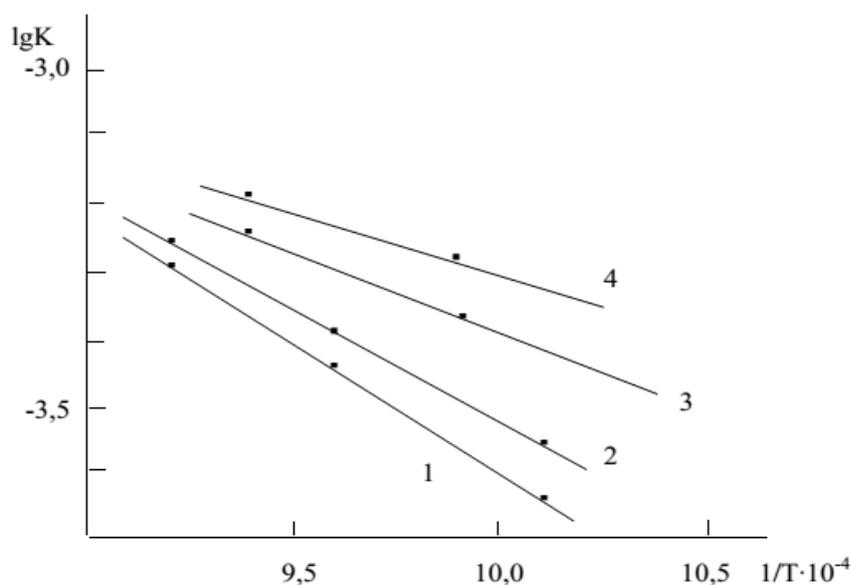


Рисунок 2.12 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Al-Ga, содержащих Ga мас. %: 1-0,1; 2-1,0; 3-20,0; 4-40,0.

Таблица 1.8 – Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы алюминий-галлий по данным РФА

Состав сплавов, мас.%		Фазовый состав продуктов окисления сплавов
Al	Ga	
99,9	0,1	α -Al ₂ O ₃
99,0	1,0	α -Al ₂ O ₃
80,0	20,0	α -Al ₂ O ₃ +GaAlO ₃
60,0	40,0	α -Al ₂ O ₃ + GaAlO ₃
40,0	60,0	GaAlO ₃
20,0	80,0	GaAlO ₃
0,8	99,2	GaAlO ₃
0,0	100,0	Ga ₂ O ₃

Система Al-In. Окисление алюминиевых сплавов с индием были изучены в работе [47]. Они изучали сплавы с различным содержанием индия – от 0,01 до 99,99 мас%, исследования проводились в атмосфере воздуха, также были изучены кинетические процессы, протекающие при окислении указанных сплавов, результаты исследования кинетических и энергетических процессов приводятся в таблицах 1.9-1.11 и на рисунках 1.13 и 1.14.

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава с содержанием индия 0,01 мас%, рассчитанные при температурах 953, 1003 и 1053 К приведены на рисунке 1.13а. Как видно из рисунка 1.13а, данный процесс протекает с низкой скоростью окисления, кривые окисления данного сплава имеют параболический вид. Для данного процесса окисления авторами [47] были рассчитаны истинные скорости, которые составили величины в пределах $1,9 \cdot 10^{-4}$ - $4,38 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), также для данного процесса окисления была вычислена величина кажущейся энергии активации - 76,49 кДж/моль. Авторами [47] также проведены рентгенофазовый и инфракрасный анализы указанного сплава и показано, что продуктом окисления алюминиевого сплава с 0,01 мас% индия является оксид алюминия - α -Al₂O₃ (таблицы 1.9 и 1.10).

Таблица 1.9 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы Al-In [47]

Состав сплавов, мас. %		Температура окисления К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	In			
100,0	0,0	1003	2,78	70,12
		1053	4,17	
		1103	5,83	
99,99	0,01	953	1,9	76,49
		1003	3,10	
		1053	4,38	
99,97	0,03	953	2,77	70,43
		1003	4,15	
		1053	5,5	
99,95	0,05	953	3,5	66,8
		1003	4,9	
		1053	7,0	
90,0	10,0	953	5,0	54,7
		1003	6,5	
84,0	16,0	953	5,3	47,8
		1003	6,9	
		1053	8,9	
0,05	99,95	853	2,8	73,74
		903	4,5	
		953	6,8	
0,03	99,97	853	3,6	64,34
		903	5,4	
		953	7,9	
0,01	99,99	853	4,75	58,0
		903	5,8	
		953	8,85	
0,0	100,0	673	5,0	140,6
		873	7,57	
		1073	10,83	

Таблица 1.10 – Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-In по данным РФА

Состав сплавов, мас.%		Фазовый состав продуктов окисления сплавов
Al	In	
1200,0	0,0	α -Al ₂ O ₃
99,99	0,01	α -Al ₂ O ₃
99,97	0,03	α -Al ₂ O ₃
99,95	0,05	α -Al ₂ O ₃
90,0	10,0	α -Al ₂ O ₃ + In ₂ O ₃
84,0	16,0	α -Al ₂ O ₃ + In ₂ O ₃
0,05	99,95	In ₂ O ₃
0,03	99,97	In ₂ O ₃
0,01	99,99	In ₂ O ₃
0,0	100,0	In ₂ O ₃

Для алюминиевого сплава с содержанием индия (0,03 мас%) кинетические кривые окисления приведены на рисунке 1.13б. Для сплава алюминия, содержащего 0,03 мас% In, определяются более высокие величины удельной массы опытного образца, чем для образца с содержанием 0,01 мас% In. Также по мере увеличения температуры скорость окисления исследуемого образца несколько увеличивается и составляет 10^{-4} кг/(м²·с). Авторы [47] на основании проведения РФА продуктов окисления указанного сплава отметили, что оксиды индия в сплаве отсутствуют.

Для алюминиевого сплава с содержанием индия 0,05 мас% также в работе [47] построены кинетические кривые окисления, имеющие параболический вид. Оксидная плёнка на поверхности сплава с 0,05 мас% In полностью сформирована через 30 минут от начала процесса окисления. При 1053 К отмечается максимальное значение истинной скорости окисления, равная $7,0 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с).

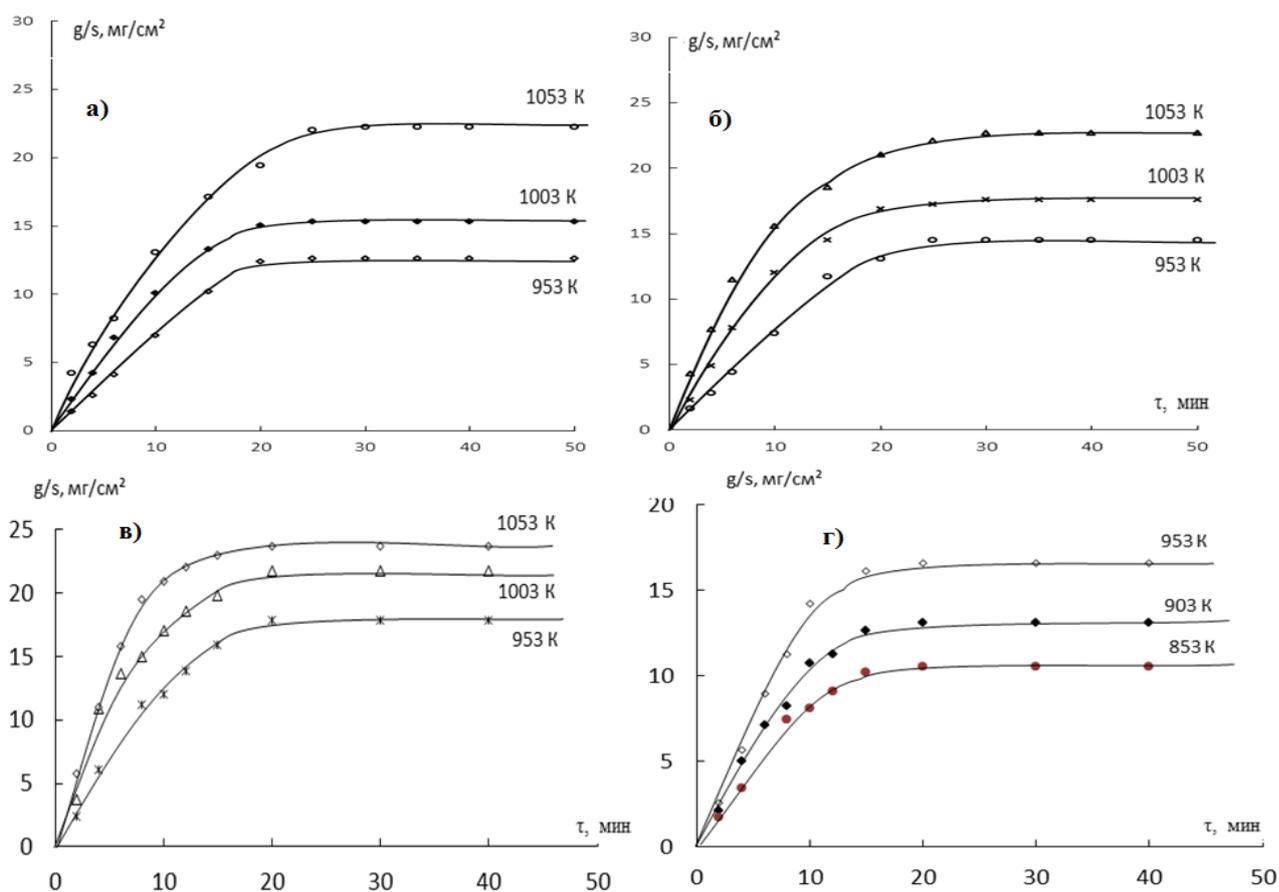


Рисунок 2.12. Кривые окисления сплавов системы Al-In, содержащих индий мас. %: а-0,01; б-0,03; в-10,0; г-99,95

Как видно из таблицы 1.9, для алюминиевых сплавов с содержанием индия (10,0 и 16,0 мас%) отмечаются максимальные величины скорости окисления и минимальные значения кажущейся энергии активации (54,7 и 47,8 кДж/моль), соответственно. Характер кинетических кривых сплава с индием (10 мас%) отражён на рисунке 1.13в. Как видно из рисунка 1.13в, в первые 10 минут от начала процесса кривые линейно зависят от температуры, далее защитная плёнка на поверхности сплава увеличивается, увеличиваются и её защитные свойства и зависимость скорости окисления от температуры принимает параболический вид [47].

Для сплавов алюминия с индием (10,0 и 16,0 мас% индия) изучены продукты окисления сплава. Методами РФА и МК-спектроскопии подтверждено образование в указанных сплавах оксидов индия и алюминия

следующих составов: In_2O_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более сложные оксиды в данном процессе не образуются [47].

Авторами [47] в широком интервале температур (853, 903 и 953 К) также исследованы алюминиевые сплавы с высокими содержаниями индия, в частности, с содержаниями 99,95; 99,97 и 99,99 мас%. Для этих сплавов также построены кинетические кривые процессов их окисления (рисунок 1.13г). Отмечается, что при высоких содержаниях индия в алюминиевых сплавах окисление интенсивно протекает в первые 10 минут от начала процесса, а скорость окисления указанных сплавов растёт с увеличением содержания в сплаве индия.

Для сравнения результатов были проведены опыты с окислением чистого индия, при этом температура варьировалась в широких пределах - 673, 873 и 1073 К. Кинетические кривые данного процесса имеют параболический вид, а скорость окисления составила от $5,0 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) при температуре 673 К до $10,83 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) при температуре 1073 К, энергия активации равна 140,6 кДж/моль [47].

Авторы [47] построили изохроны окисления для алюминиевых сплавов с высокими содержаниями индия для определения роли алюминия и индия в процессе окисления. Как видно из рисунка 1.14, незначительные содержания алюминия снижают окисляемость In, в то же время для снижения процесса окисления необходимы высокие содержания индия в сплаве.

Таким образом, на основании проведённых исследований можно констатировать, что малые добавки индия в сплав алюминия практически не оказывают положительного влияния на окисляемость алюминия, что видно из высоких значений энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава с индием. Данные исследования подтверждены методами физико-химического анализа (ИК-спектроскопии и РФА).

Из данных, представленных в таблицах 1.10 и 1.11, видно, что основными продуктами окисления в сплавах, содержащих высокие концентрации алюминия, - это оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в сплавах с высоким содержанием

индия – это оксид индия - In_2O_3 . Кроме того, для сплавов алюминия с индием (10,0 и 16,0 мас% In) продуктами окисления помимо основного продукта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит образование In_2O_3 . По мнению автором [47], в продуктах окисления исследованных алюминиевых сплавов с индием не образуются оксиды более сложного состава.

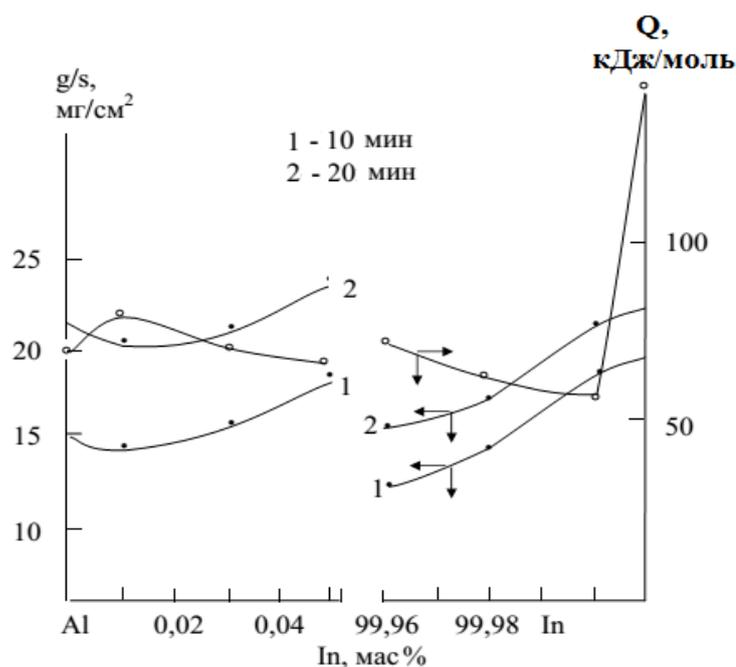


Рисунок 1.14 - Изохроны окисления алюминиевых сплавов с индием [47]

Таблица 1.11 – Продукты окисления образующихся при окисления сплавов системы Al-In по данным ИКС

Состав сплавов, мас.%		Частоты ИК-спектров, см^{-1}	Состав продуктов окисления
Al	In		
100,0	0,0	455, 470, 525, 799, 1100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
99,95	0,03	470, 525, 610, 650 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
84	16	455, 470, 610, 1090 540, 670, 780, 1150	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ In_2O_3
0,05	99,95	540, 670, 1150, 1270	In_2O_3
0,0	100,0	540, 670, 780, 1150, 1270	In_2O_3

1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов систем Al-Ga и Al-In

Алюминий при сплавлении с индием и галлием приобретает высокий отрицательный потенциал, что нашло широкое применение данных сплавов при производстве протекторов и антикоррозионных покрытий металлических изделий. Поэтому многие авторы [48, 49] посвятили свои исследования изучению электрохимического поведения и стационарных потенциалов алюминия, легированного различными содержаниями индия и галлия. Но имеющиеся литературные сведения являются ограниченными и неполными.

М.М. Пуренович и др. описывали анодные свойства сплавов алюминия с индием и галлием [49], которые отметили два основных недостатка алюминия, это:

- высокая сопротивляемость защитного оксидного слоя (приводящая к недостаточно отрицательным значениям потенциала незамкнутой цепи и рабочего потенциала при реальной плотности анодного тока, а также к пассивации при относительно низких плотностях тока);

- высокое значение отрицательного дифференциального эффекта, то есть увеличение коррозионного тока с ростом анодной плотности тока.

Поляризационная диаграмма сплавов Al-In (рисунок 1.15) (до 0,18%) показала, что сплав алюминия с индием даже при очень малом содержании индия (0,025%) оказался благоприятным для борьбы с вышеуказанными недостатками [49].

Поляризационная диаграмма сплавов Al-In и Al-Ga показывает, что сплавы характеризуются значительно более отрицательным значением $E_{св.к.}$, чем чистый алюминий. Термообработанный сплав обладает лучшими свойствами, чем закалённый. Это подтверждается значениями ОДЭ (отрицательного дифференциального эффекта), быстрое уменьшение которого с ростом содержания индия приводит к незначительной потере вещества (~0,5%), что почти в 30 раз меньше, чем у чистого алюминия [49].

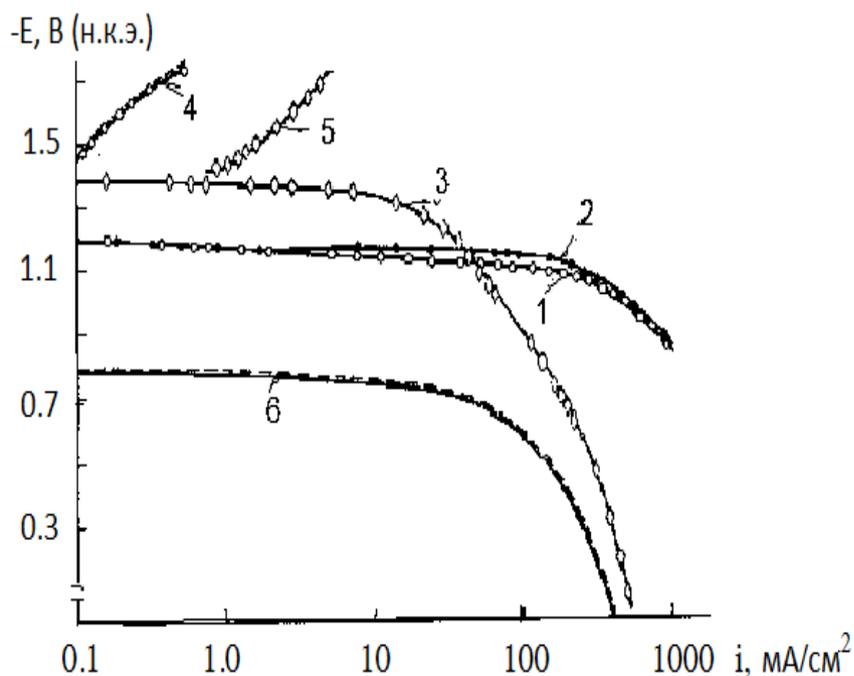


Рисунок 1.15 - Поляризационная диаграмма сплавов Al-In (кривые 1, 2) и Al-Ga (кривая 3) (1, 2 – сплав Al-In, закалённый (1) и термически обработанный (2) с максимальным содержанием индия (0.185%); 3 – сплав Al-Ga (0.15%); 4, 5 – соответственно кривые для выделенного H_2 ; 6 – анодная кривая для чистого алюминия [49])

Рост концентрации легирующего компонента отрицательно влияет на ОДЭ. Авторы [49] показали, что дифференциальный эффект практически одинаков для всех ионов и равен 0,2-0,4%.

Сплавление алюминия с галлием даёт сходные эффекты. Происходит значительное смещение стационарного потенциала, то есть прямой Тафеля, в отрицательную сторону. Вместе с тем плотность тока пассивации не увеличивается так сильно, как в случае индия. Галлий также имеет значительно меньшее влияние на дифференциальный эффект, чем индий [49].

При достижении содержания галлия, соответствующего выделению интерметаллической фазы $AlGa_2$, происходит даже значительное увеличение отрицательного дифференциального эффекта по сравнению с чистым алюминием. На основании этого было сделано заключение, что с точки зрения

поставленной задачи более целесообразно направить дальнейшие изыскания на улучшение свойств алюминиевых сплавов с индием [50].

Изучена скорость взаимодействия с водой и микроструктурой алюминиево-галлиевых сплавов [51]. В работе Сокольского и др. [52] показано, что легирование алюминия галлием, индием (а также оловом) позволяет реализовать термодинамическую неустойчивость алюминия в реакции взаимодействия с водой.

Обработка экспериментальных данных показала, что при интенсивном растворении алюминия в воде максимальные скорости выделения водорода из сплавов, содержащих 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; и 9,0 мас % галлия, достигают 220, 285, 500, 810 и 120 л/(м²·мин), соответственно при температуре 25°C [52].

Было показано, что при повышении температуры скорость выделения водорода резко возрастает. В этом случае вследствие бурного выделения водорода при температурах 70-85°C на поверхности алюминия не успевает образоваться сплошная плёнка бемита Al(OH)₃, и сплав алюминия с галлием (при концентрации Ga ≥ 6 мас%) растворяется полностью. Максимальные скорости выделения водорода при взаимодействии алюминиевого сплава, содержащего 6,0 мас% галлия, с водой при 25, 40, 70 и 85°C равны 285, 1500, 1700 и 3220 л/(м²·мин), соответственно [50].

Энергия активации выделения водорода, рассчитанная из температурной зависимости скорости выделения водорода из воды этим сплавом, равна 9,14 ккал/моль. Значение энергии свидетельствует, что скорость реакции взаимодействия алюминия с водой лимитируется кинетическими ограничениями [52].

Высокая реакционная способность отмечается для алюминиевых сплавов, легированных одновременно индием, оловом и галлием [52]. Показана ведущая роль галлия в указанных сплавах, который проявляет наиболее сильные свойства и максимально снижает реакционные способности алюминия - высокую реакционную способность в водной среде, а также пассивность алюминия. Высокая скорость растворения алюминиевых сплавов с добавками

галлия в воде зависит от интенсивно развивающегося процесса межкристаллитной коррозии (МКК). Из теории коррозионных процессов известно, что наибольшей способностью к саморастворению обладают сплавы и металлы с неоднородной поверхностью. Объёмная неоднородность металла или его сплава приводит к возникновению на поверхности гальванических элементов макро- и микроскопических размеров [53, 54].

Согласно диаграмме состояния системы Al-Ga [48] наибольшей активностью к коррозии в воде обладают алюминиевые сплавы, гомогенизированные при 750°C и быстро охлаждённые до комнатной температуры отливкой в кокиль.

Результаты микроструктурного анализа Al-Ga (3%) сплавов указывают на дендритную структуру. У сплава с содержанием галлия до 5% можно отчётливо видеть границы раздела фаз, обогащённые эвтектикой галлия. Ещё большее увеличение (до 15% Ga) приводит к ячеистой структуре сплава, что находится в полном согласии с работой [51].

В таблице 1.12 приводятся результаты коррозионно-электрохимического изучения алюминиевых сплавов с различным содержанием галлия, исследования проведены по методике, разработанной в [54,56], сплавы Al-Ga предварительно подвергали катодной поляризации, скорость развёртки составляла 10 мВ/с. Кроме того, изучены зависимости плотности тока ($i_{н.п.}$, мА/см²), характеризующие начало процесса пассивации, от содержания в алюминиевых сплавах In и Ga (рисунок 1.16).

И.Н. Ганиев и сотрудники изучали свойства чистого алюминия и алюминиевых сплавов с галлием и индием и показали наличие на поляризационных потенциодинамических кривых изученных сплавов трёх областей активности - пассивной, транспассивной и активно-пассивной областей [56].

Показано [56], что чистые алюминиевые сплавы имеют на потенциодинамических кривых значительно большую пассивную область по сравнению со сплавами, легированными индием и галлием, а полная их

пассивация ($i_{\text{пн}}$) и плотности токов начала пассивации ($i_{\text{нп}}$) при увеличении концентрации индия и галлия увеличиваются (рисунок 1.16).

Таблица 1.12 - Электрохимические характеристики сплавов системы Al-Ga (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с) [56]

Ga, мас%	-E _{стац.} , В	-E _{н.п.} , В	-E _{п.п.} , В	-E _{п.о.} , В	-E _{реп.} , В	$i_{\text{н.п.}}$, мА/см ²	$i_{\text{п.н.}}$, мА/см ²
0	0.991	1.65	1.40	0.680	0.730	0.80	0.20
0.005	1.069	1.74	1.45	0.745	0.715	0.82	0.28
0.05	1.200	1.75	1.45	0.750	0.770	0.84	0.30
0.1	1.220	1.76	1.45	0.755	0.775	0.85	0.30
0.2	1.250	1.76	1.45	0.755	0.780	0.87	0.32
0.4	1.290	1.76	1.45	0.780	0.795	0.90	0.33
0.6	1.320	1.76	1.45	0.800	0.815	0.94	0.33
0.8	1.340	1.75	1.45	0.805	0.820	0.98	0.33
1.0	1.350	1.75	1.45	0.825	0.835	1.00	0.34
1.5	1.350	1.76	1.45	0.833	0.843	1.01	0.34
1.8	1.350	1.75	1.45	0.846	0.855	1.01	0.34
2.0	1.357	1.75	1.45	0.865	0.870	1.02	0.34
10	1.356	1.86	1.46	0.880	0.885	1.23	0.36
15	1.356	1.75	1.46	0.890	0.895	1.32	0.36
20	1.356	1.76	1.46	0.900	0.915	1.39	0.38

Данный процесс сдвигает потенциал питтингообразования в область отрицательных значений, вследствие чего на потенциодинамических кривых происходит уменьшение пассивной области, то есть коррозионная стойкость указанных сплавов ухудшается. Отмечается, что добавки галлия в алюминиевый сплав значительно уменьшают пассивную область на

потенциодинамических кривых по сравнению с равнозначными концентрациями кадмия и индия [56].

Кроме того, добавки в алюминиевый сплав индия и галлия смещают потенциалы питтингообразования и репассивации в более отрицательную область. Так, величина потенциала питтингообразования снижается от -680 для алюминия до -900 мВ для сплава Al-Ga (20%).

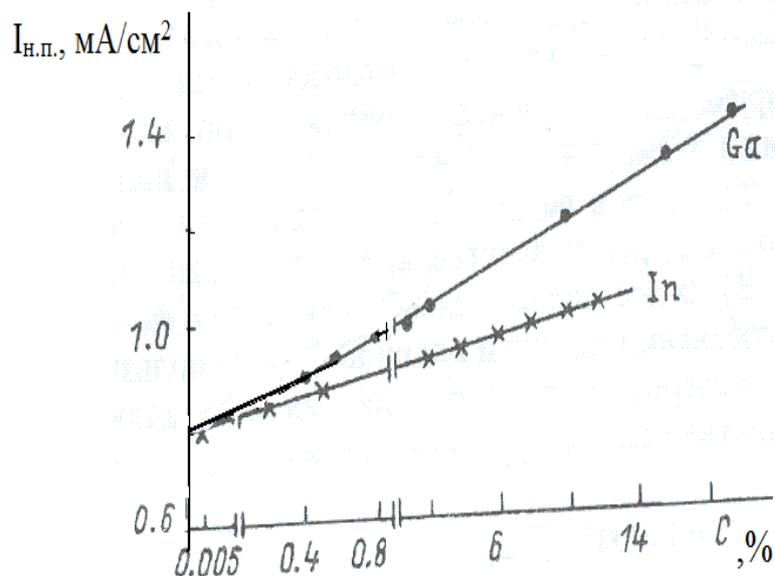


Рисунок 1.16 - Зависимость плотности тока начала пассивации $i_{н.п.}$ (mA/cm²) от содержания галлия и индия (мас%) в алюминии [56]

Потенциал репассивации также меняется от -730 (для Al) до -918 мВ (сплав Al с 20% Ga). Также добавки к алюминиевому сплаву галлия (2%) и индия (2%) изменяют стационарный потенциал сплавов в область положительных значений в первые 15-20 мин от начала процесса, а далее при увеличении времени процесса потенциал $E_{св.кор.}$ не изменяется. Кроме того, показано, что имеется зависимость $E_{св.кор.}$ от содержания легирующих элементов (Ga, In). Добавки галлия и индия смещают $E_{св.кор.}$ в отрицательную область значений (рисунок 1.17), несмотря на тот факт, что для галлия и индия величины стандартных электродных потенциалов ($-0,53$ и $-0,34$ В,

соответственно) являются более положительными, чем величина стандартного электродного потенциала алюминия (-1,66 В) [56].

На рисунке 1.18 представлены потенциодинамические кривые сплавов системы Al-In в среде 3% раствора NaCl, при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, видно, что поляризационные кривые характеризуются наличием устойчивой пассивной областью даже при концентрации индия 10 мас%. С увеличением концентрации индия в качестве легирующего компонента плотность тока увеличивается. Область активного растворения приходится на значения потенциалов от -1.50 до -1.85 В [56].

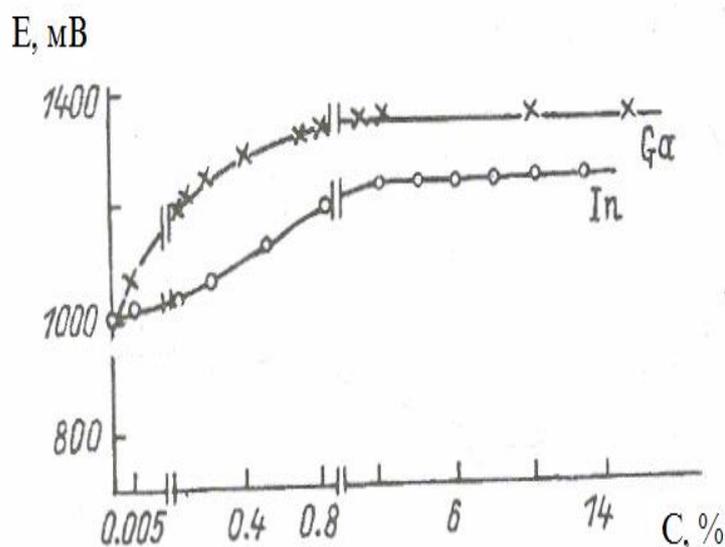


Рисунок 1.17 - Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.к.}$) от содержания галлия и индия (мас%) в алюминии [56]

На рисунке 1.19 показана зависимость потенциала свободной коррозии от времени t (час) для алюминиевых сплавов с галлием, индием и кадмием. Видно, что наиболее электроотрицательные значения потенциалов соответствуют сплавам системы Al-In, и в меньшей степени смещается потенциал в отрицательную область значений от легирования алюминия кадмием (кр.3 рисунок 1.19).

Активация алюминия добавками галлия и индия позволяет широко использовать их для разработки протекторных сплавов. Оба легирующих

элемента могут быть рекомендованы в качестве добавки к алюминию в качестве протекторного материала.

Как показывает практика, оптимальным защитным сдвигом потенциала для всех рассмотренных металлов (галлий, индий, кадмий) является величина 200 мВ, так как катодные поляризации рассмотренных сплавов и их степени защиты обусловлены зависимостью, приведённой на рисунке 1.20.

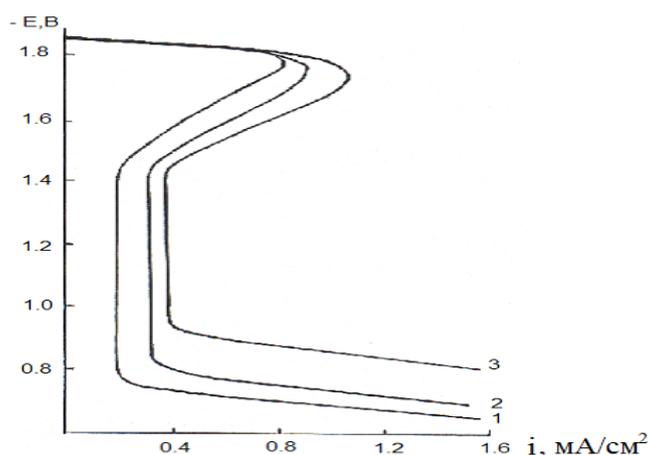


Рисунок 1.19 - Потенциодинамические кривые сплавов системы Al-In, в среде 3% раствора NaCl, при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, содержащие (мас%): 1 - 0.05 In; 2 - 2.0 In; 3 - 10.0 In [56]

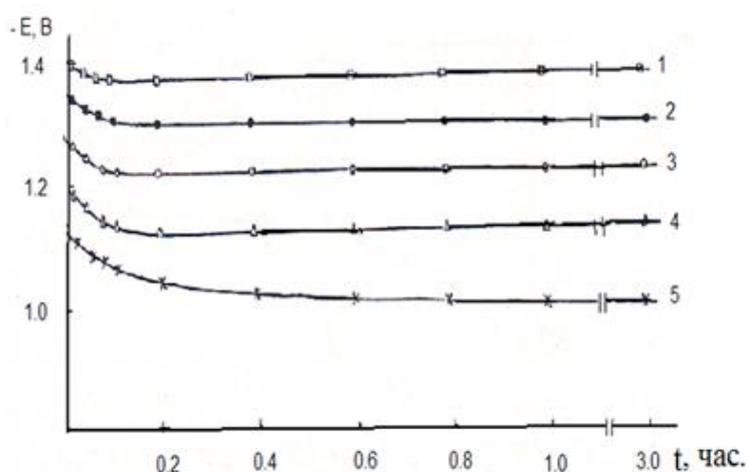


Рисунок 1.19 - Изменения потенциала свободной коррозии (стационарного) от времени t (час) для алюминиевых сплавов с галлием, индием и кадмием, при содержании (мас %): 1 – 2.0% Ga, 2 – 2% In, 3 – 0.05 Ga, 4 – 2.5% Ga, 5 – алюминий марки А5 [56]

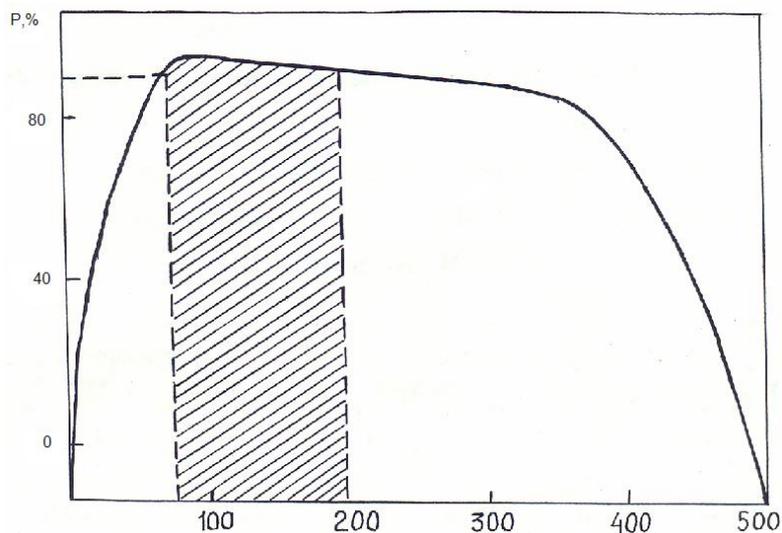


Рисунок 1.20 - Влияние катодного сдвига потенциала алюминиевых сплавов на степень их защиты [57]

Построение графика зависимости влияния катодного сдвига потенциала алюминиевых сплавов на степень их защиты (рисунок 1.20) имеет важное значение для практических целей, то есть защитный сдвиг потенциала выбирается соответственно области, которая заштрихована на графике. Но при этом немаловажным вопросом остаётся распределение электродного потенциала по поверхности защищаемого металла, как показатель эффективности протекторной защиты от коррозионного разрушения. В результате проведённых работ в данном направлении автором [57] сделаны следующие выводы:

1. Показано, что при условии контакта протектора (алюминиевый сплав) и металла (сталь) поверхность защищаемого объекта не является изопотенциальной.
2. Чем больше расстояние между металлом и протектором, тем меньше защищённая зона поверхности стали.
3. Результаты измерений распределения электродного потенциала металла (сталь) дают возможность рассчитать радиус защитного действия протектора, а также определить геометрические параметры самого протектора при проектировании протекторной защиты.

Исследовалось также влияние индия до 1% на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия высокой степени чистоты (марки А6N0, состоящего из 99.9999%) с целью исключить влияние примесей (железо и кремний). Поляризационные кривые были сняты согласно методическим рекомендациям [55]. Результаты исследований внесены в таблицы 1.13 и 1.14.

Как видно из значений таблицы 1.13, добавки индия заметно смещают электрохимические потенциалы алюминия (свободной коррозии, репассивации, коррозии и питтингообразования) в отрицательную область значений. Пассивная область при этом уменьшается, то есть сплавы системы Al-In менее пассивируемы по сравнению с алюминием. Ток коррозии заметно растёт до концентрации индия 0.05%, затем незначительно снижается у сплавов Al-In (0.1%) и Al-In (0.5%) и, наконец, составу с максимальным значением легирующего компонента (1.0% индия) соответствует наибольшая величина тока коррозии (таблица 1.13).

Таблица 1.13 - Электрохимические характеристики сплавов системы Al-In, снятые при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с (по х.э.с.) [56]

In, % по массе	-E _{стац.} В	-E _{н.п.} В	-E _{п.п.} В	-E _{п.о.} В	-E _{реп.} В	i _{н.п.} мА/см ²	i _{п.н.} мА/см ²
0	0.99	1.65	1.40	0.680	0.730	0.80	0.20
0,005	1.01	1.73	1.50	0.750	0.785	0.81	0.26
0,05	1.02	1.73	1.50	0.755	0.790	0.83	0.26
0,2	1.05	1.73	1.50	0.840	0.870	0.84	0.27
2,0	1.27	1.72	1.50	0.900	0.925	0.92	0.28
4,0	1.27	1.72	1.50	0.900	0.925	0.94	0.28
8,0	1.28	1.70	1.50	0.915	0.930	0.98	0.29
12,0	1.28	1.70	1.50	0.930	0.945	1.02	0.30

Следовательно, можно констатировать, что добавкой индия к алюминию невозможно достигнуть сохранения, а тем более повышения коррозионной

стойкости. Однако данные таблиц 1.13 и 1.14 указывают на достаточно высокоотрицательные электродные потенциалы сплавов системы Al-In даже при низких значениях концентрации индия, что дает возможность использовать индий в качестве активирующей добавки к алюминию и его сплавам в целом в качестве эффективных анодов-протекторов.

Таблица 1.14 - Электрохимические характеристики сплавов системы Al-In (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с, по х.э.с.) [58]

In, % по массе	Электродные потенциалы, В					$i_{кор.}$ А/м ²
	$-E_{св.к}$	$-E_{кор.}$	$-E_{реп}$	$-E_{п.о}$	$\Delta E_{пас.}$	
-	0.98	0.96	0.770	0.680	0.60	0.003
0.025	1.03	1.00	0.860	0.90	0.35	0.010
0.050	1.05	1.05	0.860	1.10	0.30	0.015
0.10	1.07	1.15	0.870	1.09	0.25	0.011
0.50	1.10	1.23	-	1.09	0.20	0.013
1.00	1.16	1.25	-	1.08	-	0.020

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Подборка литературного обзора [31, 45-48, 55-56] в области структурообразования и физико-химических свойств сплавов алюминия с элементами подгруппы галлия показала перспективность использования их для коммутационных аппаратов, мачт линий электропередач, корпусов электродвигателей, выключателей и т.д. В литературе имеется информация о кинетике окисления, коррозионной стойкости алюминиевых сплавов с элементами подгруппы галлия в агрессивных средах, поскольку указанные сплавы используются в металлургических процессах (термообработка, эксплуатация при высоких температурах или агрессивных средах) и подвергаются различным типам коррозии. Имеются сведения о теплоёмкости чистого алюминия, элементов подгруппы галлия. Анализ литературы свидетельствует, что по данному направлению применительно к двойным и

тройным сплавам исследований проведено недостаточно, в частности для сплавов, которые планируется исследовать в данной работе. Литературные данные показывают, что нет сведений о физико-химических свойствах проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием. Таким образом, возникла необходимость провести указанные исследования и систематизировать полученные в результате исследования результаты.

В данной диссертационной работе была поставлена задача синтезировать проводниковый алюминиевый сплав E-AlMgSi («алдрей») с различными концентрациями галлия, индия и таллия, построить диаграммы состояния изученных систем, а также исследовать физико-химические свойства синтезированных алюминиевых сплавов с Ga, In и Tl и определить их эксплуатационные составы в зависимости от температуры и характера среды.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА E-AlMgSi (АЛДРЕЙ), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

2.1. Теория метода и схема установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел

В литературных источниках ранее не рассматривались термодинамические свойства проводникового сплава на основе алюминия состава E-AlMgSi («алдрей»), который легирован различным содержанием галлия, индия и таллия. Поэтому нами в настоящей диссертационной работе поставлена цель установления зависимости влияния добавок указанных легирующих элементов (Ga, In, Tl) на термодинамические характеристики и значения теплоёмкости проводникового сплава на основе алюминия состава E-AlMgSi («алдрей»).

Нами были изучены образцы алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с целью определения скорости их охлаждения, для этого были построены для всех исследуемых образцов кривые охлаждения образцов сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными концентрациями галлия, индия и таллия. Кривые охлаждения образцов – это температурные зависимости образцов от периода времени, ушедшего на их охлаждение в атмосферном воздухе.

Известно, что термодинамическое равновесие в системе – в данном случае – полупроводниковом алюминиевом сплаве E-AlMgSi («алдрей») является релаксационным процессом, который характеризуется временной экспонентой, при термодинамическом равновесии в системе более нагретые частицы сплава отдают часть тепла менее нагретым частицам сплава.

Для нашего случая тело при нагревании отдаёт часть своего тепла в окружающую среду, то есть тому телу, которое обладает большой теплоёмкостью, можно также сказать – бесконечной теплоёмкостью. Поэтому

в наших исследованиях мы принимаем температуру окружающей среды, как постоянное значение, то есть T_0 . В данном случае изменение температуры изучаемого сплава от времени принимает следующий вид:

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

где: ΔT - температура нагретого тела минус температура окружающей среды;

ΔT_1 - температура нагретого тела минус температура окружающей среды при условии, что $t = 0$;

τ_1 - константа, характеризующая охлаждение тела, равна количеству времени, при котором разность температуры нагретого тела и температуры окружающей среды уменьшается в e раз.

Теплоёмкость проводникового сплава на основе алюминия состава E-AlMgSi («алдрей»), который легирован различным содержанием галлия, индия и таллия, измеряли на установке¹, которая приводится в работе [95] и модернизирована нами для выполнения поставленных целей диссертационной работы (рисунок 2.1).

Температуру исследуемых образцов измеряли с помощью цифрового многоканального термометра, результаты измерений фиксировались в режиме реального времени в табличном виде на компьютере. Точность температурных измерений в экспериментах была равна $0,1^\circ\text{C}$. Температура фиксировалась через каждую 1 секунду. Температуру варьировали в пределах $40-400^\circ\text{C}$. При измерениях теплоёмкости рассчитывали относительную ошибку измерения температуры, которая составила $\pm 1\%$. Также была рассчитана погрешность измерения теплоёмкости, которая в зависимости от заданной температуры была в пределах от 4 до 6%.

Результаты измерения теплоёмкости охлаждения образцов сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными концентрациями галлия, индия и таллия обрабатывали в программе MS Excel, графики теплоёмкости сплавов строились

¹Малый патент Республики Таджикистан № TJ 877 «Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел», приоритет изобретения от 20.04.2017 г.

в программе Sigma Plot. Также был рассчитан коэффициент корреляции ($R_{кор.}$) протекающих процессов, который равен $>0,999$, что является подтверждением, что выбор аппроксимирующей функции сделан правильно.

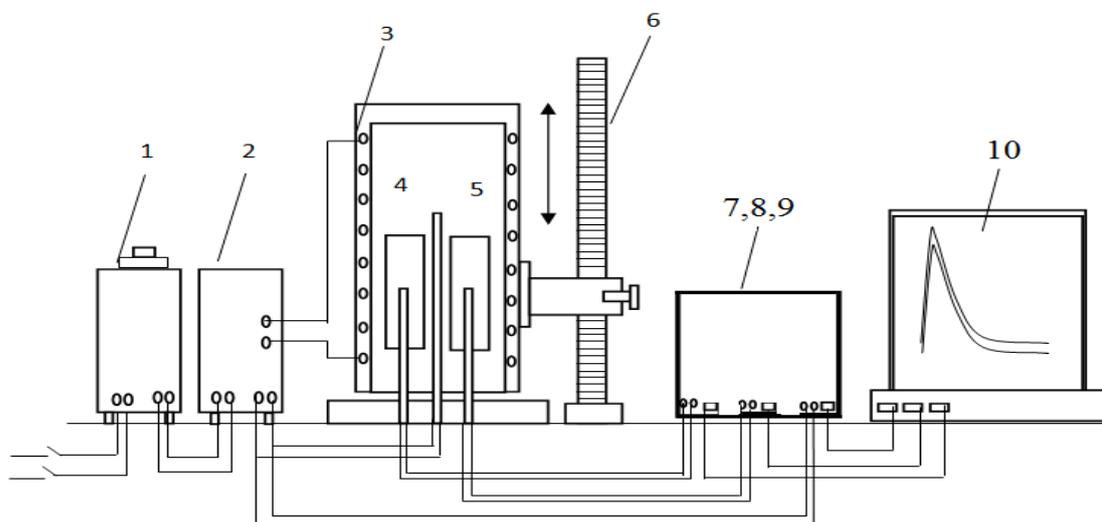


Рисунок 2.1 - Схема установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7, 8, 9 – многоканальный цифровой термометр, 10 – регистрирующий прибор (компьютер).

Сплавы E-AlMgSi («алдрей»), легированные различными содержаниями Ga, In и Tl, синтезировали в шахтной лабораторной печи сопротивления (СШОЛ), температуры плавления варьировали в пределах от 750 до 800°C. Основой для получения алюминиевого сплава E-AlMgSi служил алюминий марки А6, предварительно легировав его определёнными содержаниями магния и кремния. Легирование алюминия марки А6 кремнием проводили с учётом кремния, содержащегося в исходном алюминии (то есть содержание металлического кремния ~0,1 мас%). Магний предварительно заворачивали в алюминиевую фольгу, затем вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический галлий, индий и таллий вводились в расплав в завернутом в алюминиевой фольге виде. Содержание магния и кремния в полученных сплавах определяли методом химического анализа в химической лаборатории ГУП «ТалКо». Кроме того, дополнительно химические и

минералогические составы сплавов контролировали методом взвешивания начальной шихты и полученных сплавов. Сплавы, в которых вес отклонялся >1-2 отн.%, синтезировали вновь. Если полученные сплавы соответствовали теоретически заданным сплавам, из них удаляли шлаки и отливали в графитовой изложнице образцы для дальнейших теплофизических исследований. Размер образцов строго контролировался - длина 30 мм и диаметр – 16 мм.

2.2. Теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием [1, 7 – 9-А]

В данной серии опытов для исследуемых образцов были получены зависимости температуры от времени, которые графически приведены на рисунке 2.2, данные зависимости можно описать следующим выражением:

$$T = ae^{-br} + pe^{-kr}, \quad (2.1)$$

где a, b, p, k – const, t – время, необходимое для охлаждения образцов.

Из уравнения (2.1) путём его дифференцирования по времени охлаждения, выводится уравнение, по которому рассчитываем скорости охлаждения исследуемых образцов, в частности:

$$dT/d\tau = -abe^{-br} - pke^{-kr}. \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.2) для алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga рассчитали скорости охлаждения образцов, результаты расчётов приводятся на рисунке 2.3. Также в таблице 2.1 приводятся величины коэффициентов a, b, p, k, ab, pk из уравнения (2.2) для образцов исследуемых сплавов.

Затем, подставляя из уравнения (2.2) рассчитанные значения скорости охлаждения сплавов в уравнение (2.3), рассчитываем удельные теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием и эталона (Al марки А5N):

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_2}, \quad (2.3)$$

где: $m_1 = \rho_1 V_1$ – массы эталонного алюминия марки А5N;

$m_2 = \rho_2 V_2$ – массы исследуемых образцов; $\left(\frac{dT}{dt}\right)_2, \left(\frac{dT}{dt}\right)_1$ – скорости охлаждения

образцов из сплавов и эталона при данной температуре.

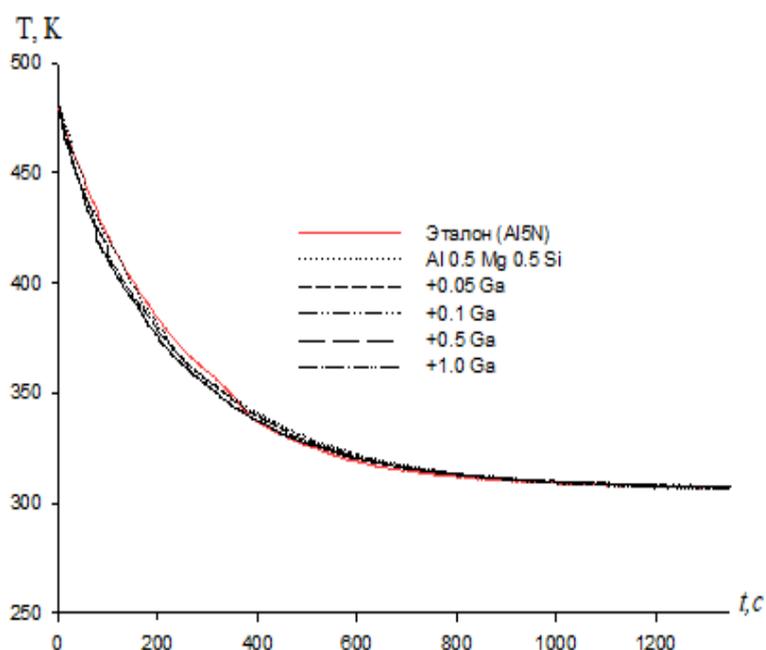


Рисунок 2.2 – Зависимость температуры образцов от времени охлаждения для алюминиевых сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями Ga в сравнении с эталоном (чистый алюминий марки А5N)

Зависимости удельных теплоёмкостей алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga, от температуры рассчитали на основании полиномиальной регрессии по следующему уравнению:

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.4)$$

Для уравнения (2.4) величины коэффициентов a, b, c, d приводятся в таблице 2.2.

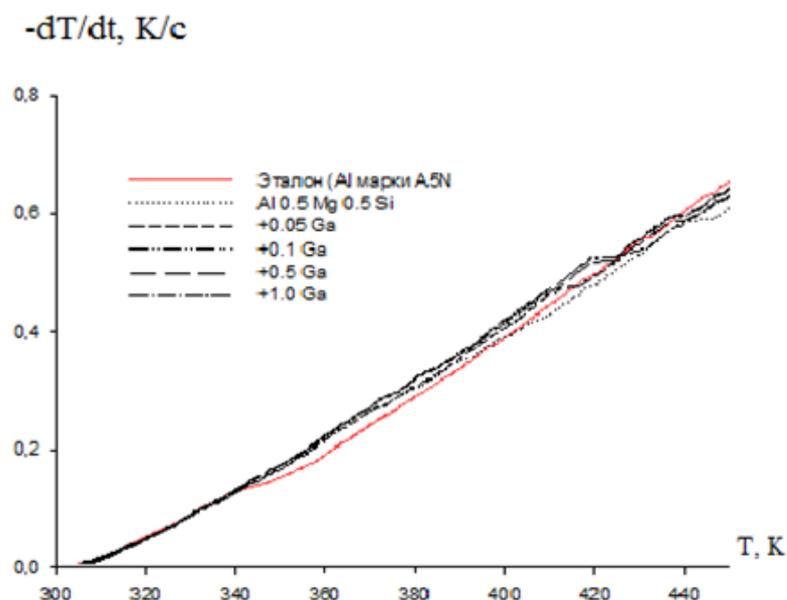


Рисунок 2.3 – Зависимость скорости охлаждения образцов для алюминиевых сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями Ga в сравнении с эталоном (чистый алюминий марки А5N)

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.2) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием

Содержание галлия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$ab \cdot 10^{-1}$, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	165,61	4,46	314,72	2,27	7,38	7,14
0.05	172,18	4,55	314,99	2,20	7,83	6,92
0.1	159,14	4,71	314,85	2,02	7,49	6,35
0.5	153,82	4,64	313,99	1,81	7,13	5,67
1.0	159,234	4,73	315,17	2,10	7,54	6,62
Эталон (Al марки А5N)	494,26	5,01	319,92	2,57	0,25	8,23

На рисунке 2.4 и в таблице 2.3 приводятся значения теплоёмкостей исследуемых сплавов, рассчитанные по выражению (2.3), значения теплоёмкостей вычисляли через каждые 25 К. Как видно, происходит снижение значений теплоёмкости изученных сплавов при увеличении

содержания Ga в сплаве, при этом при увеличении температуры в пределах от 300 до 450 К теплоёмкость сплавов растёт.

Таблица 2.2 - Значения коэффициентов a , b , c , d из уравнения (2.4) для образцов из алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного Ga и эталонного алюминиевого образца марки А5N

Содержание галлия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-10394,96	84,30	0.21	1.71	0.9925
0.05	-10394,96	82,90	-0,20	1,66	0.9899
0.1	-13788,22	106,85	-0,26	2,11	0.9950
0.5	-19463,50	152,21	-0,38	3,15	0.9980
1.0	-10147,32	78,49	-0,19	1,51	0,9989
Эталон (Al марки А5N)	645.88	0.36	0.00	0.00	1.0

По рассчитанным величинам удельной теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga и полученным экспериментально величинам скоростей охлаждения указанных сплавов были определены зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») от температуры, согласно следующему уравнению:

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

где: T и T_0 – температуры образцов и окружающей среды, соответственно;

S , m - площади поверхности исследуемых образцов и их массы, соответственно.

Таблица 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием и эталона (Al марки A5N)

Содержание галлия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37
0.05 Ga	678,55	794,12	858,13	886,15	893,72	909,80
0.1 Ga	574,54	731,23	820,21	861,25	874,13	894,55
0.5Ga	531,77	712,59	802,69	831,60	828,86	846,53
1.0 Ga	531,62	658,39	733,81	772,05	787,26	805,20
Эталон (Al марки A5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46

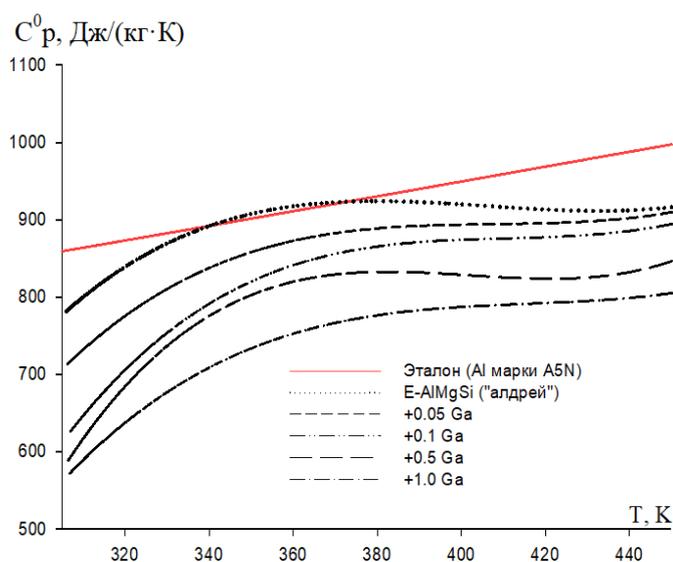


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями галлием и эталона (Al марки A5N)

Зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga от температуры представлены на рисунке 2.5.

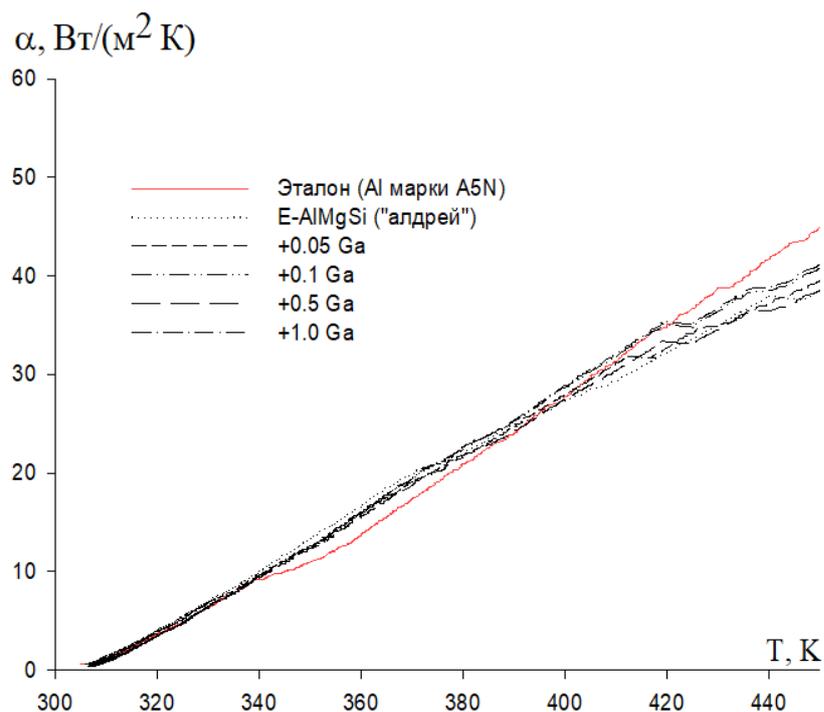


Рисунок 2.5 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями галлием и эталона (Al марки А5N)

Затем в процессе эксперимента на основании уравнения (2.4) рассчитывали зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры, с применением интегралов от величин удельных теплоёмкости исследуемых образцов:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.7)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.8)$$

в уравнениях (2.6)-(2.8) величина T_0 составляла 298,15 К.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса согласно уравнениям (2.6)-(2.8) проводились с шагом температуры, равным 25 К (таблица 2.4 и рисунки 2.6-2.8).

Таблица 2.4 - Зависимости изменений термодинамических характеристик от температуры сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga и эталона (Al марки А5N)

Содержание галлия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
	[$H^0(T) - H^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов					
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471
0.05	1,2451	19,7762	40,5196	62,3809	84,6546	129,5626
0.1	1,1125	18,4786	38,9238	60,9993	83,7508	129,9372
0.5	0,9674	16,7417	35,8409	56,3663	77,1572	118,5852
1.0	0,9726	15,9695	33,4642	52,3503	71,8750	111,5986
Эталон (Al марки А5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266
[$S^0(T) - S^0(T_0^*)$], кДж/кг·К для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654
0.05	0,0042	0,0634	0,1248	0,1852	0,2427	0,3484
0.1	0,0037	0,0592	0,1198	0,1807	0,2394	0,3482
0.5	0,0033	0,0536	0,1102	0,1669	0,2205	0,3181
1.0	0,0033	0,0512	0,1030	0,1551	0,2055	0,2991
Эталон (Al марки А5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786
[$G^0(T) - G^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-0,0043	-0,9209	-3,4739	-7,6429	-13,3499	-28,9837
0.05	-0,0038	-0,8394	-3,1931	-7,0741	-12,4299	-27,2549
0.1	-0,0034	-0,7732	-3,0065	-6,7655	-12,0232	-26,7576
0.5	-0,0031	-0,6922	-2,7354	-6,2028	-11,0526	-24,5595
1.0	-0,0030	-0,6705	-2,5947	-5,8237	-10,3367	-22,9901
Эталон (Al марки А5N)	-0,0049	-1,0111	-3,7068	-8,0133	-13,8629	-29,9625
Примечание: $*T_0 = 298,15$ К						

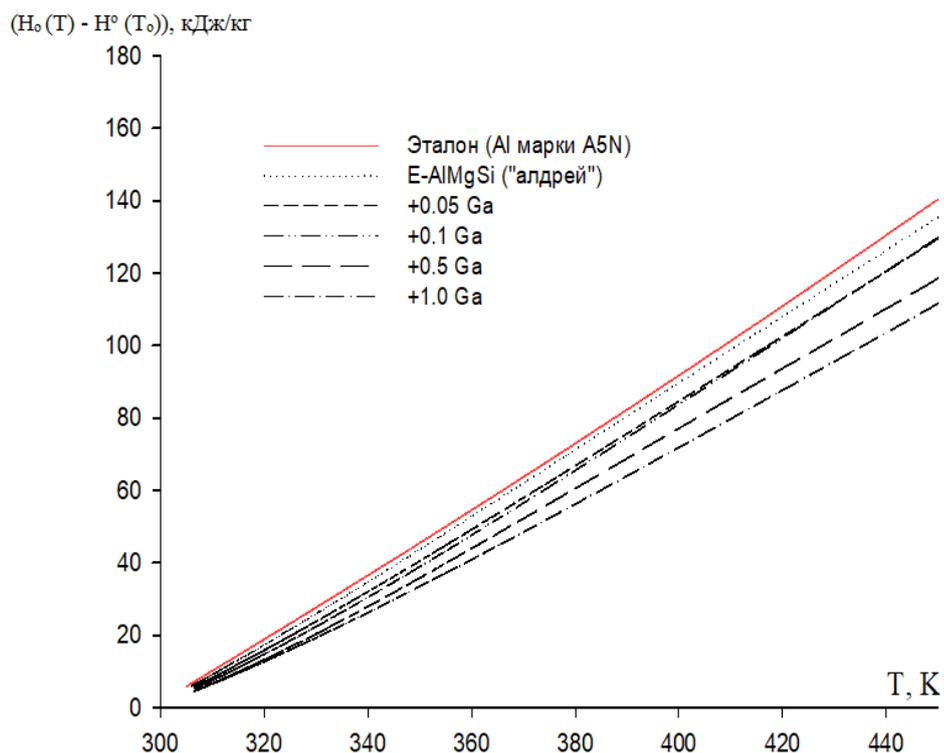


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием и эталона (Al марки A5N)

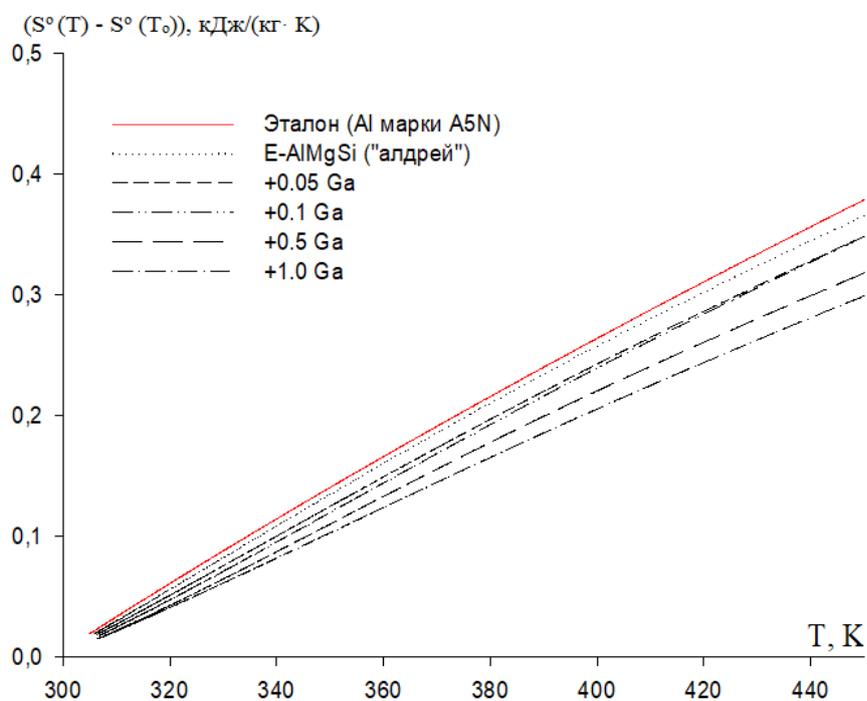


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость энтропии (кДж/кг·К) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием и эталона (Al марки A5N)

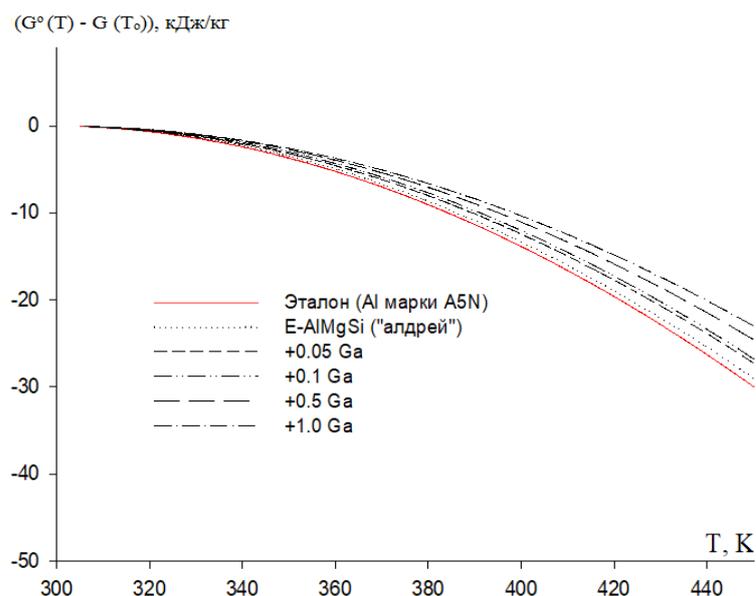


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием и эталона (Al марки А5N)

Следовательно, теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga, в режиме «охлаждения» были определены на основании известных значений теплоёмкости чистого алюминия марки А5N, который был принят за эталонный образец. Были получены полиномы зависимостей температуры и теплоёмкости, а также температуры и термодинамических характеристик изучаемых сплавов. Из характера полученных полином следует, что увеличение температуры увеличивает значения теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава, кроме энергии Гиббса, которая с увеличением температуры снижается. Как показали наши исследования, добавки к алюминиевому сплаву E-AlMgSi («алдрей») Ga (от 0.05 до 1.0 мас%) снижают величины теплоёмкости и термодинамических характеристик исходного сплава, кроме энергии Гиббса, которая при увеличении содержания галлия в сплаве заметно увеличивается. Как показали исследования, рост рассмотренных характеристик сплавов от увеличения концентрации легирующего компонента — галлия зависит от того, что галлий оказывает

модифицирующее воздействие и изменяет структуру твёрдого алюминиевого раствора (α -Al), усиливает в многокомпонентных сплавах их гетерогенную структуру [70-72].

2.3. Теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава

E-AlMgSi («алдрей») с индием [6-A]

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов (рисунок 2.9а) описываются уравнением (2.1). По формуле (2.2) были вычислены скорости охлаждения образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием, которые приложены на рисунке 2.9б. Также в таблице 2.5 приводятся величины коэффициентов a , b , p , k , ab , pk из уравнения (2.2) для образцов исследуемых алюминиевых сплавов с различным содержанием индия.

Таблица 2.5 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием

Содержание индия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}$, $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	165,61	4,46	314,72	2,27	7,38	7,14
0.05	162,37	4,76	314,47	2,21	7,74	6,94
0.1	159,23	4,73	313,97	2,11	7,54	6,62
0.5	159,13	4,74	313,90	2,15	7,54	6,75
1.0	158,85	4,75	314,34	2,26	7,55	7,11
Эталон (Al марки А5N)	494,26	5,01	319,92	2,57	0,25	8,23

Затем, подставляя из уравнения (2.2) рассчитанные значения скорости охлаждения сплавов в уравнение (2.3), рассчитываем удельные теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями In и эталонного образца (Al марки А5N).

Зависимости удельных теплоёмкостей алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями индия, от температуры также рассчитали на основании полиномиальной регрессии по уравнению (2.4).

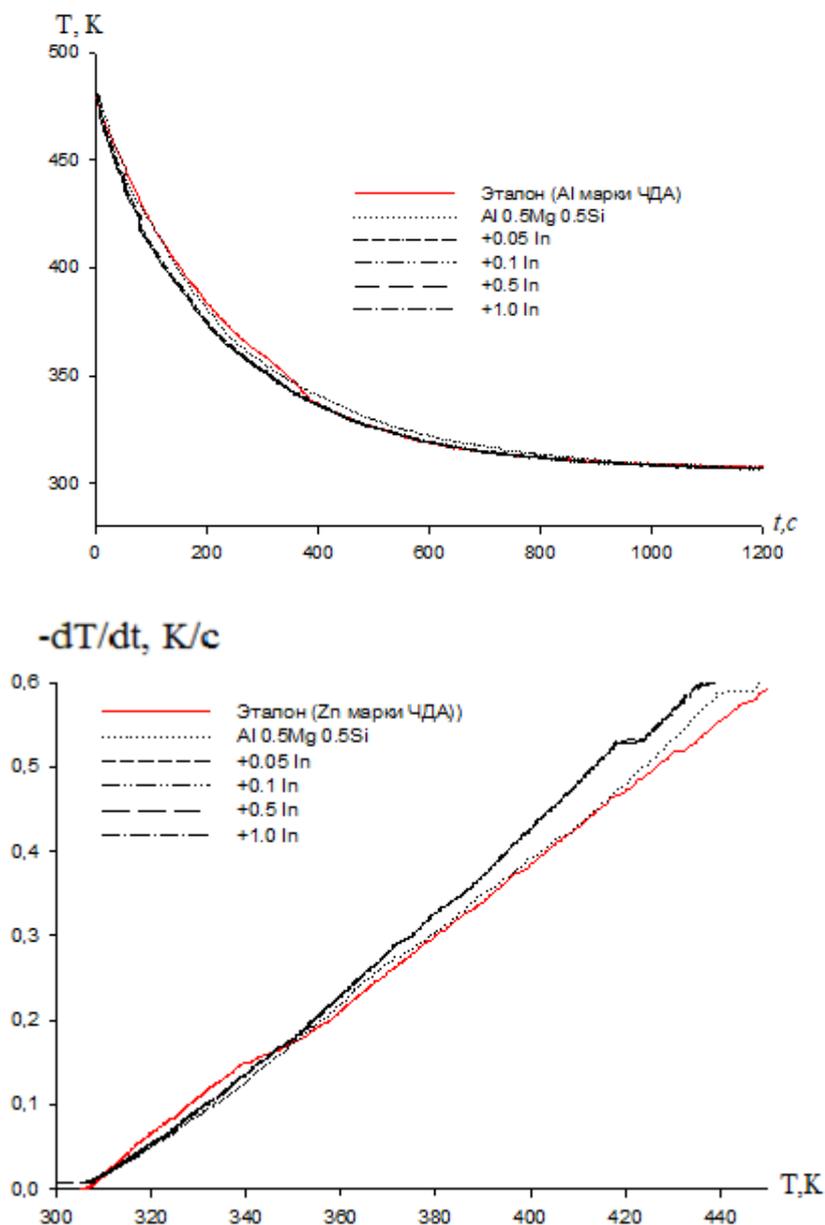


Рисунок 2.9 - График зависимости температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием и эталона (Al марки А5N).

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.4) приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.4) для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием и эталона (Al марки A5N)

Содержание индия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-10394,96	84,30	0.21	1.71	0.9925
0.05In	-9097,83	70,1609	-0,1650	1,30	0,9977
0.1In	-9873,37	76,60	-0,1838	1,48	0,9978
0.5In	-8664,74	67,2785	-0,1608	1,29	0,9965
1.0In	-9115,79	70,10	-0,1668	1,33	0,9969
Эталон (Al марки A5N)	645.88	0.36	0.00	0.00	1.0

На рисунке 2.10а и в таблице 2.7 приводятся значения теплоёмкостей исследуемых сплавов, рассчитанные по выражению (2.3), значения теплоёмкостей вычисляли через каждые 25 К. Как видно, происходит снижение значений теплоёмкости изученных сплавов при увеличении содержания индия в сплаве.

По рассчитанным величинам удельной теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями индия и полученным экспериментально величинам скоростей охлаждения указанных сплавов были определены зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») от температуры, согласно следующему уравнению (2.5). Для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием, зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры представлена на рисунке 2.10б. Как видно из рисунка 2.10б, от роста температуры коэффициент теплоотдачи сплавов растет, а от увеличения содержания индия падает.

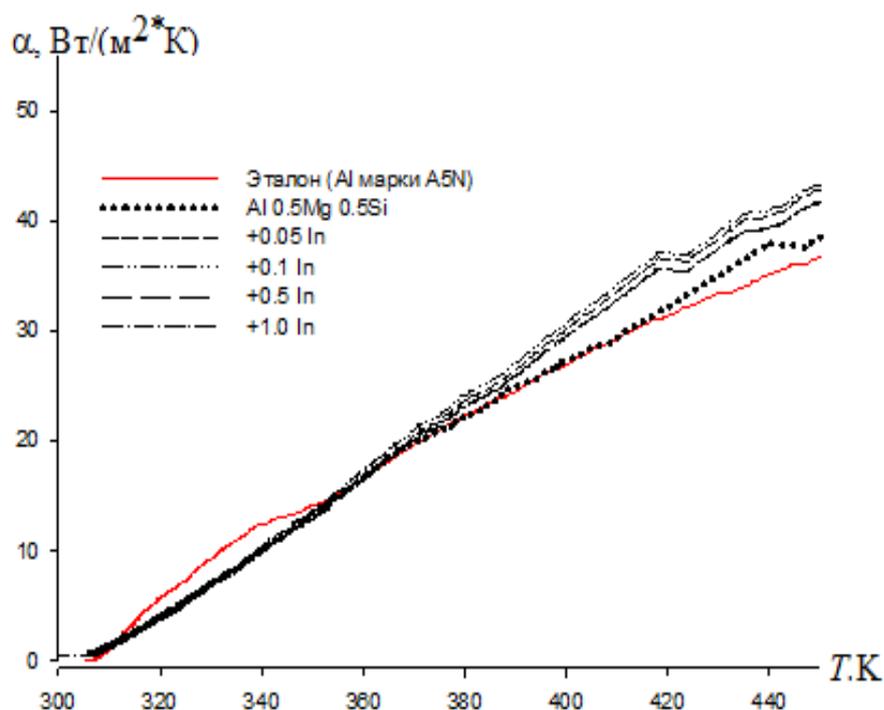
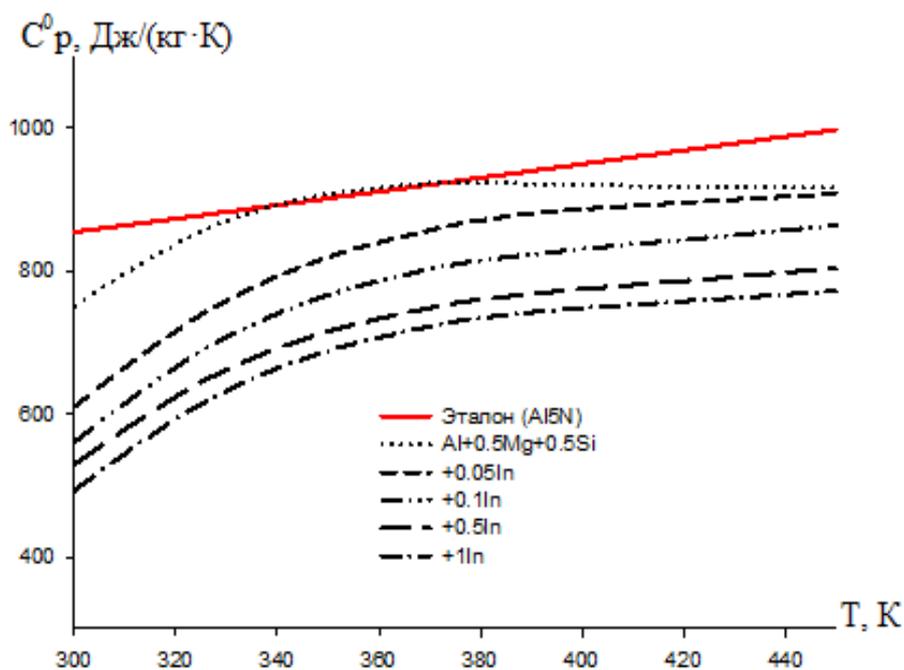


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с индием и эталона (Al марки А5N)

Затем в процессе эксперимента на основании уравнения (2.4) рассчитывали зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

от температуры, с применением интегралов от величин удельных теплоёмкости исследуемых образцов по уравнению (2.4). Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса согласно уравнениям (2.6)-(2.8) проводились с шагом температуры, равным 25 К (таблица 2.8 и рисунки 2.11-2.13).

Таблица 2.7 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием и эталона (Al марки А5N)

Содержание индия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37
0.05	610,44	738,99	819,73	864,85	886,53	908,32
0.1	560,63	688,32	766,63	809,44	830,63	863,63
0.5	529,81	644,60	715,61	754,93	774,66	803,71
1.0	493,21	614,10	688,58	729,13	748,21	771,83
Эталон (Al марки А5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46

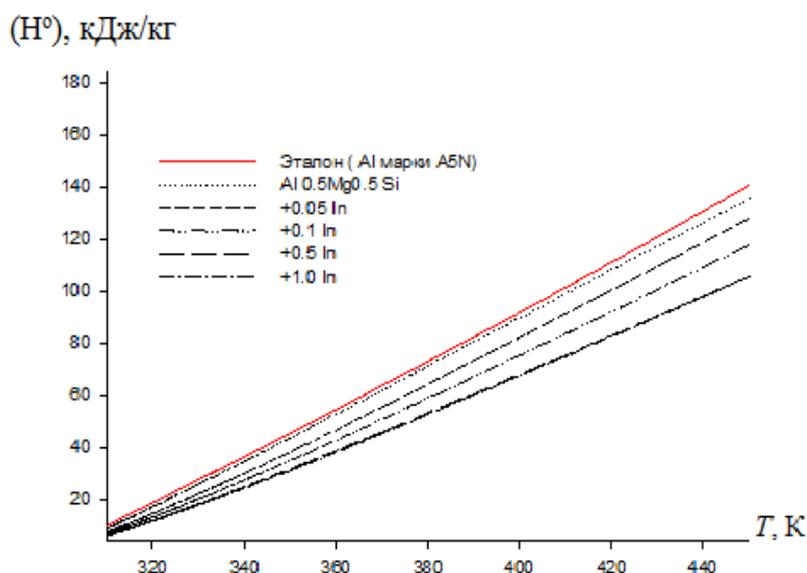


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость изменений энтальпии сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием и эталона (Al марки А5N)

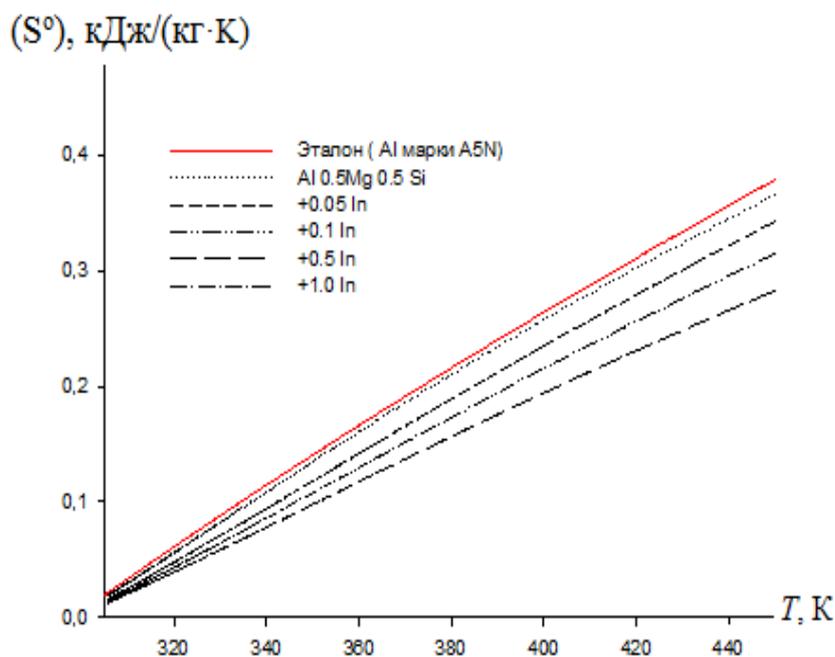


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость энтропии (кДж/кг·К) для сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного индием и эталона (Al марки А5N)

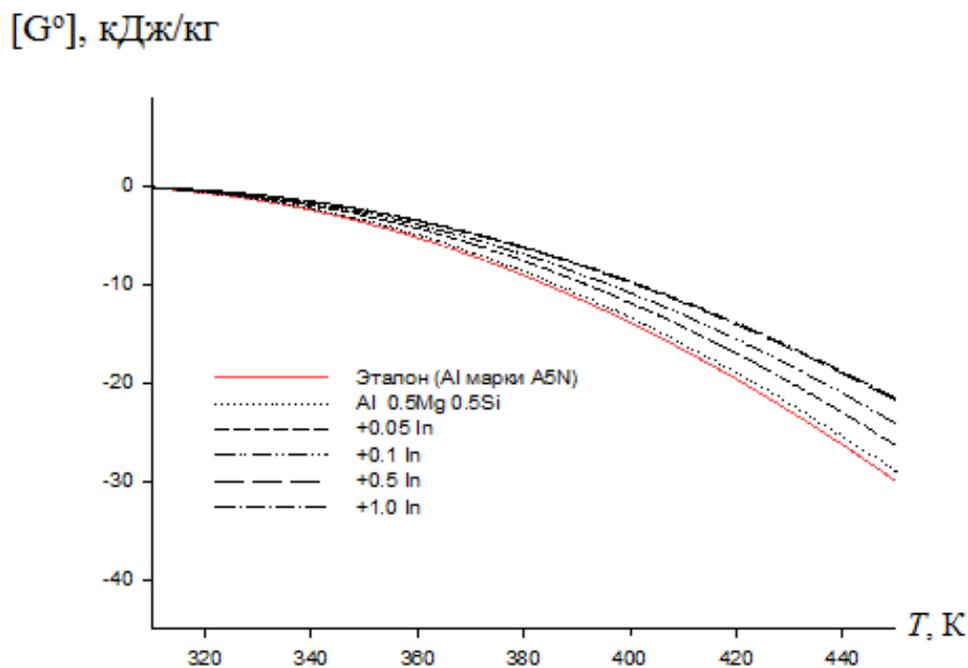


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного индием и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.8 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного индием и эталона (Al марки А5N)

Содержание индия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471
0.05	1,1401	18,4258	38,3268	59,8000	82,1071	127,7938
0.1	1,0263	16,7555	35,0307	54,7911	75,3226	117,5771
0.5	0,9373	15,2327	31,7442	49,5221	67,9192	105,4935
1.0	0,9022	14,8532	31,2205	48,9997	67,4982	105,4415
Эталон (Al марки А5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654
0.05	0,0038	0,0591	0,1180	0,1773	0,2349	0,3425
0.1	0,0034	0,0537	0,1079	0,1624	0,2154	0,3149
0.5	0,0031	0,0488	0,0978	0,1468	0,1943	0,2828
1.0	0,0030	0,0476	0,0961	0,1452	0,1929	0,2823
Эталон (Al марки А5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-0,0043	-0,9209	-3,4739	-7,6429	-13,3499	-28,9837
0.05	-0,0035	-0,7774	-2,9880	-6,6815	-11,8380	-26,3130
0.1	-0,0032	-0,7047	-2,720	-6,1009	-10,8267	-24,1165
0.5	-0,0029	-0,641	-2,4713	-5,5303	-9,7983	-21,759
1.0	-0,0028	-0,6230	-2,4155	-5,4325	-9,6620	-21,5741
Эталон (Al марки А5N)	-0,0049	-1,0111	-3,7068	-8,0133	-13,8629	-29,9625
Примечание: * $T_0 = 298,15$ К						

Следовательно, теплоёмкости алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями индия, в режиме «охлаждения» были определены на основании известных значений теплоёмкости чистого алюминия марки А5N, который был принят за эталонный образец. Были получены полиномы зависимостей температуры и теплоёмкости, а также температуры и термодинамических характеристик

изучаемых сплавов. Из характера полученных полином следует, что увеличение температуры увеличивает значения теплоёмкости и термодинамических характеристик сплава, кроме энергии Гиббса, которая с увеличением температуры снижается. Как показали наши исследования, добавки к алюминиевому сплаву E-AlMgSi («алдрей») индия (от 0.05 до 1.0 мас%) снижают величины теплоёмкости и термодинамических характеристик исходного сплава, кроме энергии Гиббса, которая при увеличении содержания индия в сплаве заметно увеличивается.

2.4. Влияние добавок таллия на теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»)

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием представлены на рисунке 2.14.

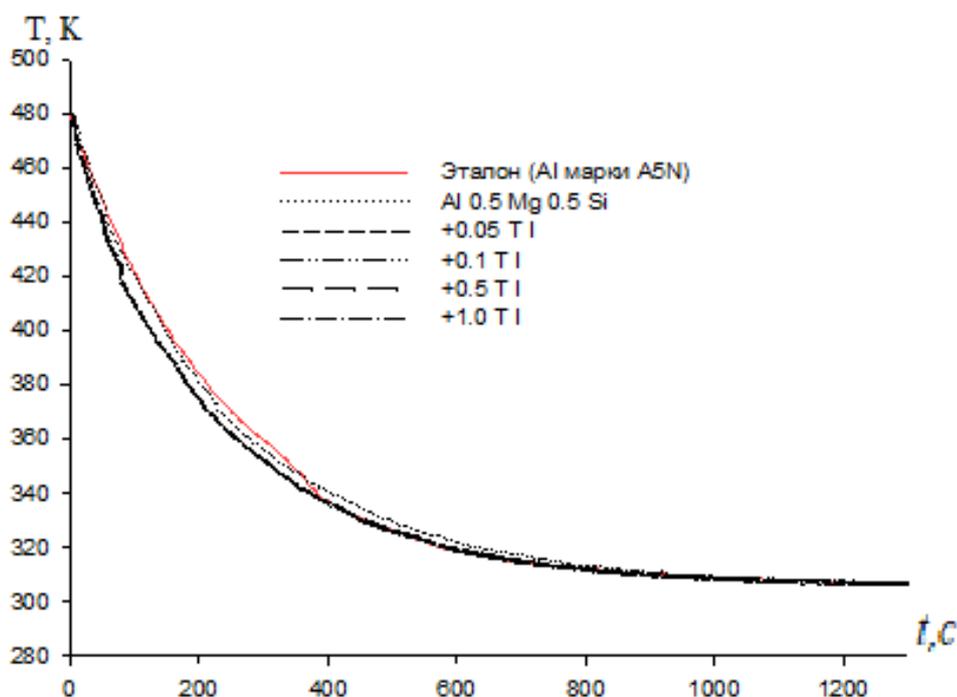


Рисунок 2.14 - График зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Tl, и эталонного алюминиевого образца марки A5N.

Для исследуемых образцов температурные зависимости от времени охлаждения подчиняются уравнению (2.1). Из уравнения (2.1) после его дифференцирования по температуре определяли скорости охлаждения алюминиевых проводниковых сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями таллия. Полученные в результате исследования зависимости (рисунок 2.14), а также приведённые на рисунке 2.15 скорости охлаждения для изученных сплавов описываются полиномами (2.1) и (2.2), затем были определены их коэффициенты из уравнения (2.2) - a , b , p , k , ab , pk (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.2) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием

Содержание таллия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}$, $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $К \cdot с^{-1}$
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	165,610	4,460	314,720	2,270	7,380	7,140
0.05	162,3698	4,7657	314,4689	2,21	7,74	6,94
0.1	159,2343	4,7344	313,6677	2,11	7,54	6,62
0.5	158,4398	4,7202	314,4958	2,06	7,48	6,48
1.0	158,3433	4,7255	314,4139	2,10	7,48	6,60
Эталон (Al марки А5N)	494,260	5,010	319,920	2,570	0,250	8,230

Затем находили скорости охлаждения алюминиевых сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями таллия, далее вычисляли удельные теплоёмкости указанных сплавов согласно уравнению (2.3). Как показали результаты проведённых расчётов, для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием и эталонного образца (Al марки А5N) зависимости удельных теплоёмкостей от температуры описываются уравнением вида (2.4). Значения коэффициентов (таблица 2.10) в уравнении (2.4) были рассчитаны в программе Sigma Plot.

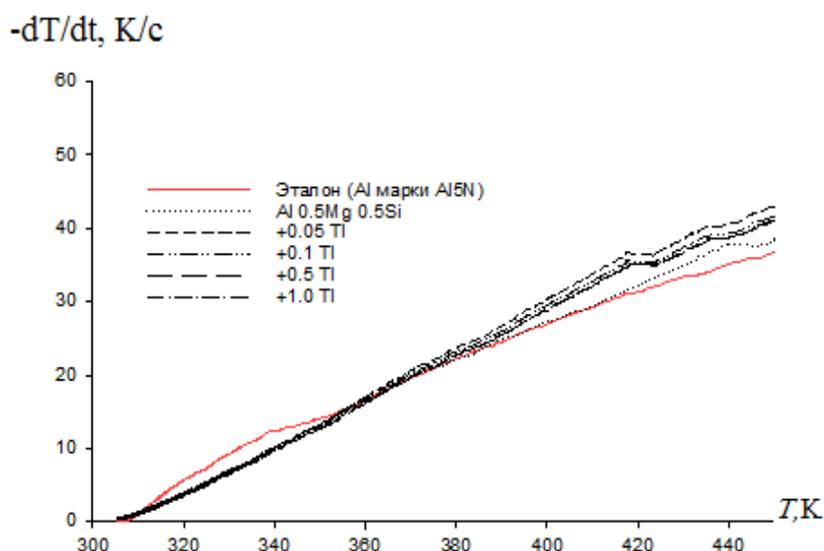


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного таллием и эталона (Al марки A5N)

Таблица 2.10 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.4) для образцов из сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве E-AlMgSi (“алдрей”), мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R
Сплав E-AlMgSi (“алдрей”)	-10394,96	84,30	0.21	1.71	0.9925
0.05	-9160,158	70,7421	-0,167	1.32	0.9957
0.1	-9628,38	74,8055	-0,180	1.45	0.9950
0.5	-10609	82,3	-0,1991	1.61	0.9970
1.0	-9781,75	75,9	-0,183	1.47	0.9925
Эталон (Al марки A5N)	645.88	0.36	0.00	0.00	1.0

На рисунке 2.16 и в таблице 2.11 приводятся результаты изучения зависимостей теплоёмкостей изучаемых сплавов от температуры согласно уравнениям (2.1) и (2.4).

Таблица 2.11 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас.%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37
0.05	596,47	722,962	801,58	844,69	864,68	884,79
0.1	528,27	648,49	720,42	757,67	773,82	797,22
0.5	509,00	635,39	709,12	745,30	759,00	779,37
1.0	487,25	602,61	668,37	698,33	706,25	711,12
Эталон (Al марки A5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46

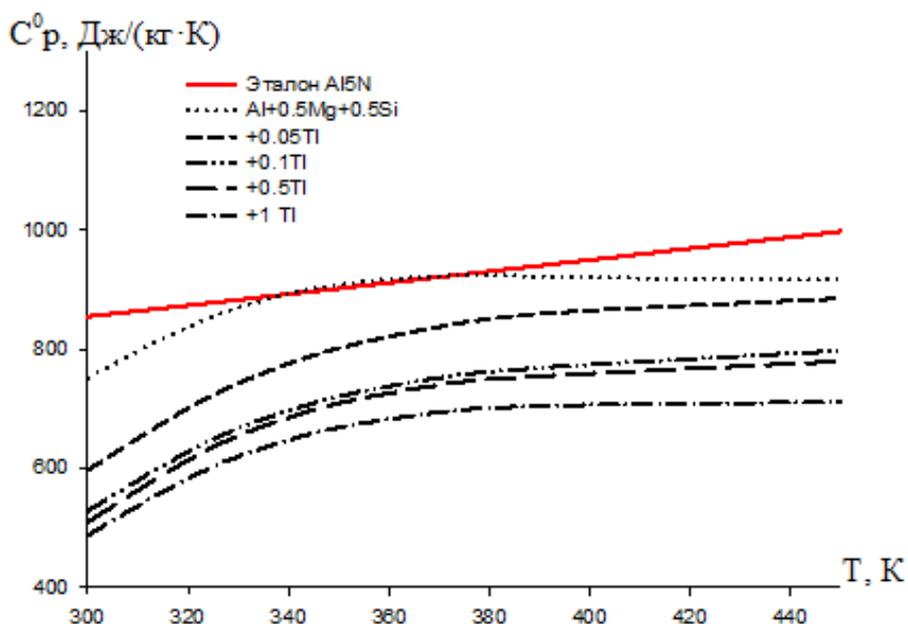


Рисунок 2.16 - Зависимости удельных теплоёмкостей сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями таллия от температуры и эталонного образца (Al марки A5N)

Как видно из рисунка 2.16, увеличение содержания в сплаве таллия снижает величины теплоёмкости исследуемых сплавов, а увеличение, соответственно, температуры - увеличивает значения теплоёмкости указанных

сплавов. По экспериментально полученным величинам скоростей охлаждения и их удельных теплоёмкостей по уравнению (2.5) были вычислены температурные зависимости коэффициентов теплоотдачи алюминиевых сплавов E-AlMgSi («алдрей»), с различными содержаниями таллия. Температурные зависимости коэффициентов теплоотдачи для сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных таллием представлены на рисунке 2.17. Повышение температуры увеличивает значения коэффициентов теплоотдачи сплавов, а при увеличении содержания легирующего компонента – таллия – снижается.

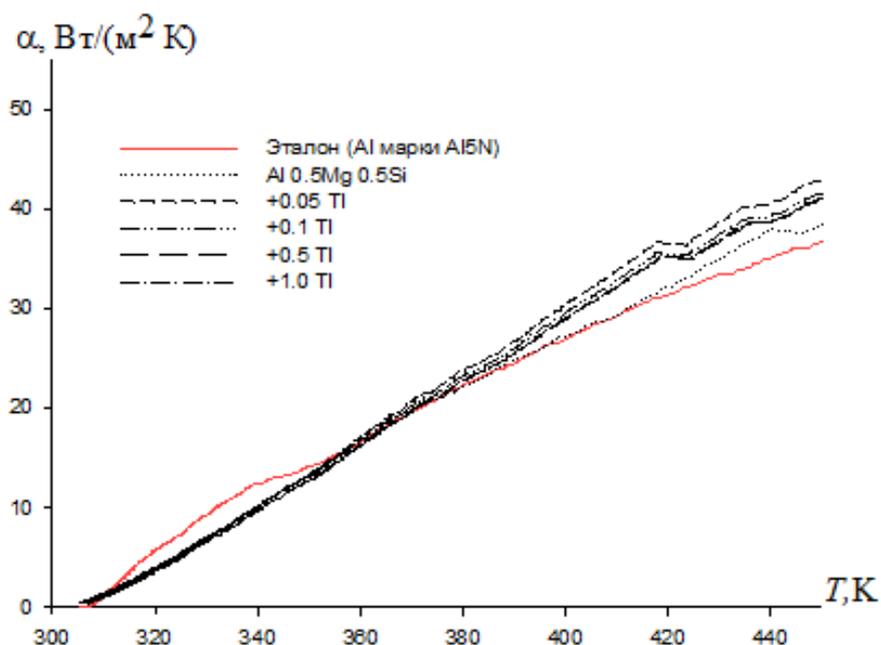


Рисунок 2.17 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием и эталона (Al марки А5N)

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.6)-(2.8) были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.4). Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса согласно уравнениям (2.6)-(2.8) проводились с шагом температуры, равным 25 К (рисунки 2.18-2.20 и таблица 2.12).

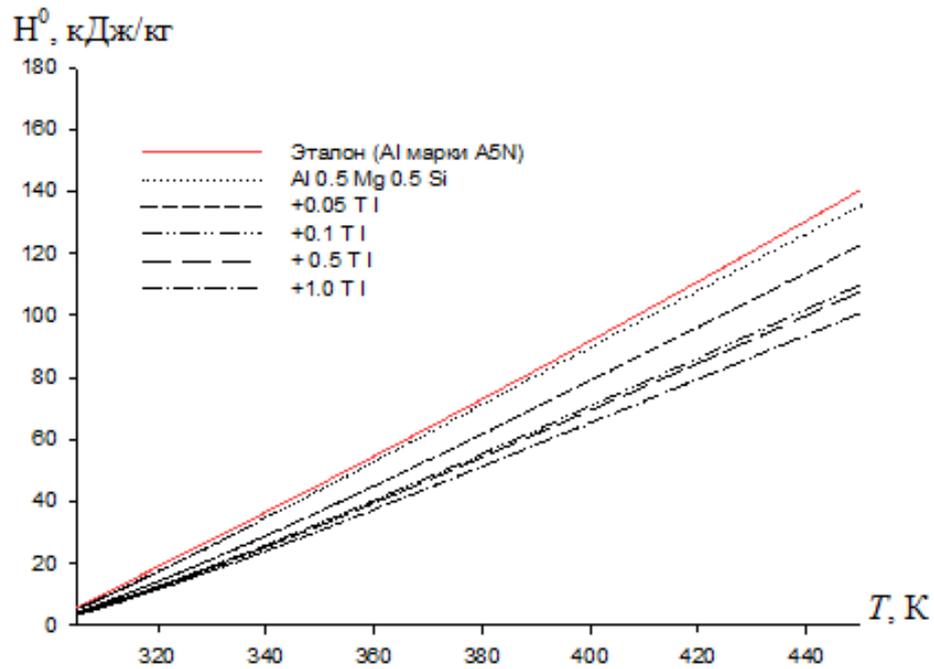


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость изменений энтальпии для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, и эталона (Al марки А5N)

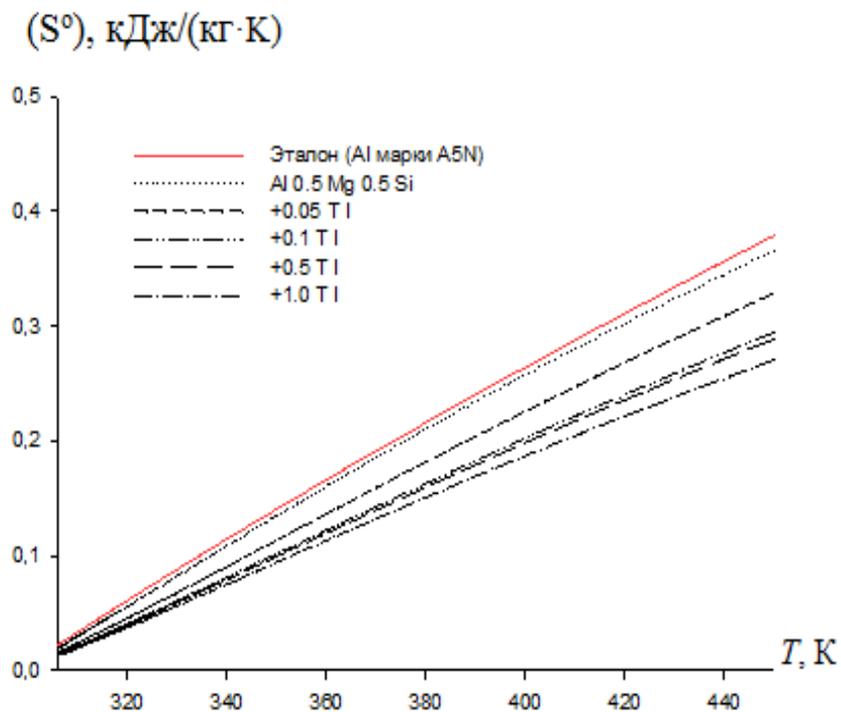


Рисунок 2.19 - Температурная зависимость энтропии (kJ/(kg·K)) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.12 - Зависимость термодинамических характеристик от температуры сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями таллия и эталонного образца (Al марки А5N)

Содержание Тl в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	Т.К					
	300	325	350	375	400	450
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471
0.05	1,0928	17,6983	36,8419	57,4814	78,8838	122,5935
0.1	0,9670	15,7912	32,9889	51,5231	70,6965	109,8709
0.5	0,9307	15,3610	32,2615	50,5043	69,3391	107,6698
1.0	0,8914	14,6323	30,6086	47,7526	65,3414	100,6836
Эталон (Al марки А5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654
0.05	0,0036	0,0567	0,1134	0,1704	0,2256	0,3285
0.1	0,0032	0,0506	0,1016	0,1527	0,2022	0,2945
0.5	0,0031	0,0492	0,0993	0,1496	0,1983	0,2885
1.0	0,0030	0,0469	0,0942	0,1415	0,1869	0,2702
Эталон (Al марки А5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-0,0043	-0,9209	-3,4739	-7,6429	-13,3499	-28,9837
0.05	-0,0034	-0,7462	-2,8706	-6,4210	-11,3764	-25,2740
0.1	-0,0030	-0,6642	-2,5636	-5,7442	-10,1852	-22,6366
0.5	-0,0029	-0,6440	-2,4973	-5,6113	-9,9648	-22,1699
1.0	-0,0027	-0,6145	-2,3761	-5,3260	-9,4372	-20,9051
Эталон (Al марки А5N)	-0,0049	-1,0111	-3,7068	-8,0133	-13,8629	-29,9625
<i>Примечание: *T₀ составляет 298,15 К.</i>						

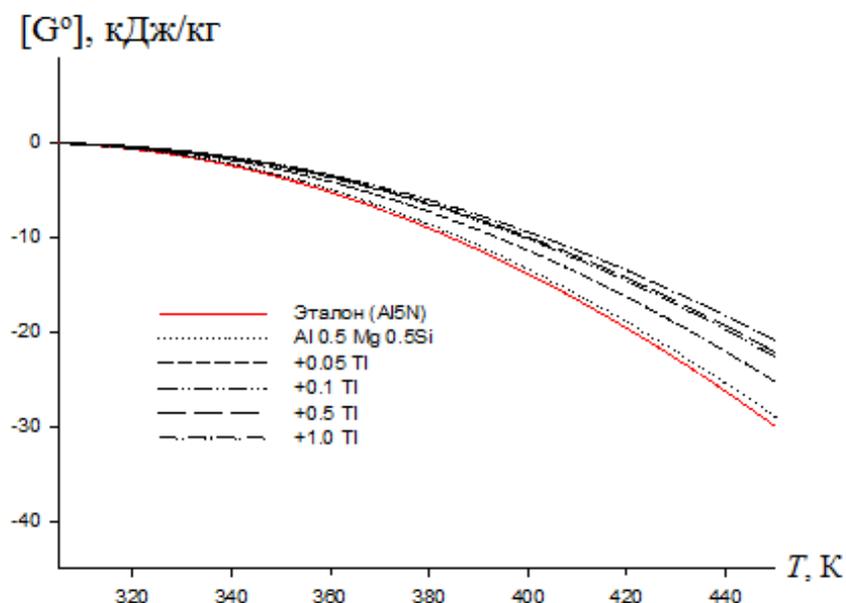


Рисунок 2.20 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием и эталона (Al марки A5N)

Температурные зависимости значений теплоёмкости - это уникальные характеристики каждого индивидуального вещества, они позволяют сделать вывод о строении молекул, их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. Рост теплоёмкости с ростом температуры объясняется постепенным возбуждением новых степеней свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идёт теплота. Поэтому теплоёмкость также возрастает. Добавки таллия в изученном концентрационном интервале (0,01-0,5 мас%) уменьшают теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава E-AlMgSi («алдрей»). При этом величины энергии Гиббса растут.

2.5. Заключение по второй главе

Результаты исследования теплоёмкости и термодинамических свойств сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, обобщены в таблицах 2.13-2.14. Сплав, содержащий 1.0 мас% легирующего компонента, указывает на рост от температуры теплоёмкости, коэффициента

теплоотдачи, энтальпии и энтропии, снижение энергии Гиббса, а от содержания легирующего компонента имеется обратная зависимость.

Таблица 2.13 - Зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	751,00	855,36	907,62	923,83	920,00	916,37
1.0 Ga	531,62	658,39	733,81	772,05	787,26	805,20
1.0 In	493,21	614,11	688,58	729,13	748,21	771,83
1.0 Tl	487,25	602,61	668,37	698,33	706,25	711,12
Эталон (Al марки А5N)	854,62	877,90	901,55	925,45	949,48	997,46

По проведённому циклу исследований изменений теплофизических и термодинамических характеристик для алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Ga, In и Tl, можно заключить, что в целом для указанных сплавов с повышением температуры процесса увеличиваются значения теплоёмкости сплавов, их коэффициентов теплоотдачи, а также энтальпии и энтропии, отмечается, что значения энергии Гиббса при этом снижаются. Для изученных сплавов также отмечается обратная зависимость изменения указанных теплофизических и термодинамических характеристик от концентрации в сплавах легирующих компонентов – галлия, индия и таллия.

Таблица 2.14 - Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве E-AlMgSi («алдрей»), мас%	Т, К					
	300	325	350	375	400	450
	[$H^0(T) - H^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов					
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	1,3799	21,5847	43,7138	66,6654	89,7383	135,4471
1.0 Ga	0,9726	15,9695	33,4642	52,3503	71,8750	111,5986
1.0 In	0,9022	14,8532	31,2205	48,9997	67,4982	105,4415
1.0 Tl	0,8914	14,6323	30,6086	47,7526	65,3414	100,6836
Эталон (Al марки А5N)	1,5795	23,2351	45,4777	68,3149	91,7514	140,4266
[$S^0(T) - S^0(T_0^*)$], кДж/(кг·К) для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	0,0046	0,0692	0,1348	0,1982	0,2577	0,3654
1.0 Ga	0,0033	0,0512	0,1030	0,1551	0,2055	0,2991
1.0 In	0,0030	0,0476	0,0961	0,1452	0,1929	0,2823
1.0 Tl	0,0030	0,0469	0,0942	0,1415	0,1869	0,2702
Эталон (Al марки А5N)	0,0053	0,0746	0,1405	0,2035	0,2640	0,3786
[$G^0(T) - G^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов						
Сплав E-AlMgSi («алдрей»)	-0,0043	-0,9209	-3,4739	-7,6429	-13,3499	-28,9837
1.0 Ga	-0,0030	-0,6705	-2,5947	-5,8237	-10,3367	-22,9901
1.0 In	-0,0028	-0,6230	-2,4156	-5,4325	-9,6620	-21,5741
1.0 Tl	-0,0028	-0,6145	-2,3761	-5,3260	-9,4372	-20,9051
Эталон (Al марки А5N)	-0,0049	-1,0111	-3,7068	-8,0133	-13,8629	-29,9625

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА E-AlMgSi («АЛДРЕЙ»), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов

Для изучения кинетических процессов, протекающих при окислении металлов и сплавов, в частности, изучения скорости окисления разрабатываемых промышленных сплавов используется в основном термогравиметрический метод, являющийся самым результативным для данного типа исследований [74-80]. Данный метод широко применяется при исследовании кинетических процессов, протекающих в различных сплавах, так как является простым и его можно использовать в широком диапазоне температур (выше 1773 К).

Кинетические исследования были проведены на основе высокотемпературной вакуумной лабораторной печи Таммана, принцип действия и схема которой приведена авторами в [86] и графически показана в виде схемы на рисунке 3.1.

Для исследований использовали тигли из оксида алюминия высотой 25 мм и диаметром 20 мм, в которых проводили плавление сплава алюминия E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями галлия, индия и таллия, разогрев сплавов проводили в атмосфере воздуха [77].

Процесс окисления исследуемых сплавов контролировали по изменению веса тигля через каждые 30-60 секунд. Погрешность измерений данных исследований составляла $\pm 10\%$.

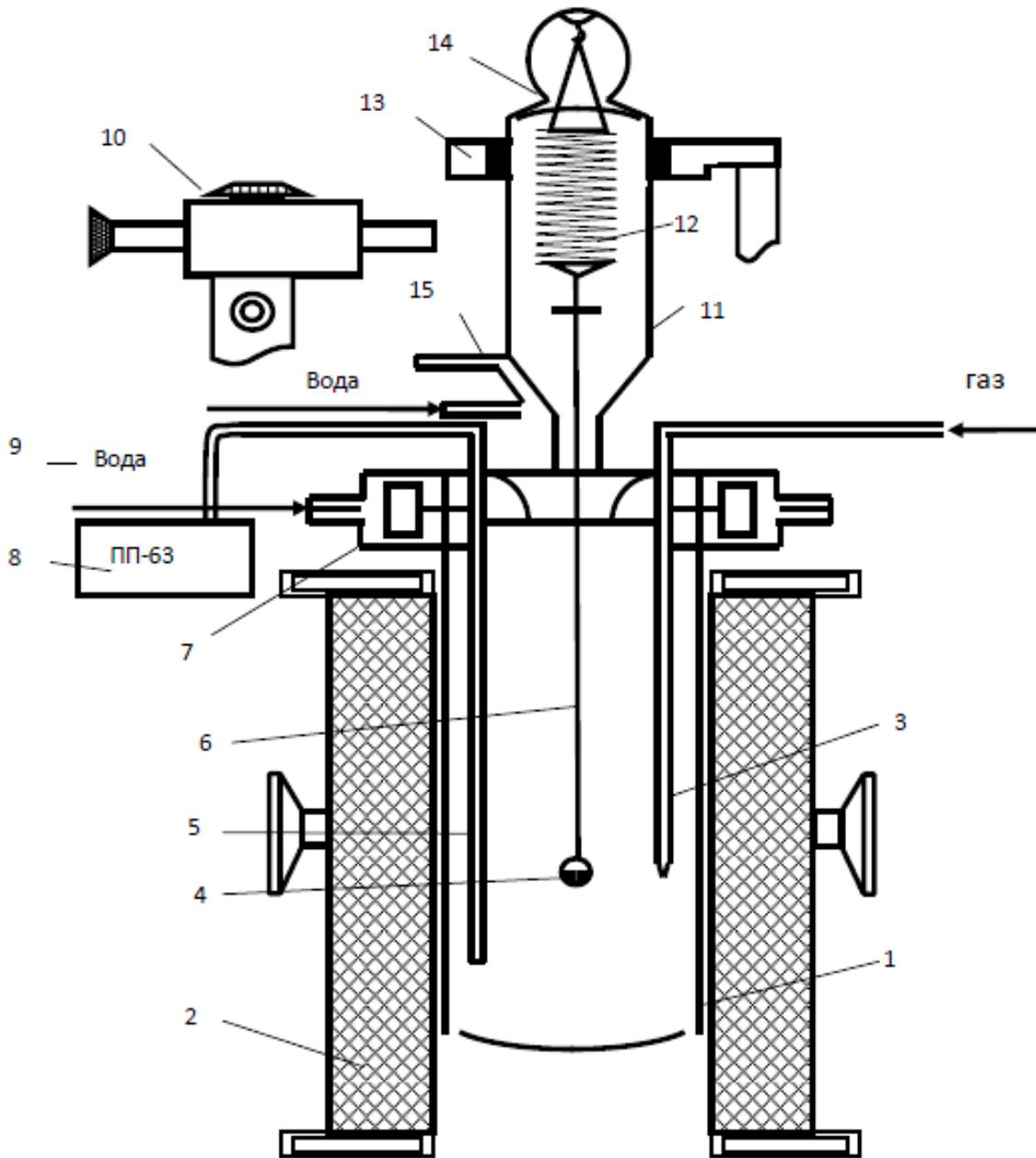


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов (1 - печь Таммана, 2 - чехол из оксида алюминия, 3 - газопроводящая трубка, 4 - тигель, 5 - термопара, 6 - платиновая нить, 7 - водоохлаждаемая крышка, 8 - потенциометр, 9 - вода, 10 - катетометр, 11 - чехол из молибденового стекла, 12 - пружина из молибденовой проволоки, 13 - подставка, 14 - крышка, 15 - трон и холодильник) [96].

3.2. Кинетика окисления твёрдого алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием [4-А]

Нами изучена кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями галлия, в частности опыты проводились с концентрациями 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% галлия. В процессе окисления указанных сплавов рассматривались энергетические и кинетические характеристики окисления, результаты которых графически отражены на рисунках 3.2-3.8 и в таблицах 3.1-3.2.

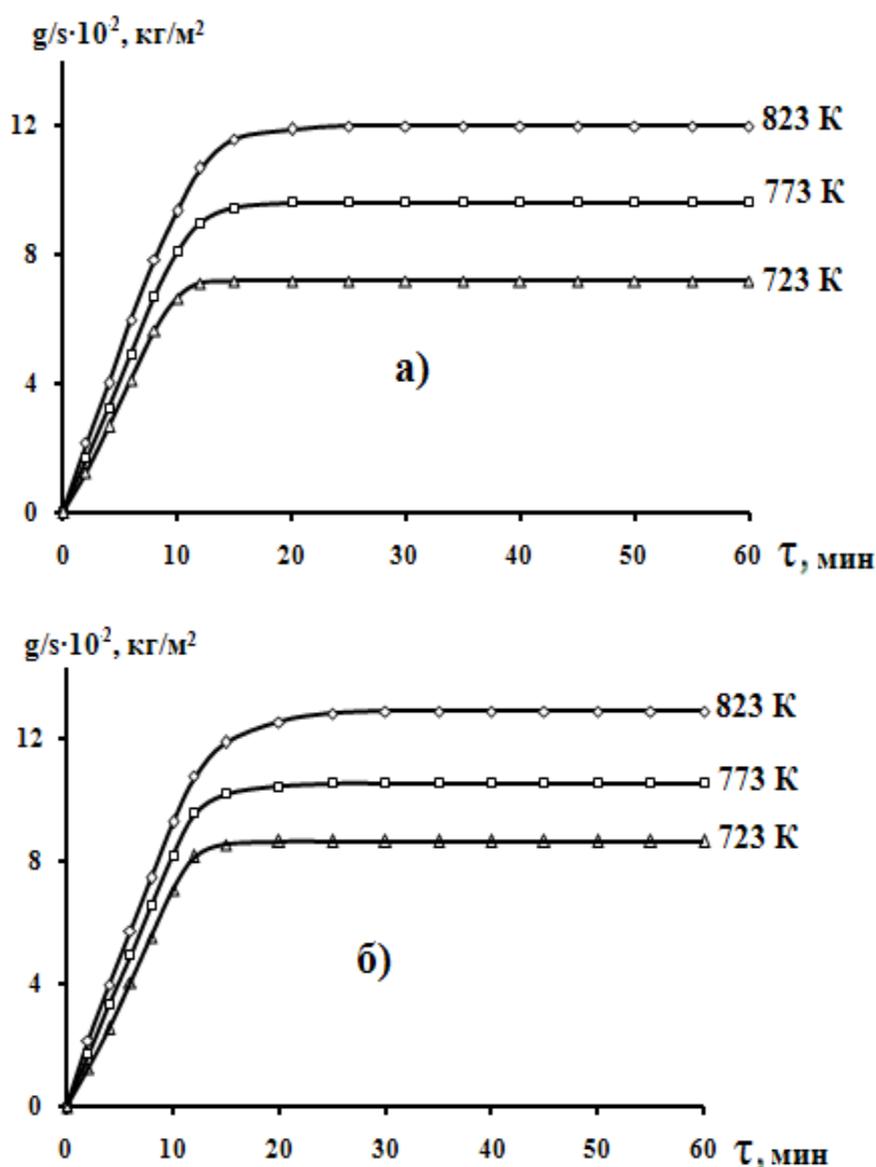


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»)(а) с 0.05 мас.% галлием (б)

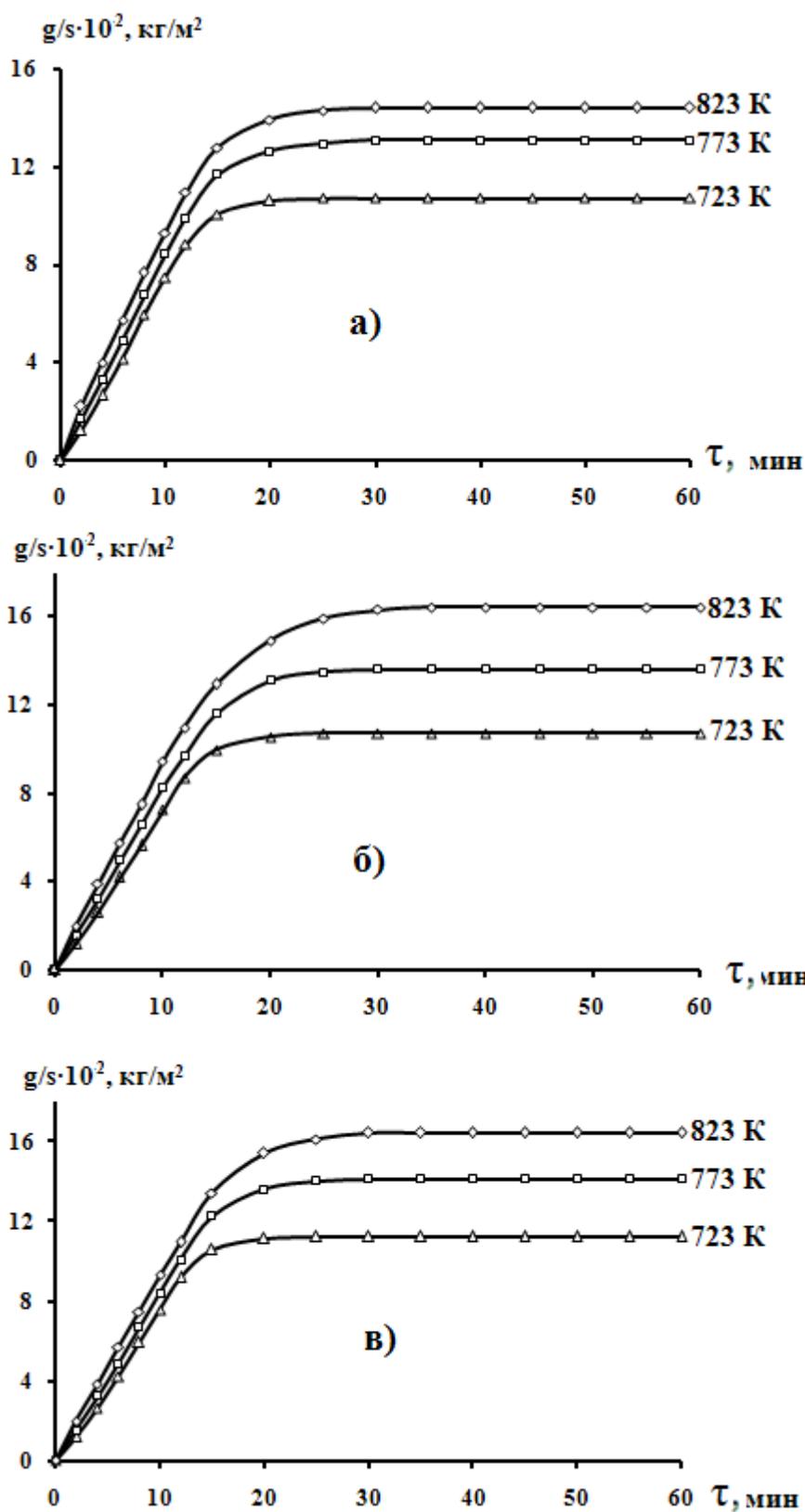


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

В процессе изучения окисления сплава E-AlMgSi («алдрей») с добавками различных содержаний галлия были вычислены истинные скорости окисления изучаемых сплавов в зависимости от температуры процесса, которые составили от $2.67 \cdot 10^{-4}$ до $3.28 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно для сплавов с содержаниями галлия от 0,0 до 1,0 мас%. Также для исследуемых сплавов были найдены кажущиеся энергии активации процессов, которые составили, соответственно, от 128,5 до 98,9 кДж/моль для сплавов с содержаниями галлия от 0,0 до 1,0 мас% (таблица 1.3).

Была проведена серия опытов по исследованию процесса окисления твёрдого сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием (0.05 мас% Ga). Окисление проводили в температурном интервале от 723 до 823 К. Для данного процесса были построены кинетические кривые (рисунок 3.2б), из которых видно, что при увеличении температуры и времени процесса скорость окисления также увеличивается, однако через 20 минут от начала процесса скорость окисления прекращает своё увеличение и становится постоянной, составляя при 823 К величину $3.34 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} / \text{м}^2$. При этом энергия активации окисления сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием (0.05 мас% Ga) равна, в соответствии с данными таблицы 1.3, 120.3 кДж/моль (таблица 3.1).

Также изучена скорость окисления сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных содержаниями галлия 0.5 и 0.1 мас%. Как видно из рисунка 3.3а и 3.3б, увеличение концентрации легирующего компонента галлия также незначительно повышает скорость окисления указанных сплавов – например, скорости окисления сплавов с содержанием галлия 0,05 мас% равны при температурах 723, 773 и 823 К, соответственно, $2,72 \cdot 10^{-4}$; $2,91 \cdot 10^{-4}$ и $3,34 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при тех же температурах скорости указанного сплава с содержанием галлия 0,1 мас% составляют $2,81 \cdot 10^{-4}$; $3,00 \cdot 10^{-4}$ и $3,41 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а для сплавов, легированных 0,5 мас% Ga – $2,98 \cdot 10^{-4}$; $3,14 \cdot 10^{-4}$ и $3,53 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно (рисунок 3.3 и таблица 3.1).

Энергия активации указанных сплавов также несколько ниже по сравнению со сплавом с содержанием 0,05 Ga - и составляет для сплава с содержанием 0,1 мас% Ga – 117,8 кДж/моль, для сплава с содержанием 0,5 мас% Ga -108,5 кДж/моль, тогда как при содержании 0,05 мас% Ga энергия активации выше и составила 120,3 кДж/моль.

Таблица 3.1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, в твёрдом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.67	128.5
	773	2.89	
	823	3.28	
0.05	723	2.72	120.3
	773	2.91	
	823	3.34	
0.1	723	2.81	117.8
	773	3.00	
	823	3.41	
0.5	723	2.98	108.5
	773	3.14	
	823	3.53	
1.0	723	3.09	98.9
	773	3.22	
	823	3.66	

Максимальные значения скорости окисления отмечаются для сплава, легированного 1.0 мас% Ga, соответственно $3.09 \cdot 10^{-4}$; $3,22 \cdot 10^{-4}$ и $3,66 \cdot 10^{-4}$

$\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ при температурах, соответственно 723, 773 и 823 К. Также для этого сплава характерно минимальное значение энергии активации - всего 98,9 кДж/моль.

Выявлено, что наиболее интенсивный рост удельной массы данных сплавов протекает в течение первых 5-10 мин от начала процесса, то есть в этот промежуток времени оксидная плёнка является не достаточно сильной и обладает слабыми защитными свойствами.

Через 20 минут после начала процесса окисления защитная плёнка заканчивает своё формирование и останавливает окисление сплава. Для формирования оксидной плёнки отмечена следующая зависимость: скорость окисления увеличивается с повышением температуры процесса и, в то же время при увеличении толщины плёнки на поверхности сплава скорость окисления значительно снижается, затем затормаживается.

Концентрации Ga в сплаве до 0.05 мас% незначительно влияют на окисляемость алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»). Дальнейшее увеличение концентрации галлия повышает окисляемость исходного проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») (рисунки 3.4 и 3.5).

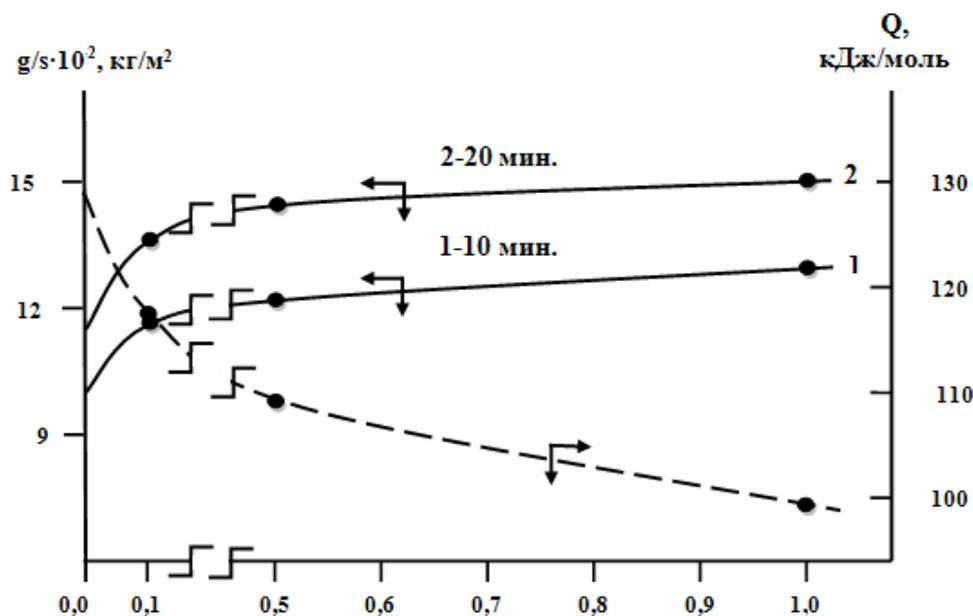


Рисунок 3.4 – Изохронны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием при 723 К.

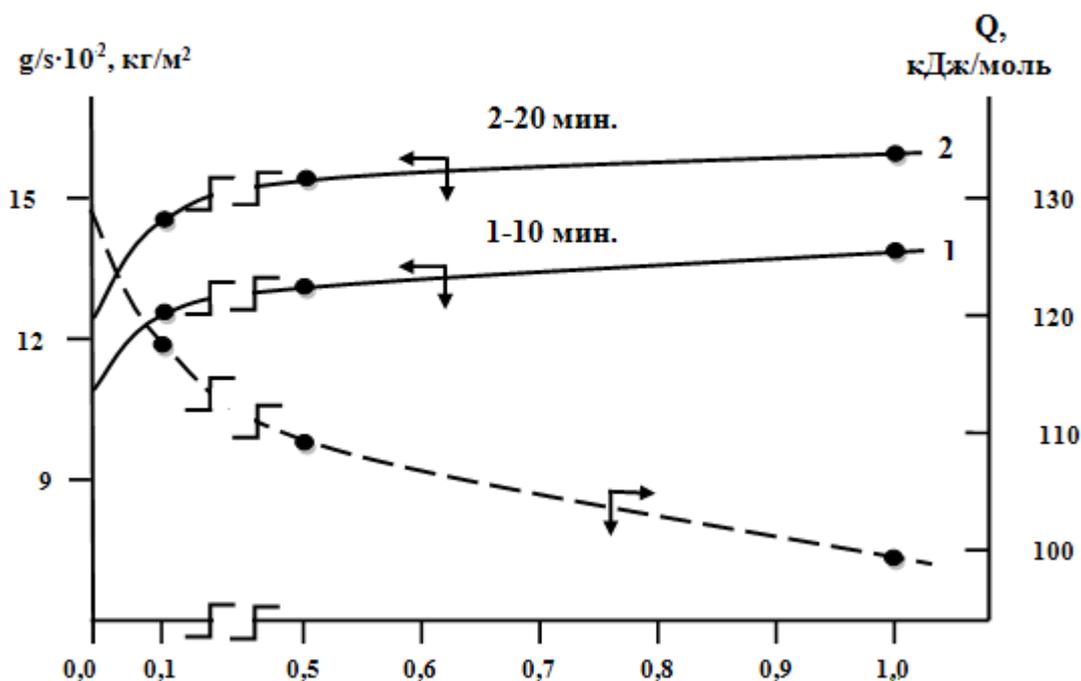


Рисунок 3.5 – Изохронны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием при 823 К.

Для изученных сплавов E-AlMgSi («алдрей»), легированных различными содержаниями Ga (от 0,05 до 1,0 мас%) также были изучены зависимости $\lg K$ от обратной температуры (рисунок 3.6), и выявлено, что процесс окисления рассматриваемых сплавов протекает линейно.

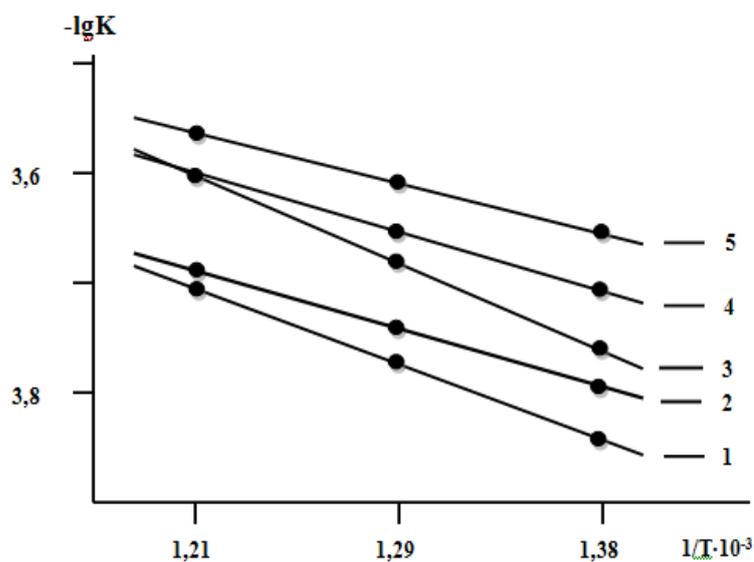


Рисунок 3.6 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”)(1), легированного галлием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

В таблице 3.2 приведены результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2-t$ (рисунки 3.7 и 3.8) для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего от 0.05 до 1.0 мас% галлия. Отмечается, что кинетические кривые сплавов имеют вид гипербол и соответствуют гиперболическому закону.

Таблица 3.2 - Полиномы кинетических кривых окисления твёрдого алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями галлия

Содержание Ga в сплаве, мас%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R
0.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 0,973x$	0,981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^5 x^4 + 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,109x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^8 x^4 + 0,000x^3 - 0,041x^2 + 1,289x$	0,994
0.05	723	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,019x^2 + 0,878x$	0,983
	773	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,025x^2 + 1,055x$	0,990
	823	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,027x^2 + 1,193x$	0,995
0.1	723	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,788x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 0,898x$	0,995
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,007x^2 + 1,092x$	0,997
0.5	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,007x^2 + 0,746x$	0,992
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,014x^2 + 0,823x$	0,997
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,999x$	0,999
1.0	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 0,756x$	0,990
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,002x^3 + 0,021x^2 + 0,801x$	0,996
	823	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,002x^3 + 0,016x^2 + 0,934x$	0,998

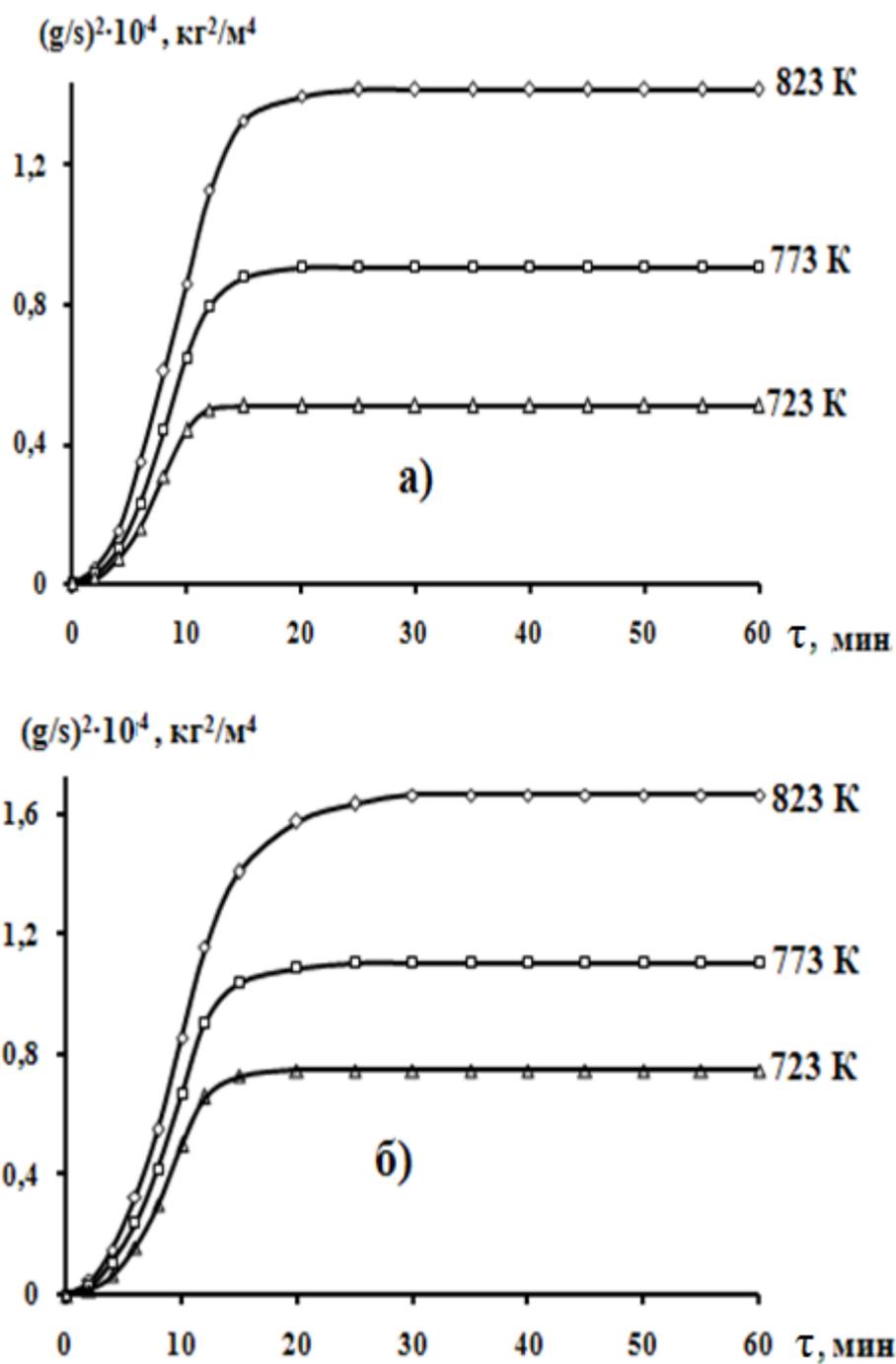


Рисунок 3.7 – Квадратические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) (а) с 0.05мас.% галлием (б)

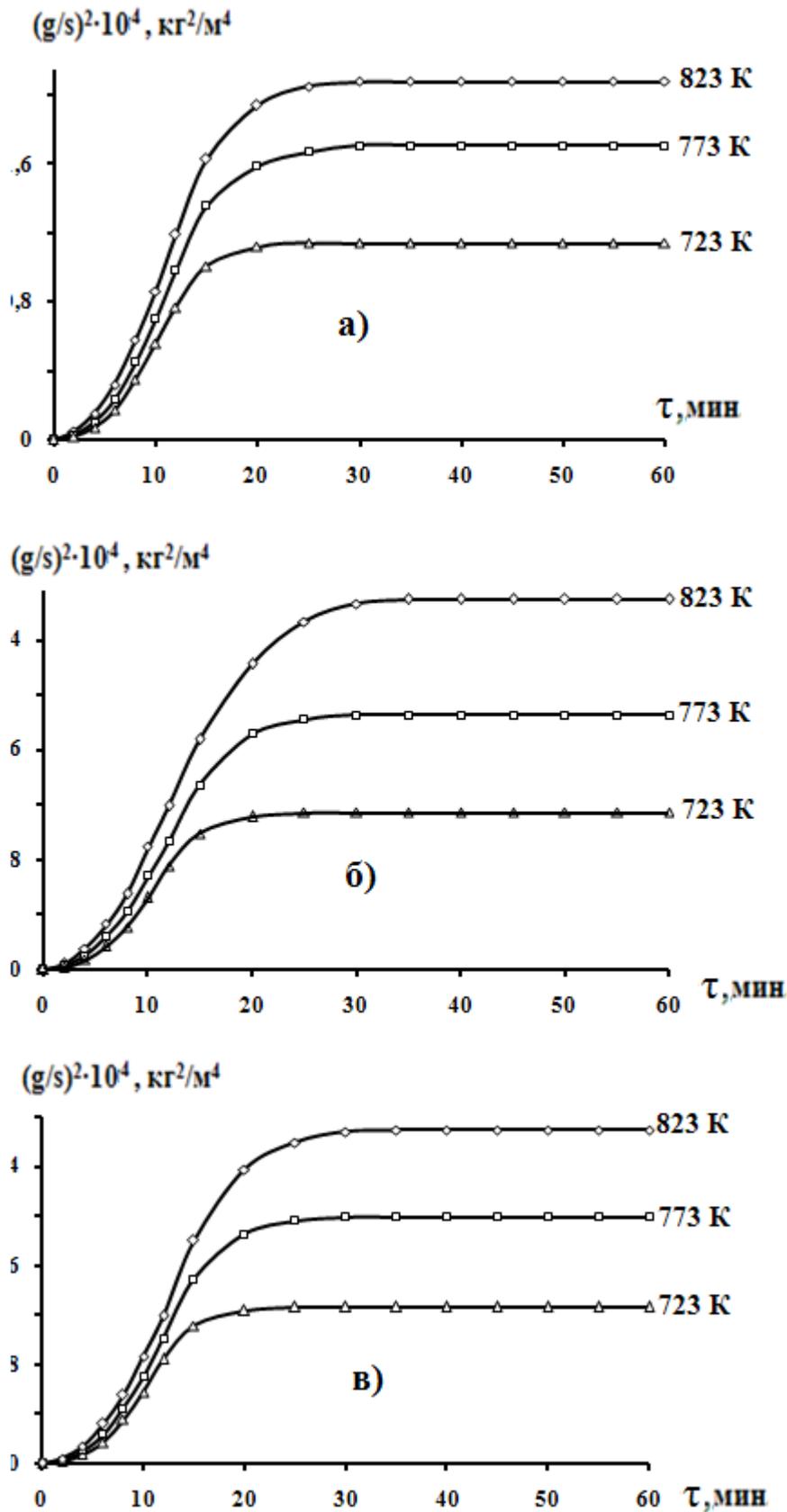


Рисунок 3.8 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («альдрей») с 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в) мас% Ga.

3.3. Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»)

Для исследования процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием сплавы легировали различными содержаниями индия – от 0,05 до 1,0 мас% In. Для полученных сплавов представленных составов были определены кинетические и энергетические характеристики (рисунки 3.9-3.15, таблицы 3.3 и 3.4).

Таблица 3.3 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием, в твёрдом состоянии

Содержание индия в сплаве, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.67	128.5
	773	2.89	
	823	3.28	
0.05	723	2.76	114.1
	773	2.95	
	823	3.39	
0.1	723	2.86	109.6
	773	3.05	
	823	3.47	
0.5	723	3.04	99.4
	773	3.20	
	823	3.57	
1.0	723	3.14	91.8
	773	3.27	
	823	3.70	

Для исходного твёрдого сплава E-AlMgSi («алдрей») кинетические процессы были определены при различных температурах, которые варьировали в пределах 723, 773 и 823 К. Было показано, что образующиеся на поверхностях исследуемых сплавов защитные плёнки в начале процесса являются слабыми, их защитные свойства еще не достаточно сформированы, и скорость окисления увеличивается с увеличением температуры окисления, что видно из таблицы 3.3.

Окисление алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с содержанием индия 0.05 и 0.1 мас% (рисунок 3.9) происходит с формированием оксидной плёнки на поверхности исследуемых сплавов более медленно, что особенно заметно в начальном этапе формирования защитной плёнки. Также видно, что температура процесса и его продолжительность не оказывают существенного влияния на окисление сплавов, то есть скорости окисления исследуемых сплавов увеличиваются незначительно.

Скорости окисления рассчитывали по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, при этом для сплава, легированного 0,05 мас% индия скорости окисления были равны $2,75 \cdot 10^{-4}$; $2,95 \cdot 10^{-4}$ и $3,39 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 723, 773 и 823 К. Для сплава, легированного 0,1 мас% In, скорости несколько выше и составили $2,86 \cdot 10^{-4}$, $3,05 \cdot 10^{-4}$ и $3,47 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 723, 773 и 823 К. Также для процессов окисления указанных сплавов были рассчитаны кажущиеся энергии активации, которые составили для сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего 0.05 мас% In - 114, 1 кДж/моль, а для сплава с содержанием индия 0,1 мас% - 109,6 кДж/моль. На основании проведённых опытов показано, что при увеличении содержания индия в сплаве кажущаяся энергия активации имеет тенденцию к снижению, что также видно из таблицы 3.3.

Были изучены кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего 0.5 и 1.0 мас% индия (рисунок 3.10), и показано, что в рассматриваемом температурном интервале (от 723 до 823 К), что скорость окисления указанных сплавов в

начале процесса окисления (через 15 минут от начала процесса) линейно возрастает, а затем принимает вид параболы, то есть процесс замедляется во времени. Из данных рисунка 3.10 можно сделать вывод, что на начальном этапе процесса окисления образование защитной плёнки на поверхности исследуемых сплавов носит точечный характер, а затем через определённый отрезок времени на поверхности сплавов образуется плотная плёнка из оксида алюминия.

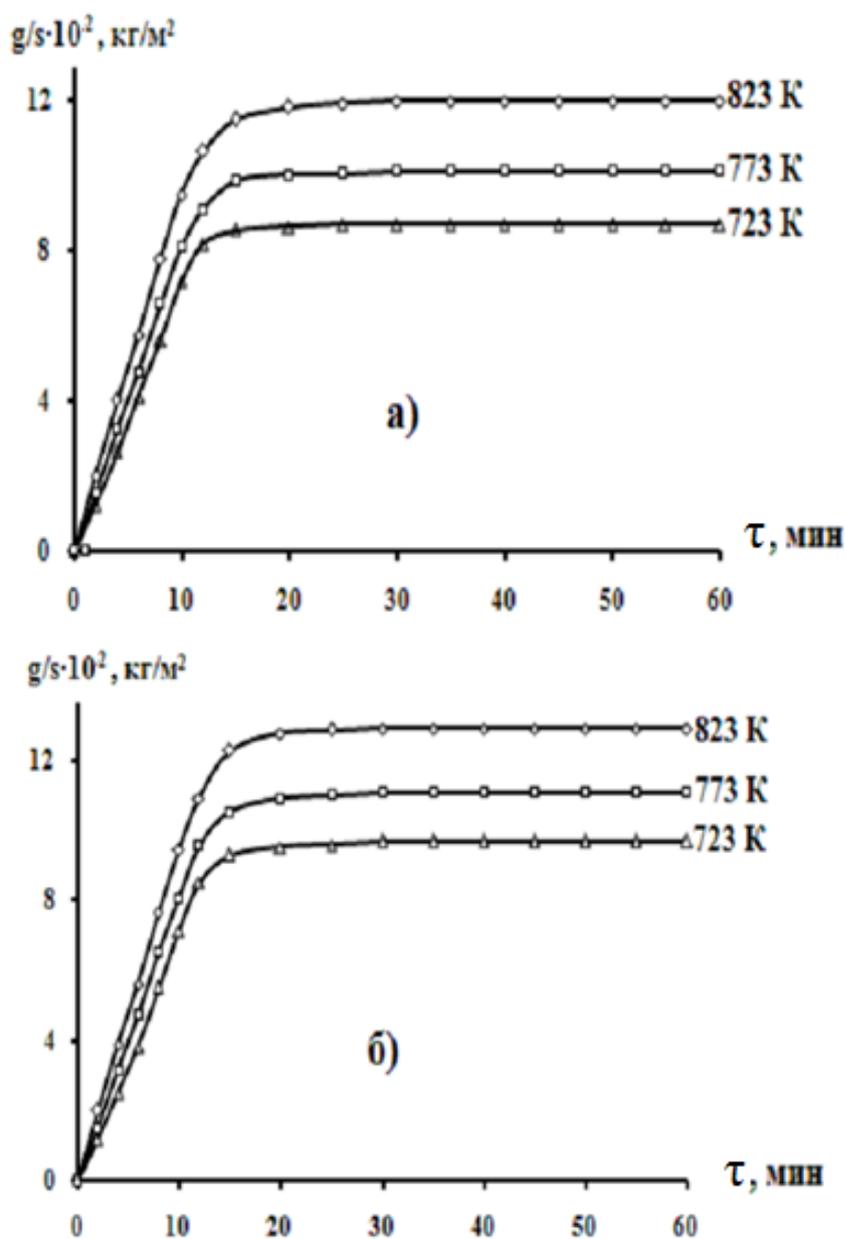


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с 0.05(а); 0.1(б) мас.% индия

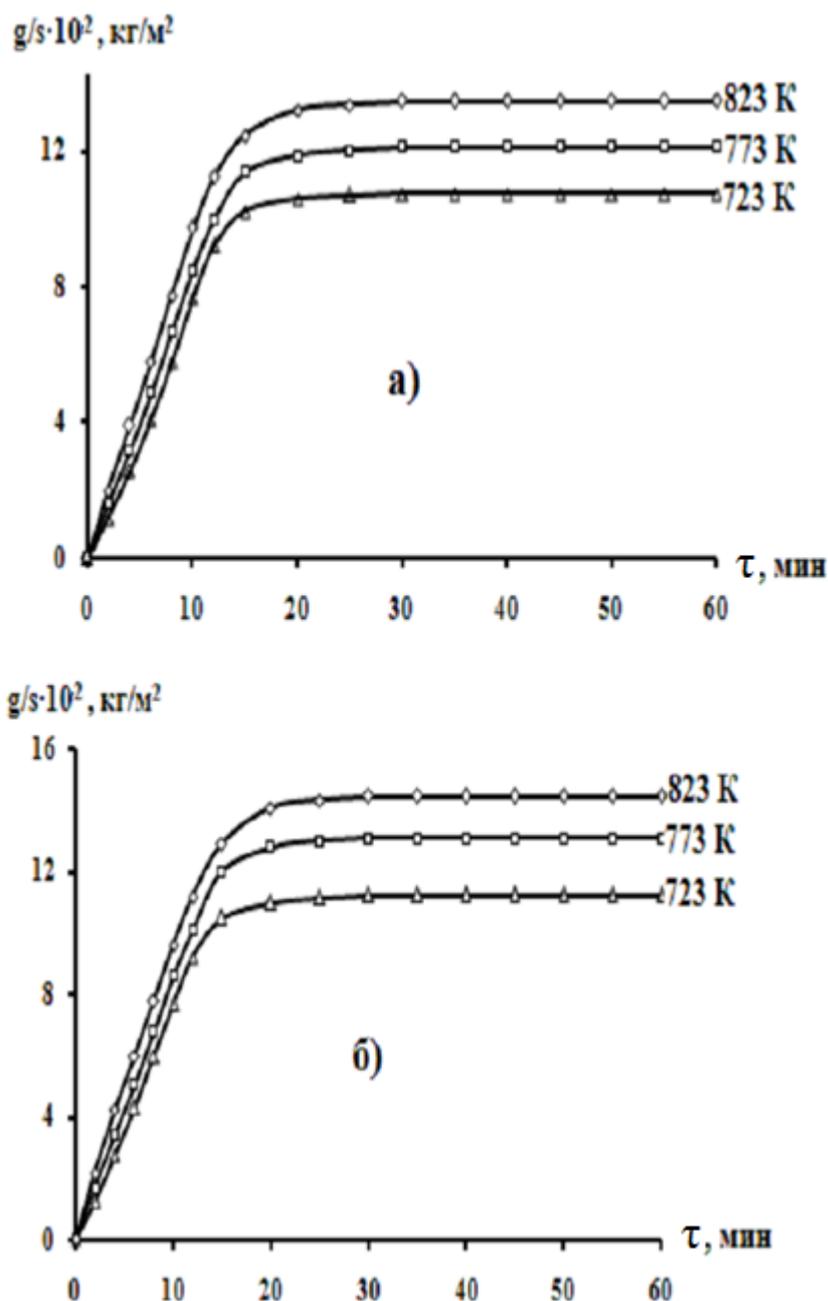


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием, мас. %: 0.5(а); 1.0(б)

Для проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего различные концентрации индия, была исследована логарифмическая зависимость $\lg K$ от $1/T$ с помощью построения графика (рисунок 3.11), составившая прямую линию. Как видно из рисунка 3.11, ниже располагаются линии, относящиеся к чистому сплаву E-AlMgSi («алдрей»), над которой в порядке возрастания содержания легирующего компонента индия

расположены линии, относящиеся к сплавам. Видно, что кривые, относящиеся к сплавам E-AlMgSi («алдрей»), с содержаниями 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас% In.

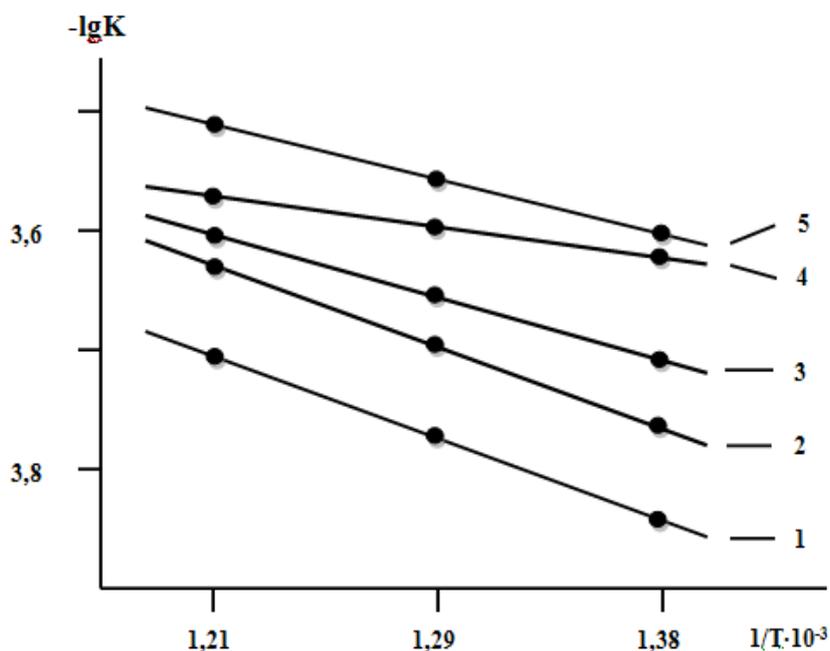


Рисунок 3.11 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»)(1) с индием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Затем для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего различные концентрации In, были построены изохроны окисления, которые представлены на рисунках 3.12 и 3.13. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры и содержания индия на всем протяжении окислительного процесса (через 10 минут - кривая 1, через 20 минут - кривая 2). Как видно из рисунков 3.12 и 3.13, на скорость окисления влияет концентрация легирующего компонента в исследуемом сплаве, что видно из снижения величин энергии активации от увеличения содержания в сплавах индия.

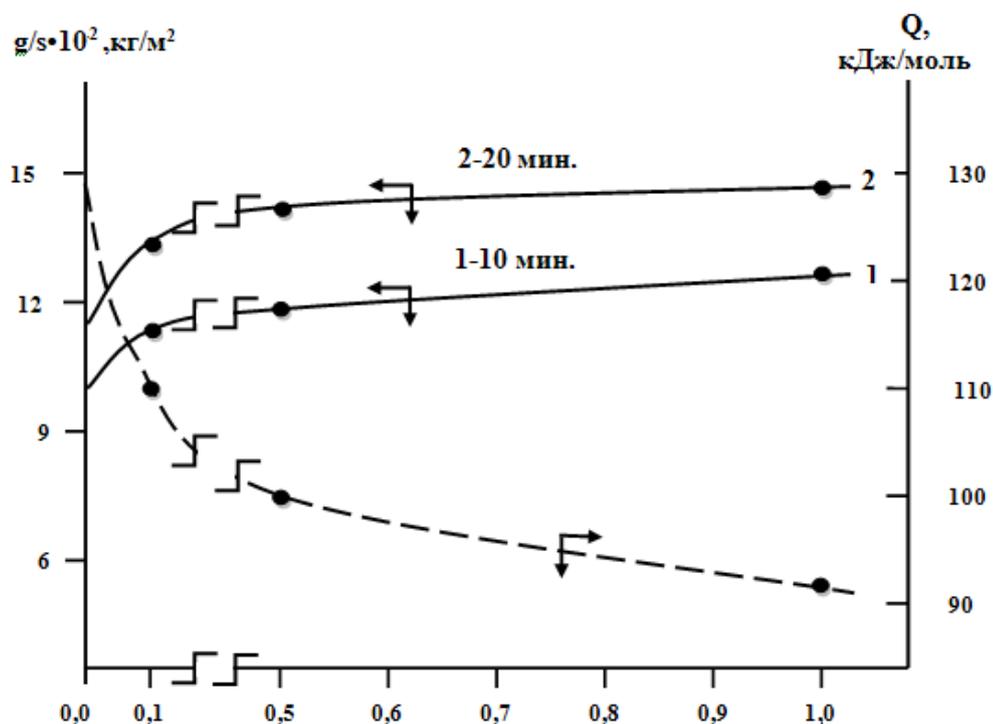


Рисунок 3.12 – Изохронны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с индием при 723 К

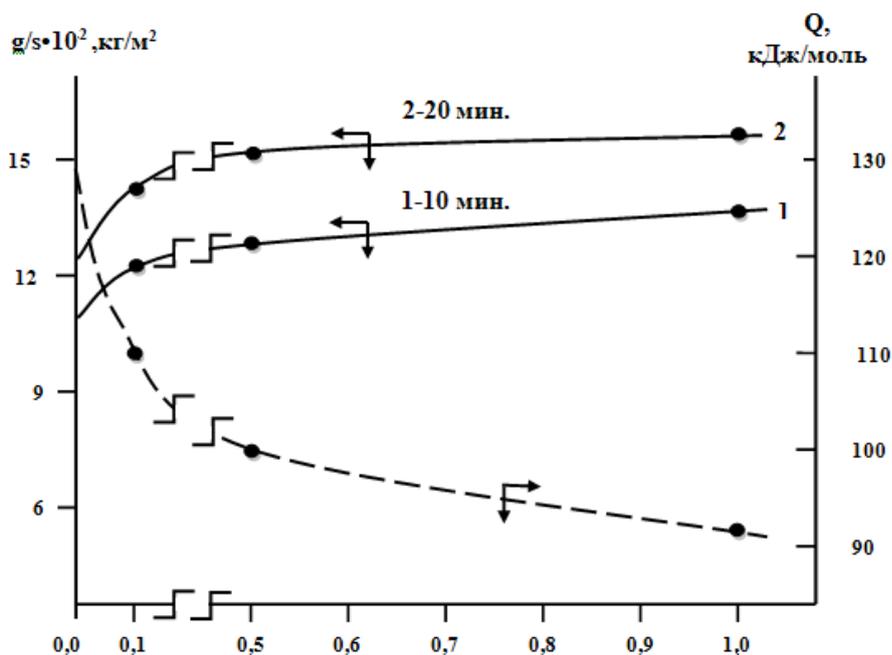


Рисунок 3.13 – Изохронны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с индием при 823 К

Кинетические кривые окисления исследуемых сплавов имеют нелинейный характер, то есть можно сказать, что окисление сплавов имеет вид гиперболы (рисунки 3.14 и 3.15). Для подтверждения нелинейности кинетических кривых окисления сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего различные концентрации In, были построены полиномы кинетических кривых окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями In, которые сведены в таблицу 3.4.

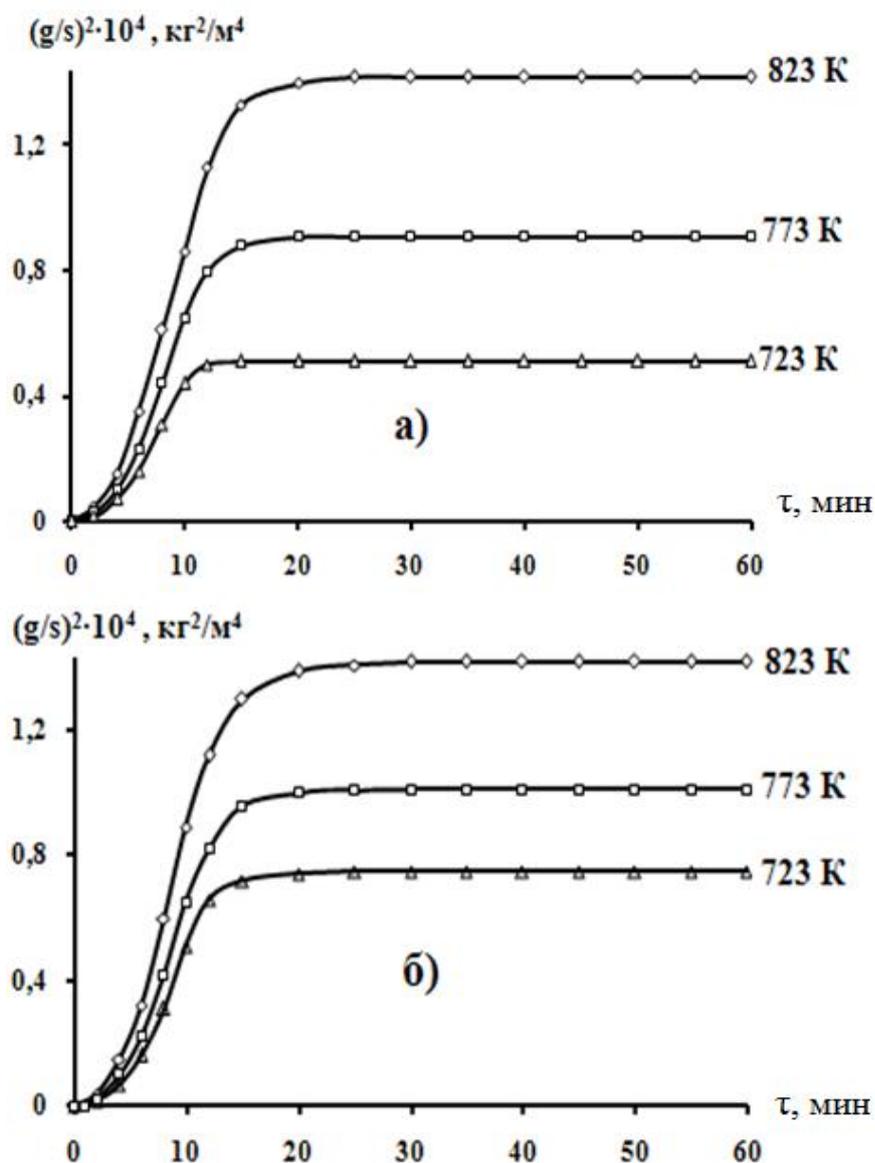


Рисунок 3.14 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») (а) с 0.05 мас% In (б).

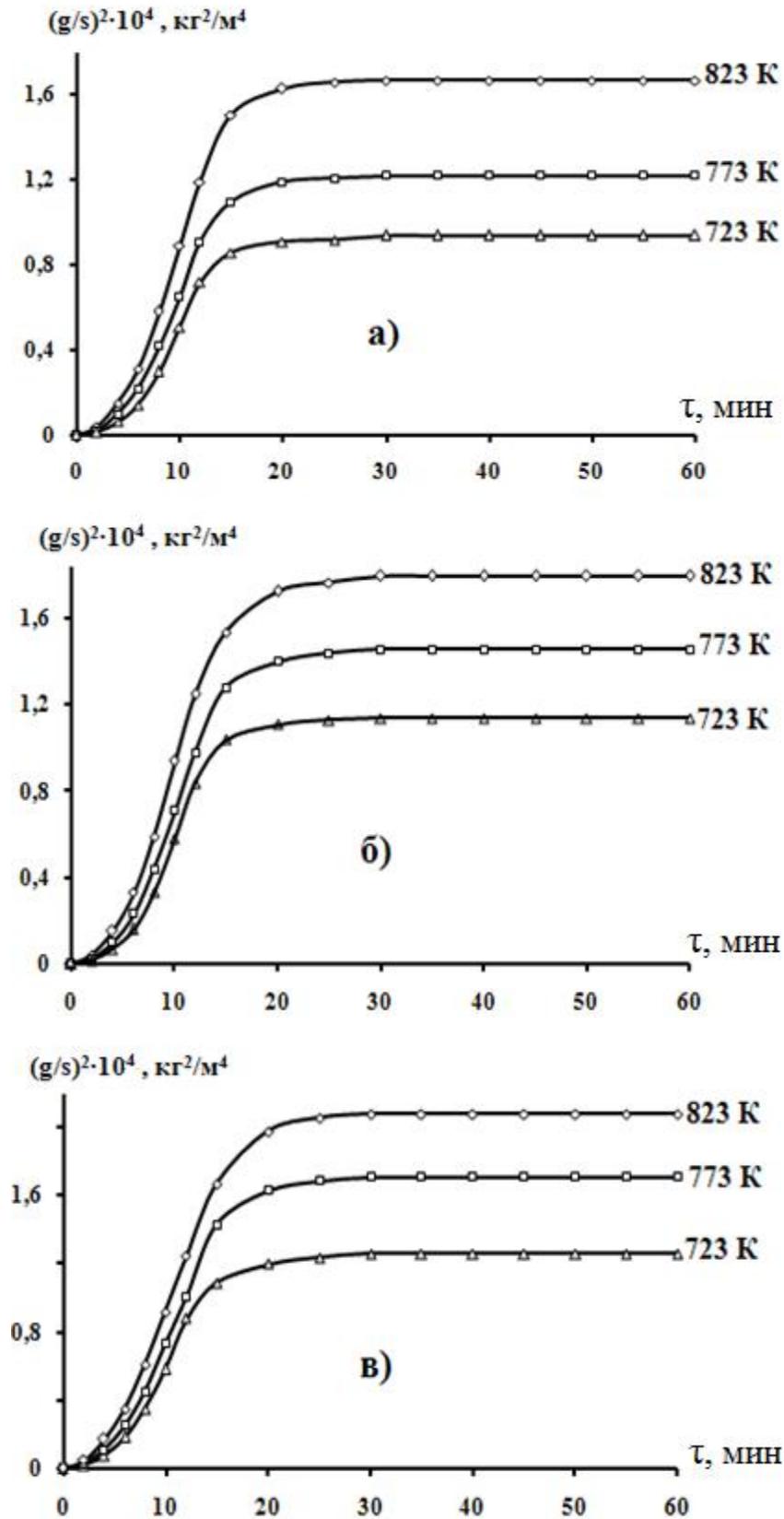


Рисунок 3.15 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с 0.1 (а); 0.5 (б) и 1.0 (в) мас% индия

Таблица 3.4 - Полиномы кинетических кривых окисления твёрдого алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), с различными содержаниями In

Содержание в сплаве In, мас%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R
0.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 0,973x$	0,981
	773	$y = -0,5 \cdot 10^5 x^4 + 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,109x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^8 x^4 + 0,000x^3 - 0,041x^2 + 1,289x$	0,994
0.05	723	$y = 0,5 \cdot 10^1 x^4 - 0,000x^3 - 0,021x^2 + 0,889x$	0,983
	773	$y = 0,5 \cdot 10^1 x^4 - 0,000x^3 - 0,028x^2 + 1,042x$	0,989
	823	$y = -0,5 \cdot 10^1 x^4 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 1,267x$	0,992
0.1	723	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,001x^2 + 0,779x$	0,985
	773	$y = 0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,012x^2 + 0,967x$	0,991
	823	$y = 0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,019x^2 + 1,164x$	0,993
0.5	723	$y = 0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,007x^2 + 0,775x$	0,986
	773	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,001x^2 + 0,934x$	0,992
	823	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,000x^3 - 0,018x^2 + 1,169x$	0,994
1.0	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,006x^2 + 0,798x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,920x$	0,995
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,000x^3 - 0,013x^2 + 1,158x$	0,997

3.4. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием

Исследования процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием от 0.05 до 1.0 мас%, проводились при температурах 723, 773 и 823 К. Химические составы сплавов и результаты

исследования обобщены графически на рисунках 3.16-3.22 и в таблицах 3.5 и 3.6.

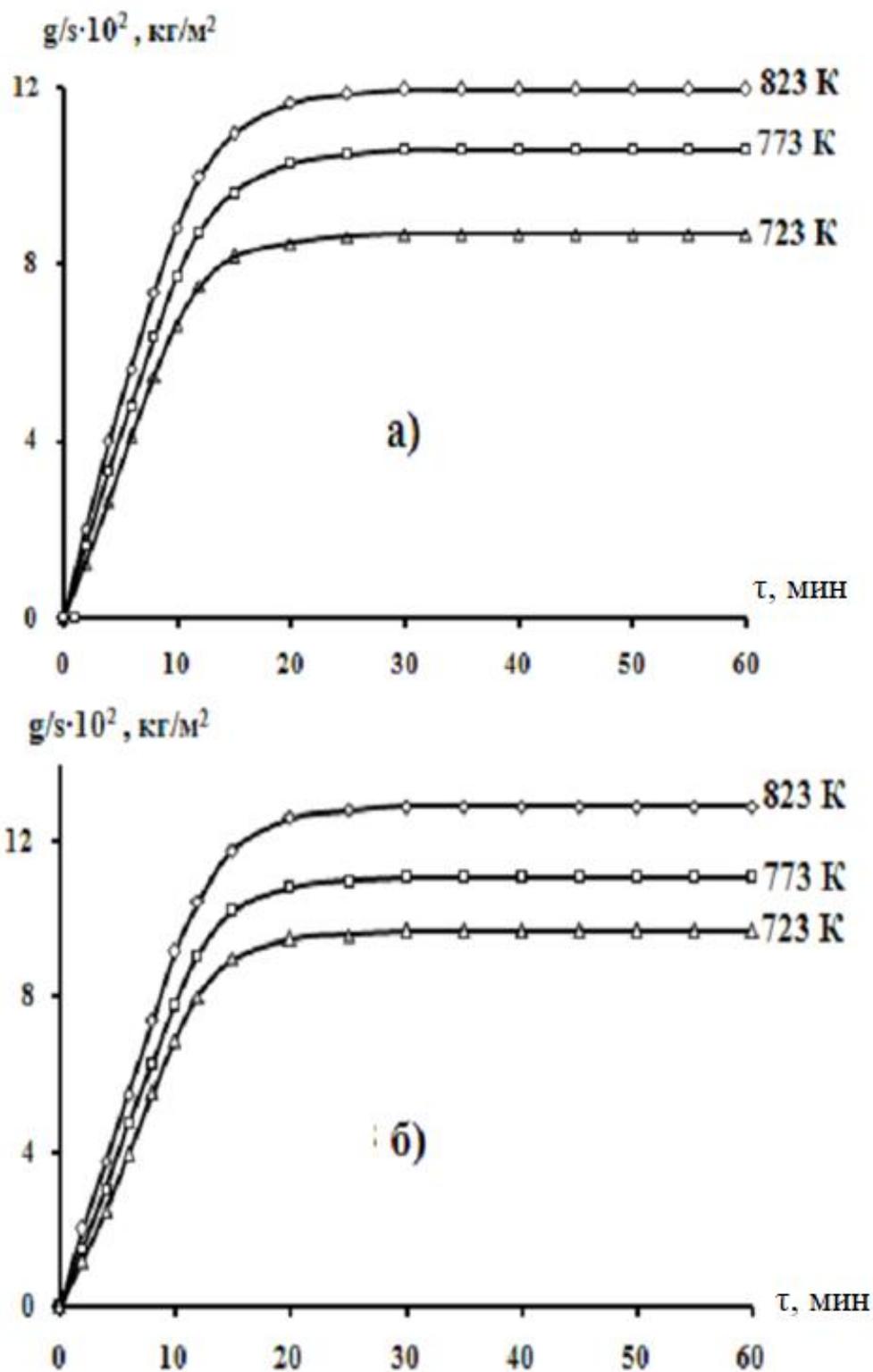


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с 0.05(а); 0.1(б) мас.% таллия

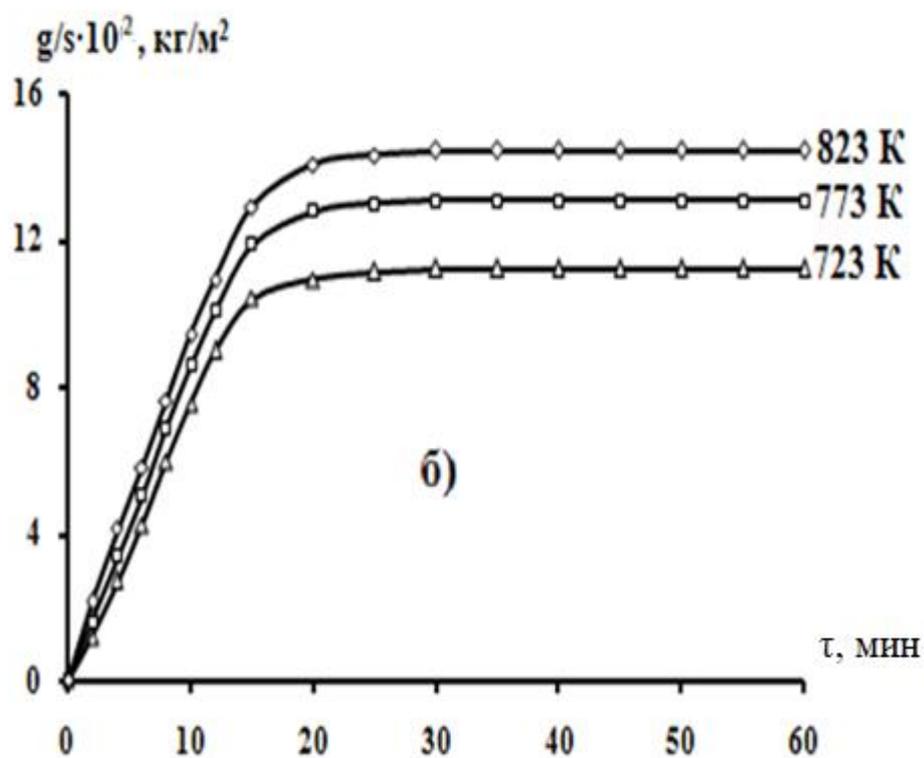
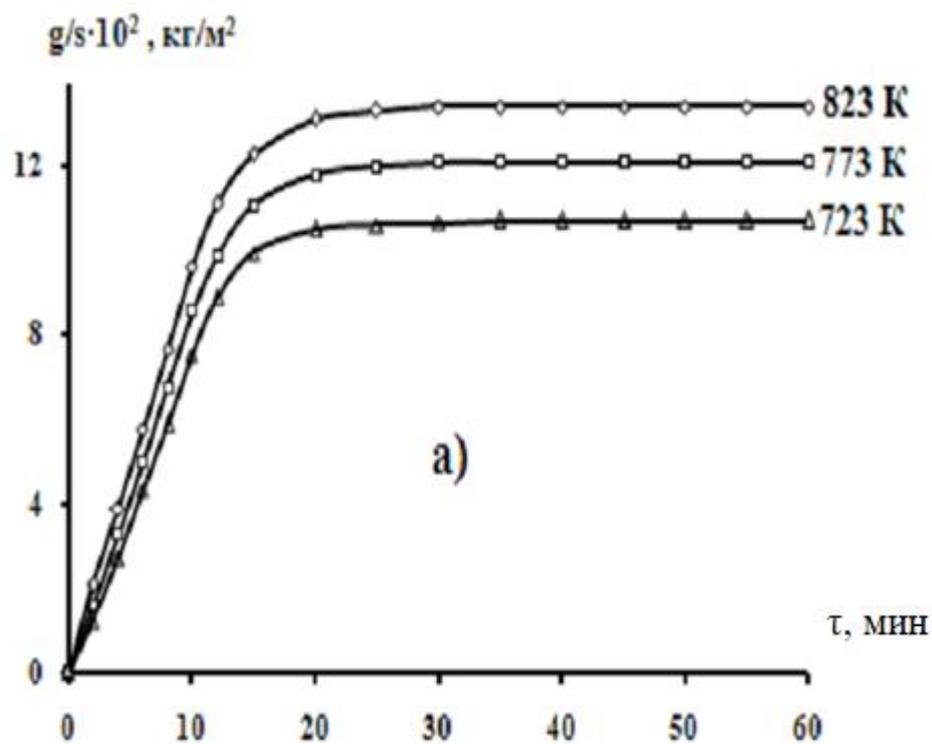


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, мас%: 0.5 (а); 1.0 (б).

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, в твёрдом состоянии

Содержание таллия в сплаве, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.67	128.5
	773	2.89	
	823	3.28	
0.05	723	2.80	108.9
	773	2.99	
	823	3.44	
0.1	723	2.90	100.3
	773	3.09	
	823	3.47	
0.5	723	3.10	91.5
	773	3.25	
	823	3.62	
1.0	723	3.19	84.1
	773	3.31	
	823	3.76	

Динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, которая отражена на рисунке 3.16, показывает увеличение скорости окисления исследуемого сплава при увеличении температуры процесса окисления. На поверхности сплава, который содержит легирующий компонент таллий (0.05 мас%), отмечается самое медленное по времени формирование защитной плёнки по сравнению со сплавами,

легированными большими содержаниями таллия (0,1; 0,5 и 1,0 мас% Tl), эту же зависимость видно из таблицы 3.5. Данную закономерность механизма окисления сплавов можно объяснить тем, что на поверхности сплавов с высоким содержанием легирующего компонента таллия происходит образование более сложных оксидов, которые обладают, соответственно, более сильными защитными характеристиками.

На рисунке 3.17 видно, что кинетические кривые, построенные для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями таллия, указывают на рост скорости окисления сплавов и, соответственно, на уменьшение кажущейся энергии активации (таблица 3.5).

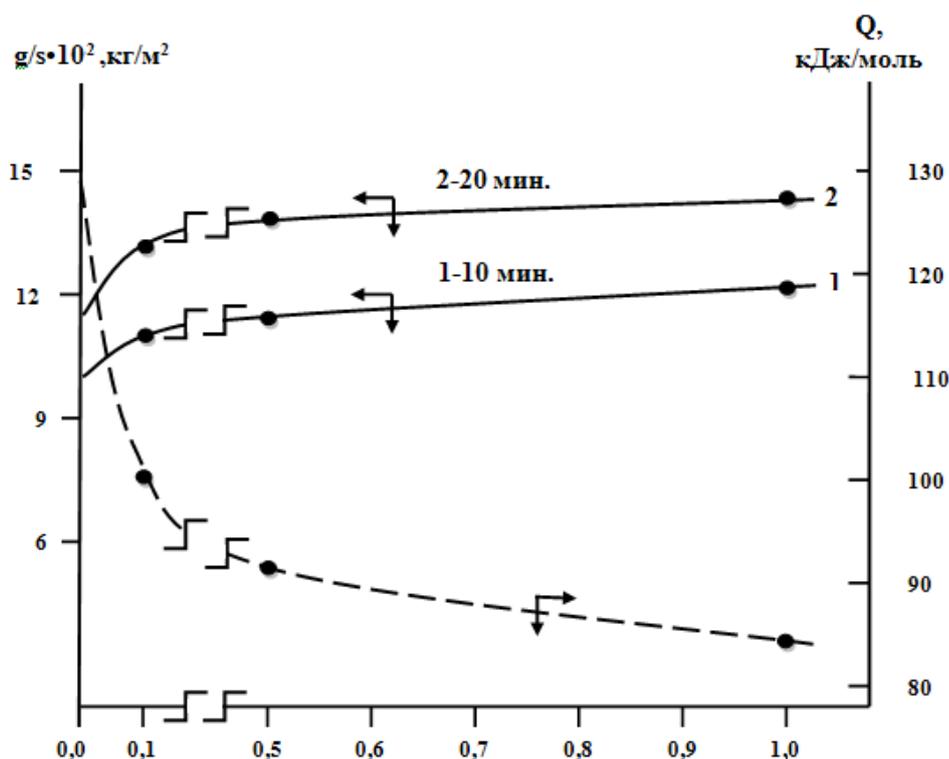


Рисунок 3.18 – Изохронны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием при 723 К

В обобщённом виде изохроны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, при 10 и 20 мин, приведены на рисунках 3.18 и 3.19. Добавка таллия несколько увеличивает

скорость окисления исходного сплава E-AlMgSi («алдрей»), что видно из снижения значений кажущейся энергии активации.

В таблице 3.6 приведены результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2-t$ (рисунки 3.20 и 3.21) для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего от 0.05 до 1.0 мас% таллия. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

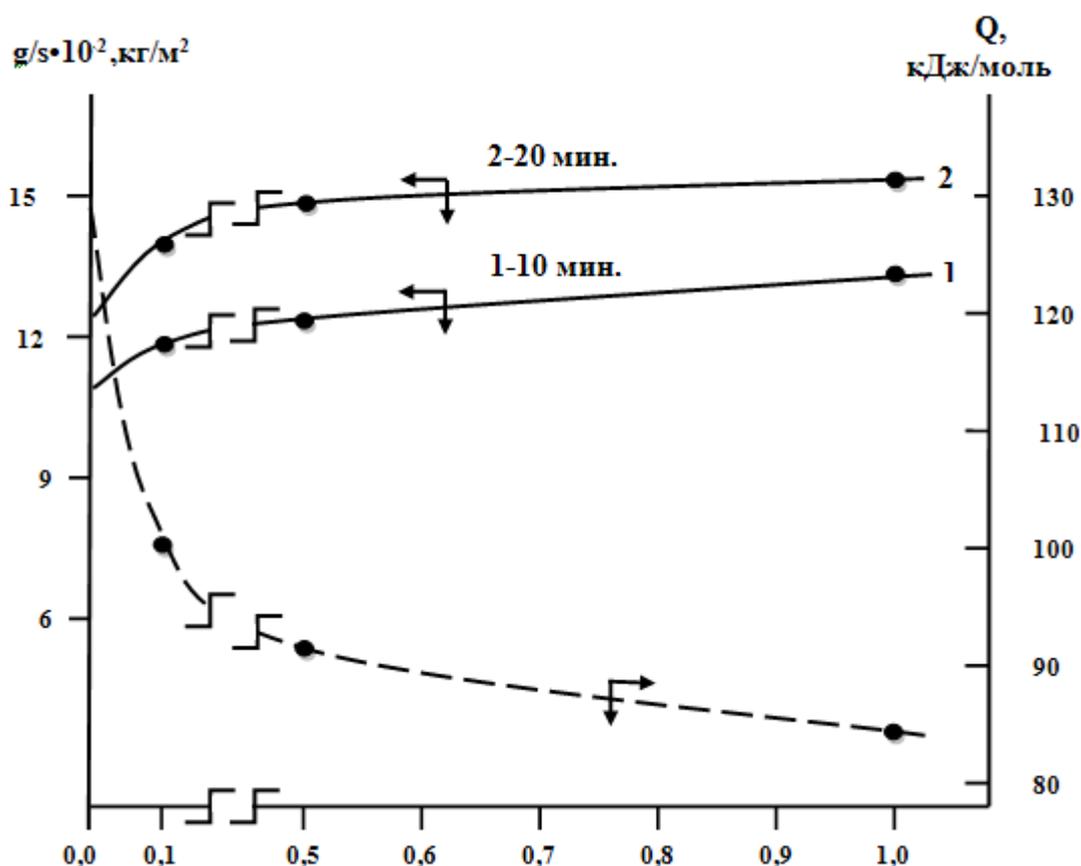


Рисунок 3.19 – Изохроны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, при 823 К

Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного таллием, представляет собой прямую линию, что свидетельствует о прямолинейности процесса окисления исследуемого сплава (рисунок 3.22).

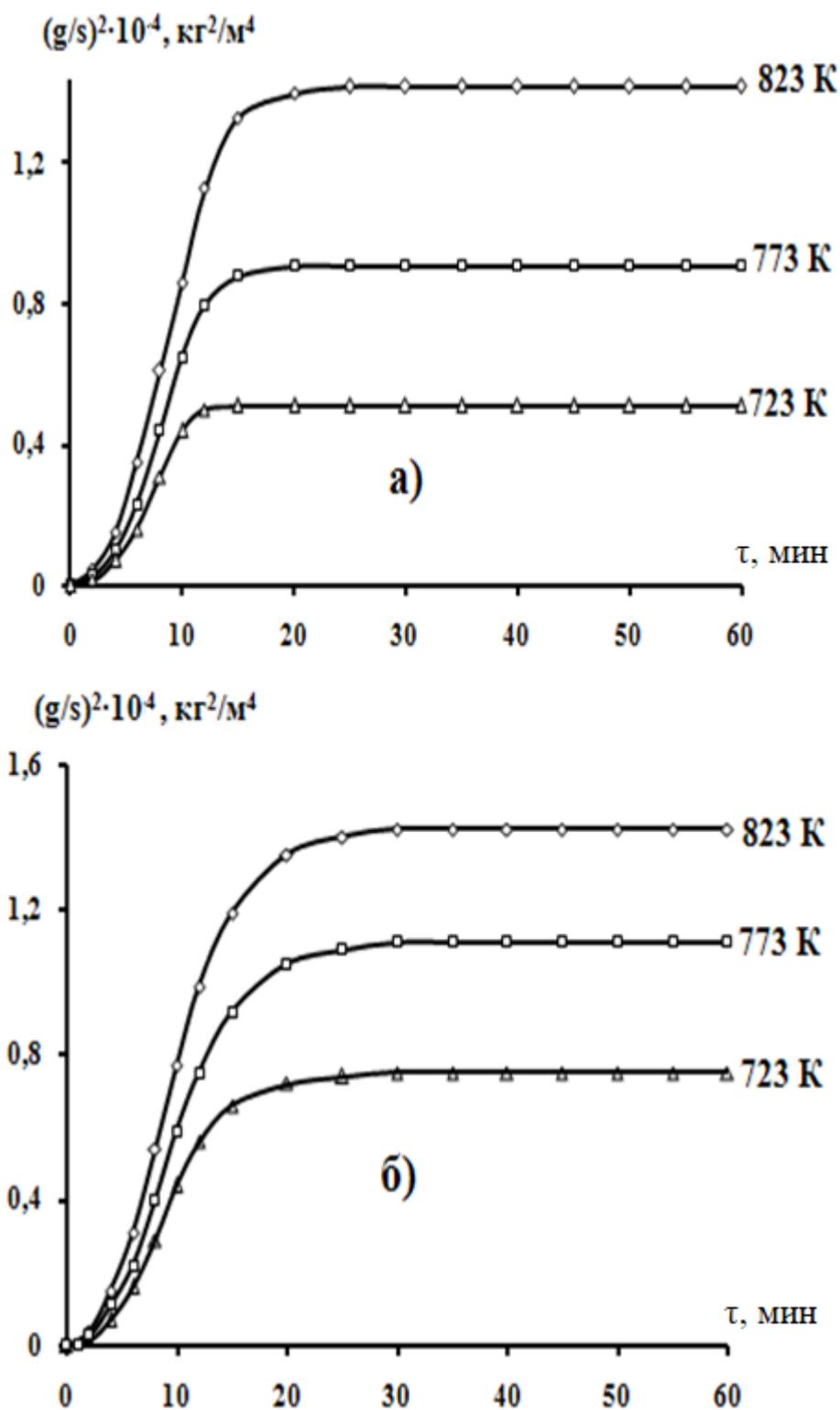


Рисунок 3.20 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») (а) с 0.05 (б) мас% таллия

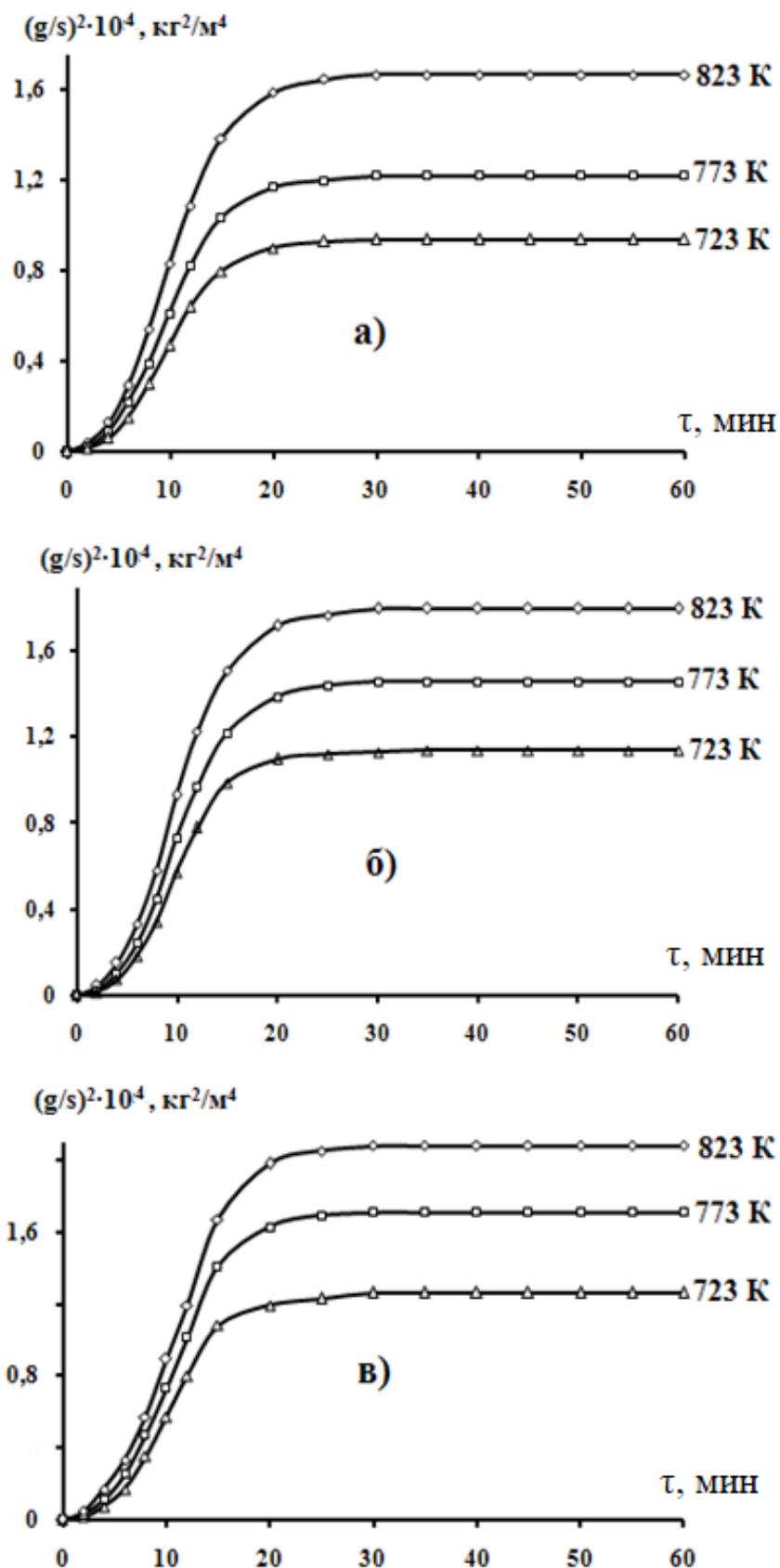


Рисунок 3.21 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с 0.1 (а); 0.5 (б) и 1.0 (в) мас% таллия

Таблица 3.6 - Полиномы кинетических кривых окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного различными содержаниями Tl

Содержание в сплаве Tl, мас%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R ²
0.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 0,973x$	0,981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,109x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8} x^4 + 0,000x^3 - 0,041x^2 + 1,289x$	0,994
0.05	723	$y = 0,5 \cdot 10^{-1} x^4 - 0,000x^3 - 0,022x^2 + 0,857x$	0,992
	773	$y = 0,5 \cdot 10^1 x^4 - 1E-04x^3 - 0,025x^2 + 1,001x$	0,996
	823	$y = -0,6 \cdot 10^7 x^4 + 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,199x$	0,997
0.1	723	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,003x^2 + 0,766x$	0,991
	773	$y = 0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,010x^2 + 0,924x$	0,994
	823	$y = 0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,017x^2 + 1,107x$	0,996
0.5	723	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,000x^2 + 0,821x$	0,991
	773	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 0,979x$	0,993
	823	$y = 0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,000x^3 - 0,019x^2 + 1,172x$	0,995
1.0	723	$y = 0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,007x^2 + 0,779x$	0,991
	773	$y = 0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001x^3 + 0,003x^2 + 0,925x$	0,995
	823	$y = 0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001x^3 - 0,007x^2 + 1,104x$	0,997

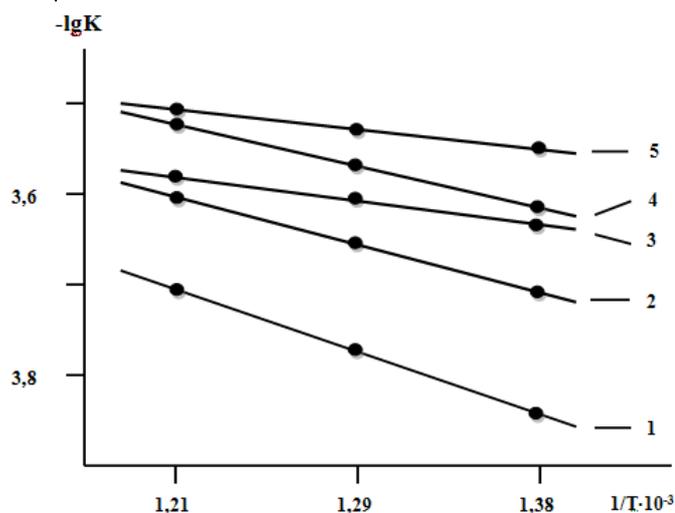


Рисунок 3.22 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»)(1), легированного таллием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

3.5. Заключение по третьей главе

Исследование поведения различных металлических сплавов в агрессивных средах, средах с высокими температурами является важным и актуальным вопросом, поскольку практически все металлы или сплавы, которые используются в технологических процессах, разрушаются в окружающей их среде – происходит либо их коррозия, либо окисление, либо на них оказывает негативное влияние высокие температуры. Поэтому перед химиками и технологами стоят актуальные задачи по решению теоретических вопросов продления срока эксплуатации металлов и сплавов, исследованию кинетических, энергетических и термодинамических свойств указанных металлов и сплавов. Для рассмотрения указанных характеристик металлов и сплавов, снижающих процессы окисления и коррозии, необходимо изучение физико-химических и кристаллохимических свойств защитных плёнок, которые формируются в результате образования оксидов на поверхностях металлов и сплавов. Выявлена закономерность, что когда объёмы образовавшихся оксидов на поверхности металла или сплава будут меньше объёмов самих металлов или сплавов, то защитные плёнки на их поверхности будут пористыми, не сплошными, что оказывает отрицательное воздействие на металлы и сплавы. Кислород в данном случае имеет свободный доступ к поверхности металлов или сплавов, усиливая и ускоряя процесс окисления. Когда продукты окисления являются нелетучими твёрдыми веществами, их отложение происходит на внешних поверхностях металлов или сплавов, при этом происходит образование защитного оксидного слоя. Если защитные пленки формируются плотными, в них отсутствуют поры, то кислород может проникать к поверхности металла или сплава только проникая вглубь твёрдой фазы. Легирующие химические элементы, находясь в составе оксидов защищаемого сплава, затрудняют диффузию кислорода к поверхности сплава и, тем самым, замедляют общий процесс окисления [82-84].

В таблице 3.7 приводятся результаты обобщения проведённых исследований алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»),

легированного различными содержаниями галлия, индия и таллия, по изучению изменения кажущейся энергии активации окисления в зависимости от концентрации легирующих компонентов. Как видно из таблицы 3.7, максимальное значение энергии активации отмечается у сплава для сплава E-AlMgSi, легированного 0,05 мас% Ga – 120,3 кДж/моль, минимальное значение – соответственно у сплава с содержанием 1,0 мас% таллия.

Таблица 3.7 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии

Содержание легирующих компонентов в сплаве, мас%	0,05	0,1	0,5	1,0
Галлий	120.3	117.8	108.5	98.9
Индий	114.1	109.6	99.4	91.8
Таллий	108.9	100.3	91.5	84.1

На основании проведённых исследований кинетики окисления твёрдого алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного галлием, индием и таллием, было выявлено следующее:

1. окисление рассмотренных сплавов протекает соответственно гиперболического закона, а скорости окисления составляют $\sim 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹;
2. сплав E-AlMgSi («алдрей») с галлием имеет самые малые скорости окисления, а сплав E-AlMgSi («алдрей»), легированный таллием - самые высокие скорости окисления.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО E-AlMgSi («алдрей»), ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Для электрохимических исследований образцов алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), химического состава, мас%: Si - 0,5; Mg - 0,5, были исследованы анодные и катодные поляризации, которые проводили в 3% растворе электролита NaCl [85]. Образцы погружались в исследуемый раствор электролита и поляризовали от начального потенциала до значений, когда отмечались максимальные значения плотности тока исследуемых образцов. При этом рассчитывались значения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) образцов. Результаты измерений обобщены на рисунке 4.1 (кривая 1). После чего для образцов сплавов проводили поляризацию в обратном направлении (рисунок 4.1, кривые 2 и 3), доведя значения потенциала до значения 1,3 В, при котором оксидная плёнка на поверхности образца сплава растворялась. Затем для образцов сплавов проводили переполаризацию, при которой фиксировался потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) во время перехода катодного потенциала в анодный потенциал (рисунок 4.1, кривая 4).

Таким образом, была получена поляризационная кривая, на которой были определены величины основных электрохимических потенциалов исследуемых сплавов:

- $E_{\text{ст.}}$ или — $E_{\text{св.кор.}}$ стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;
- $E_{\text{рп.}}$ — потенциал репассивации;
- $E_{\text{п.о.}}$ — потенциал питтингообразования;
- $E_{\text{кор.}}$ — потенциал коррозии;
- $i_{\text{кор.}}$ — ток коррозии.

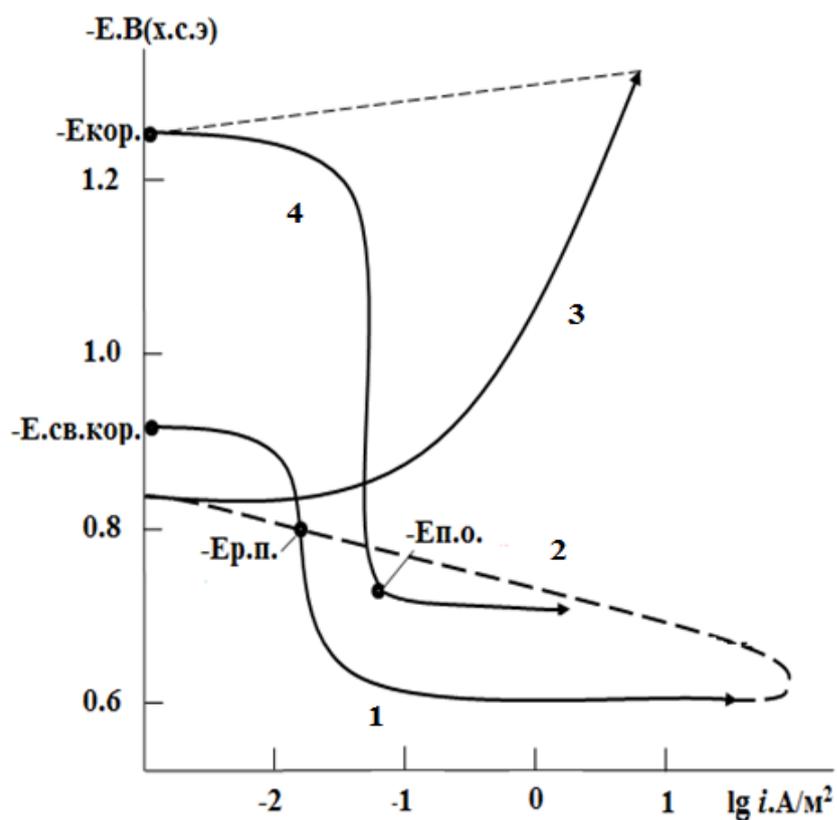


Рисунок 4.1 – Анодная и катодная поляризационная (2мВ/с) кривая сплава E-AlMgSi (“алдрей”), в среде электролита 3% NaCl [85]

По катодной кривой также рассчитывали величину тока коррозии исследуемого сплава, в расчётах учитывали тафеловскую наклонную (v_k), значение которой составляло 0.12, поскольку для алюминия и сплавов на его основе в нейтральных средах питтинговая коррозия протекает в зависимости от ионизации кислорода и его катодной реакции. Скорость коррозии для сплавов вычисляли по формуле:

$$K = i_{\text{кор.}} \cdot k,$$

принимая для алюминия k равным 0.335 г/А·ч.

В вычислениях электрохимических потенциалов указанных сплавов была также рассчитана их воспроизводимость, которая составила от ± 5 до ± 10 мВ, Также рассчитывали плотность тока коррозии, которая была равна от $0,001 \cdot 10^{-2}$ до $0,005 \cdot 10^{-2}$ А/м². Подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов представлена в работах [86-94].

4.2. Влияние добавок галлия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в растворе электролита NaCl [2, 5-А]

В данной серии опытов рассмотрены коррозионно-электрохимические исследования сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, в растворе электролита NaCl (таблицы 4.1-4.4 и рисунки 4.2-4.5). На рисунке 4.2 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, в растворе электролита NaCl. Как видно из таблиц 4.1-4.3, значения потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}$) при погружении исследуемых сплавов в раствор электролита смещаются в область более положительных значений.

В таблице 4.4 для исследуемых сплавов приводятся расчёты их коррозионно-электрохимических свойств. На основании результатов таблицы 4.4 можно констатировать, что легирование исходного алюминиевого сплава AlMgSi («алдрей») различными содержаниями галлия (от 0.05 до 1.0 мас% Ga) в растворах электролита NaCl различных концентраций смещают электрохимические потенциалы исследуемых сплавов (потенциал коррозии, потенциал репассивации и потенциал питтингообразования) в область более положительных значений, при этом происходит увеличение стойкости исследуемых сплавов к питтинговой коррозии.

Зависимости скоростей коррозии алюминиевого сплава AlMgSi («алдрей») от содержания галлия, в растворах электролита 0.03, 0.3 и 3.0% NaCl приведены на рисунке 4.3. Как видно из рисунка 4.3, добавки галлия к алюминиевому сплаву E-AlMgSi («алдрей») значительно снижают скорость коррозии исследуемого сплава при всех концентрациях (0,03; 0,3 и 3,0%) NaCl.

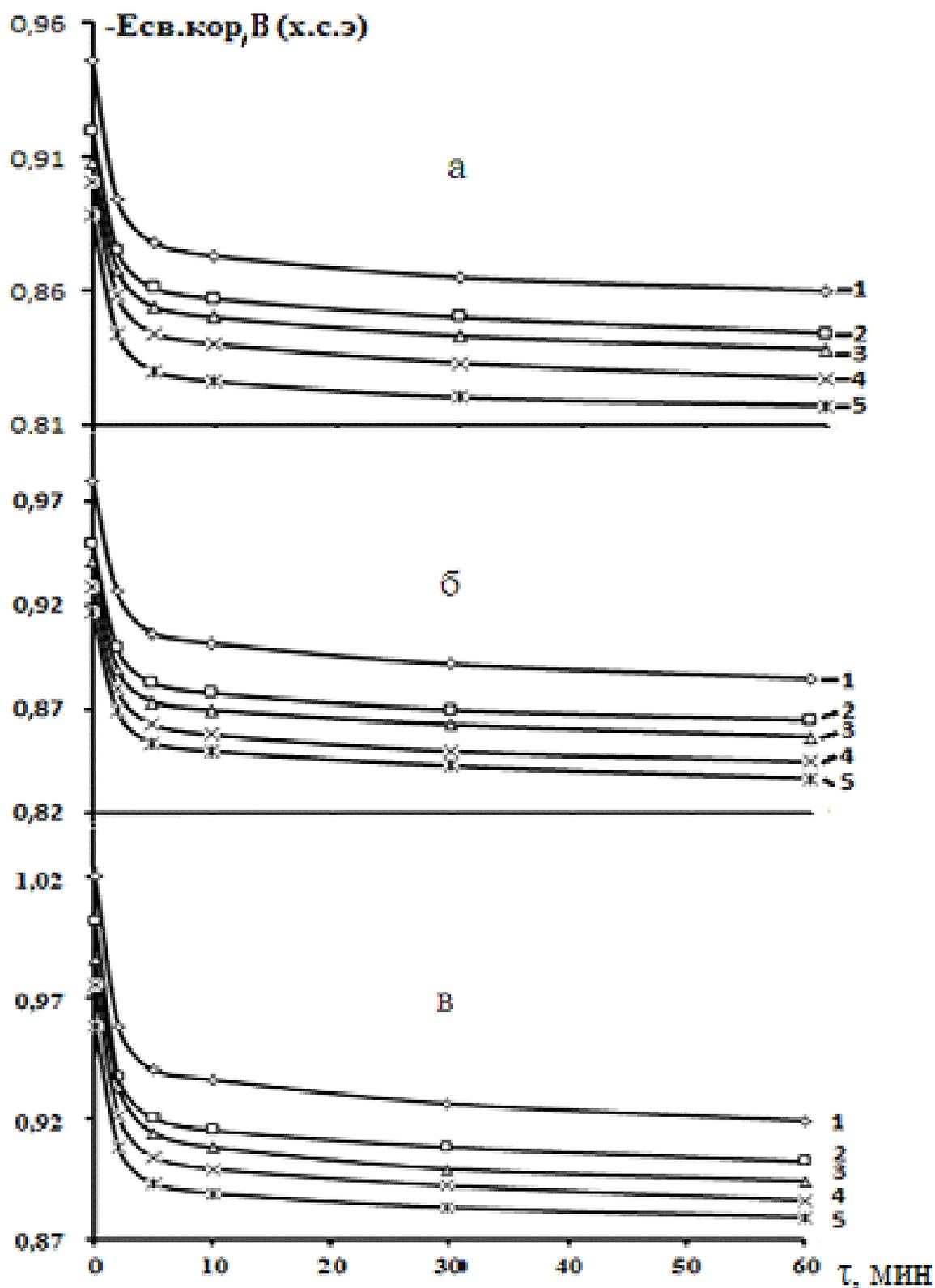


Рисунок 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кор., В) сплава AlMgSi (“алдрей”) (1), содержащего галлий, мас. %: .01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.1 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E,B) сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания галлием, в среде 0,03%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание галлия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,946	0,920	0,908	0,901	0,888
0,15	0,937	0,913	0,901	0,894	0,880
0,2	0,930	0,906	0,895	0,887	0,872
0,3	0,922	0,899	0,889	0,881	0,866
0,4	0,914	0,892	0,883	0,875	0,860
0,5	0,907	0,886	0,878	0,869	0,854
0,6	0,900	0,880	0,873	0,863	0,849
2	0,894	0,875	0,868	0,858	0,844
3	0,888	0,870	0,863	0,853	0,839
4	0,883	0,865	0,858	0,848	0,834
5	0,878	0,861	0,854	0,844	0,830
10	0,873	0,857	0,850	0,840	0,826
20	0,869	0,853	0,846	0,836	0,823
30	0,865	0,850	0,843	0,833	0,820
40	0,862	0,847	0,840	0,830	0,818
50	0,860	0,845	0,838	0,828	0,817
60	0,860	0,844	0,838	0,827	0,817

При выполнении исследований также была выявлена зависимость скорости коррозии исследуемых сплавов от концентрации в растворе электролита NaCl хлорид-ионов. Показано, что скорость коррозии увеличивается при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе электролита. Результаты изучения данной зависимости отражены на рисунке 4.3 и в таблице 4.4, из которых видно, что минимальная скорость коррозии наблюдается для сплава E-AlMgSi («алдрей») с содержанием Ga, равным 0,05

мас% в растворе 0,03% NaCl – $15,74 \cdot 10^3$ г/м²·час, сила тока для этого сплава также является минимальной и составляет $0,047 \cdot 10^2$ А/м². Для сплава с содержанием галлия 1,0 мас% в растворе 3,0% NaCl – скорость коррозии имеет максимальное значение $24,45 \cdot 10^3$ г/м²·час, и минимальное значение силы тока - $0,073 \cdot 10^2$ А/м².

Таблица 4.2 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е,В) сплава E-AlMgSi (“алдрей”) от содержания галлием, в среде 0,3%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание галлия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,985	0,955	0,946	0,934	0,922
0,15	0,976	0,947	0,938	0,926	0,914
0,2	0,968	0,939	0,930	0,919	0,907
0,3	0,961	0,932	0,922	0,912	0,900
0,4	0,954	0,925	0,915	0,905	0,893
0,5	0,946	0,918	0,908	0,898	0,887
0,6	0,938	0,911	0,901	0,891	0,881
2	0,932	0,905	0,895	0,885	0,875
3	0,925	0,899	0,889	0,879	0,869
4	0,918	0,893	0,884	0,873	0,864
5	0,912	0,888	0,879	0,868	0,859
10	0,907	0,883	0,875	0,863	0,855
20	0,902	0,879	0,871	0,859	0,851
30	0,897	0,875	0,868	0,855	0,848
40	0,893	0,872	0,865	0,852	0,845
50	0,891	0,870	0,863	0,850	0,843
60	0,890	0,870	0,862	0,850	0,842

Таблица 4.3 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания галлия, в растворе электролита 3.0% NaCl

Время выдержки, мин	Содержание галлия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,020	1,002	0,986	0,975	0,958
0,15	1,010	0,991	0,978	0,967	0,949
0,2	1,002	0,979	0,970	0,958	0,941
0,3	0,995	0,968	0,962	0,950	0,934
0,4	0,986	0,959	0,954	0,942	0,927
0,5	0,977	0,951	0,947	0,935	0,920
0,6	0,967	0,944	0,940	0,928	0,914
2	0,958	0,937	0,933	0,921	0,908
3	0,950	0,931	0,927	0,915	0,903
4	0,945	0,925	0,920	0,909	0,898
5	0,940	0,920	0,914	0,904	0,893
10	0,936	0,915	0,908	0,899	0,889
20	0,930	0,911	0,903	0,895	0,886
30	0,926	0,908	0,899	0,892	0,883
40	0,922	0,905	0,896	0,889	0,881
50	0,920	0,903	0,894	0,887	0,879
60	0,919	0,902	0,894	0,886	0,879

Противоположная зависимость прослеживается при изучении зависимости плотности тока от концентрации хлорид-ионов в растворе электролита, то есть чем выше содержание хлорид-ионов в электролите, тем меньше значения плотности тока (рисунок 4.4). Следовательно, сплав E-AlMgSi («алдрей») с содержанием Ga, равным 1,0 мас% в растворе 0,03% NaCl, является оптимальным в коррозионном отношении.

Таблица 4.4 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями Ga, в растворе электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание галлия в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ² , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	-	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0.05	0,844	1,082	0,595	0,710	0,047	15,74
	0.1	0,838	1,067	0,587	0,710	0,045	15,07
	0.5	0,827	1,050	0,579	0,704	0,043	14,40
	1.0	0,817	1,044	0,565	0,700	0,041	13,73
0.3	-	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0.05	0,870	1,164	0,660	0,756	0,065	21,77
	0.1	0,862	1,147	0,649	0,752	0,063	21,10
	0.5	0,850	1,132	0,642	0,748	0,060	20,10
	1.0	0,842	1,119	0,636	0,748	0,058	19,43
3.0	-	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0.05	0,902	1,224	0,720	0,780	0,080	26,80
	0.1	0,894	1,217	0,710	0,776	0,077	25,79
	0.5	0,886	1,210	0,704	0,769	0,075	25,12
	1.0	0,879	1,200	0,696	0,760	0,073	24,45

Также в процессе исследования для сплава E-AlMgSi («алдрей») с различным содержанием Ga были построены поляризационные кривые (рисунок 4.5). Из расположения анодных поляризационных кривых видно, что все исследуемые электрохимические потенциалы в растворе электролита NaCl смещаются в области более положительных значений в присутствии легирующего компонента Ga, то есть можно констатировать, что для сплавов

Е-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями Ga скорости анодного растворения снижаются с увеличением содержания легирующего компонента.

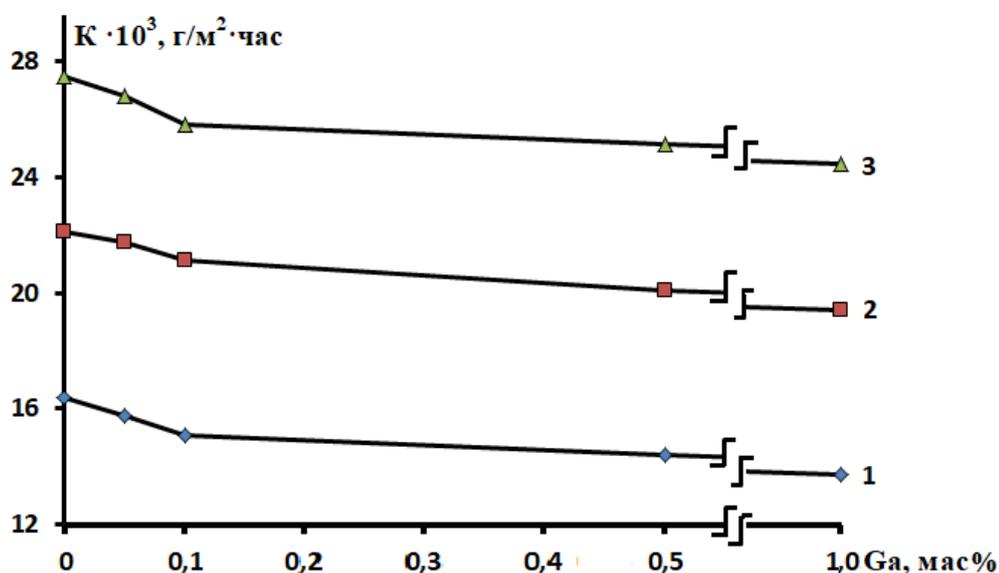


Рисунок 4.3 - Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава Е-AlMgSi («алдрей») от концентраций галлия, в растворе электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0% (3) NaCl.

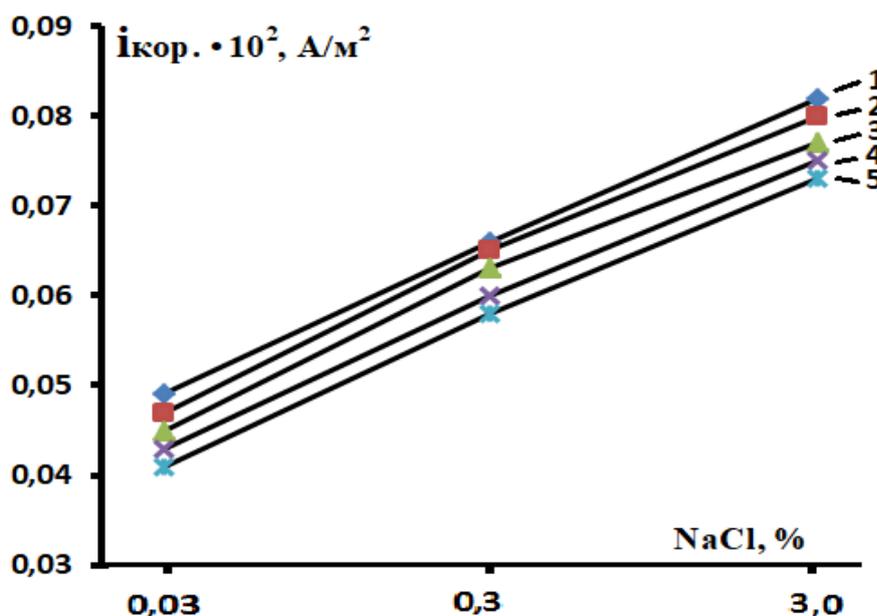


Рисунок 4.4 - Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава Е-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего галлий, мас%: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) от концентрации NaCl.

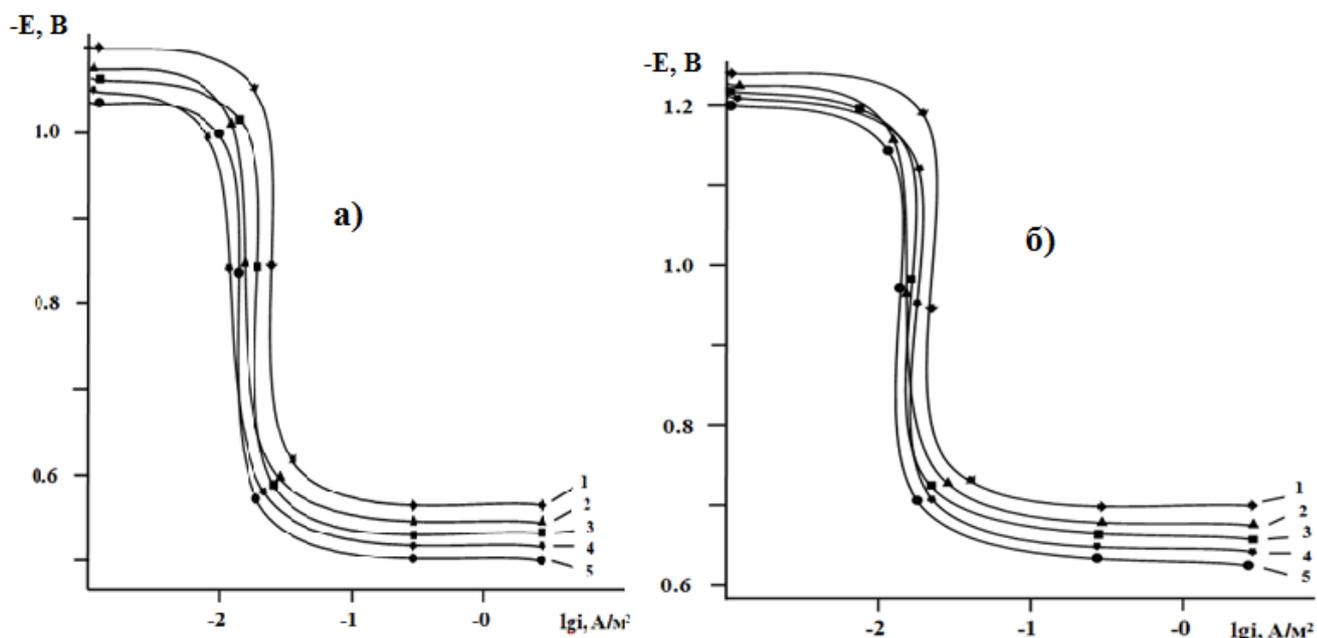


Рисунок 4.5 - Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего Ga, мас%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), в растворе электролита 0.03% (а) и 3% (б) NaCl.

Так как легирование галлием сплава E-AlMgSi («алдрей») снижает скорость его коррозии и сдвигает его электрохимические потенциалы в область более положительных значений, то данную тенденцию можно объяснить с точки зрения гетерогенности структуры исследуемых сплавов, когда легирование Ga увеличивает гетерогенность данных сплавов. Исследование микроструктуры рассматриваемых сплавов проводилось с помощью электронного микроскопа с увеличением в 650 раз (рисунок 4.6).

Как видно из рисунка 4.6а, у исходного сплава фаза Mg_2Si представлена игольчатой формой, на рисунке 4.6б строение микроструктуры несколько изменяется, так как в твёрдый исходный сплав E-AlMgSi («алдрей») вводится легирующий элемент галлий с содержанием 0,05 мас% Ga. Далее с увеличением легирующего компонента галлия в сплаве до 0,5 и 1,0 мас% микроструктура исходного исследуемого сплава претерпевает значительные изменения (рисунок 4.6в-д), так как выделение фазы Mg_2Si с ростом содержания галлия в сплаве тормозится до минимальных значений.

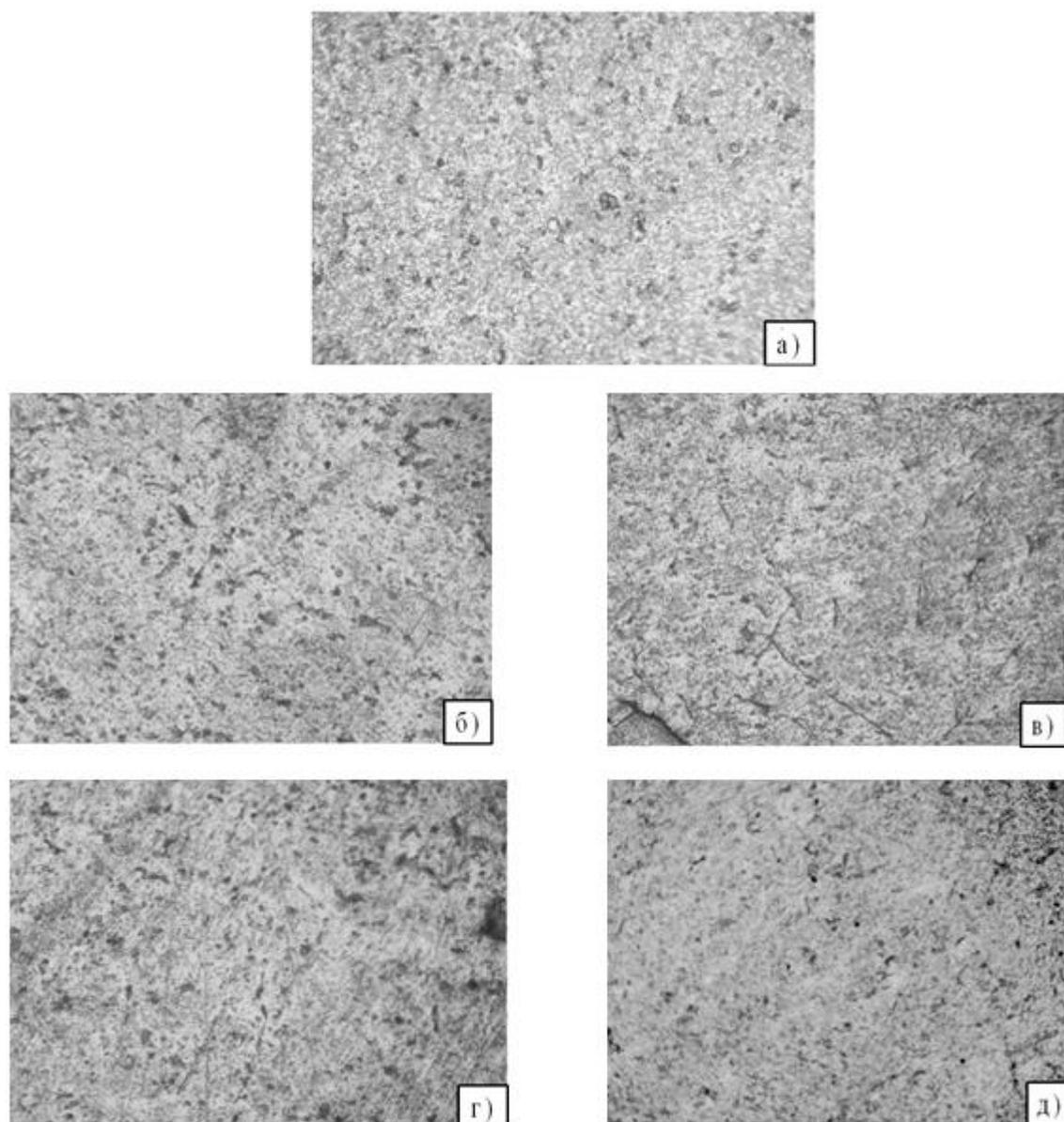


Рисунок 4.6 - Микроструктуры (x650) алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») (а), легированного галлием, мас%: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) и 1.0 (д).

4.3. Влияние добавок индия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита NaCl [2, 5-A]

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием, в среде электролита NaCl представлены в таблицах 4.5-4.8 и на рисунках 4.7-4.10. На рисунке 4.7 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$,

В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с индием, в среде электролита NaCl. Для исследованных образцов сплавов выявлен сдвиг потенциалов свободной коррозии в область более положительных значений при погружении образцов в раствор электролита NaCl (таблицы 4.5-4.7).

Таблица 4.5 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E,B) сплава E-AlMgSi (“алдрей”) от содержания индием, в среде 0,03%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание индия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,946	0,916	0,899	0,885	0,877
0,15	0,937	0,908	0,891	0,876	0,869
0,2	0,930	0,900	0,884	0,868	0,862
0,3	0,922	0,893	0,877	0,863	0,855
0,4	0,914	0,886	0,869	0,856	0,848
0,5	0,907	0,880	0,863	0,849	0,841
0,6	0,900	0,874	0,857	0,843	0,835
2	0,894	0,867	0,852	0,837	0,829
3	0,888	0,861	0,847	0,832	0,824
4	0,883	0,856	0,842	0,828	0,820
5	0,878	0,851	0,837	0,824	0,816
10	0,873	0,846	0,833	0,820	0,812
20	0,869	0,842	0,829	0,817	0,809
30	0,865	0,838	0,826	0,814	0,806
40	0,862	0,835	0,823	0,811	0,803
50	0,860	0,833	0,821	0,809	0,801
60	0,860	0,833	0,820	0,809	0,800

Таблица 4.6 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е,В) сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания индия, в среде 0,3%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание индия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,985	0,947	0,940	0,930	0,919
0,15	0,976	0,935	0,931	0,918	0,910
0,2	0,968	0,926	0,923	0,907	0,901
0,3	0,961	0,918	0,915	0,898	0,893
0,4	0,954	0,911	0,907	0,890	0,885
0,5	0,946	0,905	0,900	0,883	0,878
0,6	0,938	0,899	0,893	0,877	0,871
2	0,932	0,893	0,887	0,872	0,864
3	0,925	0,888	0,881	0,868	0,857
4	0,918	0,883	0,875	0,863	0,851
5	0,912	0,878	0,871	0,859	0,847
10	0,907	0,874	0,864	0,855	0,844
20	0,902	0,870	0,860	0,851	0,840
30	0,897	0,866	0,857	0,848	0,836
40	0,893	0,863	0,854	0,845	0,833
50	0,891	0,861	0,852	0,843	0,831
60	0,890	0,861	0,852	0,843	0,830

Также показано, что легирование исходного сплава E-AlMgSi («алдрей») различными содержаниями In (0,05-1,0 мас% In) в электролите NaCl различной концентрации сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается стойкость сплавов к питтинговой коррозии (таблица 4.8).

Таблица 4.7 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E,B) сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания индия, в среде 3.0%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержания индия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,020	0,990	0,977	0,962	0,951
0,15	1,010	0,976	0,961	0,948	0,939
0,2	1,002	0,966	0,950	0,939	0,930
0,3	0,995	0,958	0,943	0,931	0,922
0,4	0,986	0,950	0,936	0,924	0,916
0,5	0,977	0,943	0,929	0,917	0,910
0,6	0,967	0,936	0,923	0,911	0,904
2	0,958	0,930	0,917	0,905	0,899
3	0,950	0,924	0,912	0,900	0,894
4	0,945	0,918	0,907	0,895	0,890
5	0,940	0,913	0,903	0,891	0,887
10	0,936	0,908	0,899	0,887	0,883
20	0,930	0,904	0,896	0,884	0,880
30	0,926	0,900	0,893	0,881	0,877
40	0,922	0,897	0,890	0,879	0,873
50	0,920	0,895	0,888	0,878	0,871
60	0,919	0,895	0,887	0,878	0,870

Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания индия, в среде электролита 0.03, 0.3 и 3.0% NaCl приведена на рисунке 4.8. Добавки индия к алюминию сплаву AlMgSi («алдрей») снижают скорость его коррозии, и выявлено, что чем больше концентрация хлорид-ионов в растворе, тем выше скорость коррозии исследуемых сплавов. Наименьшие значения скорости коррозии и плотности

тока коррозии имеют сплавы AlMgSi («алдрей»), легированные индием с содержанием In 1.0 мас% (рисунок 4.9). Следовательно, сплав E-AlMgSi («алдрей») с содержанием In, равным 1,0 мас% в растворе 0,03% NaCl, является оптимальным в коррозионном отношении.

Таблица 4.8 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями In, в растворе электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание индия в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор} ·10 ² , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	-	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0.05	0,833	1,070	0,580	0,700	0,046	15,41
	0.1	0,820	1,055	0,568	0,692	0,044	14,74
	0.5	0,809	1,043	0,557	0,686	0,042	14,07
	1.0	0,800	1,030	0,544	0,681	0,040	13,40
0.3	-	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0.05	0,861	1,154	0,648	0,748	0,064	21,44
	0.1	0,852	1,137	0,637	0,740	0,061	20,43
	0.5	0,843	1,120	0,629	0,737	0,059	19,76
	1.0	0,830	1,109	0,620	0,735	0,057	19,09
3.0	-	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0.05	0,895	1,214	0,708	0,771	0,075	25,12
	0.1	0,887	1,209	0,700	0,765	0,073	24,45
	0.5	0,878	1,198	0,691	0,764	0,071	23,78
	1.0	0,870	1,187	0,680	0,755	0,068	22,78

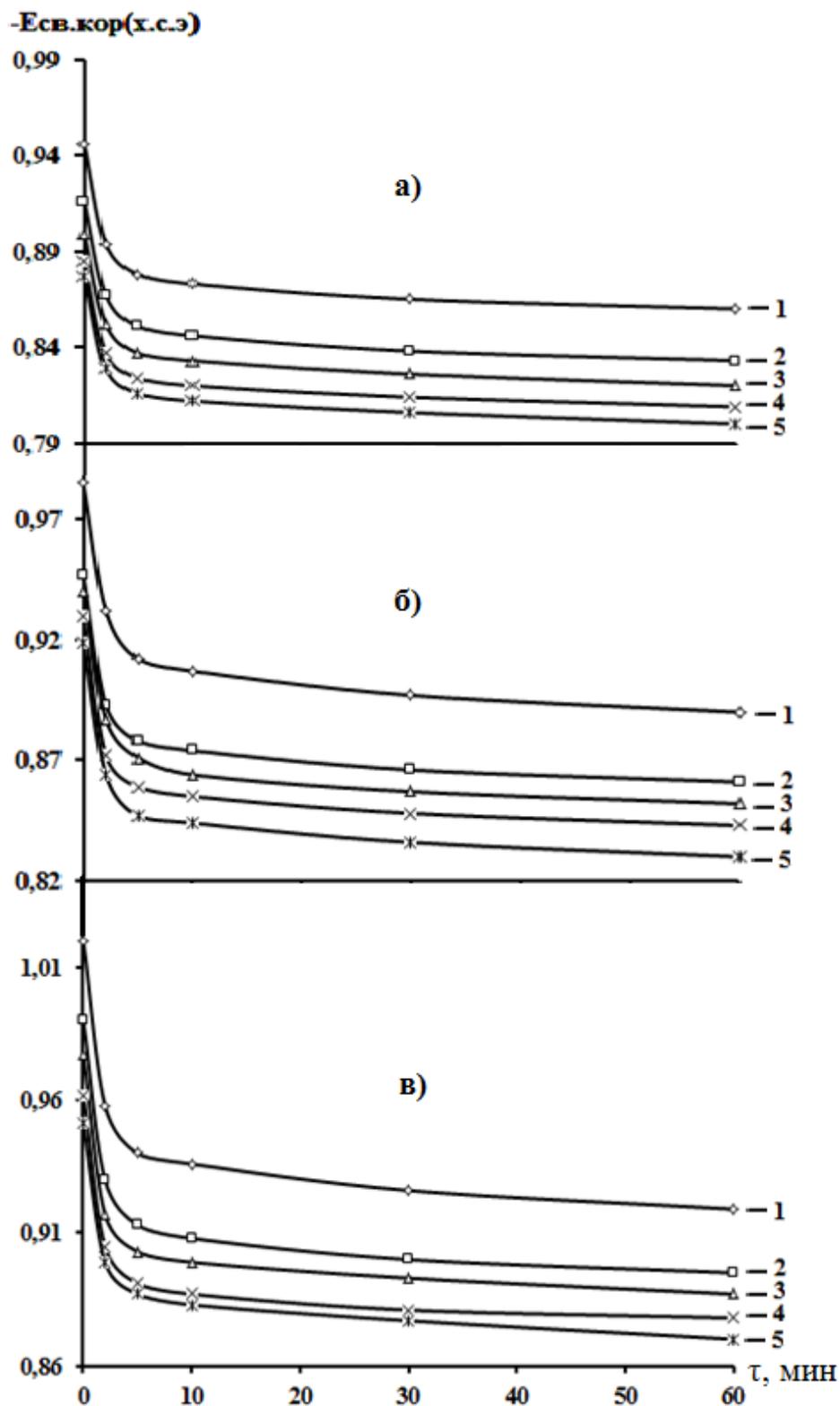


Рисунок 4.7 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlMgSi («алдрей») (1), содержащего индий, мас%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% (в) NaCl.

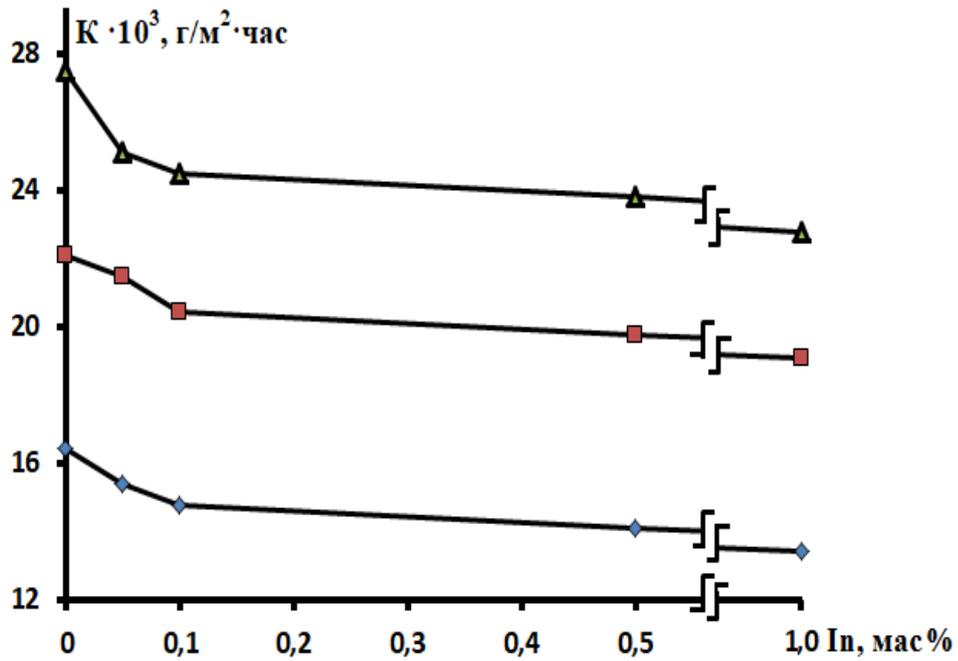


Рисунок 4.8 – Зависимость скорости коррозии сплава AlMgSi (“алдрей”) от концентрации индия, в среде 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl

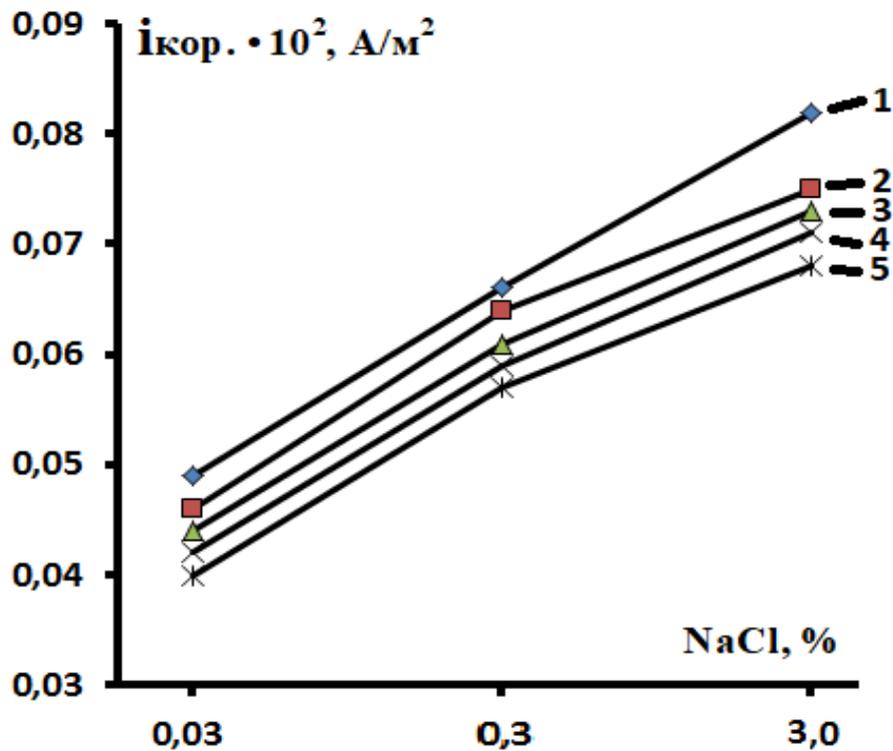


Рисунок 4.9 – Зависимость плотности тока коррозии сплава AlMgSi (“алдрей”) (1), содержащего индий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) от концентрации NaCl

Также в процессе исследования для сплава E-AlMgSi («алдрей») с различным содержанием In были построены поляризационные кривые (рисунок 4.10). Из расположения анодных поляризационных кривых видно, что все исследуемые электрохимические потенциалы в растворе электролита NaCl смещаются в области более положительных значений в присутствии легирующего компонента In, то есть можно констатировать, что для сплавов E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями In скорости анодного растворения снижаются с увеличением содержания легирующего компонента.

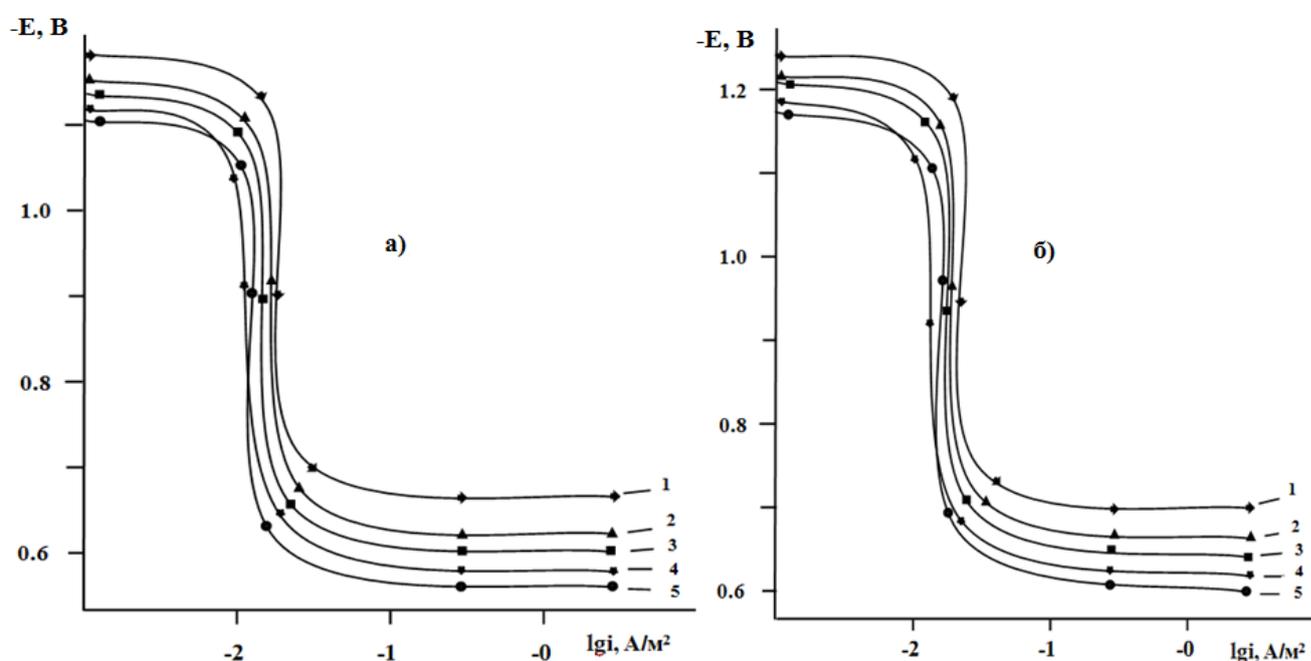


Рисунок 4.10 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава E-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего индий, мас.‰: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), в среде электролита 0.03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

Так как легирование индием сплава E-AlMgSi («алдрей») снижает скорость его коррозии и сдвигает его электрохимические потенциалы в область более положительных значений, то данную тенденцию можно объяснить с точки зрения гетерогенности структуры исследуемых сплавов, когда легирование индием увеличивает гетерогенность данных сплавов. При исследовании микроструктуры сплавов выявлено, что у исходного сплава фаза

Mg_2Si представлена игольчатой формой (рисунок 4.11а), на рисунке 4.6б строение микроструктуры несколько изменяется, так как в твёрдый исходный сплав E-AlMgSi («алдрей») вводится легирующий элемент индий с содержанием 0,05 мас% In. Далее с увеличением легирующего компонента индия в сплаве до 0,5 и 1,0 мас% микроструктура исходного исследуемого сплава претерпевает значительные изменения (рисунок 4.11в-д), так как выделение фазы Mg_2Si с ростом содержания индия в сплаве тормозится до минимальных значений.

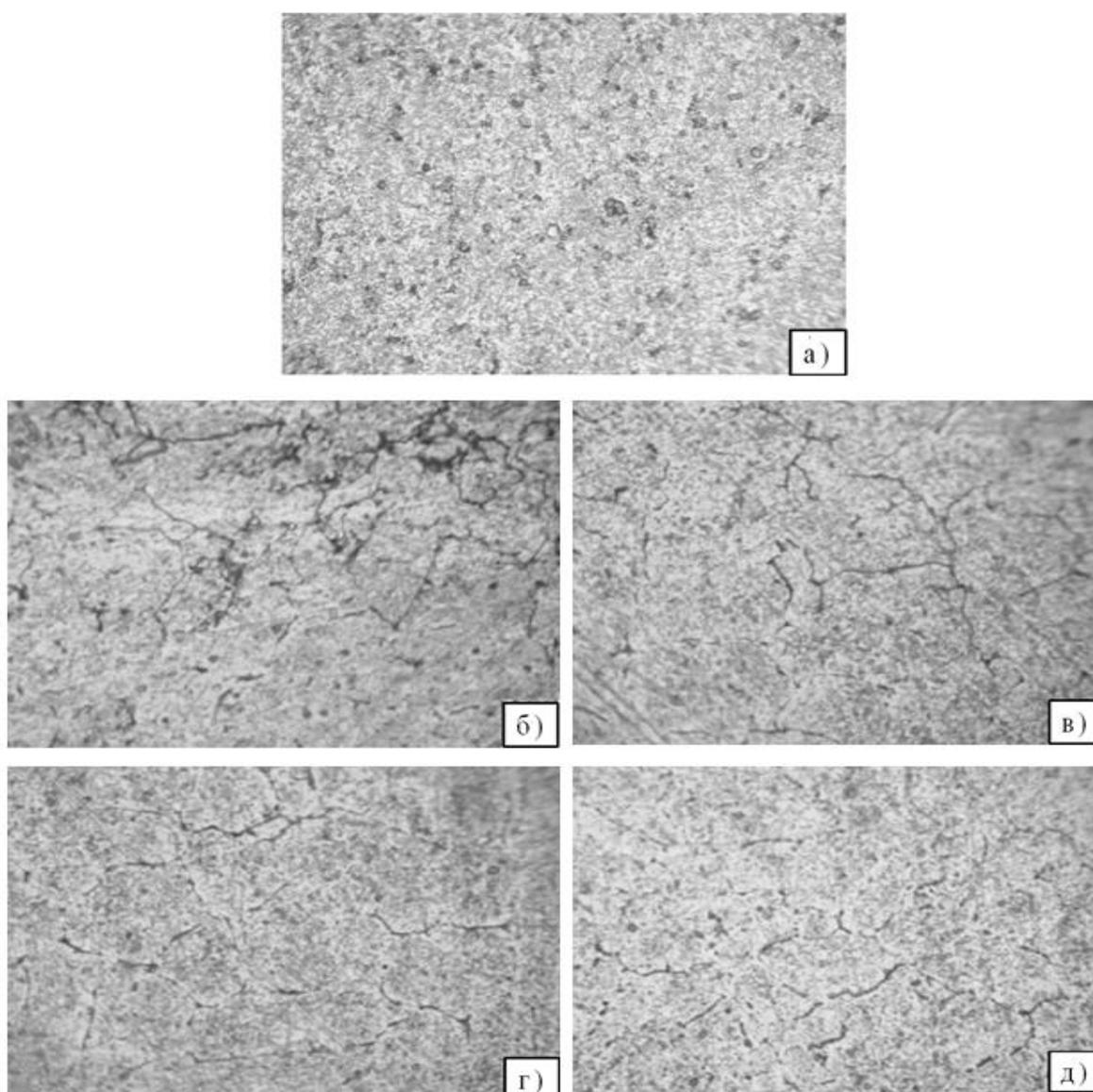


Рисунок 4.11 - Микроструктура (x650) сплава E-AlMgSi («алдрей») (а), легированного индием, мас%: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), и 1.0 (д).

4.4. Влияние добавок таллия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита NaCl

Аналогичные коррозионно-электрохимические исследования были проведены со сплавом E-AlMgSi («алдрей») с таллием, в среде электролита NaCl (таблицы 4.9-4.12 и рисунки 4.12-4.15). На рисунке 4.12 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием, в среде электролита NaCl различной концентрации (от 0,03 до 3,0%) (таблицы 4.9-4.11). Как видно из таблиц, самый большой потенциал свободной коррозии имеет чистый сплав E-AlMgSi («алдрей») – 0,946 В в среде 0,03% NaCl, далее по мере повышения содержания в сплаве таллия от 0,05 до 1,0 мас% и увеличении времени выдержки сплава в электролите потенциал свободной коррозии монотонно снижается и самый низкий потенциал свободной коррозии отмечается у сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного 1,0 мас% Tl – 0,792 В в среде электролита 0,3% NaCl (рисунок 4.12).

Проведена серия опытов по изучению коррозионно-электрохимических характеристик сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием, в растворе электролита NaCl (таблицы 4.9-4.12 и рисунки 4.12-4.15). На рисунке 4.12 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием, в растворе электролита NaCl. Как видно из таблиц 4.11-4.12, значения потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}$) при погружении исследуемых сплавов в раствор электролита смещаются в область более положительных значений.

В таблице 4.12 для исследуемых сплавов приводятся расчёты их коррозионно-электрохимических свойств. На основании результатов таблицы 4.12 можно констатировать, что легирование исходного алюминиевого сплава AlMgSi («алдрей») различными содержаниями таллия (от 0.05 до 1.0 мас% Ga) в растворах электролита NaCl различных концентраций смещают электрохимические потенциалы исследуемых сплавов (потенциал коррозии, потенциал репассивации и потенциал питтингообразования) в область более

положительных значений, при этом происходит увеличение стойкости исследуемых сплавов к питтинговой коррозии.

Таблица 4.9 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е,В) сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания таллием, в среде 0,03%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание таллия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,946	0,905	0,889	0,880	0,870
0,15	0,937	0,896	0,879	0,872	0,861
0,2	0,930	0,888	0,871	0,864	0,853
0,3	0,922	0,880	0,864	0,856	0,845
0,4	0,914	0,873	0,857	0,849	0,838
0,5	0,907	0,867	0,851	0,842	0,831
0,6	0,900	0,861	0,845	0,836	0,825
2	0,894	0,855	0,839	0,830	0,819
3	0,888	0,849	0,834	0,825	0,814
4	0,883	0,845	0,829	0,820	0,809
5	0,878	0,841	0,825	0,816	0,805
10	0,873	0,837	0,821	0,812	0,801
20	0,869	0,833	0,818	0,809	0,798
30	0,865	0,830	0,815	0,806	0,795
40	0,862	0,827	0,812	0,804	0,793
50	0,860	0,825	0,810	0,802	0,792
60	0,860	0,824	0,810	0,801	0,792

Также для сплавов E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями легирующего компонента таллия (от 0,01 до 1,0 мас%) были изучены их коррозионно-электрохимические свойства (таблица 4.12).

Таблица 4.10 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E,B) сплава E-AlMgSi (“алдрей”) от содержания таллием, в среде 0,3%- ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание таллия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	0,985	0,938	0,924	0,915	0,901
0,15	0,976	0,928	0,913	0,907	0,893
0,2	0,968	0,920	0,905	0,899	0,885
0,3	0,961	0,913	0,898	0,892	0,877
0,4	0,954	0,906	0,890	0,886	0,870
0,5	0,946	0,899	0,883	0,880	0,863
0,6	0,938	0,892	0,877	0,874	0,857
2	0,932	0,886	0,872	0,869	0,851
3	0,925	0,880	0,867	0,864	0,846
4	0,918	0,875	0,863	0,859	0,841
5	0,912	0,870	0,859	0,854	0,837
10	0,907	0,866	0,856	0,849	0,833
20	0,902	0,862	0,853	0,844	0,829
30	0,897	0,858	0,850	0,841	0,826
40	0,893	0,855	0,848	0,838	0,824
50	0,891	0,852	0,846	0,836	0,822
60	0,890	0,852	0,845	0,836	0,822

При выполнении исследований также была выявлена зависимость скорости коррозии исследуемых сплавов от концентрации в растворе электролита NaCl хлорид-ионов. Показано, что скорость коррозии увеличивается при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе

электролита. Результаты изучения данной зависимости отражены на рисунке 4.13 и в таблице 4.12, из которых видно, что минимальная скорость коррозии наблюдается для сплава E-AlMgSi («алдрей») с содержанием таллия, равным 0,05 мас% в растворе 0,03% NaCl – $14,40 \cdot 10^3$ г/м²·час, сила тока для этого сплава также является минимальной и составляет $0,043 \cdot 10^2$ А/м².

Таблица 4.11 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава E-AlMgSi («алдрей») от содержания таллия, в среде электролита 3.0% NaCl

Время выдержки, мин	Содержания таллия, мас%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0	1,020	0,978	0,968	0,956	0,942
0,15	1,010	0,961	0,954	0,942	0,929
0,2	1,002	0,950	0,946	0,931	0,920
0,3	0,995	0,941	0,935	0,922	0,913
0,4	0,986	0,934	0,926	0,914	0,906
0,5	0,977	0,927	0,918	0,909	0,900
0,6	0,967	0,921	0,911	0,902	0,894
2	0,958	0,916	0,906	0,896	0,889
3	0,950	0,911	0,901	0,891	0,884
4	0,945	0,907	0,897	0,887	0,880
5	0,940	0,903	0,893	0,883	0,877
10	0,936	0,899	0,889	0,879	0,873
20	0,930	0,896	0,886	0,876	0,870
30	0,926	0,893	0,883	0,873	0,867
40	0,922	0,890	0,881	0,870	0,863
50	0,920	0,888	0,880	0,868	0,861
60	0,919	0,888	0,879	0,868	0,860

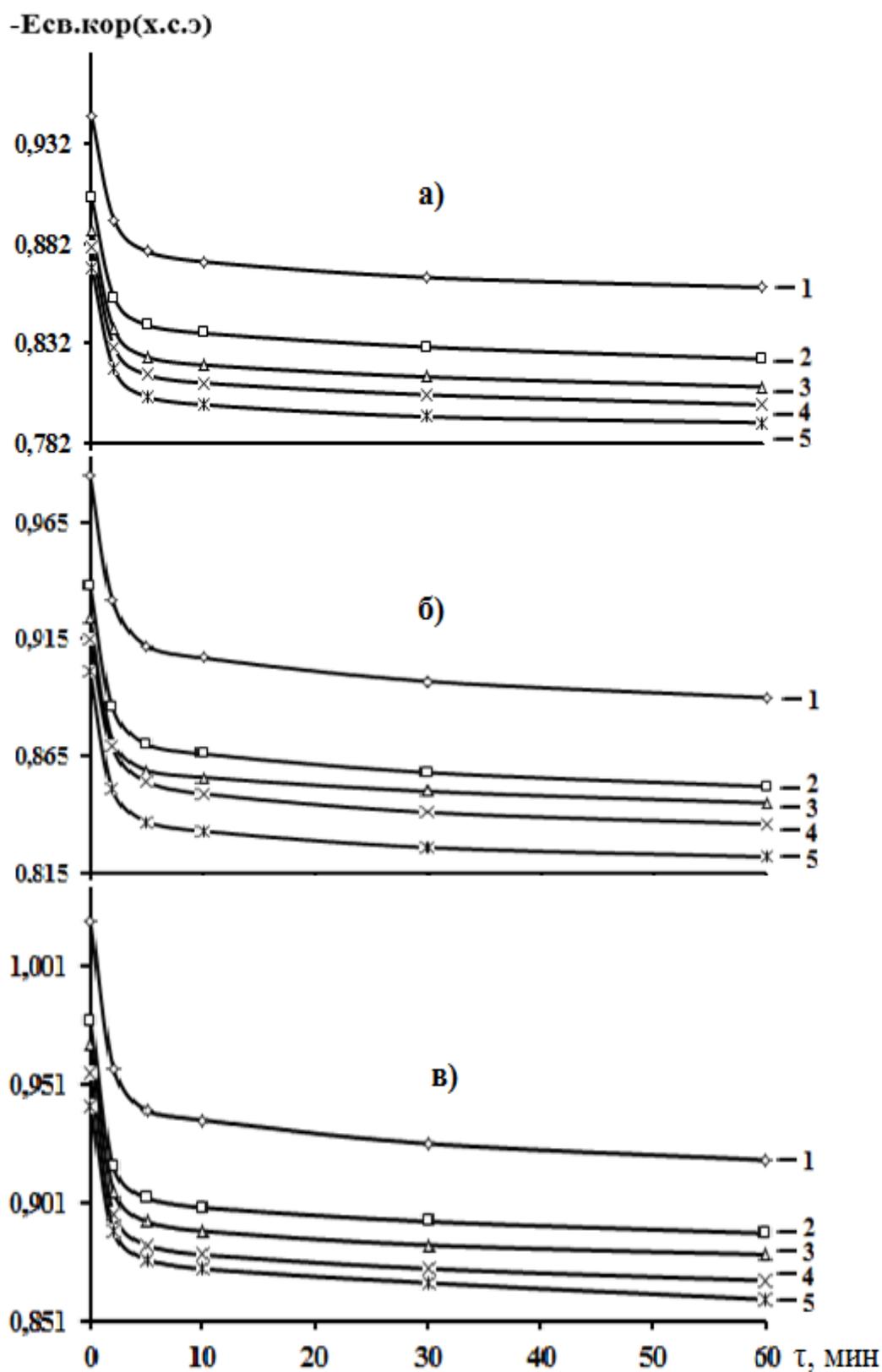


Рисунок 4.12 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кор., В) сплава AlMgSi (“алдрей”) (1), содержащего галлий, мас.‰: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.12 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с таллием, в растворе электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание таллия в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ² , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	-	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0.05	0,824	1,058	0,568	0,692	0,043	14,40
	0.1	0,810	1,044	0,557	0,680	0,040	13,40
	0.5	0,801	1,030	0,545	0,680	0,038	12,73
	1.0	0,792	1,018	0,532	0,674	0,036	12,06
0.3	-	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0.05	0,852	1,140	0,636	0,736	0,062	20,72
	0.1	0,845	1,128	0,625	0,730	0,060	20,10
	0.5	0,836	1,114	0,614	0,722	0,058	19,43
	1.0	0,822	1,098	0,606	0,718	0,056	18,76
3.0	-	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0.05	0,888	1,202	0,694	0,765	0,073	24,45
	0.1	0,879	1,192	0,680	0,754	0,071	23,78
	0.5	0,868	1,179	0,668	0,746	0,069	23,19
	1.0	0,860	1,167	0,656	0,740	0,066	22,11

Для сплава с содержанием таллия 1,0 мас% в растворе 3,0% NaCl – скорость коррозии имеет максимальное значение $22,11 \cdot 10^3$ г/м²·час, и минимальное значение силы тока $-0,066 \cdot 10^2$ А/м². Противоположная зависимость прослеживается при изучении зависимости плотности тока от концентрации хлорид-ионов в растворе электролита, то есть чем выше содержание хлорид-ионов в электролите, тем меньше значения плотности тока

(рисунок 4.14). Следовательно, сплав E-AlMgSi («алдрей») с содержанием Tl, равным 1,0 мас% в растворе 0,03% NaCl, является оптимальным в коррозионном отношении.

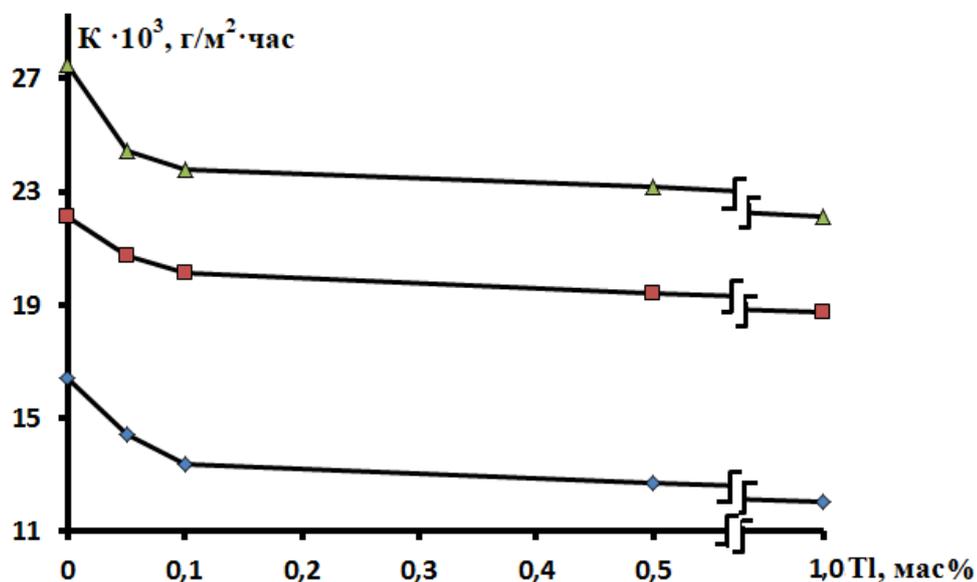


Рисунок 4.13 – Зависимость скорости коррозии сплава AlMgSi («алдрей») от концентрации таллия, в среде 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl

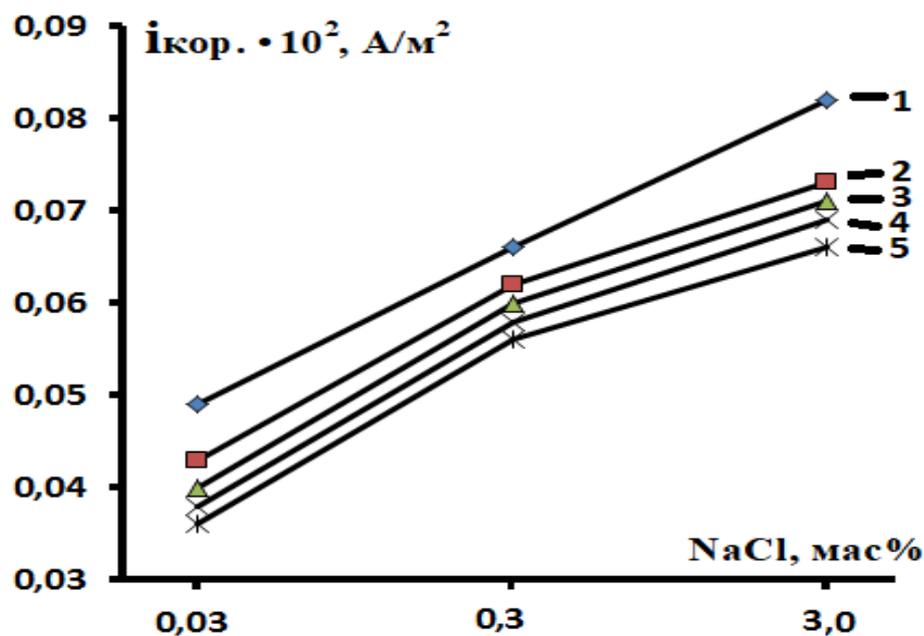


Рисунок 4.14 - Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего таллий, мас%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), от концентрации NaCl.

Таким образом, легирование различными содержаниями таллия исходного сплава E-AlMgSi («алдрей») в присутствии электролита NaCl различных концентраций сдвигает у исследуемых сплавов с таллием потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается стойкость сплавов к питтинговой коррозии.

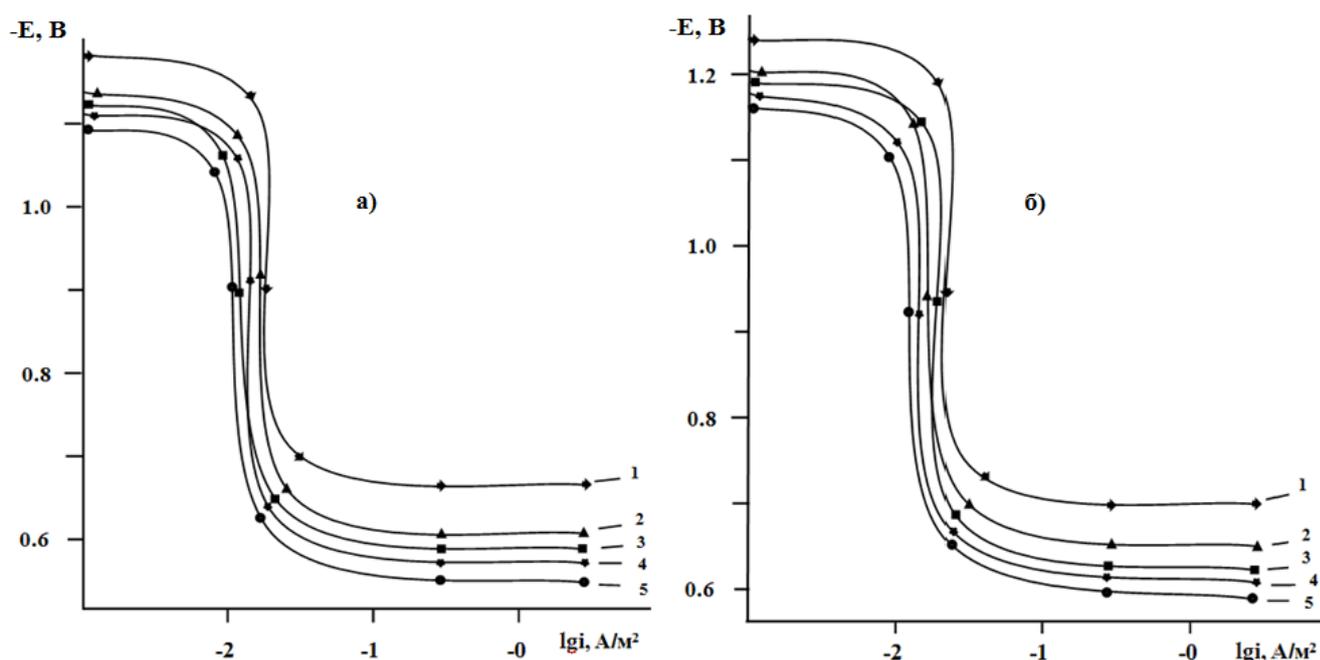


Рисунок 4.15 - Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего таллий, мас%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), в среде электролита 0.03% (а) и 3% (б) NaCl

Также в процессе исследования для сплава E-AlMgSi («алдрей») с различным содержанием Tl были построены поляризационные кривые (рисунок 4.15). Из расположения анодных поляризационных кривых видно, что все исследуемые электрохимические потенциалы в растворе электролита NaCl смещаются в области более положительных значений в присутствии легирующего компонента таллия, то есть можно констатировать, что для сплавов E-AlMgSi («алдрей») с различными содержаниями Tl скорости

анодного растворения снижаются с увеличением содержания легирующего компонента.

Так как легирование таллием сплава E-AlMgSi («алдрей») снижает скорость его коррозии и сдвигает его электрохимические потенциалы в область более положительных значений, то данную тенденцию можно объяснить с точки зрения гетерогенности структуры исследуемых сплавов, когда легирование таллием увеличивает гетерогенность данных сплавов. Исследование микроструктуры рассматриваемых сплавов проводилось с помощью электронного микроскопа с увеличением в 650 раз (рисунок 4.16).

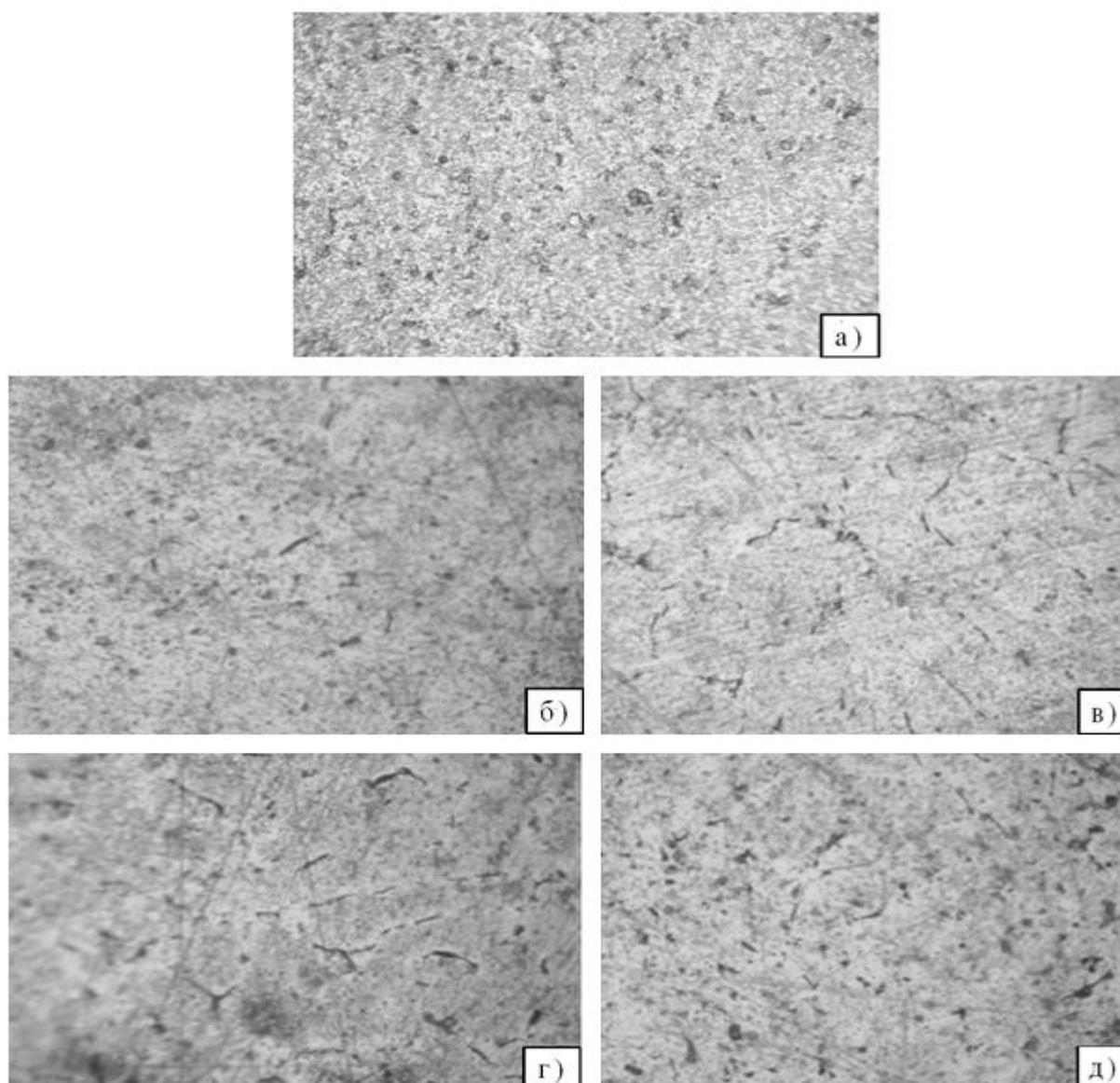


Рисунок 4.16 - Микроструктуры (x650) алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») (а), легированного таллием, мас%: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), и 1.0 (д)

Как видно из рисунка 4.16а, у исходного сплава фаза Mg_2Si представлена игольчатой формой, на рисунке 4.16б строение микроструктуры несколько изменяется, так как в твёрдый исходный сплав E-AlMgSi («алдрей») вводится легирующий элемент таллий с содержанием 0,05 мас% Tl. Далее с увеличением легирующего компонента таллия в сплаве до 0,5 и 1,0 мас% микроструктура исходного исследуемого сплава претерпевает значительные изменения (рисунок 4.16в-д), так как выделение фазы Mg_2Si с ростом содержания Tl в сплаве тормозится до минимальных значений.

4.5. Заключение по четвёртой главе

В данном подразделе приводится обобщение результатов, полученных при исследовании коррозионно-электрохимических характеристик и анодного поведения алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») в зависимости от легирования его различными содержаниями галлия, индия и таллия в растворе электролита NaCl различных концентраций (таблицы 4.13 и 4.14).

Определено, что для сплава E-AlMgSi («алдрей») при легировании его Ga, In и Tl отмечается смещение потенциала коррозии в области более положительных значений с увеличением содержания указанных легирующих компонентов. Также существенное влияние на потенциалы коррозии указанных сплавов с Ga, In и Tl оказывают концентрации электролитов и отмечена тенденция снижения значений потенциалов свободной коррозии при увеличении концентрации электролита NaCl – чем выше концентрация раствора NaCl, тем ниже величины потенциалов свободной коррозии исследуемых сплавов.

Так, для исходного сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием (0,05 мас%) отмечается самый высокий потенциал свободной коррозии в среде электролита 0,03% NaCl -0,844 В, а самый низкий отмечается у сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием (1,0 мас%) в растворе 3,0% NaCl -0,879 В. Такая же тенденция прослеживается и для сплавов, легированных индием и таллием.

Таблица 4.13 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание Ga, In и Tl в сплаве, мас%	Сплавы с галлием		Сплавы с индием		Сплавы с таллием	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0,860	0,600	0,860	0,600	0,860	0,600
	0.05	0,844	0,595	0,833	0,580	0,824	0,568
	0.1	0,838	0,587	0,820	0,568	0,810	0,557
	0.5	0,827	0,579	0,809	0,557	0,801	0,545
	1.0	0,817	0,565	0,800	0,544	0,792	0,532
0.3	-	0,890	0,680	0,890	0,680	0,890	0,680
	0.05	0,870	0,660	0,861	0,648	0,852	0,636
	0.1	0,862	0,649	0,852	0,637	0,845	0,625
	0.5	0,850	0,642	0,843	0,629	0,836	0,614
	1.0	0,842	0,636	0,830	0,620	0,822	0,606
3.0	-	0,919	0,735	0,919	0,735	0,919	0,735
	0.05	0,902	0,720	0,895	0,708	0,888	0,694
	0.1	0,894	0,710	0,887	0,700	0,879	0,680
	0.5	0,886	0,704	0,878	0,691	0,868	0,668
	1.0	0,879	0,696	0,870	0,680	0,860	0,656

Также отмечается зависимость изменения потенциалов питтингообразования и репассивации исследуемых сплавов от содержания в сплавах легирующих компонентов галлия, индия и таллия. Чем выше содержание в сплаве добавок Ga, In и Tl, тем выше величины указанных электрохимических характеристик. Кроме того, потенциалы свободной

коррозии и питтингообразования увеличиваются в ряду Ga → In → Tl (таблица 4.13).

Таблица 4.14 - Зависимость плотности тока коррозии и скорости коррозии алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl [94]

Среда NaCl, мас%	Содержание Ga, In и Tl в сплаве, мас%	Скорость коррозии					
		сплавы с галлием		сплавы с индием		сплавы с таллием	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^3$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^3$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^3$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
0.03	-	0,049	16,41	0,049	16,41	0,049	16,41
	0.05	0,047	15,74	0,046	15,41	0,043	14,40
	0.1	0,045	15,07	0,044	14,74	0,040	13,40
	0.5	0,043	14,40	0,042	14,07	0,038	12,73
	1.0	0,041	13,73	0,040	13,40	0,036	12,06
0.3	-	0,066	22,11	0,066	22,11	0,066	22,11
	0.05	0,065	21,77	0,064	21,44	0,062	20,72
	0.1	0,063	21,10	0,061	20,43	0,060	20,10
	0.5	0,060	20,10	0,059	19,76	0,058	19,43
	1.0	0,058	19,43	0,057	19,09	0,056	18,76
3.0	-	0,082	27,47	0,082	27,47	0,082	27,47
	0.05	0,080	26,80	0,075	25,12	0,073	24,45
	0.1	0,077	25,79	0,073	24,45	0,071	23,78
	0.5	0,075	25,12	0,071	23,78	0,069	23,19
	1.0	0,073	24,45	0,068	22,78	0,066	22,11

Также отмечается тенденция роста величины плотности тока и скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите. Данная

тенденция отмечается для всех исследованных сплавов и не зависит от состава и содержания легирующих компонентов. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием (таблица 4.14). Для алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации Cl^- в электролите (таблица 4.14).

Таким образом, установлено, что анодная устойчивость повышается на 20-30% при модификации до 1.0 мас% Ga, In и Tl алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты исследования.

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, индием и таллием. Показано, что с ростом легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, от температуры растёт. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с таллием величина теплоемкости уменьшается [1, 3, 7, 8, 9-A].

2. Исследованиями температурных зависимостей изменения термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, индием и таллием показано, что при переходе от сплавов с галлием к сплаву с таллием величины энтальпии и энтропии уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растёт, значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости и термодинамических функций сплавов объясняется ростом гетерогенности структуры сплавов при их легировании [1, 3, 10-A].

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, индием и таллием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гипербалическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы E-AlMgSi (“алдрей”) с галлием, а максимальные – относятся к сплавам с таллием. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с таллием.

4. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием, индием и таллием. Показано, что добавки легирующего компонента в количествах от 0.05 до 1.0 мас.%, на 30-40% повышают коррозионную

стойкость сплавов алюминия в нейтральной среде электролита NaCl. Показано, что добавки галлия, индия и таллия к сплаву E-AlMgSi («алдрей») повышают значение электрохимических потенциалов, в среде электролита NaCl. При этом отмечено, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите значение потенциалов уменьшаются и скорость коррозии сплавов растут [2, 11-А].

5. На основе проведённых исследований разработаны составы новых сплавов и защищены малыми патентами Республики Таджикистан №Tj1058 от 14.02.2020г., №Tj1059 от 25.07.2019г. и №Tj1099 от 12.03.2020г., которые прошли опытно-промышленное испытание в ООО «Нокили ТАЛКО» (акт от 15.06.2020г.). Экономическая эффективность от использования 1000 тн разработанного сплава при утонщении сечения проводов на 10% составляет 200 000\$ США [4, 5, 6-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. На основании проведенных физико-химических исследований научно обоснованы границы алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с элементами подгруппы галлия. В частности, было показано, что оптимальное количество элементов подгруппы галлия в сплаве E-AlMgSi («алдрей») соответствует концентрации 0,05–1,0% по массе. Сплавы с галлиевым покрытием имеют самый низкий показатель коррозии;

2. Разработанные сплавы и способы их получения рекомендуется для использования предприятиям промышленности подведомственные Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан;

3. Опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного научного учреждения Центр исследования инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

ЛИТЕРАТУРА

Список использованной литературы:

- [1]. Усов, В.В. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. – Т.П / В.В. Усов, А.С. Займовский. -М.: Госэнергоиздат, 1957. -184 с.
- [2]. Алюминиевые сплавы : свойства, обработка, применение / Отв. ред. Л.Х. Райтбарг. - Изд. 13-е, перераб. и доп. -М.: Металлургия, 1979. -679 с.
- [3]. Промышленные алюминиевые сплавы / М.Б. Альтман [и др.]. -М.: Металлургия, 1984. -528 с.
- [4]. Shchukin, E.D. [et. al.] (Щукин, Е.Д [и др.]). –Met. А 6, 530106.
- [5]. Pushin N.A. [et. al.] (Пушин, Я.А. [и др.]). -ЖИММА 5, 41, 775.
- [6]. Valmukhanova, B.D. [et. al.] (Балмукханова, Б.Д. [и др.]). -Met А 6, 110438.
- [7]. Giessen B.C. [et. al.]. -Met А 1, 150999, 4, 110454.
- [8]. Batalin, G.I. [et. al.] (Баталин, Г.И. [и др.]). -Met А 5, 150403; 6, 151592,
152236; 7, 150353.
- [9]. Hochler, J. [et. al.]. -Met А 6, 151883.
- [10]. Owen, E. [et. al.] // Phil. Mag. -1948. –V.831. -P.39.
- [11]. Kutner, F. [et. al.]. -Met А 4, 320197.
- [12]. Kononenko, V. I. [et. al.] (Кононенко, В.И. [и др.]). -Met А 3, 330310.
- [13]. Hardy, K.H. -ЖИММА 18, 163, 758; 19, 637; 21, 603; 23, 1081.
- [14]. Batalin, G.I. [et. al.] (Баталин, Г.И. [и др.]). -Met А 6, 151592.
- [15]. Raub, E. [et. al.]. -ЖИММА 15, 396.
- [16]. Aldrich, R.G. [et. al.]. -МА 1, 1391; Met А 1, 320433.
- [17]. Plumbridge, W.J. [et. al.]. -Met А 1, 120587.
- [18]. Doerinkel, F. -CZ 1906, 1, 535.
- [19]. Wittig, F.E. [et. al.]. -ЖИММА 32, 395.
- [20]. Batalin, G.L. [et. al.] (Баталии, Г.И. [и др.]). -Met А 6, 151592.

[21]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.

[22]. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Металлургия, 1985. –671 с.

[23]. Но, С.У. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / С.У. Но, R.W. Powel, P.E. Leley // J. Phys. Chem. Rev. Data. -1974. -V.3.

[24]. Kamioka, H. Change of ultrasonic wave velocity in indium near the melting point / H. Kamioka // J. Phys Soc. Japan. -1983. -V.52. -№8. -P.2784-2789.

[25]. Веббер, Дж. Физическая акустика. – Т.4 Применение физической акустики в квантовой физике и физике твёрдого тела / Дж. Веббер, Р. Стефенс / Под ред. У. Мезона. -М.: Мир, 1970. -С. 75-122.

[26]. Смирнов, И.А. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках / И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. –Л.: Наука, 1977. - 151 с.

[27]. Atsara, T. Conductivity and thermoelectric power of electrical resistivity thermal transition metals at high temperature / T. Atsara, M. Shtimizy // J. Phys. Soc. Japan. -1970. –V.28. –P.646-654.

[28]. Volkenstein, N.V. Scattering mechanisms of conduction electrons in transition metals at low temperatures / N.V. Volkenstein, V.P. Dyakina, V.E. Startsev // Phys. Stat. Sol. -1978. –V.576. -P.9-48.

[29]. Touloukian, Y. Thermal properties of matter. -V.10. Thermal diffusivity / Y. Touloukian // S-N, Y, W IFI. Plenum, 1973. -649 p.

[30]. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / P. Hultgren [et al.] // Metals park? 1973.

[31]. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия, 1989. - 384 с.

[32]. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. –М.: Наука, 1979. -192 с.

[33]. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. –М.: Наука, 1974. -291 с.

[34]. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. –М.: Metallurgia, 1984. -200 с.

[35]. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. –М.: Атомиздат, 1976. –1006 с.

[36]. Теплоёмкость магния в твёрдой и жидкой фазах / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Коган, Т.П. Садыков, С.Н. Ульянов // Теплофизика высоких температур. -1984. –Т.22. –№3. –С.619-621.

[37]. Landolt Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces. - Berlin Springer, 1983. -683 p.

[38]. Gurvich, L.V. Thermodynamic properties of Inorganic Substances / L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock // Washington-Philadelphia. Hemisphere Publ. Corp., 1990. –V.2. –569 p.

[39]. Глазов, В.М. Теплофизические свойства (теплоёмкость и термическое расширение) монокристаллического кремния / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин // Теплофизика высоких температур. -2001. –Т.39. –№3. –С.443-449.

[40]. Аномальное изменение теплоёмкости при нагревании монокристаллов кремния в связи с протеканием структурных превращений / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, М.С. Михайлова, Г.Г. Тимошина // Доклады РАН. -1997. –Т.334. –№1. –С.59.

[41]. Глазов, В.М. Изменение характеристик прочности межатомной связи и характера температурной зависимости теплоёмкости при легировании кремния ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Доклады РАН. -1998. -Т.360. -№2. -С.209.

[42]. Глазов, В.М. Характеристики межатомной связи и температурная зависимость теплоёмкости кремния, легированного ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Журнал физической химии. -1998. -Т.72. -№11. -С.1931.

[43]. Филянд, М.А. Свойства редких элементов / М.А. Филянд, Е.М. Семенова. -М.: Metallurgy, 1964. -912 с.

[44]. Теплофизические свойства поливалентных металлов и их сплавов, в твердом и жидком состояниях / Б.П. Пашаев, Д.К. Полчаев, Е.Г. Пашук, В.Г. Ревелис // Инженерно-физический журнал. -1980. -Т.38. -С.674-670.

[45]. Эшов, Б.Б. Взаимодействие жидких металлов подгруппы галлия с кислородом газовой фазы / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды»: Тезисы докладов. - Душанбе-Худжанд, 1996. -С.51-52.

[46]. Эшов, Б.Б. Окисление сплавов системы алюминий-галлий / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова // Республиканская научно-практическая конференция «Технический прогресс и производство». -Душанбе, 1999. - С.50-52.

[47]. Эшов, Б.Б. Окисление жидких сплавов алюминия с индием кислородом воздуха / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Международная научно-практическая конференция «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды»: Тезисы докладов. -Душанбе-Худжанд, 1996. - С.50-51.

[48]. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. -М.: Metallurgy, 1979. -С.46.

[49]. Пуренович, М.М., Деспич, А.З., Дращич, Д.М. // Электрохимия. - 1976. -Т.12. -№2. -С.296.

[50]. Файзулин, Ф.Ф. / В сб.: «Исследование по электрохимическим и магнетохимическим методам анализа» / Ф.Ф. Файзулин, Б.В. Никитин, Н.С. Каримов. -Казань: Изд. Казанского университета, 1970. -Вып.3. -С.162.

[51]. Козин, Л.Ф. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов / Л.Ф. Козин, О.Г. Сармузина. // Электрохимия. -1981. -№10. -С.2176.

[52]. А.с. №535364 СССР / Д.В. Сокольский [и др.]. - 1975.

[53]. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. - М.: Металлургия, 1976. -304 с.

[54]. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. -Л.: Химия, 1973. -С.188.

[55]. Ганиев, И.Н. Влияние рН-среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Известия АН ТаджССР. Отд. физ-мат., хим. и геол. наук. -1986. -№1. -С.79-81.

[56]. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, Б.Б. Эшов // Журнал прикладной химии. -1993. -Т.66. -Вып.7. -С.1635-1636.

[57]. Спеддинг, Ф. Редкоземельные металлы / Ф. Спеддинг, А. Даан. -М.: Металлургия, 1965. -610 с.

[58]. Ниёзов, Х.Х. Сплавы особо чистого алюминия с редкоземельными металлами: Монография / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев. – Душанбе: ООО «Сармад компания», 2017. -146 с.

[59]. Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. -2014. –Т.17. -№3. -С.224-227.

[60]. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Ca system / I.N. Ganiev, N.M. Mulloeva, Z. Nizomov, F.U. Obidov // High Temperature. -2014. –V.52. -Iss.1. -P.138-140.

[61]. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. -2014. -Т.6. -№6. -С.38-42.

[62]. Влияние церия на теплофизические свойства сплава AМr2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов [и др.] // Физика металлов и металловедение. -2016. -Т.117. -№1. -С.53-58.

[63]. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевого

сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. -2018. -Т.21. -№8. -С.11-15.

[64]. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / С.Ж.

Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2014. -Т.16. -№4. -С.256-260.

[65]. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.

[66]. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава АК1М2, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов // Известия вузов. Материалы электронной техники. -2018. -Т.21. -№1. -С.35-42.

[67]. Мальцев, М.В. Модификаторы структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. -М.: Металлургия, 1964. -238 с.

[68]. Ганиев, И.Н. Стронций - эффективный модификатор силуминов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Литейное производство. -2000. -№5. -С.28.

[69]. Барий - новый модификатор силуминов / Т.Б. Каргаполова, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. -2000. -№10. -С.9-10.

[70]. Ганиев, И.Н. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Д.Б. Эшова // Металлы. -2018. -№3. -С.39-47.

[71]. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (Технологического университета). -2018. -№44(70). -С.35-39.

[72]. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Киселёв // Известия АН СССР. Металлы. -1974. -№5. -С.51-54.

[73]. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. -М.: Наука, 1973. -106 с.

[74]. Влияние церия на кинетику окисления твёрдого сплава Al+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ-мат., хим. и геол. наук. -2012. -№3(148). -С.87-91.

[75]. Ганиев, И.Н. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щёлочноземельными металлами: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / И.Н. Ганиев. –Ташкент, 1991. - 650 с.

[76]. Петров, Г.Л. Теория сварочных процессов (с основами физической химии) / Г.Л. Петров, А.С. Тумарев. – М.: Кн. по треб., 1977. –С.195-207.

[77]. Джураева, Л.Т. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов системы Al-La (Ce, Pr) / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, Н.А. Курбонова // IV Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: Тезисы докладов. -Свердловск, 1985. - С.199.

[78]. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1995. -№4. -С.41-46.

[79]. Гулов, С.С. Физико-химические свойства медистых силуминов, легированных элементами подгруппы германия: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / С.С. Гулов. –Душанбе, 2010. –160 с.

[80]. Электрохимическая коррозия проводникового алюминия, легированного медью, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Ф.А. Алиев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. -2019. -Т.22. -№9. -С.56-60.

[81]. Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с оловом, в среде электролита 0.03%-ного NaCl / А.П. Абдулаков, И.Н. Ганиев, Ф.А. Алиев [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы индустриализации Республики Таджикистан: проблемы и стратегии». –Ч.1. – Душанбе, ТУТ, 2019. -С.11-15.

[82]. Влияние добавок кальция на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита 0.03%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, Ё.Ч. Холов, Ф.А. Алиев [и др.] // Респ. науч.-практ. конф. «Роль народного творчества в развитии и устойчивости национальной культуры», посв. объявлению 2019-2021 гг. годам развития деревни, туризма и народного творчества».- Душанбе, ТГПУ им. С.Айни, 2019.-С.276-279.

[83]. Малый патент №ТJ 1058. Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Ф.З. Зувадуллозода [и др.]. Приоритет изобретения от 25.07.2019.

[84]. Коррозия алюминиево-магниевых сплавов, легированных некоторыми редкоземельными металлами / М.Т. Норова, Н.Ш. Вазиров, Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. - Т.61. -№5. -С.480-484.

[85]. Потенциодинамические исследования коррозионно-электрохимического поведения сплава AMg0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Б.Ш. Нарзиев // Известия Самарского научного центра РАН. - 2018. -Т.20. -№1. -С.30-36.

[86]. Вазиров, Н.Ш. Влияние церия, празеодима и неодима на свойства сплава AMg6: дис. ... канд. техн. наук / Н.Ш. Вазиров.– Душанбе, 2019. – 140с.

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

[1-А]. Ганиев, И.Н. Теплостойкость и термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»), легированного

галлием / И.Н. Ганиев, **Ф.А. Алиев**, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.- 2019.- Т. 22.- № 3.- С. 219-227 (**Scopus**).

[2-А]. Ганиев, И.Н. Коррозия алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного индием / И.Н.Ганиев, **Ф.А. Алиев**, Х.О.Одиназода, А.М.Сафаров, Р.Усмонов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.- 2019.- Т. 22.- № 3.- С. 2-7 (**Scopus**).

[3-А]. Ганиев, И.Н. О коэффициенте теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с индием / И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Ф.А. Алиев // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук.- 2020.- № 2/2 (73).- С.

[4-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1058. Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н.Ганиев, А.П.Абдулаков, Дж.Х.Дажйлоев, У.Ш.Якубов, Н.И.Ганиева, **Ф.А. Алиев**, А.Р.Рашидов, Ё.Дж.Холов / Приоритет изобретения от 25.07.2019 (дата госрегистрации 14.02.2020).

[5-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1059.Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н.Ганиев, **Ф.А. Алиев**, А.П.Абдулаков, А.М.Сафаров, А.Р.Рашидов, Ё.Дж.Холов, Ф.С.Давлатзода / Приоритет изобретения от 25.07.2019 (дата госрегистрации 14.02.2020).

[6-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1099.Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н.Ганиев, А.П.Абдулаков, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева, **Ф.А. Алиев**, А.Р.Рашидов, Ё.Дж.Холов / Приоритет изобретения от 12.03.2020 (дата госрегистрации 24.06.2020).

[7-А]. Ганиев, И.Н. Теплоемкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с индием / И.Н.Ганиев, **Ф.А. Алиев**, Х.О.Одиназода, А.М.Сафаров, А.Г. Сафаров // Мат. Респ. научной конф. «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими.- 2019.- С. 23-27.

[8-А]. **Алиев, Ф.А.** Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с галлием / Ф.А.Алиев, И.Н.Ганиев, А.М.Сафаров, А.П.Абдулаков, А.Г. Сафаров // Мат. Респ. научно-практ. конф. «Роль народного творчество в развитии и устойчивости национальной культуры», посвящённого объявлению 2019-2021гг. годам развития, деревня, туризма и народного творчество».- ТГПУ им. С. Айни.- 2019.- С. 263-267.

[9-А]. **Алиев, Ф.А.** Влияние добавок галлия на коэффициент теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) / Ф.А. Алиев, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Х.О. Одиназода, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Межд. конф. «Современные проблемы физики».- Физико-технический институт им. С.У. Умарова.- 2020.- С.

[10-А]. **Алиев, Ф.А.** Термодинамические функции алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного галлием / Ф.А. Алиев, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Межд. конф. «Современные проблемы физики».- Физико-технический институт им. С.У. Умарова.- 2020.- С.

[11-А]. **Алиев, Ф.А.** Потенциал свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного индием / Ф.А. Алиев, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Респ. научн-практ. конф. «Инновационное развитие науки», с участием международных организации, НАНТ.- 2020.- С.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Алиев Ф.А.

муаллифи ихтирои *ХУДАИ АЛЮМИНИЙИ НОКИЛИ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1059 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Алиев Ф.А.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Абдулақов А.П., Сафаров А.М.,
Рашидов А.Р., Холов Ё.Ҷ., Ф.С. Давлатзода

Аввалияти ихтироъ 25.07.2019

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 25.07.2019

Аризаи № 1901336

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 феввали с. 2020 ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент

эътибор дорад аз 25 июли с. 2019 то 25 июли с. 2029

Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳуқуқи
тиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Алиев Ф.А.

муаллифи ихтирои *ХҶЛАИ АЛЮМИНИЙИ НОҚИЛӢ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № Т.Ҷ 1058 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Рашидов А.Р.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Рашидов А.Р., Зувайдуллозода Ф.З.,
Сафаров А.М., Абдулақов А.П., Хелов Ё.Ҷ.

Аввалияти ихтироъ 02.05.2019

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 02.05.2019

Аризаи № 1901306

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 феврالی с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

эътибор дорад аз 2 май с. 2019 то 2 май с. 2029

Ин шаҳодатнома хангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи
тиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода