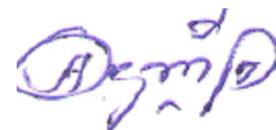


**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи
УДК 669.77:621



РАШИДОВ Акрам Раджабович

**СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7
С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике)

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,

член-корреспондент Национальной

академии наук Таджикистана

Одиназода Хайдар Одина

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ (обзор литературы)	10
1.1. Использование алюминия и его сплавов в электротехнике	10
1.2. Физико-химические свойства сплавов алюминия с никелем	11
1.3. Структура и свойства сплавов алюминия с медью	15
1.4. Влияние цинка на структуру и свойства алюминия	26
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	38
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ	39
2.1. Теория метода установки и методика измерения теплоёмкости твердых тел	39
2.2. Влияние никеля на теплофизические свойства и изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7	43
2.3. Влияние добавок меди на теплофизические свойства и изменений термодинамических функций алюминия марки А7	50
2.4. Влияние цинка на температурную зависимость теплофизических свойств и изменение термодинамических функций сплавов алюминия марки А7	58
2.5. Заключение к главе 2.....	65
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ	67
3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов марки А7	67
3.2. Кинетика окисления сплавов алюминия марки А7 с никелем,	

в твердом состоянии	68
3.3. Влияние меди на кинетику окисления алюминия марки А7, в твердом состоянии	76
3.4. Влияние цинка на кинетику окисления алюминия марки А7, в твердом состоянии	84
3.5. Заключение к главе 3	92
ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	93
4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов	93
4.2. Анодное поведение сплавов алюминия с никелем, в среде электролита NaCl	95
4.3. Электрохимическая коррозия сплавов алюминия марки А7 с медью, в среде электролита NaCl	103
4.4. Потенциостатическое исследование анодного поведения сплавов алюминия марки А7 с цинком, в среде электролита NaCl	110
4.5. Заключение к главе 4	117
ВЫВОДЫ.....	119
ЛИТЕРАТУРА	121
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Проводниковый алюминий содержит несколько десятых процента примесей (в сумме не более 0,5мас.%), из которых главными являются железо и кремний. Согласно ГОСТ 31947-2012 для кабельных и токопроводящих изделий применяется алюминий марок А7, А6, А5Е, содержащих, соответственно 99.7, 99.6, 99.5% алюминия. Сумма железа и кремния в проводниковом алюминии не должно превышать 0,45%, а всех примесей не более 0,5% [1].

Как известно, на коррозию алюминиевых проводов влияют их химический и фазовый состав, а также дефекты поверхности (закаты, плены и т.п.), происходящие от трещин, образовавшихся на заготовках во время прокатки [1].

Другой разновидности причин коррозии алюминиевых проводов являются дефекты монтажа: порча поверхности проводов вследствие протаскивания по твердому грунту, загрязнение поверхности проводов известью при протаскивании по известковой почве [2].

Алюминий, несмотря на свою высокую химическую активность, в чистом воздухе очень стоек, т.к. быстро покрывается тонкой оксидной плёнкой (толщина порядка 10^{-6} мм), которая препятствует его дальнейшему окислению. Очень чистый алюминий также стоек против действия электролитов, но присутствующие в техническом алюминии примеси понижают его стойкость против коррозии.

Как выше отмечалось постоянными примесями в алюминии, ведущими своё начало от сырья и материалов, служащих для его производства, являются кремний и железо, которые нормируются.

Степень изученности разрабатываемой проблемы объясняется тем, что отдельные примеси влияют на коррозию алюминия в различной степени в зависимости от того, в каком виде они в нем присутствуют. Кремний при комнатной температуре в алюминии практически не растворяется и

присутствует в форме включений. Закалка способствует переходу кремния в твердый раствор или тонкодисперсную форму менее вредную в смысле коррозии, но такая обработка понижает электропроводность алюминия и для электропроводов не применяется.

Включения элементарного кремния, по наблюдениям некоторых авторов, являются центрами микрокоррозии алюминия, что следует отнести за счёт их отрицательного потенциала (-0.421 В), чем потенциал алюминия (-0,525 В).

Железо в алюминии образует соединение Al_3Fe , нерастворимое в алюминии в твердом состоянии. При совместном присутствии кремния и железа образуется соединение $Al_6Fe_2Si_3$. Растворимость этого соединения в алюминии при обыкновенной температуре также ничтожна, хотя при более высоких температурах несколько большая, чем алюминиды железа [3].

Включения алюминиды железа вызывают более интенсивную коррозию алюминия, чем кремний, благодаря своему отрицательному потенциалу (-0,14 В). Они также вредны подобно кремнию вследствие своей хрупкости. Было установлено, что включения кремния и алюминиды железа являются центрами коррозии повреждённых проводов [3].

Как известно проводниковые материалы должны обладать: 1) наиболее высокой электропроводностью; 2) достаточно высокими механическими свойствами; 3) сопротивляемостью атмосферной коррозии; 4) способностью подаваться механической обработке давлением.

Необходимость выполнения исследования по теме диссертации объясняется тем, что главным недостатком алюминия как проводника является низкая механическая прочность. Для алюминия марки А5 $\sigma_B = 14.7$ кг/мм², тогда как данный показатель для проводникового сплава «алдрей» $\sigma_B = 32-37$ кг/мм².

В связи с вышеизложенным повышения механических и антикоррозионных свойств проводникового алюминия марки А7 путём его микролегирования без ущерба снижения проводниковых свойств является **актуальной задачей**.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком, предназначенных в качестве проводникового материала для нужд электротехнической отрасли промышленности.

Задачи исследования. Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком.

- Изучение кинетики окисления сплавов систем Al-Ni (Cu, Zn), в твердом, состоянии и определение механизма процесса их окисления.
- Экспериментальное определение влияния никеля, меди и цинка на анодное поведение сплавов алюминия марки А7, в среде электролита NaCl.
- Оптимизация состава двойных сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

Объектом исследования служил сплавы алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком.

Предметом исследования являлся синтез новых проводниковых сплавов на основе алюминия марки А7, легированного никелем, медью и цинком.

Методы исследования: метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения; термогравиметрический метод исследования кинетики окисления металлов и сплавов в твёрдом состоянии; электрохимический метод исследования анодных свойств сплавов потенциостатический методом.

Отрасль исследования является материаловедения и технология синтеза новых сплавов на основе проводникового алюминия марки А7.

Этапы исследования включают синтез и сертификацию новых проводниковых сплавов на основе алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком, исследование их тепловых, теплофизических, кинетических и анодных характеристик.

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». 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 воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Научная новизна исследований.

- Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком в зависимости от температуры и количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. С увеличением доли никеля, меди и цинка в алюминии изменений энтальпии и энтропии растут, а энергия Гиббса уменьшается.

- Показано, что с ростом температуры скорость окисления сплавов алюминия с никелем, медью и цинком, в твердом состоянии увеличивается. Добавки никеля до 0,5 мас.% увеличивает устойчивость алюминия к окислению, а добавки меди и цинка снижают его. Соответственно, кажущаяся энергия активации при переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью и цинком - уменьшается. Константа скорости окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Установлено, что окисление сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком подчиняется гиперболическому закону.

- Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки легирующих компонентов до 0,5 мас.% увеличивают коррозионную стойкость сплавов алюминия на 30-40%. При этом отмечается сдвиг потенциала коррозии

исходного сплава в положительную область, а потенциалы питтингообразования и репассивации – в отрицательном направлении оси ординат. При переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью и цинком уменьшается скорости коррозии.

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 сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком; влияния коррозионной среды и концентрации модифицирующих добавок на коррозионной стойкости и окисляемости алюминия марки А7.

Практическая ценность исследования. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок никеля, меди и цинка для повышения коррозионной стойкости алюминия.

В целом, на основе проведенных исследований отдельные составы сплавов на основе алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Положения, выносимые на защиту.

- Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком.

- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком, а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

- Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком от концентрации легирующего компонента, в среде электролита NaCl.

•Оптимальные составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью и с повышенной коррозионной стойкостью, представляющие интерес в качестве проводникового материала для изготовления проводов и оболочек кабеля.

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

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

Рес. научн-практ. конф. «Геологические и маркшейдерские проблемы в разработке месторождений полезных ископаемых», посвя. “20 – летию изучения и развития естественных, точных и математических наук”, Горно-металлургический институт Таджикистана (г.Бустон, 2020); VII Межд. конф. «Современные проблемы физики». Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана (Душанбе, 2020); Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 7 научных работ, из них 3 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 132 страницах компьютерного набора, включает 58 рисунка, 35 таблиц, 134 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ (обзор литературы)

1.1. Использование алюминия и его сплавов в электротехнике

В электротехнике и в качестве проводникового материала, алюминий и его сплавы широко применяются. Алюминий как проводниковый материал характеризуется высокой теплопроводностью и электропроводностью (максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов после меди) [5].

Включенных в ГОСТ, при большом поперечном сечении ($> 25 \text{ мм}^2$) механические свойства алюминиевых проводниковых материалов, вполне обеспечивают надёжную работу электропроводящих элементов. Однако при использовании таких материалов для изготовления обмоточного провода, тонкой проволоки и т.д., могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. Из-за малой пластичности и малого числа перегибов до разрушения, использовать для таких целей холодотянутую наклепанную проволоку в большинстве случаев невозможно. Чаще всего тонкую алюминиевую проволоку используют в полутвердом состоянии, которое достигается в результате рекристаллизационного отжига проволоки после холодного волочения [5].

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными свойствами, достаточными для их использования в качестве проводникового материала. На уровне электротехнического алюминия, такие сплавы, имея электропроводность обладают сравнительно малой склонностью к ползучести и способны выдержать достаточное число перегибов без разрушения [5].

Для особых целей в криогенной технике и полупроводниковых, применяют особо чистый алюминий (99,99%) и сплавы на его основе в виде напыленных покрытий, проволоки и микропровода (диаметром до 15 мкм) [5].

Криогенные кабели приобретут больше значение в будущем для линий

электропередач. В качестве проводникового материала в таких кабелях будут использованы особо чистый алюминий со степенью чистоты 99,9999% или сверхпроводящие вещества. При комнатной температуре такой алюминий имеет теплопроводность в 10^3 до 10^4 раз выше, чем алюминий чистотой 99,5% при температурах 4-20 К. Далее проводятся работы по внедрению особо чистого алюминия для обмоток криогенных электромагнитов.

1.2. Физико-химические свойства сплавов алюминия с никелем

Никель вводят в некоторые сплавы Al-Cu с целью повышения жаропрочности. Совместно с железом его добавляют для увеличения стойкости к коррозии в атмосфере пара высокого давления. Совсем недавно возник интерес к эвтектике Al-NiAl₃, получаемой методом направленной кристаллизации, как к композиционному материалу, особенно в случае использования его при высоких температурах [8].

Эвтектика Al-NiAl₃ соответствует примерно 6% Ni и 640°C (рисунок 1.1). Если эвтектика состоит из волокон NiAl₃, распределенных в алюминиевой матрице, ориентационное соотношение следующее: (001)NiAl₃ || (331)Al; [010]NiAl₃ || [110]Al. В то же время при образовании зародышей алюминиевого твердого раствора на фазе NiAl₃ соотношение иное [8]: (1 $\bar{1}$ 0)NiAl₃ || (0 $\bar{1}$ 1) Al; [$\bar{1}$ 11]NiAl₃ [110]Al. Предельная растворимость никеля при эвтектической температуре равна ~0,05%, снижаясь до 0,03% Ni при 627°C и до 0,006 Ni при 527°C. При охлаждении методом набрызгивания на металлическую подложку удается зафиксировать, в твердом растворе до 15% никеля, однако наблюдается сильная ликвация никеля. Термодинамические свойства сплавов описаны в работе [9].

В равновесии с алюминиевым твердым раствором находится соединение NiAl₃ (42% Ni), имеющее орторомбическую решетку (пространственная группа *Rnma*, 16 атомов в элементарной ячейке) с параметрами $a = 6,611 \text{ \AA}$, $b = 7,366 \text{ \AA}$, $c = 4,812 \text{ \AA}$; $\rho = 3,950 \text{ г/см}^3$. Соединение NiAl₃ образуется примерно при 846,0 °C по перитектической реакции между жидкостью, содержащей 28,0% никеля, и соединением Ni₂Al₃. Имеется область гомогенности соединения Ni₂Al₃ (59,2%

Ni), расположенная в интервале 55-60% Ni. Решетка Ni_2Al_3 гексагональная (пространственная группа $P3m1$, 5 атомов в элементарной ячейке) с параметрами $a = 4,036 \text{ \AA}$, $c = 4,90 \text{ \AA}$. Изучена электронная структура рассматриваемых соединений и рост монокристаллов. Согласно данным [10], соединение $NiAl_3$ при кристаллизации в магнитном поле ориентируется в соответствии с направлением магнитного потока. По Виккерсу $NiAl_3$ твердость значение составляет $7002-7702 \text{ МН/м}^2$, оставаясь постоянной примерно до $326,8 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем снижается линейно до $1999,8 \text{ МН/м}^2$ при $576,9 \text{ }^\circ\text{C}$. При кристаллизации соединение $NiAl_3$ расширяется.

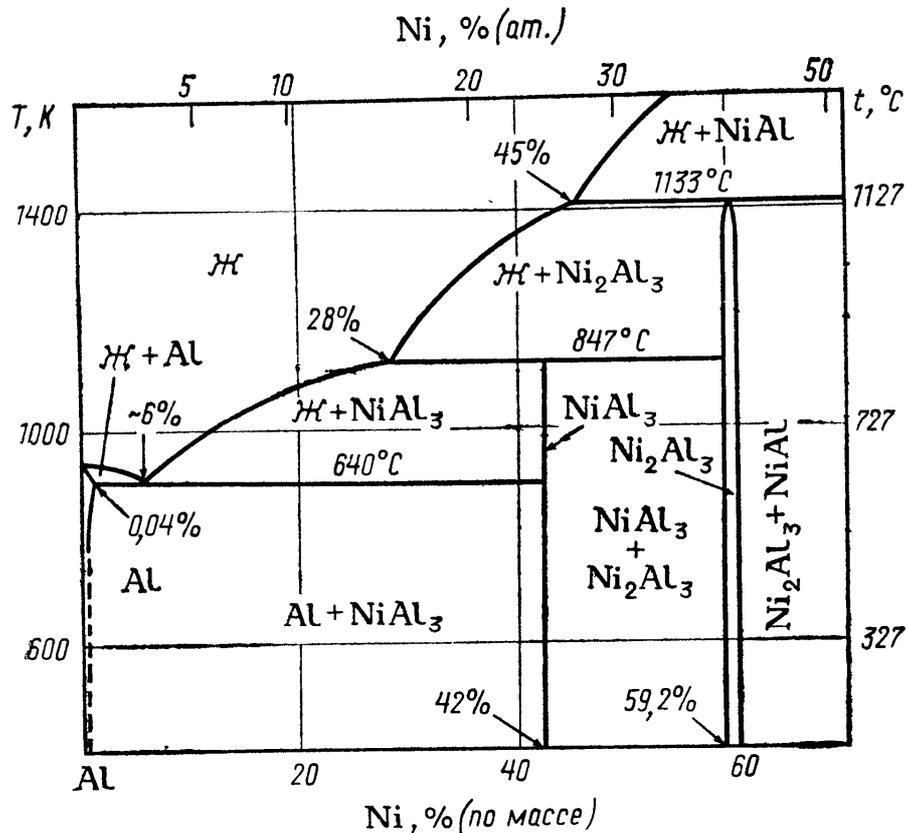


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Ni

Соединение Ni_2Al_3 обладает $HV > 11000 \text{ МН/м}^2$, которая снижается линейно до 5000 МН/м^2 при 577°C , а затем снижение носит более резкий характер. Оптические свойства $NiAl_3$ описаны в работе [11], а его поведение при деформации в алюминиевой матрице - в работе [12]. Теплота образования соединений следующая: $NiAl_3$ 40 кДж/моль; Ni_2Al_3 57 кДж/моль. Изучено

растворение никельсодержащих соединений в NaOH и HCl, а также их окисление [12].

Параметр решетки сплавов уменьшается примерно на 4,0% от каждого 1,0% растворенного Ni. Плотность растет линейно до значения 2,711 г/см³, соответствующего 0,58% никеля. Температурный коэффициент линейного расширения уменьшается: при 20,0% никеля в интервале 26-126 °С он равен $18,0 \cdot 10^{-6}$ м/(м·К), а в интервале 26-326 °С $19,4 \cdot 10^{-6}$ м/(м·К). Усадка при кристаллизации также уменьшается линейно, в результате при 15,0% никеля она падает до ~1%. Поверхностное натяжение алюминия изменяется незначительно. Возрастает вязкость на 10,0-15,0% в результате первых добавок Ni, вероятно, до предельной растворимости, затем падает, возвращаясь к величине вязкости для чистого алюминия при эвтектическом составе, и далее снова быстро увеличивается, достигая другого максимума при концентрации, соответствующей соединению сплавов системы AlNi. Никель не оказывает ощутимого влияния на теплопроводность алюминия. Удельное электросопротивление сплавов растет линейно примерно до $2,74 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, отвечая пределу растворимости (0,04% Ni), затем темп роста намного замедляется и $\rho = 3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 1 % Ni. По данным [12], максимум электросопротивления соответствует эвтектическому составу. Электросопротивление сплавов при высоких температурах и в жидком состоянии растет по мере роста концентрации никеля; для сплава с 6% Ni у точки плавления оно составляет в твердом и жидком состояниях соответственно $18 \cdot 10^{-8}$ и $30 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Теоретические аспекты удельного электросопротивления сплавов рассмотрены в работах [13, 14].

Магнитная восприимчивость снижается почти линейно, достигая минимума при 50% Ni, а затем вновь возрастает. Термоэлектродвижущая сила возрастает на $\sim 42 \cdot 10^{-9}$ В/К от каждого 0,1% вводимого никеля. Прочность повышается почти линейно и при 5% Ni $\sigma_b = 130 \text{--} 150$ МН/м², $\sigma_{0,2} = 50 \text{--} 70$ МН/м², $\delta = 10\%$ и менее [15]. Каждый 1 % Ni увеличивает модуль упругости примерно на 1%. Повышается сопротивление ползучести: согласно [16],

наблюдается десятикратное увеличение долговечности. Изучена ползучесть усов из NiAl_3 [17].

С помощью направленной кристаллизации эвтектики можно получить ориентированные волокна NiAl_3 , причем расстояние между ними зависит от скорости кристаллизации. У подобного материала в направлении роста волокон $\epsilon_b = 350\text{-}400 \text{ МН/м}^2$ и $\delta=2\%$ и более [18]. Модуль упругости составляет $\sim 85 \text{ ГН/м}^2$ в осевом направлении и $<78 \text{ ГН/м}^2$ под углом 35° или более [19]. Твердости также свойствен анизотропный характер. Удельное электросопротивление резко возрастает по мере увеличения плотности волокон NiAl_3 [18].

При высоких нагрузках усталостному разрушению подвергаются волокна NiAl_3 , при малых нагрузках разрушается алюминиевая матрица, при этом усталостная прочность практически такая же, как и у алюминия. Описана морфология изломов. Ударная вязкость не изменяется при низких и повышенных температурах; она относительно нечувствительна к надрезам [20]. Сопротивление ползучести хорошее у недеформированного материала или при невысокой нагрузке, так как ориентационное соотношение между фазами отвечает минимуму энергии. В случае деформации термическая стабильность материала низкая, и волокна NiAl_3 подвергаются сфероидизации, приводящей к существенной потере свойств в осевом направлении. Дополнительные данные о кристаллизации эвтектики приведены в работах [20, 21], а о сверхпластичности эвтектики - в работах [22, 23]. Добавки бария, церия и цезия изменяют характер кристаллизации однонаправленной эвтектики Al-NiAl_3 на дендритный. Электродный потенциал соединения NiAl_3 равен $-0,73 \text{ В}$ по сравнению с $-0,85 \text{ В}$ для чистого алюминия). Потенциал сплавов Al-Ni медленно уменьшается от значения для чистого алюминия до значения для фазы NiAl_3 , причем это снижение непостоянно. Сопротивление коррозии несколько уменьшается от введения никеля, но добавки никеля или одновременно никеля и железа значительно повышают стойкость к коррозии алюминия чистотой $99,99\%$ и более, особенно в атмосфере пара и воды при высокой температуре. В

некоторых растворах для анодирования соединение NiAl_3 растворяется медленнее, чем алюминий, и частично остается в окисном покрытии. Данные о воспламеняемости порошков Al-Ni приведены в работе [24].

Никель является слабым модификатором алюминия, так как он в основном тормозит рост зерен, чем способствует их зарождению; для зарождения алюминия на фазе NiAl_3 необходимо переохлаждение на $5-10^\circ\text{C}$. Никель также очень слабо воздействует на рекристаллизацию: повышение ее температуры находится в пределах ошибки эксперимента [24].

Образование соединений путем диффузии описано в работах [25, 26]. Низкая энергия активации объясняется присутствием дислокаций, облегчающих диффузию. Скорость растворения никеля в жидком алюминии (при ограниченном перемешивании) определяется диффузией и имеет энергию активации $0,81$ эВ. С повышением температуры диффузия возрастает медленно, однако она ускоряется от добавок кремния, железа и других диффузионно активных элементов. Никель понижает диффузию водорода [4].

Упрочнение при старении рассматриваемых сплавов - значительное, учитывая очень малую растворимость никеля в твердом алюминии. Сплав с $0,04\%$ Ni обладает следующими свойствами: $HV = 280?290$ МН/м², $\sigma_b = 80?90$ МН/м², $\sigma_{0,2} = 50?60$ МН/м², $\delta = 15?20\%$. При старении пересыщенных твердых растворов, полученных охлаждением при набрызгивании сплава на металлическую подложку, обнаружена переходная фаза, имеющая орторомбическую решетку с параметрами $a = 6,40$ А, $b = 7,56$ А, $c = 9,56$ А. Небольшие присадки (до $0,10\%$) меди, магния, марганца, кремния, титана, цинка и циркония не влияют на старение, однако даже $0,01\%$ Fe может затормозить этот процесс [26].

1.3. Структура и свойства сплавов алюминия с медью

Медь вводит в состав главным образом в термически упрочняемых алюминиевых сплавов. Повышение прочности при высоких температурах происходит в результате образования соединений с железом, марганцем, никелем и другими элементами. Однако при введении меди снижаются

электродный потенциал и коррозионная стойкость: сплавы с медью обладают повышенной склонностью к питтинговой коррозии в отожженном состоянии; в закаленном и состаренном состоянии они склонны к межкристаллитной коррозии или коррозии под напряжением [27].

В расплавах содержатся кластеры CuAl_2 диаметром 40-100 Å. Исследованы термодинамические свойства расплавов [27], экзотермические реакции жидкой смеси алюминия и меди, электронная структура меди в сплавах [28].

Растворимость меди в твердом алюминии приведена ниже [29, 30]:

Температура, °C	547	527	504	477	452	427	402	377
Растворимость:								
% (по массе)	5,7	5,1	4,05	3,5	2,5	2,0	1,4	1,1
% (ат.)	2,53	2,45	1,80	1,5	1,07	0,86	0,60	0,47
Температура, °C	352	327	302	277	252	227	22	
Растворимость:								
% (по массе)	0,85	0,70	0,45	0,35	0,2	0,18	0,05	(экстр.)
% (ат.)	0,30	0,30	0,20	0,15	0,08	0,07	0,02	

Давление снижает растворимость: при давлении 1000 МН/м² растворимость меди в алюминии при 502°C составляет <5%. Растворимость меди в тонких пленках (толщиной до 250 Å), полученных быстрой конденсацией паров, достигает 25%; охлаждение из жидкого состояния со сверхбольшими скоростями $10^6 \cdot 10^8$ К/с повышает растворимость до 30-35%; при скорости охлаждения 80-100 К/с избыточные фазы появляются при 0,2-0,3. Сплав эвтектического состава, охлажденный из жидкого состояния со скоростью $5 \cdot 10^9$ К/с, имеет аморфное строение.

На диаграмме со стороны алюминия, солидус и ликвидус близки к прямым линиям, поэтому коэффициент распределения $K = 0,13 \text{ ? } 0,16$ может быть использован в интервале концентраций 0-33% меди. Со стороны алюминия образуется эвтектика $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{CuAl}_2$ при 547,0 °C и 33,2% Cu

(рисунок 1.2). Структура и свойства эвтектики описаны ниже. При закалке из жидкого состояния эвтектическая структура смещается в направлении более низкого содержания меди [31].

θ -Фаза, обычно называемая фазой CuAl_2 , кристаллизуется непосредственно из расплава при 53,3% Cu и 591°C. Она имеет ограниченный интервал существования 52,5-53,9 меди, который не достигает стехиометрического содержания меди (54,2%). Фаза CuAl_2 имеет тетрагональную решетку (пространственная группа $14/mcm$, 12 атомов в элементарной ячейке) с параметрами $a = 6,066 \text{ \AA}$, $c = 4,874 \text{ \AA}$; $\gamma = 4,34 \text{ г/см}^3$. В работе [32] сообщается об аллотропическом строении θ -фазы при 577°C, однако в более поздних работах об этой форме не упоминается. При образовании фазы CuAl_2 путем конденсации газовой фазы ее компонентов появляются сверхструктурные соединения соответствующие частично разупорядоченной фазе CuAl_2 . Температурные коэффициенты линейного расширения CuAl_2 составляют: $15,9 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м}\cdot\text{К)}$ при 27-127°C и $17,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м}\cdot\text{К)}$ при 27-527°C; усадка при кристаллизации равна 3%. Удельное электросопротивление равно примерно $5-6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при -23°C и плавно увеличивается до $15,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при 527°C. Постоянная Холла положительна. Твердость по Виккерсу при комнатной температуре составляет 4000-6000 МН/м^2 , при уменьшении температуры до 327°C плавно снижается и затем быстро падает. Соединение CuAl_2 чрезвычайно хрупкое при температуре до 477°C; его пластичность незначительно повышается до 527°C. Исследованы поведение частиц фазы CuAl_2 при деформации в алюминиевой матрице, их растворение в матрице, оптические свойства CuAl_2 и электронная структура.

При растворении меди в алюминии параметр его решетки уменьшается линейно до величины 4,038 \AA , соответствующей предельной растворимости 5,7% Cu, и до величины 3,99 \AA , отвечающей 35% Cu, находящейся в растворе в случае охлаждения при сверхбольших скоростях.

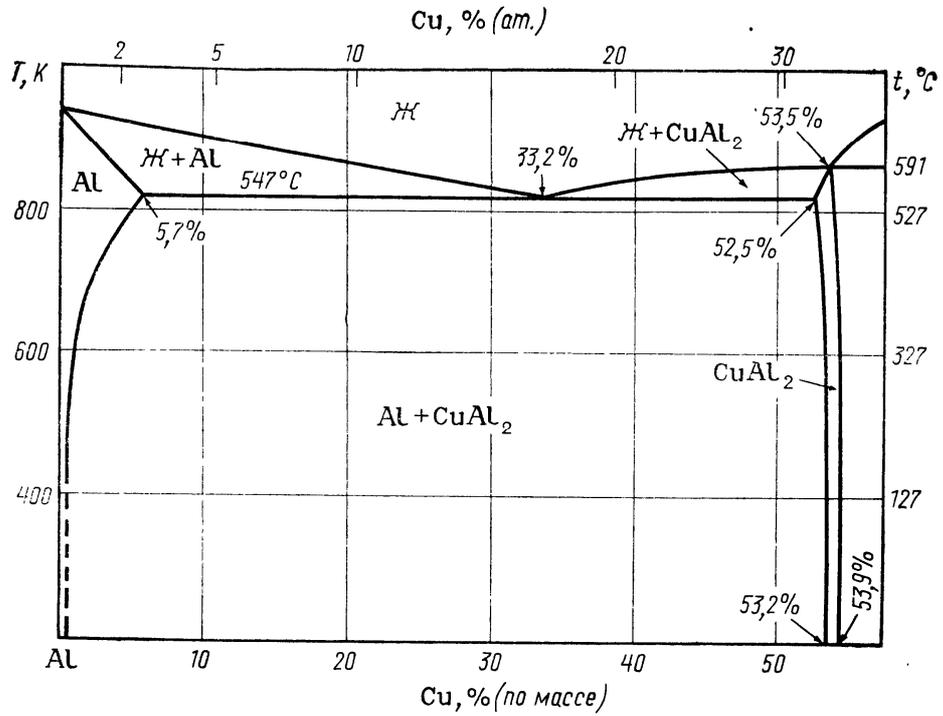


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Al-Cu [32]

Плотность сплавов системы Al-Cu (г/см³) возрастает [33]:

Содержание Cu, % О	0	4,2	10	20	30	40	50
Плотность сплавов при							
температуре, °С:							
27	2,7	2,79	2,92	3,15	3,45	3,80	4,20
660жидк.	2,55	2,65	2,78	3,04	3,30	3,60	4,00
660тврд.	2,38	2,48	2,64	2,88	3,14	3,42	3,80
927	2,30	2,37	2,48	2,70	3,00	3,30	3,70

Как можно заметить, изменение плотности при кристаллизации, близкое к 7% для чистого алюминия, падает до 5% при содержании 8-10% Cu, и затем остается постоянным. В работе [34] исследованы объемные изменения при кристаллизации сплавов. Температурный коэффициент линейного расширения сплавов снижается пропорционально до значения, соответствующего коэффициенту для фазы CuAl₂. Удельная теплоемкость плавно повышается при увеличении содержания меди, но растворение или выделение меди, а также фазовые превращения при старении сопровождаются выделением или

поглощением большого количества тепла. Удельная теплоемкость с учетом температурных изменений гораздо больше зависит от структуры, чем от состава сплава. Теплота плавления понижается с 385 кДж/г для чистого алюминия до 350 кДж/г для сплава эвтектического состава. Температура Дебая повышается до 244°C, что соответствует концентрации 4% Cu.

Энергия границы раздела жидкость - газ повышается монотонно примерно на 5-10% при концентрации 10-15% Cu, но при дальнейшем увеличении концентрации меди возрастает более резко. Добавки стронция снижают энергию границы раздела. Отношение межфазных поверхностных энергий $\gamma_{жт} : \gamma_{тт}$ в сплаве с 4% Cu понижается с 0,515 при 587°C до <0,5 при 592°C. Энергия границы раздела в эвтектике при минимальной разориентировке между двумя твердыми фазами $CuAl_2$ и Al составляет около 0,13-0,17 Н/м. Для разориентированных фаз энергия раздела равна примерно 0,4-0,6 Н/м, а значение энергии 1,4 Н/м, подсчитанное в работе [35], вероятно, завышено. По мере растворения меди до концентрации, соответствующей пределу растворимости в твердом состоянии (5,7% Cu), вязкость возрастает, достигая максимума (на ~10% выше вязкости чистого алюминия), а затем медленно понижается, достигая значения вязкости чистого алюминия в сплаве эвтектического состава. Повышение содержания меди несущественно влияет на температурную зависимость вязкости, особенно, если принять во внимание понижение температуры плавления. Теплопроводность уменьшается, и влияние меди, находящейся в твердом растворе, гораздо более сильное, чем тогда, когда она присутствует в виде соединения $CuAl_2$. В отличие от теплопроводности чистого алюминия теплопроводность сплавов повышается с повышением температуры, и в точке плавления она примерно на 20-30% выше, чем при комнатной температуре. При -73°C теплопроводность в два раза меньше, чем при комнатной температуре; при -263°C она составляет 0,1 от значения при комнатной температуре. Число Лоренца при комнатной температуре равно примерно $1,5-1,7 \cdot 10^{-8}$ Вт/(Ом·град) и заметно увеличивается с повышением температуры и содержания меди [36].

Удельное электросопротивление возрастает почти пропорционально количеству растворенной меди до значения $4-4,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при предельной растворимости (5,7% Cu), а затем рост замедляется до значения $7-8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, отвечающего составу фазы CuAl_2 . В отожженных сплавах изменение темпа увеличения электросопротивления наблюдается при более низких значениях электросопротивления, соответствующих пределу растворимости при температуре отжига. В работах [37, 38] сообщается о небольшом понижении электросопротивления при сжимающих нагрузках и небольшом повышении - при растягивающих. Температурный коэффициент электросопротивления сплавов несколько меньше, чем чистого алюминия.

Удельное электросопротивление в жидком состоянии увеличивается линейно с температурой, при 727°C быстро повышается и достигает максимума $80 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при предельной растворимости в твердом состоянии, а затем падает до значения, близкого к $45 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, отвечающего эвтектическому составу. При плавлении удельное электросопротивление монотонно увеличивается до тех пор, пока твердая фаза непрерывна, а затем резко увеличивается, когда нарушается контакт между частицами твердой фазы. В работе [39] сообщается об удельном сопротивлении при низких температурах. Постоянная Холла снижается с $-3,44 \cdot 10^{-2}$ мм³/°C для чистого алюминия до величины $-2,5 \cdot 10^{-2}$ мм³/°C, отвечающей содержанию $4\% \text{Cu}$. В сплаве с $2\% \text{Cu}$, закаленном из жидкого состояния, температура сверхпроводящего перехода может быть повышена до -270°C . Магнитная восприимчивость снижается с $16,5 \cdot 10^{-3}$ мм³/моль для чистого алюминия до $\sim 10 \cdot 10^{-3}$ мм³/моль при $4,5\% \text{Cu}$ и затем плавно уменьшается до $8 \cdot 10^{-3}$ мм³/моль при $37\% \text{Cu}$. Т.э.д.с. пары сплав с $4\% \text{Cu}$ -чистый алюминий составляет $360 \cdot 10^{-9}$ В/К в отожженном состоянии и $700 \cdot 10^{-9}$ В/К в закаленном состоянии. В работе [40] изучены магнитоакустические эффекты.

По данным [41], отражательная способность в световом диапазоне снижается с 83% для чистого алюминия до 55% для сплава с 25% Cu, а согласно работе [42], увеличивается непрерывно и достигает максимума при

эвтектическом составе. Добавка меди делает цвет алюминия более белым. В работе [40] приведены коэффициенты поглощения и отражения, в работе [42] - оптические свойства и их связь с электронным строением. Скорость прохождения ультразвука снижается с 6350 м/с для чистого алюминия до 6150 м/с для сплава с 30% Cu. Коэффициент трения снижается с добавлением меди.

При повышении содержания Cu наблюдается непрерывное увеличение прочности, а твердость и особенно пластичность зависят от того, в каком виде находится Cu, в твердом растворе: в виде равномерно распределенных частиц и округлых или в виде непрерывной сетки по границам зерен. Растворение Cu приводит к наибольшему увеличению прочности при сохранении значительной пластичности, сетка выделений по границам зерен вызывает не только значительное ухудшение пластичности, но и уменьшение прочности из-за сильной хрупкости [40].

На рисунке 1.3 показаны свойства сплавов алюминий - медь в зависимости от содержания меди. Если частицы фазы CuAl_2 имеют округлую форму и распределены равномерно, прочность сплава зависит в основном от среднего расстояния между частицами и твердость по границам зерен не выше, чем внутри зерна. Модуль упругости увеличивается пропорционально содержанию меди и достигает значения $10,5 \text{ ГН/м}^2$, соответствующего модулю фазы CuAl_2 . При температурах, близких к температуре плавления, модуль упругости приблизительно в два раза меньше, чем при комнатной температуре. Демпфирующая способность существенно снижается. С повышением содержания меди увеличивается прочность при высоких температурах и снижается скорость ползучести алюминия в 2-10 раз, но до сих пор отсутствует единое мнение о том, в каком случае медь более эффективна - если она находится в твердом растворе или если связана в фазе. Энергия активации ползучести сплавов с содержанием 0,05-0,3% Cu в интервале температур 227-327°C составляет примерно 1,5 эВ. Усталостная прочность повышается с увеличением содержания меди в твердом растворе, но в равновесных условиях ($\text{Cu} < 1\%$) этот эффект небольшой. Термически обработанный сплав с 4-5% Cu

может иметь предел усталости $\sigma_{-1} \leq 120-130 \text{ МН/м}^2$ на базе 108 циклов. Усталостная прочность литейных сплавов со смесью грубых и тонких дендритов невелика [42, 43].

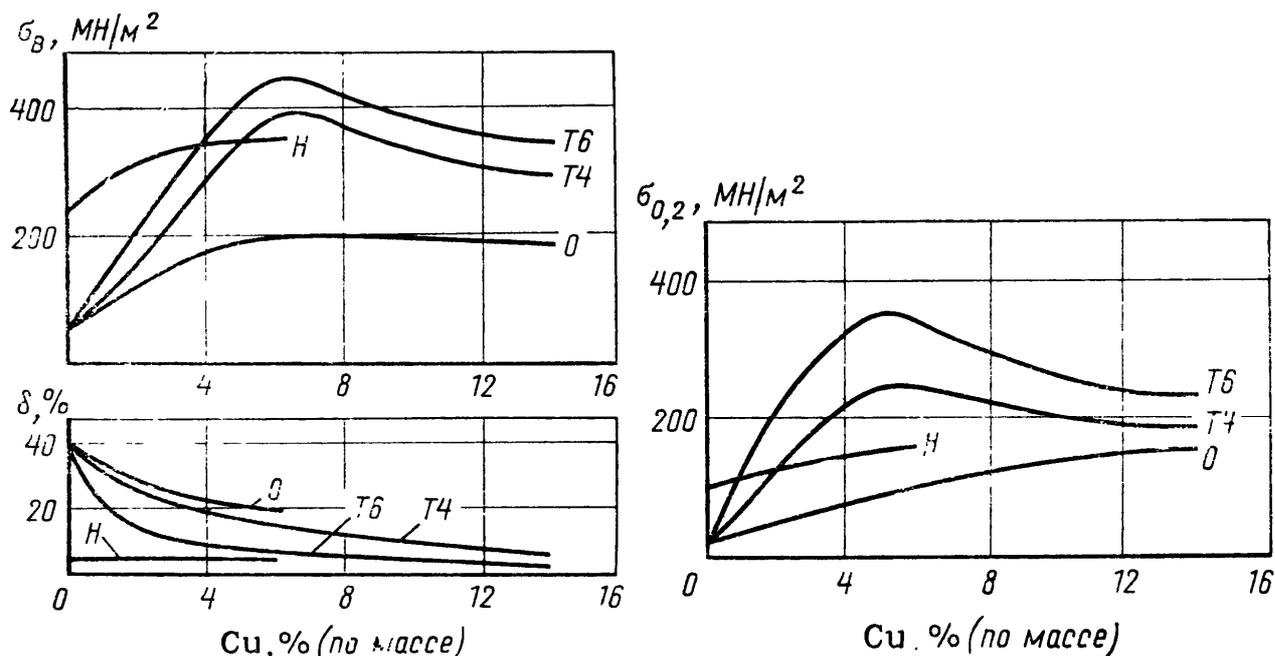


Рисунок 1.3 – Зависимость механических свойств сплавов Al-Cu от содержания меди: Н – нагартованное состояние; О – отожженное состояние; Е4 – заключенное и естественно состаренное состояние; Т6 – заключение и искусственно состаренное состояние

На рисунке 1.4 показана электродного потенциала зависимость по каломельному электроду в растворе $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ от содержания Cu. Аналогичные результаты получены для других растворов. Коррозия значительно растут: от двойной или тройной потери массы при введении 3,0% меди в алюминий чистотой 99,0% и до потери в 2000 раз при введении 0,1% меди в алюминий чистотой 99,998%. Чем выше чистота алюминия, тем более заметен эффект от введения первой добавки. В щелочных растворах медь вновь осаждается на металле в виде элементарной меди. Коррозионная стойкость сильно зависит от структуры сплавов: Cu, в твердом растворе оказывает меньшее влияние, чем в виде фазы CuAl_2 , при условии, что старение не развивается до такой степени, что сплав становится склонным к межкристаллитной коррозии или коррозии

под напряжением. У литых сплавов особенно низкая коррозионная стойкость характеризующихся дендритной ликвацией и расположением частиц CuAl_2 между осями дендритов [42].

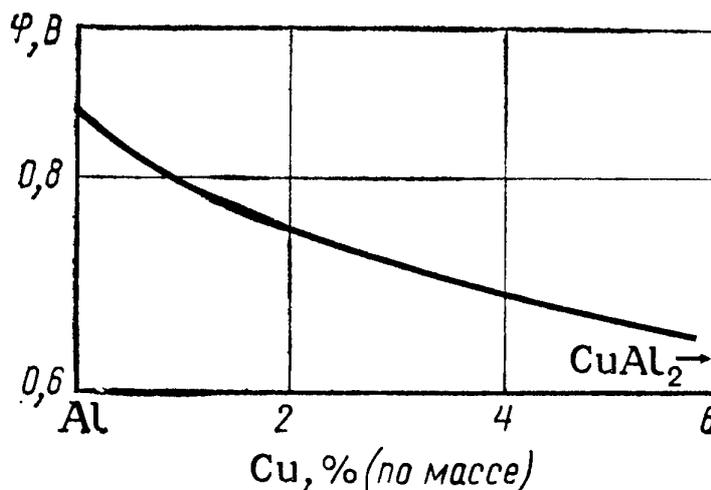


Рисунок 1.4 – Зависимость электродного потенциала φ сплавов Al-Cu в растворе $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ от содержания меди [43]

Добавки Cu несколько измельчают зерно литого алюминия, но степень модифицирования невелика. Образование центров кристаллизации в сплавах Al-Cu такое же, как в чистом алюминии [43].

В последние годы наблюдается заметный интерес к эвтектике Al-CuAl₂ как композиционному материалу вследствие получаемой относительно совершенной пластинчатой структуры. Пластинчатая структура вблизи эвтектического состава образуется благодаря «совместному росту» составляющих, или, что более вероятно, фаза CuAl_2 зарождает эвтектику при переохлаждении на 4-5°C. Вдали от эвтектического состава и особенно со стороны алюминия, где зарождение эвтектики затруднено, она принимает форму вырожденной структуры, наиболее характерную при высоких скоростях охлаждения. Алюминиевый твердый раствор в эвтектике неоднороден: он хорошо насыщен медью вблизи пластинок CuAl_2 и слабо насыщен вдали от них. В пластинчатой эвтектике ориентационное соотношение между пластинами таково: $(111)\text{Al} \parallel (2\bar{1}1)\theta$; $[101]\text{Al} \parallel [1\bar{1}0] \theta$; расстояние между ними обратно пропорционально корню квадратному скорости роста; прочность

повышается с уменьшением расстояния между пластинами фазы. Появление ячеек и образование колоний обусловлено концентрацией примесей перед фронтом кристаллизации или тепловыми флуктуациями. К несовершенствам строения пластин относятся границы субструктуры, образующиеся вследствие локальных изменений скорости роста пластин. Механические свойства однонаправленно кристаллизующейся эвтектики очень чувствительны к степени совершенства структуры: прочностные свойства ее в 2-5 раз выше, чем обычного литья. Старением можно удвоить эту прочность. Однако высокотемпературные свойства имеют недостаточно высокий уровень: коалесценция и сфероидизация совершаются очень быстро и пластинчатая структура быстро разрушается. В работе [44] исследованы структурные несовершенства, которые образуются в процессе зарождения фазы CuAl_2 , в работах [45, 46] - пластинчатая структура, получаемая искусственным путем, в [47] - анизотропия микротвердости в направленно кристаллизующейся эвтектике, в [48] - поведение направленно кристаллизующейся эвтектики при ударе. Деформация эвтектики приводит к сильному разрушению хрупкой фазы при температурах вплоть до 327°C . При $\sim 427^\circ\text{C}$ эвтектика становится сверхпластичной и удлинение может возрасти до 600%.

Данные по диффузии в твердой фазе представлены в работах [49, 50], по миграции в электрическом поле - в [51]. Высокое давление снижает скорость диффузии; так, при давлении 700 МН/м^2 скорость диффузии снижается примерно на 30%. На скорость диффузии, а также на механизм диффузии, по-видимому, влияют некоторые добавки, однако отсутствует единое мнение о специфике влияния различных элементов. Энергия активации диффузии меди в жидком алюминии составляет примерно $0,15-0,20 \text{ эВ}$; при введении кремния диффузия замедляется. Изучено образование соединений путем диффузии в биметаллах Al-Cu . В работах [52, 53] приведены данные о диффузионном механизме гомогенизации и растворении CuAl_2 . Закономерности рекристаллизации сплавов исследованы в работе [54].

В упрочняемых старением сплавах системы Al-Cu различают пять структур: 1) пересыщенный твердый раствор; 2) зоны ГП1; 3) зоны ГП2, также называемые θ'' -фазой; 4) θ' -фаза; 5) θ -фаза (CuAl_2). Эти структуры, как правило, образуются в порядке, упомянутом выше, однако нет единого мнения относительно того, имеют ли место последовательные этапы превращения из пересыщенного твердого раствора в θ -фазу или выделения зарождаются самостоятельно из матрицы [55].

Равновесная концентрация вакансий в сплавах Al-Cu мало отличается от концентрации вакансий в чистом алюминии, поэтому при закалке с достаточно большой скоростью концентрация вакансий равна примерно 10^{-4} - 10^{-5} на 1 атом. Образование зон ГП1 в массивном образце происходит быстро, даже при температурах ниже нуля; в тонких пленках процесс замедляется. Энергия активации составляет примерно 0,5-0,7 эВ. Обнаружена тенденция к образованию зон на дислокациях и других дефектах. В соответствии с общепринятой моделью зоны ГП1 состоят из одного или двух слоев атомов чистой меди по плоскостям (100) матрицы, которые чередуются и окружаются плоскостями, состоящими только из атомов алюминия. Модель зоны, в которой меняется концентрация меди, не соответствует экспериментальным данным [55]. Зона ГП1 окружена атмосферой вакансий. Решетка матрицы вокруг зоны находится в сжатом состоянии, сжатие составляет несколько процентов в участках, близлежащих к слою атомов меди, и снижается до нуля через 10-15 межплоскостных расстояний. Зоны когерентны с матрицей и не имеют границ раздела, поэтому содержание меди в зоне зависит от количества входящих в нее атомных плоскостей. При искажении всех атомных плоскостей в зоне содержится примерно 5-10% Cu, при искажении только центральной атомной плоскости 100% Cu [55].

Зоны растут быстро до определенного размера, зависящего от температуры старения, а затем рост практически прекращается. При комнатной температуре толщина зон равна 30-70 Å, при 77-127°C диаметр зон равен примерно 100-150 Å, однако уже возникают сомнения - являются эти зоны

зонами ГП1 или ГП2? Ориентировочно размер зон не зависит от содержания меди, а плотность распределения зон в единице объема зависит от него. Количество зон в сплаве с содержанием 4% Cu, состаренном при комнатной температуре, составляет примерно 1014-1015 зон/мм³, а расстояние между ними 27-40 А; в менее легированных сплавах плотность распределения зон понижается [55].

1.4. Влияние цинка на структуру и свойства алюминия

Литейные сплавы Al-Zn были одними из первых алюминиевых сплавов, которые заменили сплавами Al-Si и особенно Al-Si. В 20-е годы были разработаны сплавы Al-Zn-Mg и совсем недавно сверхпластичные высокоцинковые сплавы. Цинк опробовали как выщелачиватель при извлечении алюминия из сплавов Al-Fe-Si при расплавлении руд в дуговых электропечах, однако процесс оказался неэкономичным. Цинк является небольшой примесью многих руд, а также добавкой в припой, понижающей их точку плавления [56].

Диаграмма состояния Al-Zn - одна из наиболее исследованных. Она несколько лет назад была построена диаграмма, в которой учитывались все экспериментальные данные. В соответствии с этой диаграммой (рис. 1.5) при кристаллизации происходят нонвариантные превращения: перитектическое (при 443°C, перитектическая точка ~70% Zn) $Zn + Al \rightarrow ZnAl$ и эвтектическое (при 382°C, эвтектическая точка 94,9% Zn) $Zn \rightarrow Al + ZnAl$. Более поздние исследования [56] в основном подтвердили эту диаграмму, но наиболее достоверной считается эвтектическая температура 455°C (вместо 443°C) и эвтектоидная температура 236°C (вместо 275°C); дана несколько суженная область существования фазы ZnAl. На рисунке 1.5а представлено изменение температуры кипения и сублимации цинка из сплавов, которое изучена в работах [57, 58].

Растворимость цинка в твердом алюминии приведена ниже [39, 40]:

Температура, °C	77	127	177	227	275
-----------------------	----	-----	-----	-----	-----

Растворимость Zn в Al:

	27				
% (по массе)	2,5	6,2	11,5	18,0	31,6
% (ат.)	1,25	2,8	5,5	8,0	15,9
Температура, °С	327	340	351,2*	340	443
Растворимость Zn в Al:					
% (по массе)	43,5	49,0	61,3	69,5	70,0
% (ат.)	24,0	28,8	38,7	47,9	49,3

* Сингулярная точка.

В области, расположенной между 351 и 300°C, алюминиевый твердый раствор распадается на две фазы - α_1 и α_2 , которые являются твердыми растворами цинка (различной концентрации) в алюминии. Эта область, впервые отмеченная в работе [59], распространяется от 49 до 69,5% Zn при 337°C и постепенно сужается с сингулярной точкой при 351,2°C. От этой точки растворимость увеличивается с уменьшением температуры, достигая 69,5% Zn при 340°C, и затем растет до 70% Zn при температуре перитектики. Область Al+ZnAl очень узкая, и ее пределы точно не установлены. Со стороны цинка наклон солидуса и ликвидуса очень резкий до температуры эвтектики. Растворимость алюминия в цинке в твердом состоянии мала и равна ~1,1% при эвтектической температур (382°C), 0,65% при эвтектоидной (275°C) и 0,43% при 227°C.

Фаза ZnAl (70,6% Zn) имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром при 340°C, уменьшающимся от 4,04 Å при 70% Zn до 4,03 Å при 76% Zn, она обладает, по-видимому, упорядоченной структурой. При 275°C фаза распадается по эвтектоидной реакции на Al+Zn; эвтектоидная точка соответствует 78% Zn. Фаза Zn имеет гексагональную плотноупакованную решетку (пространственная группа $P6_3/mmc$, 2 атома в элементарной ячейке) с параметрами $a = 2,6649$ Å, $c = 4,9468$ Å в случае чистого цинка и $a = 2,660$ Å, $c = 4,99$ Å в случае твердого раствора с алюминием; $\gamma = 6,49$ г/см³.

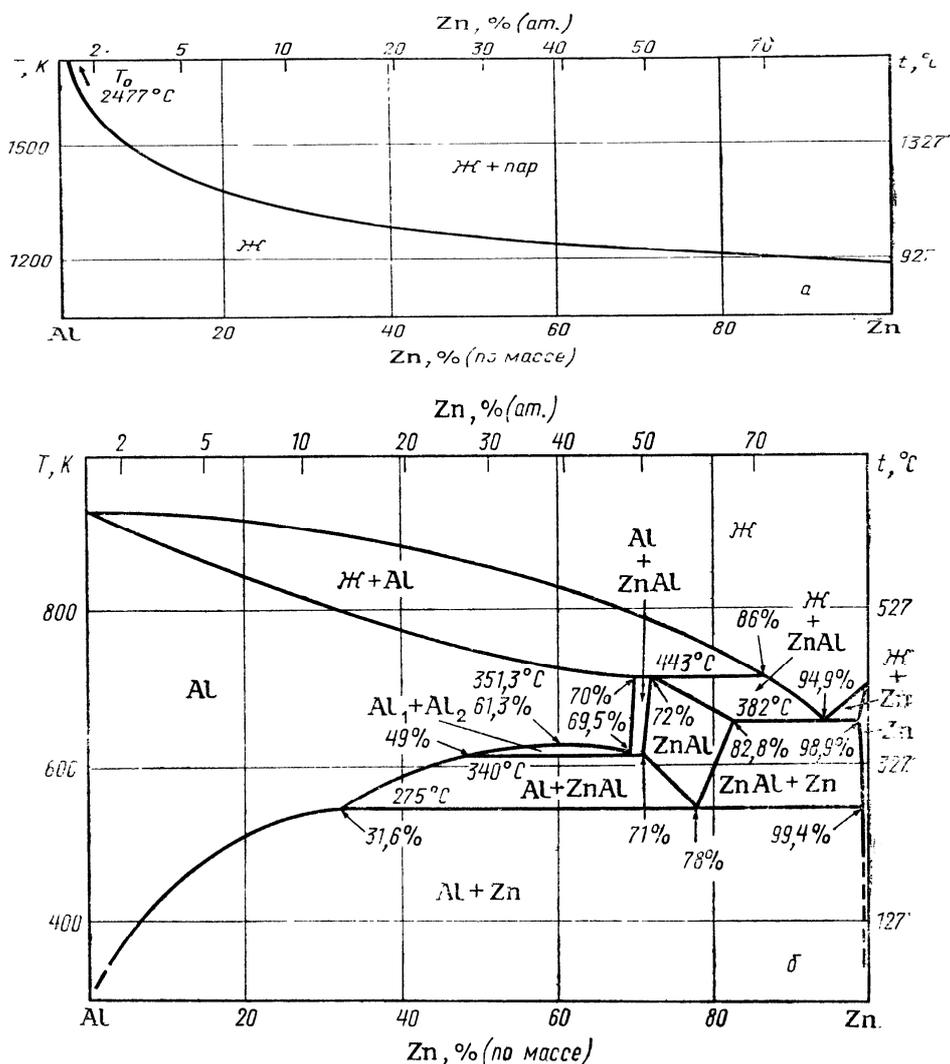


Рисунок 1.5 – Политерма кипения (а) и диаграмма состояния сплавов Al-Zn (б)

Закалка из жидкого состояния расширяет область гомогенности фазы $ZnAl$ при сокращении области алюминиевого твердого раствора. Данные о теплоте смешения и других термодинамических функциях можно найти в работах [60]. Изучалось образование кластеров в твердом и жидком состояниях. Согласно [61], кластеры образуются при $337-377^\circ C$, а упорядочение происходит при более низких температурах. Диаграмма состояния, существенно отличающаяся от экспериментальных результатов, дана в работе [62].

Параметр решетки алюминия уменьшается почти линейно до 4.018 \AA , отвечая составу с 57% Zn. Плотность растет пропорционально атомному проценту цинка: при 30% (ат.) Zn [51% (по массе)] она достигает $3,92 \text{ г/см}^3$. Коэффициент линейного расширения увеличивается с увеличением содержания

цинка. В процессе нагрева сплавов с более чем 30% Zn имеет место резкое расширение при температуре 275°C вследствие превращения $Zn \rightarrow Al+Zn$. Сжатие при кристаллизации возрастает по мере роста содержания цинка и составляет 7,1% для сплава с 18% Zn. Вязкость жидких сплавов при непрерывном нагреве увеличивается пропорционально содержанию цинка и на 25-30% превышает вязкость алюминия при 30% Zn. Жидкотекучесть при литье резко снижается от присутствия примесей, а также с увеличением интервала кристаллизации. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость - газ медленно понижается, при эвтектическом составе на 25%. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость - твердая фаза составляет ~0,06-0,08 Н/м. Проникновение жидкого галлия по границам зерен изучено в работе [63].

Удельное электросопротивление алюминия растет линейно до $5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, соответствуя сплаву с 20% Zn; его поведение при низких температурах изучалось в работах [64, 65]. Температурный коэффициент сопротивления равен примерно $1,7 \cdot 10^{-12}$ Ом·м/К вплоть до 70% Zn. Электросопротивление в жидком состоянии при температуре 727°C непрерывно растет от $\sim 25 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при отсутствии Zn до $38 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 70-80% Zn, после чего медленно снижается. Данные о подвижности электронов в жидком состоянии приведены в работе [66]. Т.э.д.с. относительно меди снижается по мере увеличения содержания цинка, достигая нуля при 70-90% Zn. Теплота смешения и другие термодинамические функции описаны в работах [67, 68]. Магнитная восприимчивость понижается до $\sim 11 \cdot 10^{-3}$ мм³/моль, соответствуя составу с 30% Zn. Данные о поведении постоянной Холла приведены в работах [69, 70]. Скорость распространения ультразвуковых колебаний снижается примерно на 12-15% для сплава с 30% Zn.

Твердость и предел прочности растут линейно, в отожженном состоянии для сплава с 20% Zn HV 500-600 МН/м², $\sigma_{0.2} = 300$ МН/м², $\delta = 5-20\%$. Сужение при испытании на растяжение изучали авторы работы [71]. Для сплавов с содержанием цинка менее 20% термообработка малоэффективна; при 20% Zn прирост прочности от закалки (527°C) и естественного старения составляет

лишь 40-50 МН/м². По мере роста содержания цинка твердость и в закаленном, и в состаренном состоянии увеличивается, достигая соответственно 1200 и 1600 МН/м² при 40-60% Zn, после чего твердость в обоих состояниях снижается. Локализация цинка по границам зерен понижает прочность. Прочность нагартованного материала на 100-150 МН/м² выше прочности отожженного материала при $\delta = 5-10\%$. Предел текучести уменьшается от малых (до 0,09%) присадок цинка, а затем постоянно повышается. Облучение при минусовых температурах может вызвать упрочнение.

Изменение модуля упругости от введения цинка небольшое; по данным [70], цинк понижает, а по данным [71] - увеличивает его; вероятно, определяющим фактором является термическая обработка. Демпфирующая способность сплавов существенно уменьшается. Пределы ползучести и усталости несколько увеличиваются, но при 3-5% Zn прирост едва превышает ошибку эксперимента. Сопротивление ползучести минимально при 277°C. У сплавов, упрочняемых старением, предел ползучести растет в процессе старения. Изучалось движение границ зерен при ползучести сплава с 20% Zn, движение дислокаций, деформация ползучести при усталостных нагрузках и зарождение разрушения в процессе ползучести. При предварительном нагружении возможно появление трещин, снижающих сопротивление ползучести. Усталостные нагрузки вызывают миграцию границ зерен и ускоренный распад твердого раствора с последующим вытеснением обедненного материала и разрушением, как это происходит и у других алюминиевых сплавов. Шероховатость поверхности мало влияет на статическую прочность, но может уменьшить сопротивление усталости до 80%.

Обычной величины от электродный потенциал быстро снижается (-0,8) ? (-0,85) В до -1 В у сплава с 2% Zn и при дальнейшем увеличении модифицирования - до -1,1 В, соответствующей чистому цинку. Ликвация Zn может привести к разбросу значений потенциала (порядка 0,05В) в пределах одного и того же сплава. Добавки до 5-6% Zn увеличивают коррозионную стойкость алюминия в щелочах, но уменьшают стойкость в кислотах.

Дисперсионно твердеющие сплавы очень чувствительны к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением. В работах [72, 73] изучалась взаимосвязь микроструктуры и коррозионного растрескивания под напряжением.

Цинк несущественно влияет на размер зерна литого алюминия. Описание роста зерна и ликвации в сплавах Al-Zn и их влияния на структуру содержится в работах [74, 75], структуры эвтектики - в [76], зонной очистки - в [77] и дислокационной структуры вследствие ликвации при быстром охлаждении - в [80]. Изучено движение точечных дефектов в процессе деформации при отрицательных температурах, наличие дефектов упаковки после холодной деформации, движение дислокаций к дефектам упаковки, появление дефектов при закалке и образование дислокаций вследствие испарения цинка. Энергия дефектов упаковки понижается от легирования цинком: при 21% Zn она падает до 0,054 Н/м. Пластичность алюминия снижается от добавок цинка, но сплавы с содержанием более 60% Zn сверхпластичны, что детально описано в работах [81, 82]. Текстуры холодной деформации исследованы в работах [83], а полигонизация в результате отжига - в работе [84]. Данные о влиянии цинка на рекристаллизацию противоречивы: в соответствии с работой [85] - он увеличивает ее скорость и уменьшает инкубационный период, по данным [83], цинк не влияет на температуру, а по данным [86] - повышает ее. Влияние цинка зависит от уровня присутствующих примесей; кроме того, цинк по-разному влияет на материал, подвергнутый зонной очистке, и материал технической чистоты. Горячеломкость достигает максимума при 6% Zn, а затем несколько уменьшается.

Рассмотрено ускорение диффузии с увеличением разупорядочения мозаичных блоков, а также с увеличением деформации. Однако деформация усталости не приводит к росту скорости диффузии, в то же время при приложении давления она снижается. Сообщается о значительном вкладе границ зерен в процесс диффузии, зависящий от степени разупорядочения. Диффузия в спеченных алюминиевых сплавах может протекать в 5 раз быстрее,

чем в алюминии, вследствие большей протяженности границ зерен. По данным [86], примеси ускоряют диффузию, в то же время хром снижает ее. Однако цинк не взаимодействует с медью, магнием, марганцем, железом и хромом. Скорость диффузии цинка в жидком алюминии при 727°C аналогична скоростям диффузии меди и магния. Энергия активации диффузии алюминия в цинке составляет 2 эВ, коэффициент диффузии для сплавов с 25-87% Zn при 577°C равен $3-9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Сплавы Al-Zn, упрочняемые старением, в закаленном состоянии содержат избыточные вакансии, число которых растет с повышением температуры закалки. Зоны ГП в основном сферические с диаметром 10-60 А и плотностью распределения порядка $10^{12}-10^{16} \text{ мм}^{-3}$. Зоны зарождаются на петлях дислокаций вследствие конденсации закалочных вакансий. Величины констант диффузии, необходимые для образования зон, находятся в следующих пределах: от $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{с}$, $Q = 1,15 \text{ эВ}$ до $D_0 = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $Q = 0,38 \text{ эВ}$. Диаметр зон зависит главным образом от температуры и длительности старения; количество цинка влияет только на число зон. По данным [86], зоны содержат 50% Zn, а согласно работам [81], только часть избыточного цинка входит в зоны. Параметр решетки зон равен 3,991 А, а окружающих их слоев, обедненных цинком, 4,115 А; поэтому последние находятся в растянутом состоянии, а также пересыщены вакансиями. Искажения в зонах рассмотрены в работе [87].

Энергия взаимодействия зон ГП с матрицей составляет 0,046 Н/м. Скорость образования зон в сильной степени зависит от числа закалочных вакансий; возврат после старения, холодная деформация, возврат после деформации, низкая температура закалки, т. е. все факторы, уменьшающие число вакансий, могут снизить скорость образования зон до уровня обычной скорости диффузии цинка в алюминии. Образование зон возможно даже при очень быстрой закалке. Распределение зон в матрице определяется полями напряжений, которые возникают около них [88]. Оценка искажений решетки дана в работе [86]. Зоны не взаимодействуют с избыточными вакансиями.

Предложен вакансионный механизм транспортировки растворенных атомов к зонам с участием избыточных вакансий. Так как диаметр зон растет со временем, их количество уменьшается на величину до двух порядков и, возможно, в них увеличивается концентрация цинка.

Когда диаметр сферических зон превышает ~ 30 А, они удлиняются в одном из направлений и становятся эллиптическими с наибольшей осью 100-150 А и толщиной 30-50 А. Зоны в конечном счете заменяются когерентной с матрицей гранецентрированной ромбоэдрической α' -фазой (пространственная группа $R3m$) с параметром $a = 3,985$ или $3,991$ А; $\alpha = 91,5^\circ$; решетка может быть индцирована как гексагональная с $a = 2,80?2,855$ А, $c = 6,78?6,71$ А. Промежуточная фаза образуется в виде пластинок по глоскостям (111). Присутствие дислокаций увеличивает нестабильность ромбоэдрической решетки и способствует потере когерентности. В последнем случае промежуточная решетка переходит в гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 3,98?3,99$ А.

В итоге решетка промежуточной фазы изменяется до гексагональной решетки цинка со следующим ориентационным соотношением между матрицей и выделениями: $(001)Zn \parallel (111) Al$; $[100]Zn \parallel [110]Al$. Параметры решетки выделившейся фазы цинка $a = 2,66$ А, $c = 4,95$ А. Образование дефектов упаковки оказывает незначительное воздействие на это превращение. Обедненная матрица разупрочняется, особенно по границам зерен. Ускоренные выделения по границам зерен приводят к образованию приграничной зоны шириной до 5 мкм, обедненной растворенными элементами, и следующей за ней зоны шириной до 8 мкм, обедненной вакансиями.

При повышенных температурах старения зоны ГП не образуются. На рис. 1.6 показаны спинодальные кривые для зон ГП и α' -фазы. Однако в работах [89, 90] спинодальный характер кривых ставится под сомнение. Прямые выделения стабильной фазы на дислокациях исследованы авторами [91].

Выделения, возникающие в быстро закаленных сплавах, при старении в области критических температур имеют гранецентрированную кубическую

решетку с параметром $a = 3,77 \text{ \AA}$. Затем они превращаются в равновесную фазу путем эпитаксиального роста пластинок цинка по плоскости (111) соприкосновения с матрицей. Ячеистый распад контролируется диффузией по границам ячеек. Теория упрочнения зонами описана в работах [92, 93].

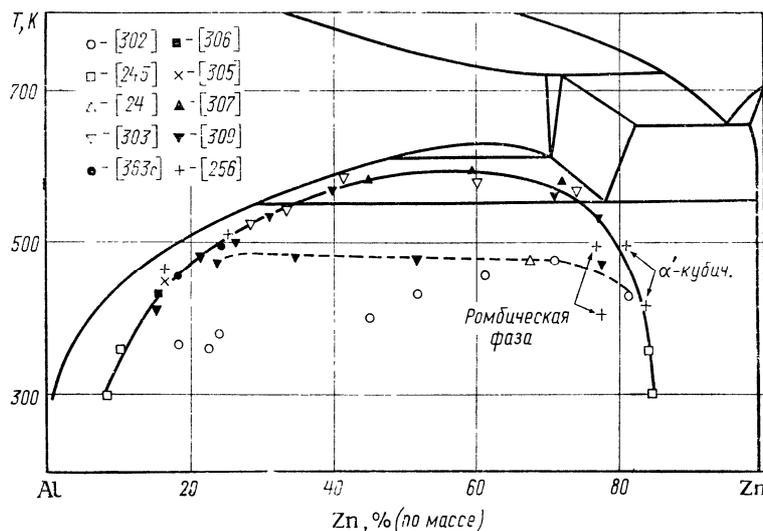


Рисунок 1.6 – Спинодальные кривые сплавов алюминий - цинк по данным различных авторов

Твердость непрерывно растет с момента зарождения зон ГП и достигает максимальных значений непосредственно перед образованием промежуточной фазы. Сплавы с низким содержанием цинка при исчезновении закалочных дефектов размягчаются; при повышенных количествах цинка превалирует упрочнение. Кривые деформации стареющих сплавов отличаются от кривых для сплавов типа твердых растворов. Максимальные значения HV и прочности, достигаемые при старении сплавов с 40-50% Zn, составляют соответственно 1500 и 500 MN/m^2 . Предел прочности при 15% Zn возрастает на 100 MN/m^2 . Модуль упругости на ранних стадиях старения увеличивается на 5-10%, а затем уменьшается; при этом минимальные значения соответствуют зонам размером 30-50 \AA , которые появляются тем раньше, чем выше температура закалки. Образование зон сопровождается выделением тепла.

Удельное электросопротивление увеличивается до максимальных значений на ранних стадиях образования зон, а затем снижается. Критический диаметр зон, соответствующий максимуму электросопротивления, равен примерно 30-40 А.

Причина перегиба на кривой электросопротивления рассматривается в работах [94, 95]. Предполагается, что эффект влияния каждой зоны в отдельности непрерывно увеличивается, но со временем уменьшается число зон. На ранних стадиях старения происходит сжатие на 3-4%, оно максимально при пониженных температурах старения.

При зарождении промежуточной фазы параметр решетки матрицы начинает возвращаться к равновесной величине. Образование промежуточной фазы сопровождается небольшой абсорбцией тепла, что интерпретируется как растворение зон ГП. Именно в этот момент снижается внутреннее трение, начинается размягчение и сопротивление коррозии достигает минимума, так как локальные выделения по границам зерен и плоскостям скольжения вызывают сильную чувствительность к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением. Электросопротивление быстро уменьшается из-за потери когерентности между выделением и матрицей. Вследствие близости решеток промежуточных фаз и матрицы дислокации проходят через фазы, хотя и медленно. В других системах промежуточные фазы действуют как барьеры, мешающие движению дислокаций. Только при образовании стабильной фазы возникающая пластическая деформация вызывает перемещение блоков, составляющих $1/3-1/4$ от размера обычных блоков мозаики.

Если стадия образования зон отсутствует, то не происходит роста электросопротивления, и оно сразу начинает падать. Влияние ликвации на упрочнение при старении рассмотрено в работе [96]. Деформация перед старением, так же как дефекты, введенные при усталостном нагружении, вызывает сильное упрочнение в начальный период, которое затем очень быстро прекращается, так как большое число дефектов дает возможность рассеиваться избыточным вакансиям. В результате этого снижается скорость

низкотемпературного старения и повышается скорость высокотемпературного старения. Деформация также способствует избирательным выделениям по границам зерен, субзерен и по плоскостям скольжения, что ведет к эффекту Портевена-Ле-Шателье. Пластическая деформация после завершения ранних стадий старения оказывает небольшое влияние на число кластеров и скорость их роста. Чем выше скорость закалки и ее температура, тем больше вносится закалочных вакансий и выше скорость зарождения зон. Облучение нейтронами ускоряет старение. Наблюдается торможение позитронов зонами. Как упоминалось ранее, упрочнение растет по мере увеличения содержания цинка, достигая максимума при 40-50% Zn, после чего оно уменьшается. Предварительное старение при повышенных температурах снижает скорость и эффект последующего естественного старения.

Возврат может происходить при достаточно высокой температуре. Скорость растворения зон в процессе возврата контролируется диффузией растворенного элемента в матрице. Возврат может произойти при циклическом нагружении. Старение после возврата протекает намного медленнее, чем непосредственно после закалки, и имеет энергию активации 1,2 эВ, отвечающую диффузии цинка в алюминии, но размер зон при этом больше.

Присадки серебра концентрируются в зонах и увеличивают скорость образования кластеров, число и размер зон, а также снижают скорость возврата. Бериллий уменьшает влияние температуры закалки, замедляет зарождение зон ГП, вызывая изменение предела текучести по кривой с максимумом, вероятно, вследствие образования кластеров с бериллием. Добавки 0,1 % Mg значительно ускоряют зарождение зон. Кальций, кадмий, церий, диспрозий, германий, индий, марганец, ниобий, платина, сурьма, кремний, олово, титан, иттербий, иттрий и цирконий уменьшают скорость старения в большей или меньшей степени.

В сплавах Al-Zn, помимо процесса старения, имеют место еще два превращения в твердом состоянии: монотектоидное и эвтектоидное. При монотектоидной реакции твердый раствор цинка в алюминии (содержащий

61,3% Zn в инвариантной точке и большие или меньшие количества цинка при температуре ниже инвариантной 351,3°C) распадается на два твердых раствора: в одном по мере понижения температуры содержание цинка уменьшается, а в другом - увеличивается. Кроме работ по определению границ двухфазной области, имеются исследования только механизма и кинетики этого превращения. По эвтектидной реакции α -фаза распадается при 275°C на алюминиевый твердый раствор с предельной растворимостью цинка 31,5% и цинковый твердый раствор с предельной растворимостью алюминия 0,6%. Удельное электросопротивление, твердость по Виккерсу, модуль упругости сплава с 78% Zn, закаленного с 275°C, повышаются, сжатие прекращается в пределах нескольких минут после закалки; при дальнейшей выдержке свойства остаются на одном уровне или изменяются медленно. Наиболее примечательная особенность этого превращения состоит в том, что в течение нескольких минут после закалки выделяется большое количество тепла (9-12 кДж/моль), благодаря чему температура материала поднимается на 50-100°C. Кривые разных свойств на диаграммах старения имеют С-форму; изгиб кривых находится в области 27-127°C. Большинство экспериментальных данных свидетельствует о прямом образовании α - и γ -фаз из β -фазы, причем α -фаза содержит ~40% Zn, который выделяется в период от одной до нескольких недель. Однако имеются указания о трех типах этого превращения. Пластинчатый рост эвтектоида контролируется межфазной диффузией. Скорость закалки оказывает заметное влияние на скорость превращения: если охлаждение не достаточно быстрое, превращение может начаться при высоких температурах и происходить по схеме изотермического. Однако различие в окончательном структурном состоянии вследствие изменения скорости охлаждения вызывает некоторые сомнения. Ряд добавок оказывает сильное влияние на скорость превращения; олово, медь, индий, кадмий, литий и магний уменьшают ее [97]; по данным [98], скорость превращения уменьшается в 10^4 - 10^5 раз.

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Проведенный обзор литературы по части структура и свойства сплавов алюминия с никелем, медью и цинком показал перспективность использования их как проводниковый материал для кабелей, автомобильной промышленности, авиационной техники и различных другой техники. Изучение анодное поведение двойных алюминиевых сплавов в агрессивных средах остаётся актуальным вопросом. Это связано с тем, что сплавы подвергаются разным видам коррозии в металлургических процессах, при эксплуатаций, термообработки изделий из них. В денежном эквиваленте потери от коррозии составляют миллионы долларов. Показывают, что литературные данные подробно исследовано структура и свойства сплавов алюминия с никелем, медью и цинком. Очень бедным в этом ряду выглядит состояние изученности различных свойств сплавов алюминия. Нет сведений в литературе о физико-химических свойствах сплавов алюминия с медью, цинком и никелем. Следовательно, систематизация данных по различным свойствам указанных сплавов требуют проведение цикла исследований.

На основе изложенного ставится задача – синтезировать сплавов алюминия с никелем, медью и цинком, различной концентрации с использованием диаграмм состояния данных систем, провести исследование различных свойств синтезированных сплавов и установить их физико-химические свойства от состава, температуры и характера среды.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ

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

В литературе сообщается о различных физико-химических свойствах сплавов алюминия с меди. В частности, авторами [99] исследована теплоемкость алюминия марок ОСЧ (особой степени чистоты – 99,9995% Al) и А7 в режиме «охлаждения». Сравнение полученных данных с литературными данными [100, 101] показал удовлетворительное совпадение. Так, если C_p^0 для алюминия марки А7 по данным [3] при 600 К равняется 1036,04 Дж/кг·К то по данным [99] составляет 1030,58 Дж/кг·К. При этой температуре C_p^0 для алюминия марки ОСЧ по данным [101] составляет 1140 Дж/кг·К, по данным [99] 1132,48 Дж/кг·К.

В литературе нами не обнаружены сведения о термодинамических свойствах сплавов алюминия с никелем, медью и цинком. В связи с этим цель настоящих исследований заключается в установлении влияния добавок никеля, меди и цинка на теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминия марки А7.

Сплавы алюминия с никелем, медью и цинком получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 800-850 °С путём добавления в расплав алюминия расчётное количество никеля марки Н0, меди марки М995 и цинка марки ЦВ00. Первичный алюминий и сплавы, которые содержали 0,01-0,5 мас.% легирующего компонента подвергались химическому анализу в Центральной заводской лаборатории ГУП «ТалКо». Весь полученных сплавов также контролировалось взвешиванием шихты и полученных сплавов. Было установлено, что первичный алюминий по химическому составу (0,08%Si; 0.15%Fe и 0.007%Cu) соответствует металлу марки А7. При отклонении веса сплавов более чем на 1-2% отн. синтез сплавов

проводился заново. Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Одним из методов определения теплоемкости тел является сравнение в зависимости температуры от времени двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью [102, 103].

Физические основы предлагаемого метода измерения заключается в следующем. Механизм теплопередачи образцов при охлаждении обусловлено теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов, т.е. теплопроводности среды и конвекции считается, что тепловой поток от нагретого тела (J) пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды (закон Ньютона-Рихмана)

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (2.1)$$

На практике коэффициент теплоотдачи α определяется экспериментально, т.к. он зависит от большого количества параметров и для него невозможно дать общую формулу. От температуры тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость (закон Стефана – Больцмана)

$$J = \sigma \varepsilon S (T^4 - T_0^4), \quad (2.2)$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·К⁻⁴, ε - коэффициент поглощения, S - площадь поверхности тела. Только при небольшой разности температур ($T - T_0$), J сводится к виду

$$J = 4\sigma \varepsilon S T_0^3 (T - T_0). \quad (2.3)$$

Температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте, если теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -J dt \quad (2.4)$$

здесь имеет вид

$$C_p^0 m dT = -a(T - T_0) dt, \quad (2.5)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость тела, m – его масса. Решением данного уравнения является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \quad (2.6)$$

где T_1 – начальная температура, $\tau = mc/\alpha$ время тепловой релаксации.

При условии выполнения всех указанных выше требований, теплоемкость материала образца определяется из измеренного по термограмме скорости охлаждения dT/dt . Ввиду того, что величина α не известна, измерения необходимо провести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и тех же размеров. При этом условия охлаждения у них должны быть идентичными. Допуская, что коэффициент α у них одинаков, теплоемкость измеряемого материала c_x можно найти по формуле:

$$C_x^0 = C_э^0 \frac{m_э \tau_x}{m_x \tau_э}, \quad (2.7)$$

где $C_э^0$ – теплоемкость эталонного материала, m_x и $m_э$ – массы исследуемого и эталонного, τ_x и $\tau_э$ – измеренное время тепловой релаксации для исследуемого образца и эталона, которые равны $\tau_э = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и $\tau_x = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$.

Этот метод допускает: 1) постоянство c_x , $c_э$ и α при изменении температуры; 2) охлаждение в бесконечной среде и 3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией. Несоблюдение какого-либо из указанных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения [104, 105].

Разбив термограмму на узкие интервалы температур, в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными учет зависимости c_x и $c_э$ от температуры можно выполнить. При этом для каждого интервала находят свои скорость охлаждения, которые и используются для расчета $c_x(T)$.

В данной работе определены средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Для всех образцов коэффициенты теплопередачи α предполагаются одинаковыми.

Далее строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов, которые используются для определения скорости охлаждения τ_y и τ_x . Кривая охлаждения, т.е. термограмма представляет собой зависимость температуры образца от времени при его охлаждении в неподвижном воздухе.

Измерение теплоемкости проводилось по методике описанным в работах [106-108]. Схема установки¹ представлено на рисунке 2.1. Установка включает электропечь 3, который смонтирован на стойке 6. эталон 4 и образец 5, которые представляют собой цилиндр диаметром 16мм и длиной 30мм. С одного конца образцов высверлены каналы, в которые вставляются термопары. К цифровому многоканальному термометру 7, подсоединенный к компьютеру 8 подведены концы термопар.

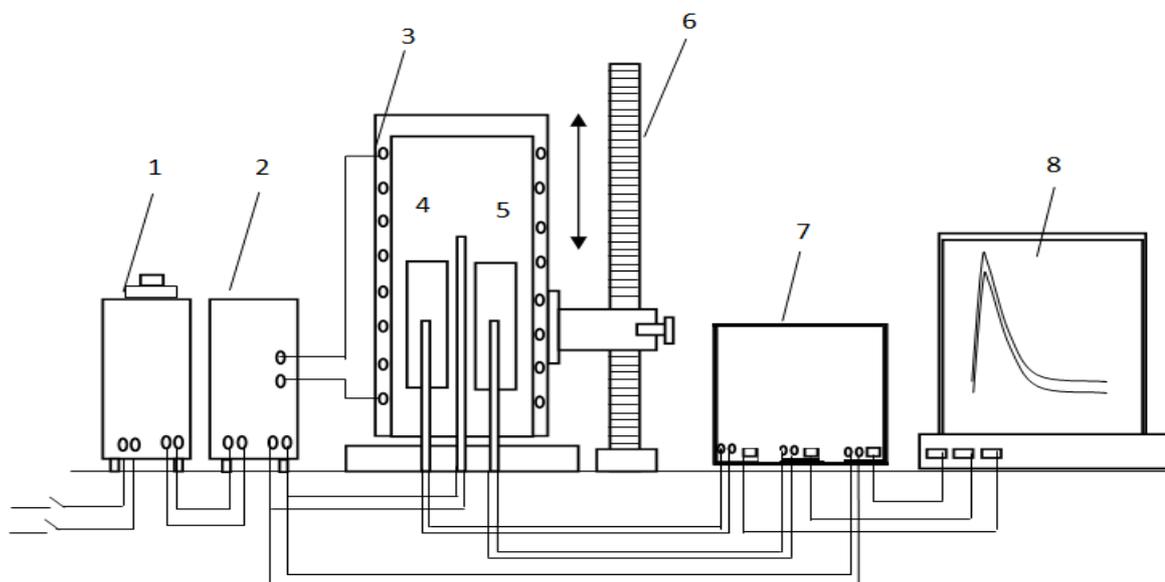


Рисунок 2.1 – Схема установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения».

Теплоёмкость сплавов алюминия марки А7Е с никелем, медью и цинком измеряли в режиме «охлаждения» по методикам описанным в работах [109-111]. При этом в качестве эталона использовалось алюминий особой степени чистоты марки А5N (99.9995%Al), полученной зонной очисткой. Построение

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

графиков и обработка результатов измерений производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. При этом величина коэффициента корреляции составлял $R_{\text{корр.}} = 0,992 \dots 0,998$. Интервал времени фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная погрешность измерения температуры в интервале от 40°C до 400°C составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400°C $\pm 2,5\%$. По предлагаемой методике погрешность измерения теплоемкости не превышает 4%.

Полученные зависимости скорости охлаждения образцов сплавов описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (2.8)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.8) по t , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{dt} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.9)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов алюминия марки А7Е с никелем, медью и цинком.

Авторами [112-115] по выше приведённой методике исследована температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций для алюминиевых сплавов различного состава и при этом получены результаты, хорошо совпадающие с литературными данными.

2.2. Влияние никеля на теплофизические свойства и изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7

Экспериментально полученные термограммы (рисунок 2.2) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.3), описываются полиномами (2.8) и (2.9). Проведя компьютерную обработку уравнений (2.9) установили значения его коэффициентов a, b, p, k, ab, pk для исследованных сплавов, которые приведены в таблице 2.1. Кривые скорости охлаждения образцов из алюминиевых сплавов и эталона представлены на рисунке 2.3.

Таблица 2.1 - Значения коэффициентов уравнений (2.9) для сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (А1 марки А5N)

Содержание никеля в алюминии марки А7, мас.%	a, K	b, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
А1 марки А7	473,78	4,62	336,19	1,46	2,19	4,91
+ 0.01 Ni	490,66	4,89	354,71	1,88	2,40	6,66
+ 0.05 Ni	492,55	4,90	355,699	1,90	2,42	6,77
+ 0.1 Ni	496,37	4,94	357,66	1,96	2,45	7,00
+ 0.5 Ni	498,37	4,95	358,53	1,98	2,47	7,10
Эталон	475,37	4,63	337,25	1,49	2,20	5,03

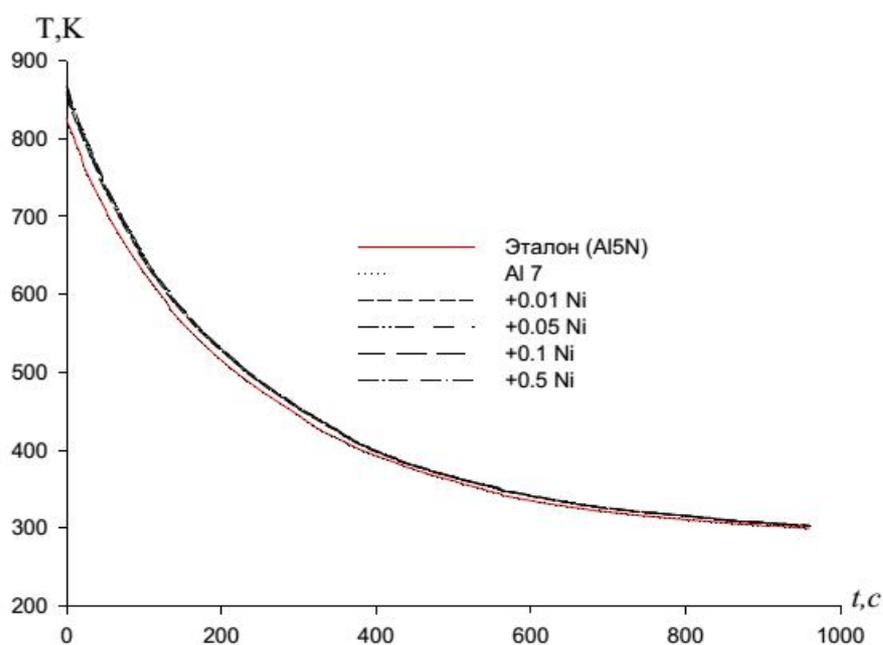


Рисунок 2.2 – Зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов алюминия марки А7 с никелем

Затем используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость сплавов алюминия марки А7 с никелем. Результаты расчёта свидетельствуют, что температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (А1 марки А5N), описываются уравнением вида

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.10)$$

Значение коэффициентов (2.10) получены обработкой результатов их расчета по программе Sigma Plot 10 и приставлены в таблице 2.2.

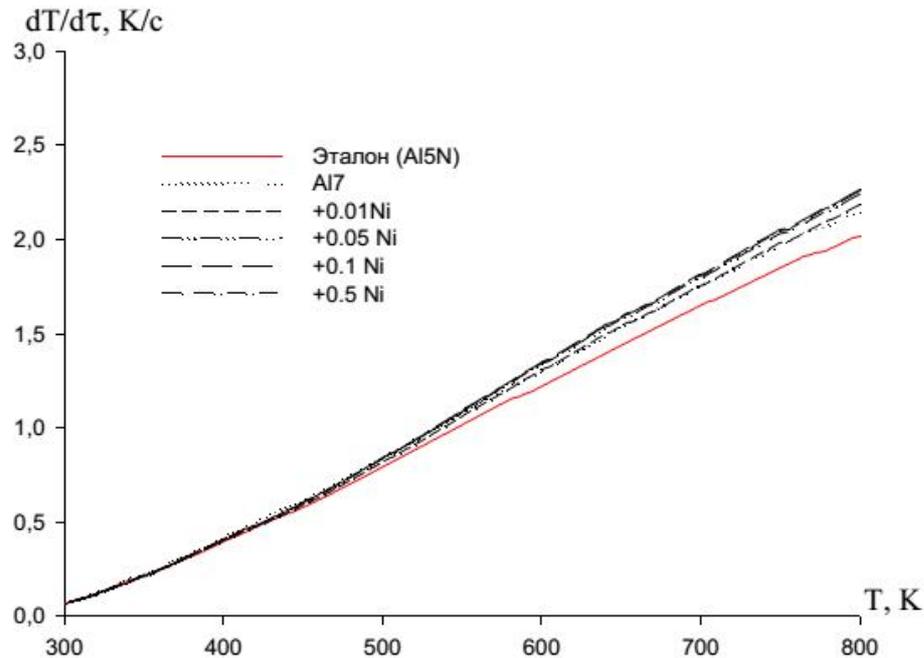


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (А1 марки А5N)

Таблица 2.2 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.10) для сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (А1 марки А5N)

Содержание никеля в алюминии марки А7, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-6}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
А1 марки А7Е	282,80	1,99	0,155	0,516	0,9963
+ 0.01 Ni	65,37	3,03	-0,409	0,207	0,9954
+ 0.05 Ni	44,10	3,13	-0,428	0,218	0,9949
+ 0.1 Ni	-25,10	3,52	-0,500	0,257	0,9929
+ 0.5 Ni	-42,25	3,58	-0,512	0,264	0,9924
Эталон	645,88	0,36	0,15	1,24	1,0

На рисунке 2.4 и в таблице 2.3 представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости по формулам (2.7) и (2.10) через 100 К. Из таблицы 2.3 видно, что теплоемкость сплавов от содержания никеля уменьшается, а от температуры увеличивается. Установленные значения теплоемкости алюминия марки А7 хорошо согласуется с литературными данными [99].

Таблица 2.3 – Температурная зависимость изменение удельной теплоемкости кДж/(кг·К) сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

Содержание никеля в алюминии марки А7, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Al марки А7	756,69	867,11	958,90	1035,18	1099,03	1153,55
+ 0.01 Ni	660,54	753,29	813,92	854,85	888,50	927,29
+ 0.05 Ni	656,76	750,82	811,60	852,18	885,64	925,06
+ 0.1 Ni	649,30	746,34	805,30	841,66	870,90	908,50
+ 0.5 Ni	644,87	742,10	799,95	834,41	861,43	896,97
Эталон	854,61	949,47	1044,57	1132,48	1205,74	1256,92

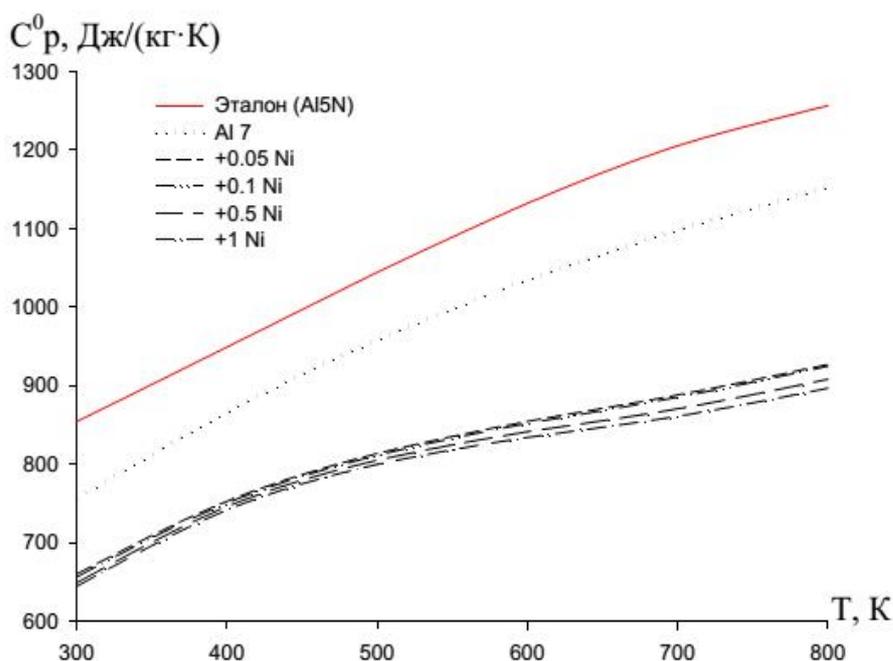


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

Используя экспериментально установленные значения теплоемкости сплавов по уравнению (2.5) рассчитали температурную зависимость коэффициента теплоотдачи, которые представлены на рисунке 2.5. Видно, что добавки никеля уменьшает теплоемкость исходного алюминия А7.

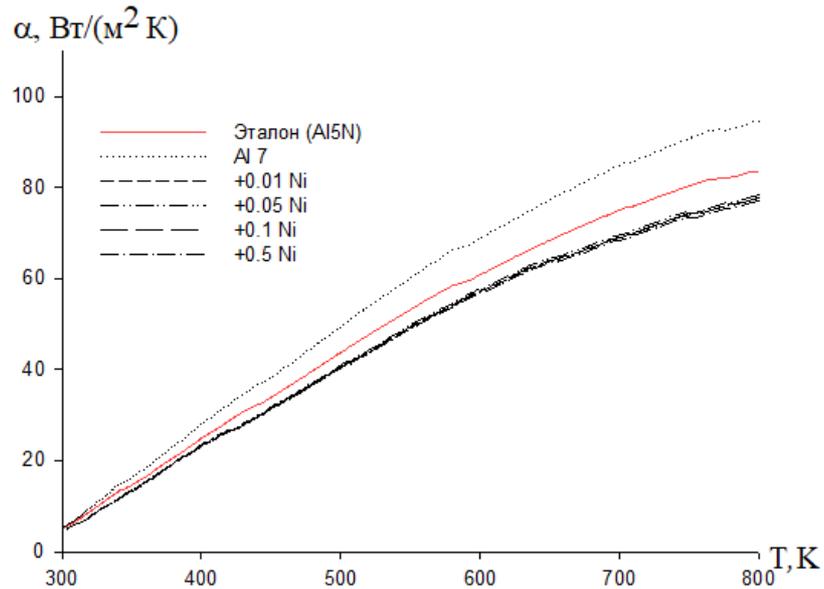


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

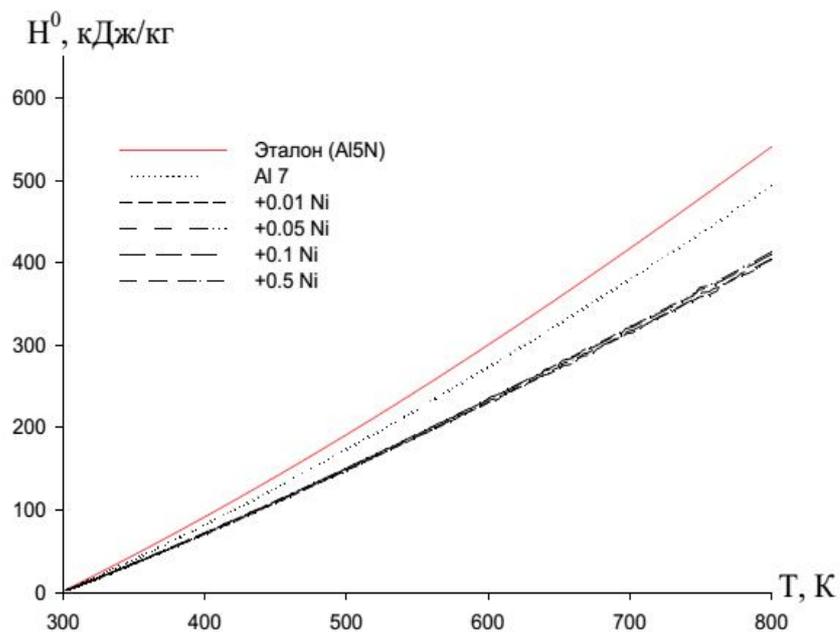


Рисунок 2.6 – Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) для сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.4 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (А1 марки А5N)

Содержание никеля в алюминии марки А7, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	325	400	500	600	700	800
А1 марки А7	1,398	82,756	174,199	274,019	380,821	493,515
+ 0.01 Ni	1,220	72,231	150,807	234,358	321,534	412,229
+ 0.05 Ni	1,213	71,924	150,268	233,570	320,466	410,897
+ 0.1 Ni	1,199	71,363	149,197	231,669	317,292	406,128
+ 0.5 Ni	1,191	70,934	148,298	230,145	314,933	402,716
Эталон	1,579	91,751	191,483	300,427	417,491	540,839
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
А1 марки А7Е	0,005	0,238	0,442	0,623	0,788	0,938
+ 0.01 Ni	0,004	0,208	0,383	0,535	0,669	0,790
+ 0.05 Ni	0,004	0,207	0,381	0,533	0,667	0,788
+ 0.1 Ni	0,004	0,205	0,378	0,529	0,661	0,779
+ 0.5 Ni	0,004	0,204	0,376	0,525	0,656	0,773
Эталон	0,005	0,264	0,486	0,685	0,865	1,030
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
А1 марки А7Е	-0,004	-12,430	-46,618	-100,030	-170,727	-257,146
+ 0.01 Ni	-0,004	-10,859	-40,599	-86,660	-147,008	-220,087
+ 0.05 Ni	-0,004	-10,808	-40,431	-86,328	-146,468	-219,298
+ 0.1 Ni	-0,004	-10,712	-40,116	-85,665	-145,283	-217,384
+ 0.5 Ni	-0,004	-10,646	-39,873	-85,138	-144,351	-215,913
Эталон	-0,005	-13,863	-51,610	-110,315	-187,925	-282,770

* $T_0 = 298,15 K$

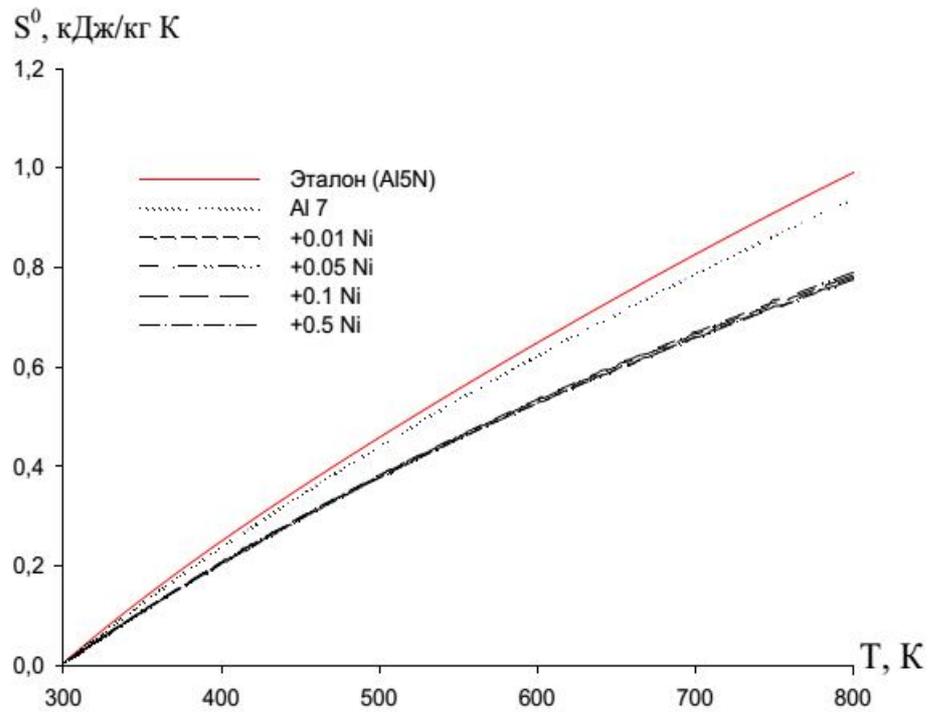


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость изменений энтропии (кДж/кг·К) для сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

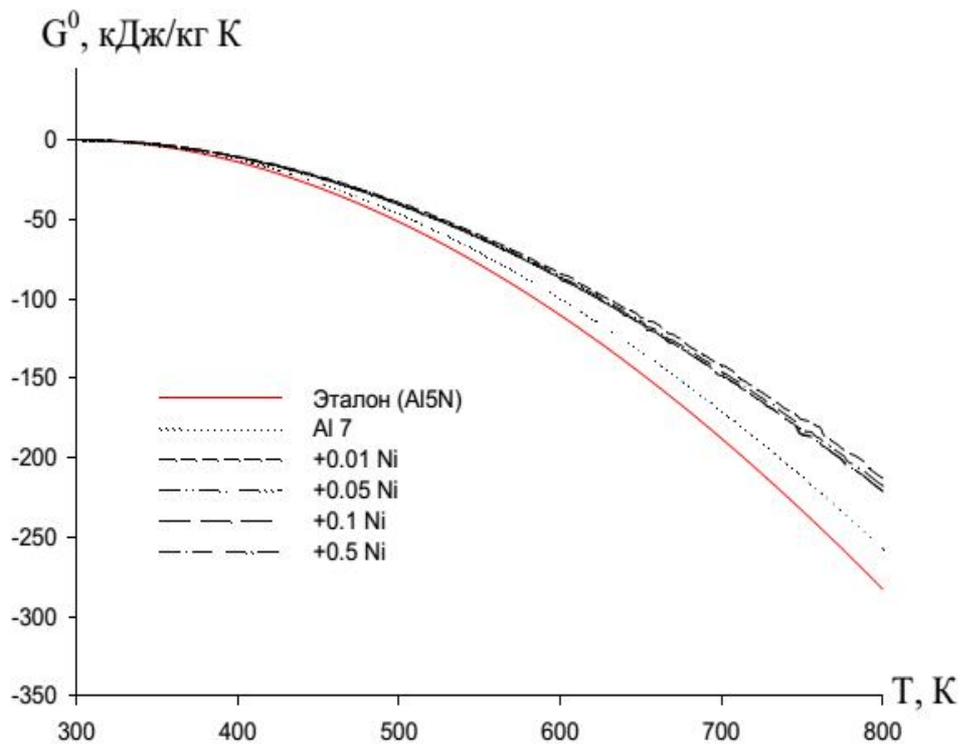


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость изменение энергии Гиббса кДж/(кг·К) для сплавов алюминия марки А7 с никелем и эталона (Al марки А5N)

Расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций сплавов проводилось по (2.11)-(2.13) с использованием интеграла от удельной теплоемкости по уравнению (2.10)

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.11)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.12)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.13)$$

где $T_0 = 298,15$.

Результаты расчета через 100 К представлены на рисунке 2.6-2.8 и в таблице 2.4.

Зависимость теплоемкости от температуры является уникальной характеристикой каждого индивидуального вещества и позволяет сделать вывод о строении молекул, их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. Рост теплоемкости с ростом температуры объясняется постепенным возбуждением новых степеней свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идет теплота. Поэтому теплоемкость также возрастает. Добавки никеля в изученном концентрационном интервале (0,01 – 0,5 мас.%) уменьшают теплоемкость, энтальпия и энтропию исходного сплавов алюминия. При этом значение энергии Гиббса увеличивается.

2.3. Влияние добавок меди на теплофизические свойства и изменений термодинамических функций алюминия марки А7 [1, 8-А]

Экспериментально полученные термограммы (рисунок 2.9а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.9б), описываются полиномами (2.8) и (2.9). Проведя компьютерную обработку уравнений (2.9) установили значения его коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов, которые приведены в таблице 2.5. Кривые скорости охлаждения образцов из алюминиевых сплавов и эталона представлены на рисунке 2.9б.

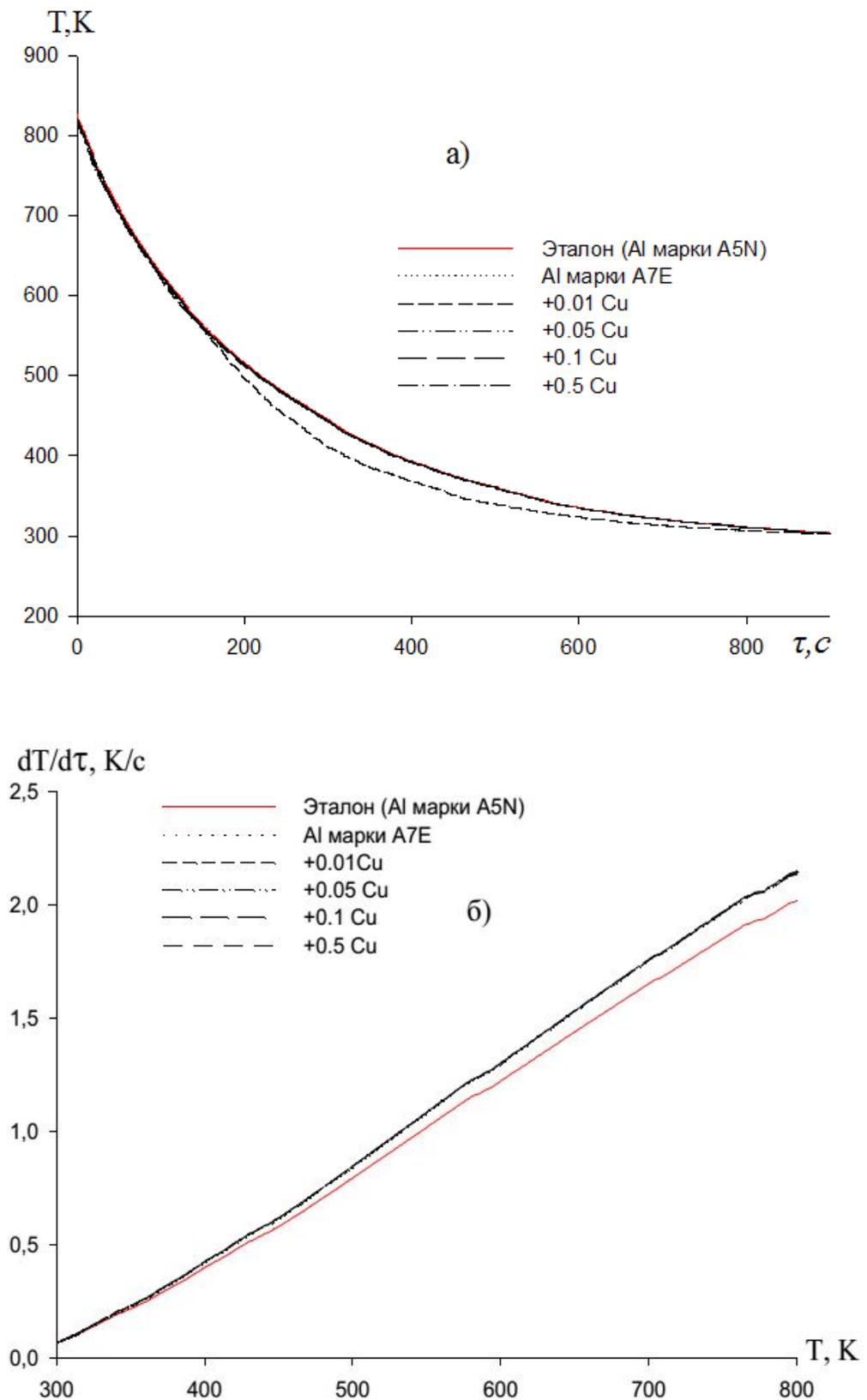


Рисунок 2.9 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения (б) для образцов из сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.5 - Значения коэффициентов уравнений (9) для сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

Содержание меди в алюминии марки А7, мас. %	a, K	b, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Al марки А7	473,78	4.62	336,19	1,46	2,19	4,91
+ 0.01 Cu	473,84	4,62	336,13	1,46	2,19	4,91
+ 0.05 Cu	471,69	4,61	335,73	1,45	2,18	4,86
+ 0.1 Cu	471,16	4,61	336,07	1,46	2,17	4,92
+ 0.5 Cu	467,36	4,61	335,55	1,45	2,16	4,86
Эталон	475,37	4.63	337,25	1,49	2,20	5,03

Затем используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость сплавов алюминия марки А7 с медью. Результаты расчёта свидетельствуют, что температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N), описываются уравнением (2.10). Значение коэффициентов полинома (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot и приставлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 -Значения коэффициентов a, b, c, d уравнении (10) для образцов из сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

Содержание меди в алюминии марки А7, мас. %	$a,$ Дж/кг·К	$b,$ Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-2},$ Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-6},$ Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Al марки А7Е	282,80	1,99	0,155	0,516	0,9963
+ 0.01Cu	281,69	2,00	0,156	0,522	0,9933
+ 0.05 Cu	274,55	2,05	0,167	0,595	0,9932
+ 0.1 Cu	306,32	1,87	0,137	0,425	0,9934
+ 0.5 Cu	301,40	1,86	0,136	0,417	0,9934
Эталон	645,88	0,36	0,15	1,24	1,0

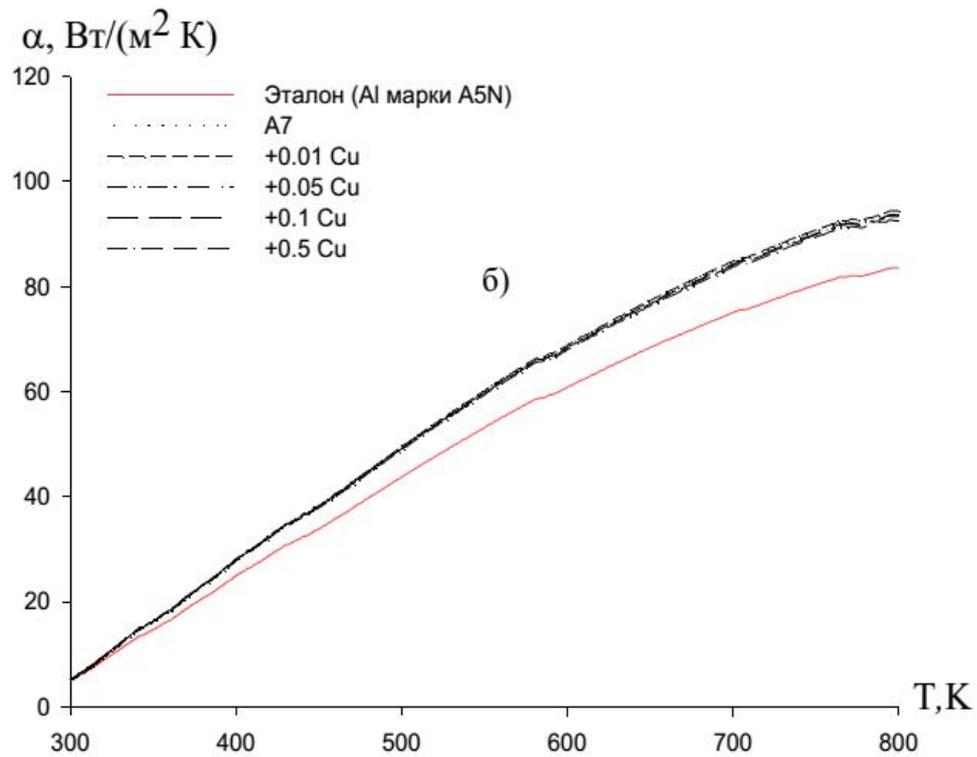
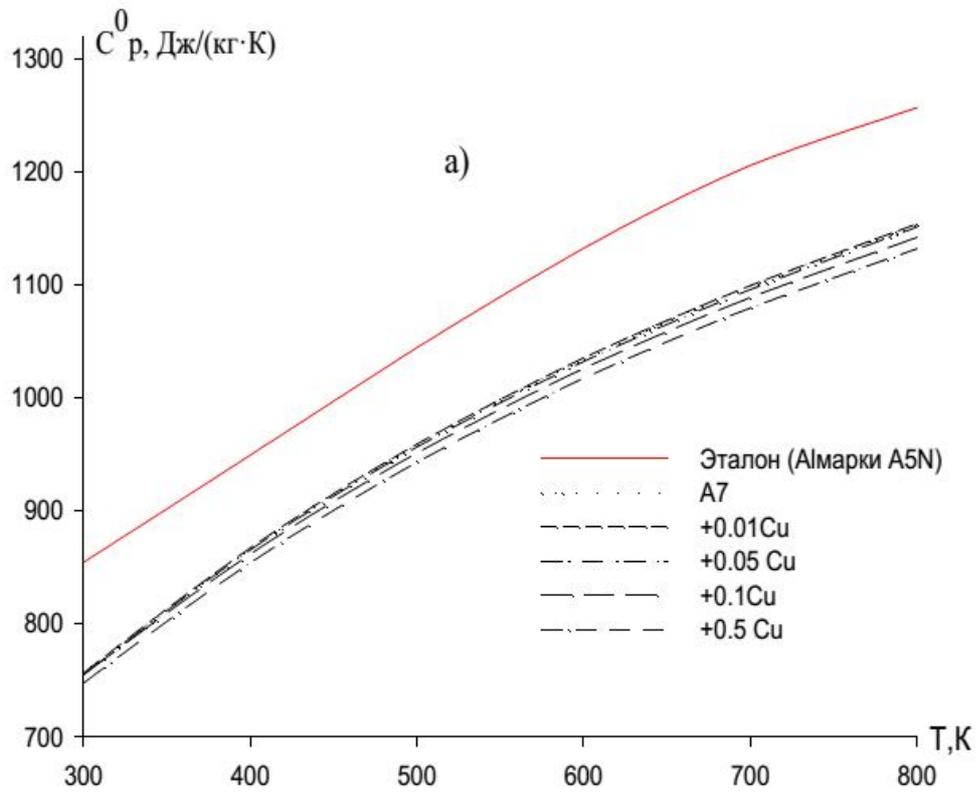


Рисунок 2.10 – Зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов алюминия марки А7, легированного медью и эталона

На рисунке 2.10а и в таблице 2.7 представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости по формулам (2.7) и (2.10) через 100 К. Видно, что теплоемкость сплавов от содержания меди уменьшается, а от температуры увеличивается.

Рассчитанная по уравнению (2.5) температурная зависимость коэффициент теплоотдачи сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N) представлена на рисунке 2.10б. С ростом температуры и содержания меди в алюминии коэффициент теплоотдачи увеличивается.

Таблица 2.7 - Зависимость удельной теплоёмкости сплавов алюминия марки А7, легированного медью и эталона (Al марки А5N)

Содержание меди в алюминии марки А7, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Al марки А7Е	756,69	867,11	958,90	1035,18	1099,03	1153,55
+ 0.01Cu	756,71	867,26	959,15	1035,49	1099,42	1154,08
+ 0.05 Cu	755,34	865,52	956,63	1032,25	1095,95	1151,34
+ 0.1 Cu	755,11	861,80	951,29	1026,14	1088,88	1142,08
+ 0.5 Cu	748,26	854,49	943,52	1017,87	1080,03	1132,50
Эталон	854,61	949,47	1044,57	1132,48	1205,74	1256,92

Расчет температурной зависимости термодинамические функций сплавов системы Al-Cu проводилось по (2.11)-(2.13) с использованием интеграла от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты расчета через 100 К представлены на рисунке 2.11-2.13 и в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Температурная зависимость энтальпия, энтропия и энергия Гиббса сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (А1 марки А5N)

Содержание меди в алюминии марки А7, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	325	400	500	600	700	800
А1 марки А7	1,398	82,756	174,199	274,019	380,821	493,515
+ 0.01Cu	1,398	82,765	174,229	274,077	380,913	493,652
+ 0.05 Cu	1,395	82,604	173,837	273,361	379,800	492,134
+ 0.1 Cu	1,395	82,394	173,182	272,165	378,007	489,624
+ 0.5 Cu	1,382	81,673	171,706	269,888	374,874	485,571
Эталон	1,579	91,751	191,483	300,427	417,491	540,839
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
А1 марки А7	0,005	0,238	0,442	0,623	0,788	0,938
+ 0.01Cu	0,005	0,238	0,442	0,624	0,788	0,939
+ 0.05 Cu	0,005	0,238	0,441	0,622	0,786	0,936
+ 0.1 Cu	0,005	0,237	0,439	0,619	0,782	0,931
+ 0.5 Cu	0,005	0,235	0,435	0,614	0,776	0,924
Эталон	0,005	0,264	0,486	0,685	0,865	1,030
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
А1 марки А7	-0,004	-12,430	-46,618	-100,030	-170,727	-257,146
+ 0.01Cu	-0,004	-12,431	-46,624	-100,046	-170,757	-257,196
+ 0.05 Cu	-0,004	-12,408	-46,529	-99,825	-170,349	-256,543
+ 0.1 Cu	-0,004	-12,385	-46,400	-99,490	-169,713	-255,513
+ 0.5 Cu	-0,004	-12,276	-45,996	-98,636	-168,270	-253,354
Эталон	-0,005	-13,863	-51,610	-110,315	-187,925	-282,770

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

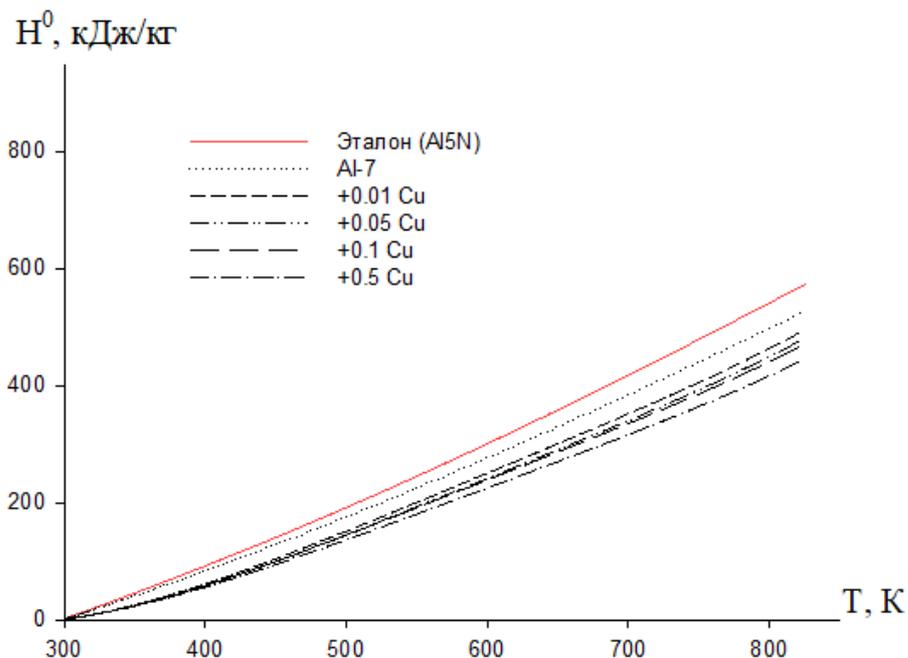


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) для сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

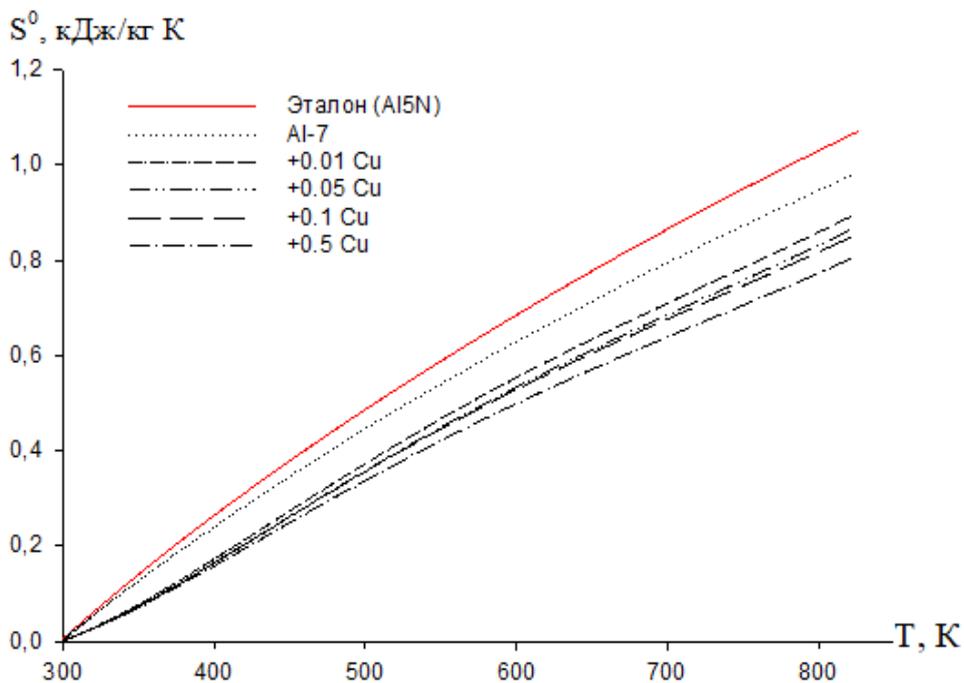


Рисунок 2.12 - Температурная зависимость изменений энтропии (кДж/кг·К) для сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

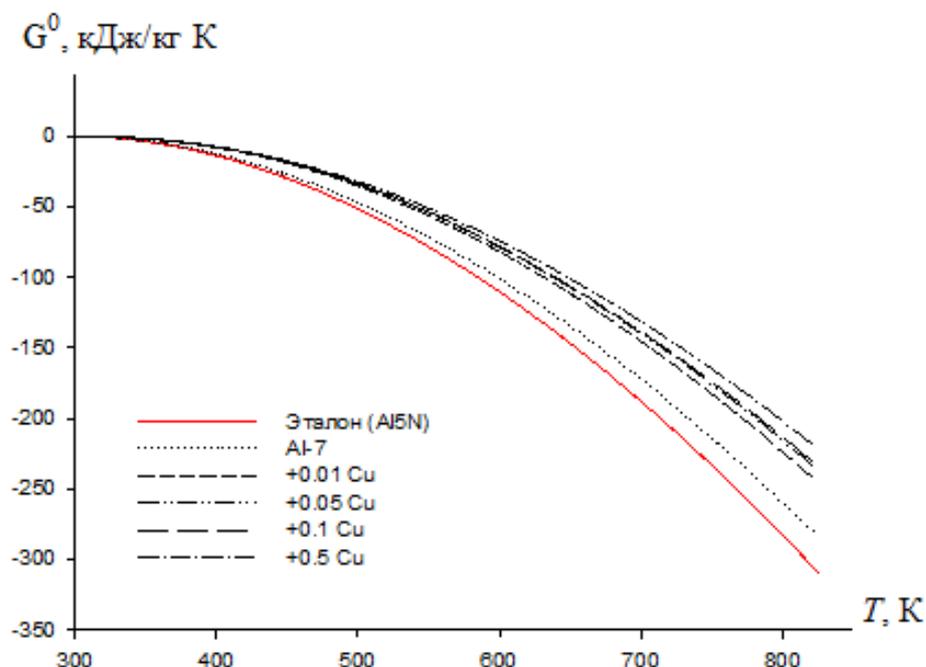


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплавов алюминия марки А7 с медью и эталона (Al марки А5N)

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена зависимость теплоёмкости сплавов алюминия марки А7 с медью. Установлены полиномы описывающие зависимость теплоемкости и изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов алюминия марки А7 с медью в интервале температур 325 – 800 К. С их помощью показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса снижается. В изученном 0,01-0,5 мас.% добавки Cu уменьшают теплоёмкость, энтальпия и энтропию алюминия марки А7, а значение энергия Гиббса при этом растёт. Указанные изменения энтальпия, энтропия и энергии Гиббса сплавов системы Al-Cu объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержания меди в них, а также структурным изменениям, происходящим при легировании алюминия медью.

2.4. Влияние цинка на температурную зависимость теплофизических свойств и изменение термодинамических функций сплавов алюминия марки А7

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплавов алюминия с цинком представлены на рисунке 2.14. Полученные зависимости скорости охлаждения сплавов (рисунок 2.15) описываются уравнение (2.8).

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.9) для определения скорости охлаждения сплавов исследованных сплавов системы Al-Zn приведены в таблице 2.9. Вся обработка результатов производилась по программе Microsoft Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

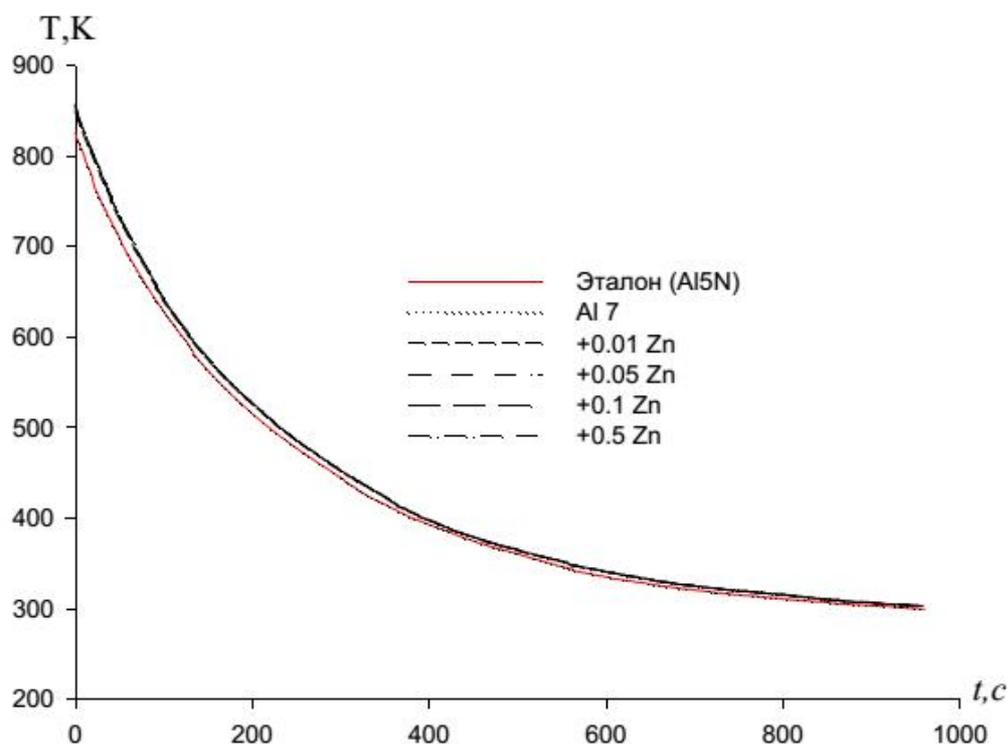


Рисунок 2.14 - График зависимости температуры образцов от времени охлаждения (t) для сплавов алюминия марки А7 с цинком

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов системы Al-Zn по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоемкость сплавов с цинком. Получены коэффициенты полиномы температурной

зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки M00) и сплавов алюминия с цинком, которые описываются общим уравнением типа (2.10). Значения коэффициентов уравнении (2.10) представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.9 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнении (2.9) для сплавов алюминия с цинком

Содержание цинка в алюминии марки А7, мас.%	a, K	b, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Al марки А7	473,78	4.62	336,19	1,46	2,19	4,91
+ 0.01 Zn	486,64	4.865	353,15	1.8348	2,37	6,48
+ 0.05 Zn	488,54	4,88	354,02	1,86	2,38	6,58
+ 0.1 Zn	490,20	4,90	355,22	1,89	2,40	6,73
+ 0.5 Zn	490,319	4,89	355,08	1,89	2,40	6,71
Эталон	475,37	4.63	337,25	1,49	2,20	5,03

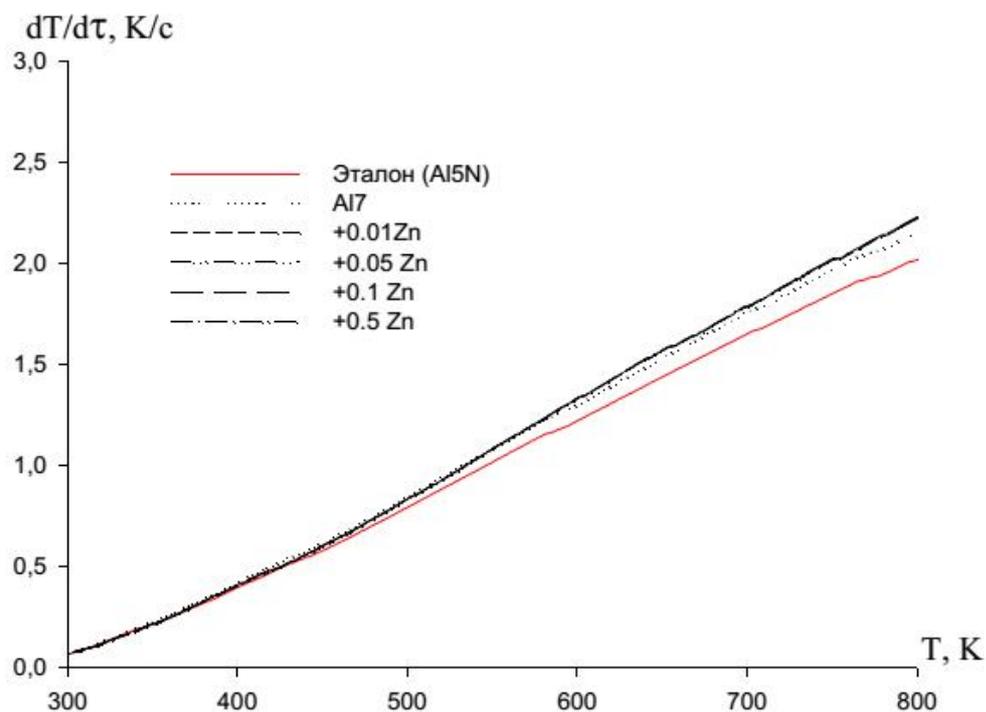


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталон (Al марки А5N)

Таблица 2.10 - Значения коэффициентов a , b , c , d уравнении (2.10) для сплавов системы Al-Zn и эталон (Al марки А5N)

Содержание цинка в алюминии марки А7, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-6}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Al марки А7Е	282,80	1,99	0,155	0,516	0,9963
+ 0.01 Zn	124,38	2,724	-0,354	0,177	0,9963
+ 0.05 Zn	85,77	2,921	-0,389	0,196	0,9958
+ 0.1 Zn	48,69	3,129	-0,428	0,218	0,9950
+ 0.5 Zn	49,22	3,083	-0,418	0,212	0,9953
Эталон	645,88	0,36	0,15	1,24	1,0

Результаты расчета c_p^0 по уравнениям (2.7) и (2.10) через 100 К представлена в таблице 2.11 и на рисунке 2.16. Рассчитанная по уравнению (2.5) температурная зависимость коэффициент теплоотдачи сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (Al марки А5N) представлена на рисунке 2.17. С ростом температуры коэффициент теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания меди уменьшается.

Таблица 2.11 - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (Al марки А5N)

Содержание цинка в алюминии марки А7Е, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
Al марки А7Е	756,69	867,11	958,90	1035,18	1099,03	1153,55
+ 0.01 Zn	670,92	761,06	822,88	866,99	904,04	944,62
+ 0.05 Zn	664,59	756,81	818,27	860,73	895,95	935,69
+ 0.1 Zn	661,26	755,29	816,04	856,59	890,02	929,41
+ 0.5 Zn	654,35	747,82	808,37	848,72	881,59	919,70
Эталон	854,61	949,47	1044,57	1132,48	1205,74	1256,92

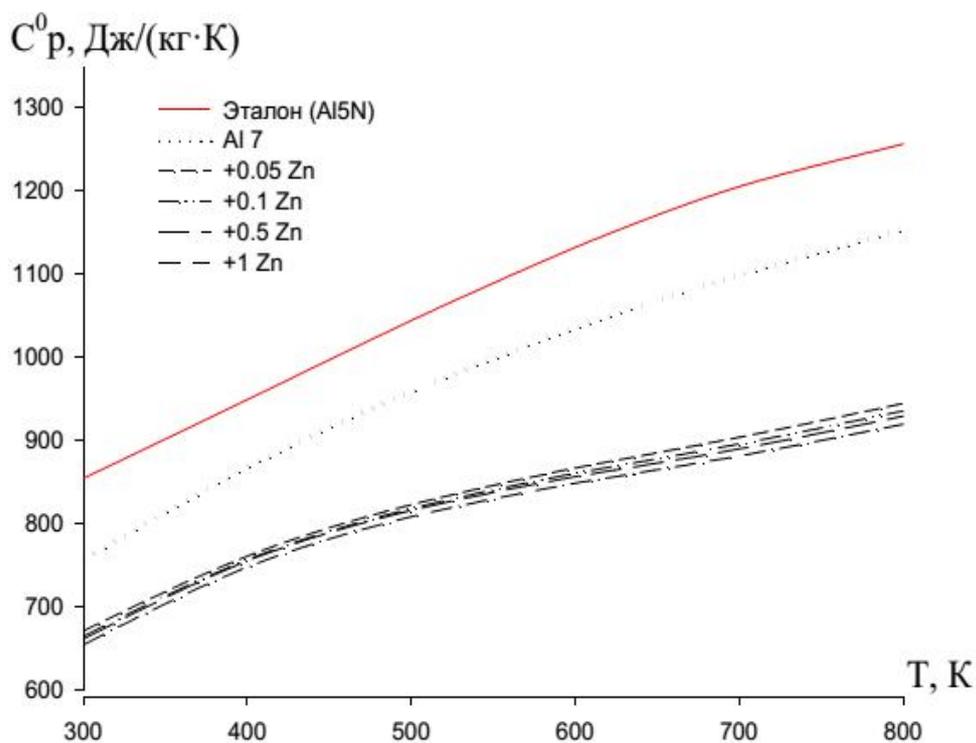


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (Al марки А5N)

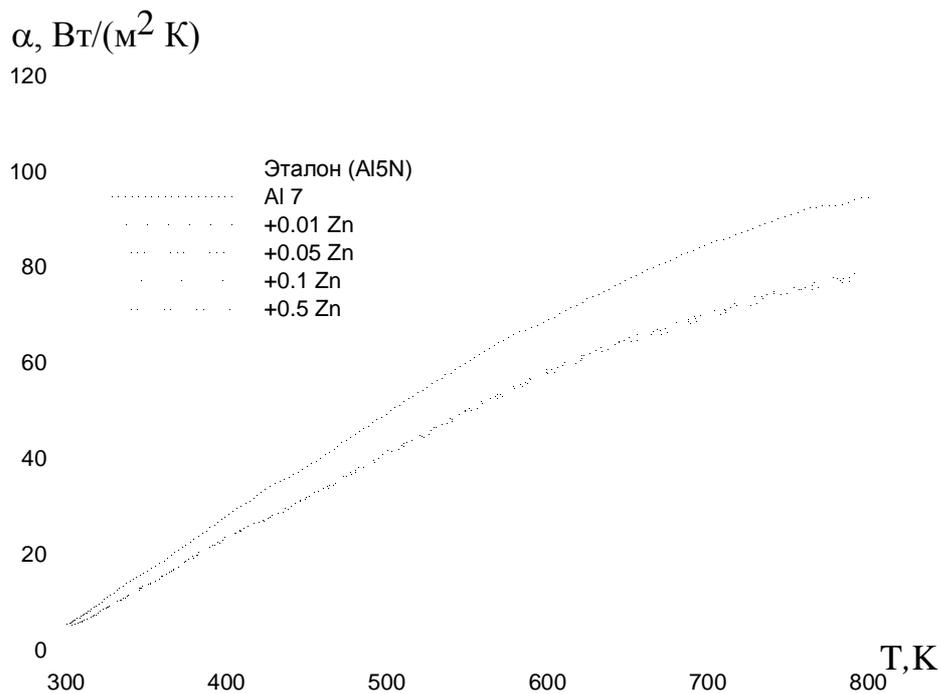


Рисунок 2.17 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (Al марки А5N)

Для расчета температурной зависимости изменений термодинамической функции были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнениям (2.11)- (2.13).

Результаты расчета изменений температурных зависимостей термодинамической функции по уравнениям (2.11)-(2.13) через 100 К представлены на рисунках 2.18-2.20 и в таблице 2.12.

В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из меди установлена теплоемкость для сплавов алюминия марки А7 с цинком. Получены полиномы описывающие зависимость теплоемкости и изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса сплавов в интервале температур 300-800 К. С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса снижается. От содержания цинка теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса растёт.

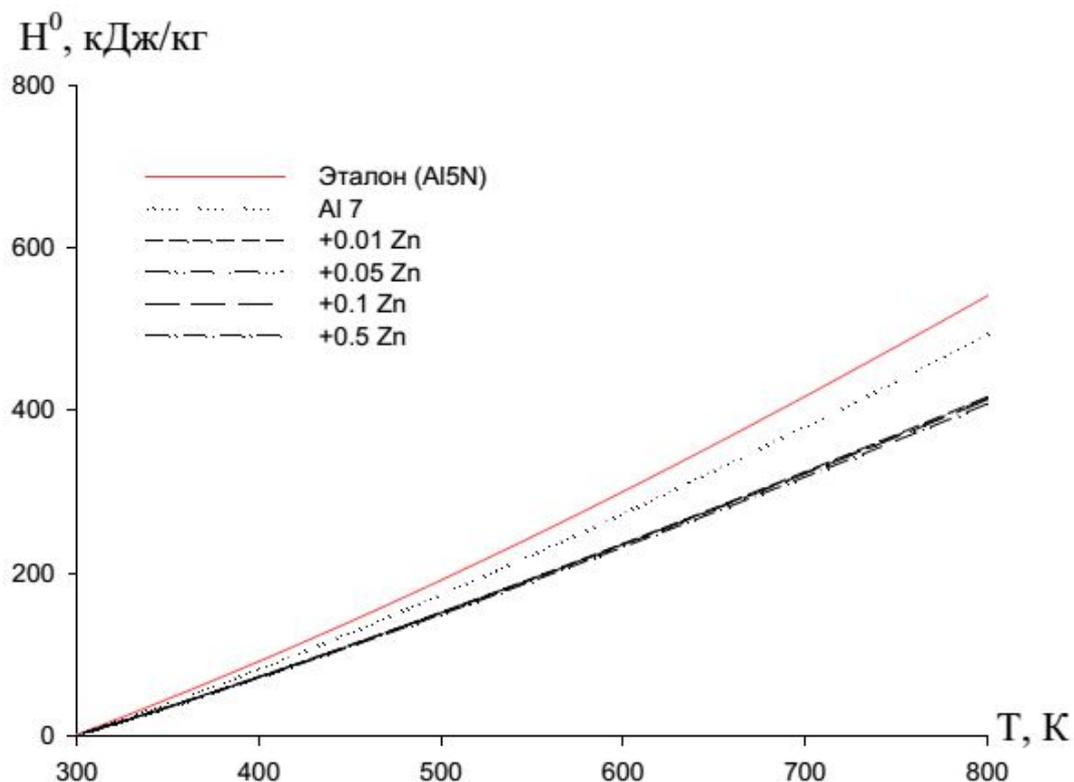


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.12 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (А1 марки А5N)

Содержание цинка в алюминии марки А7, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	325	400	500	600	700	800
А1 марки А7	1,398	82,756	174,199	274,019	380,821	493,515
+ 0.01 Zn	1,237	72,958	152,144	236,494	324,768	416,789
+ 0.05 Zn	1,228	72,625	151,613	235,706	323,591	415,131
+ 0.1 Zn	1,221	72,392	151,196	234,959	322,315	413,206
+ 0.5 Zn	1,207	71,525	149,405	232,192	318,500	408,218
Эталон	1,579	91,751	191,483	300,427	417,491	540,839
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
А1 марки А7	0,005	0,238	0,442	0,623	0,788	0,938
+ 0.01 Zn	0,004	0,209	0,386	0,540	0,676	0,799
+ 0.05 Zn	0,004	0,209	0,385	0,538	0,673	0,795
+ 0.1 Zn	0,004	0,208	0,384	0,536	0,671	0,792
+ 0.5 Zn	0,004	0,193	0,356	0,499	0,625	0,739
Эталон	0,005	0,264	0,486	0,685	0,865	1,030
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
А1 марки А7	-0,004	-12,430	-46,618	-100,030	-170,727	-257,146
+ 0.01 Zn	-0,004	-10,980	-41,001	-87,481	-148,405	-222,234
+ 0.05 Zn	-0,004	-10,921	-40,821	-87,136	-147,842	-221,390
+ 0.1 Zn	-0,004	-10,880	-40,691	-86,869	-147,367	-220,622
+ 0.5 Zn	0,078	-5,544	-28,758	-67,257	-119,165	-183,038
Эталон	-0,005	-13,863	-51,610	-110,315	-187,925	-282,770

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

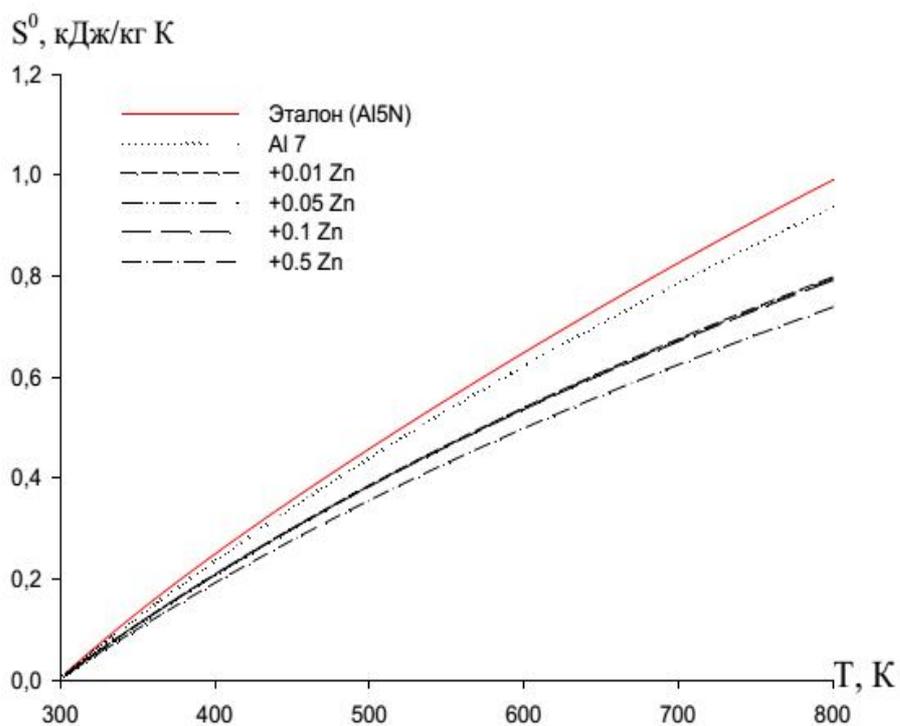


Рисунок 2.19 - Температурная зависимость энтропии (кДж/кг·К) сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (А1 марки А5N)

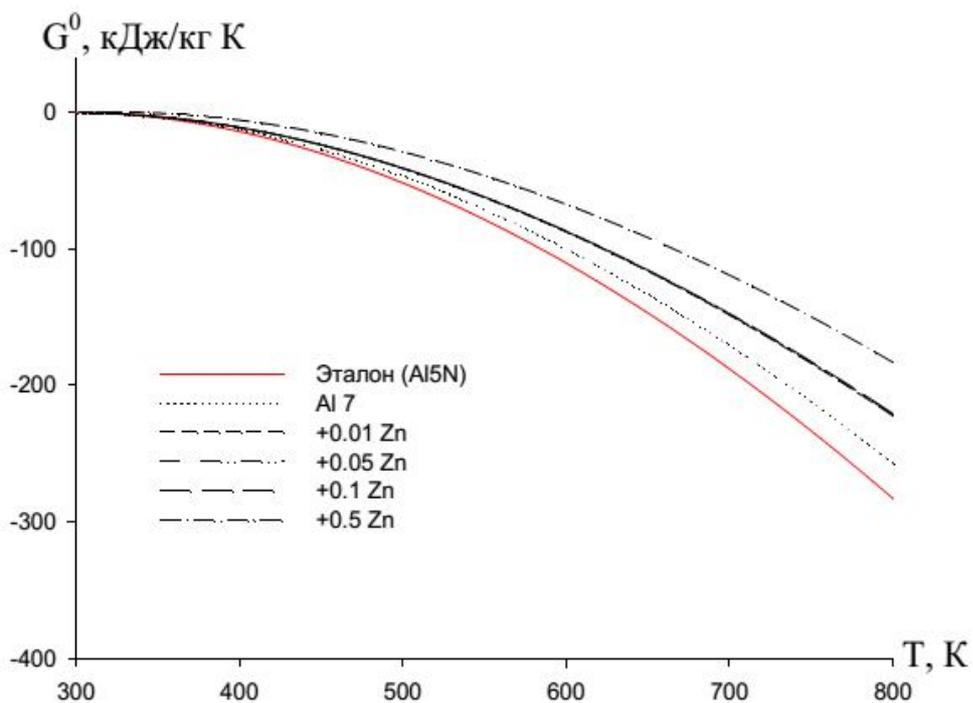


Рисунок 2.20 - Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) сплавов алюминия марки А7 с цинком и эталона (А1 марки А5N)

2.5. Заключение к главе 2

Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств сплавов алюминия с никелем, медью и цинком обобщены в таблицах 2.13-2.14. Для сплавов, содержащих по 0.5% второго компонента отмечена рост температуры повышение теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии и снижение энергии Гиббса.

Таблица 2.13 - Зависимость удельной теплоёмкости сплавов алюминия с никелем, медью и цинком от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии марки А7, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Al марки А7 (1)	756,69	867,11	958,90	1035,18	1099,03	1153,55
(1)+0.05Ni	644,87	742,10	799,95	834,41	861,43	896,97
(1)+0.05Cu	748,26	854,49	943,52	1017,87	1080,03	1132,50
(1)+0.05Zn	654,35	747,82	808,37	848,72	881,59	919,70
Эталон	854,61	949,47	1044,57	1132,48	1205,74	1256,92

Из таблицы 2.13 видно, что для сплавов алюминия с 0,05 мас.% Ni, Cu и Zn при переходе от сплавов никелем к сплавам с медью теплоемкость увеличивается и к сплавам с цинком уменьшается. Такая же закономерность имеет место и для энтальпия, энтропия и энергия Гиббса сплавов (таблица 2.14).

В целом, характеристики теплофизических свойств и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов систем алюминий-никель (алюминий-медь, алюминий-цинк) показало повышение теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и энтропия, энтальпия сплавов с ростом температуры, соответственно снижения энергии Гиббса.

Таблица 2.14 - Зависимости энтальпия, энтропия и энергии Гиббса сплавов алюминия с никелем, медью и цинком от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии марки А7, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	325	400	500	600	700	800
Al марки А7	1,398	82,756	174,199	274,019	380,821	493,515
+ 0.5 Ni	1,191	70,934	148,298	230,145	314,933	402,716
+ 0.5 Cu	1,382	81,673	171,706	269,888	374,874	485,571
+ 0.5 Zn	1,207	71,525	149,405	232,192	318,500	408,218
Эталон	1,579	91,751	191,483	300,427	417,491	540,839
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов					
Al марки А7	0,005	0,238	0,442	0,623	0,788	0,938
+ 0.5 Ni	0,004	0,204	0,376	0,525	0,656	0,773
+ 0.5 Cu	0,005	0,235	0,435	0,614	0,776	0,924
+ 0.5 Zn	0,004	0,193	0,356	0,499	0,625	0,739
Эталон	0,005	0,264	0,486	0,685	0,865	1,030
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
Al марки А7	-0,004	-12,430	-46,618	-100,030	-170,727	-257,146
+ 0.5 Ni	-0,004	-10,646	-39,873	-85,138	-144,351	-215,913
+ 0.5 Cu	-0,004	-12,276	-45,996	-98,636	-168,270	-253,354
+ 0.5 Zn	0,078	-5,544	-28,758	-67,257	-119,165	-183,038
Эталон	-0,005	-13,863	-51,610	-110,315	-187,925	-282,770

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ

3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов

Метод термогравиметрии просторно принимается для исследования кинетики окисления твердых и жидких металлов, описанных в работах [117-123] Схема установки показано на рисунке 3.1. Главное его преимущество относительная простота прибора и возможность его использования при высоких температурах (>1773 К).

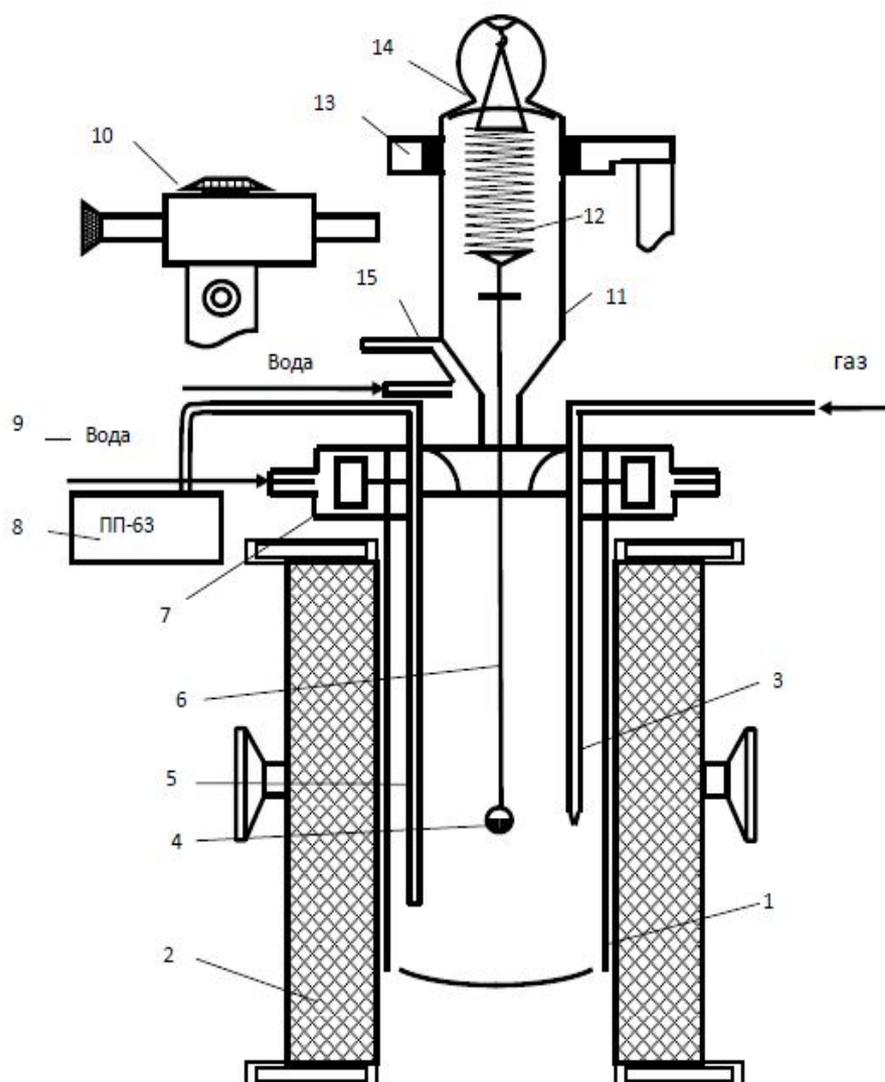


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов [120]

Схема установки для исследования показано на рисунке 3.1. Основные части установки состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с образцом для исследования, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Во избежание вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце баллона. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Далее тигель (4) помещался в изотермической зоне печи, а разогрев сплава выполняли в атмосфере [120].

3.2. Кинетика окисления сплавов алюминия марки А7 с никелем, в твердом состоянии [2, 7-А]

Для исследования влияния никеля на кинетику окисления алюминия, в твердом состоянии, были синтезированы сплавов с содержанием никеля от 0.01 до 0.5 мас.%. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 673К, 773К и 873К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Ni, представлены в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунки 3.2-3.7.

Вычисление кажущейся энергии активация процесса окисления сплавов показывают, что добавки никеля (до 0.5%) уменьшают скорость окисления, сплавов, что сопровождается повышение величины кажущейся энергии активации окисления с 164,4 до 203,3 кДж/моль (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Ni, в твёрдом состоянии

Содержание никеля в алюминии, 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	673	2.78	164.4
	773	3.05	
	873	3.52	
0.01	673	2.41	189.5
	773	2.55	
	873	3.09	
0.05	673	2.33	194.8
	773	2.47	
	873	3.01	
0.1	673	2.26	199.0
	773	2.49	
	873	2.94	
0.5	673	2.17	203.3
	773	2.43	
	873	2.87	

Скорости окисления сплавов, содержащих 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% никеля, при исследованных температурах несколько меньше, для сплавов алюминия, чеме чистого алюминия. Оксидные пленки, сформировавшиеся в начале процесса окисления не обладают защитными свойствами, что свидетельствует о росте скорости окисления сплавов от температуры в первоначальный период.

Скорость окисления сплавов рассчитан по касательным проведённым от начало координата к кривым окисления по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$ и для сплава, содержащего 0.5% Ni, изменяется при температурах 673 и 873К от $2,17 \cdot 10^{-4}$ до $2,87 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активация процесса кинетика окисления

рассчитанная по углу наклона зависимости $\lg K-1/T$ для данного сплава равняется 203,3 кДж/моль (таблица 3.1).

Отмечается повышение скорости процесса окисления образцов от температуры 673 и 873К (рисунки 3.2, 3.3). Окисление сплавов системы Al-Ni протекают по разным механизмам. Сплавы с 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% никелем первоначально окисляются интенсивно и к 15 минута, процесс окисления становится близким к нулю. Это наблюдается проявления защитной оксидной пленки.

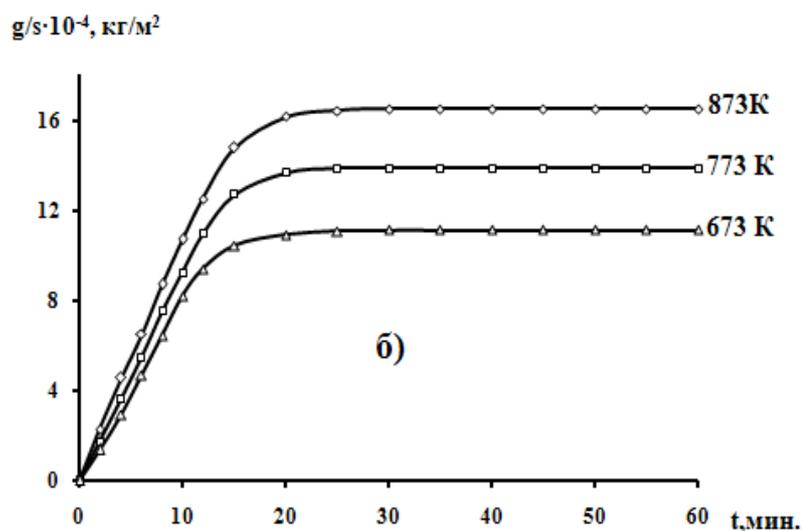
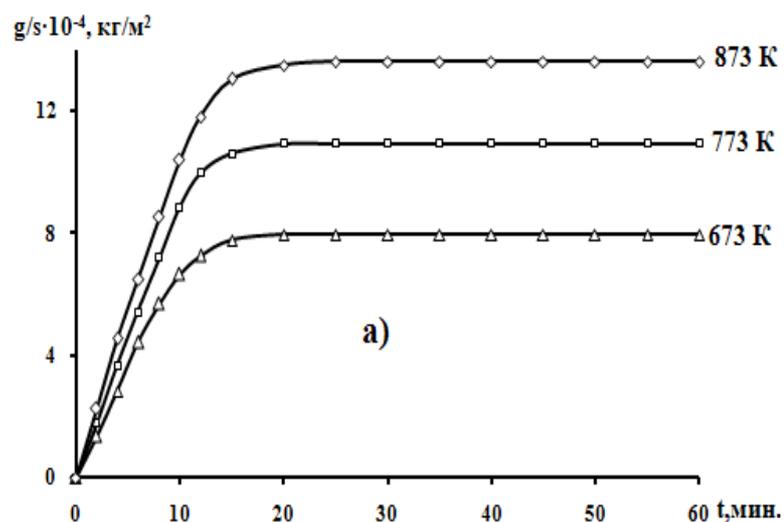


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления алюминия марки А7 (а), сплава содержащего 0.01(б) мас.% никеля, в твердом состоянии

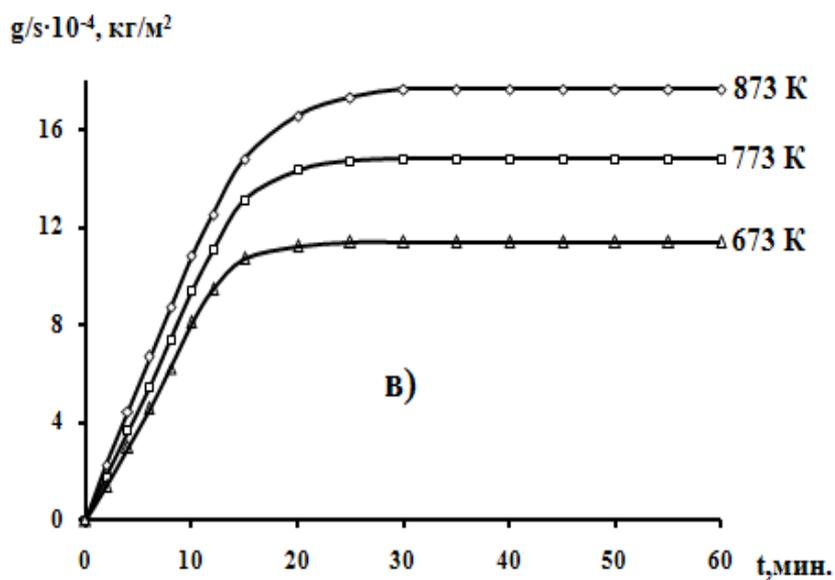
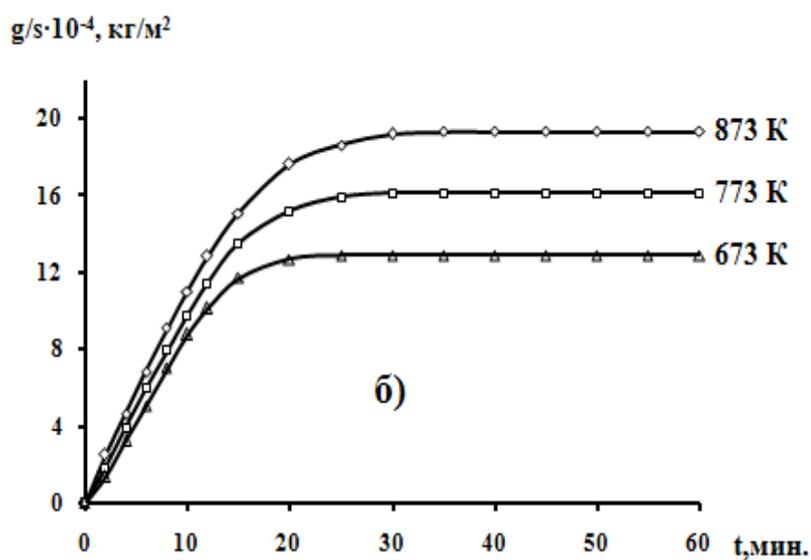
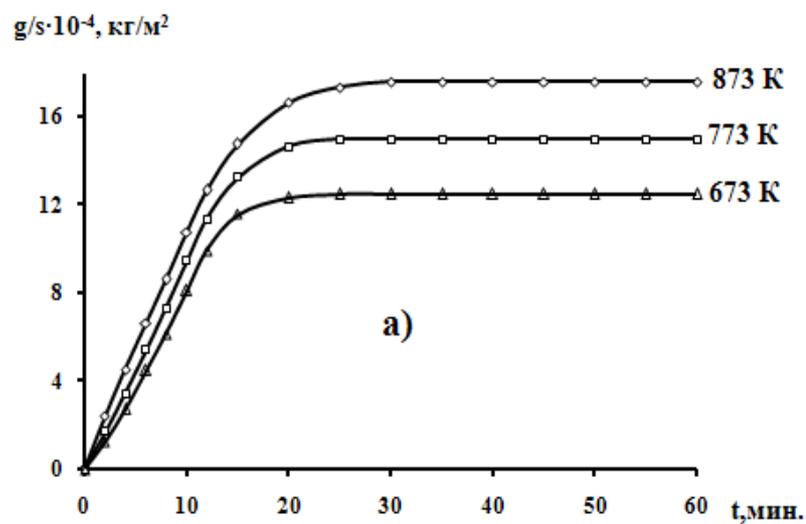


Рисунок 3.3- Кинетические кривые окисления сплавов алюминия с никелем, мас. %: 0.05(в); 0.1(г); 0.5(д), в твердом состоянии

Кинетические кривые процесса окисления в координатах $(g/s)^2 \cdot t$ для сплавов алюминия с 0.01- 0.5 мас.% никелем представлены на рисунках 3.4 и 3.5. Результаты расчеты математической обработки квадратичных кривых процесса окисления для сплавов системы Al-Ni проведены в таблице 3.2. Видно, что полученные полиномы кривых процесса окисления свидетельствуют о гиперболическом механизме окисления сплавов, так как в уравнение $y = kx^n$ значение n составляет $n = 3 \div 9$.

Изохронны процесса окисления сплавов при 10 и 20 минутах кинетика окисления и температурах 673К (а) и 873 (б) представлены на рисунке 3.6. Это видно, с ростом содержания никеля привес сплавов уменьшается, а значение кажущейся энергии активации растёт.

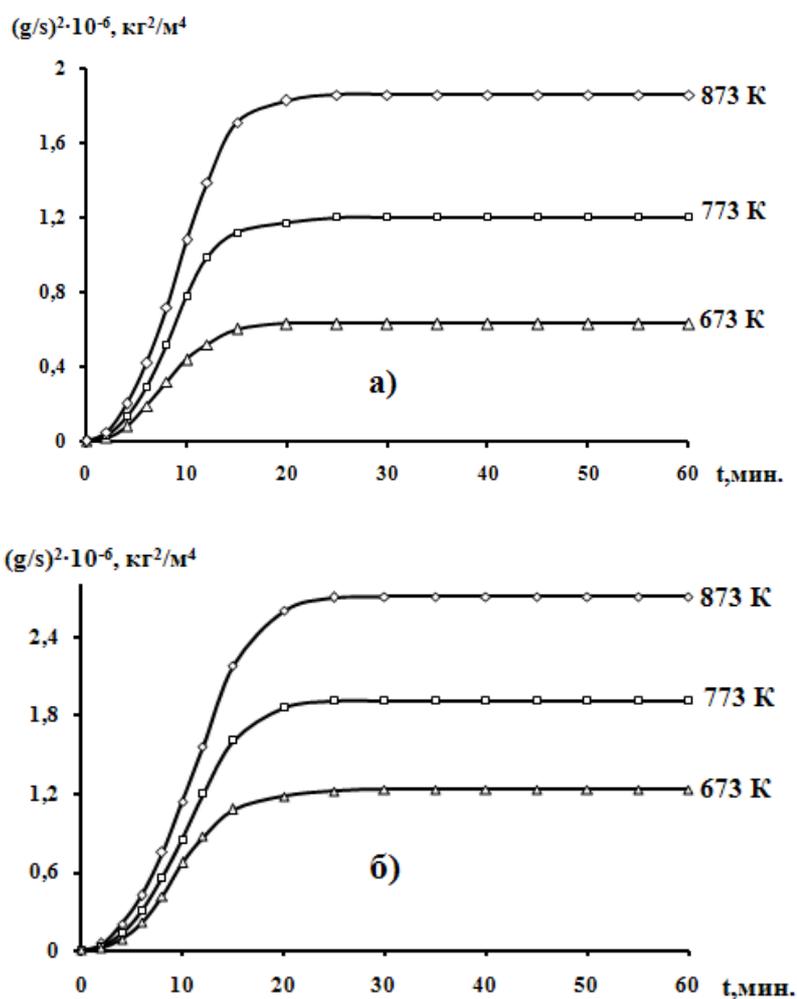


Рисунок 3.4- Квадратичные кинетические кривые окисления алюминия марки А7 (а) и сплава, содержащего 0.01 (б) мас.% никеля, в твердом состоянии

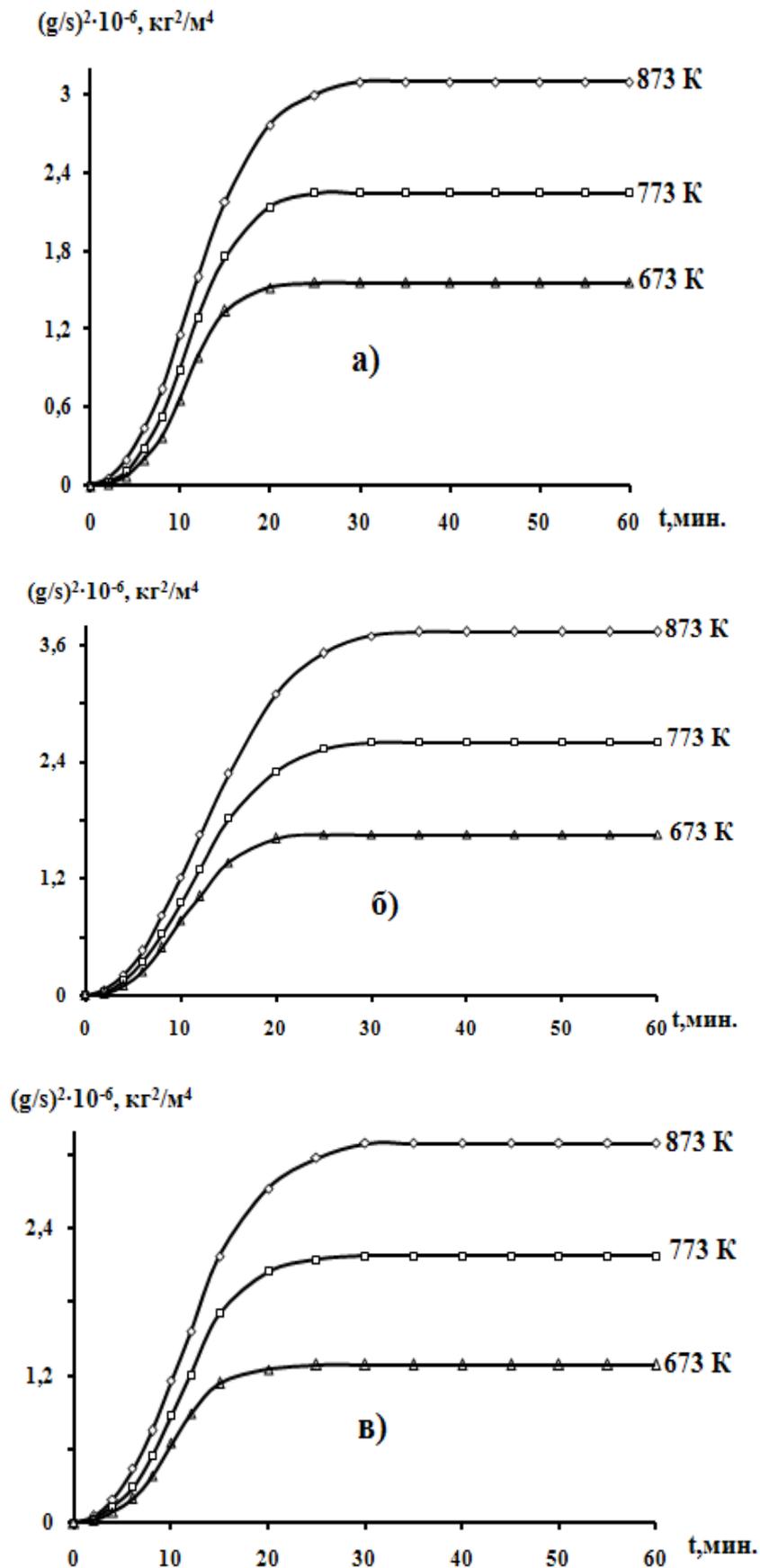


Рисунок 3.5- Квадратичные кинетические кривые окисления сплавов алюминия с никелем, мас. %: 0.05(в); 0.1(г); 0.5(д), в твердом состоянии

Таблица 3.2 – Результаты математической обработки квадратичных кривых окисления сплавов алюминия с никелем, в твёрдом состоянии

Содержание никеля в алюминий, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	673	$y = -0,6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 0,972x$	0,992
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-9} x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,191x$	0,991
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^4 - 6E-05x^3 - 0,038x^2 + 1,384x$	0,994
0.01	673	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 0,928x$	0,990
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,002x^2 + 1,016x$	0,995
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 1,209x$	0,997
0.05	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 1,209x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,019x^2 + 0,92x$	0,995
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,001x^2 + 1,204x$	0,998
0.1	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,923x$	0,994
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,006x^2 + 1,039x$	0,998
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,000x^2 + 1,219x$	0,999
0.5	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 + 0,000x^2 + 0,868x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,010x^2 + 0,965x$	0,996
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,000x^2 + 1,193x$	0,998

* у -привесь сплавов; x** - продолжительность времени окисления

Приведенная на рисунке 3.7 зависимость $\lg K - 1/T$ для сплавов алюминия с никелем показывает, что наименьшее значение $\lg K$ относится сплаву, содержащему 0.5% никеля и с минимальным значением скорости процесса окисления равном $2.87 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 873К. Далее другим сплавам характерно большее значение скорости процесса окисления, чем сплаву алюминия с 0,5 мас.% никелем.

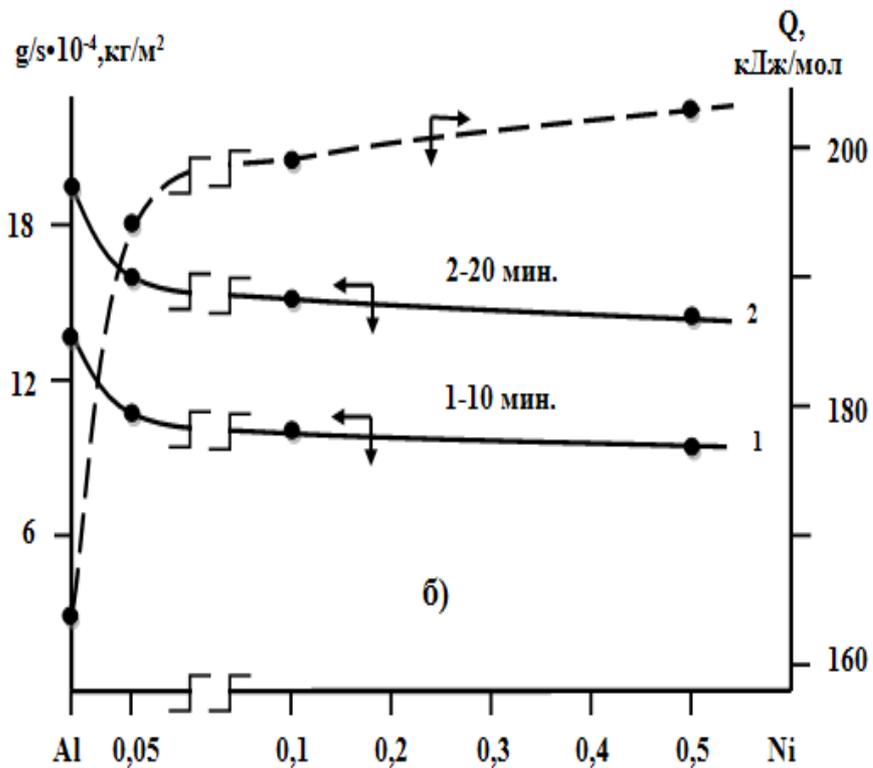
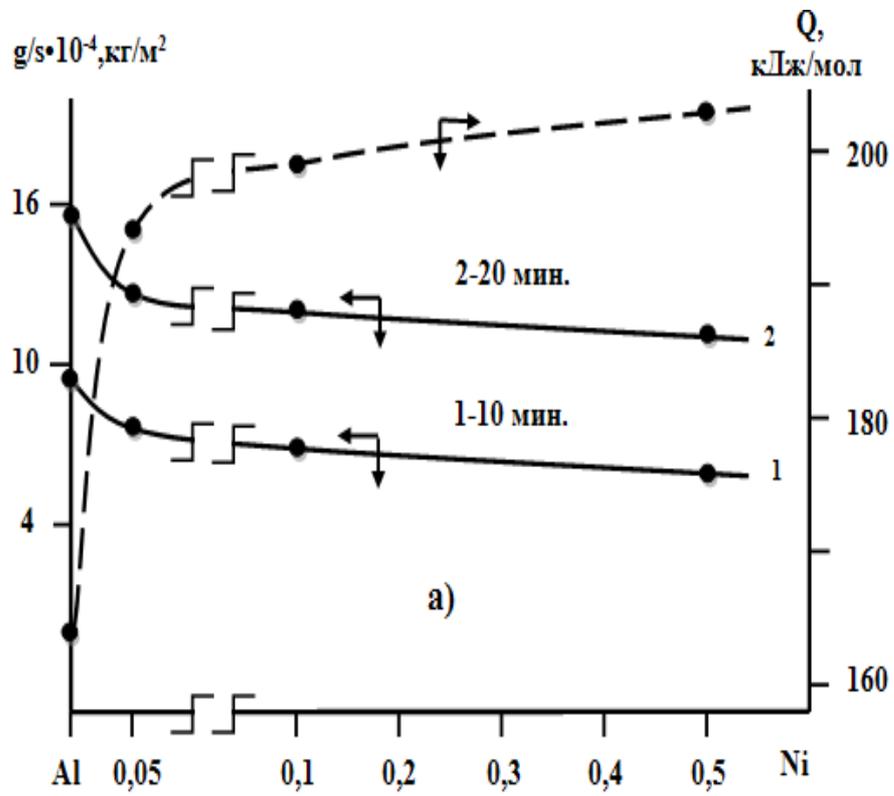


Рисунок 3.6 - Изохронны окисления сплавов алюминия с никелем при температурах 673 К (а) и 873 К (б)

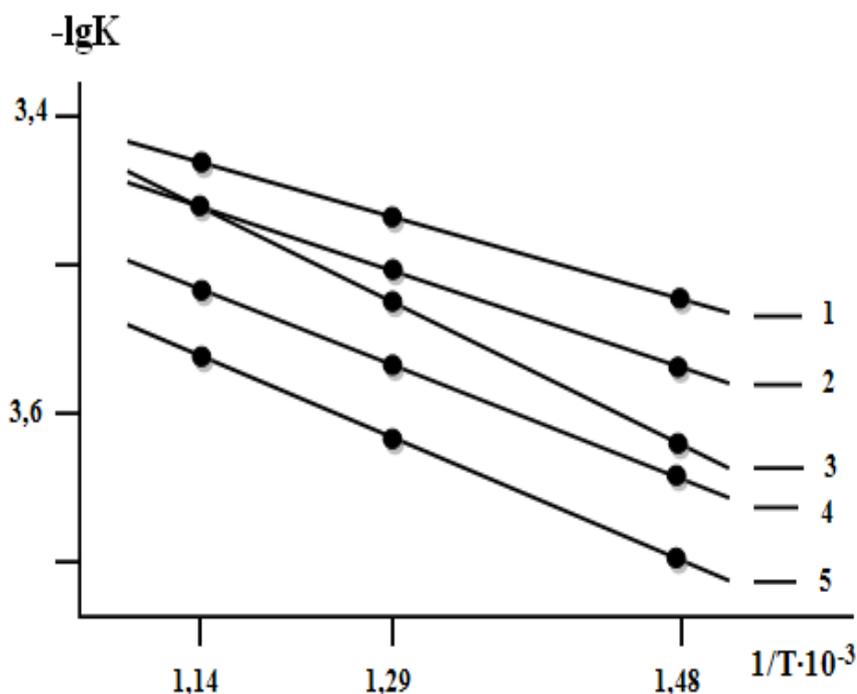


Рисунок 3.7- Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Al-Ni, мас.% Ni: 0.0(1); 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

3.3. Влияние меди на кинетику окисления сплавов алюминия марки А7, в твердом состоянии

Для исследования влияния меди на кинетику окисления алюминия были синтезированы серия сплавов с содержанием меди 0.01-0.5 мас.% (таблица 3.3). Кинетику процесса окисления сплавов системы алюминий-медь изучали, в твердом состоянии, в атмосферном воздухе. При этом истинная скорость процесса окисления рассчитывалась по касательным, проведенным от начала координат к кривым процесса окисления по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов системы алюминий-медь вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$.

Общий вид кинетических кривых процесса окисления сплавов системы Al-Cu напоминает ветвь параболы (рисунках 3.8, 3.9). Однако их расчет математическая обработка с получением уравнений характеризующих изменение прибыли массы (g/s) от времени (t) свидетельствует о непараболическом характере процесса окисления (рисунки 3.10, 3.11 и таблица

3.4). Из кривые окисления сплавов видно, что с ростом содержания меди в алюминии высота уровня (g/s) уменьшается (рисунки 3.8 - 3.11).

Таблица 3.3 - Кинетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Cu, в твердом состоянии

Содержание меди в алюминии, 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	673	2.78	164.4
	773	3.05	
	873	3.52	
0.01	673	2.50	178.1
	773	2.74	
	873	3.28	
0.05	673	2.47	185.9
	773	2.68	
	873	3.17	
0.1	673	2.38	191.7
	773	2.57	
	873	3.10	
0.5	673	2.30	197.0
	773	2.50	
	873	3.00	

При этом содержания меди и с ростом температуры в сплавах алюминия уменьшается скорость процесса окисления (таблица 3.3). Об этом свидетельствуют изохронны процесса окисления сплавов системы алюминий-меди при температурах 673К и 873К приведенные на рисунке 3.12. Видно, что из таблицы 3.3, уменьшение скорости окисления сплавов алюминия с ростом содержания меди в сплавах, сопровождается повышением кажущейся энергии активации. По-видимому, по различным механизмам протекает рассматриваемых сплавов окисления. Наблюдается явная тенденция к

повышению скорости окисления от времени и после 15 минут процесс становится близкой к нулю.

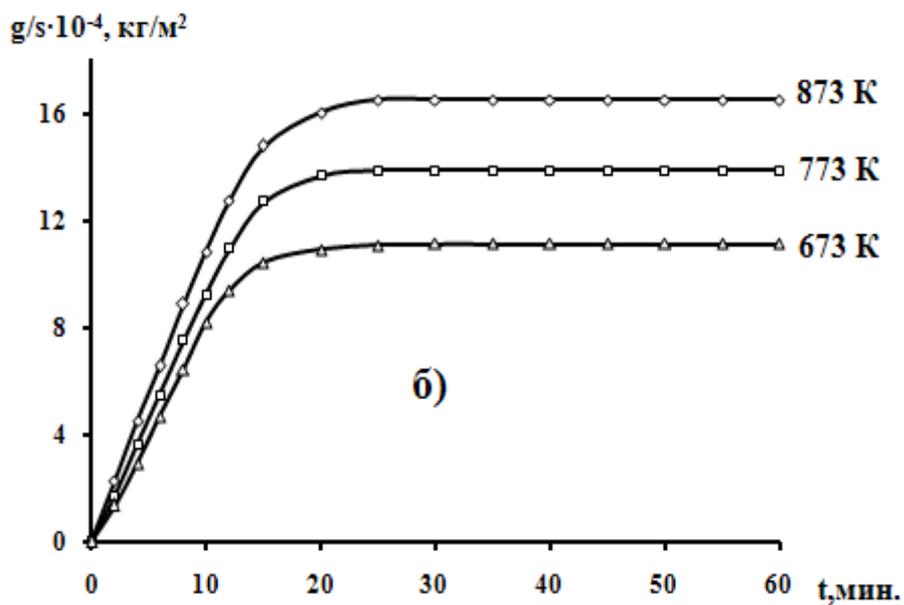
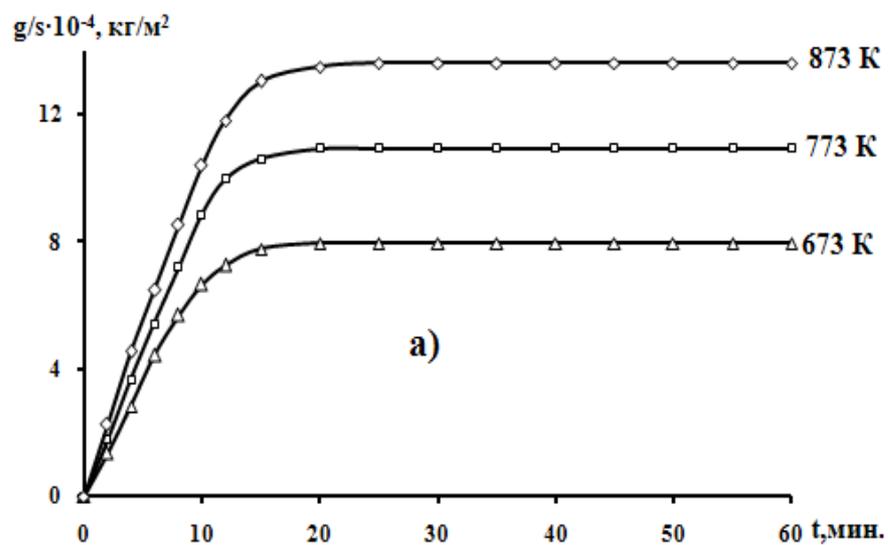


Рисунок 3.8- Кинетические кривые окисления алюминия (а) и сплава содержащего 0.01(б) мас.% меди, в твердом состоянии

В данном случае имеет место пример проявления защитных свойств пленки, как это имеет место при окислении сплавов алюминия, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

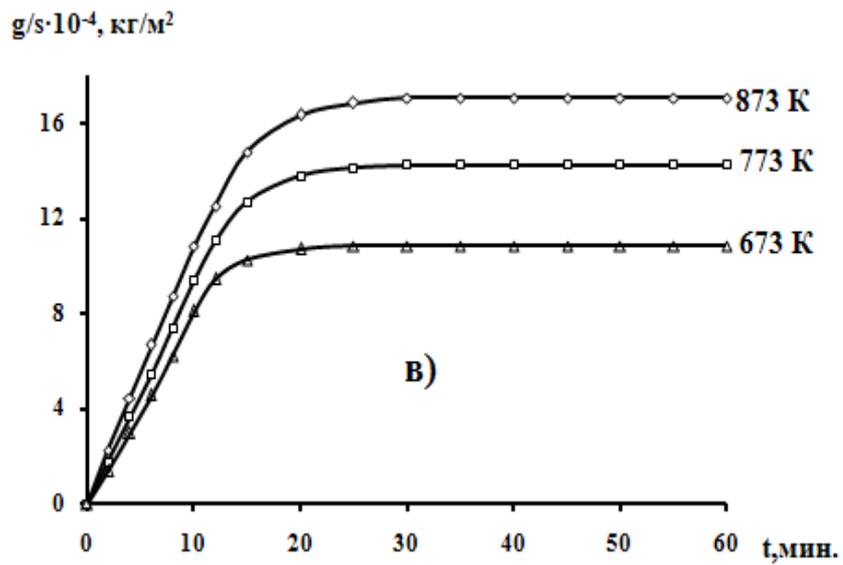
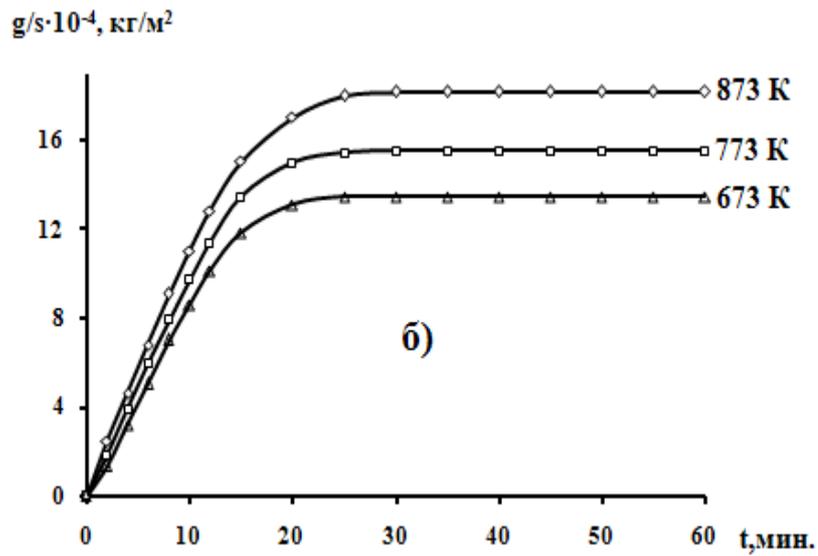
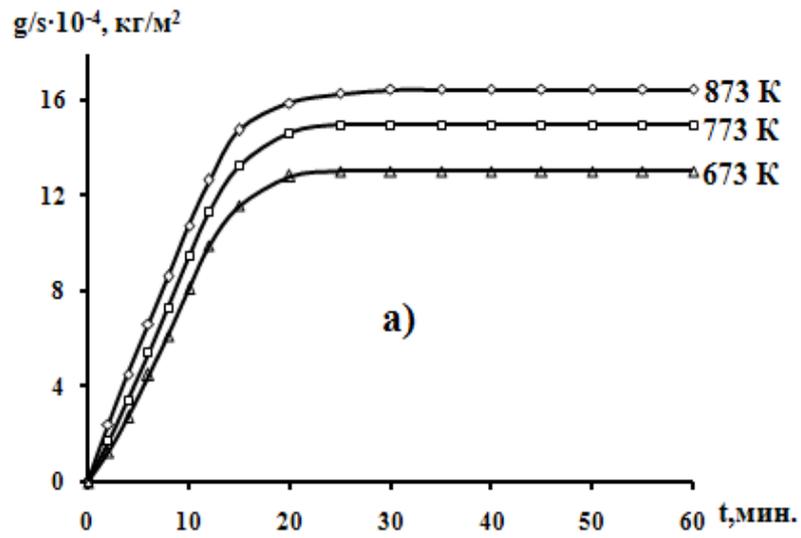


Рисунок 3.9- Кинетические кривые процесса окисления сплавов алюминия с медью, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии

Таблица 3.4 - Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов алюминия с медью, в твёрдом состоянии

Содержание меди в алюминий, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	673	$y = -0,6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 0,972x$	0,992
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-9} x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,191x$	0,991
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^4 - 6E-05x^3 - 0,038x^2 + 1,384x$	0,994
0.01	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 0,928x$	0,990
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,002x^2 + 1,016x$	0,995
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,004x^2 + 1,236x$	0,997
0.05	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,029x^2 + 0,710x$	0,994
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,019x^2 + 0,92x$	0,995
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 1,259x$	0,996
0.1	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 0,878x$	0,996
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 1,052x$	0,997
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 1,241x$	0,999
0.5	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,007x^2 + 0,914x$	0,989
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,002x^2 + 1,012x$	0,995
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 1,21x$	0,998

На рисунок 3.13 приведена зависимости $\lg K-1/T$ для сплавов алюминия с медью. Видно, что кривые в координатах $\lg K-1/T$ имеют прямолинейной характер и кривые относящиеся к модифицированным сплавам располагаются ниже кривой для алюминия.

Все сплавы характеризуются уменьшением значений истинной скорости процесса окисления по сравнению с чистым алюминием. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость процесса окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Таким образом, методом

термогравиметрии показано, что окисление сплавов алюминия с медью подчиняются гиперболическому закону. Истинная скорость процесса окисления сплавов системы Al-Cu имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов изменяется от 164,4 кДж/моль до 197,0 кДж/моль для сплавов алюминия с 0.5мас.% медью. Определено, что сплавы при малых добавках меди характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления.

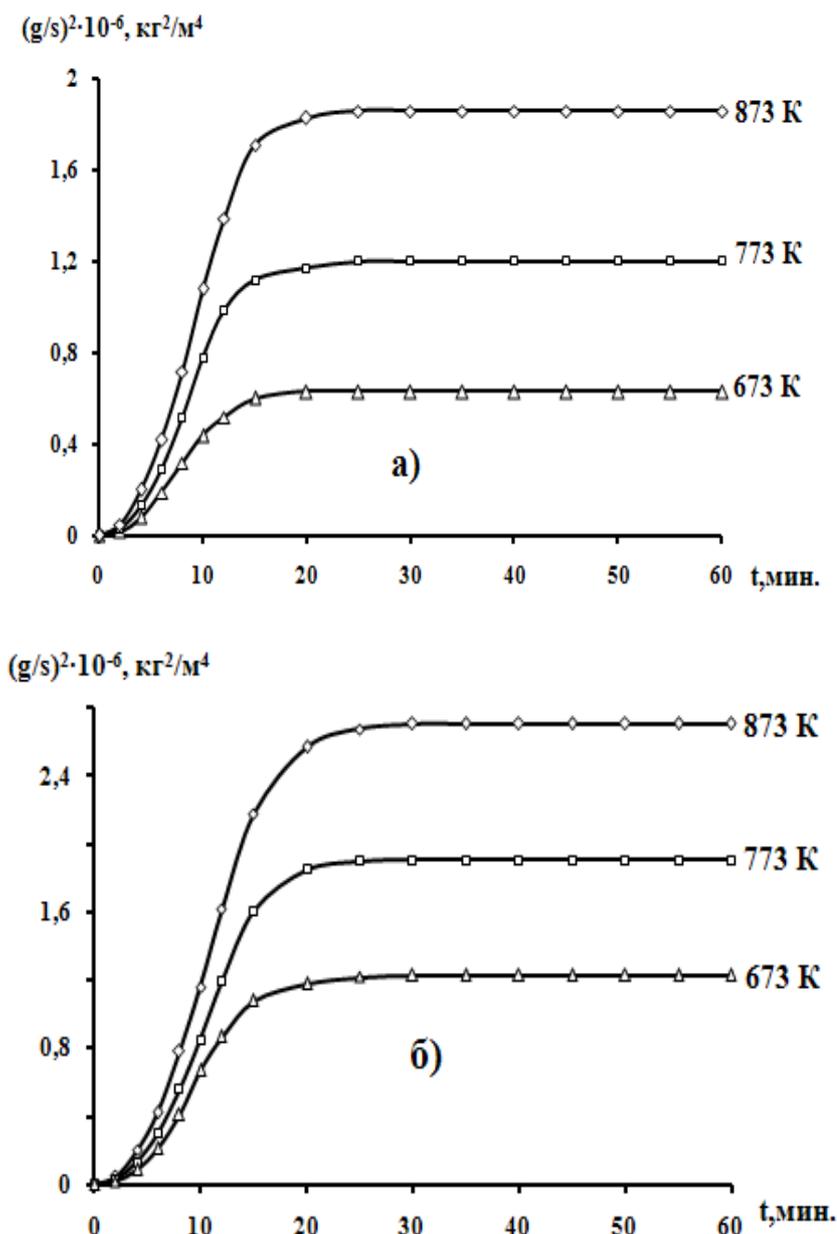


Рисунок 3.10- Квадратичные кинетические кривые окисления алюминия (а) и сплава с 0.01(б) мас.% медью, в твердом состоянии

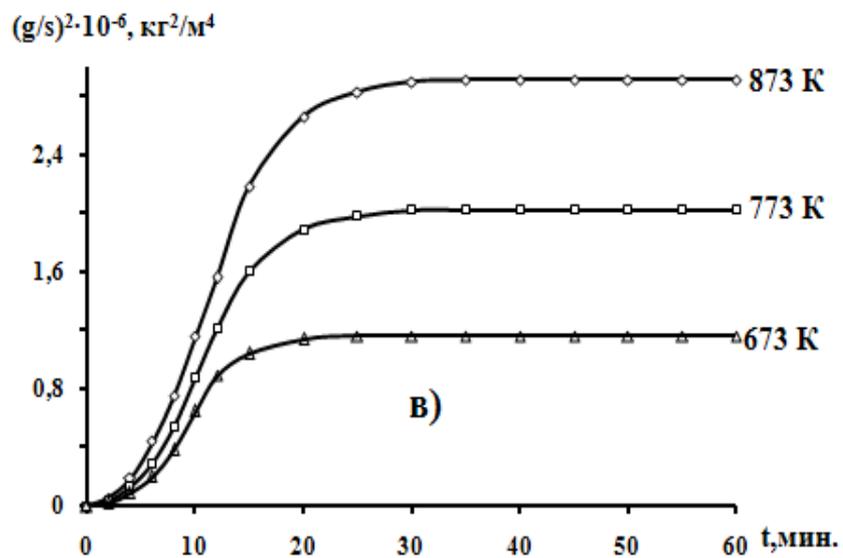
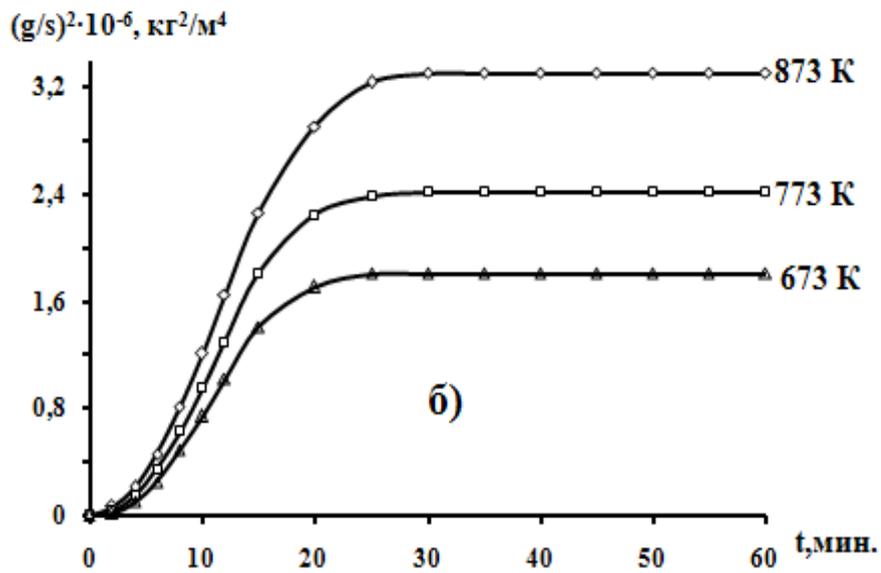
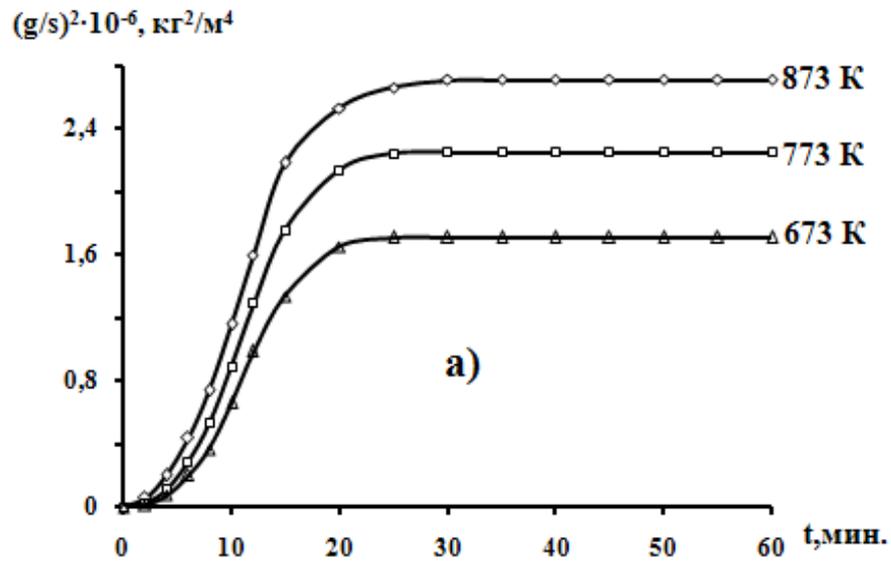


Рисунок 3.11- Квадратичные кинетические кривые процесса окисления сплавов системы Al-Cu, мас. %: 0.05(в); 0.1(г); 0.5(д), в твердом состоянии

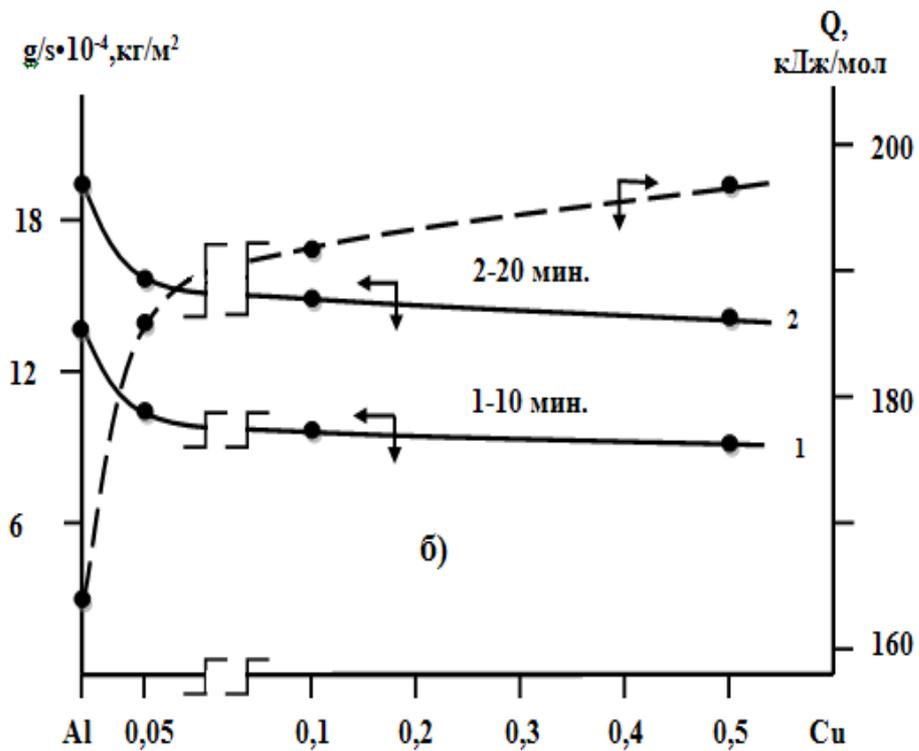
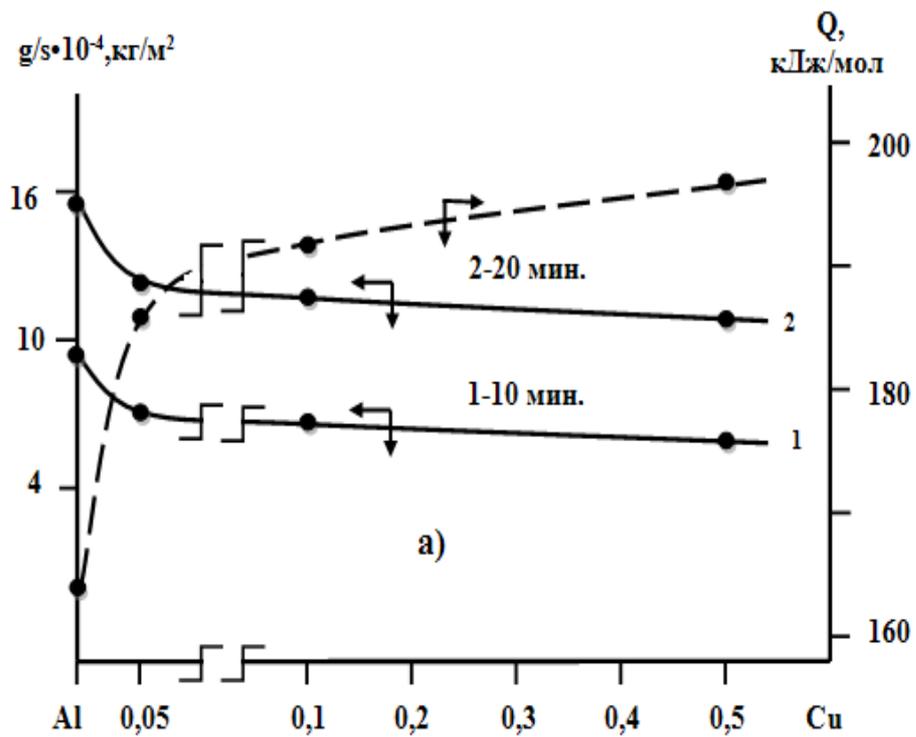


Рисунок 3.12 - Изохронны окисления сплавов алюминия с медью,

при температурах 673 К (а) и 873 К (б)

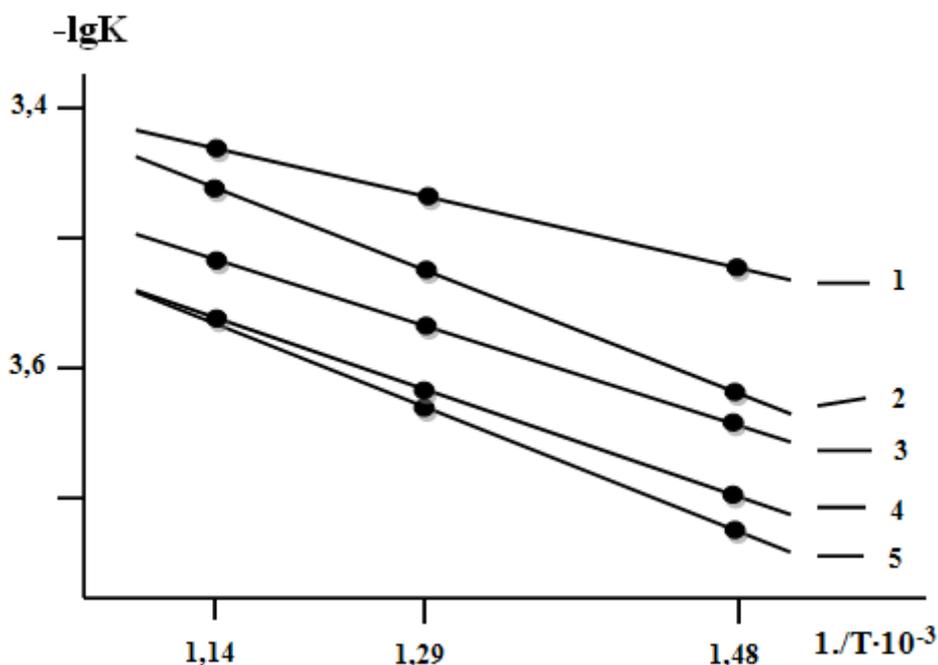


Рисунок 3.13 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов алюминия марки А7 с медью, мас. %: 0.0(1); 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

3.4. Влияние цинка на кинетику окисления алюминия марки А7, в твердом состоянии

По методике описанной в параграфе 3.1 исследовали кинетику окисления сплавов алюминия с цинком. Содержание цинка в алюминия составило от 0,01 до 0,5 мас. %. В таблицах 3.5 и 3.6 и на рисунках 3.14-3.19 представлены результаты исследования кинетики процесса окисления сплавов системы Al-Zn, в твердом состоянии. На первый взгляд, кинетические кривые процесса окисления сплавов системы Al-Zn, имеют параболический вид (рисунки 3.14, 3.15). Однако дальнейшая их обработка с помощью программы Microsoft Excel в квадратичном виде (рисунки 3.16, 3.17) показала, что кривые подчиняются уравнению гиперболы (таблица 3.6), так как в общем уравнении описывающей зависимости $y = k \cdot x^n$ (x -продолжительность окисления, y -привес сплавов) значения n изменяется от 2 до 4, что свидетельствует о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов. На рисунках 3.14- 3.17 видно, что добавки цинка уменьшают окисляемость алюминия. У всех исследованных сплавов системы Al-Cu окисления протекает с образованием тонких плёнок.

Далее пленки оксидов проявляют защитную способности, что приводит к снижению процесса окисления сплавов.

Таблица 3.5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов алюминия марки А7Е с цинком, в твёрдом состоянии

Содержание цинка в алюминии, 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	673	2.78	164.4
	773	3.05	
	873	3.52	
0.01	673	2.71	169.6
	773	2.98	
	873	3.46	
0.05	673	2.66	174.9
	773	2.92	
	873	3.38	
0.1	673	2.57	178.0
	773	2.86	
	873	3.34	
0.5	673	2.51	183.1
	773	2.75	
	873	3.27	

Значения скорости и энергии активации процесса окисления сплавов системы Al-Zn (таблица 3.5), которые были рассчитаны по начальным участкам кривых окисления, свидетельствуют, что добавки цинка в целом уменьшают окисляемость алюминия. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенса угла наклона прямых $\lg K - 1/T$, изменяется от 164,4 кДж/моль для чистого алюминия до 183.1 кДж/моль для сплава, содержащего

0,5 мас.% цинка и отмечается тенденция к ее увеличению с повышением концентрации цинка в сплаве системы Al-Zn.

Так, сплав, содержащий 0,1 мас.% цинка характеризуется энергией активации 178,0 кДж/моль алюминия (таблица 3.5). Естественно немаловажная роль при этом отводится структуре формирующихся на поверхности образцов оксидных плёнок.

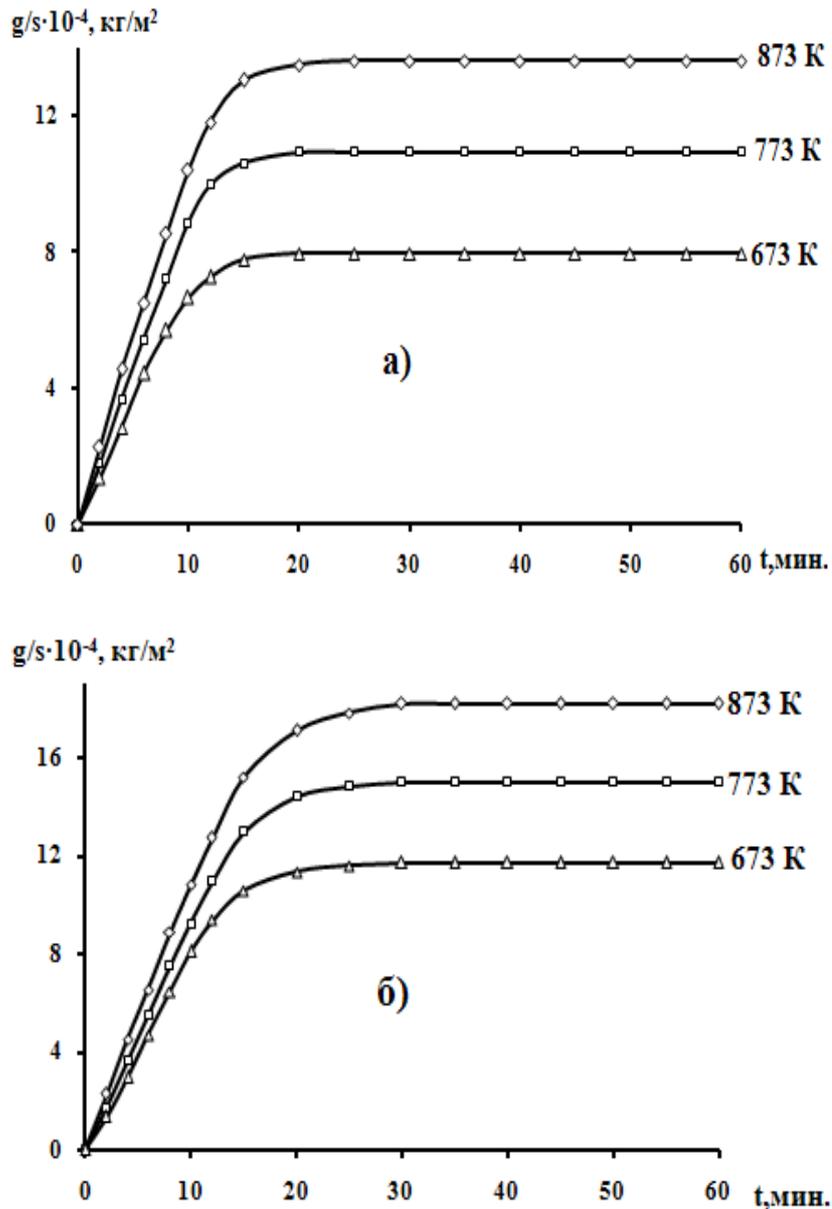


Рисунок 3.14- Кинетические кривые процесса окисления алюминия марки А7 (а) и сплава, содержащего 0.01(б) мас.% цинка, в твердом состоянии

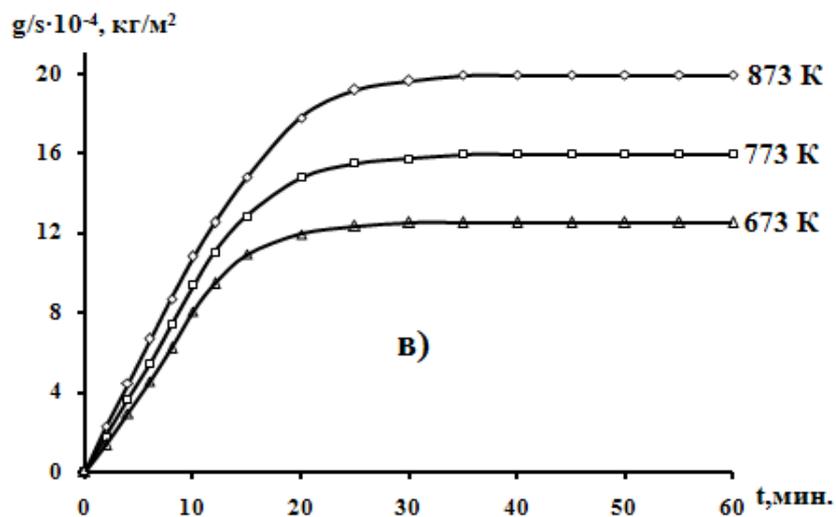
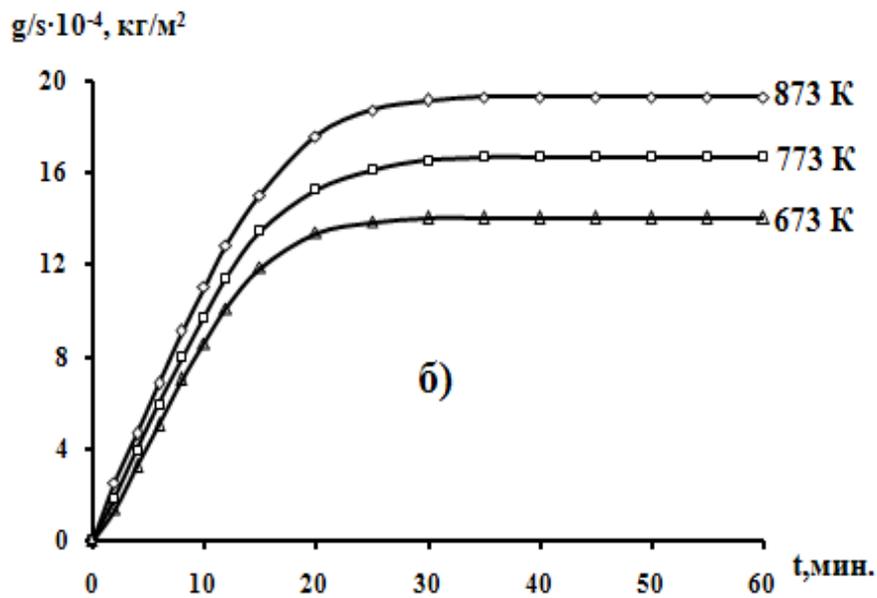
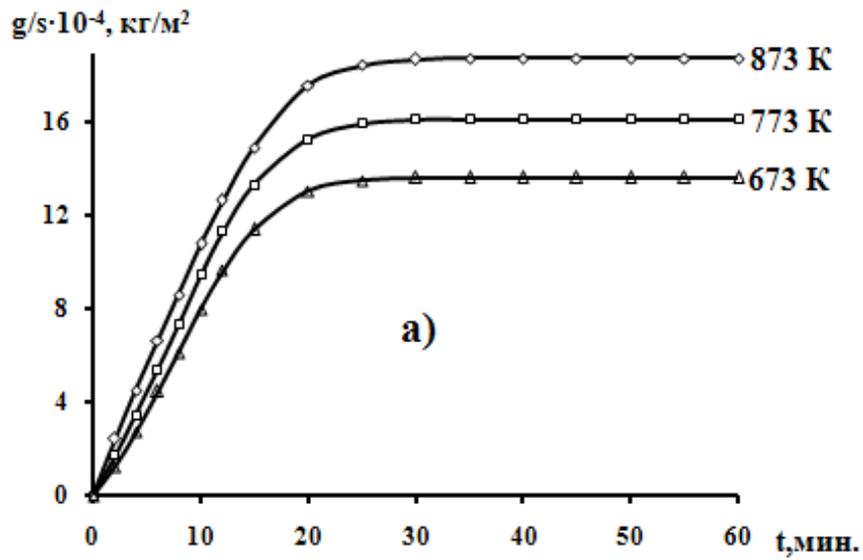


Рисунок 3.15- Кинетические кривые окисления сплавов системы Al-Zn, мас. %: 0.05(в); 0.1(г); 0.5(д), в твердом состоянии

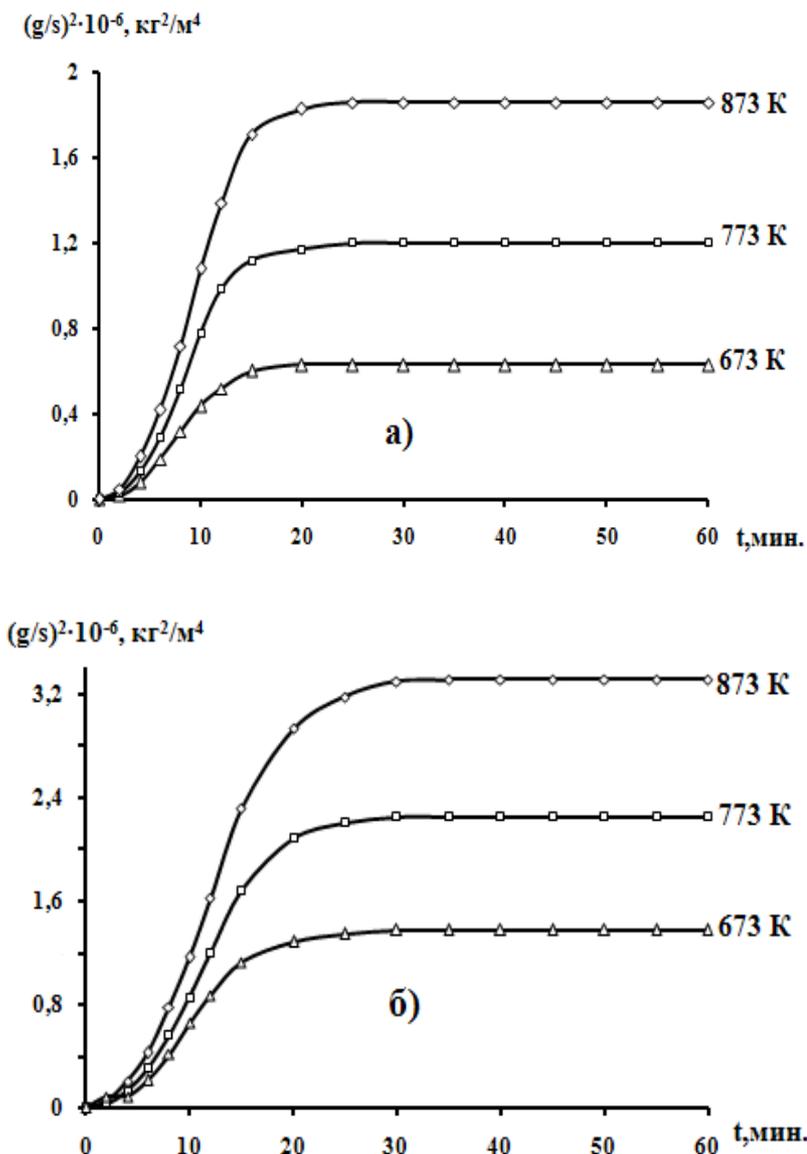


Рисунок 3.16- Квадратичные кинетические кривые окисления алюминия марки А7 (а) и сплава содержащего 0.01(б) мас.% цинком, в твердом состоянии

Зависимость скорости процесса окисления сплавов от состава в виде изохрон окисления при температурах 673 К и 873 К представлена на рисунок 3.18, которая при 0,5 мас.% цинка достигает минимума. При этом значения энергии активации увеличивается.

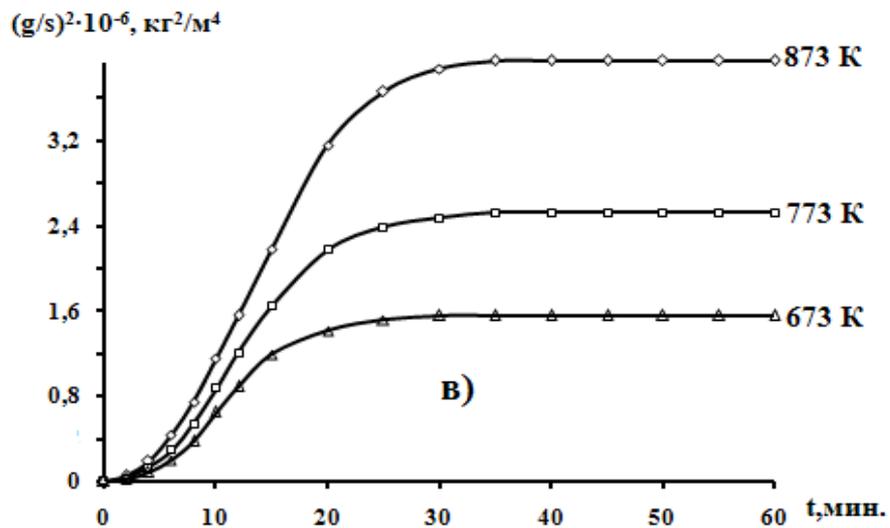
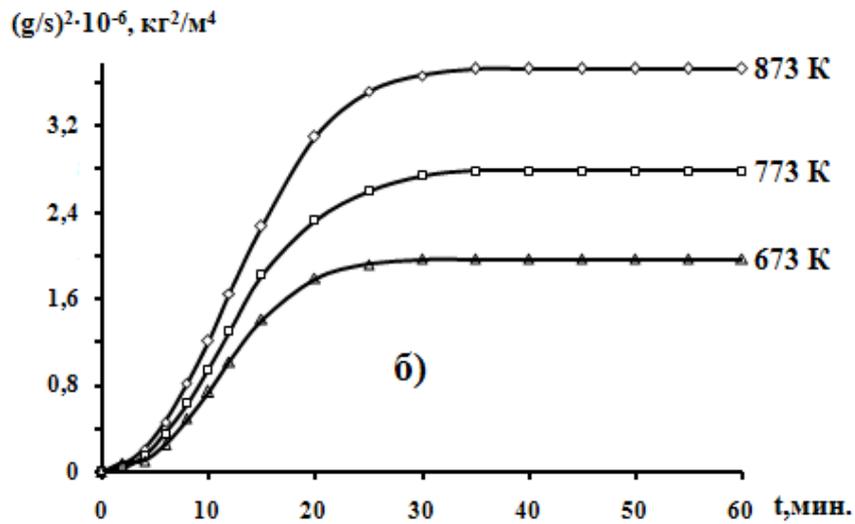
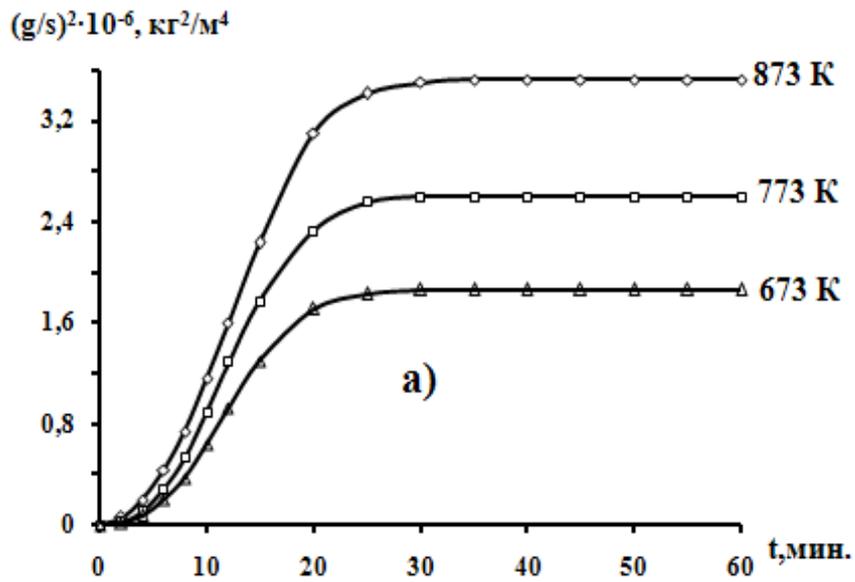


Рисунок 3.17- Квадратичные кинетические кривые окисления сплавов алюминия марки А7Е с цинком, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии

Таблица 3.6 - Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов алюминия с цинком

Содержание цинка в алюминии, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	673	$y = -0,6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 0,972x$	0,992
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-9} x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,191x$	0,991
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^4 - 6E-05x^3 - 0,038x^2 + 1,384x$	0,994
0.01	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 0,886x$	0,993
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,010x^2 + 0,959x$	0,997
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,007x^2 + 1,157x$	0,998
0.05	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,030x^2 + 0,684x$	0,996
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,025x^2 + 0,873x$	0,997
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,010x^2 + 1,129x$	0,999
0.1	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,013x^2 + 0,861x$	0,997
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 1,044x$	0,998
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 4E-05x^2 + 1,214x$	0,999
0.5	673	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,008x^2 + 0,813x$	0,995
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 0,946x$	0,998
	873	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,009x^2 + 1,111x$	0,999

На рисунке 3.19 приведена зависимости $\lg K - 1/T$ для сплавов системы Al-Zn. Видно, что кривые в координатах $\lg K - 1/T$ имеют прямолинейной характер и кривые относящиеся к легированным сплавам располагаются ниже кривой для алюминия.

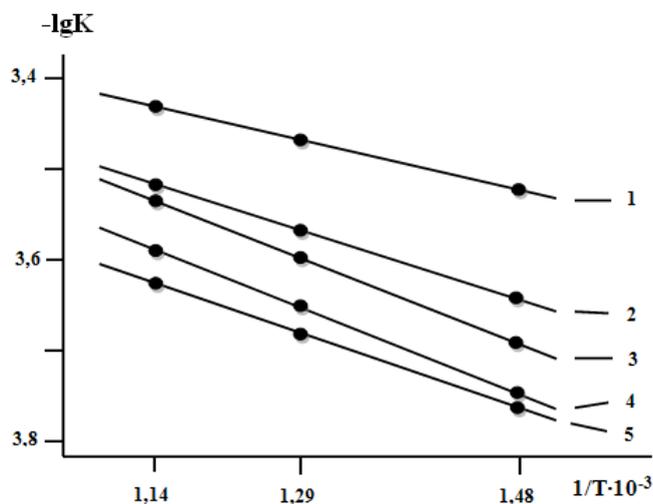


Рисунок 3.19 -
Зависимость $\lg K$ от $1/T$
для сплавов алюминия
марки А7(1) с цинком,
мас. %: 0.0(1); 0.01(2);
0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

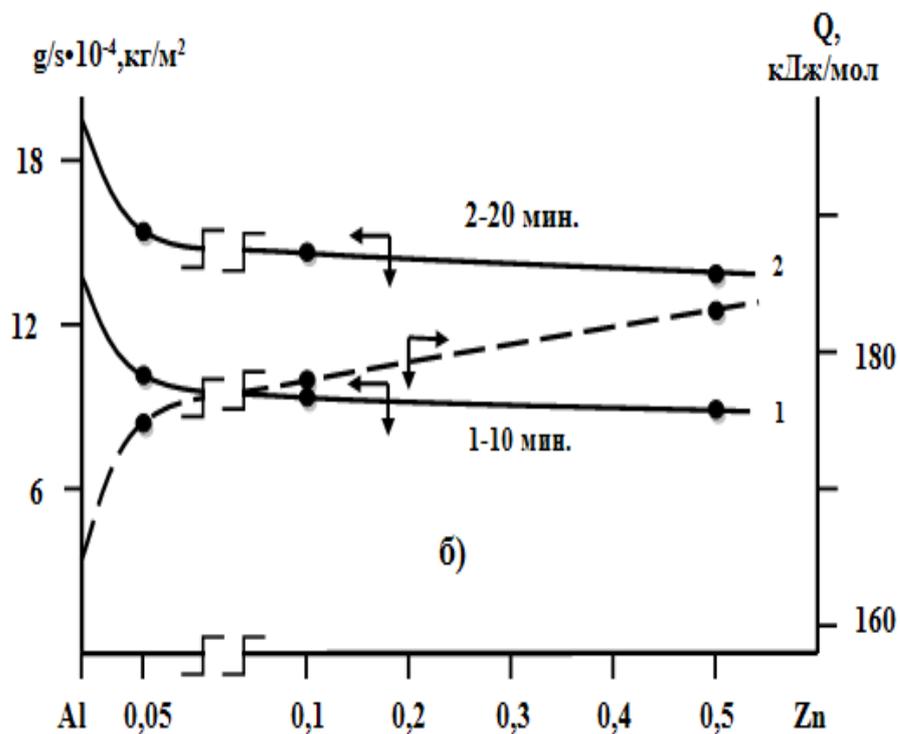
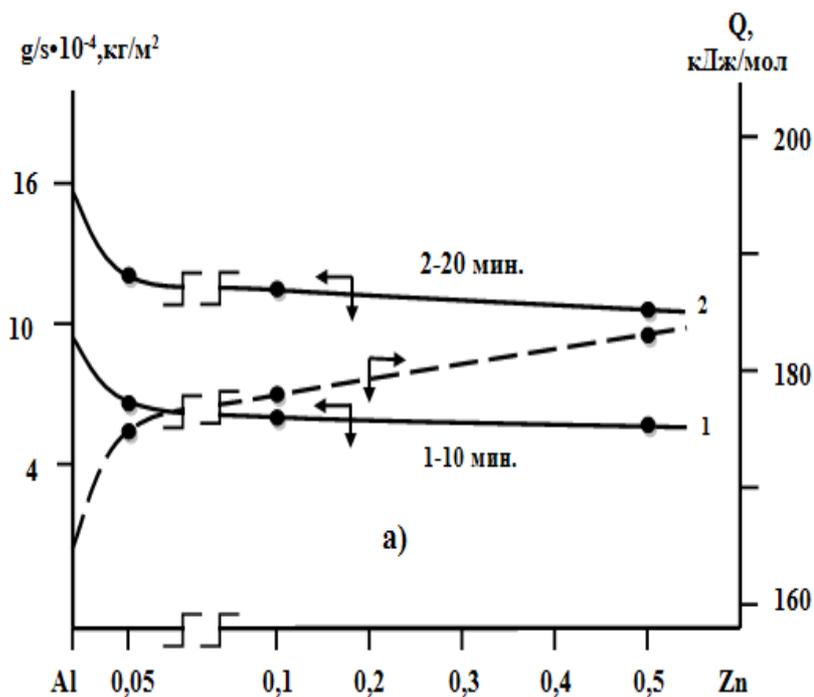


Рисунок 3.18 - Изохронны окисления сплавов алюминия марки А7 с цинком, при температурах 673 К (а) и 873 К (б)

Таким образом, методом термогравиметрии исследована кинетика процесса окисления сплавов системы алюминий-цинк в атмосфере кислорода воздуха. Установлено, что скорость процесса окисления сплавов от содержания

цинка изменяется от $2.78 \cdot 10^{-4}$ до $2.51 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температура 673 К. Добавки цинка от 0,01 до 0,5 мас.% снижают скорость процесса окисления сплавов алюминия, о чём свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов системы Al-Zn от 164,4 до 183,1 кДж/моль, в твердом состоянии.

3.4. Заключение к главе 3

В таблице 3.7 видно, что обобщены величины кажущейся энергии активации окисления сплавов алюминия, легированного никелем, медью и цинком, различной концентрации. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации процесса имеют сплавы с никелем.

Таблица 3.7 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов систем Al-Ni, Al-Cu и Al-Zn, в твердом состоянии

Содержание Zn, Ni и Cu в сплаве, мас. %	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
Al + Ni	164,4	189,5	194,8	199,0	203,3
Al + Cu		178,1	185,9	191,7	197,0
Al + Zn		169,6	174,9	178,0	183,1

На основании проведенных исследований кинетики процесса окисления сплавов система алюминий-никель, алюминий-медь и алюминий-цинк, в твердом состоянии установлены следующие закономерности изменения энергетических и кинетических характеристик процесса окисления.

1. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью процесса окисления порядка 10^{-4} $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

2. Выявлено, что самые минимальные значения скорости процесса окисления имеют сплавы системы алюминий-никель, а максимальные – относятся к сплавам, легированным цинком.

ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7 С НИКЕЛЕМ, МЕДЬЮ И ЦИНКОМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Из полученных вышеописанным методом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов служила рабочим электродом для исследования электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждаком, последовательно переходя от крупнозернистого к мелкозернистому (№2-00). Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалась в основном из механической обработке. На последней стадии поверхность электрода очищалась спиртом.

При снятии потенциодинамических кривых также приводилось катодная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов с поверхности. Ниже приводится подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов, в среде электролита NaCl. При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в сторону положительных значений, начиная от потенциала, установившегося при погружении электрода в электролит, вплоть до резкого роста тока в результате питтингообразования (рис. 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 4.1, кривые II и III) до потенциала (-1,300 В), в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, образцы поляризовали снова в направлении положительных значений потенциала, получив анодные поляризационные кривые сплавов (рис. 4.1, кривая IV). Все четыре потенциодинамические кривые сплавов алюминия, снятые, в среде электролита 3%-ного NaCl, приведены на рис. 4.1. Кривые обратного хода на поляризационной кривой отмечены пунктиром.

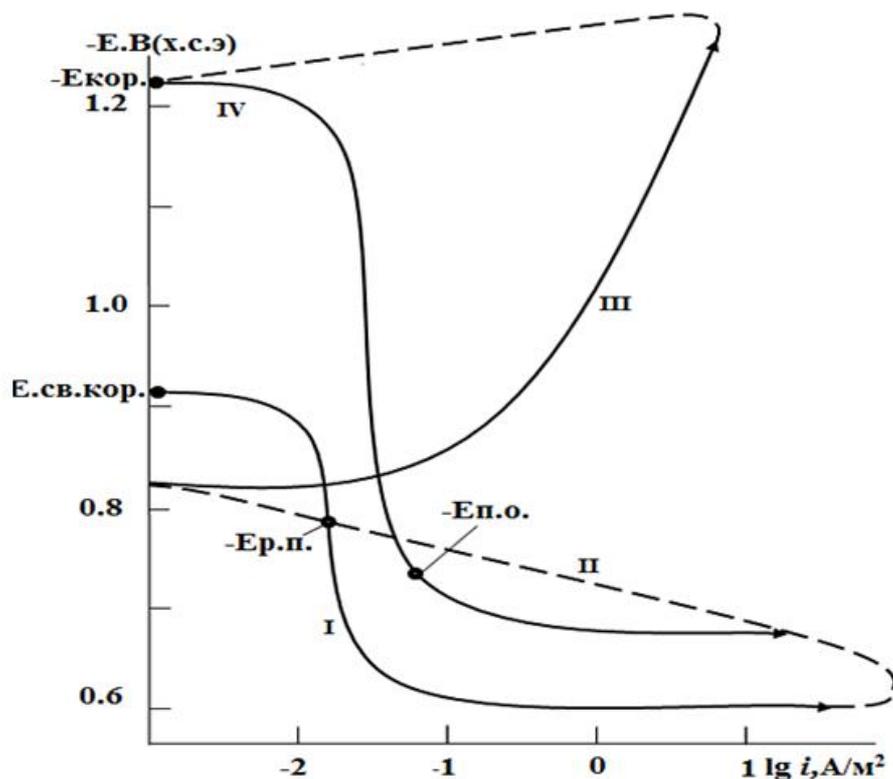


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная (2мВ/с) кривая алюминия марки А7, в среде электролита 3,0%-ного NaCl [128]

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

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

$-E_{рп.}$ – потенциал репассивации;

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

$-E_{кор.}$ – потенциал коррозии;

$-i_{кор.}$ – ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах процесс коррозии свинца и его сплавов контролируются катодной реакцией ионизации кислорода, расчёт тока коррозии проводили по катодной ветви потенциодинамических кривых с учётом тафельской константы, равной 0,12 В.

Скорость коррозии (K) определяли по току коррозии ($i_{\text{кор.}}$) по формуле $K = i_{\text{кор.}} \cdot k$, где $k = 1,93 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ для алюминия [129, 130].

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, в среде водного раствора 3%-ного NaCl (заменителе морской воды), с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия марки А7, микролегированного никелем, медью и цинком.

Электрохимические исследования полученных сплавов проводилось с помощью потенциостата ПИ -50-1.1 с программатором ПР-8 и записью кривых на самописце ЛКД-4 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Температуру раствора поддерживали постоянной 25⁰С с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава находилась в пределах ± 10 мВ. Исследования проводили по методикам, описанным в работах [131-134].

4.2. Анодное поведение сплавов алюминия марки А7 с никелем, в среде электролита NaCl

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов алюминия с никелем, в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в таблицах 4.1-4.4. Микролегирование алюминия никелем способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных растворах электролита NaCl.

Потенциал свободной коррозии смещается в положительную область у легированных никелем сплавов значительно быстрее по сравнению с исходным алюминием. На рис. 4.2 и в таблицах 4.1-4.4 значения потенциалов приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х.с.э.). Видно, что от времени выдержки и от концентрации никеля в алюминии потенциал свободной коррозии смешаются в положительную область значений.

Таблица 4.1- Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава алюминия марки А7Е с никелем, в среде 0,03%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание никеля, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,946	0,935	0,930	0,917	0,910
0,15	0,937	0,928	0,923	0,905	0,898
0,2	0,928	0,919	0,916	0,895	0,890
0,3	0,920	0,910	0,908	0,887	0,880
0,4	0,912	0,901	0,900	0,880	0,872
0,5	0,906	0,893	0,892	0,873	0,864
0,6	0,899	0,885	0,883	0,866	0,857
2	0,893	0,878	0,875	0,859	0,850
3	0,886	0,871	0,867	0,853	0,844
4	0,879	0,865	0,860	0,847	0,838
5	0,873	0,859	0,853	0,842	0,833
10	0,868	0,854	0,847	0,837	0,828
20	0,863	0,849	0,842	0,833	0,824
30	0,859	0,845	0,838	0,829	0,820
40	0,856	0,842	0,855	0,826	0,817
50	0,854	0,840	0,832	0,824	0,815
60	0,853	0,840	0,832	0,824	0,814

Из таблицы 4.4 следует, что с ростом концентрации никеля в алюминия марки А7 и уменьшением концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смешаются в область более положительных значений. Рост концентрации никеля в алюминий способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах (рис. 4.3). При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 4.4).

Таблица 4.2 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава алюминия марки А7 с никелем, в среде 0,3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание никеля, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,982	0,960	0,952	0,944	0,935
0,15	0,974	0,953	0,941	0,935	0,925
0,2	0,966	0,945	0,932	0,927	0,915
0,3	0,961	0,938	0,924	0,917	0,906
0,4	0,951	0,930	0,916	0,908	0,898
0,5	0,941	0,922	0,910	0,900	0,891
0,6	0,934	0,915	0,903	0,893	0,884
2	0,926	0,908	0,896	0,886	0,877
3	0,919	0,901	0,890	0,881	0,871
4	0,912	0,895	0,884	0,875	0,865
5	0,906	0,889	0,879	0,869	0,860
10	0,901	0,884	0,874	0,864	0,855
20	0,896	0,879	0,870	0,860	0,851
30	0,892	0,875	0,866	0,856	0,848
40	0,889	0,872	0,863	0,853	0,845
50	0,887	0,870	0,861	0,851	0,843
60	0,886	0,870	0,861	0,850	0,843

На рисунке 4.4 приложена зависимость скорости коррозии алюминия марки А7 от содержания никеля в алюминии А7, легирование алюминия никелем снижает скорость коррозии алюминия на 20-30%. Рост концентрации электролита NaCl способствует увеличению скорости коррозии сплавов не зависимо от их состава (рисунок 4.5).

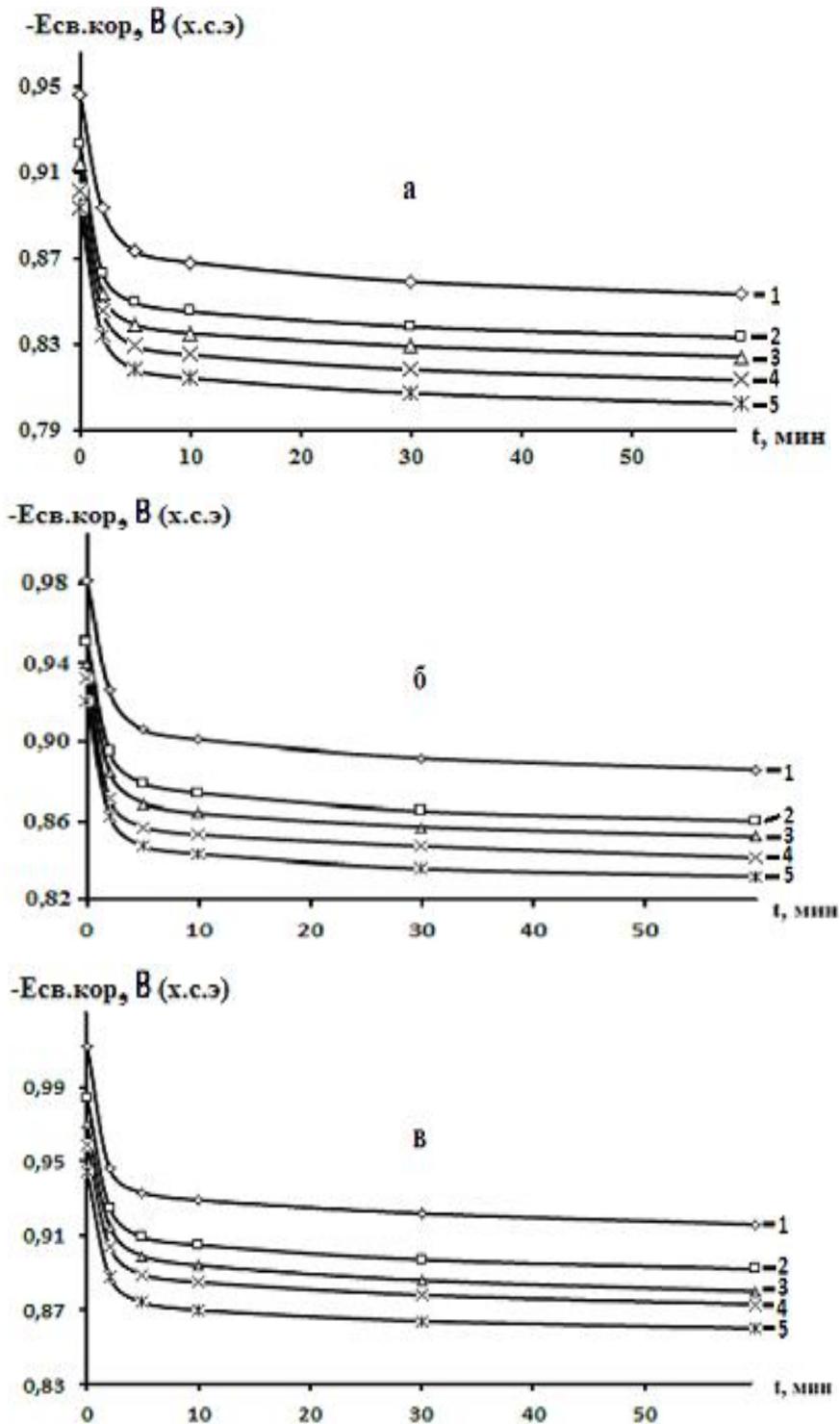


Рисунок 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}, \text{В}$) алюминия марки А7 (1), содержащего никеля, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.3 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава алюминия марки А7 с никелем, в среде 3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержания никель, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	1,012	1,005	0,993	0,980	0,974
0,15	1,002	0,995	0,983	0,970	0,966
0,2	0,991	0,984	0,972	0,964	0,955
0,3	0,982	0,974	0,963	0,956	0,945
0,4	0,973	0,965	0,954	0,949	0,936
0,5	0,965	0,956	0,946	0,942	0,926
0,6	0,952	0,948	0,938	0,934	0,917
2	0,946	0,940	0,931	0,925	0,909
3	0,940	0,933	0,924	0,917	0,902
4	0,935	0,926	0,917	0,910	0,896
5	0,933	0,920	0,911	0,902	0,890
10	0,929	0,914	0,905	0,895	0,884
20	0,925	0,909	0,900	0,890	0,879
30	0,922	0,905	0,896	0,886	0,875
40	0,919	0,902	0,893	0,883	0,872
50	0,917	0,900	0,891	0,881	0,870
60	0,916	0,900	0,890	0,881	0,869

На рисунке 4.3 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов алюминия, содержащих различное количество никеля. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее, т.е. положительнее анодной кривой алюминия, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов алюминия с никелем.

Таблица 4.4 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов алюминия марки А7 с никелем, в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Среда NaCl, мас. %	Содержание никеля в алюминий, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час
0,03	-	0,853	1,097	0,596	0,716	0,047	15,74
	0.01	0,840	1,085	0,587	0,710	0,045	15,07
	0.05	0,832	1,070	0,575	0,705	0,043	14,40
	0.1	0,824	1,052	0,562	0,705	0,040	13,04
	0.5	0,814	1,037	0,549	0,700	0,038	12,73
0,3	-	0,886	1,172	0,675	0,764	0,065	21,77
	0.01	0,870	1,165	0,661	0,758	0,063	21,10
	0.05	0,861	1,149	0,650	0,750	0,060	20,10
	0.1	0,850	1,132	0,643	0,750	0,057	19,09
	0.5	0,843	1,120	0,637	0,748	0,054	18,09
3,0	-	0,916	1,232	0,730	0,792	0,080	26,80
	0.01	0,900	1,221	0,718	0,783	0,078	26,13
	0.05	0,890	1,212	0,710	0,774	0,075	25,12
	0.1	0,881	1,200	0,700	0,766	0,073	24,45
	0.5	0,869	1,192	0,693	0,762	0,070	23,45

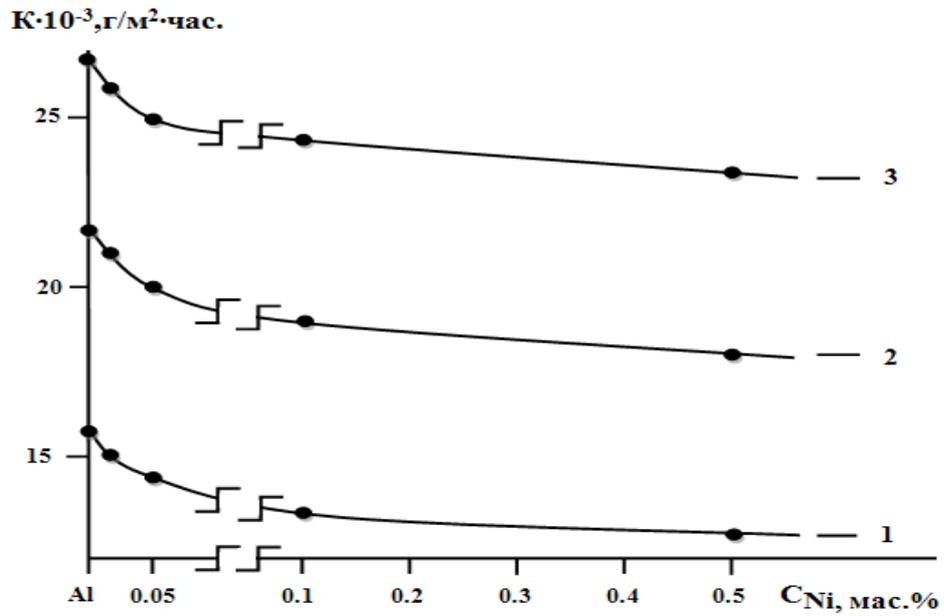


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости коррозии алюминия марки А7 от концентрации никеля, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl

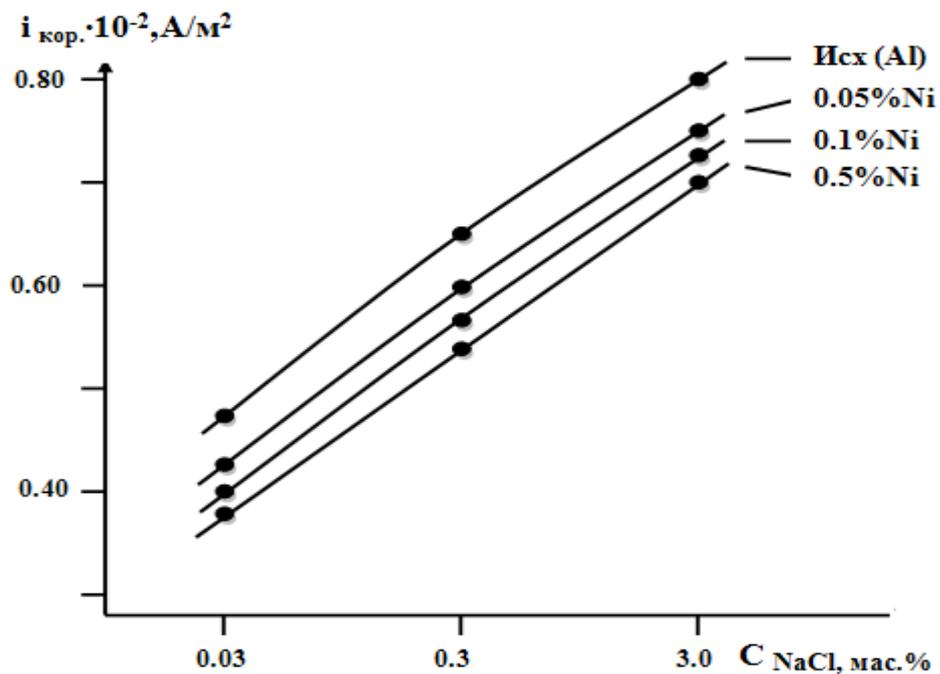


Рисунок 4.4 – Зависимость плотности тока коррозии алюминия марки А7 (1), содержащего никел, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) от концентрации NaCl

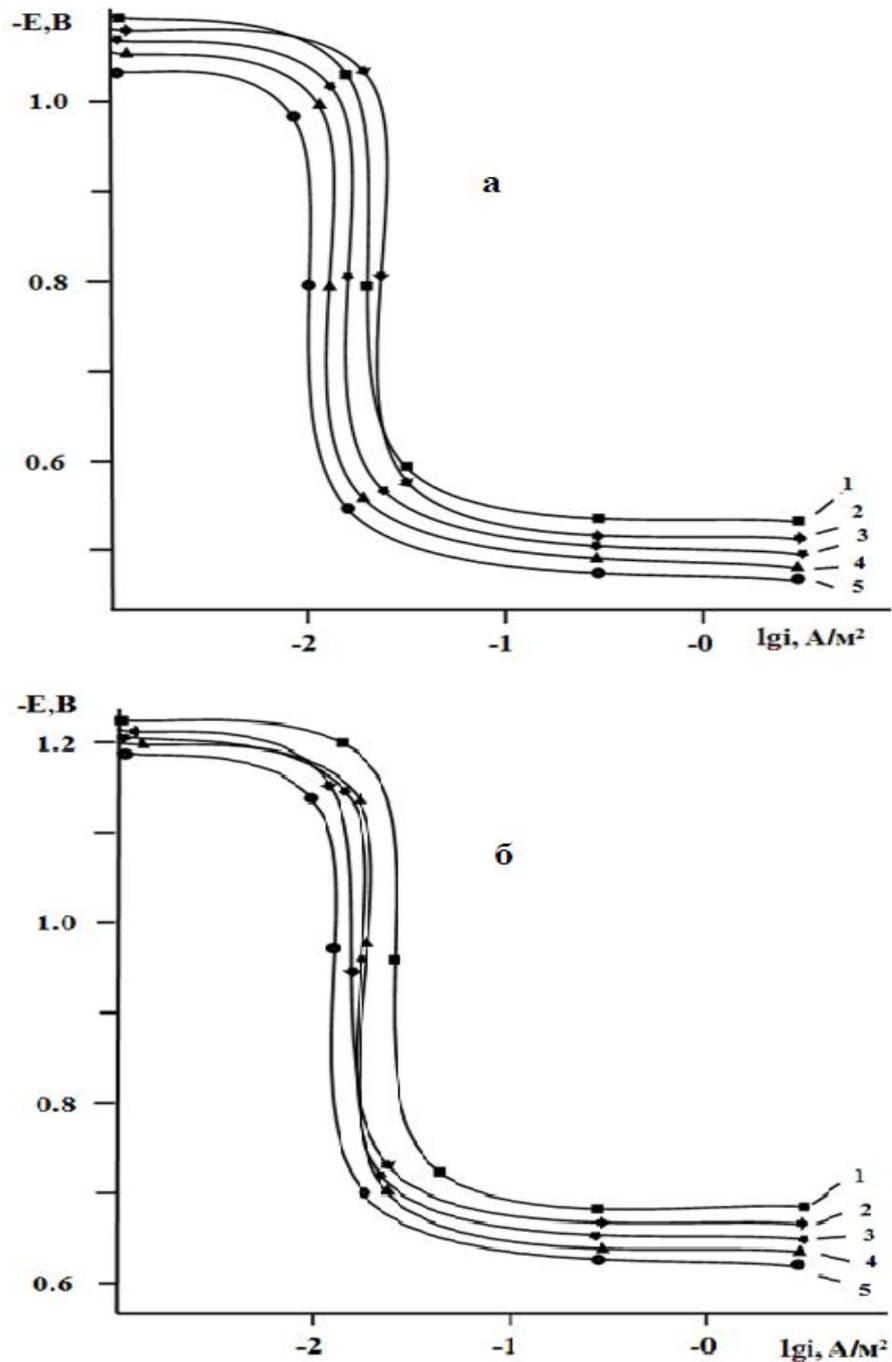


Рисунок 4.5 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплавов алюминия (1), содержащего никеля, мас.‰: 0,00(1); 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), в среде электролита 0,03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

При этом снижение скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl.

4.3. Электрохимическая коррозия сплавов алюминия марки А7 с медью, в среде электролита NaCl [3, 9-А]

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Al-Cu, в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в таблицах 4.5-4.8. Микролегирование алюминия медью способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных средах электролита NaCl.

Таблица 4.5 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава алюминия от содержания меди, в среде 0,03%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание меди, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,946	0,923	0,914	0,901	0,893
0,15	0,937	0,911	0,898	0,890	0,880
0,2	0,928	0,899	0,890	0,881	0,871
0,3	0,920	0,890	0,881	0,873	0,863
0,4	0,912	0,882	0,873	0,865	0,855
0,5	0,906	0,875	0,866	0,858	0,848
0,6	0,899	0,869	0,859	0,851	0,841
2	0,893	0,863	0,853	0,845	0,834
3	0,886	0,858	0,848	0,839	0,828
4	0,879	0,853	0,843	0,834	0,823
5	0,873	0,849	0,839	0,829	0,818
10	0,868	0,845	0,835	0,825	0,814
20	0,863	0,841	0,832	0,821	0,810
30	0,859	0,838	0,829	0,818	0,807
40	0,856	0,835	0,827	0,815	0,804
50	0,854	0,833	0,825	0,813	0,802
60	0,853	0,833	0,824	0,813	0,802

Таблица 4.6 -Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (- $E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава алюминия от содержания меди, в среде 0,3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание меди, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,982	0,951	0,940	0,932	0,921
0,15	0,974	0,940	0,930	0,919	0,912
0,2	0,967	0,931	0,921	0,909	0,903
0,3	0,960	0,923	0,913	0,900	0,894
0,4	0,952	0,915	0,905	0,892	0,886
0,5	0,942	0,908	0,898	0,884	0,878
0,6	0,934	0,901	0,891	0,877	0,869
2	0,926	0,895	0,885	0,871	0,863
3	0,919	0,889	0,879	0,866	0,857
4	0,912	0,884	0,874	0,861	0,852
5	0,906	0,879	0,869	0,857	0,847
10	0,901	0,874	0,864	0,853	0,843
20	0,896	0,869	0,860	0,850	0,839
30	0,892	0,865	0,857	0,847	0,836
40	0,889	0,862	0,854	0,844	0,834
50	0,887	0,860	0,852	0,842	0,832
60	0,886	0,860	0,852	0,841	0,832

Потенциал свободной коррозии сплавов смещается в положительную область у легированных медью сплавов значительно быстрее по сравнению с исходным алюминием. На рисунке 4.6 и в таблицах 4.5-4.8 значения потенциалов приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х.с.э.).

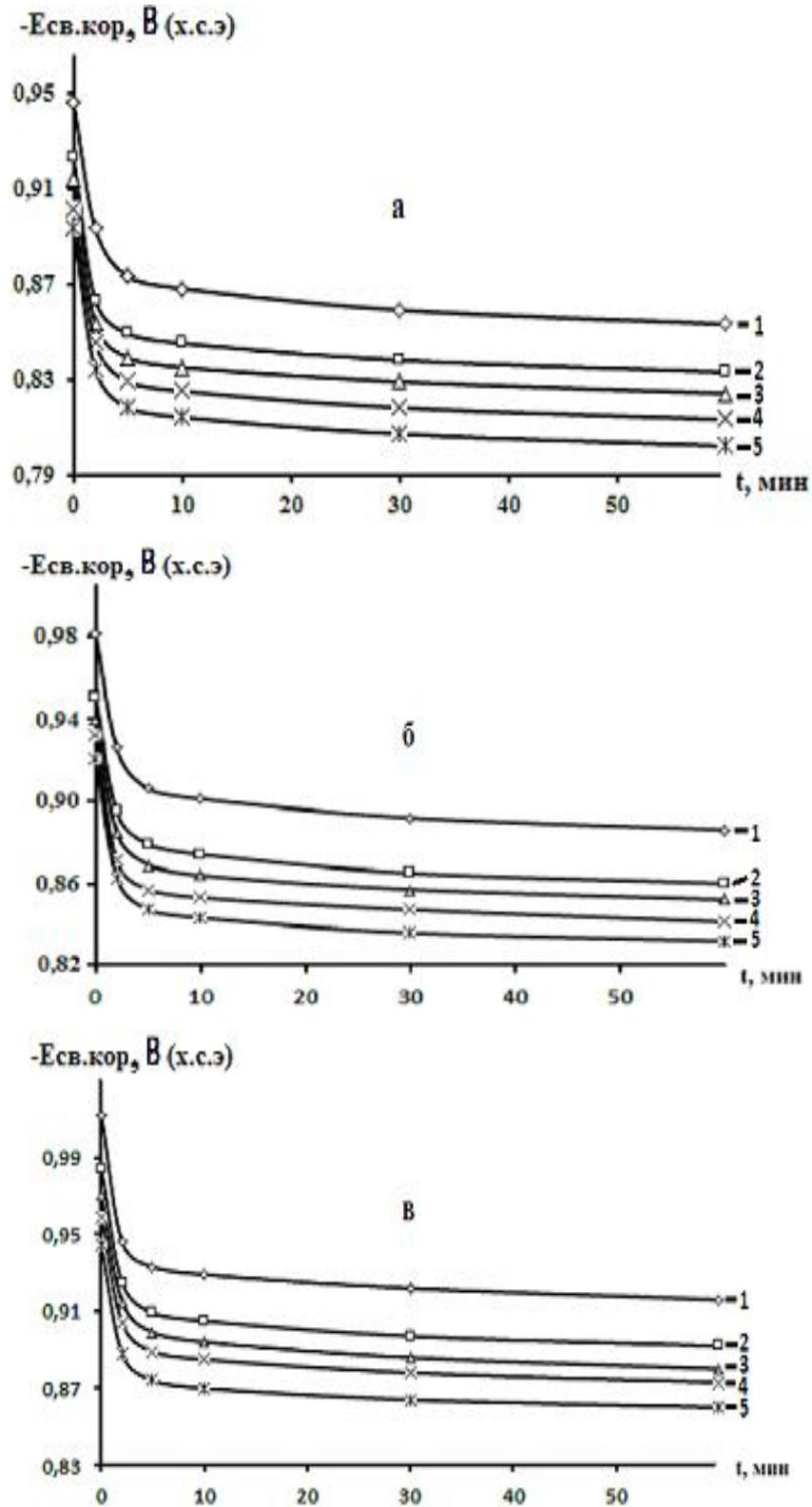


Рисунок 4.6 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кор., В) алюминия марки А7 (1), содержащего медь, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.7 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплавов алюминия от содержания меди, в среде 3%- ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержания меди, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	1,012	0,984	0,970	0,959	0,944
0,15	1,002	0,972	0,958	0,947	0,929
0,2	0,991	0,961	0,949	0,938	0,920
0,3	0,982	0,952	0,941	0,930	0,913
0,4	0,973	0,945	0,934	0,923	0,906
0,5	0,965	0,938	0,927	0,916	0,900
0,6	0,952	0,931	0,921	0,910	0,894
2	0,946	0,925	0,915	0,904	0,888
3	0,940	0,919	0,909	0,899	0,883
4	0,935	0,914	0,904	0,894	0,878
5	0,933	0,909	0,899	0,889	0,874
10	0,929	0,905	0,894	0,885	0,870
20	0,925	0,901	0,890	0,881	0,867
30	0,922	0,897	0,886	0,878	0,864
40	0,919	0,894	0,883	0,875	0,862
50	0,917	0,892	0,881	0,873	0,861
60	0,916	0,892	0,880	0,873	0,860

Из таблицы 4.8 следует, что с ростом концентрации меди в алюминии марки А7 и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смешаются в область более положительных значений. Рост концентрации меди в алюминий способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах (рисунок 4.7), а рост концентрации хлорид-иона способствует росту скорости их коррозии (рисунок 4.8).

Таблица 4.8 -Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов алюминия марки А7 с медью, в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Среда NaCl, мас. %	Содержание меди в алюминий, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час
0,03	-	0,853	1,097	0,596	0,716	0,047	15,74
	0.01	0,833	1,072	0,574	0,700	0,044	14,74
	0.05	0,824	1,057	0,560	0,692	0,041	13,73
	0.1	0,813	1,044	0,547	0,685	0,039	13,06
	0.5	0,802	1,028	0,532	0,676	0,036	12,06
0,3	-	0,886	1,172	0,675	0,764	0,065	21,77
	0.01	0,860	1,150	0,648	0,750	0,062	20,77
	0.05	0,852	1,138	0,636	0,742	0,059	19,76
	0.1	0,841	1,124	0,622	0,736	0,056	18,76
	0.5	0,832	1,110	0,610	0,730	0,053	17,75
3,0	-	0,916	1,232	0,730	0,792	0,080	26,80
	0.01	0,892	1,208	0,705	0,772	0,076	25,46
	0.05	0,880	1,197	0,682	0,760	0,074	24,79
	0.1	0,873	1,182	0,664	0,752	0,071	23,78
	0.5	0,860	1,170	0,646	0,740	0,069	23,11

На рисунке 4.9 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов алюминия, содержащих различное количество меди. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее, т.е. положительнее анодной кривой алюминия, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов алюминия с медью.

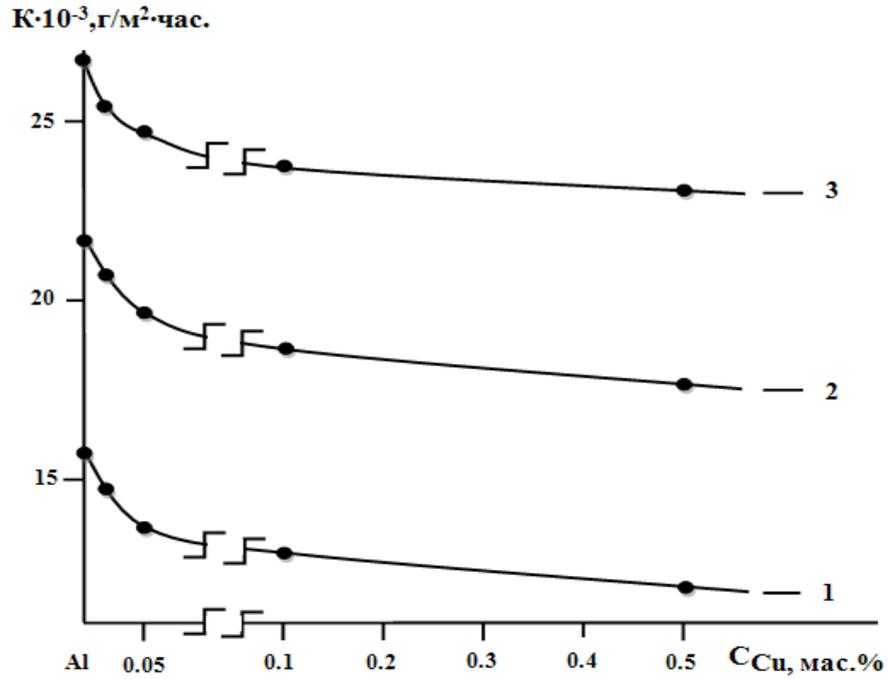


Рисунок 4.7 – Зависимость скорости коррозии алюминия марки А7 от концентрации меди, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl

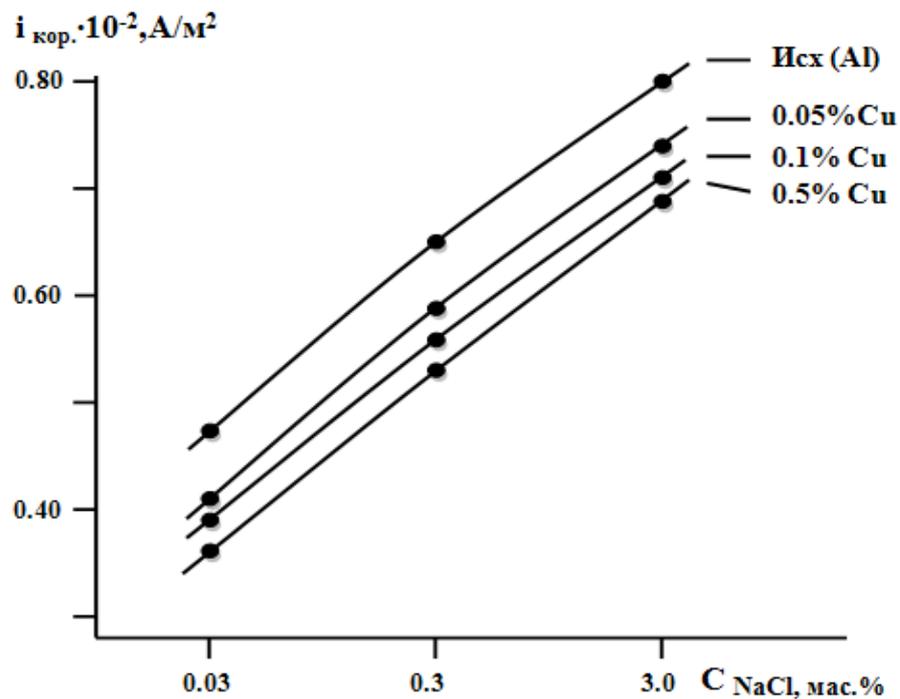


Рисунок 4.8 – Зависимость плотности тока коррозии алюминия марки А7 (1), содержащего медь, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) от концентрации NaCl

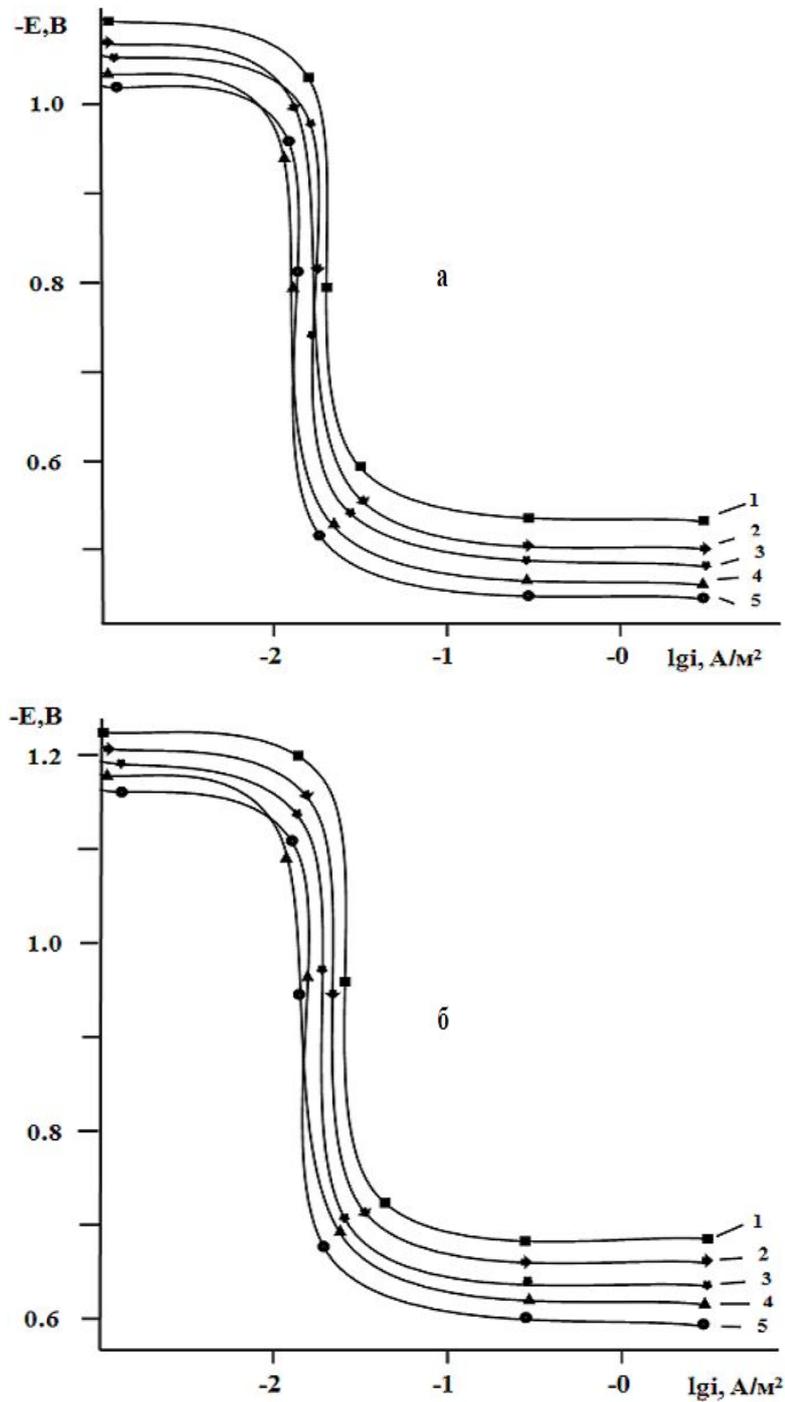


Рисунок 4.9 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплавов алюминия, содержащего медь, мас. %: 0,00(1); 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), в среде электролита 0,03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

При этом снижение скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl.

4.4. Потенциостатическое исследование анодного поведения сплавов алюминия марки А7 с цинком, в среде электролита NaCl

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Al-Zn, в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в таблицах 4.9-4.12. Микролегирование алюминия цинком способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных растворах электролита NaCl.

Таблица 4.9 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплавов алюминия от содержания цинка, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание цинка, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,946	0,911	0,898	0,885	0,874
0,15	0,937	0,897	0,888	0,872	0,862
0,2	0,928	0,889	0,870	0,861	0,853
0,3	0,920	0,881	0,861	0,853	0,844
0,4	0,912	0,876	0,853	0,847	0,838
0,5	0,906	0,870	0,856	0,841	0,832
0,6	0,899	0,864	0,849	0,835	0,825
2	0,893	0,858	0,843	0,830	0,820
3	0,886	0,853	0,838	0,825	0,814
4	0,879	0,848	0,833	0,821	0,810
5	0,873	0,843	0,829	0,817	0,806
10	0,868	0,838	0,825	0,813	0,802
20	0,863	0,834	0,822	0,809	0,797
30	0,859	0,830	0,819	0,806	0,794
40	0,856	0,827	0,817	0,803	0,792
50	0,854	0,825	0,815	0,801	0,791
60	0,853	0,825	0,814	0,801	0,790

Таблица 2.10 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплавов алюминия от содержания цинка, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание цинка, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,982	0,940	0,930	0,918	0,906
0,15	0,974	0,927	0,919	0,909	0,895
0,2	0,967	0,919	0,910	0,899	0,886
0,3	0,960	0,912	0,903	0,890	0,878
0,4	0,952	0,905	0,895	0,882	0,871
0,5	0,942	0,898	0,888	0,874	0,864
0,6	0,934	0,891	0,881	0,867	0,858
2	0,926	0,885	0,875	0,861	0,852
3	0,919	0,879	0,869	0,856	0,845
4	0,912	0,874	0,864	0,851	0,841
5	0,906	0,869	0,859	0,847	0,837
10	0,901	0,864	0,854	0,843	0,833
20	0,896	0,859	0,850	0,840	0,829
30	0,892	0,855	0,847	0,837	0,826
40	0,889	0,852	0,844	0,834	0,824
50	0,887	0,850	0,842	0,832	0,822
60	0,886	0,850	0,842	0,830	0,821

Потенциал свободной коррозии сплавов смещается в положительную область значительно быстрее по сравнению с исходным алюминием. На рисунке 4.10 и в таблицах 4.9-4.12 значения потенциалов приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х.с.э.).

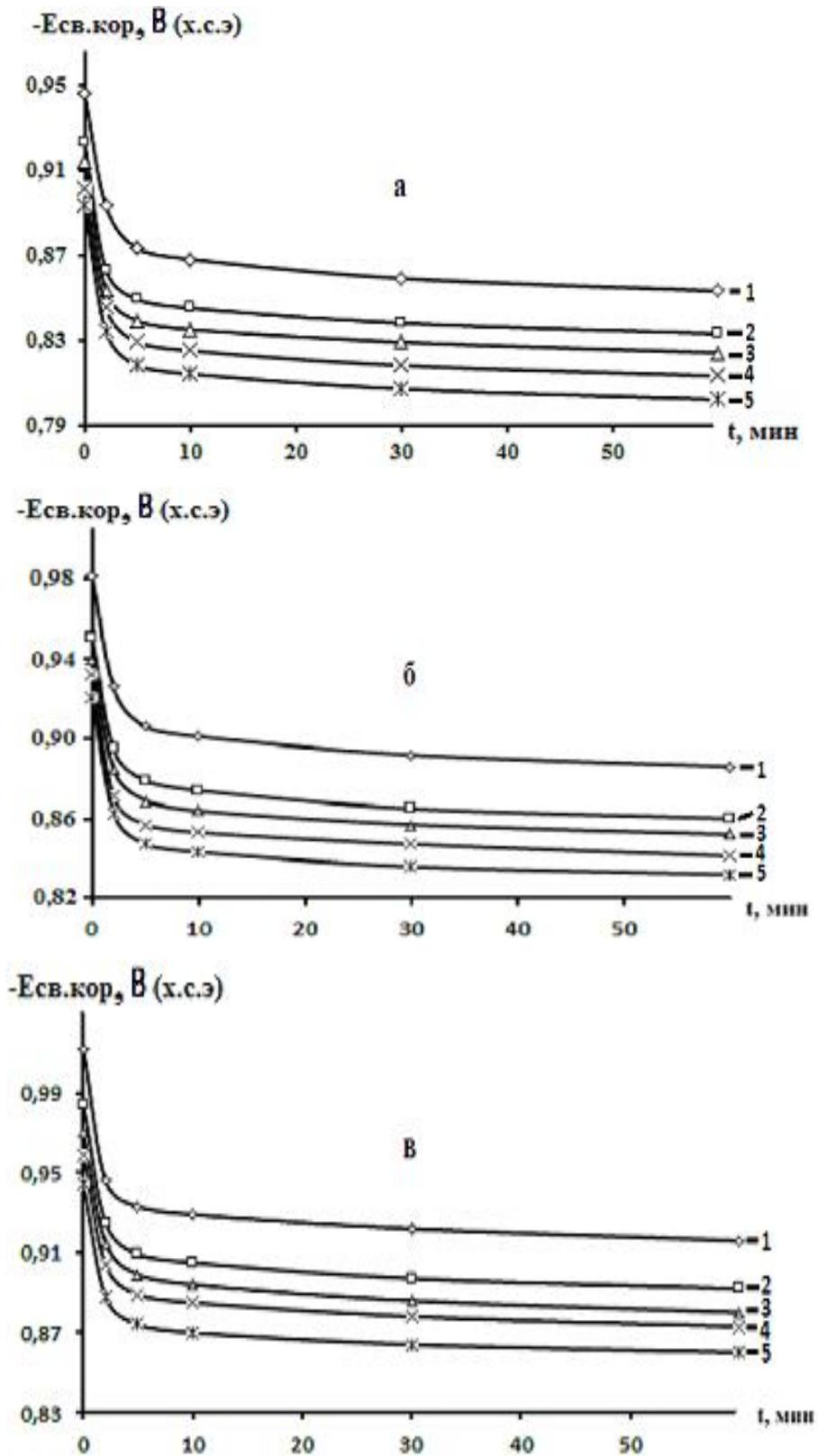


Рисунок 2.10 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е св. кор., В) алюминия марки А7 (1), содержащего цинк, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Таблица 4.11 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплавов алюминия от содержания цинка, в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержания цинка, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	1,012	0,971	0,960	0,948	0,933
0,15	1,002	0,963	0,951	0,938	0,926
0,2	0,991	0,950	0,942	0,930	0,921
0,3	0,982	0,943	0,933	0,922	0,912
0,4	0,973	0,936	0,923	0,914	0,905
0,5	0,965	0,928	0,916	0,906	0,899
0,6	0,952	0,921	0,910	0,899	0,893
2	0,946	0,915	0,905	0,892	0,885
3	0,940	0,909	0,899	0,886	0,878
4	0,935	0,904	0,894	0,880	0,872
5	0,933	0,899	0,889	0,875	0,866
10	0,929	0,895	0,884	0,871	0,860
20	0,925	0,891	0,880	0,867	0,855
30	0,922	0,887	0,876	0,863	0,852
40	0,919	0,884	0,873	0,860	0,849
50	0,917	0,881	0,871	0,858	0,847
60	0,916	0,881	0,870	0,858	0,847

Из таблицы 4.12 следует, что с ростом концентрации цинка в алюминии марки А7 и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в область более положительных значений. Рост концентрации цинка в алюминий способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах (рисунок 4.11). При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рисунок 4.12).

Таблица 4.12 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов алюминия марки А7 с цинком, в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Среда NaCl, мас. %	Содержание цинка в алюминий, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час
0,03	-	0,853	1,097	0,596	0,716	0,047	15,74
	0.01	0,825	1,061	0,563	0,694	0,041	13,73
	0.05	0,814	1,046	0,549	0,680	0,039	13,06
	0.1	0,801	1,032	0,536	0,672	0,037	12,39
	0.5	0,790	1,016	0,521	0,666	0,035	11,72
0,3	-	0,886	1,172	0,675	0,764	0,065	21,77
	0.01	0,850	1,140	0,639	0,740	0,061	20,43
	0.05	0,842	1,129	0,628	0,732	0,058	19,43
	0.1	0,830	1,115	0,613	0,726	0,055	18,42
	0.5	0,821	1,100	0,600	0,710	0,052	17,42
3,0	-	0,916	1,232	0,730	0,792	0,080	26,80
	0.01	0,881	1,198	0,694	0,763	0,075	25,12
	0.05	0,870	1,180	0,672	0,752	0,073	24,45
	0.1	0,858	1,169	0,655	0,745	0,072	24,12
	0.5	0,847	1,160	0,638	0,737	0,068	22,78

На рисунке 4.13 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов алюминия, содержащих различное количество цинка. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее, т.е. положительнее анодной кривой алюминия, что свидетельствует о

снижении скорости анодного растворения сплавов алюминия с цинком. При этом снижение скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl.

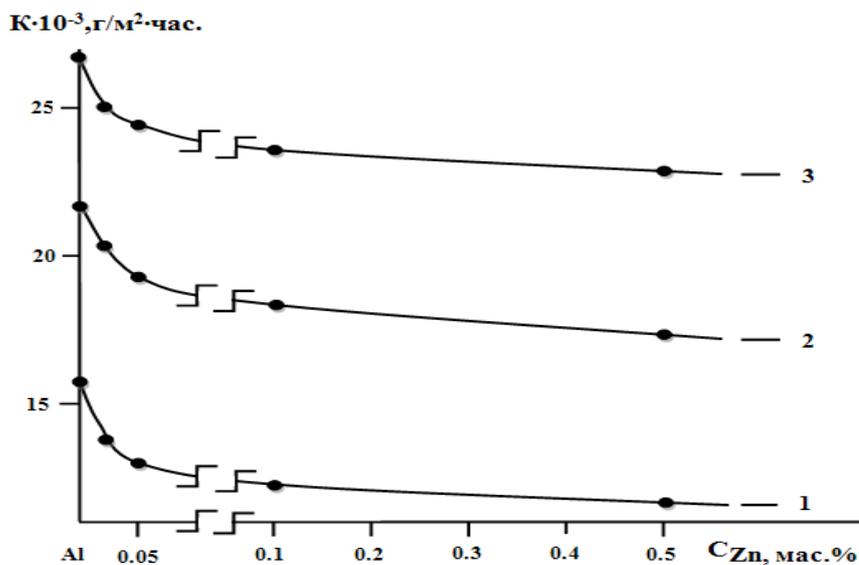


Рисунок 4.11 – Зависимость скорости коррозии алюминия марки А7 от концентрации цинка, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного (3) NaCl

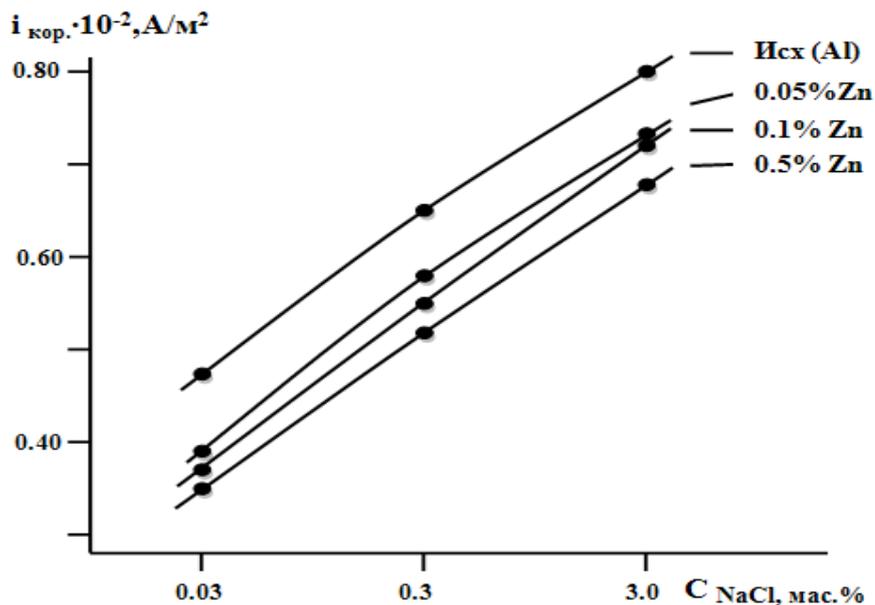


Рисунок 4.12 – Зависимость плотности тока коррозии алюминия марки А7 (1), содержащего цинк, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) от концентрации NaCl

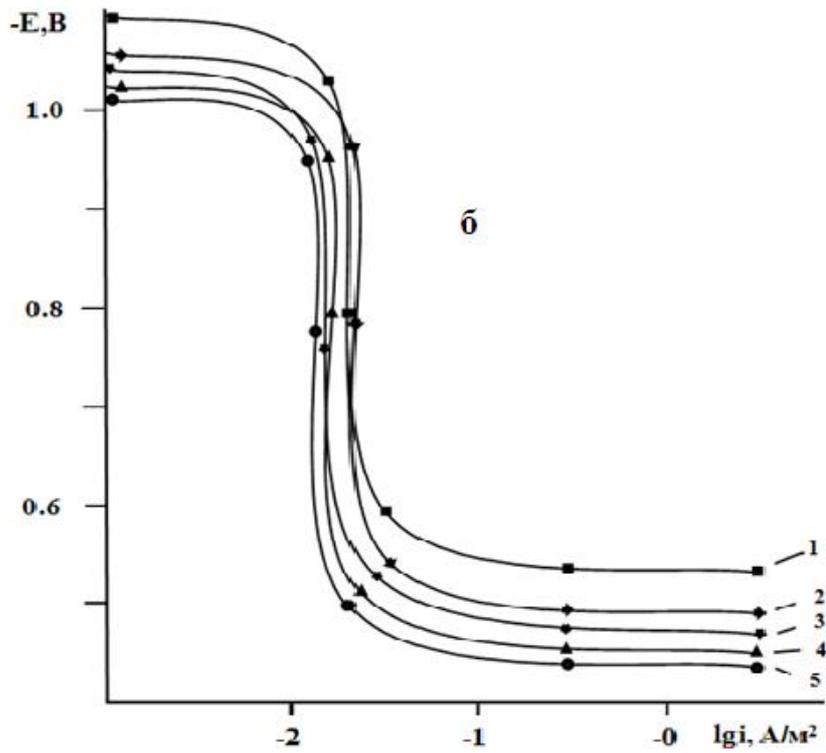
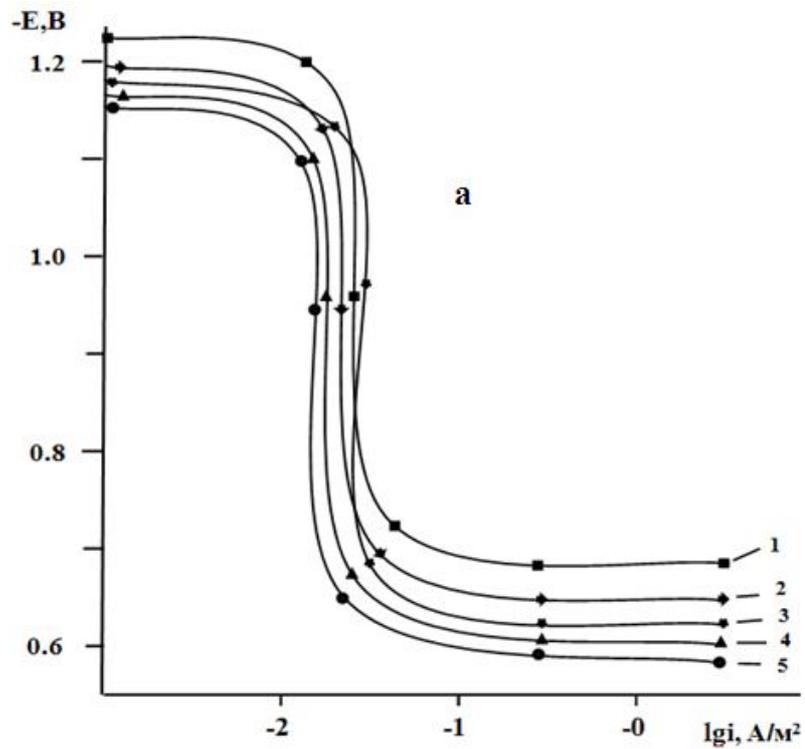


Рисунок 4.13 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплавов алюминия марки А7, содержащего цинк, мас. %: 0,00(1); 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5), в среде электролита 0,03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

4.4. Заключение к главе 4

В таблицах 4.13 и 4.14 видно, что обобщенные результаты электрохимические исследования сплавов системы алюминий-никель (алюминий-медь и алюминий-цинк). Потенциал свободной коррозии сплавов алюминия с никелем, меди и цинком с ростом их концентрации смещается в положительном направлении оси ординат.

Таблица 4.13 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов алюминия с Ni, Cu и Zn, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Ni, Cu и Zn в алюминии, мас. %	Сплавы с Ni		Сплавы с Cu		Сплавы Zn	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0,853	0,596	0,853	0,596	0,853	0,596
	0.01	0,840	0,587	0,833	0,574	0,825	0,563
	0.05	0,832	0,575	0,824	0,560	0,814	0,549
	0.1	0,824	0,562	0,813	0,547	0,801	0,536
	0.5	0,814	0,549	0,802	0,532	0,790	0,521
0.3	-	0,886	0,675	0,886	0,675	0,886	0,675
	0.01	0,870	0,661	0,860	0,648	0,850	0,639
	0.05	0,861	0,650	0,852	0,636	0,842	0,628
	0.1	0,850	0,643	0,841	0,622	0,830	0,613
	0.5	0,843	0,637	0,832	0,610	0,821	0,600
3.0	-	0,916	0,730	0,916	0,730	0,916	0,730
	0.01	0,900	0,718	0,892	0,705	0,881	0,694
	0.05	0,890	0,710	0,880	0,682	0,870	0,672
	0.1	0,881	0,700	0,873	0,664	0,858	0,655
	0.5	0,869	0,693	0,860	0,646	0,847	0,638

Таким образом, установлено, что анодная устойчивость алюминия А7 повышается на 30-40%, при легировании никелем, медью и цинком до 0.5 мас.%, в среде электролита NaCl.

Таблица 4.14 - Зависимость плотности тока коррозии и скорости коррозии сплавов алюминия с Ni, Cu и Zn, в среде электролита NaCl [136]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Ni, Cu и Zn в алюминии, мас. %	Скорость коррозии					
		Сплавы с Ni		Сплавы с Cu		Сплавы Zn	
		$i_{кор.} \cdot 10^3, \text{ А/М}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ Г/М}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор.} \cdot 10^3, \text{ А/М}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ Г/М}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор.} \cdot 10^3, \text{ А/М}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ Г/М}^2 \cdot \text{ч}$
0.03	-	0,047	15,74	0,047	15,74	0,047	15,74
	0.01	0,045	15,07	0,044	14,74	0,041	13,73
	0.05	0,043	14,40	0,041	13,73	0,039	13,06
	0.1	0,040	13,04	0,039	13,06	0,037	12,39
	0.5	0,038	12,73	0,036	12,06	0,035	11,72
0.3	-	0,065	21,77	0,065	21,77	0,065	21,77
	0.01	0,063	21,10	0,062	20,77	0,061	20,43
	0.05	0,060	20,10	0,059	19,76	0,058	19,43
	0.1	0,057	19,09	0,056	18,76	0,055	18,42
	0.5	0,054	18,09	0,053	17,75	0,052	17,42
3.0	-	0,080	26,80	0,080	26,80	0,080	26,80
	0.01	0,078	26,13	0,076	25,46	0,075	25,12
	0.05	0,075	25,12	0,074	24,79	0,073	24,45
	0.1	0,073	24,45	0,071	23,78	0,072	24,12
	0.5	0,070	23,45	0,069	23,11	0,068	22,78

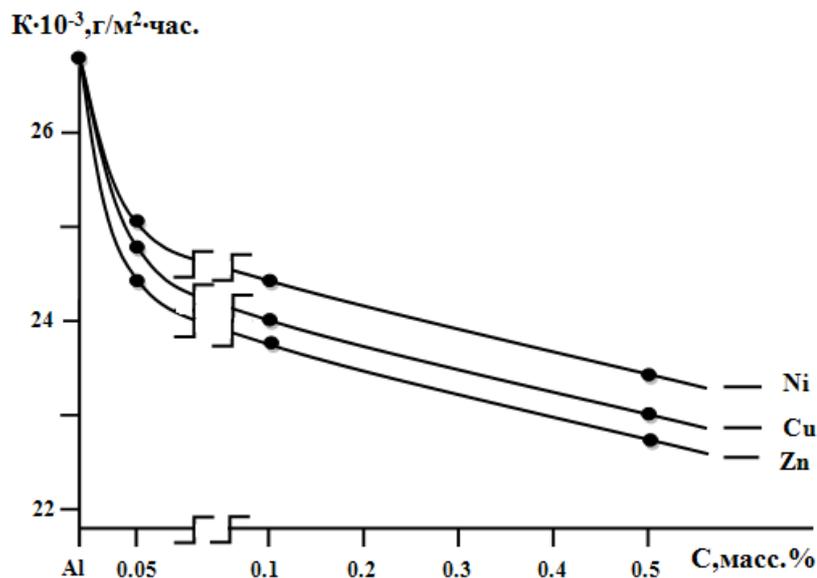


Рисунок 4.14 – Зависимость скорости коррозии алюминия марки А7 от концентрации никеля, меди и цинка, в среде электролита 3,0%-ного NaCl

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты исследования.

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости сплавов алюминия с никелем, медью и цинком. Показано, что с ростом концентрации легирующего компонента и температуры теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью величина теплоемкости увеличивается, далее к сплавам с цинком уменьшается [1, 8-А].

2. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций сплавов алюминия с никелем, медью и цинком показано, что при переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью величины энтальпии и энтропии увеличиваются, а к сплавам с цинком уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, значение энергии Гиббса уменьшается [1, 8-А].

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления характерны для сплавов алюминия с цинком, а максимальные – относятся к сплавам с никелем. Среди сплавов систем Al- Ni (Cu, Zn) наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов алюминия с медью [2, 7-А].

4. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплавов алюминия, легированного никелем, медью и цинком. Показано, что добавки легирующего компонента в количествах от 0.01 до 0.5 мас.%, на 30-40% повышают коррозионную стойкость сплавов алюминия, в нейтральной среде электролита NaCl [3, 9-А].

5. Установленные зависимости характерны для сплавов алюминия с Ni, Cu и Zn. При переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью и цинком потенциал свободной коррозии увеличивается. Таким же образом изменяется потенциал питтингообразования при переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью и цинком. С ростом концентрации хлорид-иона увеличивается плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов алюминия с никелем, медью и цинком. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от сплавов с никелем к сплавам с медью и цинком. Для алюминия также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите [3, 9, 10-А].

6. На основании выполненных исследований разработаны составы новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан [4, 5, 6-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. Установленные физико-химические параметры сплавов алюминия марки А7 с никелем, медью и цинком рекомендуются для пополнения страниц соответствующих справочников.

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

3. Сплавы в качестве проводников тока предлагаются электротехнической отрасли промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

Список использованной литературы:

- [1]. Усов, В.В. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике / В.В. Усов, А.С. Займовский.- Том II. - М.: Госэнергоиздательство.- 1957.- 184 с.
- [2]. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы / А.Р. Луц, А.А. Суслина. Самара: Самарск, Гос. тех. универ.- 2013.- 81 с.
- [3]. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. - Под ред. И.Н. Фридляндера, К.: КОМИТЕХ.- 2005.- 365 с.
- [4]. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1979. 640 с.
- [5]. Storchheim, S. Porous Aluminum Bearing, Produkt Engineering.- 1962.- V.13.- P. 53-519.
- [6]. Алюминиевые сплавы.-М.: Металлургия.- 1979.- с.679.
- [7]. Вязовкина, Н.В. // Защита металлов.- 1997.- Т.33, № 4.- С.372.
- [8]. J.A. Marcantonio, etc., Met A 3, 120188.
- [9]. G.I. Batalin, etc. (Г. И. Баталии и др.), Met A 6, 151592.
- [10]. К.А. Osipov, etc. (К. А. Осипов и др.), JIMMA 17, 259.
- [11]. J. Farran, JIMMA 13, 75.
- [12]. R. Simoneau, etc., Met A 6, 331469.
- [13]. R. Krsnik, etc., Met A 6, 331828.
- [14]. A.V. Romanov, etc. (А. В. Романов и др.), Met A 6, 332111.
- [15]. A.A. Read, etc., J. Inst. Metals, 1915, v. 13, p. 100.
- [16]. R.H. Harington, JIMMA 16, 265.
- [17]. G. Shinoda, JIM 41, 441.
- [18]. P. Ramakrishnan, etc., Met A 6, 210163.
- [19]. J.V. Grabel, etc., Met A 5, 312152.
- [20]. S. Ghosh, MA 2, 1913.
- [21]. P.K. Rohatgi, Met A 3, 120986.
- [22]. A.A. Presniyakov, etc. (А. А. Пресняков и др.), JIMMA 27, 93.

- [23]. G. Zwilling, etc., Met A 5, 121112.
- [24]. E.I. Popov, etc. (Е. И. Попов и др.), Met A 6, 540445.
- [25]. L.S. Casteman, etc., ЖИММА 25, 599; 26, 598.
- [26]. Т.Т. Vocharova, etc. (Т. Т. Бочарова и др.), Met A 4, 131053.
- [27]. G.I. Batdlin, etc. (Г.И. Баталии и др.), Met A4, 151298; 6, 151592.
- [28]. I.E. Inglesfield, Met A7, 150635.
- [29]. G.V. Raynor, Inst. Metals London, Annotated Equil. Diagram Series, 1944, no. 4.
- [30]. E.I. Gladyshevsky, etc. (Е. И. Гладишевский и др.) Russian J. Inorg. Chem., 1961. 6, 1075.
- [31]. I.S. Miroshnichenko, etc. (И. С. Мирошниченко и др.), Met A1, 121230; 2. 110682; 3, 121220.
- [32]. W. Broniewski, etc., ЖИММА 5, 531.
- [33]. R.A. Bakhtiarov (Р. А. Бахтиаров), ЖИММА 30, 519.
- [34]. I.I. Novikov, etc. (И. И. Новиков и др.), Met A 5, 110718.
- [35]. N.J. Af. Hawkes, etc., МА 2, 1189.
- [36]. E.L. Leyarovski (Е.Л. Леяровский и др.), Met A 2, 320633; 3, 130916.
- [37]. К.М. Klimov (К.М. КЛИМОВ), МА 1, 759. 126b. F. J. Kedves, etc., Met A 6, 151178.
- [38]. L.A. Koledev (Л.А. Коледов), ЖИММА 31, 886. 128b. J. Toth, Met A 6, 330169.
- [39]. L.L. Myasnikov, etc. (Л. Л. Мясников и др.), Met A 1, 320166.
- [40]. J.T. Littleton, ЖИМ 7, 279.
- [41]. M. Chikashige, ЖИМ 37, 483.
- [42]. N.N. Prokhorov, etc. (Н. Н Прохоров и др.), Met A 2, 310300.
- [43]. J.D. Boyd, etc., Met A 4, 130997.
- [44]. H. Dean, etc., СА 79, 70866s, 140360y.
- [45]. V.S. Konan, etc., Met A 3, 311577.
- [46]. N.R. Bochvar, etc. (Н. Р. Бочвар и др.), Met A 6, 540124.
- [47]. Y.P. Kurilo, etc. (Ю. П. Курило и др.), Met A 6, 312382.
- [48]. Y.P. Romain, etc., СА 79, 107354b.
- [49]. R. I. Reynik, etc., МА 1, 186.

- [50]. R.E. Doerr, etc., Met A 5, 130998.
- [51]. S.J. Horowitz, etc., Met A 6, 330413.
- [52]. V.S. Zolotarevsky, etc. (В. С. Золоторевский и др.), МА 2, 306.
- [53]. H.M. Clark, etc., Met A 5, 140614.
- [54]. T. Igarashi, etc., Met A 6, 140394.
- [55]. Y.A. Bagaryatski (Ю.А. Багаряцкий), JIMMA 28, 231.
- [56]. S.D. Gertzricken, etc., JIMMA 7, 434; 11, 175.
- [57]. S.Z. Bokshstein, etc. МА1. 1341, 1666; Met A1, 130012.
- [58]. W.L.Fink, etc., JIMMA 3, 297, 650.
- [59]. E. Schmid, etc., JIM 50, 615; JIMMA 2, 147, 503.
- [60]. B.L. Averbach, etc., JIMMA 19, 830; 20, 561, 753; 21, 434, 613.
- [61]. M. Kogachi, Met A 6, 150929.
- [62]. H. Gayc, etc., Met A 4, 110199.
- [63]. D.J. Goddard, etc., Met A 5, 350119.
- [64]. P. Alley, etc., JIMMA 27, 780.
- [65]. O. Pecijare, JIMMA 28, 214.
- [66]. A.Z. Zhmudsky, etc., МА 2, 1258.
- [67]. T. Matsuda, etc., МА 2, 250.
- [68]. K. Osamura, etc., Met A 6, 332204; 7, 330321.
- [69]. Z. Jasienski, etc., МА 2, 1579.
- [70]. B. K. Kardasev, etc. (Б. К. Кардасев и др.), Met A 1, 310983.
- [71]. T. Morooka, JIMMA 25, 235; 26, 835.
- [72]. W.J. Kovacs, etc., Met A 5, 350330.
- [73]. R. Chandrashekar, etc.. Met A 5, 351000.
- [74]. A.A. Bochvar, etc. (А. А. Бочвар и др.), JSMMA 7, №.
- [75]. R.A. Bakhtiarov (Р. А. Бахтиаров), JIMMA 28, 286, 287.
- [76]. V.A. Filonenko (В. А. Филоненко), Met A 3, 120959.
- [77]. R. Bujdoso, etc., JIMMA 31, 627.
- [78]. A. Nagata, etc., Met A 4, 121159.
- [79]. A.A. Bochvar, etc. {А. А. Бочвар и др.), JIMMA 13, 318, 413; 14, 96.
- [80]. W.A. Backofen, etc., ASM Tr., v. 1964, p. 57, 980; 1965, v. 58, p. 551.
- [81]. W. Truszkowski, etc., Met A 6, 120652.

- [82]. P.Lacombe, etc., JIMMA 16, 69; 17, 19, 258; 18, 602.
- [83]. J.C. Blade, JIMMA 25, 513; 26, 921.
- [84]. N. Kawashima, etc., JIMMA 20, 406; 22, 1165.
- [85]. T. Amitami, JIMMA 28, 417.
- [86]. A.V. Dobromyslov, etc. (А. В. Добромыслов и др.), МА 2, К82, 1726.
- [87]. T. Sakurai, Met A 7, 150309.
- [88]. N.A. Khatanova, etc. (Я. А. Хатанова и др.), Met A 2, 140138.
- [89]. V. Gerold, etc., Met A 1, 110053.
- [90]. R.D. Jones, etc., Met A 4, 110166.
- [91]. P. Schatzner, etc., Met A 5, 140094.
- [92]. L.K. Gordienko, etc. (Л. К. Гордиепко и др.), Met A 3, 140241.
- [93]. S.D. Harness, etc., Met A 3, 140177.
- [94]. C. Griffin, etc., Met A 5, 151062, 330001.
- [95]. M. Leroy, Met A 5, 150127.
- [96]. A. Krupkowski, etc., Met A 4, 140244.
- [97]. M.L. Fuller, etc., JIMMA 2, 13, 681; 3, 38.
- [98]. E. Gebhardt, JIMMA 9, 276.
- [99]. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011.- Т.54.- №1.- С. 53-59.
- [100]. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов.- М.: МИСиС.- 2005.
- [101]. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б.С. Аминов, М. Сафаров, А. Вахобов, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.- 1990.- Т.33.- №6.- С. 380-383.
- [102]. Иванцов, Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск; М.: Metallurgizdat, 1948.
- [103]. Багницкий, В.Е. Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014.
- [104]. Киров, С.А. Изучение явлений переноса в воздухе / Киров С.А.,

Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э.- Описание задачи №219 общего физического практикума "Молекулярная физика" Физического факультета МГУ. М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2013. 22 с.

[105]. Булкин П.С., Попова И.И. «Общий физический практикум. Молекулярная физика». – М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 52-60.

[106]. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2019. №1. С. 50-28.

[107]. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т.21. №8. С. 11-15

[108]. Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Сафаров А.Г., Муллоева Н.М. Влияние стронция на теплоемкость и изменений термодинамических функции свинцового сплава ССу3 // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 47(73). С. 36-42.

[109]. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Сафаров А.Г., Ганиева Н.И. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестник СПГУТД. Серия естественных наук. 2018. №3. С. 61-67.

[110]. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Иброхимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием. Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. No. 41 (67). С. 22–26.

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

[112]. Obidov Z.R., Amini R.N., Ganiev I.N., Nizomov Z. Temperature dependence of thermodynamic properties of Zn–5Al and Zn–55Al alloys with magnesium. Orient. J. Chem. 2012. Vol. 28. No. (2). P. 841–846.

[113]. Ibrokhimov N.F., Ganieva N.I., Ibrokhimov S.Z., Ganiev I.N., Nizomov Z. Effect of cerium on the thermophysical properties of AMG2 alloy. Phys. Met.

Metallogr. 2016. Vol. 117. No. 1. P. 49–53.

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

[115]. Ганиев И.Н., Абулаков А.П., Джайлоев Дж.Х., Алиев Ф.А., Рашидов А.Р. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с оловом, в среде электролита NaCl // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 2.

[116]. Ibrokhimov N.F., Ganieva N.I., Ibrokhimov S.Z., Ganiev I.N., Nizomov Z. Effect of cerium on the thermophysical properties of AMG2 alloy. Phys. Met. Metallogr. 2016. Vol. 117. No. 1. P. 49–53.

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

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

[119]. Лепинских, Б.М. Об окисление жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Киселев // Изв. АН СССР. Металлы.- 1974.- № 5.- С. 51-54.

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

[121]. Хакимов, А.Х. Влияние церия на кинетику окисления твердого сплава А1+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан.- 2012.- №3 (148).- С. 87-91.

[122]. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами: дисс. доктора хим. наук: 02.00.01 / Ганиев Изатулло Наврузович. Ташкент.- 1991.- 650 с.

[123]. Лепинских, Б.М. Об окисление жидких металлов и сплавов

кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы.- 1974.- № 5.- С. 51-54.

[124]. Норова, М.Т. 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.

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

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

[127]. Гулов С.С., Физико-химические свойства медистых силуминов, легированных элементами подгруппы германия: дис. к.т.н.: 02.00.04 / Гулов Саломидин Садридинович. –Душанбе, 2010. –160с.

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

[129]. Абдулаков А.П., Ганиев И.Н., Алиев Ф.А., Холов Ё.Ч., Рашидов А.Р. Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с оловом, в среде электролита 0.03%-ного NaCl // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы индустриализации Республики Таджикистан: проблемы и стратегии». Ч. 1. ТУТ. -2019. -С. 11-15.

[130]. Ганиев И.Н., Холов Ё.Ч., Алиев Ф.А., Абдулаков А.П., Рашидов А.Р. Влияние добавок кальция на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей»), в среде электролита 0.03%-ного NaCl // Мат. Респ. научно-практ. конф. «Роль народного творчество в развитии и устойчивости национальной культуры». ТГПУ им. С. Айни.- 2019. -С. 276-279.

[131]. Норова, М.Т. 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.

[132]. Норова, М.Т. Потенциодинамические исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АМг0.2, 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.

[133]. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.-2018. -Т. 16. -№ 3. -С. 109-119.

[134]. Исмонов, Р.Д. Повышение анодной устойчивости алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be) легированием индием / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Вестник Иркутского государственного технического университета. -2018. -Т.22. -№8. -С.123-130.

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

[1-А]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7 / И.Н. Ганиев, **А.Р. Рашидов**, Х.О. Одиназода, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -2020. -№ 2. -С. 4-12 (Scopus).

[2-А]. Ганиев, И.Н. Кинетику окисления сплавов алюминия с никелем, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, **А.Р. Рашидов**, У.Ш. Якубов // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. -2020. -№ 2. -С.

[3-А]. Ганиев И.Н. Электрохимическая коррозия проводникового алюминия, легированного медью, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **А.Р. Рашидов**, Ф.А. Алиев, Ё.Ч. Холов, А.П. Абдулаков // Вестник Казанского технологического университета. -2019. -Т. 22. -№ 9. -С. 56-60.

[4-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1058. Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н. Ганиев, Ф.А. Алиев, А.П. Абдулаков, А.М. Сафаров, **А.Р. Рашидов**, Ё.Д. Холов, Ф.С. Давлатзода // №1901336; заявл.

02.05.2019, опубл. 14.02.2020.

[5-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1059. Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н. Ганиев, **А.Р. Рашидов**, Ф.З. Зувадуллозода, А.М. Сафаров, Ф.А. Алиев, А.П. Абдулаков, Ё.Д. Холов // №1901306; заявл. 25.07.2019, опубл. 14.02.2020.

[6-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1099. Алюминиевый проводниковый сплав / И.Н. Ганиев, **А.Р. Рашидов**, А.П. Абдулаков, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева, Ф.А. Алиев, Ё.Д. Холов // №2001416; заявл. 12.03.2020, опубл. 24.06.2020.

[7-А]. Ганиев, И.Н. Особенности окисления алюминия, легированного никелем, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, **А.Р. Рашидов**, У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиева // VII Межд. конф. «Современные проблемы физики». Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ. Душанбе. - 2020. -С.

[8-А]. Ганиев, И.Н. Термодинамические функции сплавов системы Al-Cu / И.Н. Ганиев, **А.Р. Рашидов**, Х.О. Одиназода, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // VII Межд. конф. «Современные проблемы физики». Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ. Душанбе. -2020. -С.

[9-А]. **Рашидов, А.Р.** Влияние добавок меди на анодное поведение проводникового алюминия, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / А.Р. Рашидов, Х.О. Одиназода, Дж.Х. Джайлоев, Н.И. Ганиева // Мат. Респ. научн-прак. конф. «Инновационное развитие науки», с участием международных организации, НАНТ.- 2020.- С.

[10-А]. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение проводникового алюминия с никелем, в среде 0.03-ного NaCl / И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Дж.Х. Джайлоев, А.П. Абдулаков, Ф.А. Алиев, Ё.Ч. Холов // Респ. научн-прак. конф. «Геологические и маркшейдерские проблемы в разработке месторождений полезных ископаемых», посвя. “20 – летию изучения и развития естественных, точных и математических наук”, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон. -2020. -С. 24-27.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
ШАҲОДАТНОМА		
Шахрванд	Рашидов А.Р.	
муаллифи ихтирои	<i>ХУДАИ АЛЮМИНИЙИ НОКИЛИ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ Т.Г. 1058	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Рашидов А.Р.	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Ғаниев И.Н., Зувайдуллозода Ф.З., Сафаров А.М., Алиев Ф.А., Абдулақов А.П., Холов Б.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 амали гардонидани ҳукуку тиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		М. Исмоилзода

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТИ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Рашидов А.Р.

муаллифи ихтирои *ХУЛАИ АЛЮМИНИЙИ НОКИЛИ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1059 дада шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Алиев Ф.А.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Рашиев И.Н., Алиев Ф.А., Абдулақов А.П.,
Сафаров А.М., Холов Ё.Ҷ., Ф.С. Давлатзода

Аввалияти ихтироъ 25.07.2019

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 25.07.2019

Аризаи № 1901336

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 февралӣ 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
ғиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Рашидов А.Р.

муаллифи ихтирои *Хулай алюминийи ноқили*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1099 дода шудааст.

Доранда
нахустпатент Абдулақов А.П.

Сарзамини Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Абдулақов А.П., Чайлоев Ҷ.Х., Якубов У.Ш.,
Ғаниева Н.И., Алиев Ф.А., Холов Ё.Ҷ.

Аввалияти ихтироъ 12.03.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 12.03.2020

Аризаи № 2001416

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

24 июни с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 12 март с. 2020 то 12 март с. 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилова

