

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.У. УМАРОВА

На правах рукописи

ХОЛМУРОДОВ ФИТРАТ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ
СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЩЕЛОЧНЫМИ,
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ,
ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,
академик НАНТ, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	4
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.....	166
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДЬКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	222
1.1. Области использования алюминиевых сплавов	222
1.2. Взаимодействие алюминия с легирующими элементами.....	233
1.3. Растворимость элементов в алюминии в твердом состоянии	255
1.4. Теплофизические свойства материалов.....	277
1.5. Теплофизические свойства щелочных и щелочноземельных металлов	344
1.6. Теплофизические свойства редкоземельных металлов	433
1.7. Теплофизические свойства олова, свинца и висмута.....	555
Заключение по главе I.....	60
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	699
2.1. Теория метода исследования теплофизических параметров твёрдых тел	699
2.2. Экспериментальная установка по измерению теплоёмкости.....	71
2.3. Методика измерения теплоёмкости твердых тел, обоснование и выбор режима охлаждения	733
2.4. Обработка и расчет погрешностей измерений теплоёмкости в режиме охлаждения	766
2.5. Методика получения сплавов	80
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА $AlFe_{2.18}$, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЩЕЛОЧНЫМИ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И РЕДЬКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	833
3.1. Исследование температурных зависимостей теплоёмкости и приращений термодинамических функций сплава $AlFe_{2.18}$	833
3.2. Исследование влияния добавок щелочных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава $AlFe_{2.18}$	899
3.3. Влияния добавок щелочноземельных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава $AlFe_{2.18}$	1077

3.4. Влияния добавок редкоземельных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава AlFe _{2.18}	12323
Заключение по главе 3	15152
ГЛАВА IV. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА AlFe _{4.5} С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ	
1577	
4.1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe _{4.5}	1577
4.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe _{4.5} с оловом ...	16060
4.3. Исследование теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe _{4.5} со свинцом в зависимости от температуры	16565
4.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe _{4.5} с висмутом	16969
4.5. Обобщенное исследование теплофизических свойств и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe _{4.5} , модифицированного оловом, свинцом и висмутом	17474
Заключение по главе 4	17878
ГЛАВА V. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА AlFe ₅ Si ₁₀ С ДОБАВКАМИ ЦМ, ЦЗМ И ОЛОВА, СВИНЦА И ВИСМУТА	
18080	
5.1. Исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe ₅ Si ₁₀	18080
5.2. Исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe ₅ Si ₁₀ с натрием и калием.....	18484
5.3. Исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe ₅ Si ₁₀ с кальцием, стронцием и барием	1988
5.4. Влияние добавки олова, свинца и висмута на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe ₅ Si ₁₀	21313
Заключение к главе 5	23030

ВЫВОДЫ.....	23232
ЛИТЕРАТУРА.....	23737
ПРИЛОЖЕНИЕ	26565

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Metalлоконструкционные изделия сегодня занимают одно из важнейших мест во многих отраслях народного хозяйства. В качестве исходных при их создании широко используют алюминиевые сплавы с различными добавками. Во-первых, данные сплавы обладают уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик (высокая прочность и пластичность, повышенная коррозионная устойчивость и др.) при относительно низкой плотности по сравнению со сплавами на основе меди и стали. Во-вторых, алюминий является одним из самых распространенных химических элементов в природе. Его содержание в земной коре составляет около 8%, то есть по своему содержанию он уступает только кремнию и кислороду. В последние десятилетия наблюдается активный рост его годового производства (≥ 70 млн тонн) и потребления (~ 72 млн тонн), и в настоящее время по этим показателям алюминий и его сплавы уверенно занимают первое место по сравнению с другими цветными металлами и их сплавами, используемыми в народнохозяйственном комплексе [1, 2].

Особый интерес для современного машиностроения представляют высокопрочные литейные алюминиевые сплавы со свойствами, идентичными деформируемым сплавам. Основным фактором, определяющим механические и технологические свойства литейного сплава, является его состав, в том числе и содержание нейтральных и вредных примесей и газов, зависящих от технологии плавки, а также от состава исходных материалов и флюсов [3, 4].

Авторы утверждают, что «лучшими литейными характеристиками обладают сплавы эвтектических составов. Однако у таких сплавов резервов по улучшению свойств практически не осталось, а их физико-механические и

эксплуатационные характеристики часто не отвечают требованиям современной техники. Одним из распространённых недостатков таких сплавов является их низкие пластичность и ударная прочность. Поэтому из указанных сплавов трудно получать комбинированные детали с частично деформированными и чисто литыми зонами» [5, 23].

Железо представляет собой основную примесь в алюминиевых сплавах, которая образуется при производстве первичного алюминия методом Байера и методом электролитического восстановления Холла-Эру. Еще одним источником железа в алюминии может быть лом металлургического алюминия. В некоторые сплавы железо добавляют в качестве легирующего элемента для повышения твёрдости, однако при этом происходит рост хрупкости сплава [6].

Большой интерес к сплавам системы Al-Fe связан с высоким содержанием железа (5-6%) во вторичном алюминии и тем, что он не находит широкого применения из-за низких прочностных характеристик [7].

Растворимость железа в твердом алюминии очень низкая и составляет 0,04 мас. % при 625°C [8]. Поэтому железо образует интерметаллические фазы. В зависимости от химического состава и условий затвердевания в микроструктуре алюминиевых сплавов, содержащих железо и кремний, могут присутствовать такие первично кристаллизованные фазы, как α -Al₈Fe₂Si, β -Al₅FeSi и δ -Al₉FeSi₂. Наиболее часто выделяющейся фазой в сплавах Al-Si-Fe является β -Al₅FeSi. Фаза β -Al₅FeSi отрицательно влияет на механические свойства. Иглы этой фазы имеют насечки в микроструктуре. Вдоль иглок β -Al₅FeSi могут появляться трещины [9].

Примеси железа в алюминии оказывают существенное влияние на качество алюминия. С ростом их количества значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается прочность металла. Такой металл по примесям не укладывается в рамки требований ГОСТа Р 55375-2012 на первичный алюминий и не находит

потребителя, за исключением случаев использования в качестве раскислителя и дегазатора стали [10, 11].

Известно, что технический алюминий с высоким содержанием железа, кремния и других примесей из-за низких эксплуатационных характеристик не может найти применение в промышленности. Согласно последним данным, на диаграмме состояния системы Al-Fe-Si в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся две тройные фазы Fe_2SiAl_8 и FeSiAl_5 . Третья фаза FeSi_2Al_4 присутствует в сплавах, богатых кремнием, а четвёртая фаза FeSiAl_3 кристаллизуется в сплавах, богатых железом и кремнием. При более высоком содержании железа и кремния имеет место кристаллизация многих других тройных фаз [12-15].

Отсюда разработка сплавов на основе такого металла путём его легирования является весьма актуальной задачей. Подобный подход позволяет превратить некондиционный металл в нужный и полезный продукт для технических нужд. Иногда для блокировки отрицательного влияния железа сплавы легируют марганцем в количествах 0,5-1%. В фазе FeAl_3 до 1/10 часть атомов железа может замещаться атомами марганца. В результате образуется новая фаза $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Al}_3$. В отличие от игольчатой структуры фазы FeAl_3 кристаллы указанной фазы отличаются более компактной формой [12-16].

Одним из важнейших физических характеристик сплавов являются их тепловые характеристики. Исследование теплофизических свойств позволяет решить многие насущные задачи фундаментальной термодинамики конденсированных сред, до сих пор остающихся нерешёнными, особенно если учесть их исключительную важность с научно-технической точки зрения [17-21].

В связи с этим, перед нами была поставлена задача синтеза и исследования теплофизических свойств тройных и более сложных по составу алюминиево-железовых сплавов $\text{AlFe}_{2,18}$, $\text{AlFe}_{4,5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с легирующими добавками щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом с учетом их диаграмм

состояний [22, 23] и подбора оптимальных составов сплавов, пригодных для использования в качестве конструкционных материалов и покрытий.

Целью исследования является разработка состава новых алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа путем изучения теплофизических свойств и поведения термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) указанных сплавов, модифицированием щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом.

Объектами исследования служили алюминиево-железовые сплавы $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$, модифицированные щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом.

Предметом исследования являются синтез и исследование теплофизических и термодинамических свойств алюминиево-железовых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с добавками щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, олова, свинца и висмута.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие основные задачи:

- синтез двойных и тройных алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с модифицирующими добавками щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом;
- исследование температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициентов теплоотдачи алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с модифицирующими добавками щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом;
- исследование приращений термодинамических параметров двойных и тройных алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с модифицирующими добавками щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, оловом, свинцом и висмутом.

Научная новизна. Научная новизна диссертации состоит в том, что впервые:

-синтезированы новые алюминиевые сплавы $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с модифицирующими компонентами из щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, олова, свинца и висмута;

-проведено систематическое исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с модифицирующими компонентами из щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, олова, свинца и висмута;

-выполнен расчёт коэффициентов теплоотдачи для алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$, содержащих указанные добавки;

-установлены аналитические зависимости описывающие процесс охлаждения исследуемых алюминиевых сплавов, а также получены полиномиальные уравнения температурной зависимости их удельной теплоёмкости;

-выявлено, что удельная теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ увеличивается практически линейно как с повышением температуры, так и с ростом концентрации лития, натрия и калия в составе сплава;

-выявлено, что с ростом температуры энтальпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается;

-установлено, что при переходе от алюминиевых сплавов с литием к сплавам с натрием и калием происходит плавное снижение теплоёмкости системы, что вполне согласуется с фактом снижения теплоёмкости для чистых щелочных металлах в пределах подгруппы;

-установлено, что в рассматриваемом диапазоне температур удельная теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_{2.18}$, легированного кальцием, стронцием и барием возрастает практически линейно с повышением температуры, тогда как увеличение концентрации добавок приводит к её снижению;

-показано, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с кальцием, стронцием и барием повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса;

- изучены температурные зависимости теплоёмкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием и показано, что с повышением содержания РЗМ теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ незначительно увеличивается в ряду лантаноидов от лантана к европию, что также хорошо согласуется с ростом теплоёмкости при переходе к чистым редкоземельным металлам в пределах подгруппы. Данный рост теплоёмкости сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ объясняется небольшой степенью их растворимости в исходном сплаве;

-выявлено, что процесс перехода от сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ с оловом к сплавам с свинцом и висмутом сопровождается уменьшением теплоёмкости системы, что соответствует аналогичной тенденции уменьшения теплоёмкости, характерной для чистых указанных металлов данной подгруппы;

-определено, что увеличение содержания натрия и калия в сплаве $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$ приводит к снижению его теплоёмкости, тогда как влияние температуры проявляется в её аномальном возрастании. Впервые установлено аномальное поведение теплоёмкости сплава $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$ в области температур 500-700 К. Показано, что температурная область аномалии коррелирует с максимумом теплоёмкости кремния, что свидетельствует об определяющей роли кремниевой составляющей в формировании температурной зависимости теплоёмкости исследуемого сплава;

-установлено, что закономерности поведения теплоёмкости и термодинамических параметров алюминиевых сплавов, модифицированные щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами, оловом, свинцом и висмутом зависят от порядковых номеров элементов в пределах подгруппы;

-выявлено, что с ростом температуры значения энтальпии и энтропии алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$ с оловом, свинцом и висмутом повышаются,

а энергии Гиббса понижаются. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 в результате легирования оловом, свинцом, висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что полученные результаты могут быть использованы в качестве справочных данных при проведении научных исследований, при разработке отдельных деталей технического оборудования и защитных покрытий из многокомпонентных алюминиево-железовых сплавов. Полученные сплавы могут использоваться в качестве протекторов защиты от коррозии стальных сооружений и конструкций, подземных трубопроводов в водных средах, содержащих хлорид-иона, в том числе сплав AlFe2.18 с различными содержаниями модифицирующих компонентов (ЩМ, ЩЗМ, РЗМ) можно использовать в качестве конструкционных материалов в машиностроении, автомобилестроении и строительстве, так как коэффициенты теплоотдачи указанных сплавов соответствуют техническим требованиям. На основе исследования физико - химических свойств сплавов разработаны новые алюминиевые сплавы и защищены малыми патентами Республики Таджикистан. Сплавы по патентам (№ TJ 1237 от 12.03.2021) прошли опытно-промышленные испытания на предприятии ГУП «Коргохи мошинасози», «Душанбинский винзавод» в качестве анодного протектора для защиты от коррозионного разрушения стальных изделий и конструкций.

Сплавы алюминия с добавкой лития — это высокотехнологичные материалы. Добавление лития делает сплав легче, повышает его модуль упругости и прочность. Однако натрий и калий являются нежелательными примесями: их присутствие даже в микроскопических долях резко снижает пластичность и коррозионную стойкость металла.

Добавки кальция, стронция и бария в алюминиевые сплавы применяются для улучшения литейных качеств, прочности, электропроводности и коррозионной стойкости. Добавки кальция и бария

улучшают механическую прочность проводов, сохраняя при этом высокую электропроводность алюминия, что востребовано при производстве силовых кабелей. Кальций и барий часто вводят в состав комплексных лигатур для раскисления расплава, удаления вредных примесей и газов, а также для контроля термодинамических свойств сплавов (например, снижения теплоёмкости при высоких температурах). Барий и кальций (вводятся обычно совместно до 0.5%) способствуют образованию тугоплавких интерметаллидов, повышающих жаропрочность материала.

Добавки редкоземельных металлов (РЗМ) измельчают структуру, повышают прочность, жаропрочность, коррозионную стойкость и электропроводность. Это открывает передовые возможности в высокотехнологичных отраслях. Сплавы сохраняют механические свойства и прочность даже при температурах до 500-550 К, что позволяет использовать их в высоконагруженных узлах трения. На поверхности формируется прочная оксидная пленка, которая защищает изделия от окисления при высоких температурах и влажности.

Алюминиевые сплавы с добавками олова, свинца и висмута применяются как антифрикционные материалы для производства подшипников скольжения, а также в качестве протекторов для защиты стальных конструкций. В металлургии эти легкоплавкие элементы служат для улучшения обрабатываемости и антикоррозионных свойств. Микролегирование алюминиевых сплавов АЖ4.5 этими элементами обеспечивает защитный сдвиг электрохимического потенциала. Это позволяет использовать сплавы для создания анодных покрытий, которые защищают стальные изделия от коррозии в агрессивных средах. Микролегирование этими металлами не только повышает эксплуатационный ресурс деталей, но и снижает удельную теплоемкость сплавов, что оптимизирует их поведение при литье и охлаждении

Результаты защищены 6 малыми патентами Республики Таджикистан:

1) №ТЈ1237 от 12.03.2021; 2) №ТЈ1327 от 03.05.2022; 3) №ТЈ1340 от

17.03.2022; 4) №TJ1383 от 18.10.2022; 5) №TJ1385 от 14.06.2022 и 6) №TJ1528 от 13.03.2024.

Методы исследования. Для синтеза образцов и теплофизических измерений использованы следующие методы:

- метод гомогенизации для получения сплавов;
- методика измерения удельной теплоёмкости в режиме охлаждения;
- метод сравнения - сопоставления известной удельной теплоёмкости эталона и неизвестного образца.

Отрасль исследования. Алюминиевые сплавы характеризуются хорошей коррозионной стойкостью, высокой электропроводностью и теплопроводностью, небольшой плотностью и высокой удельной прочностью, отчего и их широкое распространение в различных областях промышленности и материаловедения.

Этапы исследования. Основные этапы исследования можно разделить на две части:

1. синтез алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2,18}$, $\text{AlFe}_{4,5}$, $\text{AlFe}_{5\text{Si}_{10}}$ с модифицирующими компонентами;
2. исследование теплофизических свойств и поведение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевых сплавов.

Информационно-экспериментальная база. При выполнении диссертационной работы в качестве информационной базы использованы научные книги, монографии, учебники, научные журналы, диссертации, труды международных конференций и интернет-порталы, посвященные теме диссертации. Что касается экспериментальной части, то в работе использован прибор для измерения теплоёмкости, разработанный в Физико-техническом институте и запатентован в Национальном патентно-информационном центре Республики Таджикистан (Малый патент №TJ 877 от 20.04 2017). Установка позволяет производить измерения в автоматическом режиме в широком

температурном диапазоне с автоматической обработкой результатов измерений.

Выносимые на защиту **положения**:

- технологии синтеза новых модифицированных алюминиево-железовых сплавов составов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$ и $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с добавками щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, а также олова, свинца и висмута, обеспечивающие изменение их структуры и теплофизических характеристик;

- установленные закономерности влияния модифицирующих добавок щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов цериевой подгруппы, олова, свинца и висмута на температурные зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$ и $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ в исследованном температурном интервале 300-800 К;

- полученные экспериментальные зависимости теплоёмкости от температуры для двойных и тройных алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$ и $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с различными модифицирующими добавками, позволяющие оценивать их теплофизическое поведение при охлаждении;

- рассчитанные значения и закономерности изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) исследованных сплавов в зависимости от температуры и природы модифицирующих элементов;

- установленные корреляции между химическим составом, теплофизическими и термодинамическими характеристиками алюминиево-железовых сплавов, позволяющие прогнозировать свойства материалов при их легировании различными модифицирующими добавками;

- научно обоснованные рекомендации по выбору модифицирующих добавок для направленного регулирования теплофизических и термодинамических свойств алюминиево-железовых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$ и $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$.

- установленные закономерности изменения теплоёмкостей и термодинамических функций алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$ и $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$, модифицированные щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами оловом, свинцом и висмутом в зависимости от порядковых номеров элементов в пределах подгруппы.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на: VI Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2023», «Технология, Независимость и конкуренция. СНГ, ЕАЭС и ШОС» (Минск, Белоруссия, 2023); 88 научно-технической конференции проф.-преп. состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета (Минск, БГТУ, 2024); 8 международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики». ФТИ. (Душанбе, 2022); международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию Б. Гафурова. (Филиал МГУ в г. Душанбе, 2023); международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию основания ТНУ. (Душанбе, ТНУ, 2023); 9 международной научно-практической конференции: Современные проблемы физики. ФТИ. Душанбе, 2024; международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной химии, решения и перспективы развития» (Денау, Узбекистан, 2025); международной научно-практической конференции «Материаловедение, металлургия цветных, редких и благородных металлов: последние тенденции, современные методы, новые технологии» (ICMSM 2025). (Ташкент, 2025); международной научно-практической конференции: «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационной технологии и цифровой экономики». (Дангара, 2025); международной научно-практической конференции «Современные этапы развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования: актуальные проблемы, теория и практика» (ТГПУ им. С.Айни. Душанбе, 2025); XX Нумоновских чтениях (Институт

химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, 2025); VI международной научной конференции «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (СПбГУПТД, Санкт-Петербург, 2025); международной научно-практической конференции: «Состояние и перспективы развития современной физики» (ТНУ, Душанбе, 2026); международной научно-практической конференции (ТТУ им. Осими, Душанбе, 2026); международной научно-практической конференции: «XVI Ломоносовские чтения», (филиал МГУ, Душанбе, 2026).

Достоверность и научная обоснованность результатов подтверждается достаточным количеством проведенных экспериментальных данных, использованием современных методов исследования и хорошим согласием с результатами других авторов. Сформулированные научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на фактических данных, продемонстрированных в приведенных таблицах и рисунках. Статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Личный вклад автора заключается в формулировке цели, постановке задач исследования, анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации. Основные выносимые на защиту положения и выводы принадлежат автору.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликованы 72 научные работы, в том числе 21 статья в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ, из них 4 статьи входящих в базу данных Web of Science и Scopus, 47 статья в сборниках трудов конференций. По теме диссертации получены шесть малых патентов РТ на изобретения.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 244 наименований.

Общий объем диссертации составляет 278 страниц, включая 142 таблиц, 117 рисунков и 8 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту и апробация проведенных исследований.

В первой главе обзор работ по влиянию легирующих элементов на структуру и свойства различных алюминиевых сплавов. Рассмотрены существующие теоретические и экспериментальные работы, описывающие теплофизические свойства алюминиевых сплавов. Приведены общие сведения о теплофизических свойствах алюминия, железа, кремния, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также олова, свинца и висмута.

Показано, что при средних и высоких температурах абсолютные значения и температурные зависимости теплофизических параметров металлов различаются достаточно сильно. Подмечается, что, несмотря на столь большой диапазон значений теплофизических характеристик, они явно имеют некоторые общие черты, наиболее хорошо прослеживающиеся для металлов одной подгруппы, что является следствием периодического закона Менделеева. С этой точки зрения представляет определенный интерес поведение изотерм теплоёмкости и кинетических свойств всего ряда редкоземельных металлов.

Согласно теории Дебая, при низких температурах теплоёмкость металлов пропорциональна T , а при повышении температуры постепенно приближается к пределу Дюлонга-Пти, то есть закон Дюлонга-Пти можно рассматривать как высокотемпературный предельный случай теории Дебая. Поэтому для интерпретации экспериментальных данных более обоснованным является использование представлений теории Дебая.

Получение таких обобщенных температурных зависимостей представляется важным, так как они необходимы для достоверной оценки вновь получаемых сплавов или прогнозирования поведения свойств мало изученных металлических систем и сплавов.

Во второй главе описана методика измерения удельной теплоёмкости и обоснован выбор режима охлаждения. Отмечается, что существует ряд методов измерения теплоёмкости твердых тел. В последнее время измерение теплоёмкости методом охлаждения из-за своей простоты приобретает особый интерес среди экспериментаторов, так как позволяет непосредственно определять, не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики веществ.

Созданная нами установка для измерения теплоёмкости уникальна тем, что в рабочую зону печи одновременно помещаются несколько измеряемых образцов и эталон и производится их нагрев, затем охлаждение при одинаковых условиях, что позволяет исключить погрешность измерений при сравнении кривых охлаждения эталона и измеряемого образца. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляла 1,5%, а в интервале более 400 °С 2,5%. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике составляла 1,5%. Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot».

Поскольку в наших теплофизических исследованиях синтезируются и используются алюминиевые сплавы, отмечается важность правильного выбора процесса получения сплавов, так как равномерное распределение компонентов сплавов по всему объему образца при измерениях теплофизических свойств приводит к равномерному распространению теплового поля.

Третья глава посвящена исследованию температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2,18}$, модифицированного литием,

натрием, калием, кальцием, стронцием, барием, лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием.

Показано, что теплоёмкость алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2,18}$ с ростом содержания лития, натрия и калия уменьшается, а с ростом температуры растёт. Совершенно аналогичная картина поведения наблюдается и для коэффициента теплоотдачи системы. При этом с ростом температуры энтальпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки лития, натрия и калия в изученном концентрационном интервале незначительно уменьшают энтальпию, энтропию, также незначительно уменьшают энергию Гиббса.

Указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2,18}$ с литием, натрием и калием объясняются активацией новых степеней свободы атомов сплава с ростом температуры и содержания лития, натрия и калия в них, а также структурными изменениями, связанными с модифицированием сплава.

При модифицировании $\text{AlFe}_{2,18}$ кальцием, стронцием и барием теплоёмкость системы с ростом температуры растёт, а с ростом концентрации наполнения наоборот, снижается. С ростом температуры энтальпия и энтропия повышаются, а энергия Гиббса снижается. Механизм влияния щелочноземельных металлов на микроструктуру сплава $\text{AlFe}_{2,18}$ связан с поверхностно-активным характером частиц наполнителя. Являясь поверхностно-активными, атомы ЩЗМ изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что либо препятствует, либо способствует образованию кристаллизующейся фазы.

Показано, что при переходе от сплавов с добавками лантана к сплавам с добавками европия теплоёмкость с повышением содержания РЗМ незначительно уменьшается. В сплавах с добавками европия существенных изменений не наблюдается. Такая же зависимость сохраняется и для энтальпии. Изменение теплоёмкости при переходе от сплава с лантаном к

сплавам с европием можно объяснить степенью их растворимости в исходном сплаве. Коэффициенты теплоотдачи в целом также увеличиваются от содержания этих элементов. Энтальпия и энтропия образцов сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с различным содержанием модифицирующих компонентов увеличиваются незначительно, а энергия Гиббса снижается.

В четвертой главе исследованы теплофизические свойства и поведение термодинамических функций сплава $\text{AlFe}_{4.5}$, легированного оловом, свинцом и висмутом. В целом показано, что с ростом температуры теплоёмкость сплавов растёт, а при переходе от сплавов с оловом к свинцу и висмуту уменьшается. Также показано, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, а с ростом концентрации легирующих компонентов уменьшается. При этом энтальпия и энтропия системы повышаются, а энергия Гиббса уменьшается, кроме того, при 1.0%-м содержании олова, свинца и висмута указанные термодинамические функции сплавов имеют примерно одинаковое значение. Установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ с добавками олова, свинца и висмута, что соответствует теплоёмкости легирующих элементов в пределах подгруппы. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ при модифицировании оловом, свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Пятая глава посвящена исследованию влияния щелочных (натрия и калия), щелочноземельных (кальция, стронция, бария) и олова, свинца и висмута на алюминиевый сплав $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$. Показано, что теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$ с ростом содержания натрия и калия уменьшается, а с ростом температуры растёт немонотонно. Немонотонная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{5\text{Si}10}$ в интервале температуры 400-700K зависит от фазового состава - наличием кремния, так как у самого кремния в этой области температур имеет место немонотонный рост теплоёмкости. Также показано, что с ростом температуры значение коэффициента теплоотдачи

сплавов увеличивается, а с ростом содержания легирующих компонентов уменьшается. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплава увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Показано, что теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с щелочноземельными металлами с ростом температуры ведет себя немонотонно и при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием незначительно уменьшается. Определено, что с увеличением температуры энтальпия и энтропия сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ растёт, а энергия Гиббса, напротив уменьшается.

Вследствие влияния олова, свинца и висмута на алюминиевый сплав $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ установлено, что с ростом температуры теплоёмкость растёт, и при переходе от сплавов с оловом, к свинцу и висмуту уменьшается. Указано, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания легирующих компонентов уменьшается. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ в результате легирования оловом, свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Из рассуждения поведения термодинамических параметров в главах 3, 4 и 5 при добавки в сплавах $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ различные концентрации ШМ, ШЗМ, РЗМ, олова, свинца и висмута установлена общая закономерность, заключающая в том, что увеличение энтальпии ($\Delta H > 0$) и энтропии ($\Delta S > 0$) указанных сплавов при одновременном уменьшении энергия Гиббса ($\Delta G < 0$) происходит самопроизвольное протекание эндотермического процесса. Поскольку процесс в целом является эндотермическим, соответственно этот процесс характеризует переход системы к более вероятному, разупорядоченному состоянию за счет поглощения тепла извне, несмотря на рост внутренней энергии, благодаря доминированию теплового фактора ($T\Delta S$). Поскольку при нагревании образца внутренняя энергия системы увеличивается, поэтому энтальпия растёт. При росте энтропии система стремится перейти из упорядоченного состояния в менее упорядоченное (процесс плавления). Условие самопроизвольности процесса

согласно формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при высоких температурах или значительном росте энтропии, положительный член $T\Delta S$ превышает положительный член ΔH , что делает ΔG отрицательной, обеспечивая термодинамическую возможность процесса. Поскольку в условиях нашего эксперимента давление P и температура T постоянные величины, используя обобщенное уравнение первого и второго закона термодинамики получим $T\Delta S \geq dU + PdV$, отсюда $d(U + PdV - T\Delta S) = d(\Delta H - T\Delta S) \leq 0$

или $dG \leq 0$.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1. Области использования алюминиевых сплавов

Алюминиевые сплавы относятся к материалам с малой плотностью. Обладают высоким значением удельной прочности, оказывают достаточное сопротивление статическим и динамическим нагрузкам, обладают хорошей технологичностью при обработке. Большинство алюминиевых сплавов обладают хорошей коррозионной стойкостью (за исключением медно-легированных), высокими электро- и теплопроводностями. Среди конструкционных металлов по распространению в земной коре (8,8%) алюминий занимает первое место. Алюминий и его сплавы характеризуются небольшой плотностью, высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью [24].

Применение алюминиевых сплавов позволяет уменьшить массу, увеличить грузоподъемность транспортных средств, использовать их в условиях действия агрессивных сред. В авиастроении, космической технике, автомобилестроении, энергетике, строительстве и транспорте, электротехнике и электронике, при изготовлении различных изделий быта и в разных отраслях промышленности алюминиевые сплавы применяются довольно широко. Поэтому разрабатываются новые сплавы и постоянно растёт выплавка алюминиевых сплавов, совершенствуются режимы их термической обработки [25]. Вдобавок, алюминий является парамагнетиком, имеет малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов.

Алюминий является химически активным металлом. Его поверхность на воздухе покрывается прочной защитной окисной пленкой. Она защищает металл от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой. Алюминий хорошо растворяется в растворах едких щелочей [26-30, 13].

В табл. 1.1 приведены значения некоторых физических характеристик алюминия при комнатных условиях. Как видно из этой таблицы, алюминий

обладает довольно низким удельным электросопротивлением, высокой теплопроводностью и относительно низкой плотностью.

Таблица 1.1

Некоторые физические свойства алюминия при 20 °С

Физическое свойство	Значение
Удельное электросопротивление	$2.66 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$
Теплопроводность	$237 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Плотность	$2.7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$
Линейный коэффициент теплового расширения	$2.3 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$
Эффективное сечение захвата тепловых нейтронов	$0.23 \text{ бн} = 2.3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$

1.2. Взаимодействие алюминия с легирующими элементами

Легирующие элементы вводят в алюминий для повышения прочностных свойств, при этом наиболее часто используют два способа:

- 1) дисперсионное твердение, легирование твердого раствора и деформационное упрочнение сплава;
- 2) выделение легирующих элементов в виде субмикроскопических когерентных частиц.

К основным легирующим элементам алюминия относятся *Zn*, *Mg*, *Cu*, *Mn* и *Si*. К их числу в последнее десятилетие добавлен и литий *Li*. На основе бинарных (*Al-Cu*, *Al-Mn*, *Al-Si*) и тройных (*Al-Cu-Mg*, *Al-Mg-Si*, *Al-Zn-Mg*, *Al-Si-Cu*) и четвертных (*Al-Zn-Mg-Cu*) сплавов разработаны промышленные сплавы (рис. 1.1).

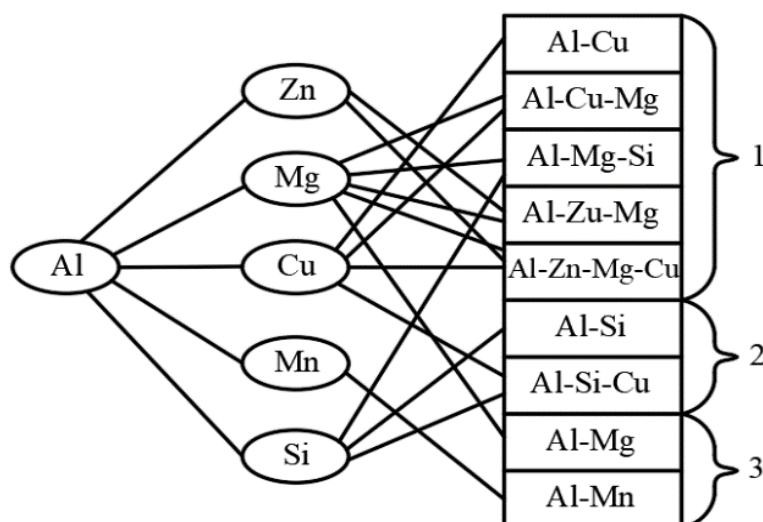


Рис. 1.1. Демонстрация схемы получения сплавов на основе алюминия:

1-стабилизирующиеся при старении; 2-термически не стабилизирующиеся; 3-литейные.

Краткая характеристика влияния легирующих элементов на общую структуру и характеристики алюминиевых сплавов выглядит следующим образом:

1. Растворимость меди в алюминии достаточно высокая и уменьшается с понижением температуры. Она вызывает значительное упрочнение;

2. Сплавы алюминий-магний значительно упрочняются нагартовкой при холодной деформации, имеют значительную коррозионную стойкость;

3. Марганец приводит к повышению прочности сплавов, но снижает пластичность, уменьшает склонность к межкристаллитной коррозии. В сплавах, содержащих марганец, может образовываться метастабильная фаза $MnAl_{12}$;

4. Кремний повышает жидкотекучесть, уменьшает склонность к образованию усадки при литье. Сплавы системы $Al-Si$ склонны к варке и пайке;

5. Сплавы системы $Al-Zn$ используются в первую очередь для электролитической защиты от коррозии;

6. Литий понижает плотность и увеличивает модули упругости. При старении сплавов, содержащих литий, происходит упрочнение [31-36].

1.3. Растворимость элементов в алюминии в твердом состоянии

Ни один из элементов не растворяется полностью в твердом алюминии. Растворимость элементов в алюминии определяется их близостью расположения в периодической системе элементов. Наибольшую растворимость имеет цинк (66,4 ат. %). Серебро, литий и магний растворяются в количестве более 10 ат. %. Максимальная растворимость галлия, германия, меди и кремния превышает 1 ат. %. Все другие элементы растворяются в меньшей степени. В табл. 1.2 приведены значения максимальной растворимости элементов в алюминии, а также тип инвариантных реакций при кристаллизации и температуры их протекания.

Таблица 1.2

Растворимость элементов в алюминии и тип инвариантных реакций

Элемент	Пред. растворимость в твердом состоянии, ат. %	Тип инвариантной реакции	Температура реакции, °C
<i>Bi</i>	< 0,01	монотектическая	660
<i>Cd</i>	0,011	монотектическая	650
<i>Co</i>	< 0.01	эвтектическая	660
<i>Cr</i>	0.40	Перитектическая	660
<i>Cu</i>	2.48	эвтектическая	550
<i>Fe</i>	0.025	эвтектическая	655
<i>Ge</i>	2.30	эвтектическая	425
<i>In</i>	0.04	эвтектическая	640
<i>Li</i>	13.9	эвтектическая	600
<i>Mg</i>	16.3	эвтектическая	450
<i>Mn</i>	0.9	эвтектическая	660
<i>Ni</i>	0.023	эвтектическая	640
<i>Pb</i>	< 0.02	монотектическая	660
<i>Si</i>	1.59	эвтектическая	580
<i>Ti</i>	0.2	перитектическая	665
<i>Zn</i>	66.4	эвтектическая	380

Интерметаллические фазы. Высокая химическая активность алюминия проявляется в образовании им разнообразных интерметаллических

фаз. В двойных системах некоторые фазы имеют точный стехиометрический состав, например, $AlSb$. Соединения алюминия с элементами V группы (Sb , As , P) являются валентными полупроводниковыми соединениями. Они имеют высокую температуру плавления и характеризуются низкой электропроводностью.

В некоторых системах соединения могут существовать в узком интервале концентраций компонентов, не соответствующих его формуле ($AlCu_2$). Некоторые фазы ($AlAg_2$) имеют широкий интервал концентраций. Алюминий может образовывать электронные соединения, которые характеризуются определенным отношением числа валентных электронов к числу атомов. Например, для соединения $AlCu_3$ это отношение равно $3/2$. Такие фазы пластичны и характеризуются высокой электропроводностью.

Переходные металлы часто образуют ряды соединений с точными химическими формулами, например, в системе $Al-Co$: Co_2Al_9 , Co_4Al_{13} , $CoAl_3$, Co_2Al_5 и $CoAl$; в системе $Al-Mn$: $MnAl_6$, $MnAl_4$ и $MnAl_3$; в системе $Al-Fe$: $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, $FeAl$ и Fe_3Al ; в системе $Al-Ni$: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$ и Ni_3Al ; в системе $Al-Cr$: $CrAl_7$, Cr_2Al_{11} , $CrAl_4$, $CrAl_3$, Cr_4Al_9 и Cr_5Al_8 . Природа соединений алюминия с переходными металлами до сих пор окончательно не выяснена. Предполагается, что валентные электроны поглощаются d-орбиталями переходных металлов и замещаются электронами с электронных оболочек алюминия. Благодаря этому происходит уменьшение параметра решетки в соединениях алюминия с переходными металлами, что характерно для ионной связи. Поэтому такие соединения имеют высокую температуру плавления.

При сильно неравновесных условиях кристаллизации и термообработке возможно образование метастабильных фаз: $FeAl_6$, $MnAl_{12}$ и др. Метастабильные фазы образуются и в системе $Al-Ge$ при скоростях охлаждения 10^4 - 10^7 К/с. Метастабильные фазы могут отличаться от стабильных фаз не только химическим составом, но и типом кристаллической решетки [37-41, 25].

В диссертационной работе рассмотрены основные теплофизические и термодинамические свойства алюминиевых сплавов, их изменение при легировании различными элементами - щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами цериевой подгруппы, и тяжёлыми оловом, свинцом и висмутом.

1.4. Теплофизические свойства материалов

Теплоёмкость, теплопроводность, теплоотдача и температуропроводность являются основными физическими параметрами, характеризующие теплофизические свойства материалов. Они определяют закономерности изменения свойств материалов при воздействии на них извне. До сих пор нет единой информации для элементов, а если существуют, то очень скудные [42]. К сожалению, имеющаяся информация носит неоднозначный характер. Например, до сих пор не существуют теории, связывающей между собой удельную теплоемкость и коэффициент температуропроводности, а для металлов не плохо было бы иметь данные о взаимосвязи теплопроводности и электропроводности (соотношение Видемана-Франца-Лоренца). Кроме того, к теплофизическим свойствам веществ можно отнести и электросопротивление и термоэлектрические свойства [42].

В настоящей работе предпринята попытка обобщения теплофизических свойств алюминиевых сплавов с помощью указанных соотношений в интервале температур от 300 до 900 К. В имеющихся справочниках недостаточно достоверной информации, что и создаёт ситуацию несвязанности теплофизических свойств между различными веществами [42].

Поскольку основные теплофизические свойства при заданных давлении и температуре должны быть связаны между собой известным термодинамическим тождеством $\lambda = \alpha c_p d$, где λ - коэффициент теплопроводности, α - коэффициент температуропроводности, c_p - удельная

теплоемкость при постоянном давлении и d - плотность вещества, то естественно стоит ожидать, что и приводимые справочные данные должны соответствовать этому тождеству, чего, к сожалению, нет во многих справочных изданиях [43-45].

Теплофизические свойства алюминия, железа и кремния. Алюминий.

Алюминий имеет гцк структуру решетки с постоянным периодом 0,40496 нм при 298 К [46]. Температура плавления алюминия составляет 933,61 К при нормальном давлении [44]. Из рисунка 1.2 следует, что температурная зависимость коэффициента линейного расширения алюминия имеет ярко выраженную нелинейность ниже температуры Дебая (θ_D) и наблюдается небольшой рост коэффициента линейного расширения с приближением к температуре плавления [47].

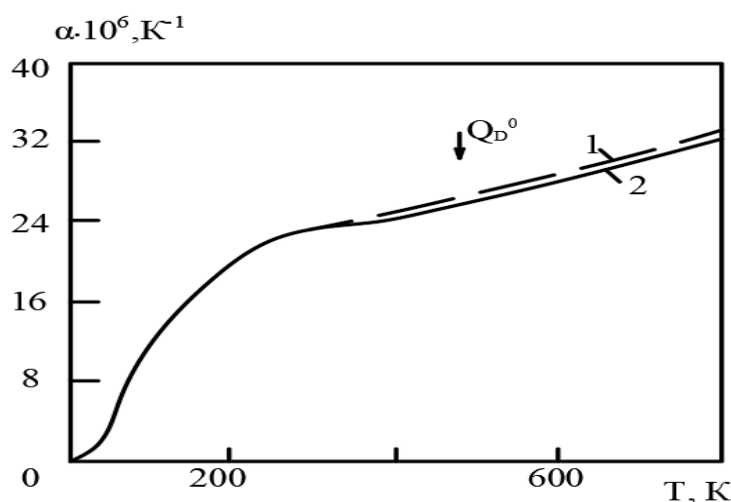


Рис. 1.2. График зависимости коэффициента линейного расширения алюминия от температуры согласно: 1-[46]; 2-[43].

Согласно работам [44, 48] и это демонстрируется на рис. 1.3 и в табл. 1.3, наблюдается рост теплёмкости алюминия в области дебаевской температуры (θ_D^0) при повышении температуры вплоть до плавления ($T_{пл}$) наблюдается постепенное изменение теплёмкости, после чего фиксируется её незначительный скачок. При этом отношение $C_p^ж/3R$ составляет 1,23. Согласно

данным работы [46] коэффициента электронной составляющей теплоёмкости алюминия равен $\gamma_e = 1,35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$.

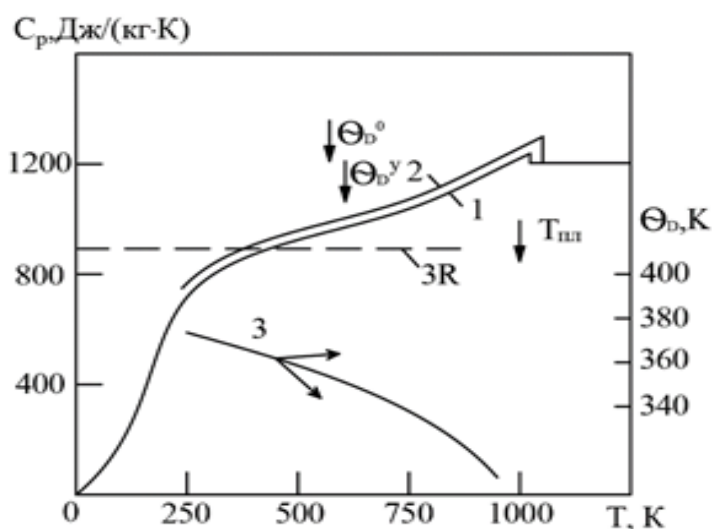


Рис. 1.3. График зависимости теплоёмкости алюминия от температуры в соответствии с данным о температуре Дебая: 1- [48]; 2- [44]; 3- [50].

Таблица 1.3

Теплофизические свойства алюминия [45, 44, 51-54] (*¹-сведения, полученные из формулы $\lambda = adc_p$; знаменатель-сведения из [52]; *³- сведения из [54])

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$ * ²	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом} \cdot \text{м}$ * ³	L/L_0
50	-	-	358*	1350	0.478	-
100	2.725	483.6	228*	300.4	0.442	-
200	2.715	800.2	109*	236.8	1.587	0.77
300	2.697	903.7	93.8	235.9	2.733	0.88
400	2.675	951.3	93.6	238.2	3.866	0.94
500	2.665	991.8	88.8	234.7	4.995	0.96
600	2.652	1036.7	83.7	230.1	6.130	0.95
700	2.626	1090.2	78.4	224.4	7.350	0.96
800	2.595	1153.8	73.6	220.4	8.700	0.97
900	2.560	1228.2	69.2	217.6	10.18	0.99
1000	2.350	1176.7	36.4* ¹	100.6	-24.77	1.06
1200	2.290	1176.7	39.5* ¹	106.4	-28.95	1.04
1400	-	1176.7	42.4* ¹	-	-31.77	-
1600	-	1176.7	44.8* ¹	-	-34.40	-

В работе [52] по табличным данным алюминия (чистотой 99,999 %), указывается погрешность в следующих значениях: ниже 400 К составляет 1%; от 400 К до $T_{пл}$ - 2% и для жидкого состояния металла - 3 %.

Железо. Железо обладает оцк кристаллической решёткой с параметром периода 0,28664 нм при 298 К и нормальном давлении ниже $T_{пл} = 293$ К. Данная модификация известная как α -Fe [51, 60], существует при температурах ниже точки Кюри ($1042 \pm 0,5$ К). В парамагнитной области модификация γ -Fe характеризуется гцк структурой с периодом 0,36468 нм. При температуре 1667 К формируется γ - δ переходная модификация. Следует также отметить, что β -Fe сохраняет оцк структуру со параметром решетки 0,29322 нм и $T_{пл} = 1811$ К [62].

В [57, 62, 66] подробно исследована теплоёмкость железа. Результаты [57, 66] по теплоёмкости показаны на рис. 1.5 и в табл. 1.4. Из рис. 1.5 видно, что вблизи T_c имеется ряд особенностей: скачки при разных модификациях и в точке температуры плавления. При этом $C_p^ж/3R = 1,83$.

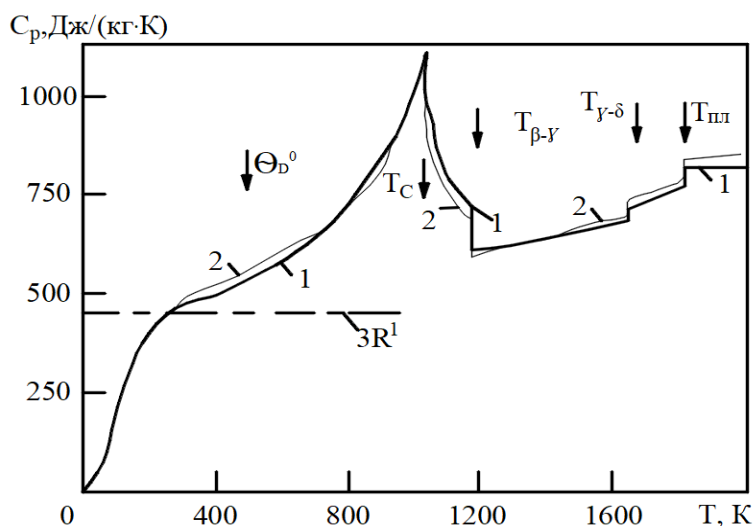


Рис. 1.5. График зависимости теплоёмкости железа от температуры согласно: 1- [57]; 2- [62].

Рис. 1.6 демонстрирует поведение удельной теплоёмкости железа в зависимости от температуры вблизи точки Кюри по данным разных авторов. Графики соответствуют λ -аномалиям вида $C_p \sim |T - T_c|^{-\alpha}$, где критический

индекс теплоёмкости $\alpha = -0,120 \pm 0,01$ [45]. Коэффициент электронной теплоёмкости железа $\gamma_e = 5$ мДж/(моль·К²) [46].

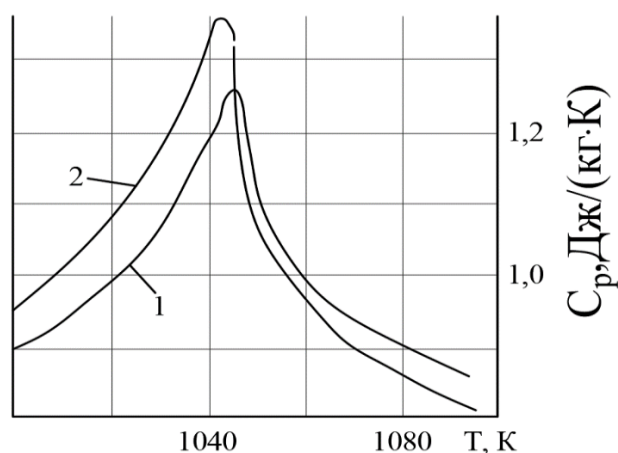


Рис. 1.6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости железа вблизи точки Кюри по данным: 1- [65]; 2- [62].

Таблица 1.4

Некоторые теплофизические свойства железа [57, 45, 46, 61, 62]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·К)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·К)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$	L/L_0
		[57]	[62]				
100	-	-	216.1	-	-	-	-
200	-	-	385.0	30.09	-	5.1	-
300	7.87	447	450.0	22.7	79.9	10.2	1.11
400	7.84	489	491.1	18.1	69.4	16.4	1.16
500	7.81	531	530.7	14.9	61.8	24.2	1.22
600	7.77	572	573.1	12.4	55.1	33.5	1.25
700	7.73	618	619.9	10.2	48.7	44.8	1.27
800	7.70	678	679.1	8.18	42.7	58.6	1.27
900	7.66	770	772.8	6.30	37.2	74.0	1.24
1000	7.62	1034	975.1	4.06	32.0	91.4	1.19
1042 _{Tc}	7.61	1236	1409.0	2.71	25.4	102.2	1.01
1100	7.59	829	794.1	4.80	30.2	106.5	1.19
1183 _α	-	742	716.2	5.40	30.0	111.0	1.12
1183 _β	-	607	604.8	6.10	29.0	109.0	1.09
1200	-	608	607.1	6.20	29.0	111.9	1.10
1400	-	638	640.1	6.60	31.5	117.2	1.07
1600	-	667	673.8	6.90	34	122	1.06

Примечание: $\gamma_e = 4.942 \pm 0.11$ мДж/(моль·К²); $\theta_D^0 = 465 \pm 3$ К [62]; $T_c = 1043$ К; $c_p(T-T_c) = 1498.99$ Дж/(кг·К).

В температурном интервале 100—1042 К следует отметить, что железо имеет отрицательный температурный коэффициент теплопроводности и минимальное значение принимает вблизи точки Кюри [61, 63]. Также замечено слабое изменение при β - γ -переходе и такая же ситуация наблюдается при γ - δ -переходе.

Как следует из табл. 1.4, ошибка в определении обобщенных значений в пределах 300 ÷ 800 К составляет 2 %; выше температуры 800 К - 5% и около температуры фазового перехода T_c -10%. При температуре 700 К и ниже значение $\lambda_e^g < \lambda_e^L = L_0 T / \rho$, где $(\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g)$ (рис. 1.7), что приводит к уменьшению функции Лоренца железа по отношению к стандартному значению L_0 (рис. 1.8). Линия 1 на рис. 1.8 соответствует $[(\lambda - \lambda_g)\rho] / (L_0 T)$. Выше температуры 800 К $L > L_0$, это увеличение скорее всего связано с зонным s — d рассеянием. Линия 4 на рис. 1.8 получена Колквитом [58]. Кривые 2 и 3 относятся к электрон-электронному рассеянию и рассеянию s -электронов на магнитных неоднородностях ниже температуры 300 К [70], соответственно.

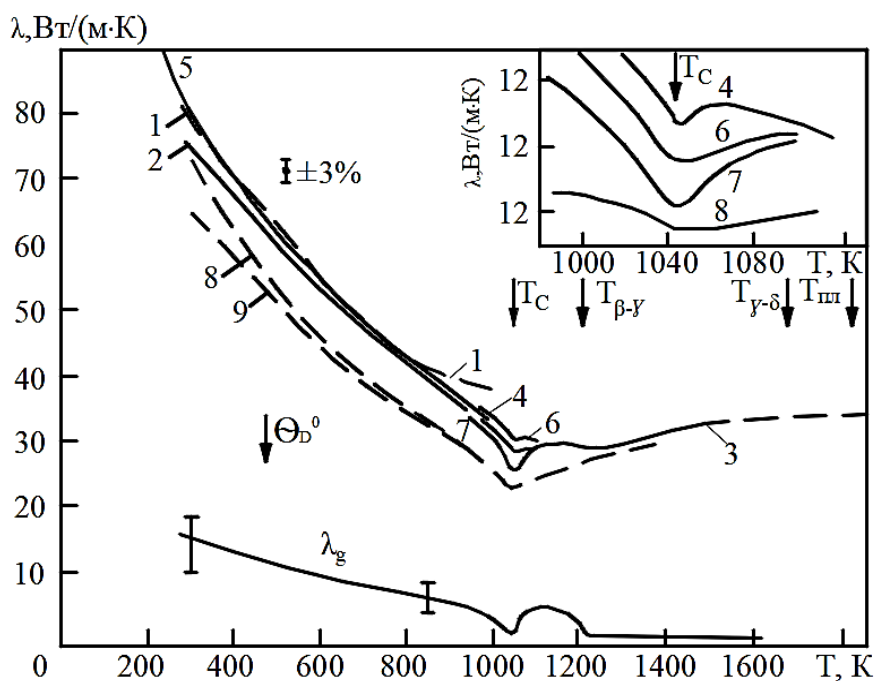


Рис. 1.7. Графики зависимостей коэффициента теплопроводности железа от температуры по данным: 1 - [64]; 2-[67]; 3-[61]; 4-[63]; 5-[56]; 6-[68]; 7-

[59]; 8 - $\lambda_e^L = L_0 T / \rho$; 9 - $\lambda_e^g = \lambda - \lambda_g$; λ_g - из [45]).

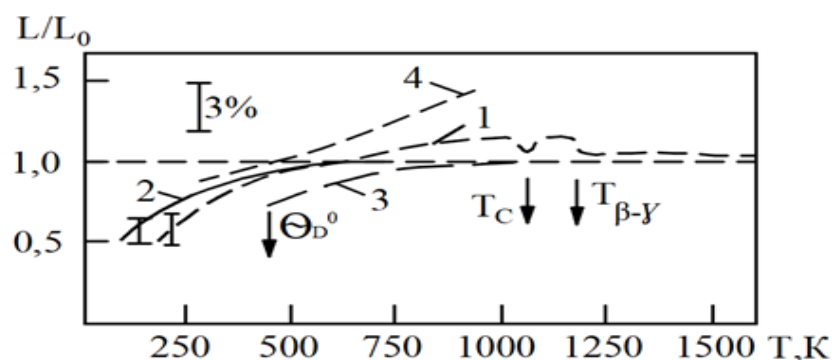


Рис. 1.8. Температурная зависимость функции Лоренца (L/L_0) железа:

1- $L/L_0 = \lambda_e^g/\lambda_e^L$; 2- расчеты [55]; 3- расчеты [59] при учете рассеяния на магнитных неоднородностях; 4 - расчеты [55] в двузонной модели.

Кремний. В работах [71-74] изучалась теплоёмкость кремния с использованием метода нагрева при 4 К/мин и 16 К/мин. На рис. 1.10 а, б представлены зависимости теплоёмкости кремния в диапазоне температур от 100 К до 800 К.

В работах [71–74] изучалась теплоёмкость кремния с использованием метода нагрева при скоростях 4 К/мин и 16 К/мин. На рис. 1.10 а, б представлены зависимости теплоёмкости кремния в диапазоне температур от 100 до 800 К.

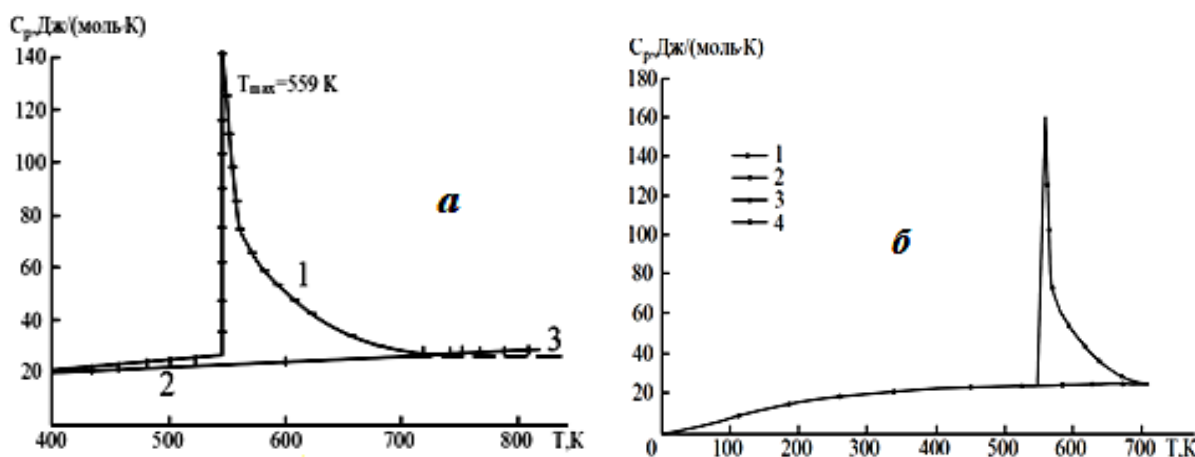


Рис. 1.10. а- поведение теплоёмкости монокристаллического кремния в зависимости от температуры при различных скоростях нагрева 4 град/мин (кривая 1) и 16 град/мин (кривая 2) и согласно [72] (кривая 3); б- для сравнения график теплоёмкости кремния по результатам [76] и [72,75]: 1 - [73-76], 2 - [74], 3 - [71], 4 - при скорости нагрева 4 К/мин [77].

Из рисунка 1.10 а, кривая 2 следует, что поведение теплоёмкости кремния носит монотонный характер. Данное экспериментальное утверждение аналогично работе [73], проведенной при температурах выше 298 К (рис. 1.10 а, кривая 3) [75]. Результаты исследования теплоёмкости кремния методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСМ-2М) скорость сканирования, которая равна 16 К/мин [74] аналогично другим авторам [73-76] (рис. 1.10 б).

В табл. 1.5 приведены данные о температурной зависимости теплоёмкости монокристаллического кремния при скорости нагрева 4 К/мин.

Таблица 1.5

Информация на основе результатов работ [77] и [72, 75] отражающих поведение теплоёмкости в режиме нагрева 4 К/мин

Т, К	C_p , Дж/(моль·К)	Т, К	C_p , Дж/(моль·К)
350	21.33	610	48.95
400	22.30	620	43.93
450	22.00	630	30.33
500	23.50	640	37.24
520	24.27	650	33.89
540	25.10	660	33.47
550	25.94	670	31.80
560	161.90	680	30.96
570	75.31	690	29.71
580	64.43	700	29.29
590	58.58	710	24.24
600	53.56		

1.5. Теплофизические свойства щелочных и щелочноземельных металлов

Щелочные металлы (ЩМ). Щелочные металлы легкоплавки — их температура плавления меняется от 453,7 К для лития до 300,2 К для франция [51, 80]. При комнатной температуре литий, натрий и калий имеют ОЦК, а рубидий и цезий ГЦК структуру, параметры которых приведены в табл. 1.6.

Ниже 78 и 35 К литий и натрий соответственно переходят в ГПУ фазы, причем переходы носят мартенситный характер, а получение однофазных низкотемпературных модификаций представляет существенные трудности.

Таблица 1.6

Теплофизические свойства лития [44, 45, 80, 53]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L_0
50	0.542	-	713	-	0.162	-
100	0.540	1868.6	104	104.9	1.73	0.74
200	0.537	3104.7	55.3	92.2	5.71	1.07
300	0.5368	3584.6	45.4	86.7	9.55	1.12
400	0.5279	3974.1	38.2	78.9	13.40	1.08
453.69 _s	0.5229	4288.9	34.2	75.2	15.46	1.04
453.69 _l	0.5134	4376.1	19.2	42.8	24.92	0.96
500	0.5136	4332.4	20.3	44.4	26.33	0.95
600	0.5034	4262.2	22.7	47.9	29.34	0.96
800	0.4830	4180.5	27.1	54.4	34.71	0.96
1000	0.4626	4148.5	31.1	59.9	39.69	0.97
1200	0.4422	4154.3	34.7	64.9	44.61	0.99
1500	0.4115	4226.1	39.6	69.0	53.16	1.00

Сведения о коэффициенте теплового расширения и плотности щелочных металлов приведены на рис. 1.11 и в табл. 1.6-1.8. Отметим большие значения коэффициента теплового расширения α , причем при приближении к точке плавления они могут аномально возрастать (что особенно заметно для калия) [81, 83]. В целом данные о физических свойствах этих металлов вблизи точки плавления требуют добавочных исследований, а приводимые результаты во многом носят предварительный характер. При комнатных температурах [43] наблюдается закономерный рост α с увеличением атомного номера ($\alpha \cdot 10^4, K^{-1} = 47,1; 47,1$ и $71,5$ для лития, натрия, калия соответственно).

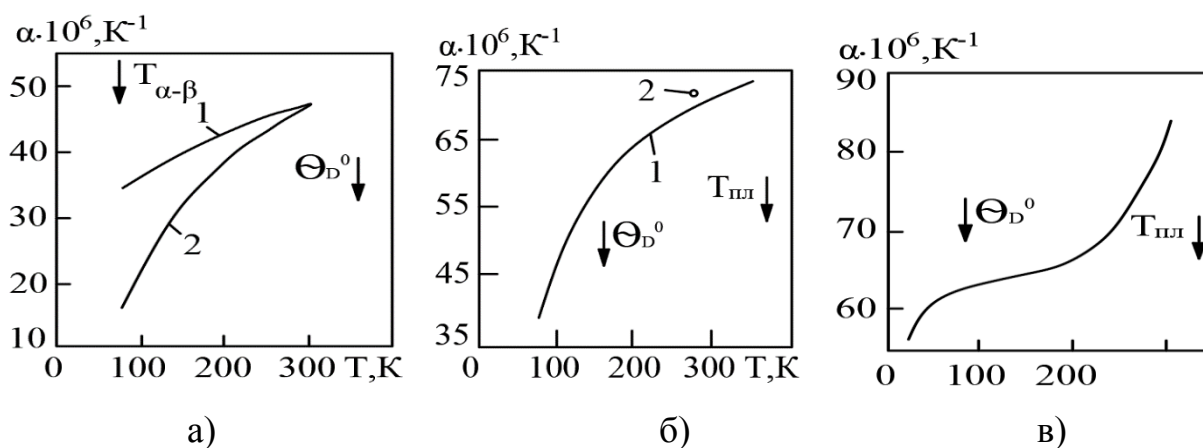


Рис. 1.11. Температурная зависимость коэффициентов линейного термического расширения (α): а- лития [43] (1 и 2 – образцы разной термической обработки); б -натрия 1- [43]; 2- [46]; в- калия [43].

Таблица 1.7

Теплофизические свойства натрия [44, 45, 80, 53, 54]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·K)}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·K)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$	L/L_0
50	-	-	232	-	0.300	0.387
100	0.99	976.9	139	134.4	1.158	0.636
200	0.986	1130.9	129	143.8	2.89	0.849
300	0.9669	1229.3	118	140.3	4.93	0.942
371.01s	0.9516	1370.6	104	135.0	6.37	0.949
371.01l	0.9277	1383.2	68.8	84.4	9.38	0.91
400	0.9208	1371.6	68.8	86.9	10.50	0.93
500	0.8970	1333.6	68.4	81.8	14.36	0.691
600	0.8732	1301.5	67.6	76.8	18.56	0.97
800	0.8256	1260.3	64.6	67.2	28.4	0.97
1000	0.7780	1252.7	59.7	58.2	40.7	0.97

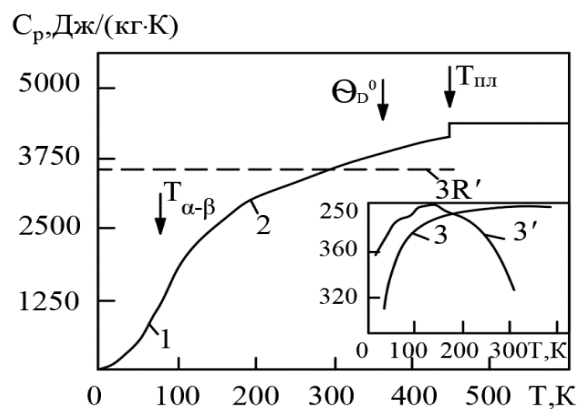
Результаты работ по теплоёмкости щелочных металлов, приведённые на рис. 1.12 и в табл. 1.6-1.8 были обобщены в работе [44]. При температурах, близких к дебаевской температуре, наблюдается выход теплоёмкости на область насыщения, после чего её величина пересекает границу классического предела, равного $3R$. На рис. 1.12 а соответствует значению $3R' = 3R/M$ [86].

Таблица 1.8

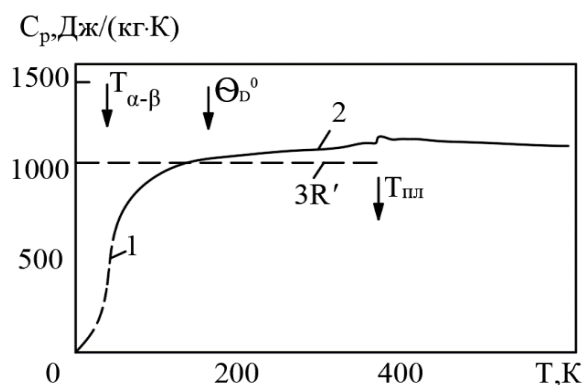
Теплофизические свойства калия [44, 45, 80, 53, 54]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L_0
50	0,887	-	229	-	0,689	-
100	0,883	630,5	188	104,7	1,79	0,77
200	0,874	685,9	172	103,1	4,26	0,91
300	0,8754	758,9	157	102,1	7,47	1,04
336,86 _s	0,8500	821,8	141	98,4	8,65	1,03
336,86 _l	0,8285	821,7	81,2	55,3	13,4	0,90
400	0,8137	806,9	80,0	52,5	17,2	0,92
500	0,7904	786,3	77,5	48,1	22,9	0,90
600	0,7669	771,3	74,8	44,3	29,6	0,89
800	0,7196	763,2	68,0	37,4	46,2	0,88
1000	0,6716	785,9	60,3	31,8	67,9	0,88

Следует отметить, что теплоёмкость в процессе плавления особых изменений не претерпевает, но поведение теплоёмкости около точки плавления требует дополнительных экспериментальных исследований. Около температуры плавления значение теплоёмкости незначительно становится выше классического значения. В работе [86] отмечается, что в жидком состоянии для большинства металлов указывается на небольшое ее уменьшение и не зависит от температуры. Для металла цезия при температуре равной 1000 K, это отношение составляет $C_p/3R = 1,2$.



а)



б)

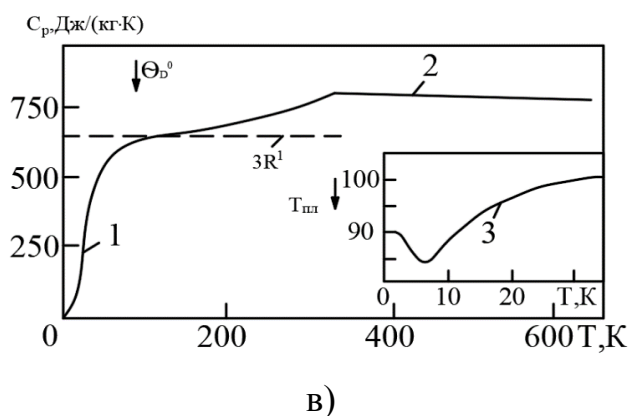


Рис. 1.12. График зависимости удельной теплоёмкости (C_p) от температуры для: *а*- лития (1 - [46]; 2 - [44] расчетные (3) и экспериментальные (3') данные [82]); *б*- натрия (1 - [84]; 2 - [44]); *в*- калия (1 - [84]; 2 - [44]; 3-температура Дебая [82])

Щёлочноземельные металлы (ЩЗМ). Щёлочноземельные металлы имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня ns^2 , и являются s -элементами [87]. Химическая активность щёлочноземельных металлов растёт с ростом порядкового номера.

Кальций. Кальций имеет гцк решетку (α -Ca) с постоянной решетки $a = 0,55884$ нм при температуре 299 К и оцк структуру (β -Ca) с $a = 0,448$ нм при температуре 740 К в случае нормального давления. В разных работах указывается на различные температуры перехода, например, согласно работе [44], эта величина составляет 716 К, согласно [51] и [89] - 737 К и 740 К соответственно.

На рис. 1.13 и в табл. 1.9 приведены зависимость теплоёмкости кальция от температуры и сведения о теплофизических свойствах кальция. Из рисунка следует, что в α -фазе между теплоёмкостью $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ кальция имеется сходство. С приближением к температуре плавления наблюдается увеличение теплоёмкости в β -фазе. Виден скачок вниз при переходе в жидкое состояние, в этом случае отношение $C_p/3R = 1,28$ [90, 91].

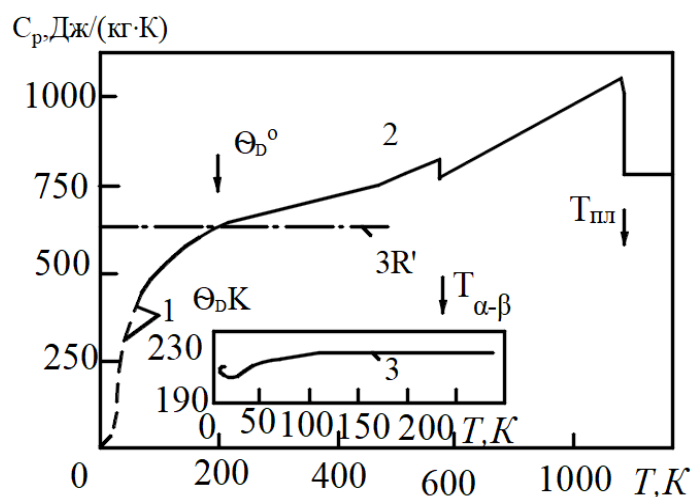


Рис. 1.13. График зависимости теплоёмкости кальция от температуры (1—по работе [84]; 2—по работе [44]; 3—сведения [82] о температуре Дебая).

Таблица 1.9

Теплофизические свойства кальция [44, 45, 80, 53, 54]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·K)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·K)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$
		[44]	[94]			
50	-	-	-	-	-	0.232
100	-	500.0	-	-	-	0.868
200	1.552	612.8	-	230	-	2.14
300	1.540	647.4	647.4	199	198	3.45
400	1.528	670.4	670.4	178	182	4.73
500	1.517	710.8	710.8	166	176	6.02
600	1.505	758.0	758.0	152	173	7.35
700	1.549	808.5	808.5	140	173	8.70
716 α	1.547	816.8	816.8	142	179	8.92
716 β	1.52	786.0	786.0	138	165	-
800	-	843.8	859.5	125	160	10.0
900	-	915.9	928.1	94.2	131	11.4
1000	-	990.7	983.5	81.0	121	12.8
1100	-	1066.9	1072.8	-	-	14.3
1115s	-	1078.4	1137.7	-	-	14.5
1115l	-	773.5	814.9	-	-	33.0
1200	-	773.5	808.4	-	-	33.0
1400	-	773.5	793.2	-	-	-
1600	-	773.5	778.7	-	-	-

Исследования, выполненные в работе [94] показали, что для жидкого кальция характерно уменьшение теплоёмкости при возрастании температуры. Данная зависимость также подтверждается сведениями представленными в табл. 1.9. Значение коэффициента электронной составляющей теплоёмкости кальция равно $\gamma_e = 2,9 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$.

Стронций. Стронций имеет гцк структуру с постоянной решеткой равной $a = 0,60849 \text{ нм}$. Согласно справочникам [51, 60, 92], между температурами 488 и 815-820 К стронций переходит в гексагональную плотную упаковку. В то же время в работе [89] отмечается, что гранецентрированная кубическая структура стронция до температуры 830 К является стабильной и она принимает оцк структуру с параметрами $a = 0,485 \text{ нм}$ при $T=887 \text{ К}$. Согласно работе [44] имеется также другие температуры переходов: температура области α - β равная 828 К и температура плавления равная 1041 К.

На рис. 1.14 и в табл. 1.10 представлены теплоёмкости стронция в зависимости от температуры и теплофизические свойства стронция. Как указана в работе [61] в α -фазе стронций имеет аналогичную теплоёмкость, как у кальция и магния.

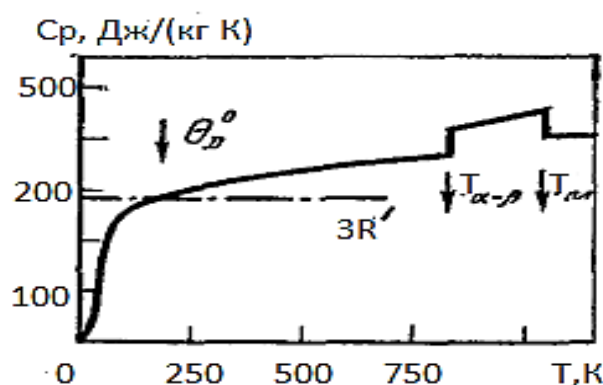


Рис. 1.14. График зависимости удельной теплоёмкости стронция от температуры [44, 84].

Согласно сведениям теплоёмкость в твердом и жидком состоянии в β -области выше, чем теплоёмкость в α -области. Авторами в работе [94] отмечается, что температурный коэффициент теплоёмкости стронция в

жидкой фазе является отрицательным. Согласно [46] значение коэффициента электронной составляющей теплоёмкости кальция имеет значение $\gamma_e = 2,9$ мДж/(моль·К²).

Таблица 1.10

Теплофизические свойства стронция [43, 44, 45, 54, 84, 46, 93, 94]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·К)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·К)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$
		[44]	[94]			
50	-	-	-	-	-	2.18
100	-	268.0	-	-	-	4.58
200	-	293.5	-	-	-	9.04
300	2.63	305.7	305.8	45.2	36.3	13.5
400	2.61	313.6	313.4	39.0	31.9	17.8
500	2.59	327.1	327.0	32.6	27.6	22.2
600	2.58	342.9	342.9	31.0	27.4	26.7
700	2.57	359.8	359.6	30.0	27.7	31.2
800	2.55	377.2	377.1	29.6	28.5	35.6
828 α	2.54	382.2	382.2	29.4	28.6	36.1
828 β	-	413.0	436.3	-	-	48.8
900	-	424.9	467.5	23.7	-	-
1000	-	441.3	510.8	23.3	-	62.2
1041 s	-	448.1	528.6	-	-	64.8
1041 l	-	410.9	470.1	-	-	84.8
1200	-	410.9	453.1	-	-	-
1400	-	410.9	435.3	-	-	-
1600	-	410.9	421.4	-	-	-

Барий. Барий имеет объемно-центрированную кубическую решетку с периодом $a = 0,5013$ нм, при температуре 298 К [89]. Авторами в работе [45] указано, что добавки при средних температурах могут привести к структурным изменениям бария. Из разных источников известно, что температура плавления бария находится в интервале 950-1004 К. Согласно [98], температура плавления бария составляет 995 ± 3 К и по мере уменьшения примеси температура плавления может расти. В среднем значение температуры плавления бария принимается $T_{пл} = 1002$ К.

Данные по теплоёмкости бария показаны на рис. 1.15 и в табл. 1.11. Заметно, что в диапазоне температур от 300К до 800К наблюдается аномальное поведение теплоёмкости, что по всей видимости связано с присутствием примесей [61].

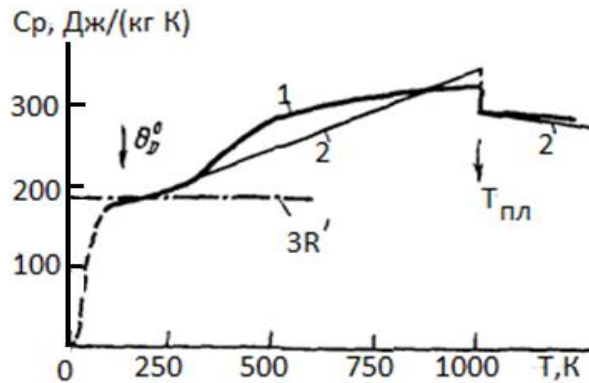


Рис. 1.15. График зависимости удельной теплоёмкости бария от температуры: 1-согласно [44]; 2 –из работы [98].

Таблица 1.11

Теплофизические свойства бария [43, 44, 45, 46, 93, 94, 98] (* $\lambda = \lambda_e^L = LT/\rho$)

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·К)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·К)}$		$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$
		[44]	[98]		[45]	Оценки *	
50	-	-	-	-	-	-	3.88
100	-	176.9	-	-	29.9	27.6	8.85
200	3.61	192.0	-	31.4	24.5	24.2	20.2
300	3.59	206.1	205.3	-	-	21.3	34.3
400	3.57	258.7	238.3	-	-	19.0	51.4
500	3.55	284.5	261.5	-	-	16.9	72.4
600	3.53	299.7	280.5	-	-	14.9	98.2
700	3.50	310.0	298.4	-	-	13.2	130
800	3.49	317.6	314.9	-	-	11.6	168
900	3.47	323.6	330.9	-	-	10.1	216
1002s	3.44	328.7	346.3	-	-	8.8	276
1002l	-	297.0	301.9	-	-	7.9	306
1200	-	290.7	293.4	-	-	-	-
1400	-	284.4	285.6	-	-	-	-
1600	-	278.2	278.4	-	-	-	-

Для чистых образцов, как указано в [96-98], в интервале температур 300-800К изменений в поведении теплоёмкости не наблюдается. С этой точки зрения данные [98] считаются более предпочтительными, их погрешность составляет 3-4%. Значение коэффициента электронной составляющей теплоёмкости бария считается $\gamma_e = 2,7$ мДж/(моль·К²).

1.6. Теплофизические свойства редкоземельных металлов цериевой подгруппы

Редкоземельные металлы (РЗМ) выделяются своими специфическими кристаллическими структурами, типичные из которых приведены на рис. 1.16 [45].

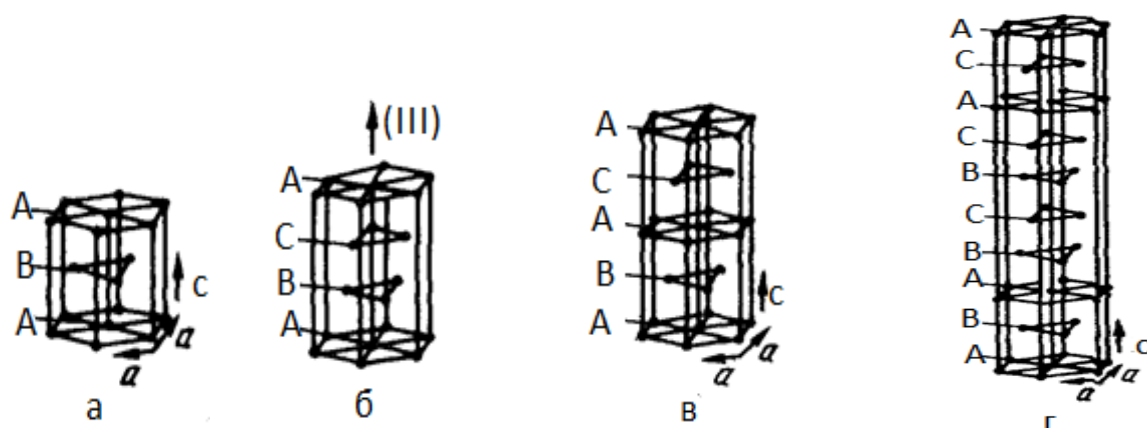


Рис. 1.16. Четыре типа плотноупакованных структур редкоземельных металлов (А, В, С –слои): а –ГПУ наподобие Mg; б –ГЦК структура близкая к Cu; в –ДГПУ структура, близкая к La; г – обычная гексагональная структура наподобие Sm [127].

Лантан. Лантан сохраняет дгпу кристаллическую структуру до температуры 583 К. Для данного состояния при 293 К характерны следующие параметры: постоянная решетки $a = 0,37740$ нм и $c = 1,2171$ нм; атомный объем $V = 22,602$ см³/моль и плотность $d = 6,146$ г/см³. В температурном диапазоне $T_{\alpha-\beta} = 583$ К и до $T_{\beta-\gamma} = 1138$ К лантан существует в фазе с гцк решеткой, для которой при 598 К параметр решётки составляет $a = 0,5303$ нм. При дальнейшем повышении температуры в интервале от 1138 К до температуры

плавления 1191 К, металл переходит в фазу с оцк структурой [127]. В работах [51, 89, 127] подчёркивается, что значения температур фазовых превращений существенно зависят от степени чистоты исследуемого металла

На рисунке 1.17 и в таблице 1.12 приведены данные по теплоёмкости лантана, обобщённые на основе результатов работ [44] и [57]. Анализ представленных сведений показывает, что при температурах выше 800К наблюдается заметный рост теплоёмкости, а в области 800 - 900 К её величина достигает и превышает классический предел, соответствующий значению $3R'$.

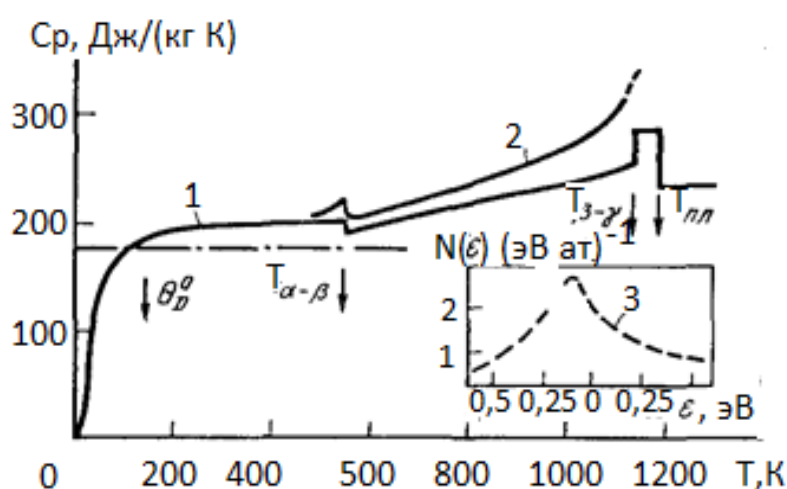


Рис. 1.17. График зависимости теплоёмкости лантана от температуры:
1-по работе [44]; 2 – по работе [107,108]; 3- согласно [45]; θ_D^0 - из [109].

Коэффициент электронной теплоёмкости лантана в области α фазы составляет $\gamma_e = 10$ мДж/(моль·К²), в области β фазы $\gamma_e = 11,3$ мДж/(моль·К²) [46].

Таблица 1.12

Теплофизические свойства лантана [44, 45, 46, 57, 51,52]

T, K	$d, г/см^3$	$c_p, Дж/(кг·K)$		$\alpha \cdot 10^6, м^2/с$	$\lambda, Вт/(м·K)$	$\rho \cdot 10^3, Ом·м$	L/L_0
		[44]	[108]				
100	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-	-
300	6.17	195.2	-	10.9	13.1	61.7	1.10

400	6.16	196.9	-	12.3	15.0	72.1	1.10
500	6.15	198.6	207	12.7	17.0	79.2	1.10
583 α	-	199.4	-	-	-	-	-
583 β	-	195.7	-	-	-	-	-
600	6.13	200.1	214	14.0	18.5	81	1.02
700	6.12	208.8	228	15.1	21.3	86	1.07
800	6.10	217.8	251	15.4	23.5	92	1.11
900	6.09	227.4	267	15.7	25.5	95	1.11
1000	6.07	237.6	277	16.1	27.0	98	1.10
1141 β	-	252.9	-	-	-	-	-
1141 γ	-	284.3	-	-	-	-	-
1193s	-	284.3	-	-	-	-	-
1193l	-	236.1	-	-	-	-	-
1200	5.9	236.1	-	-	-	-	-
1400	-	236.1	-	-	-	-	-

Церий. Церий имеет различные полиморфные модификации при нормальном давлении. В области низких температур температура фазового перехода $T_{\alpha-\beta} = 143$ К и α фаза церия имеет границентрированную кубическую структуру с постоянными решетки: $a = 0,485$ нм при 77 К, $a = 0,158$ нм при 297 К; $d = 8,16$ г/см³; $V = 17,2$ см³/моль. Следует отметить, что выше 143 К в β -области церий имеет дгпу решетки.

В β -области (297К) церий имеет следующие постоянные решетки: $a = 0,36810$ нм, $c = 1,1857$ нм, $d = 6,689$ г/см³; $V = 20,947$ см³/моль. В β -области (412 К) решетка церия становится гцк. Отмечается, что в γ -области (297 К) происходит процесс переохлаждения и церий имеет следующие постоянные решетки: $a = 0,51610$ нм; $d = 6,770$ г/см³; $V = 20,696$ см³/моль. Когда наступает температура 160 ± 30 К происходит переход от γ -области в α -область. Как отмечается в работе [220] при переходе из области γ в области α симметрия решетки сохраняется. Превращение из γ в β области протекает при 989 К. δ -фаза церия имеет оцк кристаллическую структуру с параметрами $a = 0,412$ нм при 1030 К. Температуры фазовых переходов, как в предыдущих случаях, здесь и в табл. 1.13 существенно зависят от чистоты образцов [45].

Таблица 1.13

Теплофизические свойства церия [57, 45, 46, 61, 103, 107, 108]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·K)}$		$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$		$\lambda, \text{Вт/(м·K)}$		$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$	L/L_0
		[57]	[107]	[57]	[107]	[45]			
100	-	-	-	-	-	-	-	30	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70	-
300	6.770	292	-	8.6	-	11.18	-	77	1.17
348 _{β}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 _{γ}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6.757	202	-	9.7	-	13.2	-	82	1.11
500	6.747	212	-	10.5	-	15.0	-	91	1.11
600	6.735	228	218	11.0	13.2	16.9	20.0	98	1.13
700	6.724	234	226	11.4	13.5	17.9	20.7	103	1.07
800	6.707	246	240	11.8	13.7	19.5	22.1	108	1.07
900	6.674	258	260	12.3	13.9	21.2	24.1	112	1.07
983 _{γ}	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 _{δ}	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.7*	-	22.1*	-	-
1077 _s	6.644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077 _l	6.687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-	-

Станкус [103] методом поглощения γ -пучка определил, что до температуры фазового перехода $\gamma - \delta$ температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) церия остается практически постоянным. Из рис.1.18 видно, что при температуре 900 К ТКЛР испытывает скачок и дальше повышается с увеличением температуры. В работе [103] более подробно описываются сведения о тепловом расширении церия. На рис 1.18 показано, как эти сведения заметно отличаются от результатов авторов ранних работ [43, 88].

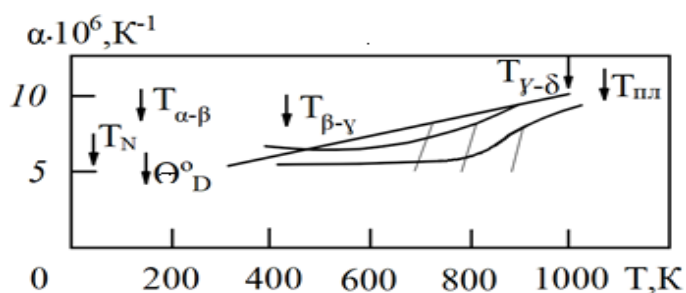


Рис. 1.18. Иллюстрация температурной зависимости коэффициента линейного расширения церия по данным работ: 1- [43], 2- [88] и 3- [103].

Сведения о теплоёмкости церия представлены в таблице 1.13 и на рисунке 1.19. В работе [107] выполнено исследование теплофизических характеристик данного металла, включая определение теплоёмкости методом плоских температурных волн в среде инертного газа. При этом содержание примесных элементов в исследуемом образце не превышало 0,045 %, а параметр r составлял $r = 14$. Анализ полученных результатов показывает, что в области высокотемпературных структурных превращений изменения теплоёмкости выражены слабо и не сопровождаются заметными скачками. В жидком состоянии величина теплоёмкости существенно превосходит $3R'$ достигая почти двукратного увеличения по сравнению с ним, что наглядно демонстрируется на рис. 1.19.

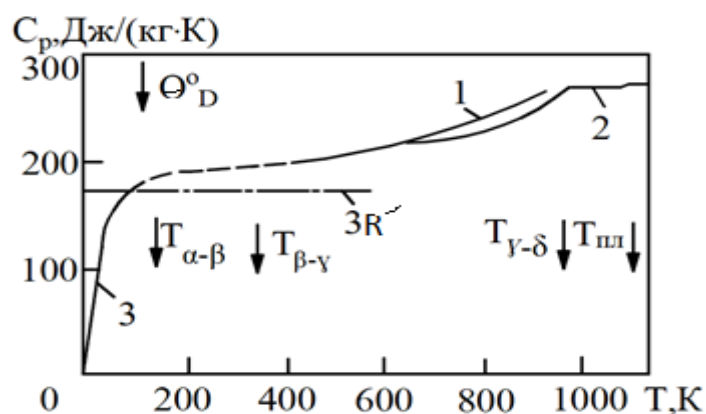


Рис. 1.19. Температурная зависимость удельной теплоёмкости церия:

1 – из работы [107]; 2 – из [57]; 3-из [106].

В работе [68], для γ - области церия показатель коэффициента электронной теплоёмкости равен $\gamma_e = 7,5$ мДж/(моль $\cdot$ К²).

Празеодим. Празеодиму при нормальном давлении свойственны две полиморфные структуры. α - фаза празеодима, при температуре 293 К, имеет дгпу с постоянными решетки: $a = 0,36721$ нм, $c = 1,18326$ нм,; $d = 6,773$ г/см³; $V = 20,803$ см³/моль. Согласно [127] α - фаза празеодима приобретает оцк структуру (период решетки $a = 0,413$ нм), при температуре 1065 К. При низких температурах в интервале 25—24 К празеодим переходит в магнитоупорядоченное состояние.

По данным [43, 88, 128] нами построен график температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения празеодима (см. рис. 1.20). Такие же исследования проводились Ситниковым с соавторами в работе [114], но полученные результаты сильно отличаются. В этой работе отмечается, что параметры кристаллической решетки празеодима и неодима исследовались рентгеновским методом в интервале температуры 200-1000 К. По этим данным были определены температурные коэффициенты линейного расширения параллельно и перпендикулярно к оси c ($\alpha_{//}$, α) и средний $\alpha_{ср}$.

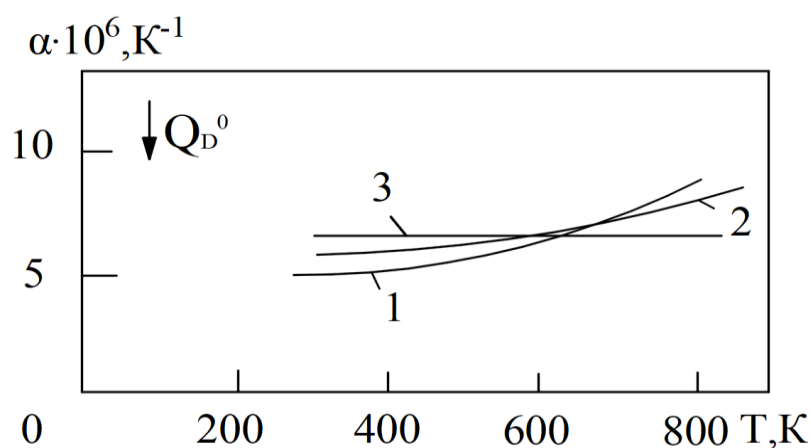


Рис. 1.20. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения празеодима [45]: 1- из работы [43]; 2- из работы [88]; 3- из работы [103].

Особенности теплового расширения празеодима также исследованы в [115, 116] и в дилатометрическим методом. В обеих работах обнаружено аномальное поведение теплового расширения празеодима в интервале от 600К до 800 К.

В работах [107, 108] измерение теплоёмкости производилось методом плоских температурных волн на образце чистотой 99,95 %, в инертной среде. Поведение удельной теплоёмкости празеодима представлены на рис. 1.21 и в табл. 1.14. Значения теплоёмкости в этих работах в пределах 95 % точности соответствует значениям, полученным в работе [57]. Однако, как видно из рис. 1.21, в области 600-800 К она ведет себя нелинейно. Выше этого температурного интервала наблюдается возрастание удельной теплоёмкости. В работе [46] отмечается, что коэффициент электронной теплоёмкости празеодима $\gamma_e = 7,28 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$.

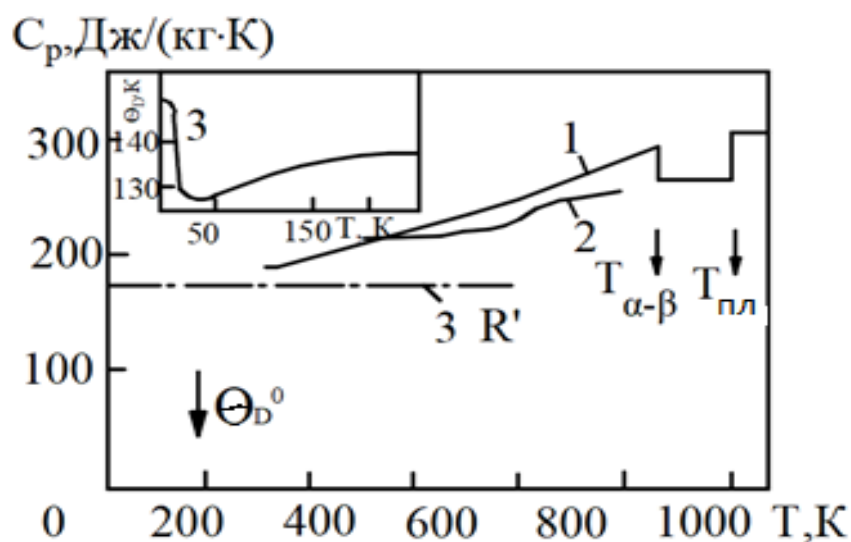


Рис. 1.21. Температурные зависимости удельной теплоёмкости празеодима:

1—из работы [57]; 2 - из работы [107]; 3- из работы [112].

Таблица 1.14

Теплофизические свойства празеодима [57, 45, 61, 107, 108]

(*-Данные [101] для плотности жидкого празеодима)

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$		$a\cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\rho\cdot 10^3, \text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L_0
		[57]	[107, 108]				
100	-	-	-	-	-	40.2	-
200	-	-	-	-	-	55.5	-
300	6.77	184	-	-	12.0	69.1	1.12
400	6.76	202	-	-	13.2	78.4	1.08
500	6.75	211	210	10.5	14.9	89.0	1.08
600	6.74	224	215	11.0	15.6	97	1.05
700	6.72	238	226	11.3	17.0	104	1.04
800	6.71	253	226	11.2	18.6	111	1.05
900	6.69	269	260	11.1	19.7	117	1.05
1000	6.68	287	270	11.0	20.2	-	-
1073 α	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 β	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208s	-	273	-	-	-	-	-
1208l	6.44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

Неодим. Неодим имеет две полиморфные модификации при нормальном давлении [127]. В области низких температур α - область неодима свойственна двойная гпу при температуре 293 К с постоянной решетки: $a = 0,36582$ нм, $c = 1,17966$ нм; $V = 20,583$ см³/моль; $d = 7,008$ г/см³. β - область неодима приобретает оцк структуру с постоянной решетки $a = 0,413$ нм, в области высоких температур. Температура фазового перехода α - β перехода $T_{\alpha-\beta} = 1136$ К. Ниже температуры 19,55 К неодим, аналогично празеодиму, переходит в магнитоупорядоченное состояние.

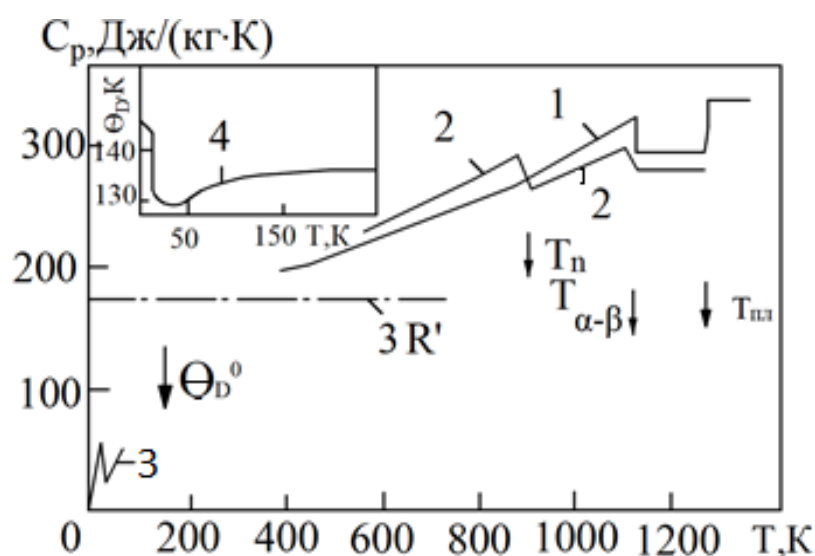


Рис. 1.22. Температурная зависимость удельной теплоёмкости неодима [45]:

1- из работы [57]; 2 - из работы [107]; 3- из работы [129]; 4 - данные о температуре Дебая (θ_D) [115].

На рис. 1.22 и в табл. 1.15 представлены данные удельной теплоёмкости неодима [57, 107, 129]. В этих работах методом плоских температурных волн производилось измерение теплоёмкости в инертной среде. Из рис. 1.22 видно, что при температуре 900 К наблюдается незначительная аномалия в работе [99]. Выше температуры 400 К происходит повышение теплоёмкости с увеличением температуры, пересекая классического значения $3R$. Теплоёмкость неодима в жидком состоянии вдвое превышает классическое значение $3R$ [45].

Как показано на нижней части рис. 1.22 (кривая 3), построенной по результатам работы [129], для чистого неодима при температурах ниже 10 К характерно появление нескольких λ -аномалий, связанных с магнитными фазовыми превращениями и установлением магнитного порядка. По данным работ [46, 91] коэффициент электронной составляющей теплоёмкости неодима имеет значение $\gamma_e = 8,57 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$.

Таблица 1.15

Теплофизические свойства неодима [57, 45, 61, 108, 117]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L_0
		[57]	[107, 108]				
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-	49	-
300	7,00	190,1	-	12,1	16,1	68	1,4
400	6,99	199,7	-	11,7	16,3	81	1,34
500	6,97	210,1	217	11,3	16,9	90	1,24
600	6,95	223,3	233	11,2	18,0	98	1,21
700	6,94	236,2	250	11,1	19,2	107	1,18
800	6,92	252,8	272	11,1	20,5	115	1,18
900	6,90	271,1	288	11,1	22,0	123	1,21
1000	6,88	291,1	285	10,7	21,5	129	1,10
1073 α	6,86	318,9	-	-	-	134	-
1073 β	-	309,1	282	-	-	140	-
1200	-	309,1	282	-	-	142	-
1297s	-	309,1	-	-	-	146	-
1297l	6,57	338,4	-	-	-	155	-
1400	-	338,4	-	-	-	156	-

Самарий. Согласно [127], самарий с не примитивной гцк решетки принимает постоянные решетки: $a = 0,3629$ нм, $c = 26,207$ нм, атомный объем $20,000 \text{ см}^3/\text{моль}$, плотность $d = 7,520 \text{ г/см}^3$ (при 298 К). По мере приближения температуры $T_{\alpha-\beta} = 1007 \text{ К}$ возникает α - β переход и самарий переходит в гпу с постоянными решетки: $a = 0,3663$ нм, $c = 0,58448$ нм. Согласно [127] ниже 1000 К наступает β -область самария [43]. В диапазоне температур от $T_{\beta-\gamma} = 1195 \text{ К}$ до температуры плавления 1347 К структура самария становится ОЦК с постоянными $a = 0,407$ нм около 1200 К. Самарий при низких температурах магнитоупорядочен: до 13,3 К ферромагнитен, от 13,3 до 105 К — антиферромагнитен.

В табл. 1.16 и на рис. 1.23 приведены экспериментальные значения удельной теплоёмкости самария [57, 107]. Согласно [107] измерение теплоёмкости производилось в инертной среде способом плоских температурных волн. Как и в предыдущем эксперименте с неодимом на рис. 1.23 проявляется незначительная аномалия при температуре 900 К. В области температур 1100 К значения удельной теплоёмкости самария совпадают с калориметрическими измерениями [57]. Анализ результатов, представленных в работе [57], показывает, что теплоёмкость самария при определенных температурах становится выше классического значения, соответствующего $3R$. По сведениям работы [46] коэффициент электронной составляющей теплоёмкости данного металла составляет $\gamma_e = 11,5$ мДж/(моль · К²).

Таблица 1.16

Теплофизические свойства самария [57, 45, 51, 46, 107, 130-132]

T , К	d , г/см ³	c_p , Дж/(кг·К)		$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^3$, Ом·м	L/L_0
		[57]	[107, 108]				
100	-	-	-	-	-	64	-
200	-	-	-	-	-	78	-
300	7.530	196.6	-	8.64	12.8	90	1.40
400	7.515	220.8	-	8.01	13.3	100	1.36
500	7.496	248.9	261	7.39	13.8	111	1.25
600	7.477	271.5	263	7.17	14.1	122	1.20
700	7.450	282.2	265	7.54	14.9	140	1.20
800	7.420	292.9	267	7.82	15.5	148	1.20
900	7.390	297.1	269	8.09	16.1	152	1.15
973 α	-	272.0	-	-	-	154	-
973 β	-	279.0	-	-	-	156	-
1000	7.310	301.3	280	8.05	16.5	157	1.06
1100	7.280	309.7	288	8.05	16.9	160	1.01
1200	7.240	321.9	295	8.08	17.3	163	1.00
1300	7.200	312.5	310	8.06	18.0	168	1.00
1351s	7.17	312.5	315	-	-	170	-
1351l	-	-	-	-	-	-	-
1400	-	334.2	-	-	-	-	-
1500	6.91	334.2	-	-	-	-	-

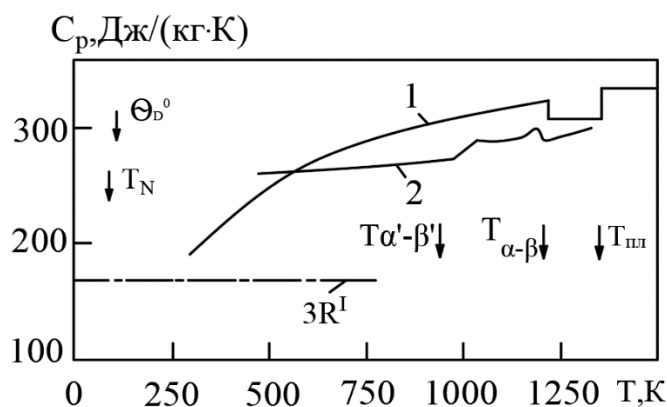


Рис. 1.23. Температурная зависимость удельной теплоёмкости самария [45]: 1-из работы [57]; 2 - из работы [108].

Европий. Решеточная структура европия имеет сильное расхождение в отличие от других редкоземельных металлов. В работе [51, 127] отмечается, что европию свойственна оцк решетки ($T_{пл} = 1095$ K) с постоянными $a = 0,45827$ нм (298 K), плотность $d = 5,244$ г/см³, атомный объем 28,979 см³/моль.

В работах [51, 127] указывается, что в области низких температур (90 K) европию свойственна геликоидальная антиферромагнитная структура.

В таблице 1.17 и на рисунке 1.24 приведены результаты исследований теплоёмкости европия, опубликованные в работах [57, 133]. Анализ температурной зависимости показывает наличие максимума вблизи температуры Нееля T_N , после которого теплоёмкость достигает значений, превышающих классический предел $3R'$. При дальнейшем повышении температуры, в интервале 400K - 600 K, наблюдается тенденция к её росту. В точке плавления происходит небольшой скачок теплоёмкости тогда как в жидком состоянии её изменение остаётся сравнительно слабым. По данным работы [46], коэффициент электронной теплоёмкости данного элемента $\gamma_e = 3,69$ мДж/(моль · K²) [45].

Таблица 1.17

Теплофизические свойства европия [57, 45, 61, 134]

(*-данные полученные экстраполяцией)

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·K)}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·K)}^{*2}$	$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}^{*3}$	L/L_0
100	-	-	-	-	85	-
200	-	-	-	-	80	-
300	5,25	178,5	10,5*	9,8*	86	1,0
400	5,20	184,1	9,8*	9,3*	102	1,0
500	5,16	191,8	9,6*	9,5*	120	1,0
600	5,13	199,5	9,8	10,0	140	1,0
700	5,10	207,2	9,9	10,5	159	1,0
800	5,07	217,1	10,4	11,5	175	1,0
900	5,04*	232,5	11,1	13,0	186	1,0
1000	5,00*	250,4	-	-	193*	-
1099 _s	-	268,5	-	-	-	-
1099 _l	-	251,0	-	-	-	-
1200	-	251,0	-	-	-	-
1400	-	251,0	-	-	-	-

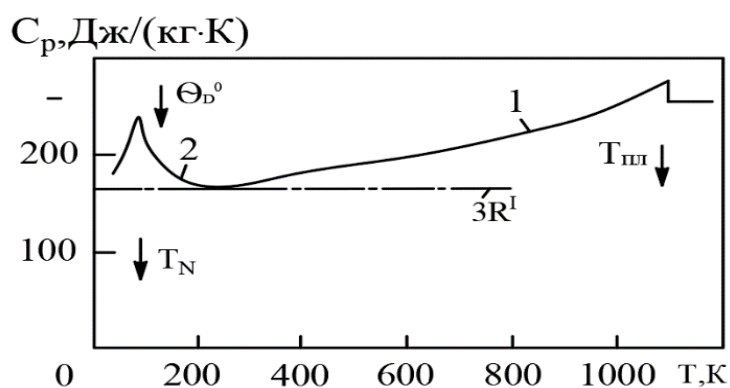


Рис. 1.24. График зависимости удельной теплоёмкости европия от температуры: согласно [57]; 2-ниже 150 K – согласно [133].

1.7. Теплофизические свойства олова, свинца и висмута

Олово. По сведениям, приведённым в литературных источниках, олова может находиться в двух состояниях. В области температур выше 286,2 K стабильной является β – модификация, обладающая тетрагональной

кристаллической структурой. При температуре 298 К параметры её элементарной ячейки составляют $a = 0,58317$ нм и $c = 0,31813$ нм; область α имеет гцк решетку с параметром $a = 0,64892$ при 298 К. Согласно [46], температура плавления олова 505,12 К. Следует отметить, что только β -олово обладает проводимостью.

Авторы [44, 82] утверждают, что поведение теплоёмкости олова аналогично поведению теплоёмкости других простых металлов (рис. 1.25). В области температуры Дебая θ_D^0 она пересекает классическое значение $3R$ и с повышением температуры приобретает небольшой положительный температурный коэффициент за счет электронного вклада теплоёмкости. Около точки плавления олово в жидком состоянии принимает значение $C_p^{\text{ж}}/3R = 1,15$ и затем с дальнейшим ростом температуры уменьшается [44].

Свинец. В [51, 89] указывается, что свинец ниже $T_{\text{пл}} = 600,652$ К при $T=298$ К обладает ГЦК кристаллической структурой с периодом $a = 0,49502$.

Таблица 1.18

Теплофизические свойства олова [43, 44, 45, 53, 54, 46, 122, 123]

$T, \text{ К}$	$d, \text{ г/см}^3$	$c_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	$a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$			$\rho \cdot 10^3, \text{ Ом}\cdot\text{м}$			L/L_0
			$a_{\parallel}$	$a_{\perp}$	$a_{\text{полн}}$	$\lambda_{\parallel}$	$\lambda_{\perp}$	$\lambda_{\text{полн}}$	$\rho_{\parallel}$	$\rho_{\perp}$	$\rho_{\text{полн}}$	
50	-	-	92,7	134	-	88,6	128	115	-	-	-	-
100	-	187,1	47,9	68,9	-	66,0	95,0	85,2	3,4	2,1	2,53	0,8
200	7,344	214,8	36,0	51,8	46,6	56,7	81,6	73,3	7,9	5,2	6,09	0,91
300	7,294	228,7	31,1	44,6	40,2	51,5	74,2	66,6	13,4	8,7	10,3	0,93
400	7,240	243,5	27,7	39,7	35,5	48,1	69,3	62,6	19,4	13,7	15,6	0,99
500	7,186	261,5	25,0	35,9	32,1	46,1	66,4	60,3	25,5	18,7	20,9	1,02
505,12s	7,184	262,5	24,9	35,7	32,0	46,0	66,2	60,3	25,6	18,8	21,0	1,02
505,12l	6,980	247,8	30,0	-	17,3	-	-	30,0	-	-	47,1	1,1
600	6,872	241,5	-	-	19,0	-	-	31,5	-	-	49,6	1,0
800	6,767	236,3	-	-	22,0			35,2	-	-	54,7	1,0
1000	6,639	235,4	-	-	25,0	-	-	40,5	-	-	59,9	1

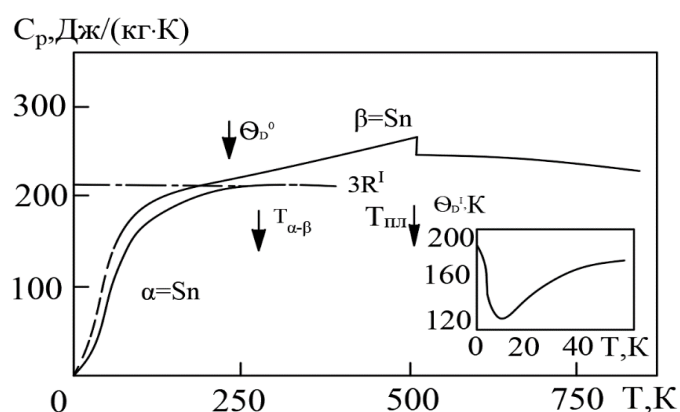


Рис. 1.25. График зависимости удельной теплоёмкости олова от температуры [44]; на вставке - данные из работы [82] по температуре Дебая (θ_D).

Авторы работ [44, 121] утверждают, что характер поведения теплоёмкости свинца аналогичен с другими простыми металлами (см. рис. 1.26 и табл. 1.19). В области температуры Дебая θ_D^0 она пересекает классическое значение $3R$ и с повышением температуры приобретает небольшой положительный температурный коэффициент за счет электронного вклада теплоёмкости и достигает значения $C_p^*/3R = 1,21$. Около точки плавления происходит незначительный скачок теплоёмкости. В жидком состоянии с повышением температуры теплоёмкость понижается. В работе [68] отмечается, что коэффициент электронной теплоёмкости свинца равно $\gamma_e = 3,13 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ [69].

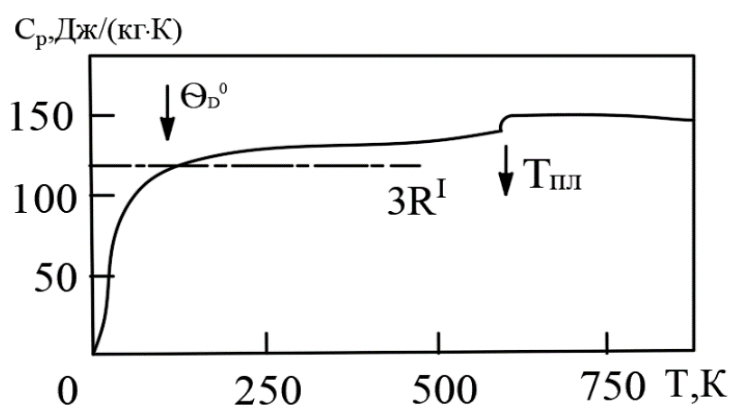


Рис. 1.26. График зависимости удельной теплоёмкости свинца от температуры [69]: 1 – из работы [121]; 2 - из работы [44].

Таблица 1.19

Теплофизические свойства свинца [43,44,45, 57, 51, 53, 54,84,46, 125]

(*¹-данные полученные из соотношения $\lambda = ac_p d$; *²- данные рекомендованные в справочнике [53]; *³ – данные [125] полученные с учетом поправки на термическое расширение образца)

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг·K)}$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт/(м·K)}$			$\rho \cdot 10^3, \text{Ом·м}$	L/L_0
				* ¹	* ²	* ³		
50	-	103	35.7	-	43.6	-	2.88	-
100	11.531	116.8	29.1	39.2	39.7	38.70	6.349* ³	1.09
200	11.435	123.2	24.3	36.5	36.7	36.22	13.639* ³	1.04
300	11.340	127.5	24.3	35.1	35.3	34.54	21.350* ³	1.02
400	11.245	132.8	22.8	34.1	34.0	33.0	29.842* ³	1.03
500	11.152	137.6	21.5	32.9	32.8	-	38.33	1.03
600	11.059	142.1	20.1	31.6	31.4	-	47.93	1.03
600.652s	1.058	142.2	20.1	31.6	31.4	-	47.95	1.03
600.652l	10.686	146.4	9.90	15.5	-	-	93.6	0.99
800	10.430	143.3	12.7	19.0	-	-	102.9	0.99
1000	10.198	140.1	15.0	21.4	-	-	112.2	1.0

Висмут. В [89] отмечается, что висмут до температуры плавления 544,59K при нормальном давлении имеет ромбоэдрическую структуры решетки с постоянной решетки, $a = 0,4746$ при температуре 298 K (см. табл. 1.20).

В работе [57, 46] указывают, что теплоёмкость висмута подобно аналогичным металлам (рис. 1.27). В области θ_D^0 теплоёмкость висмута превышает классическое значение $3R$ и с ростом температуры за счёт электронного вклада теплоёмкости получает незначительный температурный коэффициент. Но при температуре плавления достигает значения $C_p/3R = 1,3$. Такое явление авторы в работе [47] объясняют ангармоническими эффектами, так как коэффициент электронной составляющей теплоёмкости данного элемента несущественный и составляет $\gamma_e = 0,021 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{K}^2)$.

Таблица 1.20

Теплофизические свойства висмута [43, 57, 45, 51, 53, 46, 126]

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$c_p, \text{Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	$a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$			$\rho \cdot 10^3, \text{Ом} \cdot \text{м}$			L/L 0
			$a_{\text{полн}}$	$a_{\parallel}$	$a_{\perp}$	$\lambda_{\text{полн}}$	$\lambda_{\parallel}$	$\lambda_{\perp}$	$\rho_{\text{полн}}$	$\rho_{\parallel}$	$\rho_{\perp}$	
50	-	-	38,1	28,9	43,6	32,6	24,3	36,7	-	-	-	-
100	-	-	15,1	11,0	17,2	16,5	11,9	18,8	-	-	-	-
200	-	-	8,23	5,66	9,52	9,69	6,67	11,2	-	-	-	-
300	9,85	122,3	6,46	4,34	7,48	7,87	5,28	9,15	121	142* ¹	111* ¹	1,3
400	9,94	127,2	5,62	3,73	6,54	7,04	4,69	8,22	178	210* ¹	162* ¹	1,3
500	10,02	137,2	5,10	3,37	5,97	6,63	4,38	7,75	250	297* ¹	227* ¹	1,3
544,59s	10,07	143,0	4,93	3,26	5,78	6,50	4,29	7,61	310	367* ¹	274* ¹	1,3
544,59l	9,75	146,2	9,0	-	-	12,2	-	-	128	-	-	1,1
600	9,71* ²	141,0	9,2	-	-	12,9	-	-	129	-	-	1,1
800	9,56* ²	134,6	10,0	-	-	13,5	-	-	136	-	-	1,0
1000	9,41* ²	131	10,8	-	-	13,8	-	-	151	-	-	1

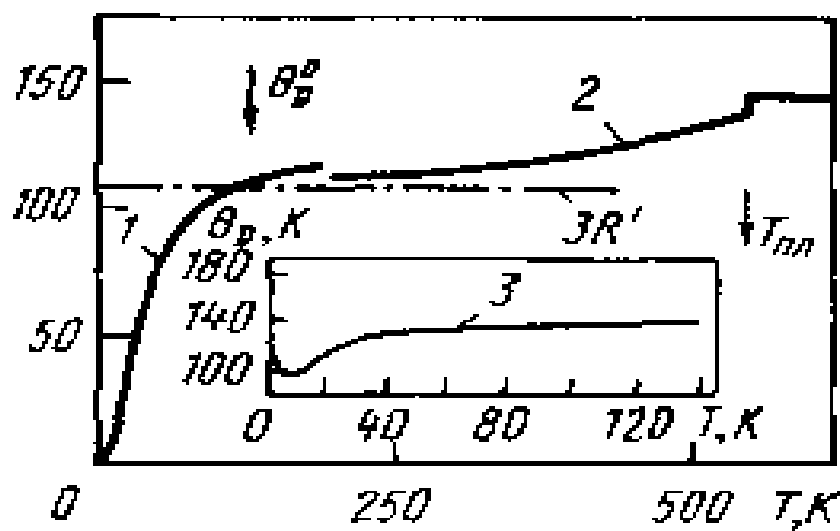


Рис. 1.27. Температурная зависимость удельной теплоёмкости висмута:
1-из работы [46]; 2-из работы [57]; 3-данные о температуре Дебая θ_D^0 из [82].

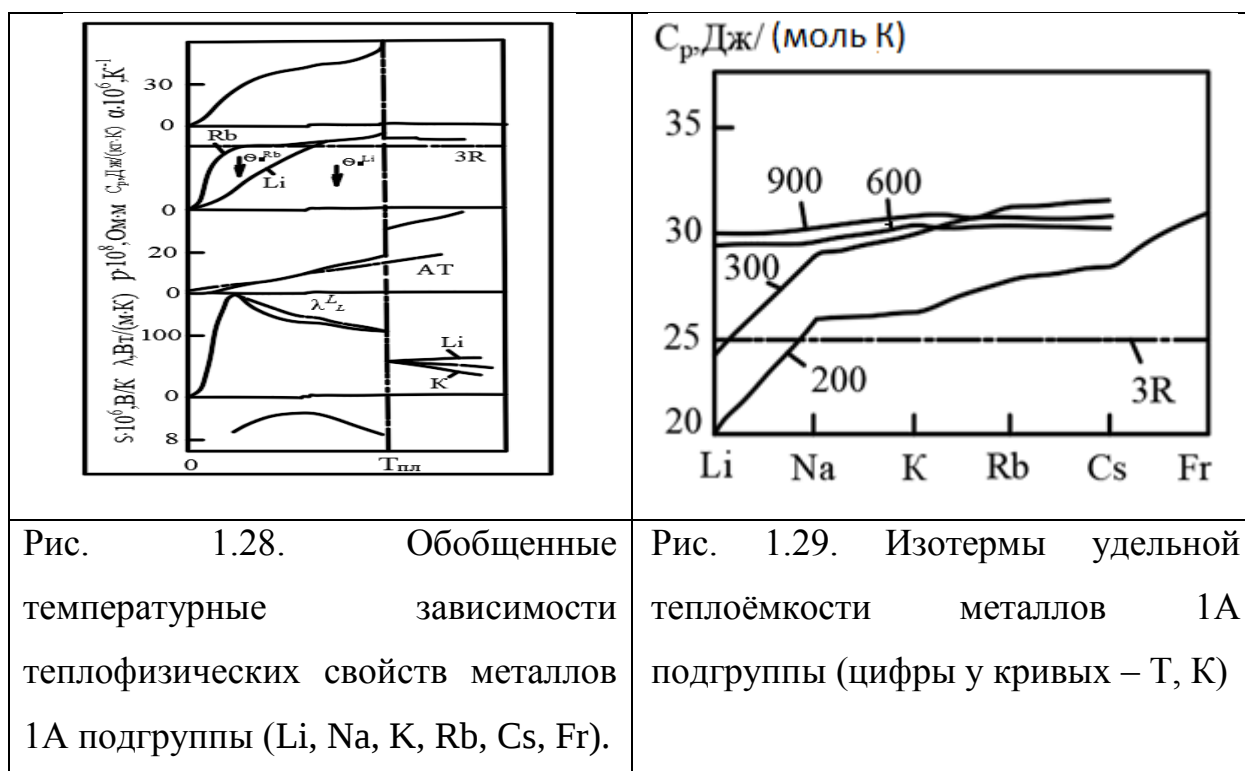
Заключение по главе I

Из рассуждений по этой главе видно, что при средних и высоких температурах абсолютные значения и температурные зависимости теплофизических параметров металлов различаются достаточно сильно. Так, при комнатных температурах наименьшей плотностью и наибольшей удельной теплоёмкостью отличается литий [$d = 0,53 \text{ г/см}^3$, $c_p = 3584,6 \text{ Дж/(кг·К)}$], наибольшей плотностью-осмий ($d = 22,52 \text{ г/см}^3$), наименьшей удельной теплоёмкостью-металлы с максимальной атомной массой, например, торий $c_p = 113,1 \text{ Дж/(кг·К)}$.

При 300 К наибольшей теплопроводностью обладает серебро ($429,5 \text{ Вт/(м·К)}$) с плотностью $10,491 \text{ г/см}^3$, удельной электропроводностью $1,629 \cdot 10^{-8} \text{ Ом·м}$ и $\alpha = 174 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Наименьшей проводимостью обладает марганец ($6,9 \text{ Вт/(м·К)}$) с плотностью $7,21 \text{ г/см}^3$, удельной электропроводностью $144,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом·м}$ и $\alpha = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Несмотря на столь большой диапазон значений теплофизических характеристик, они явно имеют некоторые общие черты, наиболее хорошо прослеживающиеся для металлов одной подгруппы, что является следствием периодического закона Менделеева.

Металлы подгруппы 1А (рис. 1.28) характеризуются «классическими» температурными зависимостями теплофизических и кинетических свойств, а различие в поведении теплоёмкости лития и рубидия вызвано в основном лишь различием отношения $T_{пл}/\theta_D$. Это видно и на рис. 1.29, где представлены изотермы теплоёмкости этих металлов. Интересно отметить, что в жидком состоянии для них $c_p \approx 30 \text{ Дж/(моль·К)}$ в широком интервале температур.



Металлы подгруппы 2А имеют заметно иные теплофизические характеристики (рис. 1.30, 1.31). Тепловое расширение и кинетические свойства существенно анизотропны, хотя для тяжелых металлов этого ряда данный вопрос мало изучен.

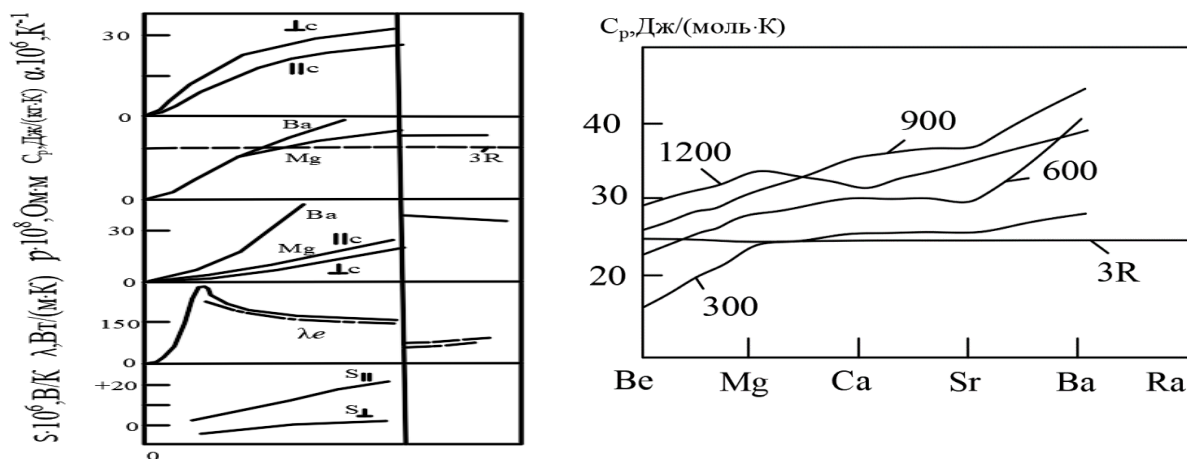


Рис. 1.30. Обобщенные температурные зависимости теплофизических свойств металлов 2А подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

Рис. 1.31. Изотермы удельной теплоёмкости (c_p) металлов 2А подгруппы (цифры у кривых – Т, К)

Существенной особенностью металлов этого ряда является резкий рост электросопротивления для тяжелых металлов – стронция, бария и, видимо, радия. Теплоёмкость при этом существенно возрастает (см. рис. 1.31) – почти вдвое по сравнению со значениями при 300 К, приблизительно совпадающими с классическими $3R$. Диапазон изменения теплопроводности этих металлов достаточно велик, но в первом приближении она следует за электронной составляющей, и вид $\rho(T)$ остается примерно неизменным.

Последними достаточно «хорошими» простыми металлами являются олово и свинец (подгруппа 4A) (рис. 1.32). У них вблизи точки плавления, в твердом и жидком состояниях теплоёмкость не сильно отличается от $3R$, электросопротивление при плавлении возрастает примерно вдвое, а двухкратное падение теплопроводности удовлетворительно соответствует соотношению В–Ф–Л.

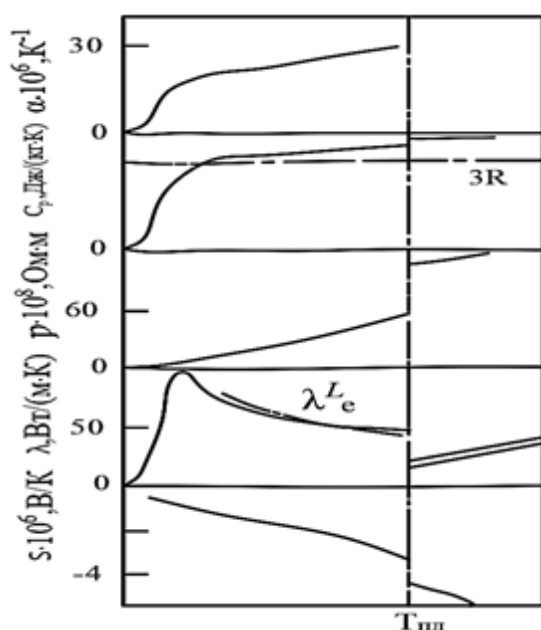


Рис. 1.32. Обобщенные температурные зависимости теплофизических свойств металлов 4A подгруппы (Sn, Pb).

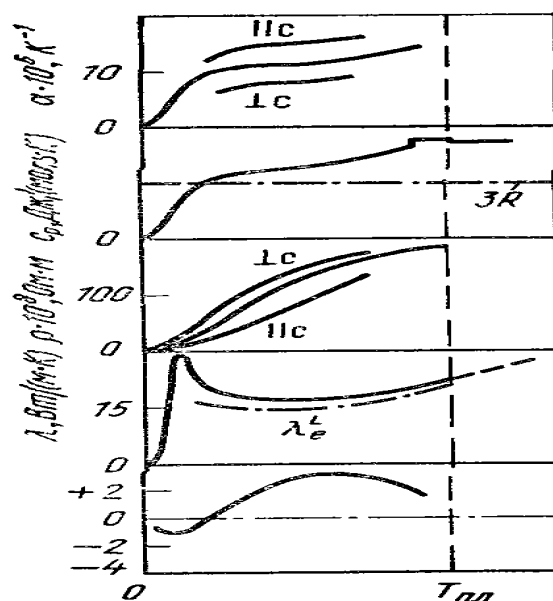


Рис. 1.33. Обобщенные температурные зависимости теплофизических свойств металлов 3B подгруппы (Sc, Y, La).

Переходные металлы имеют заметно иные теплофизические характеристики. Металлы подгруппы 3В – скандий, иттрий и лантан, начинающие соответствующие ряды переходных металлов (рис. 1.33), отличаются заметно меньшими значениями ТКЛР и коэффициентов проводимости и существенно большими значениями теплоёмкости при высоких температурах. Температурная зависимость электросопротивления выше θ_D характеризуется отрицательной кривизной, а теплопроводность – положительным температурным коэффициентом. Для этих металлов не наблюдается существенного изменения электро- и теплопроводностей при плавлении и, хотя теплопроводность носит, в основном, электронный характер, вблизи $\theta_D \lambda \approx \lambda_e^L$.

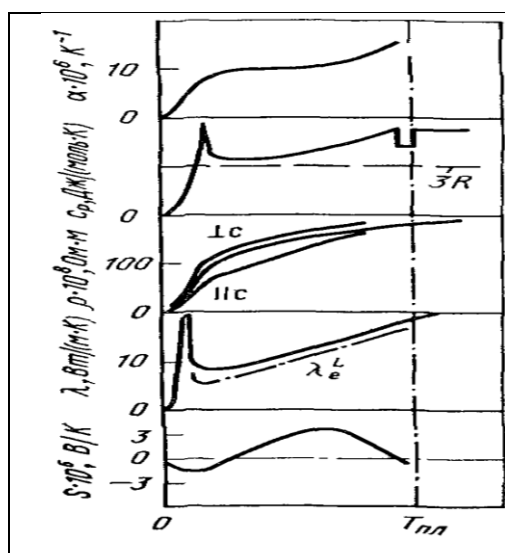


Рис. 1.34. Обобщенные температурные зависимости теплофизических свойств тяжелых лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

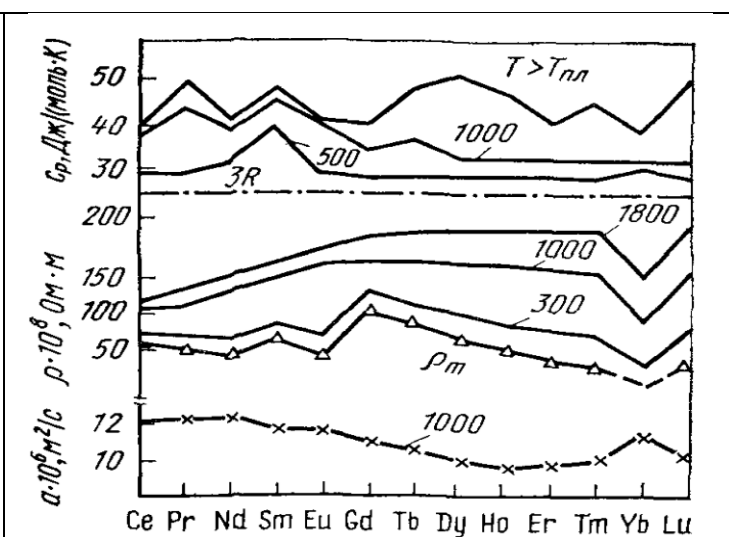


Рис. 1.35. Изотермы удельной теплоёмкости (c_p), удельного сопротивления (ρ) и температуропроводности (α) редкоземельных металлов (цифры у кривых – T , K)

Тяжелые РЗМ (рис. 1.34), несмотря на наличие точек низкотемпературных магнитных фазовых переходов в парамагнитной высокотемпературной области, имеют характеристики, мало отличающиеся от таковых для иттрия и скандия. И для них теплоёмкость, имеющая плато в

районе $\theta_D - 2\theta_D$, далее начинает сильно возрастать и в жидком состоянии почти вдвое превышает $3R$. При этом исчезает анизотропия электросопротивления, а при плавлении значения кинетических характеристик почти не изменяются.

В этой связи представляет определенный интерес изучение поведения изотерм теплоёмкости и кинетических свойств всего ряда редкоземельных металлов (рис. 1.35). Видно, что при температурах 300—500 К они отличаются заметной индивидуальностью характеристик, причем максимум электросопротивления гадолиния и самария соответствует максимуму магнитных вкладов, что отражает влияние рассеяния электронов на магнитных неоднородностях. Европий и иттербий имеют существенно меньшие значения удельного электросопротивления. Теплоёмкость самария при 500 К заметно больше $3R$, что, видимо, является отражением влияния магнитного вклада, хотя эти эксперименты требуют дополнительного уточнения. Для остальных РЗМ она лишь незначительно превышает $3R$. При повышении температуры до 1000 и далее до 1800 К (см. рис. 1.35) наблюдается существенное увеличение теплоёмкости и заметное сглаживание индивидуальности в значениях кинетических коэффициентов.

Из переходных металлов наиболее интересными, судя по выявленным эффектам, являются редкоземельные металлы. Как отмечалось в [140], в них также наиболее сильно проявляется эффект сближения кинетических характеристик с повышением температуры, отмеченный для d -металлов. Существенным во всех этих случаях является то, что в ГПУ металлах средняя анизотропия кристаллической решетки не уменьшается, а даже несколько растет, приближаясь к идеальному значению.

Главной причиной всех этих эффектов является уменьшение длины свободного пробега электронов в металлах и приближение ее к межатомному расстоянию. Действительно, при приближении длины свободного пробега необходимо учитывать соотношение Ландау-Пайрлса (46), которое удобно записать в виде, соответствующем соотношению неопределенностей

Гайзенберга $\delta k_F = \Lambda^{-1}$, где δk_F – неопределенность фермиевского волнового числа, Λ – длина свободного пробега электрона (неопределенность его координаты, т. е. расстояние, на котором «забывается» информация о начальной фазе электрона).

Таким образом, уменьшение длины свободного пробега электронов в металлах должно приводить к уменьшению анизотропии электро-, тепло- и температуропроводности и это может происходить задолго до точки плавления, поскольку критерием здесь является большое значение удельного электросопротивления. Именно по этой причине в гексагональных простых металлах указанный эффект почти не наблюдается: даже в точке плавления в большинстве случаев сопротивление не достигает значений, больших 100 мкОм·см, где в переходных металлах наблюдается начало эффекта «насыщения». Особо следует отметить, что в таком металле, как висмут, концентрация электронов мала и критерий (46) $I < k_F \Lambda_e$ (критерий Ландау-Пайрлса [137], k_F – модуль волнового вектора фермиевского электрона; Λ_e – длина его свободного пробега) выполняется достаточно хорошо, а анизотропия сохраняется вплоть до точки плавления, несмотря на большое ρ .

Отметим, что длина свободного пробега электронов непосредственно не измеряется, но о ее «насыщении» можно судить не только по насыщению электросопротивления ($c \frac{\partial \rho}{\partial T} \rightarrow 0$), но и по насыщению приведенной теплопроводности λ/T [140].

Другим критерием может явиться исчезновение или уменьшение скачка электросопротивления при плавлении [141]. В этом случае с точки зрения механизма рассеяния электронов жидкое состояние не отличается от твердого — электроны при малой длине свободного пробега «не чувствуют» исчезновения дальнего порядка. Возможно, именно это и является причиной того, что наблюдается сближение кинетических свойств металлов одной подгруппы, существенное уменьшение или исчезновение добавочного электросопротивления в сплавах и даже уменьшение различия между

характеристиками различных металлов. На наш взгляд, этими же причинами обуславливается и рост теплоёмкости металлов при высоких температурах.

Действительно, положение о том, что электронный вклад в теплоёмкость металла при $T > T_D$ не превышает нескольких процентов, является основополагающим в физике твердого тела и физике металлов [135—137]. Это является следствием вырождения электронного газа и малостью теплового слоя по сравнению с энергией Ферми. Небольшое (~20 %) увеличение теплоёмкости в простых металлах может быть обусловлено ангармоническими или вакансионными вкладами [136, 137, 138, 139]. Вряд ли эти причины могут обусловить столь большой рост теплоёмкости, который наблюдается в переходных металлах, особенно в связи с тем, что в простых металлах он не виден даже при достаточно сильном перегреве (по крайней мере, вдали от критической точки). Возможно, что наблюдаемое явление связано со снятием вырождения с электронного газа в условиях малых длин свободного пробега, когда фаза волновой функции «забывается» уже на расстоянии ближайшего соседа. В этой связи становится неясным, насколько «хорошей» является статистика Ферми — Дирака и не имеет ли место снятие вырождения в связи с возрастанием локализации кинетических электронов.

Согласно теории Дебая, при низких температурах теплоёмкость металлов пропорциональна T , а при повышении температуры постепенно приближается к пределу Дюлонга-Пти, то есть закон Дюлонга-Пти можно рассматривать как высокотемпературный предельный случай теории Дебая. Закон Дюлонга-Пти утверждает, что $C_V = 3R = 24.94$ Дж/(моль·К) и справедлив для кристаллических твёрдых тел при температурах $T \gg \Theta_D$. Для алюминия $\Theta_D = 390-430$ К. Следовательно, условия хорошего выполнения закона Дюлонга-Пти достигается при $T > (2-3)\Theta_D$, т.е. выше 800-1200 К. В исследуемых алюминиево-железовых сплавах с модифицирующими добавками закон Дюлонга-Пти не может полностью описать экспериментальную зависимость теплоёмкости от температуры, поскольку модифицирование приводит к изменению спектра колебаний кристаллической

решётки, образованию интерметаллидных фаз и изменению плотности фононных состояний. Поэтому для интерпретации экспериментальных данных более обоснованным является использование представлений теории Дебая.

Для понимания этих явлений и для создания достаточно полной физики теплофизических и кинетических свойств металлов при высоких температурах нужны дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, и, в частности, изучение корреляции в поведении теплофизических и магнитных характеристик. К сожалению, отсутствие последовательной теории кинетических и теплофизических свойств металлов при высоких значениях удельного электросопротивления и малых длинах свободного пробега заметно сдерживает понимание физических процессов при высоких температурах.

Получение таких обобщенных температурных зависимостей представляется важным, так как данная проблема является актуальной и необходима достоверная оценка вновь получаемых сплавов или прогнозирование поведения свойств тех металлов у которые еще недостаточно изучены.

В целом из анализа литературного обзора можно сделать вывод о том, что данные о структурообразовании, теплофизических свойствах алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_{5\text{K}10}$ с добавками щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов цериевой подгруппы, олова, свинца и висмута требуют более внимательного подхода и проведения исследований для получения дополнительной информации и систематизации данных по теплофизическим и термодинамическим свойствам указанных сплавов.

На основе вышеизложенного нами были поставлены следующие основные задачи:

-синтез бинарных и тройных алюминиевых сплавов составов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_{5\text{K}10}$, легированных щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами цериевой подгруппы, а также оловом, свинцом и

висмутом с учетом особенностей фазовых диаграмм соответствующих систем [22];

- изучение влияния концентрации компонентов и температуры на теплофизические и термодинамические свойства исследуемых сплавов [77];

- выбор наиболее рациональных составов алюминиевых сплавов, содержащих добавки щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов цериевой подгруппы, а также олова, свинца и висмута в воздушной атмосфере при высоких температурах с целью получения сплавов с наилучшими теплофизическими и термодинамическими характеристиками.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Теория метода исследования теплофизических параметров твёрдых тел

В литературе существует много методов экспериментального изучения теплофизических параметров твёрдых тел, которые характеризуются изменением состояния веществ в зависимости от температуры. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, эталонного и исследуемого образца по закону Ньютона-Рихмана, позволяющий непосредственно определять, не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики. Данный метод позволяет с достоверной точностью определять температуры тепловых эффектов без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоёмкости веществ от температуры [20, 21].

При расчете термодинамических функций широко используются температурные зависимости теплоёмкости веществ. Теплоёмкость твердых, жидких и газообразных веществ растёт с температурой. Для одноатомных веществ это правило не выполняется, т.к. их теплоёмкости не зависят от температуры. Сложная зависимость $C_p^0 = f(T)$ наблюдается у твердых веществ.

Разработка теории теплоёмкости твердых веществ впервые была предпринята А. Эйнштейном. В узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества атомы находятся в непрерывном колебательном движении. Согласно теории А. Эйнштейна, колебания атомов являются гармоническими. Дальнейшее развитие теория теплоёмкости получила в квантовой теории теплоёмкости твердых тел Дебая и ряда других ученых [77]. Дебай рассматривает твердое тело при низких температурах как непрерывную упругую среду, в которой в результате взаимодействия атомов, группы атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоёмкости от температуры в широких ее пределах не имеется простого математического соотношения. Для этого

наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста-Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоёмкость тел с более сложной структурой отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [20, 21, 17, 142].

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности теплоёмкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала установление величины теплоёмкости является, как сложной, так и важной научно-технической задачей [142].

Расчет теплоёмкости металлов основывается на следующих уравнениях. Количество тепла, переданное образцом объёма dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV d\tau, \quad (2.1)$$

где C_p^0 - удельная теплоёмкость, ρ - плотность, T - температура образца (принимается одинаковой во всех точках при малых линейных размерах и высокой теплопроводности металла).

Величину δQ можно подсчитать также по закону Ньютона-Рихмана

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2.2)$$

где dS -элемент поверхности, T_0 -температура окружающей среды, α - коэффициент теплоотдачи. Приравнявая выражения (2.1) и (2.2), получим

$$C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV d\tau = \alpha (T - T_0) dS d\tau \quad (2.3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \cdot \frac{dT}{d\tau} d\tau \cdot dV = \int_S \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.4)$$

Полагая, что C_p^0 , ρ не зависят от координат точек объема, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать

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

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (2.6)$$

где V -объем всего образца, $\rho \cdot V = m$ -масса, S -суммарная площадь поверхности образца.

Соотношение (2.6) для двух образцов одинакового размера при допущении $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ пишется так:

$$C_{p2}^0 = C_{p1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{p1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}. \quad (2.7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и удельную теплоёмкость эталона C_{p1}^0 , можно вычислить удельную теплоёмкость исследуемого вещества C_{p2}^0 из уравнения

$$C_{p2}^0 = C_{p1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ –масса первого образца, $m_2 = \rho_2 V_2$ –масса второго образца, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ - скорости охлаждения образцов эталона и исследуемого сплава при данной температуре [23].

2.2. Экспериментальная установка по измерению теплоёмкости

Измерение теплоёмкости проводилось по методике, описанной в работах [143-147]. Общий вид и принципиальная схема экспериментальной установки представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Установка включает следующие узлы (рис. 2.2): автотрансформатор (1), терморегулятор (2), электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5), которые тоже могут

перемещаться, представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с каналами с одного конца для ввода термодатчиков. Концы термодатчиков подведены к цифровым термометрам «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).



Рис. 2.1. Общий вид экспериментальной установки по измерению удельной теплоёмкости твёрдых тел.

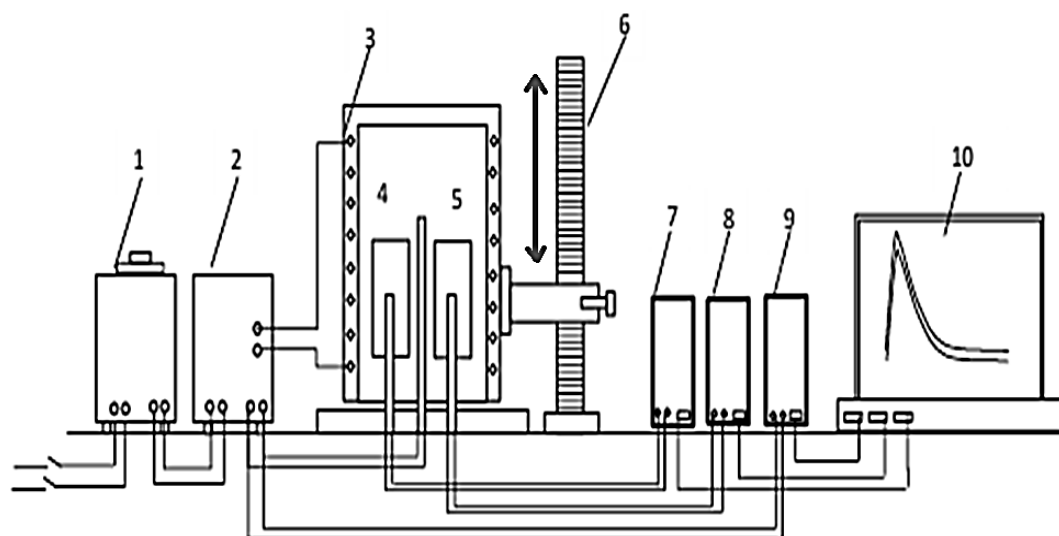


Рис. 2.2. Принципиальная схема установки для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон 6-стопка электропечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр общего назначения; 9-цифровой термометр эталона; 10-регистрационный прибор.

Включение экспериментальной установки по измерению удельной теплоёмкости производится в два этапа: подготовительный и включение прибора. На первом этапе собственно образец и эталон (медь Cu) вставляются в специальные держатели-тигли, установленные в высокотемпературной печи.

Второй этап начинается с запуска высокотемпературной электрической печи (1) и программы, установленной в компьютере (10). С помощью терморегулятора (2) выставляется необходимая температура. С помощью цифрового термометра фиксируется начальная температура печи. Затем образец и эталон вдвигаются в электрическую печь и нагреваются до выбранной температуры. Температура внутри печи контролируется по показаниям цифрового термометра и автоматически регистрируется компьютером (10).

После достижения заявленной температуры начинается процесс охлаждения образца и эталона выдвиганием их из электрической печи и фиксацией температуры на цифровом термометре. Далее через каждые 10 секунд компьютером регистрируются значения температур до выравнивания с температурой окружающей среды [77].

2.3. Методика измерения теплоёмкости твердых тел, обоснование и выбор режима охлаждения

В работах [148, 149] показано, что скорость охлаждения образца зависит от величины отношения площади его поверхности к объему. В [150] показано, что чем больше отношение площади поверхности образца к его объему, тем больше скорость падения температуры. Это утверждение считается справедливым и наглядно демонстрируется для образцов с цилиндрической формой.

Для таких образцов температурное поле можно записать в следующем виде:

$$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n e^{-m_n \tau}. \quad (2.9)$$

Здесь множители A_n и U_n – постоянные коэффициенты; $\vartheta = t - t_{\text{ср}}$ [150]. Геометрическая форма образца подбирается в зависимости от вида множителей A_n и U_n . Для образцов одинаковой формы различным значениям распределения температуры будут соответствовать разные значения множителя A_n .

Изменение скорости охлаждения в локальных точках образца на начальных стадиях в интервале времени от $\tau=0$ до $\tau=\tau_1$ связано с характером первоначального распределения температуры по объёму. Поэтому температурное поле образца можно будет найти посредством всех членов уравнения (2.9).

Начальная стадия процесса охлаждения является неупорядоченной. Она характеризуется зависимостью скорости изменения температуры внутри образца от вида её начального распределения. С момента времени, когда температура становится $\tau > \tau_1$, начинается процесс охлаждения на границе образец - среда, помимо этого учитываются физико-химические свойства, форма и размеры образца. В этом случае температурное поле образца определяется уравнением

$$\vartheta = A_1 U_1 e^{-m_1 \tau}. \quad (2.10)$$

Это уравнение показывает, что изменение температурного поля не связано с начальными условиями распределения температуры.

Прологарифмировав обе части уравнения (2.10), получим

$$\ln \vartheta = \ln AU - m\tau$$

или

$$\ln \vartheta = -m\tau + C(x, y, z). \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) указывает на то, что температура во всех точках поля меняется по линейному закону, т.е. имеет место стационарное состояние. Следовательно, общий процесс охлаждения можно разделить на три стадии:

1. стадия, характеризуемая зависимостью от начального распределения температуры, а связь между ϑ и τ подчиняется соотношению (2.9);

2. регулярная стадия, где связь между полем ϑ и временем τ подчиняется соотношению (2.10);

3. стадия теплового равновесия, при которой температура образца равняется температуре окружающей.

Из указанных стадий наиболее подходящей для наших исследований является вторая-регулярная. Исходя из этого, продифференцировав (2.11) по времени τ , получим

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = -m = \text{const.} \quad (2.12)$$

Данное уравнение характеризует взаимосвязь скорости изменения температуры с некоторой постоянной величиной m , называемой темпом охлаждения. Величина m не зависит от координат и времени, его размерность 1/с. Постоянная m зависит только от физическо-химических характеристик образца, процесса охлаждения на его поверхности, формы и размеров тела.

Таким образом, регулярный режим характеризуется изменением температурного поля во времени и описывается простой экспонентой, одинаковой относительной скоростью охлаждения m для всех точек образца и не зависящей от координата и времени [150].

Согласно первой теореме Кондратьева [151], темп охлаждения однородного и изотропного образца пропорционально коэффициенту теплоотдачи α поверхности образца и обратно пропорциональна его теплоёмкости. Названный Г.М. Кондратьевым в [151] метод регулярного теплового режима справедлив в том случае, когда температура окружающей среды постоянная.

В работе [152] А.В.Лыков указывает, что тепло по образцу может распространяться не только по температурному полю, но и как тепловой поток. Следовательно, необходимости в делении на различные регулярные режимы нет. Исходя из этого, в качестве регулярного теплового режима справедливо записать выражение

$$-\frac{dt}{d\tau} = m (t_{cp} - t), \quad (2.13)$$

где t - средняя температура образца, t_{cp} -температура среды, m -постоянная величина или темп охлаждения.

Отсюда вытекает, что скорость изменения температуры образца $\frac{dt}{d\tau}$ прямо пропорциональна разности температуры по объему образца. Следует отметить, что в данном случае темп охлаждения, помимо перечисленных физических условий, также зависит от поведения температуры среды [152].

Теория регулярного теплового режима используется во многих теплофизических и термодинамических исследованиях, таких как коэффициент теплоотдачи α , коэффициент излучения σ и термическое сопротивление и др. Метод удобен из-за простоты техники измерений, быстротечности эксперимента и высокой точности результатов [150], за что и был выбран нами в качестве основного при измерении удельных теплоёмкостей объектов [149].

Для определения скоростей охлаждения строят кривые охлаждения (термограммы) в виде зависимостей температуры от времени при охлаждении образца в неподвижном окружающем воздухе [143, 149, 153-157].

В процессе эксперимента при высоких температурах использовали метод сравнения кривых охлаждения эталона (Cu) с известной удельной теплоёмкостью с кривой охлаждения испытуемого образца при соблюдении необходимых нормативов:

- нагрев и охлаждение образцов должны производиться в одинаковых температурных интервалах, а их коэффициенты теплоотдачи должны иметь близкие значения;
- образцы должны иметь одинаковые форму и площадь поверхности.

2.4. Обработка и расчет погрешностей измерений теплоёмкости в режиме охлаждения

Целью эксперимента является измерение теплоёмкости образцов ниже критических точек путём медленного охлаждения, позволяющим повысить точность и воспроизводимость измерений, снизить погрешность.

Поставленная цель достигается тем, что в рабочую зону печи одновременно помещаются испытуемый образец и эталон и производится их нагрев до выбранной температуры с последующим охлаждением при одинаковых условиях, что позволяет исключить погрешность при сравнении кривых охлаждения эталона и измеряемого образца. Точность измерения температуры составляет $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, а погрешность $0,5\%$.

На рис. 2.3 представлены временные зависимости температур образца и эталона в процессе нагрев-охлаждение.

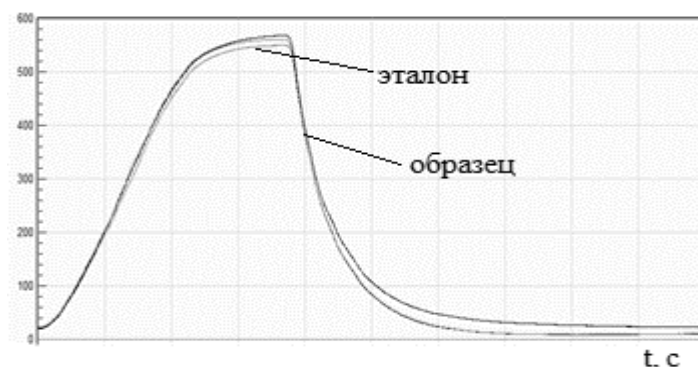


Рис. 2.3. Временные зависимости температур образца и эталона в процессе нагрев-охлаждение.

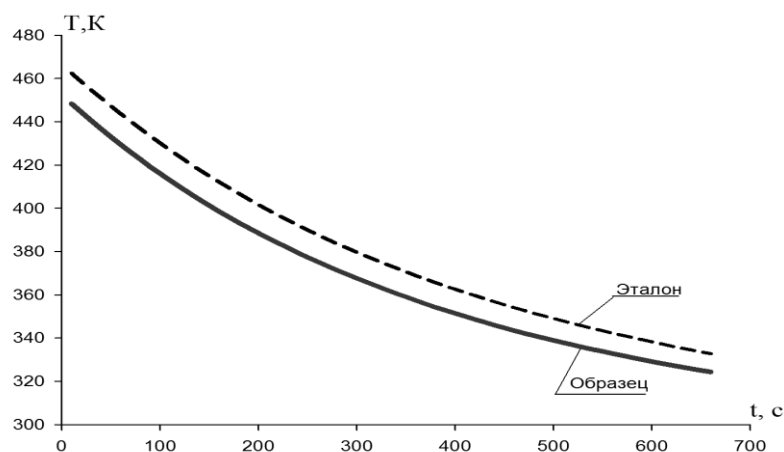


Рис. 2.4. Временные зависимости температур образца и эталона при охлаждении: (---) – образец; (—) – эталон.

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R^2_{\text{корр}} = 1,0 \div 0,998$ подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры

использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляет 1,5%, а в интервале более 400 °С -2,5 %. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%, в нашем случае она составляла 1,5% [153].

Расчет погрешностей измерений можно провести по упрощенной схеме. Для этого воспользуемся следующими правилами:

-абсолютная погрешность суммы/разности двух величин с известными погрешностями равна

$$\sigma_{A+B} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}, \quad (2.14)$$

-относительная погрешность ($\sigma_A = \sigma_A / A$), произведения/деления двух величин с известными погрешностями равна

$$\varepsilon_{A+B} = \sqrt{\varepsilon_A^2 + \varepsilon_B^2}, \quad (2.15)$$

Например, учитывая, что приборная погрешность измерения температуры $\sigma_T = 2$ К, а времени $\sigma_t = 5$ сек, погрешность скорости остывания образцов можно оценить как

$$\begin{aligned} \sigma_{\Delta T} &= \sigma_T \sqrt{2}, \quad \sigma_{\Delta t} = \sigma_t \sqrt{2}, \\ \varepsilon_{\Delta T / \Delta t} &= \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta T}}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta t}}{\Delta t}\right)^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Оценка относительной/абсолютной погрешностей теплоёмкости образцов производится по соотношению

$$\varepsilon_c = \sqrt{\varepsilon_{(\Delta T / \Delta t)_y}^2 + \varepsilon_{(\Delta T / \Delta t)_x}^2}, \quad (2.17)$$

Ниже представлены некоторые результаты расчета погрешностей измерений на примере алюминия по отношению к меди и наоборот. Для определения погрешности метода предварительно измеряли теплоёмкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоёмкость алюминия относительно меди. Результаты измерения для трех параллельных

экспериментов представлены в табл. 2.1 и 2.2. Расчётное значение погрешности измерений теплоёмкости меди марки М00 не превышает 1,5%.

Таблица 2.1

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

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

Таблица 2.2

Теплоёмкость (кДж/(кг·К) меди марки М00 и эталона (АI/марки А7)

Т, К	Cu марки М00 по данным [157]	Cu марки М00			Эталон (АI марки А7) по данным [158]
		Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	
300	0,3850	0,3759	0,3699	0,3678	0,9032
400	0,3977	0,3883	0,3820	0,3800	0,9472
500	0,4080	0,3984	0,3919	0,3899	0,9879
600	0,4169	0,4070	0,4004	0,3984	1,0306
700	0,4251	0,4151	0,4083	0,4064	1,0803
800	0,4336	0,4234	0,4164	0,4146	1,1424

Далее в качестве эталона для определения теплоёмкости алюминия была взята медь марки М00. В этом плане именно медь является более надёжным металлом, поскольку он характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоёмкости, определенными многими авторами разными параллельными методами [157]. Следует

отметить, что исследования по измерению удельной теплоёмкости меди и алюминия марки А7 проводились в абсолютно одинаковых условиях, отчего наши данные получились аналогичными и сошлись почти на 99 % с данными справочника [158].

В данном случае ключевым параметром является число Био, поскольку именно оно показывает, можно ли считать температуру внутри образца практически одинаковой по всему образцу при охлаждении. Следовательно: температура внутри каждого цилиндра практически выравнивается мгновенно по сравнению со скоростью охлаждения; внутренние температурные градиенты малы; кривые охлаждения определяются главным образом теплоёмкостью и массой образца, а не ограничениями теплопроводности внутри тела; поэтому использование меди М00 в качестве эталона не приводит к заметной методической ошибке из-за различия теплопроводностей.

Для цилиндра размером 16x30 мм, охлаждаемого в воздухе, число Био очень мало ($Bi < 0.01$), поэтому различие теплопроводностей меди и сплавов практически не нарушает метод сравнения. С этой точки зрения медь марки М00 выбрана корректно.

2.5. Методика получения сплавов

Сплавы получают разными методами и одним из них является метод гомогенизации. Гомогенизация, являясь одним из видов отжига, в производстве и технологии получения алюминия широко используется на практике. Гомогенизация обычно применяется для термодинамически неустойчивых структур, деформированных материалов, в которых в процессе термической обработки структура становится более гомогенной [160]. В процессе гомогенизации также улучшаются физико-химические свойства

материалов, подвергшихся деформированию, уменьшаются технологические отходы.

В режиме гомогенизации (отжига) основную роль играют температура и время выдержки. Поскольку гомогенизация сопровождается повышением температуры и ростом скорости процесса, то существенную роль при этом играет диффузия легирующих компонентов в объём металлической матрицы. В работе [27] показано, что рост температуры на 55-60 °C может на порядок повысить коэффициенты диффузии. В процессе гомогенизации температурный режим выбирается таким образом, чтобы он был больше температуры плавления легирующих компонентов. В процессе гомогенизации важно принимать во внимание присутствие неравновесной эвтектики и ее температуры плавления $T_{плэв}$, так как при сильном нагреве выше $T_{плэв}$ эвтектика плавится. В процессе гомогенизации, до появления жидкой фазы нельзя допускать нагрева. В [161] указывается, что этот нагрев может привести к образованию пор и окислению, а впоследствии к снижению прочности и пластичности сплавов.

Учитывая, что в гомогенизации используют объемные слитки, а окисление происходит в тонких граничных слоях, в последнее время гомогенизацию стали проводить выше температуры плавления неравновесной эвтектики. Такой процесс называется высокотемпературной гомогенизацией и она предназначена для повышения механических показателей изделий. В [27] указана важность процесса выдержки при гомогенизации и говорится, что при выдержке неравновесные эвтектические включения фазы Al-Cu должны полностью растворяться. Величина этих включений зависит от процесса кристаллизации. Соответственно, следует принимать во внимание, что при гомогенизации выдержка для крупных образцов должна быть дольше, чем для мелких [160]. Также следует отметить, что выдержка во многом зависит от коэффициента диффузии легирующих элементов в алюминии. Время выдержки для алюминиевых сплавов 3 - 50 ч., в то время как температура гомогенизации меняется от 400 до 600 °C [28]. Что касается скорости

охлаждения, здесь время не устанавливается, образец охлаждается в зависимости от температуры окружающей среды. Независимо от вторичных интерметаллидных кристаллов, которые выделяются из твердого раствора, межплоскостное расстояние имеют равномерное распределение и пластичность сплава остается высокой [160].

В работе нами был выбран следующий режим гомогенизации. Сплавы алюминия с легирующей добавкой (железо) в виде лигатуры $\text{Al}+4,5\text{мас. \%Fe}$ непосредственно извлекались из электролизера. Для эксперимента нами планировалось легирование алюминиевых сплавов с различными металлическими модификациями, что, в свою очередь, упирается в проблему получения этих сплавов. Эта проблема решается с помощью шахтной лабораторной печи типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) в интервале 800–850 °С. Концентрацию модифицирующих элементов в сплавах варьировали в интервале 0,05–2,5 мас. %. Модифицирующие добавки вводились в чистом виде, поскольку они являются легкоплавкими [163].

Процесс гомогенизации, выполнен непосредственно в нашей лаборатории. Равномерность распределения модифицирующих элементов в алюминиевых сплавах получали путем выдержки процесса гомогенизации до 240 часов при температуре 573К. Именно такая выдержка оптимальна для равномерного распределения модифицирующих добавок [27, 28, 163].

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВО- ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА AlFe2.18, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЩЕЛОЧНЫМИ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

3.1. Исследование температурной зависимости теплоёмкости и приращений термодинамических функций сплава AlFe2.18

Для полномасштабного исследования влияния различных металлических добавок на теплофизические и термодинамические свойства алюминиево-железовых сплавов прежде всего необходимо было исследовать свойства самой основной матрицы- сплава AlFe2.18.

Алюминиевый сплав AlFe2.18 (Al+2.18мас. %Fe) был извлечен непосредственно из электролизера алюминиевой компании ОАО «ТАЛКО». Для исследования теплоёмкости отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и высотой 30 мм [164]. Равномерность распределения элементов в сплаве AlFe2.18 достигали путем гомогенизирующего отжига в течении 240 часов (10 суток) при 573K [28, 27].

Получаемые зависимости температуры образцов сплава от времени при охлаждении с достаточной точностью описываются уравнениями типа

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

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

Наличие в аппроксимирующем уравнении (3.1) двух экспоненциальных слагаемых связано с тем, что процесс охлаждения образца не является одноэтапным и не может быть достаточно точно описан одной экспонентой. Первое слагаемое $ae^{-b\tau}$ характеризует быстро протекающую стадию охлаждения, связанную с интенсивным отводом теплоты при больших перепадах температур между образцом и окружающей средой. Второе слагаемое $pe^{-k\tau}$ описывает более медленную стадию охлаждения, когда

температурный градиент уменьшается и скорость теплообмена снижается. Таким образом, использование суммы двух экспонент позволяет учесть наличие как быстрого, так и медленного механизмов теплоотвода и обеспечивает значительно лучшее совпадение расчётной кривой с экспериментальными данными по сравнению одноэкспоненциальной зависимостью

Дифференцируя (3.1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

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

По этой формуле нами была вычислена скорость охлаждения образца алюминиевого сплава AlFe2.18 и эталона (меди марки М00). График температуры охлаждения изучаемых образцов от времени представлен на рис. 3.1 а.

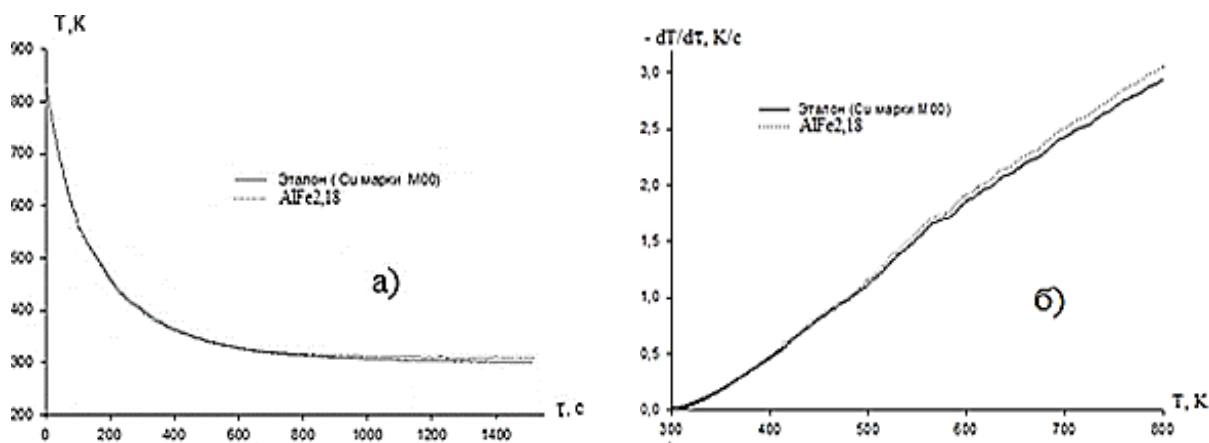


Рис. 3.1. Графики зависимости температур сплава AlFe2.18 от времени при охлаждении (а) и зависимости скоростей охлаждения сплава AlFe2.18 от температуры (б) и эталона.

Температурная зависимость скоростей охлаждения сплава и эталона представлена на рис. 3.1б. Обработкой кривых охлаждения образцов установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.1), которые приведены в табл. 3.1. Расчет скоростей охлаждения образца проводился по уравнению (3.2).

Таблица 3.1

Значение коэффициентов a, b, p, k, ab, pk уравнения (3.1)
для сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe2.18	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
	488.9564	6.66	329.5537	5.00	3.25	1.65
Эталон	481.7438	6.49	334.5049	8.04	3.13	2.69

Для определения удельной теплоёмкости сплава AlFe2.18 использовали формулу (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости сплава AlFe2.18 и эталона, описываемые уравнением:

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

Значение коэффициентов уравнения (3.3) представлены в табл. 3.2.

На рис. 3.2а и в табл. 3.3 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки

Таблица 3.2

Значение коэффициентов a, b, c, d уравнения (3.3)
для сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки М00)

Сплав	$a,$ Дж/(кг·К)	$b,$ Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3},$ Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$ Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R ²
AlFe2.18	676.6069	1.03	-1.3	9.31	0.9998
Эталон	324.4543	0.2751	-0.287	1.42	1.0

В работе [165] отмечено, что в температурном диапазоне 300 – 800К с увеличением температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe2.18 повышается.

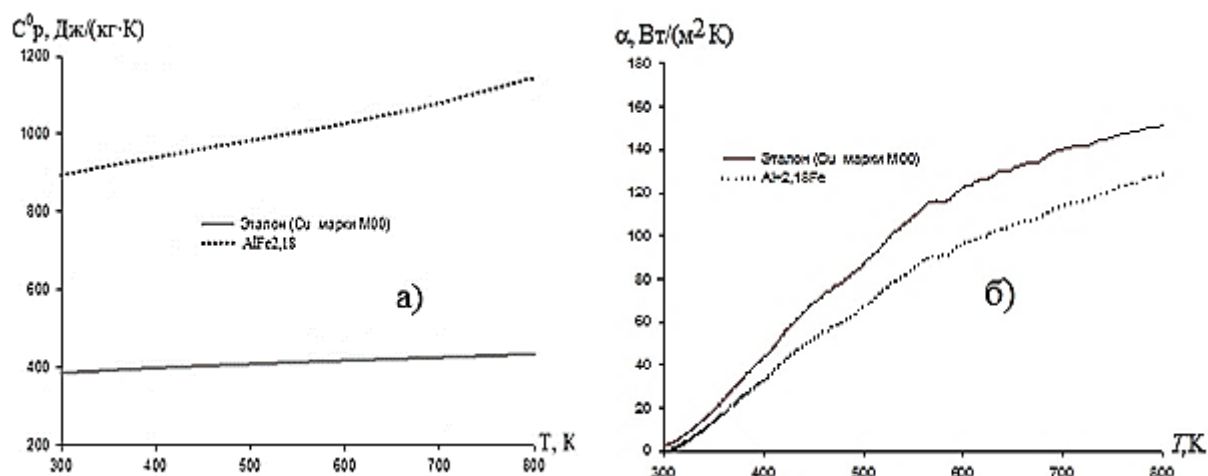


Рис. 3.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки М00).

Таблица 3.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$)
сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки М00)

Сплав	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	893.7439	940.1909	982.9819	1027.7029	1079.9399	1145.2789
Эталон	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

Температурная зависимость теплоёмкости уникальная характеристика каждого индивидуального вещества. Она позволяет сделать вывод о строении молекул, числе их степеней свободы, энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные), на которые также распределяется теплота, отчего и теплоёмкость растёт.

Используя численные данные по теплоёмкости сплава AlFe2.18 и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи (α , $\text{Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$) алюминиевого сплава AlFe2.18 и эталона (Cu марки М00) по формуле

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{dT_0}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (3.4)$$

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AlFe2.18 и эталона (медь марки М00) представлены на рис 3.2 б [166].

Для расчета температурных зависимостей приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава AlFe2.18 по (3.5)-(3.7) были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (3.3):

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

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

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

где $T_0^* = 298,15 \text{ K}$.

Результаты расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава AlFe2.18 и эталона (Cu марки М00) по уравнениям (3.5) -(3.7) представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Температурная зависимость термодинамических параметров сплава AlFe2.18 и эталона (Cu марки М00)

Сплав	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Al Fe 2.18	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)],, \text{ кДж/кг}$					
	1.652567	93.40305	189.5689	290.0638	395.3600	506.4885
Эталон	0.711986	39.8675	80.16671	121.419	163.519	206.4466
Сплав Al Fe 2.18	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)],, \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$					
	0.005526	0.269156	0.483566	0.666667	0.828879	0.977173
Эталон	0.002381	0.114937	0.204819	0.280006	0.344887	0.402197
Сплав AlFe2.18	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)],, \text{ кДж/кг}$					
	-0.00512	-14.2592	-52.2143	-109.936	-184.855	-275.25
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$

На рис. 3.3 демонстрируется температурная зависимость изменений термодинамических функций: энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) алюминиевого сплава и эталона (Cu марки М00). Из табл. 3.4 и рис. 3.3 следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии сплава AlFe2.18 повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса.

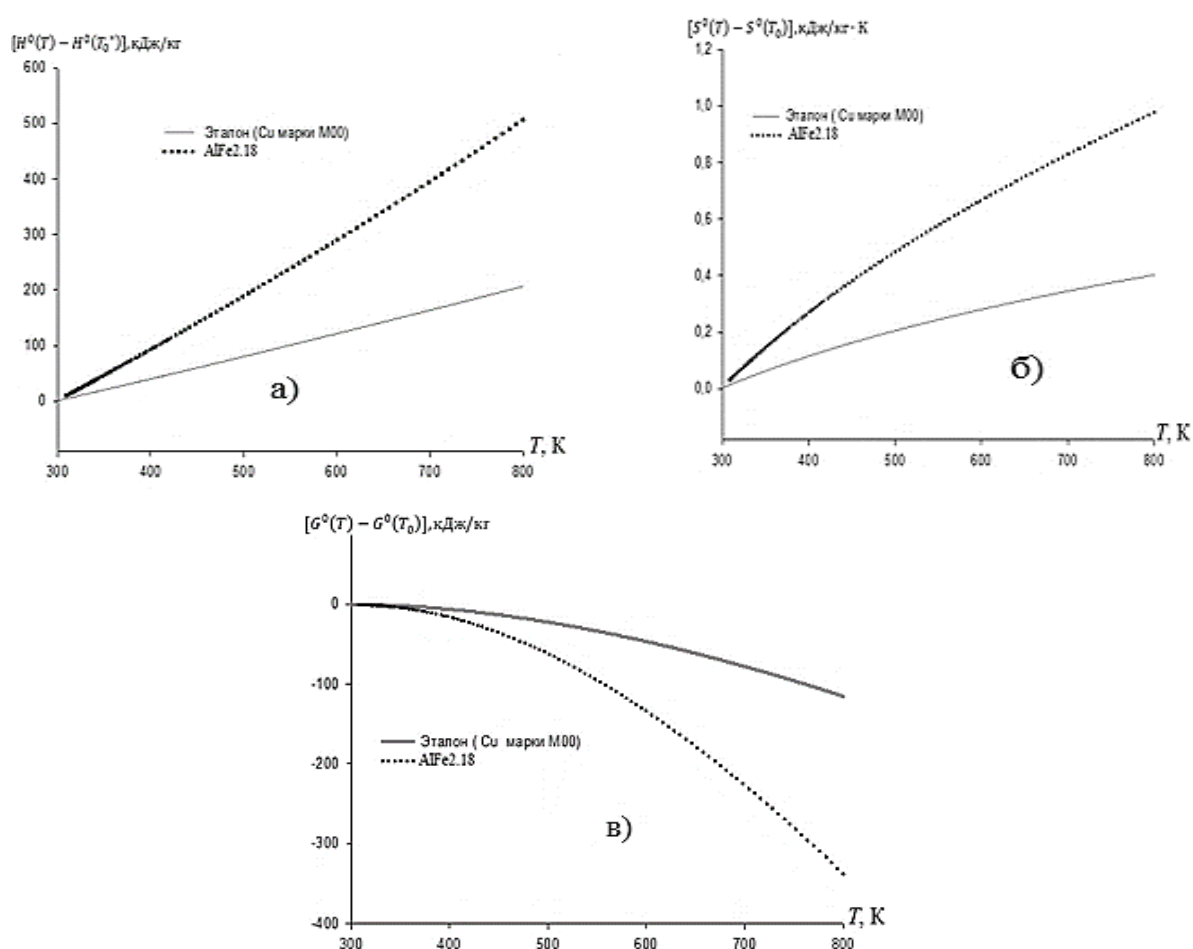


Рис. 3.3. Температурная зависимость приращений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) сплава AlFe2.18 и медного эталона.

3.2. Исследование влияния добавок щелочных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава $\text{AlFe}_{2.18}$

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с литием. Сплав алюминия $\text{AlFe}_{2.18}$ ($\text{Al}+2.18$ мас. %Fe) с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления при температуре 750—800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и лития марки технический "ЛЭ-1" (99 % Li, ГОСТ 8774-75) [148,149,159]. Введение лития в сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ приводит к изменению химического потенциала компонентов системы вследствие перераспределения межатомных взаимодействий и изменения фазового состава. Это сопровождается изменением термодинамических функций сплава (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия). Рост энтропии смешения и изменение энергетического состояния твёрдого раствора оказывают влияние на теплоёмкость, теплопроводность и другие теплофизические характеристики материала. При этом снижение энергии Гиббса свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости легированного сплава. Поскольку при добавке в сплав $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ изменяется химический потенциал и среда становится неоднородной, равномерность распределения элементов в сплаве $\text{AlFe}_{2.18}$ достигалась путем гомогенизирующего отжига в течении 240 часов (10 суток) при 573K. Среда становится однородной и во всех точках химический потенциал принимает одинаковое значение.

Сплавы алюминия с добавкой лития – это высокотехнологичные материалы. Добавление лития делает сплав легче, повышает его модуль упругости и прочность. Такой сплав $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ сохраняет достаточно высокую способность аккумулировать теплоту.

На рис. 3.4 представлены временная зависимость температур образцов алюминиево-железо-литиевого сплава ($\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$) и медного эталона при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б)

[168]. Значения коэффициентов уравнения (3.2) для данных сплавов обобщены в табл. 3.5.

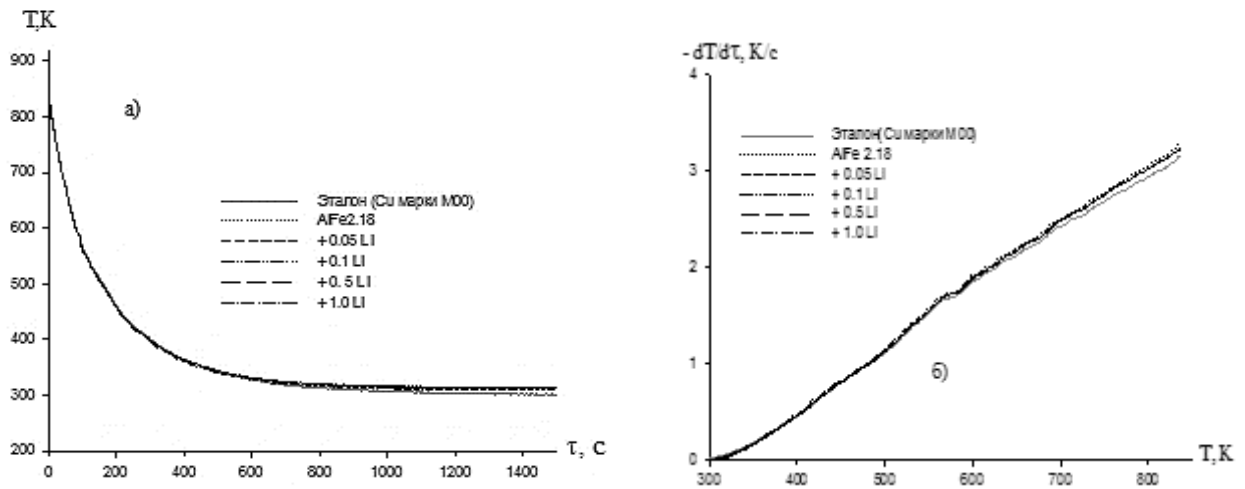


Рис. 3.4. Временная зависимость температур образцов алюминиево-железо-литиевого сплава ($\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$) и медного эталона при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б).

Таблица 3.5

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2) для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с литием, а также эталонного образца меди

Содержан ия лития в сплаве, масс. %	a , K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , K	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k$, $K \cdot c^{-1}$
$\text{AlFe}_{2.18}$	488.9564	6.66	329.5537	5.00	3.25	1.65
0.05 Li	485.3838	6.64	332.1482	4.91	3.22	1.63
0.1 Li	485.3845	6.64	332.6472	4.90	3.22	1.63
0.5 Li	485.3847	6.64	332.7470	4.90	3.22	1.63
1.0 Li	485.3850	6.64	332.9467	4.90	3.22	1.63
Эталон	481.7438	6.49	334.5049	8.04	3.13	2.69

Для вычисления удельной теплоёмкости сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ были использованы значения скоростей охлаждения эталона по формуле (3.2).

На рис. 3.5 приведены температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ и медного эталона, а в

табл. 3.6 и 3.7 приведены значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) и их температурная зависимость теплоёмкости, соответственно.

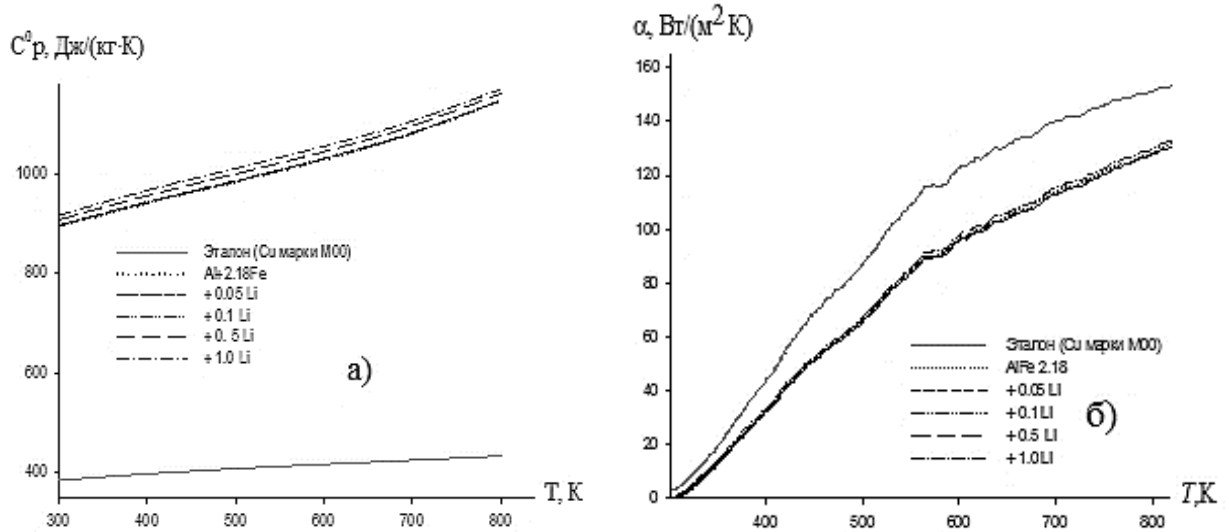


Рис. 3.5. График зависимости теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи от температуры (б) сплавов $\text{AlFe}_{2.18} + \text{Li}$ и медного эталона.

Таблица 3.6

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3)
для сплава $\text{AlFe}_{2.18} + \text{Li}$ и эталона (медь марки М00)

Содержание лития в сплаве, масс. %	a Дж/(кг·К)	b Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
$\text{AlFe}_{2.18}$	676.6069	1.0300	-1.3	9.31	0.9998
0.05 Li	679.3754	1.0205	-1.28	9.17	0.9997
0.1 Li	679.1168	1.0303	-1.29	9.24	0.9997
0.5 Li	675.1494	1.1084	-1.41	9.77	0.9997
1.0 Li	667.1544	1.2010	-1.55	1.04	0.9997
Эталон	324.4543	0.2751	-0.287	1.42	1.0

Таблица 3.7

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
сплавов AlFe_{2.18}+Li и эталона (медь марки М00)

Содержание лития в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe 2.18	893.7439	940.1909	982.9819	1027.7029	1079.9399	1145.2789
0.05 Li	895.0844	941.4634	984.2504	1028.9474	1081.0564	1146.0794
0.1 Li	896.4248	942.8528	985.5168	1029.9608	1081.7288	1146.3648
0.5 Li	907.1484	955.4374	998.9744	1043.6214	1095.2404	1159.6934
1.0 Li	916.0344	966.1144	1010.1544	1054.3944	1105.0744	1168.4344
Эталон	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

С помощью измеренных величин теплоёмкостей и экспериментально измеренных значений скоростей охлаждения, используя уравнение (3.4) рассчитаны коэффициенты теплоотдачи сплавов AlFe_{2.18}+ Li через каждые 100 К, которые обобщены в табл. 3.8 и на рис. 3.5 б [171].

Таблица 3.8

Температурная зависимость коэффициентов теплоотдачи
сплавов AlFe_{2.18}+Li и медного эталона

Содержание лития в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe _{2.18}	3,75	32,70	65,95	97,05	115,03	125,95
0,05 % Li	1,97	30,45	63,85	93,08	112,11	124,92
0,1 % Li	2,21	31,07	64,58	94,92	113,15	126,12
0,5 % Li	2,59	32,15	65,96	95,87	113,95	126,88
1,0 % Li	3,15	33,45	66,87	96,92	114,98	128,15
Эталон	3,66	43,85	86,12	120,09	139,25	149,95

Вычисленные значения приращений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса через 100 К, в соответствии с формулами (3.5) – (3.7), показаны в табл. 3.9 и на рис. 3.6 [167].

Таблица 3.9

Зависимость изменений энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/кг·К) и энергии Гиббса (кДж/кг) для сплавов AlFe2.18 с литием, а также эталонного образца меди от температуры

Содержание лития в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.6525	93.4030	189.5689	290.0638	395.3600	506.4885
0.05 Li	1.6550	93.5353	189.8280	290.4490	395.8645	507.0908
0.1 Li	1.6575	93.6758	190.1026	290.8386	396.3389	507.6133
0.5 Li	1.6773	94.8706	192.6064	294.7025	401.5631	514.1784
1.0 Li	1.6937	95.8774	194.7153	297.915	405.8088	519.3526
Эталон	0.7119	39.8675	80.16671	121.419	163.519	206.4466
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)					
AlFe2.18	0.00552	0.26915	0.48356	0.66666	0.82887	0.97717
0.05 Li	0.00553	0.26953	0.48423	0.66756	0.82995	0.97838
0.1 Li	0.00554	0.26994	0.48493	0.66847	0.83100	0.97949
0.5 Li	0.00561	0.27337	0.49128	0.67730	0.84193	0.99221
1.0 Li	0.00566	0.27626	0.49663	0.68466	0.85088	1.00241
Эталон	0.00238	0.11493	0.20481	0.28000	0.34488	0.40219
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
AlFe2.18	-0.00512	-14.2592	-52.2143	-109.936	-184.855	-275.250
0.05 Li	-0.00512	-14.2798	-52.2878	-110.088	-185.106	-275.616
0.1 Li	-0.00513	-14.3013	-52.3656	-110.248	-185.364	-275.983
0.5 Li	-0.00519	-14.4799	-53.0373	-111.682	-187.789	-279.592
1.0 Li	-0.00524	-14.6298	-53.6028	-112.887	-189.813	-282.576
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$.

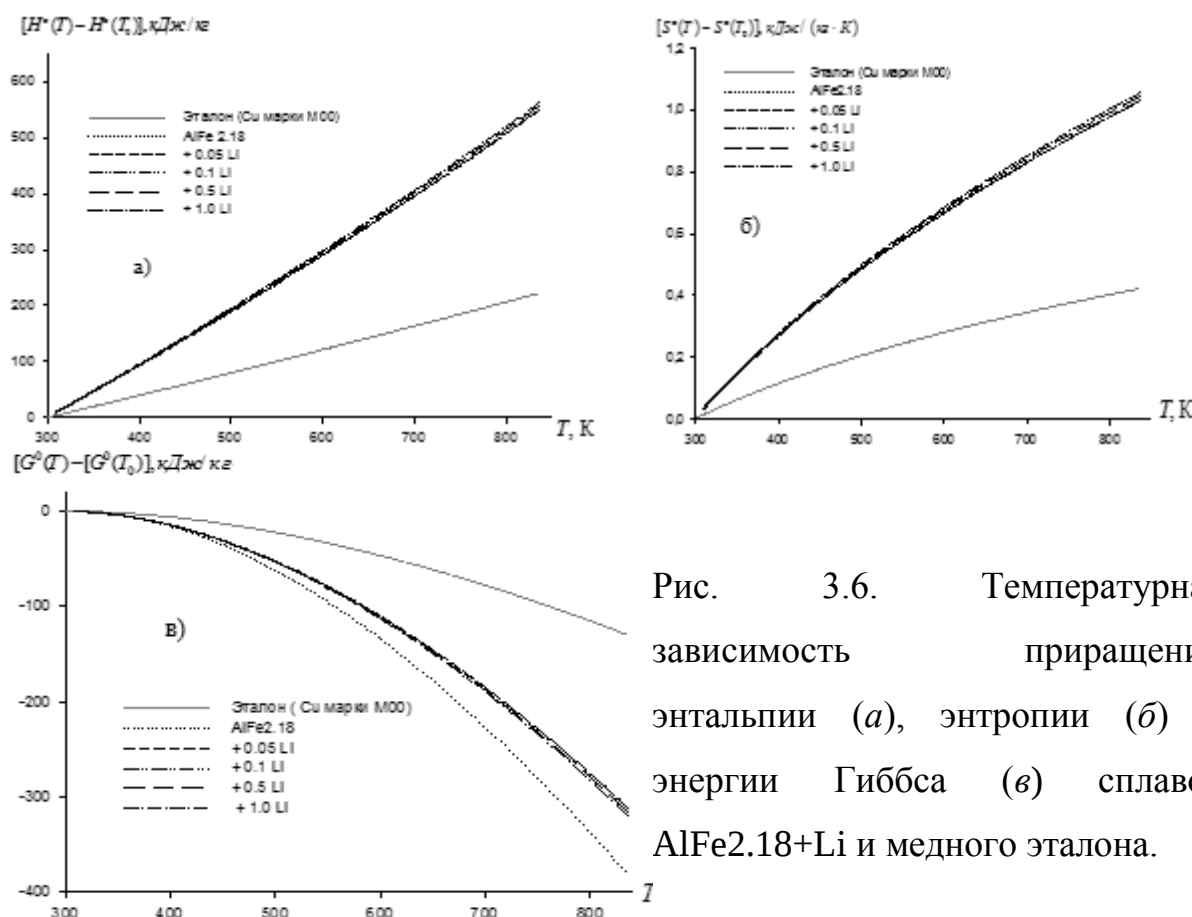


Рис. 3.6. Температурная зависимость приращений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ и медного эталона.

Как видно, с ростом концентрации лития теплоёмкость, энтропия и энтальпия сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ растут, а энергия Гиббса при этом уменьшается [169]. Рост теплоёмкости с ростом температуры объясняется возбуждением колебательных степеней свободы молекул, на которые также идёт теплота.

Указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Li}$ объясняется ростом числа степеней свободы частиц системы за счёт атомов лития, а также структурными изменениями, происходящими при модифицировании сплава литием.

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с натрием. В табл. 3.10 приведены расчетные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ модифицированного натрием и медного эталона. На рис. 3.7 продемонстрирована температурная зависимость алюминиевого сплава от

времени при охлаждении (а) и зависимость скорости охлаждения от температуры (б).

Таблица 3.10

Значение коэффициентов a, b, p, k, ab, pk уравнения (3.2)

для сплавов AlFe2.18+Na и медного эталона

Содержание натрия в сплаве, масс. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe2.18	488.9564	6.66	329.5537	5.00	3.25	1.65
0.05 % Na	485.3823	6.64	331.1501	4.92	3.22	1.63
0.1 % Na	485.3822	6.64	331.0503	4.93	3.22	1.63
0.5 % Na	485.3823	6.64	331.1501	4.92	3.22	1.63
1.0 % Na	485.3825	6.64	331.2499	4.92	3.22	1.63
Эталон	481.7438	6.49	334.5049	8.04	3.13	2.69

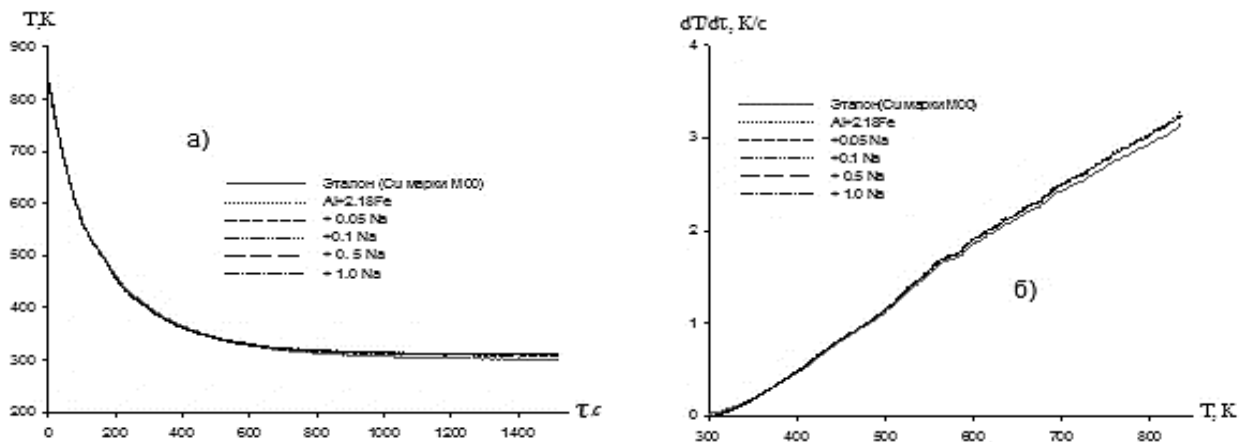


Рис. 3.7. Временная зависимость температур образцов алюминиево-железо-натриевых сплавов (AlFe2.18+Na) и медного эталона при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б).

Используя расчётные значения величин скоростей охлаждения образцов по уравнению (3.2), была вычислена удельная теплоёмкость сплава AlFe2.18+Na. Результаты расчёта свидетельствуют о том, что температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава AlFe2.18+Na и медного эталона описываются уравнением вида (3.3). Значения коэффициентов a, b, c, d

уравнения (3.3) приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3)
для образцов сплавов AlFe2.18+Na медного эталона

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	676.6069	1.03	-1.30	9.31	0.9998
0.05 % Na	677.5557	1.02	-1.27	9.13	0.9998
0.1 % Na	677.7839	1.02	-1.27	9.13	0.9998
0.5 % Na	679.0209	1.02	-1.27	9.13	0.9997
1.0 % Na	680.6489	1.02	-1.27	9.13	0.9997
Эталон	324.4543	0.2751	-0.28	1.42	1.0

В табл. 3.12 и на рис. 3.8 и представлены расчётные температурные зависимости теплоёмкости по формулам (2.8) и (3.3) через каждые 100 К и графики температурных зависимостей теплоёмкости и коэффициентов теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с натрием и эталона. Из табл. 3.12 видно, что теплоёмкость алюминиевого сплава с увеличением содержания натрия повышается. Из рис. 3.8 следует, что увеличение содержания натрия приводит к уменьшению значения коэффициента теплоотдачи сплава, а повышение температуры приведет к росту.

Таблица 3.12

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
сплавов AlFe2.18+Na и медного эталона

Содержание натрия в сплаве, масс. %	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	893.743	940.190	982.981	1027.703	1079.94	1145.27
0.05 % Na	893.906	940.787	984.180	1029.564	1082.41	1148.21
0.1 % Na	894.069	940.950	984.343	1029.727	1082.57	1148.37
0.5 % Na	895.371	942.252	985.645	1031.029	1083.88	1149.67

1.0 % Na	896.999	943.880	987.273	1032.657	1085.50	1151.30
Эталон	384.988	397.662	408.004	416.866	425.1003	433.558

Результаты расчета приращений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса алюминиевого сплава AlFe2.18 с натрием и эталона через каждые 100K представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов AlFe2.18+Na и медного эталона

Содержание натрия в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$					
	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.6525	93.4030	189.568	290.063	395.36	506.488
0.05 % Na	1.6528	93.4394	189.694	290.341	395.85	507.256
0.1 % Na	1.6531	93.4560	189.727	290.391	395.92	507.338
0.5 % Na	1.6555	93.5887	189.989	290.784	396.44	507.991
1.0 % Na	1.6585	93.7545	190.318	291.275	397.09	508.808
Эталон	0.7119	39.8675	80.166	121.419	163.519	206.446
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$						
AlFe2.18	0.0055	0.269	0.4835	0.666	0.828	0.977
0.05 % Na	0.0055	0.269	0.4838	0.667	0.829	0.978
0.1 % Na	0.0055	0.269	0.4839	0.667	0.829	0.978
0.5 % Na	0.0055	0.270	0.4846	0.668	0.831	0.979
1.0 % Na	0.0055	0.270	0.4854	0.669	0.832	0.981
Эталон	0.0023	0.11493	0.2048	0.280	0.3448	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.0051	-14.259	-52.214	-109.936	-184.855	-275.250
0.05 % Na	-0.0051	-14.263	-52.238	-110.003	-184.995	-275.499
0.1 % Na	-0.0051	-14.266	-52.247	-110.022	-185.027	-275.546
0.5 % Na	-0.0051	-14.286	-52.321	-110.175	-185.282	-275.921
1.0 % Na	-0.0051	-14.312	-52.413	-110.367	-185.6	-276.389
Эталон	-0.0022	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$

Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. Изменения термодинамических

параметров системы $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Na}$ связаны с ростом числа степеней свободы атомов системы.

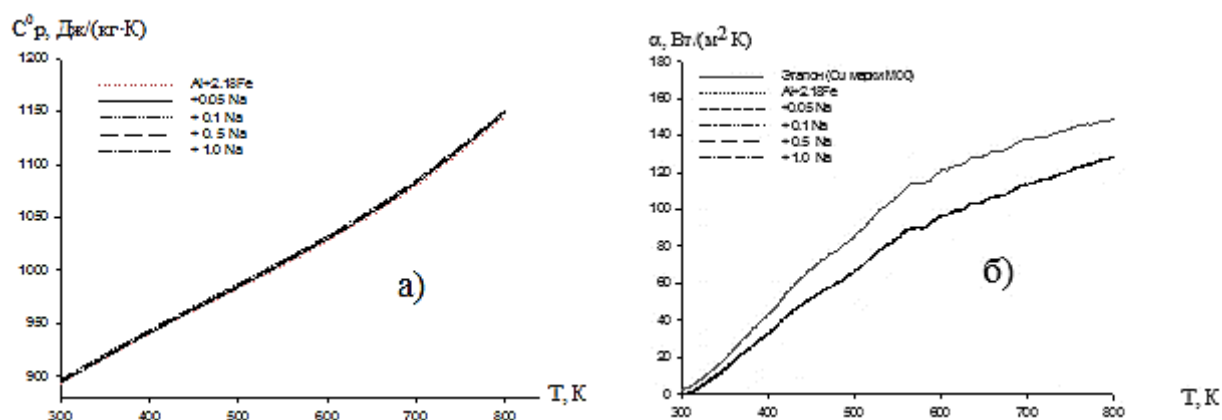


Рис. 3.8. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Na}$ и медного эталона.

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с калием. Алюминиево-железо-калиевые сплавы ($\text{AlFe}_{2.18}+\text{K}$) получали при температуре 750-800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества железа и калия марки технический "К" (98 % К, ГОСТ 10588-75) [148,149,159].

На рис. 3.9 представлены экспериментально полученные кривая охлаждения (а) и температурная зависимость скоростей охлаждения (б) образцов сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{K}$. Видно, что термограммы $T = f(\tau)$ образцов хорошо описываются уравнением (3.1), а скорости охлаждения образцов определяются соотношением (3.2).

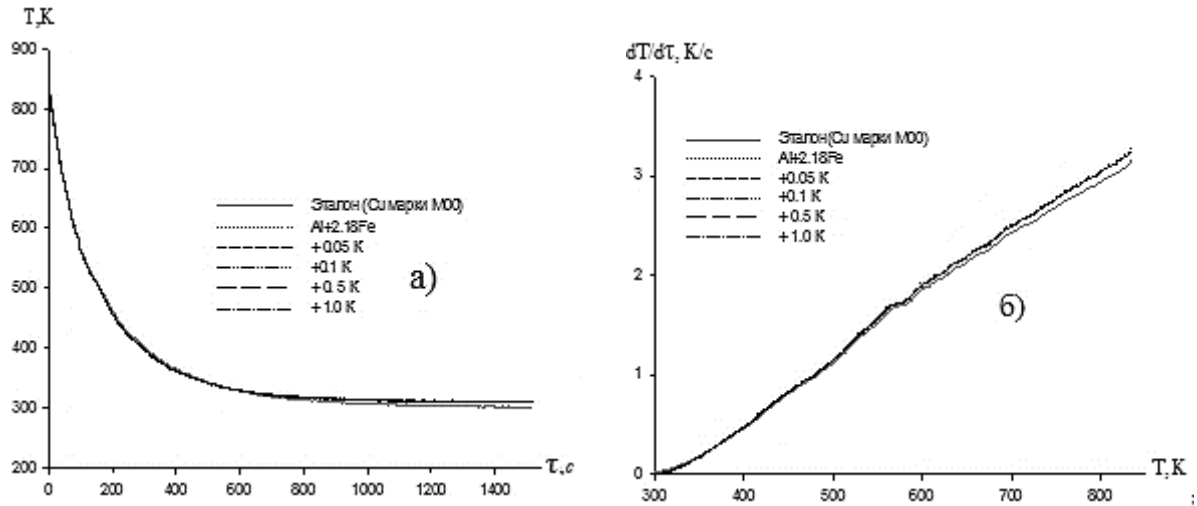


Рис. 3.9. Графики зависимости температуры алюминиевого сплава AlFe2.18 с калием от времени и эталона при их охлаждении (а) и зависимости скорости охлаждения от температуры (б).

Демонстрация расчетных значений коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) и коэффициентов a , b , c , d , уравнения (3.3) для алюминиевого сплава AlFe2.18 с калием и эталона показаны в табл. 3.14 и 3.15.

Таблица 3.14

Демонстрация расчетных значений коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) для сплавов AlFe2.18+K и медного эталона

Содержание калия в сплаве, масс. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe2.18	488.956	6.66	329.554	5.00	3.25	1.65
0.05 % K	485.381	6.64	330.152	4.94	3.22	1.63
0.1 % K	485.382	6.64	330.551	4.93	3.22	1.63
0.5 % K	485.381	6.64	330.452	4.93	3.22	1.63
1.0 % K	485.371	6.64	330.551	4.93	3.22	1.63
Эталон	481.744	6.49	334.505	8.04	3.13	2.69

Таблица 3.15

Значение коэффициентов a , b , c , d , уравнения (3.3)

для сплавов AlFe2.18+K и медного эталона

Содержа- ние калия в сплаве, масс. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-7}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	676.6069	1.03	-1.3	9.31	0.99
0.05 % K	680.3205	1.01	-1.27	9.13	0.99
0.1 % K	680.2481	1.01	-1.27	9.13	0.99
0.5 % K	679.6689	1.01	-1.27	9.13	0.99
1.0 % K	678.9449	1.01	-1.27	9.13	0.99
Эталон	324.4543	0.275	-0.0287	0.0142	1.0

В табл. 3.16 и на рис. 3.10 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с калием и эталона через каждые 100K. Таблица и рисунок констатируют тот факт, что в температурном диапазоне 300-800K с увеличением температуры теплоёмкость сплава увеличивается, в то время как с повышением концентрации калия падает.

Таблица 3.16

Результаты зависимости удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$)

алюминиевого сплава AlFe2.18 с калием и эталона от температуры

Содержание калия в сплаве, масс. %	Т К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	893.744	940.191	982.982	1027.703	1079.940	1145.279
0.05 % K	893.671	939.552	981.945	1026.328	1078.179	1142.976
0.1 % K	893.599	939.480	981.873	1026.256	1078.107	1142.904
0.5 % K	893.020	938.901	981.294	1025.677	1077.528	1142.325
1.0 % K	892.296	938.177	980.570	1024.953	1076.804	1141.601
Эталон	384.988	397.662	408.004	416.866	425.100	433.558

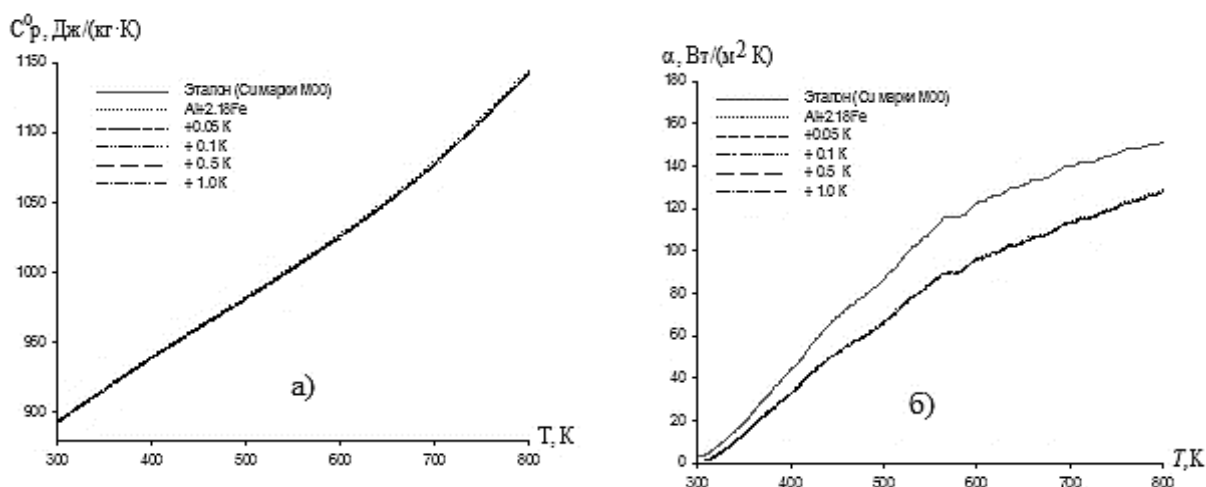


Рис. 3.10. Графики зависимости удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов AlFe2.18с калием и эталона от температуры.

Результаты расчетов приращений термодинамических функций сплавов AlFe2.18+K и медного эталона представлены в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Температурная зависимость приращений энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг) сплавов AlFe2.18+K и медного эталона марки М00

Содержа ние калия в сплаве масс. %	T, K					
	300	400	500	600	700	800
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe2.18	1.6525	93.4030	189.5689	290.0638	395.3600	506.4885
0.05 % K	1.6524	93.3655	189.4467	289.8210	394.9613	505.8884
0.1 % K	1.6523	93.3581	189.4321	289.7991	394.9322	505.8521
0.5 % K	1.6512	93.2991	189.3152	289.6243	394.6995	505.5614
1.0 % K	1.6499	93.2254	189.1690	289.4057	394.4085	505.1981
Эталон	0.7119	39.8675	80.1667	121.419	163.519	206.4466
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг · K)}$					

AlFe2.18	0.0055	0.2691	0.4835	0.6666	0.8288	0.9771
0.05 % K	0.0055	0.2690	0.4832	0.6661	0.8281	0.9761
0.1 % K	0.0055	0.2690	0.4832	0.6661	0.8280	0.9760
0.5 % K	0.0055	0.2688	0.4829	0.6657	0.8275	0.9755
1.0 % K	0.0055	0.2686	0.4825	0.6652	0.8269	0.9747
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3448	0.4022
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$					
0.05 % K	-0.00512	-14.2551	-52.1908	-109.873	-184.729	-275.036
0.1 % K	-0.00511	-14.2539	-52.1867	-109.864	-184.715	-275.015
0.5 % K	-0.00511	-14.2449	-52.1539	-109.796	-184.601	-274.848
1.0 % K	-0.00511	-14.2335	-52.1129	-109.711	-184.460	-274.640
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$

Из табл. 3.17 следует, что с ростом температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Указанные характеристики сплавов от содержания калия имеют обратную зависимость [172].

Обобщенное исследование сплавов AlFe2.18 с литием, натрием и калием. В табл. 3.18 и на рис. 3.11 соответственно приведены избранные из предыдущих данных температурная зависимость теплоёмкости и коэффициент теплоотдачи сплавов AlFe2.18+(Li, Na, K) при 1 %-м содержании наполнителей.

Таблица 3.18

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))

комплексных алюминиевых сплавов AlFe2.18+(Li,Na,K) и медного эталона

Концентрация наполнения в сплаве, масс. %	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	893.7439	940.1909	982.9819	1027.7029	1079.9399	1145.2789
1.0 % Li	916.0344	966.1144	1010.1544	1054.3944	1105.0744	1168.4344
1.0 % Na	896.999	943.880	987.273	1032.657	1085.50	1151.30
1.0 % K	892.2959	938.1769	980.5699	1024.9529	1076.8039	1141.6009
Эталон	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

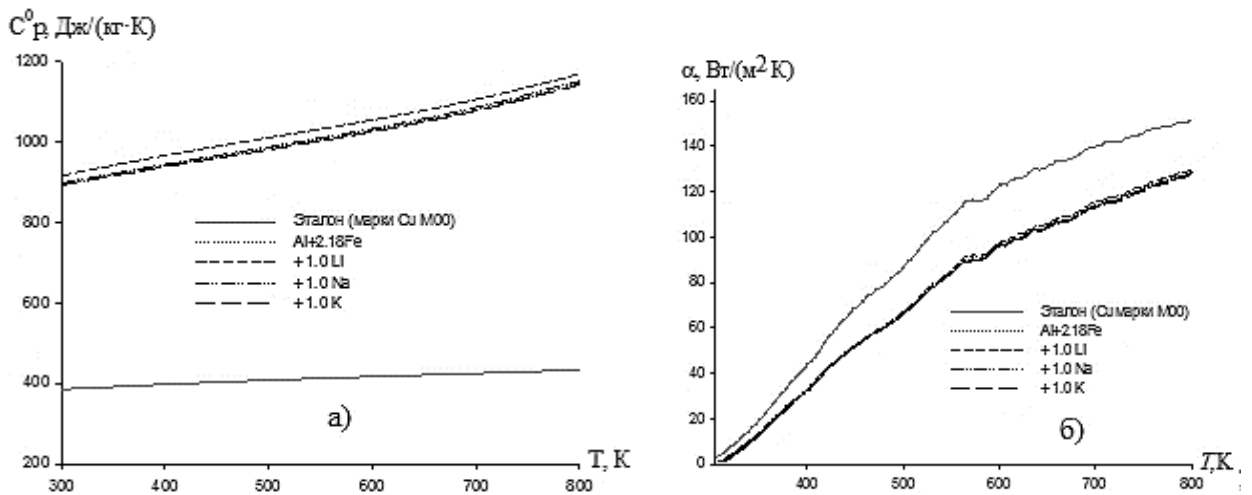


Рис. 3.11. Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe2.18 с 1,0 %-м наполнением литием, натрием, калием и медного эталона.

Для сравнения влияния лития, натрия, калия с исходным сплавом был построен график зависимости теплоёмкости от порядковых номеров, указанных металлов при разных температурах (рис. 3.12). Из графика следует, что при переходе от сплава с литием к натрию и калию теплоёмкость уменьшается, что свидетельствует о сильном влиянии лития на структуру исходного сплава.

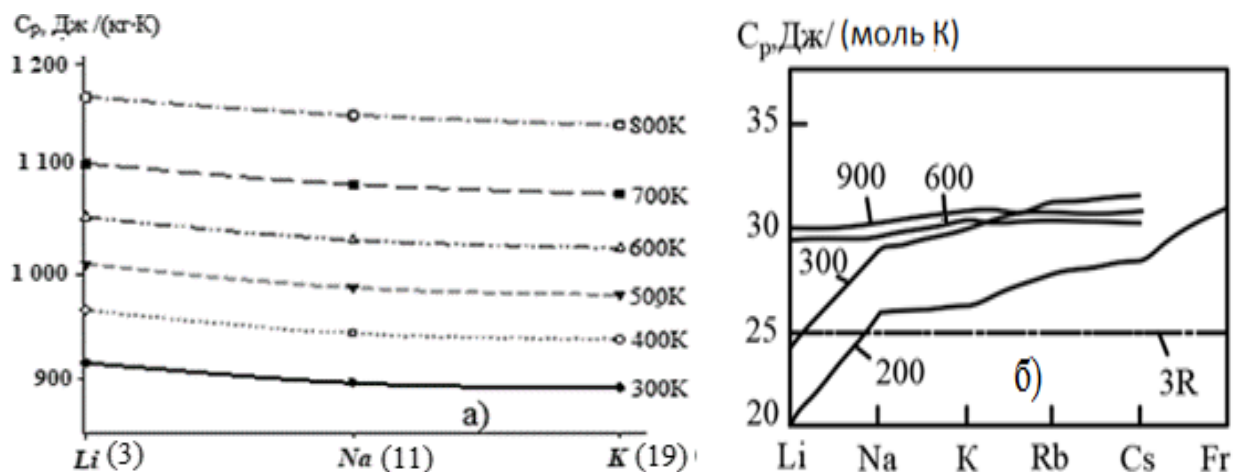


Рис. 3.12. Изотермы удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe2.18 с 0,5 масс. % содержанием лития, натрия, калия (цифры у кривых – T , К) в зависимости от порядкового номера ЦМ (а) и сравнительный график для металлов 1А подгруппы в интервале температур 300-800 К из [57, 107] (б).

Таким образом, можно утверждать, что установлена закономерность изменения теплоёмкости и изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава, модифицированного щелочными металлами, заключающихся в том, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием наблюдается плавное снижение теплоёмкости, что вполне соответствует снижению теплоёмкости для чистых щелочных металлов в пределах подгруппы.

Обобщенный результат зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры для алюминиевых сплавов AlFe_{2.18} с литием, натрием и калием представлены на рис. 3.11б и в табл. 3.19. С ростом содержания лития в алюминиевом сплаве AlFe_{2.18} коэффициент теплоотдачи уменьшается, а с температурой растёт.

Таблица 3.19

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов AlFe_{2.18} с литием, натрием и калием и эталона (Cu марки М00)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe _{2.18}	1.75	33.23	65.72	95.65	113.65	126.78
1.0 % Li	2.25	33.68	66.24	97.58	114.87	128.56
1.0 % Na	1.87	32.15	65.45	96.45	112.15	126.52
1.0 % K	1.12	31.96	64.54	95.67	111.80	125.17
Эталон	3.95	45.15	86.29	121.85	139.32	149.93

В табл. 3.20 и на рис. 3.13 приведены обобщенные результаты исследования приращений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) исследуемых сплавов. Видно, что для алюминиевого сплава AlFe_{2.18} с различным составом лития, натрия и калия энтальпия и энтропия увеличиваются с ростом температуры, а энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 3.20

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии
и энергии Гиббса для алюминиевых сплавов AlFe2.18 с литием,
натрием, калием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ЦМ в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	1.653	93.403	189.569	290.064	395.360	506.489
1.0 % Li	1.694	95.877	194.715	297.915	405.809	519.353
1.0 % Na	1.6585	93.7545	190.318	291.275	397.09	508.808
1.0 % K	1.6499	93.2254	189.169	289.4057	394.408	505.198
Эталон	0.712	39.868	80.167	121.419	163.519	206.447
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
AlFe2.18	0.0055	0.269	0.484	0.667	0.829	0.977
1.0 % Li	0.0056	0.2763	0.4966	0.6846	0.8509	1.0024
1.0 % Na	0.0055	0.2701	0.4854	0.669	0.8324	0.981
1.0 % K	0.0055	0.2686	0.4825	0.6652	0.8269	0.9747
Эталон	0.0023	0.1149	0.2048	0.280	0.3448	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.005	-14.259	-52.214	-109.936	-184.855	-275.250
1.0 % Li	-0.005	-14.629	-53.602	-112.887	-189.813	-282.576
1.0 % Na	-0.0051	-14.312	-52.4132	-110.367	-185.6	-276.389
1.0 % K	-0.0051	-14.2335	-52.1129	-109.711	-184.460	-274.640
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$

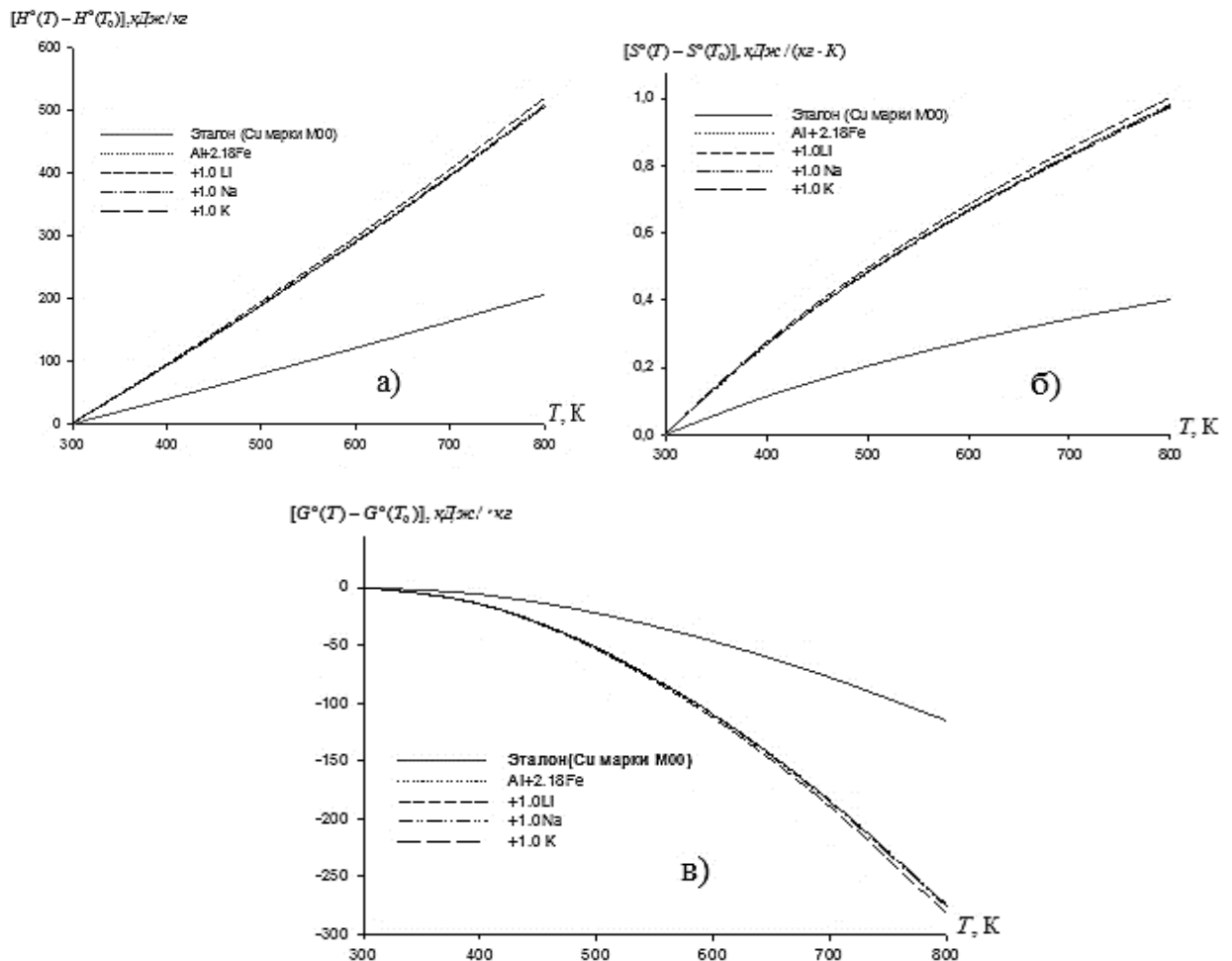


Рис. 3.13. График зависимости энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) модифицированных литием, натрием, калием алюминиевого сплава AlFe2.18 и медного эталона от температуры.

Полученные данные по теплоёмкости, термодинамическим функциям и влиянию лития на сплав AlFe2.18 могут быть использованы при разработке лёгких жаростойких алюминиевых материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях переменных тепловых нагрузок, а также при расчёте тепловых режимов литейных и металлургических процессов. Установлено, что модифицирование сплава AlFe2.18 малыми добавками лития обеспечивает сохранение высокой теплоёмкости. Однако натрий и калий являются нежелательными примесями: их присутствие даже в микроскопических долях резко снижает пластичность и коррозионную стойкость металла.

3.3. Влияния добавок щелочноземельных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава AlFe2.18

Сплав AlFe2.18 с кальцием. AlFe2.18 модифицированного с кальцием при температуре 750—800 °С получали путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и кальция марки технический кальций (С17Н35СОО) 2 ТУ 2432-005.

Рис. 3.14 демонстрирует зависимость температуры алюминиевого сплава AlFe2.18 с кальцием при охлаждении от времени (а) и зависимость скорости охлаждения от температуры (б).

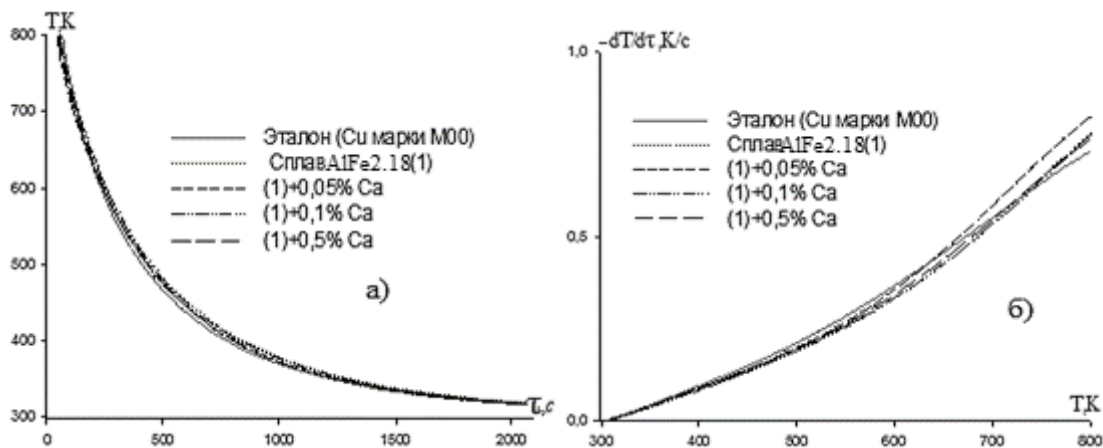


Рис. 3.14. Графики зависимости температуры алюминиевого сплава AlFe2.18, модифицированного кальцием при охлаждении от времени (а) и зависимости скорости охлаждения от температуры (б).

Временная зависимость температуры образцов при охлаждении описываются уравнением

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} + (T_2 - T_0) e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} \right]. \quad (3.3.1)$$

Продифференцировав уравнение (3.3.1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения:

$$\frac{dT}{d\tau} = - \left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} \right) e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} + \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2} \right) e^{-\frac{\tau}{\tau_2}}. \quad (3.3.2)$$

В табл. 3.21 приведены экспериментальные значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 для исследованных сплавов.

Таблица 3.21

Результаты расчета коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 по уравнению 3.3.1 для сплавов AlFe2.18 с кальцием и эталона

Содержание кальция, масс. %	ΔT_{01} , К	τ_1 , с	ΔT_{02} , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
AlFe2.18	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	307.41
0.05 % Ca	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	307.41
0.1 % Ca	185.31	139.67	410.33	570.39	1.33	0.72	306.80
0.5 % Ca	181.96	142.24	402.93	580.86	1.28	0.69	301.26
Эталон	277.41	109.73	390.83	543.51	2.53	0.72	308.35

Для расчёта удельной теплоёмкости сплавов AlFe2.18, легированных кальцием, были использованы значения скоростей охлаждения, определённых согласно выражению (2.8).

В табл. 3.22 приведены расчётные значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для сплавов AlFe2.18 модифицированных кальцием.

Таблица 3.22

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для сплава AlFe2.18, модифицированных кальцием и эталона

Содержание кальция, масс. %	a	$b \cdot 10^{-4}$	$c \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^{-10}$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	0.9020	8.24	-7.40	3.05	0.9999
0.01 % Ca	0.8967	7.52	-5.55	1.75	0.9995
0.1 % Ca	0.8385	1.04	-9.89	4.13	0.9998
0.5 % Ca	0.9940	1.70	-6.05	-4.98	0.994
Эталон	0.3245	2.75	-2.87	1.42	100

Демонстрация зависимости удельной теплоёмкости (a) и коэффициента теплоотдачи (b) сплавов AlFe2.18 с кальцием и эталона от температуры представлены на рис. 3.15.

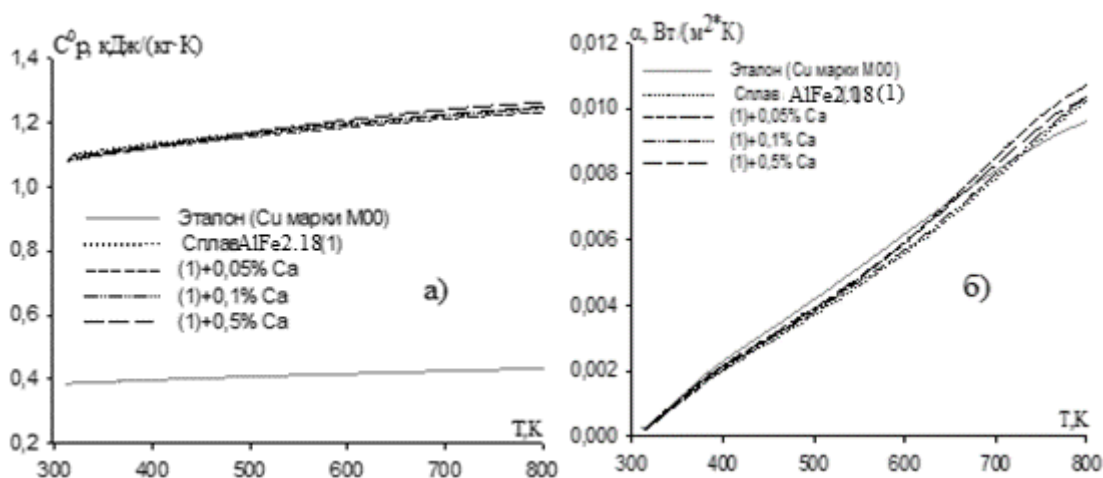


Рис. 3.15. График зависимости удельной теплоёмкости (a) и коэффициента теплоотдачи (b) алюминиевого сплава AlFe2.18 с кальцием и эталона от температуры.

Табл. 3.23 и 3.24 демонстрируют зависимости удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с добавкой кальция и эталона от температуры.

Таблица 3.23

Температурная зависимость удельных теплоёмкостей (кДж/(кг·К))
алюминиевого сплава AlFe2.18 с кальцием и эталона

Содержание кальция, масс. %	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.0908	1.1327	1.1671	1.1959	1.2208	1.2438
0.05 % Ca	1.0771	1.1199	1.1558	1.1859	1.2112	1.2327
0.1 % Ca	1.0726	1.1227	1.1629	1.1957	1.2235	1.2490
0.5 % Ca	1.0860	1.1269	1.1680	1.2062	1.2386	1.2622
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Таблица 3.24

Расчетные результаты коэффициента теплоотдачи
алюминиевого сплава AlFe2.18 с кальцием и эталона

Содержание кальция в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.000118	0.0019	0.0038	0.0056	0.0077	0.0104
0.05 % Ca	0.000064	0.0020	0.0040	0.0060	0.0083	0.0111
0.1 % Ca	0.000121	0.0020	0.0038	0.0057	0.0078	0.0106
0.5 % Ca	0.000061	0.0022	0.0041	0.0060	0.0082	0.0109
Эталон	0.000080	0.0023	0.0044	0.0062	0.0080	0.0099

Исходя из полученных теплофизических свойств сплава можно констатировать, что использование в качестве теплоносителя алюминиевого сплава с кальцием существенно повышает коэффициент теплоотдачи. Рис. 3.15 б показывает, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи сплавов растет.

При вычислении температурных зависимостей приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были применены интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям (3.5) – (3.7). Результаты расчётов по энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов AlFe2.18, модифицированных кальцием представлены в табл. 3.25.

Таблица 3.25

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров
сплавов AlFe2.18, модифицированных кальцием и медного эталона

Содержан ие кальция в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	2.0173	113.2685	228.3200	346.5152	467.3806	590.6258
0.05 % Ca	1.9918	111.9024	225.7418	342.8724	462.7618	584.9824

0.1 % Ca	2.0787	119.0420	245.1042	380.5546	525.9301	682.0153
0.5 % Ca	2.0577	117.0481	240.9939	376.4495	526.2684	693.6028
Эталон	0.7120	39.8686	80.1679	121.419	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$						
AlFe2.18	0.0067	0.3265	0.5831	0.7985	0.9847	1.1493
0.05 % Ca	0.0067	0.3226	0.5764	0.7899	0.9747	1.1378
0.1 % Ca	0.0066	0.3223	0.5773	0.7923	0.9788	1.1439
0.5 % Ca	0.0067	0.3247	0.5806	0.7970	0.9855	1.1525
Эталон	0.0024	0.1154	0.2058	0.2816	0.3473	0.4055
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж}/\text{кг}$						
AlFe2.18	-0.0062	-17.3298	-63.2165	-132.5721	-221.9334	-328.783
0.05 % Ca	-0.0062	-17.1207	-62.4751	-131.0705	-219.5038	-325.286
0.1 % Ca	0.0892	-9.8908	-43.5610	-94.8493	-159.2256	-233.065
0.5 % Ca	0.0431	-12.8336	-49.3102	-101.7534	-163.5631	-228.417
Эталон	-0.0042	-6.27802	-22.7266	-47.5615	-79.5877	-117.957

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Видно, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия системы увеличиваются, напротив энергия Гиббса падает.

Сплав AlFe2.18 со стронцием. Сплав алюминия AlFe2.18 со стронцием получали при температуре 750-800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и стронция марки ТУ 48-4-173-72.

По вышеописанной методике сняты кривые охлаждения и температурные зависимости скоростей охлаждения сплавов, что представлены на рис. 3.16а.

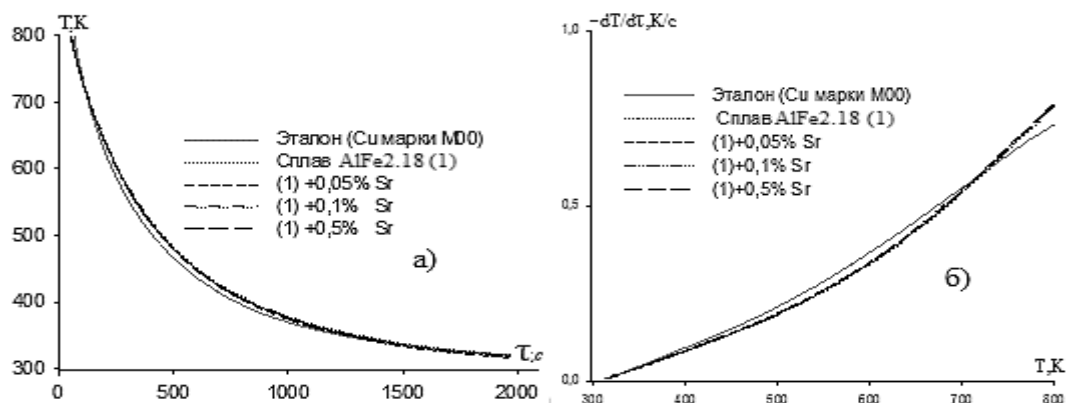


Рис. 3.16. Кривая охлаждения (а) и температурная зависимость скоростей охлаждения (б) сплавов AlFe2.18+Sr (б).

В табл. 3.26 представлены значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 для алюминиевых сплавов AlFe2.18+Sr

Таблица 3.26

Демонстрация результатов расчета коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 уравнения (3.3.1) для AlFe2.18 со стронцием и эталона

Содержание стронция в сплаве, мас. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
AlFe2.18	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	307.41
0.05 % Sr	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	303.19
0.1 % Sr	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	305.19
0.5 % Sr	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	305.75
Эталон	277.41	109.73	390.83	543.51	2.53	0.72	308.35

С помощью выражения (2.8) была определена удельная теплоёмкость сплавов. Рис. 3.17 и табл. 3.27, 3.28 иллюстрируют результаты измерения зависимости удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, от температуры, значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) алюминиевых сплавов со стронцием, соответственно.

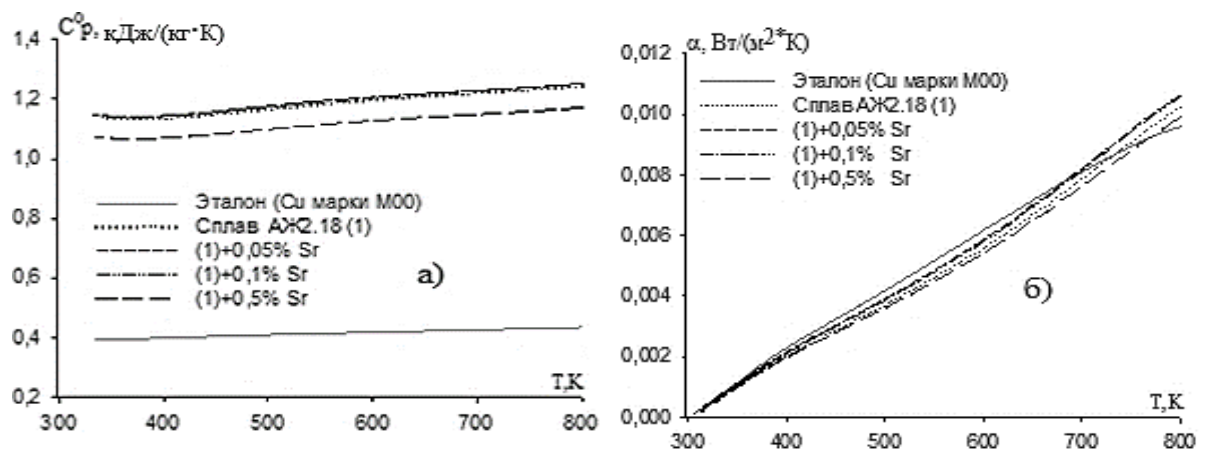


Рис. 3.17. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) AlFe2.18+Sr и медного эталона.

Таблица 3.27

Температурная зависимость удельной теплоёмкости
сплавов AlFe2.18 со стронцием и эталона

Содержание стронция, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.0908	1.1327	1.1671	1.1959	1.2208	1.2438
0.05 % Sr	1.1088	1.1442	1.1757	1.2041	1.2302	1.2549
0.1 % Sr	1.1111	1.1441	1.1747	1.2032	1.2297	1.2544
0.5 % Sr	1.0452	1.0794	1.1143	1.1499	1.1866	1.2244
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Таблица 3.28

Расчетное значение величин a , b , c , d в уравнении (3.3) для
алюминиевого сплава AlFe2.18 со стронцием и эталона

Содержание стронция в сплаве, масс.%	a	$b \cdot 10^{-4}$	$c \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^{-10}$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	0.9020	8.24	-7.40	3.05	0.9999
0.05 % Sr	0.9711	5.54	-3.58	1.36	0.9987
0.1 % Sr	0.9972	4.21	-1.45	2.58	0.9998
0.5 % Sr	0.9449	3.32	-3.67	-2.71	0.9983
Эталон	0.3245	2.75	-2.87	1.42	1.00

Таблица 3.29

Демонстрация зависимости коэффициентов теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$)
для алюминиевого сплава AlFe2.18 со стронцием и эталона от температуры

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	-0.00012	0.0019	0.0038	0.0056	0.0077	0.0104
0.05 % Sr	-0.00017	0.0021	0.0040	0.0058	0.0082	0.0113
0.1 % Sr	-0.00011	0.0065	0.0109	0.0158	0.0217	0.0289
0.5 % Sr	-0.00092	0.0019	0.0037	0.0054	0.0075	0.0103
Эталон	-0.00008	0.0023	0.0044	0.0062	0.0080	0.0099

Из указанных рисунков и таблиц видно, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, что свидетельствует о существенном влиянии стронция на микроструктуру исходного сплава [176].

Табл. 3.30 демонстрирует данные расчёта изменений термодинамических параметров алюминиевого сплава AlFe2.18 со стронцием.

Таблица 3.30

Зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса сплавов AlFe2.18 со стронцием и эталона от температуры

Содержание стронция в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	2.0173	113.2685	228.3200	346.5152	467.3806	590.6258
0.05% Sr	2.1690	123.6794	254.2533	394.9740	547.0064	711.5967
0.1% Sr	2.1030	118.4592	240.3106	368.0167	501.9528	642.5094
0.5% Sr	1.9392	108.6204	219.0466	333.3644	451.7367	574.3425
Эталон	0.7120	39.8686	80.1679	121.4193	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)						
AlFe2.18	0.0067	0.3265	0.5831	0.7985	0.9847	1.1493
0.05% Sr	0.0073	0.3597	0.6541	0.9128	1.1482	1.3671
0.1% Sr	0.0070	0.3407	0.6114	0.8425	1.0466	1.2313
0.5% Sr	0.0065	0.3124	0.5576	0.7643	0.9444	1.1049
Эталон	0.0024	0.1154	0.2058	0.2816	0.3473	0.4055
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe2.18	-0.0062	-17.3298	-63.2165	-32.5721	-221.9334	-328.7832
0.05% Sr	-0.0257	-20.2393	-72.7747	-152.738	-256.735	-382.133
0.1% Sr	-0.0039	-17.8434	-65.3773	-137.471	-230.689	-342.539
0.5% Sr	-0.0033	-16.362	-59.7558	-125.202	-209.324	-309.635
Эталон	-0.0042	-6.27802	-22.7266	-47.5615	-79.5877	-117.957

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Из данных таблицы следует, что с ростом концентрации стронция в алюминиевом сплаве AlFe2.18 со стронцием величины энтальпии и энтропии увеличиваются, напротив величина энергии Гиббса уменьшается.

Изменения величин энтальпии, энтропии и энергии Гиббса AlFe2.18 при модифицировании его стронцием можно объяснить структурными изменениями в системе, влияющими на колебательные процессы в кристаллической решетке при их нагреве.

Сплав AlFe2.18 с барием. Сплавы алюминия AlFe2.18 с барием получали при 750-800 °С путем добавления в расплав бария марки Бр-1.

На рис. 3.18 представлены кривые охлаждения (а) и температурные зависимости скоростей охлаждения (б) образцов сплавов алюминия AlFe2.18 модифицированных барием, а в табл. 3.31 приведены значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 , $\Delta T_{01}/\tau_1$, $\Delta T_{02}/\tau_2$ для них.

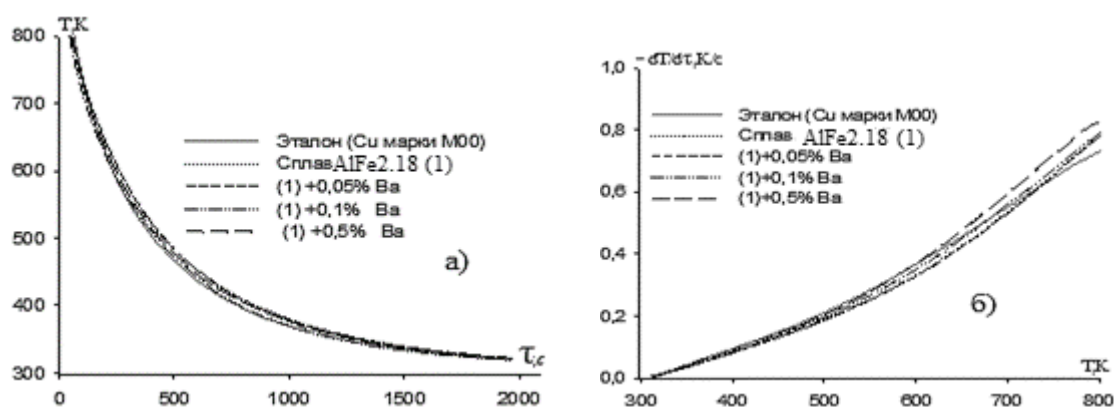


Рис. 3.18. Кривая охлаждения (а) и зависимость скорости охлаждения (б) алюминиевого сплава AlFe2.18 с барием от температуры.

Таблица 3.31

Демонстрация величин ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 , $\Delta T_{01}/\tau_1$, $\Delta T_{02}/\tau_2$ для алюминиевого сплава AlFe2.18 с барием и эталона

Содержание бария, масс. %	ΔT_{01} , K	$\tau_{1,c}$	ΔT_{02} , K	$\tau_{2,c}$	$\Delta T_{01}/\tau_1$, K/c	$\Delta T_{02}/\tau_2$, K/c	ΔT_0 , K
AlFe2.18	185.68	139.39	411.15	569.25	1.33	0.72	307.41
0.05Ba	187.53	138.01	415.26	563.60	1.36	0.74	310.49
0.1Ba	185.66	139.40	411.11	569.31	1.33	0.72	307.38
0.5Ba	186.61	138.70	413.20	566.41	1.35	0.73	308.95
Эталон	277.41	10.73	390.83	543.51	2.53	0.72	308.35

Используя скорость охлаждения образцов и теплоёмкость эталонного образца, была определена удельная теплоёмкость сплавов AlFe2.18, модифицированных барием в интервале температур 300-800 К.

Табл. 3.32 и 3.33 демонстрируют зависимость удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с барием от температуры, а на рис. 3.19 приведены зависимость аналогичных параметров от температуры.

Таблица 3.32

Зависимость теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe2.18, модифицированного барием и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание бария в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.0908	1.1327	1.1671	1.1959	1.2208	1.2438
0.05Ba	1.0807	1.1287	1.1643	1.1911	1.2128	1.2331
0.1Ba	1.0633	1.1072	1.1426	1.1716	1.1963	1.2189
0.5Ba	1.0144	1.0574	1.0893	1.1134	1.1330	1.1513
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Таблица 3.33

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/(м²·К)) сплавов AlFe2.18, модифицированных барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	-0.00012	0.0019	0.0038	0.0056	0.0077	0.0104
0.05Ba	0.00019	0.0023	0.0041	0.0064	0.0090	0.0109
0.1Ba	0.00009	0.0019	0.0036	0.0056	0.0079	0.0100
0.5Ba	0.00017	0.0019	0.0037	0.0055	0.0077	0.0098
Эталон	-0.00008	0.0023	0.0044	0.0062	0.0080	0.0099

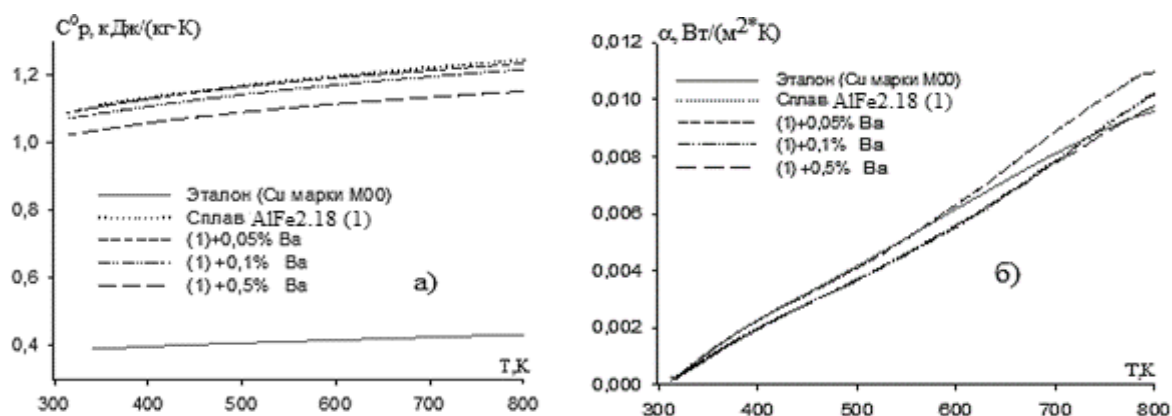


Рис. 3.19. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, модифицированных барием и эталона (Cu марки M00).

Согласно высказыванию авторов: «видно, что экспериментально установленные величины теплоёмкостей для меди и бария хорошо согласуются с литературными данными [156]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоёмкости для изученных сплавов в зависимости от температуры» [162].

Следовательно, полученные полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости для систем $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Ba}$ описывают их изменения с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{кор.}} = 0,999$. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость сплавов в целом растёт, а с ростом содержания бария незначительно уменьшается. Аналогично, с ростом температуры коэффициент теплоотдачи сплавов тоже увеличивается. При этом концентрация бария в сплаве незначительно влияет на коэффициент теплоотдачи.

В табл. 3.34 представлены значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Ba}$ и медного эталона, а в табл. 3.35 представлены температурные зависимости их энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в). Таблица 3.35 согласно уравнениям (3.5) - (3.7) демонстрирует результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и

энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe2.18 с барием и эталона (Cu марки М00).

Таблица 3.34

Значение величины a , b , c , d уравнения (3.3)

алюминиевого сплава AlFe2.18с барием и эталона

Содержание бария, масс. %	a	$b \cdot 10^{-4}$	$c \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^{-10}$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	0.902	8.24	-7.40	3.05	0.9999
0.05Ba	0.7868	1.07	-1.20	5.40	0.9990
0.1Ba	0.8593	9.03	-8.50	3.54	0.9994
0.5Ba	0.8258	1.20	-1.35	6.08	0.9996
Эталон	0.3245	2.75	-2.87	1.42	1.00

Таблица 3.35

Температурная зависимость приращений термодинамических
функций сплавов AlFe2.18+Ba

Содержание бария, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	2.0173	113.2685	228.3200	346.5152	467.3806	590.6258
0.05Ba	1.9984	112.5884	227.3272	345.1564	465.3824	587.6764
0.1Ba	1.9662	110.5666	223.1139	338.8639	457.2849	578.0573
0.5Ba	2.0545	119.0670	248.4385	391.3870	549.4545	724.5070
Эталон	0.7120	39.8686	80.1679	121.4193	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)						
AlFe2.18	0.0067	0.3265	0.5831	0.7985	0.9847	1.1493
0.05Ba	0.0067	0.3245	0.5804	0.7951	0.9804	1.1437
0.1Ba	0.0066	0.3187	0.5697	0.7806	0.9631	1.1244
0.5Ba	0.0063	0.3043	0.5438	0.7447	0.9178	1.0703
Эталон	0.0024	0.1154	0.2058	0.2816	0.3473	0.4055

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Обобщенное исследование теплоёмкости и термодинамических функций сплавов AlFe2.18 с кальцием, стронцием и барием. В табл. 3.36 приведены сравнительные данные по температурным зависимостям удельных теплоёмкостей сплавов системы AlFe2.18+(Ca, Sr, Ba) для случая максимального (0,5 масс. %) наполнения, а на рис. 3.20 приведены графики температурных зависимостей удельных теплоёмкостей (*a*) и коэффициентов теплоотдачи (*б*) сплавов AlFe2.18+(Ca, Sr, Ba).

Таблица 3.36

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов

AlFe2.18+(Ca, Sr, Ba) и эталона (Cu марки M00)

Содержание Ca, Sr, Ba в сплаве, масс. %	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.0908	1.1327	1.1671	1.1959	1.2208	1.2438
0.5 Ca	1.0860	1.1269	1.1680	1.2062	1.2386	1.2622
0.5 Sr	1.0452	1.0794	1.1143	1.1499	1.1866	1.2244
0.5 Ba	1.0144	1.0574	1.0893	1.1134	1.1330	1.1513
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

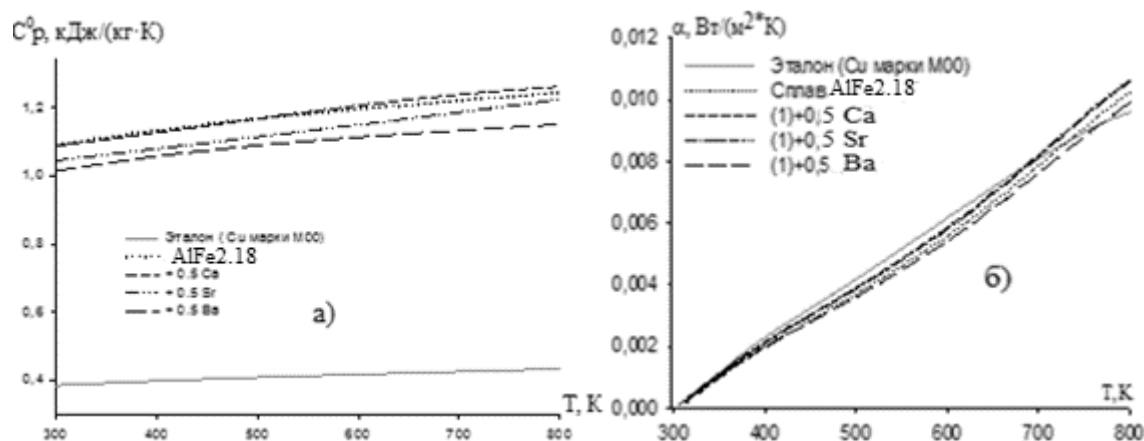


Рис. 3.20. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (*a*) и коэффициент теплоотдачи (*б*) сплавов AlFe2.18+(Ca, Sr, Ba).

Незначительное уменьшение теплоёмкости сплавов при модифицировании его кальцием, стронцием и барием можно объяснить

степенью их растворимости в исходном сплаве и их влиянием на колебательные процессы в кристаллической решетке при нагреве. Из рисунка 3.21, кроме того, видно, что с ростом порядкового номера элементов наполнения теплоёмкость уменьшается, при этом максимальное значение относится к кальцию, а минимальное значение относится к барию. Отсюда следует, что наиболее существенное влияние на структуру исходного алюминиевого сплава $AlFe_{2.18}$ оказывает кальций.

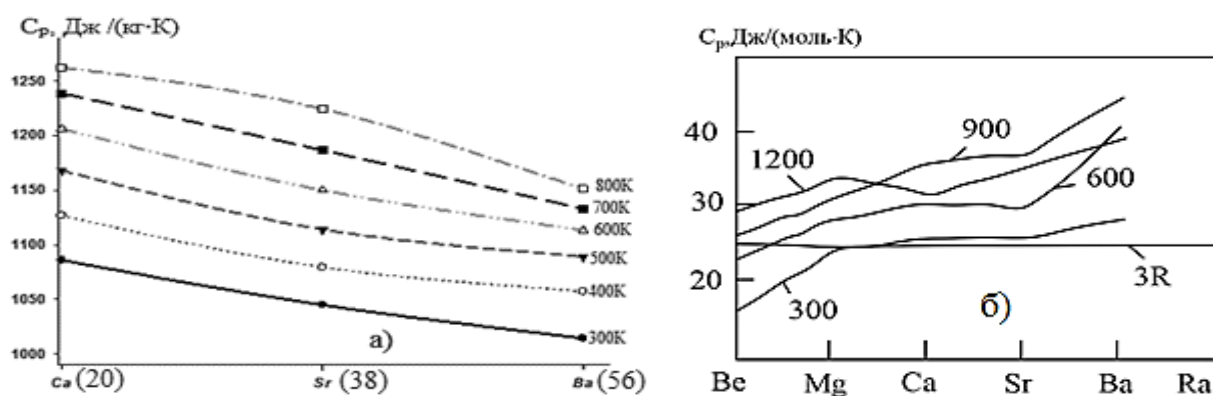


Рис.3.21. Графики изотермы удельной теплоёмкости (а) в зависимости от порядкового номера ЩЗМ и сплавов $AlFe_{2.18}$ с 0,5 масс. % содержанием Ca, Sr и Ba, а для чистых ЩЗМ в диапазоне 300-800K из [57, 107] (б).

Исходя из выше сказанного, можно утверждать, что нами впервые выявлена закономерность поведения теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевых сплавов с добавками кальция, стронция и бария. Данная закономерность заключается в том, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием обнаруживается уменьшение теплоёмкости. Данное утверждение хорошо согласуется с уменьшением теплоёмкости чистых щелочноземельных металлов в пределах подгруппы.

Табл. 3.37 и 3.38 демонстрируют сравнительные данные зависимости коэффициентов теплоотдачи и изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры сплавов $AlFe_{2.18}+0,5\%$ (Ca, Sr, Ba), а на рис. 3.21 и 3.22 соответственно представлены графики изотерм удельных теплоёмкостей в зависимости от порядкового номера ЩЗМ для сплавов $AlFe_{2.18}+(Ca, Sr, Ba)$

с 0,5 % наполнением в интервале 300-800 К и зависимости изменений термодинамических функций от температуры.

Таблица 3.37

Зависимости величин коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/м}^2\cdot\text{К}$) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с кальцием, стронцием, барием и эталона от температуры

Содержани е Ca, Sr, Ba в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$\text{AlFe}_{2.18}$	0.000012	0.0019	0.0038	0.0056	0.0077	0.0104
0.5 Ca	0.000061	0.0022	0.0041	0.0060	0.0082	0.0109
0.5 Sr	0.000092	0.0019	0.0037	0.0054	0.0075	0.0103
0.5 Ba	0.000171	0.0019	0.0036	0.0055	0.0077	0.0099
Эталон	0.00008	0.0023	0.0044	0.0062	0.0080	0.0099

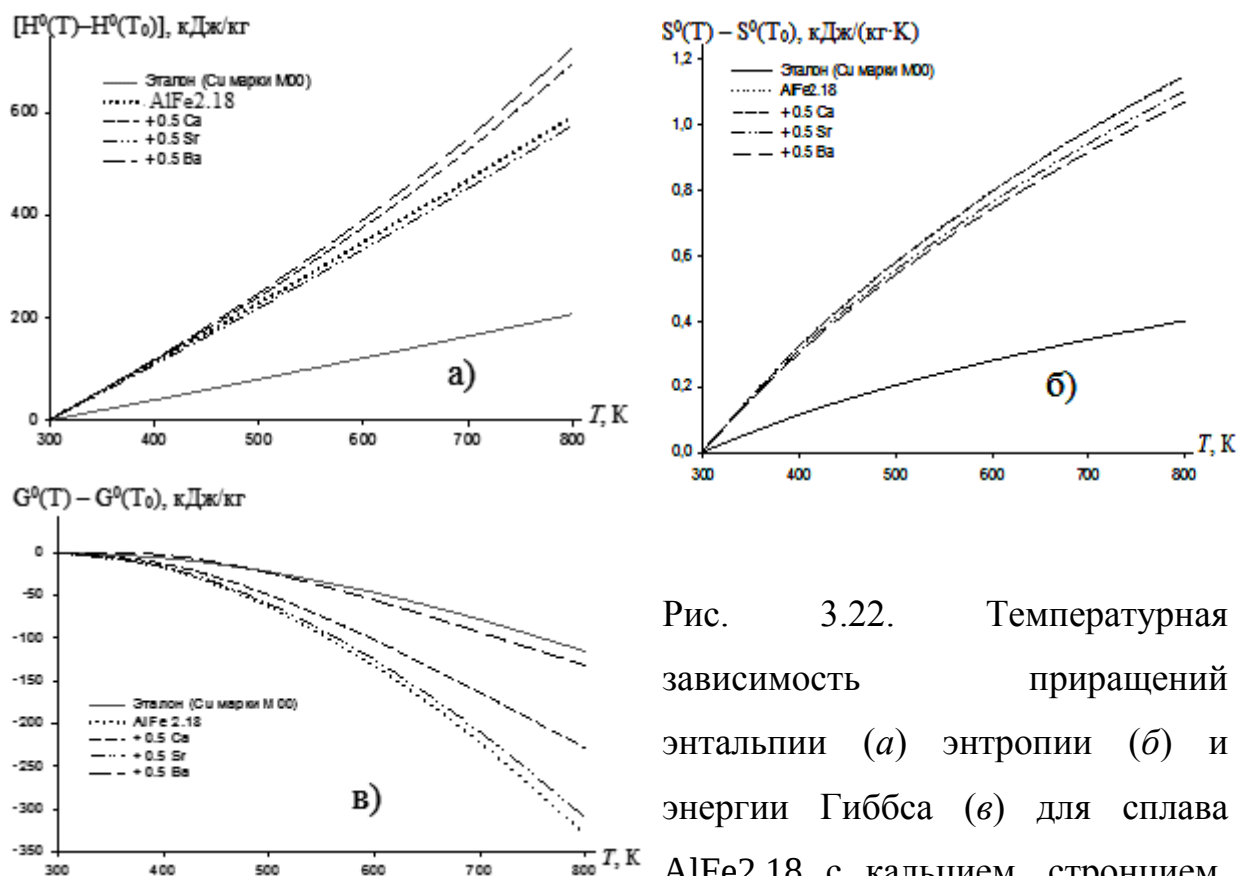


Рис. 3.22. Температурная зависимость приращений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с кальцием, стронцием, барием и эталона (Cu марки М00).

Таблица 3.38

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса сплавов AlFe2.18 с кальцием, стронцием, барием и эталона

Содержание Ca, Sr, Ba в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	2.0173	113.2685	228.3200	346.5152	467.3806	590.6258
0.5 Ca	2.0577	117.0481	240.9939	376.4495	526.2684	693.6028
0.5 Sr	1.9392	108.6204	219.0466	333.3644	451.7367	574.3425
0.5 Ba	2.0545	119.0670	248.4385	391.3870	549.4545	724.5070
Эталон	0.7119	39.8675	80.1679	121.419	163.519	206.446
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$						
AlFe2.18	0.0067	0.3265	0.5831	0.7985	0.9847	1.1493
0.5 Ca	0.0067	0.3247	0.5806	0.7970	0.9855	1.1525
0.5 Sr	0.0064	0.31245	0.5576	0.7642	0.9443	1.1049
0.5 Ba	0.0063	0.3043	0.5438	0.7447	0.9178	1.0703
Эталон	0.0023	0.1149	0.2048	0.280	0.3448	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.0062	-17.3298	-63.2165	-132.5721	-221.933	-328.783
0.5 Ca	0.00431	-12.8336	-49.3102	-101.7534	-163.563	-228.417
0.5 Sr	-0.00331	-16.362	-59.7558	-125.202	-209.324	-309.635
0.5 Ba	-0.00173	-2.6451	-23.4763	-55.4091	-93.0096	-131.723
Эталон	-0.0022	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

 $T_0^* = 298.15 \text{ K}$

Из таблицы и рисунков следует, что с ростом температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, а энергия Гиббса сплавов снижается. Указанные термодинамические функции сплавов при содержания 0,5 мас.% кальция, стронция и бария имеют примерно одинаковое значение. Изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe2.18 в результате модифицирования с кальцием, стронцием и барием объясняется измельчением структурных составляющих сплава AlFe2.18.

Щелочноземельные металлы не только измельчают микроструктуру алюминиевых сплавов [177], но также благотворно влияют на характер

кристаллизации в них. Механизм действия щелочноземельных металлов на микроструктуру сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ объясняется их поверхностной активностью, изменяющей межфазное натяжение на границе раздела расплав матрицы-частицы наполнителя, что либо препятствует, либо способствует образованию кристаллической фазы.

Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их теплофизические свойства. Видно, что с ростом концентрации кальция, стронция и бария теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ снижаются. Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ является модельным и при его модифицировании кальцием, стронцием, барием и другими металлами можно существенно улучшить его эксплуатационные свойства.

Следует отметить, что добавки кальция, стронция и бария в алюминиевые сплавы применяются как высокоэффективные модификаторы и легирующие элементы для улучшения литейных качеств, прочности, электропроводности и коррозионной стойкости.

3.4. Влияния добавок редкоземельных металлов на теплофизические и термодинамические параметры алюминиево-железового сплава $\text{AlFe}_{2.18}$

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с лантаном. Сплав алюминия $\text{AlFe}_{2.18}$ ($\text{Al}+2.18\text{мас. \%Fe}$) с лантаном получали при температуре 750-800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и лантана марки ЛаМ-1, ТУ 48-4-218-72.

В табл. 3.39- 3.42 соответственно приведены значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3), температурная зависимость теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи и приращений термодинамических функций лантан-модифицированных сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$.

Таблица 3.39

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для алюминиевого сплава AlFe2.18 с лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в сплаве, масс. %	a , $\kappa\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$b\cdot 10^{-2}$, $\kappa\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-5}$, $\kappa\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-9}$, $\kappa\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1 La	-1.84	1.44	-2.18	11.5	0.99
0.5 La	-1.81	1.43	-2.14	11.2	0.99
2.5 La	-1.51	1.26	-1.82	9.24	0.99
Эталон	0.33	0.03	-0.02	0.01	1.00

Таблица 3.40

Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$)
алюминиевого сплава AlFe2.18 с лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в образцах, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1 La	0.8501	1.1896	1.3691	1.4576	1.5241	1.6376
0.5 La	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580
2.5 La	0.8807	1.2186	1.3942	1.4930	1.5605	1.7121
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Таблица 3.41

Температурная зависимость коэффициентов теплоотдачи
образцов сплава AlFe2,18 с лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1 La	0.0155	0.0336	0.0548	0.0877	0.1257	0.1701
0.5 La	0.0154	0.0332	0.0545	0.0867	0.1242	0.1691
2.5 La	0.0145	0.0326	0.0543	0.0854	0.1208	0.1682
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Таблица 3.42

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса сплавов AlFe_{2,18} с лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe _{2,18}	1.5273	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1	1.565	105.171	234.152	375.958	524.938	682.344
0.5	1.576	106.103	236.749	380.956	532.883	693.409
2.5	1.622	107.500	238.593	383.447	536.155	696.354
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
AlFe _{2,18}	0.005	0.289	0.561	0.807	1.026	1.225
0.1	0.005	0.301	0.588	0.846	1.076	1.286
0.5	0.005	0.304	0.594	0.857	1.091	1.305
2.5	0.005	0.308	0.599	0.863	1.099	1.312
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe _{2,18}	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
0.1	-0.005	-15.21	-59.86	-131.83	-228.150	-346.340
0.5	-0.005	-15.33	-60.42	-133.24	-230.860	-350.785
2.5	-0.005	-15.601	-61.161	-134.56	-232.869	-353.556
Эталон	-0.002	-6.107	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

Примечание: $T_0^* = 298.15$ К

На рис. 3.23, 3.24 соответственно представлены кривая охлаждения и зависимости скорости охлаждения, удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи сплавов AlFe_{2,18} с лантаном и эталона от температуры [179 - 183].

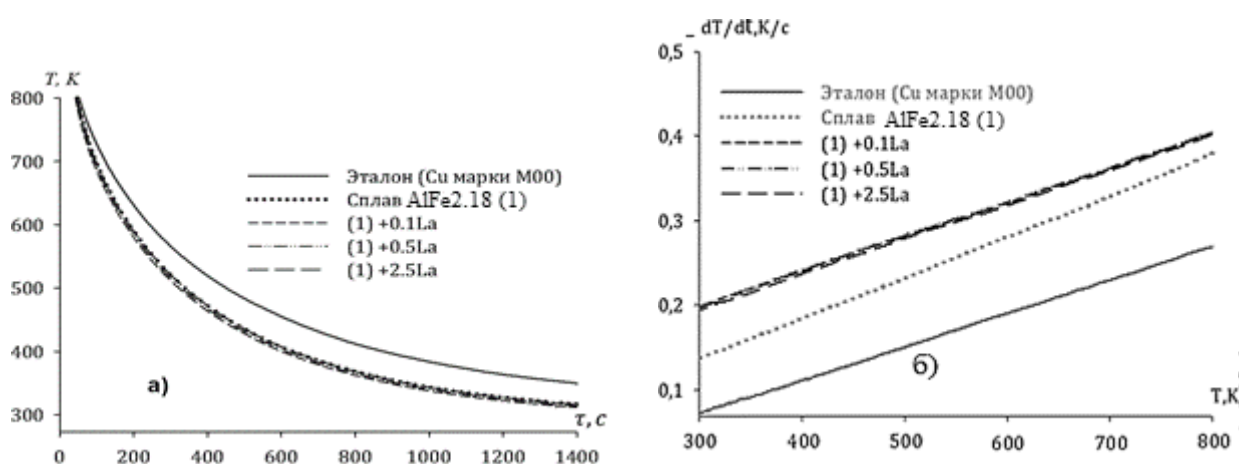


Рис. 3.23. Графики зависимости температуры охлаждения от времени (а) и скорости охлаждения (б) $\text{AlFe}_{2.18}$ с лантаном от температуры.

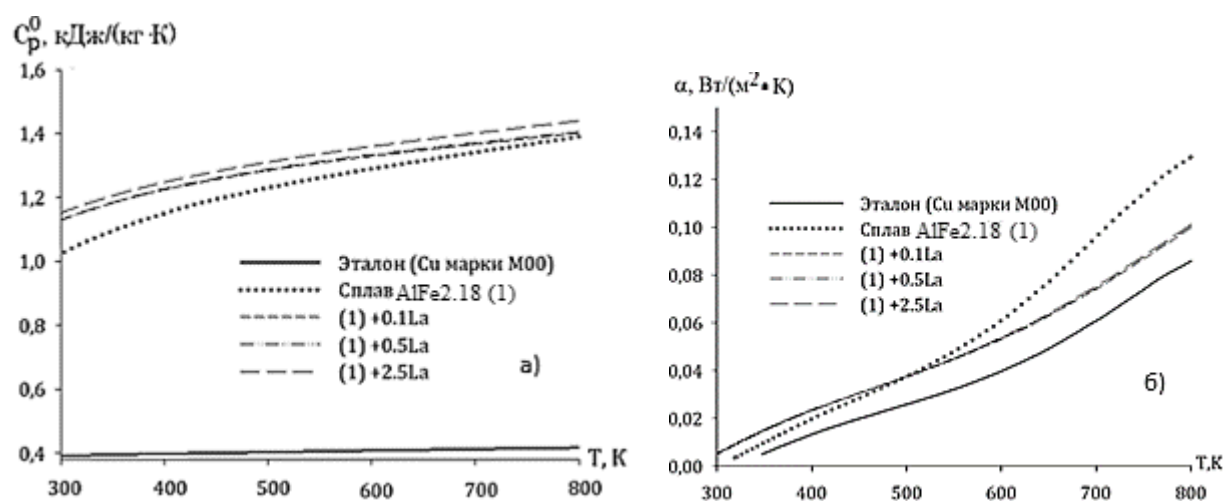


Рис. 3.24. Графики зависимости удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с лантаном от температуры.

Согласно табл. 3.40- 3.42 и рис. 3.23, 3.34 можно утверждать, что с увеличением концентрации лантана в сплаве $\text{AlFe}_{2.18}$ от 0.1 до 2.5 мас. % значения теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии повышаются, энергия Гиббса, напротив, падает.

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с церием. Сплавы алюминия $\text{AlFe}_{2.18}$ ($\text{Al}+2.18\text{мас. \%Fe}$) с церием получали при температуре 750-800 °С путем добавки в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и церия марки технической [159].

На рис. 3.25 представлены кривая охлаждения от времени (а) и зависимости скорости охлаждения (б) алюминиевого сплава AlFe2.18 с церием от температуры.

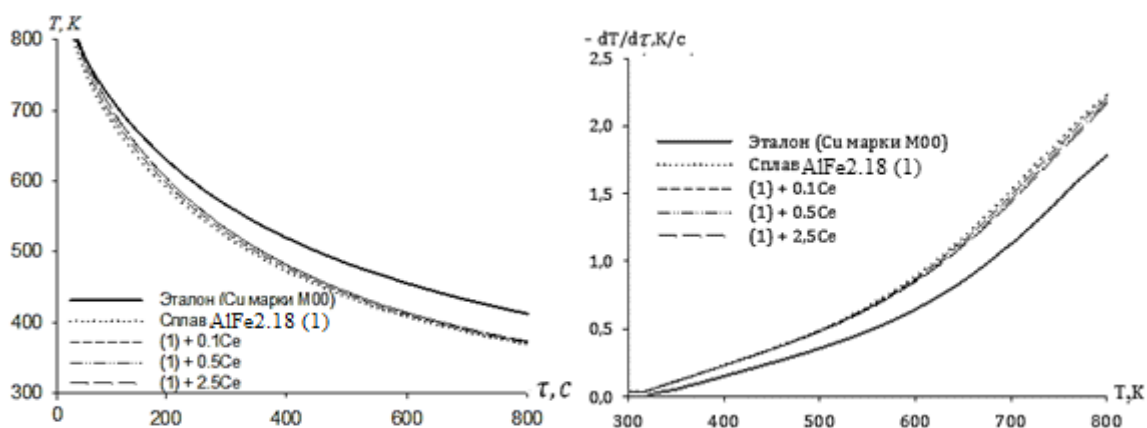


Рис. 3.25. Кривые охлаждения (а) и температурные зависимости скоростей охлаждения (б) AlFe2.18+Ce.

В табл. 3.43 - 3.46 соответственно приведены значения коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2 , температурная зависимость теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи и приращений термодинамических функций сплавов AlFe2.18, модифицированных церием.

Таблица 3.43

Величины коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2 для сплавов AlFe2.18, модифицированных церием и медного эталона (Cu марки M00)

Содержание церия в сплаве, масс. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_{01}/\tau_1,$ K/c	$\Delta T_{02}/\tau_2,$ K/c	$\Delta T_0, K$
AlFe2.18	202.67	85.47	426.43	439.67	2.37	0.96	199.25
0.1	207.13	85.47	435.81	439.67	2.42	0.99	299.82
0.5	211.38	85.47	444.77	439.67	2.47	1.01	300.37
2.5	214.24	85.47	450.78	439.67	2.50	1.02	300.74
Эталон	169.63	91.74	424.82	516.23	1.84	0.82	222.09

Таблица 3.44

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К))
сплавов AlFe2.18, модифицированных церием и медного эталона (Cu марки
М00)

Содержание церия в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.82	1.12	1.30	1.39	1.45	1.54
0.1	0.89	1.21	1.40	1.50	1.57	1.65
0.5	0.93	1.23	1.42	1.52	1.59	1.67
2.5	0.92	1.25	1.44	1.55	1.62	1.70
Эталон	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43

Таблица 3.45

Температурная зависимость коэффициентов теплоотдачи (Вт/(К·м²))
сплавов AlFe2.18, модифицированных церием и медного эталона (Cu марки
М00)

Содержание церия в сплаве, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0032	0.0207	0.0399	0.0645	0.1007	0.1350
0.5	0.0033	0.0210	0.0402	0.0638	0.0979	0.1387
2.5	0.0034	0.0210	0.0400	0.0626	0.0997	0.1334
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Таблица 3.46

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии
Гиббса AlFe2.18 с церием и эталона

Содержание церия в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.527	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1	1.657	108.964	241.085	386.265	540.777	701.724
0.5	1.658	108.825	240.666	386.265	539.618	699.625

2.5	1.638	107.301	237.086	380.214	530.623	686.968
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$						
AlFe2.18	0.0051	0.289	0.561	0.807	1.026	1.225
0.1	0.006	0.312	0.606	0.872	1.109	1.324
0.5	0.006	0.312	0.606	0.870	1.107	1.321
2.5	0.006	0.307	0.596	0.857	1.089	1.297
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж}/\text{кг}$						
AlFe2.18	-0.008	-14.65	-57.308	-125.928	-217.766	-330.453
0.1	-0.005	-15.849	-61.958	-136.106	-235.355	-357.116
0.5	-0.005	-15.835	-61.875	-135.895	-234.958	-356.441
2.5	-0.005	-15.621	-60.997	-133.901	-231.397	-350.848
Эталон	-0.002	-6.107	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ K}$

По данным табл. 3.44, 3.45 построены графические температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплавов AlFe2.18+Ce (см. рис. 3.26).

Расчёты удельной теплоёмкости проводились по выражению

$C_p^{0\text{AJ}2.18} = 0.902 + 8.24 \cdot 10^{-4}T - 740 \cdot 10^{-7}T^2 + 3.1 \cdot 10^{-10}T^3; (R^2 = 99.99).$

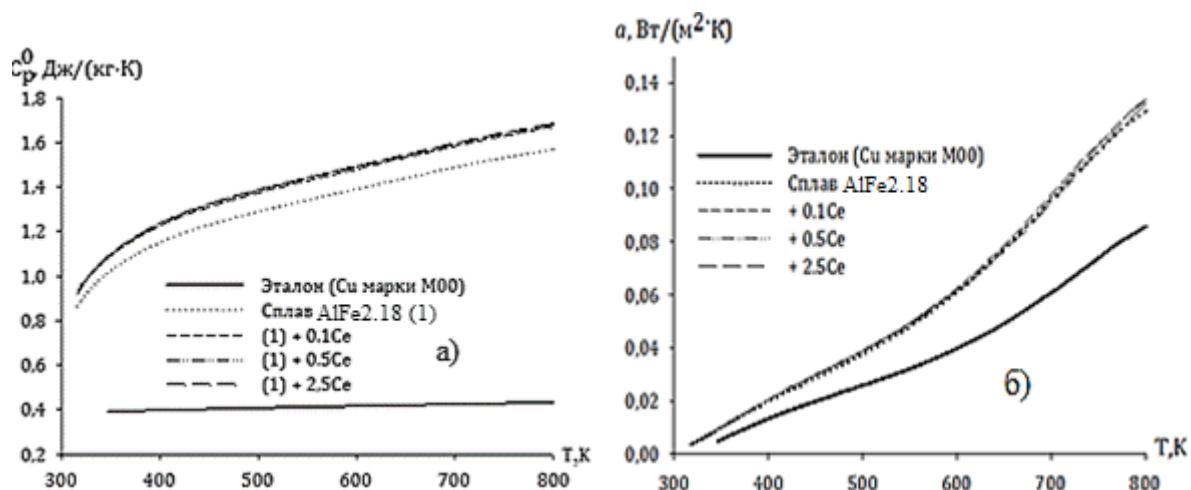


Рис. 3.26. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe2.18+Ce [184-186].

Как видно из рис. 3.26б, коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с церием при повышении температуры увеличивается. Рост коэффициента теплоотдачи также происходит с ростом содержания церия [187].

Следовательно, анализируя табл. 3.46 можно отметить, что по мере увеличения температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия в $\text{AlFe}_{2.18}$ с церием растут, а энергии Гиббса напротив падает. Аналогичным образом происходит с повышением в сплаве $\text{AlFe}_{2.18}$ содержания церия в пределах 0,1-2,5 масс. %.

Сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ с празеодимом. С целью изучения удельной теплоёмкости образцов сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с различными содержаниями празеодима (Pr), были получены зависимости изменения времени охлаждения и скорости охлаждения указанных образцов от температуры (рис. 3.27) [188,189].

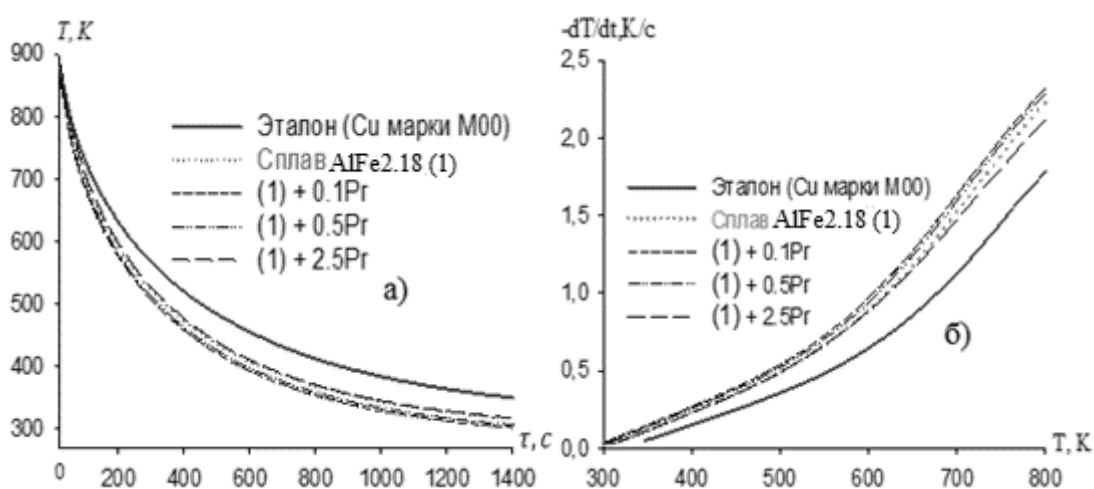


Рис. 3.27. Кривая охлаждения (а) и температурная зависимость скоростей охлаждения (б) сплавов $\text{AlFe}_{2.18}+\text{Pr}$.

В табл. 3.47-3.50 соответственно приведены значения коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2 , температурная зависимость теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи и изменений термодинамических параметров алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с празеодимом.

Таблица 3.47

Концентрационная зависимость коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2
для сплавов AlFe2.18, модифицированных празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, масс. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, c	$\Delta T_2, K$	τ_2, c	$\Delta T_{01}/\tau_1, K/c$	$\Delta T_{02}/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
AlFe2.18	202.66	85.47	426.42	439.67	2.37	0.96	199.25
0.1	202.67	85.47	426.43	439.67	2.37	0.97	284.40
0.5	202.68	85.47	426.44	439.67	2.37	0.98	289.25
2.5	208.93	95.23	424.36	451.48	2.19	0.94	298.46
Эталон	169.63	91.74	424.85	516.23	1.84	0.82	222.09

Таблица 3.48

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К))
для сплавов AlFe2.18, модифицированных празеодимом

Содержание празеодима, масс. %	Т, К					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.83	1.12	1.30	1.39	1.45	1.54
0.1	0.84	1.14	1.32	1.46	1.47	1.56
0.5	0.87	1.15	1.34	1.49	1.49	1.58
2.5	0.90	1.18	1.39	1.51	1.54	1.62
Эталон	0.38	0.39	0.40	0.42	0.42	0.43

Таблица 3.49

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи
для сплавов AlFe2.18, модифицированных празеодимом

Содержание празеодима, масс. %	Т, К					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0.0031	0.0234	0.0419	0.0680	0.1030	0.1375

0.5	0.0031	0.0227	0.0404	0.0646	0.1023	0.1367
2.5	0.0033	0.0198	0.0381	0.0642	0.0954	0.1205
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Таблица 3.50

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов AlFe2.18, модифицированных празеодимом и эталона

Содержание празеодима, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.5273	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1	1.6133	103.983	226.869	360.383	499.773	645.423
0.5	1.6068	104.304	228.716	364.757	507.474	657.051
2.5	1.5861	101.825	223.546	358.365	500.566	647.105
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.42	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)						
AlFe2.18	0.005	0.289	0.561	0.807	1.026	1.225
0.1	0.005	0.298	0.572	0.815	1.030	1.224
0.5	0.005	0.2998	0.576	0.824	1.044	1.243
2.5	0.005	0.292	0.563	0.808	1.027	1.223
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe2.18	-0.005	-14.645	-57.308	-125.93	-217.77	-330.45
0.1	-0.005	-15.224	-58.941	-128.52	-220.96	-333.76
0.5	-0.005	-15.235	-59.189	-129.41	-222.97	-337.43
2.5	-0.005	-14.911	-57.830	-121.61	-218.60	-331.30
Эталон	-0.002	-6.107	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Табл. 3.48 - 3.50 демонстрируют экспериментальные результаты зависимости теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe2.18 с празеодимом от температуры [188,189]. Графические зависимости этих параметров от температуры представлены на рис. 3.28 и 3.29.

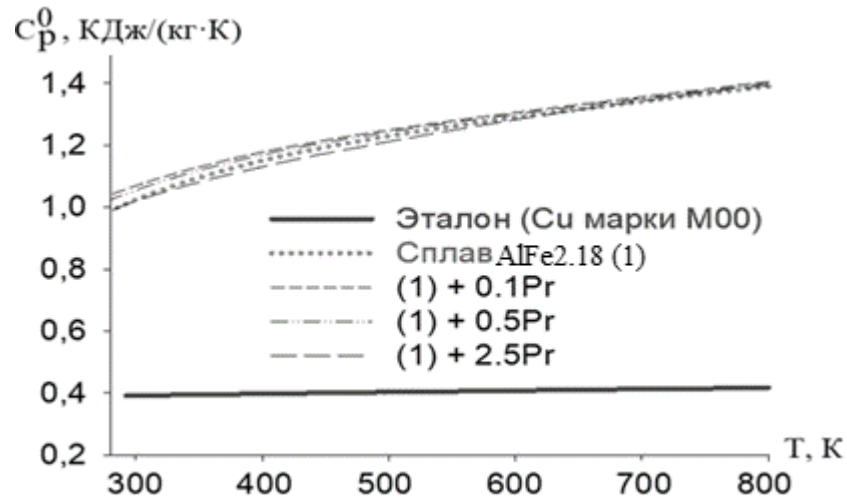


Рис. 3.28. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) сплавов AlFe2.18+Pr.

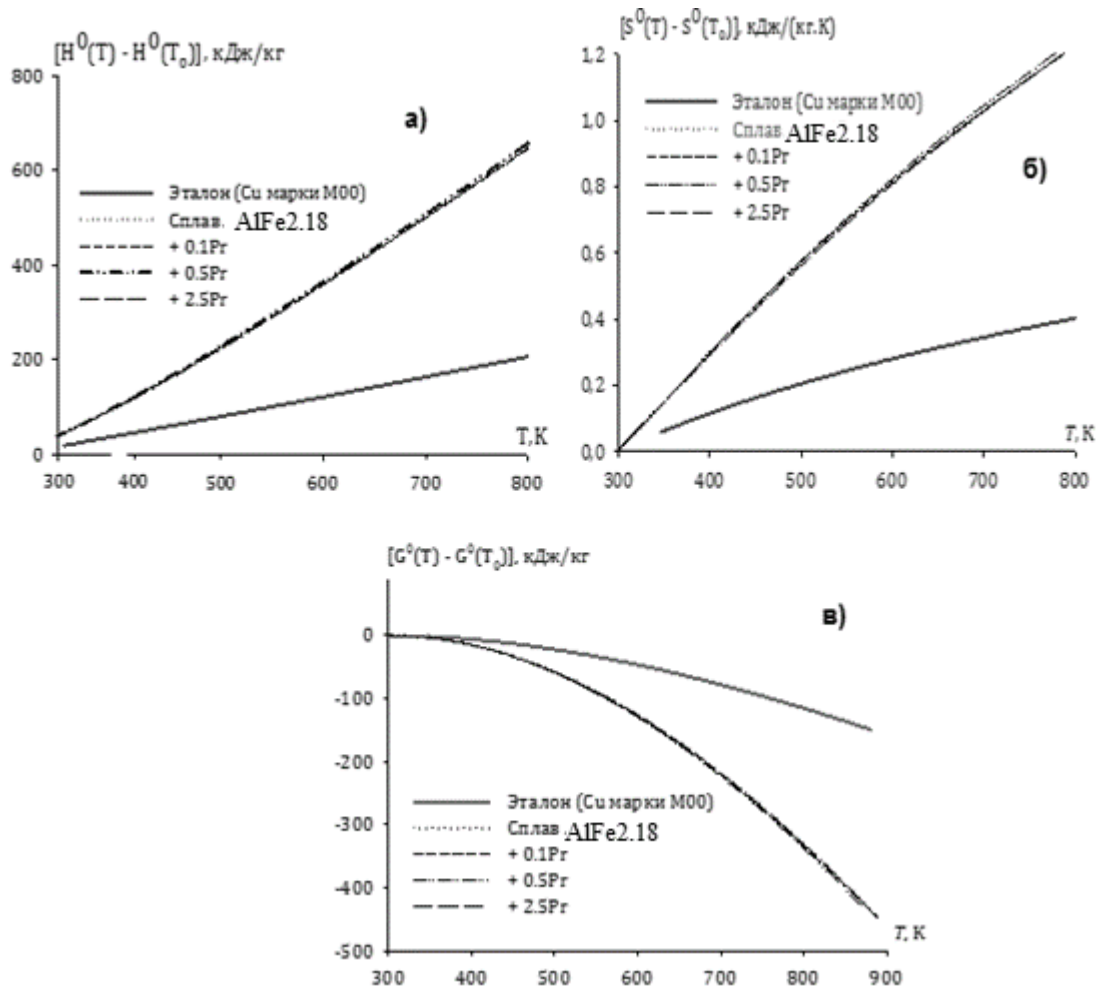


Рис. 3.29. Температурная зависимость приращения энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) образцов AlFe2.18+Pr.

Как видно из таблиц и рисунков, охлаждение эталона незначительно отличается от исходного и модифицированных сплавов. Это свидетельствует о том, что в термограмме нет никаких фазовых превращений и с увеличением температуры и добавки празеодима скорость охлаждения растет. Что касается величин удельных теплоёмкостей существенно растут, также рост этих величин совершается при росте температуры.

Что касается исследования коэффициентов теплоотдачи, то они имеют свои сложности, поскольку требуют синхронного исследования теплопроводности систем [190, 191].

Из таблицы 3.49 следует, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с празеодимом растёт, а с увеличением содержания празеодима (от 0.1 до 2.5%), наоборот, убывает. Аналогичная зависимость имеет место и в других температурных интервалах [189].

Термодинамические функции сплавов AlFe2.18+Pr ведут себя практически аналогично выше рассмотренным системам. С ростом температуры энтальпия и энтропия растут, а энергия Гиббса падает.

Сплав AlFe2.18 модифицированного неодимом. На рис. 3.30 приведены кривые охлаждения (а) и температурные зависимости скоростей охлаждения (б) сплавов AlFe2.18 , модифицированных неодимом.

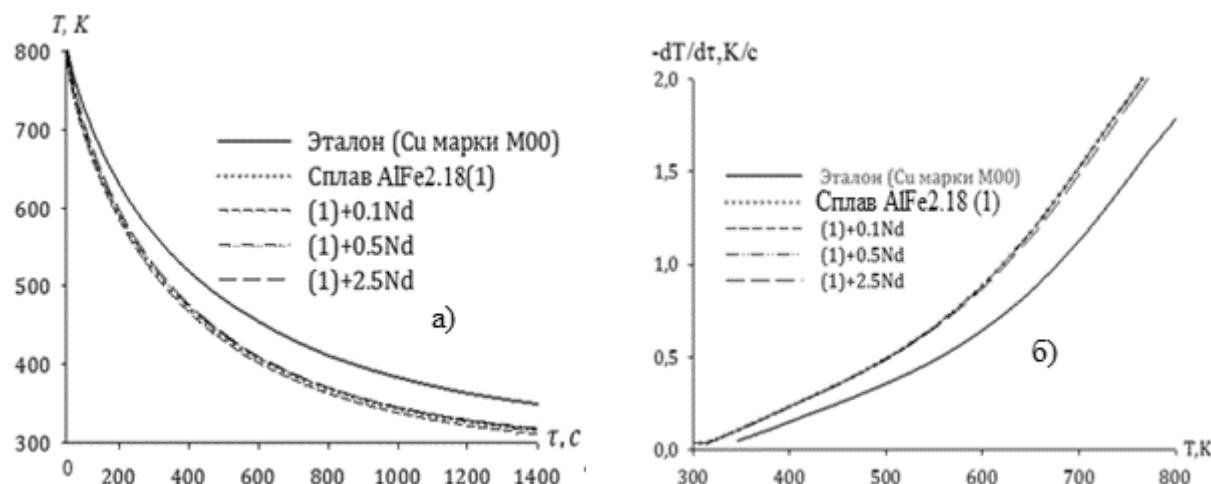


Рис. 3.30. Кривая охлаждения (а) и температурная зависимость скоростей охлаждения (б) сплавов AlFe2.18+Nd и эталона (Cu марки M00)

В табл. 3.51-3.54 приведены значения коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2 , температурная зависимость теплоёмкости, коэффициентов теплоотдачи и изменение термодинамических параметров алюминиевого сплава AlFe2.18 с неодимом.

Таблица 3.51

Концентрационная зависимость коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2
для сплавов AlFe2.18 с неодимом

Содержание неодима в сплаве, мас. %	ΔT_{01} , К	τ_1 , с	ΔT_{02} , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
AlFe2.18	202.67	85.47	426.43	439.68	2.37	0.97	199.25
0.1 Nd	202.78	85.47	426.65	439.68	2.37	0.97	299.26
0.5 Nd	203.18	85.47	427.50	439.68	2.38	0.97	301.22
2.5 Nd	207.74	85.47	437.10	439.68	2.43	0.99	299.90
Эталон	169.64	91.74	424.83	516.24	1.85	0.82	222.09

Таблица 3.52

Демонстрация зависимости удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К))
AlFe2.18 с неодимом от температуры

Содержание неодима в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1 Nd	0.8615	1.1702	1.3441	1.4356	1.4971	1.5807
0.5 Nd	0.8712	1.1738	1.3593	1.4406	1.5018	1.5951
2.5 Nd	0.8750	1.1853	1.3635	1.4593	1.5221	1.6013
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Табл. 3.52 показывает, что увеличение содержания неодима от 0.1 до 2.5 масс. % приводит к росту удельной теплоёмкости. Следует подчеркнуть, что увеличение удельной теплоёмкости также происходит при росте температуры.

К примеру, для исходного сплава AlFe2.18 значение теплоёмкости при температуре 300 К составляет 0.8291 кДж/(кг·К), при модифицировании 2.5 мас. % неодима при этой же температуре, значение теплоёмкости становится 0.8750 кДж/(кг·К) и при температуре 800 К растёт до 1.6013 кДж/(кг·К).

В табл. 3.53 демонстрируются расчётные величины коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) алюминиевого сплава AlFe2.18 с неодимом.

Таблица 3.53

Величина коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для сплавов AlFe2.18, модифицированных неодимом и медного эталона

Содержание неодима в образцах, мас. %	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R ²
AlFe2.18	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1 Nd	-1.39	1.21	-1.75	8.82	0.99
0.5 Nd	-1.34	1.19	-1.72	8.76	0.99
2.5 Nd	-1.44	1.16	-1.65	8.25	0.99
Эталон	0.32	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

Таблица 3.54

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов AlFe2.18 с неодимом и эталона

Содержание неодима в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.527	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1 Nd	1.587	104.514	231.132	370.587	517.254	670.740
0.5 Nd	1.568	103.677	229.757	368.730	514.834	667.623
2.5 Nd	1.612	105.936	234.272	375.896	525.032	680.856
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
Содержание неодима в сплаве, мас. %	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	0.005	0.289	0.561	0.807	1.026	1.266

0.1 Nd	0.005	0.299	0.581	0.835	1.061	1.266
0.5 Nd	0.005	0.297	0.577	0.831	1.056	1.260
2.5 Nd	0.014	0.752	1.477	2.175	2.845	3.493
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.005	-14.650	-57.308	-125.923	217.766	-330.453
0.1 Nd	-0.005	-15.197	-59.417	-130.474	-225.495	-341.980
0.5 Nd	-0.005	-15.056	-58.965	-129.613	-224.138	-340.037
2.5 Nd	-2.447	-194.668	-504.300	-929.159	-1466.37	-2113.40
Эталон	-0.002	-6.107	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

$$T_0^* = 298.15 \text{ К}$$

Согласно данным табл. 3.52 построены температурная зависимость теплоёмкостей сплавов AlFe2.18+ Nd (рис.3.31) [188,189].

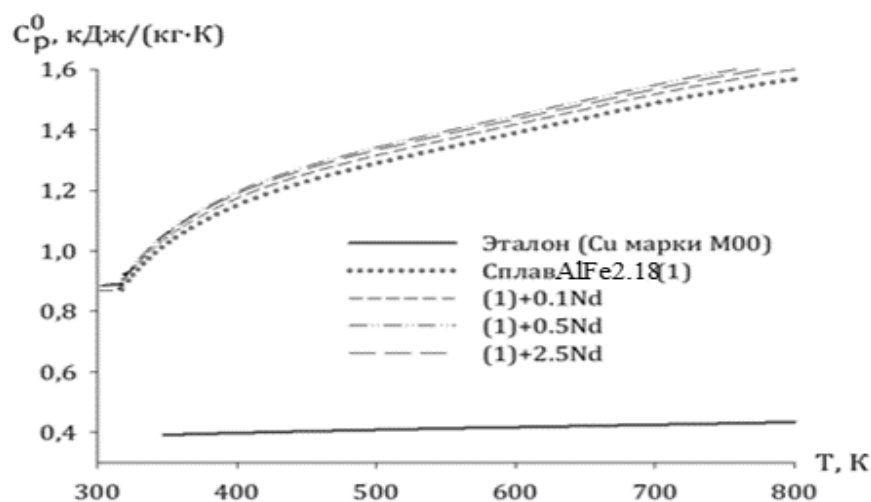


Рис. 3.31. График зависимости удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) сплава AlFe2.18+ Nd и эталонного образца (Cu марки M00) от температуры.

Согласно данным таблицы 3.54 можно констатировать, что с повышением в образцах из сплавов AlFe2.18 содержания неодима в пределах от 0.1 до 2.5 мас. % энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается также при повышении температуры для указанных образцов сплавов.

Сплав AlFe2.18, модифицированный самарием. Расчёты температуры охлаждения от времени τ проводились согласно выражению (3.3.1), полученные данные приводятся на рисунке 3.32а. Содержание самария варьировалось в пределах от 0.1 до 2.5%.

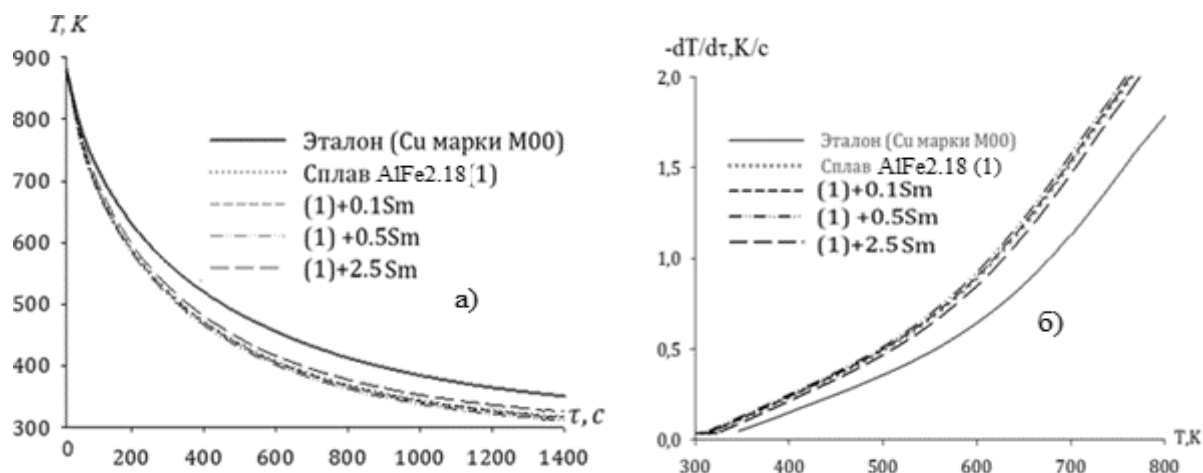


Рис. 3.32. Кривая охлаждения (а) и зависимости скорости охлаждения от температуры (б) сплавов AlFe2.18 с самарием и эталона

В табл. 3.55-3.58 приведены значения коэффициентов ΔT_1 , ΔT_2 , τ_1 , τ_2 , температурная зависимость теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи и приращений термодинамических функций сплавов AlFe2.18 модифицированных самарием, соответственно.

Таблица 3.55

Значение коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , $\Delta T_{01}/\tau_1$, $\Delta T_{02}/\tau_2$ уравнения (3.3.2) для алюминиевого сплава AlFe2.18 с самарием и эталона

Содержание самария в сплаве, мас. %	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
AlFe2.18	202.68	85.47	426.44	439.6	2.37	0.97	199.25
0.1Sm	202.68	85.47	420.46	439.68	2.37	0.96	296.86
0.5Sm	203.55	85.47	424.34	439.68	2.38	0.96	300.64
2.5Sm	204.49	85.47	426.94	439.68	2.39	0.97	307.25
Эталон	169.64	91.74	424.88	516.24	1.85	0.82	222.09

Таблица 3.56

Демонстрация зависимости удельной теплоёмкости от температуры
алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с самарием

Содержание самария в сплаве, мас. %	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
$\text{AlFe}_{2.18}$	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1 Sm	0.8604	1.1941	1.3842	1.4552	1.5141	1.5983
0.5 Sm	0.8827	1.1952	1.3648	1.4642	1.5545	1.6349
2.5 Sm	0.9085	1.2168	1.3927	1.4896	1.5609	1.6600
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Согласно данным таблицы 3.56 и рис. 3.33а можно прийти к выводу, что добавка различных содержаний самария от 0.1 до 2.5% в исходный сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ приводит к заметному росту удельной теплоёмкости. Аналогичный рост теплоёмкости, также наблюдается при повышении температуры.

Используя полученные экспериментальные данные скоростей охлаждения и теплоёмкости сплавов был рассчитан коэффициент теплоотдачи. Таблица 3.57 и рис. 3.33б демонстрируют зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры.

Таблица 3.57

Зависимость коэффициента теплоотдачи
алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с самарием от температуры

Содержание самария в сплаве, мас. %	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
$\text{AlFe}_{2.18}$	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1 Sm	0,0029	0,0215	0,0401	0,0642	0,1018	0,1361
0.5 Sm	0,0027	0,0204	0,0387	0,0637	0,1012	0,1354
2.5 Sm	0,0026	0,0189	0,0373	0,0596	0,0972	0,1306
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Можно констатировать, что с добавкой самария в исходный сплав (от 01 до 2.5 мас. %) коэффициент теплоотдачи уменьшается (рис. 3.33б и таблица 3.57). При росте температуры от 300K до 800K коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 увеличивается.

Таблица 3.58

Данные значений a , b , c , d уравнения (3.3) алюминиевого сплава AlFe2.18 с самарием и эталона

Содержание самария в сплаве, мас. %	a , $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}$	$b\cdot 10^{-2}$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}^2$	$c\cdot 10^{-5}$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}^3$	$d\cdot 10^{-9}$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}^4$	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.99
0.1 Sm	-1.21	1.13	-1.68	8.73	0.99
0.5 Sm	-1.14	1.10	-1.64	8.60	0.99
2.5 Sm	-1.31	1.15	-1.66	8.52	0.99
Эталон	0.33	0.03	-0.03	0.01	1.00

Таблица 3.59

Демонстрация зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса AlFe2.18 с самарием и эталона от температуры

Содержание самария в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}$					
	T, K					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.527	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1 Sm	1.626	106.740	235.509	376.926	525.360	680.553
0.5 Sm	1.584	105.717	235.596	379.577	531.424	690.317
2.5 Sm	1.674	109.265	240.621	385.172	537.687	698.278
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, $\kappa\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$					
	AlFe2.18	0.005	0.289	0.561	0.807	1.026
	0.1 Sm	0.005	0.306	0.592	0.850	1.079
	0.5 Sm	0.005	0.303	0.592	0.854	1.088
	2.5 Sm	0.006	0.313	0.605	0.869	1.104

Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe2.18	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
0.1 Sm	-0.005	-15.538	-60.651	-133.018	-229.661	-348.015
0.5 Sm	-0.005	-15.309	-60.200	-132.717	-230.01	-349.54
2.5 Sm	-0.005	-15.931	-62.066	-136.020	-234.845	-356.051
Эталон	-0.002	-6.108	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

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

Согласно данным табл. 3.56 - 3.58 построены температурная зависимость теплоёмкости, коэффициент теплоотдачи сплавов AlFe2.18+ Sm (рис.3.33).

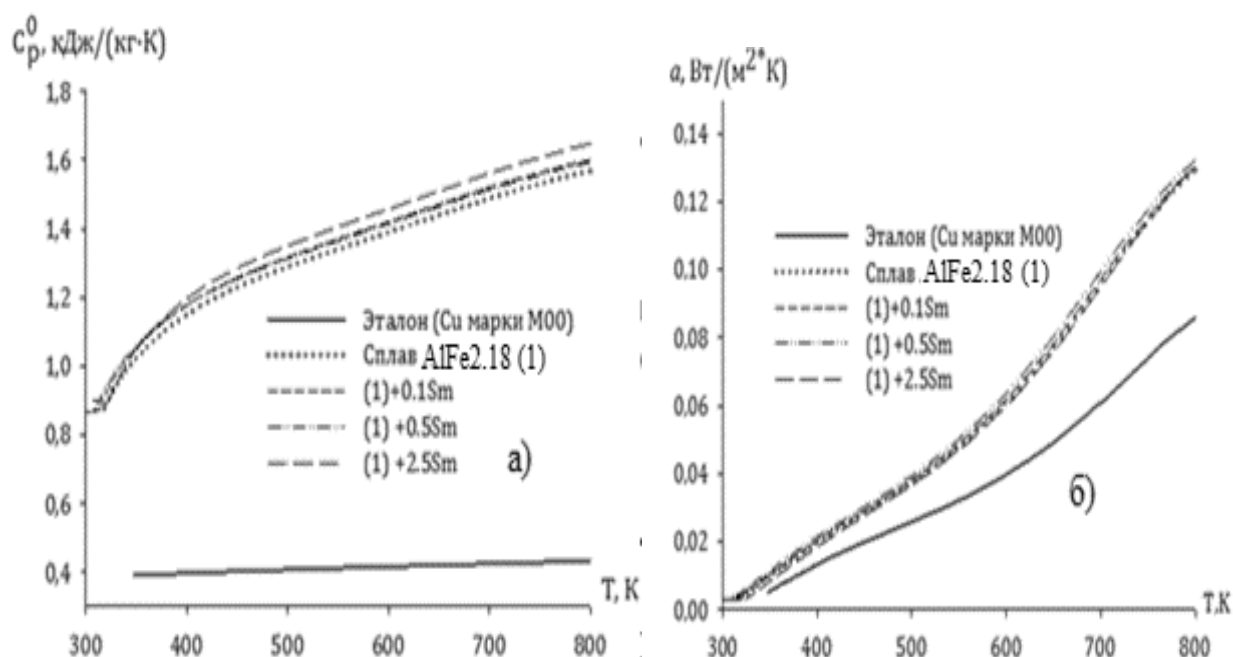


Рис. 3.33. График зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe2.18+ Sm и эталонного образца (Cu марки M00) от температуры.

Согласно данным таблицы 3.59 можно констатировать, что, с повышением в образцах сплавов AlFe2.18 содержания самария в пределах от 0.1 до 2.5 мас. % энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Например, при 800 K и содержании самария – 0.1% величина

энтальпии равна 680.553 кДж/кг, а при содержании самария – 2.5% это значение увеличивается до 698.278 кДж/кг, значение энергии Гиббса при этих же условиях снижается, составляя -348.015 и -356.051 кДж/кг, соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается при росте температуры для данного сплава.

Сплав AlFe2.18, модифицированного европием. Рис. 3.34(а, б) иллюстрируют кривую охлаждения и скорости охлаждения алюминиевого сплава AlFe2.18, модифицированного европием.

Используя выражения скорости охлаждения рассчитали значение коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , $\Delta T_{01}/\tau_1$, $\Delta T_{02}/\tau_2$, которые представлены в таблице 3.60.

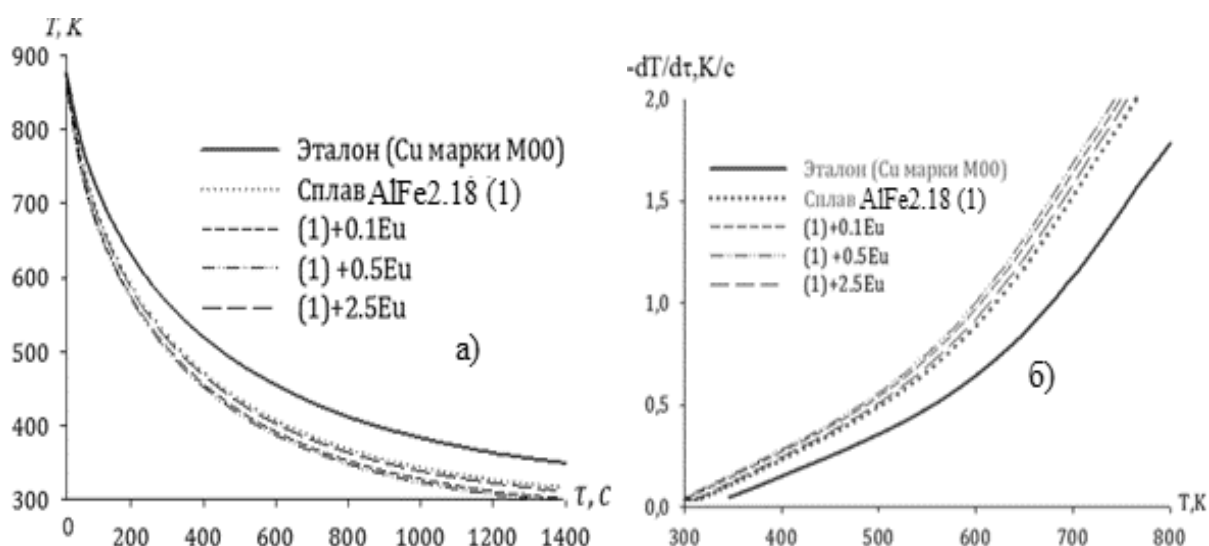


Рис. 3.34. Кривая охлаждения (а) и зависимость скоростей охлаждения от температуры (б) алюминиевого сплава AlFe2.18 с европием и эталона.

Таблица 3.60

Данные коэффициентов ΔT_{01} , ΔT_{02} , τ_1 , τ_2 , $\Delta T_{01}/\tau_1$, $\Delta T_{02}/\tau_2$ алюминиевого сплава AlFe2.18 с европием, согласно выражению (3.3.2) и эталонного образца (Cu марки M00)

Содержание европия в сплаве, мас. %	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
AlFe2.18	202.67	85.47	426.44	439.68	2.37	0.97	199.25
0.1Eu	202.67	85.47	426.44	439.68	2.37	0.97	205.76
0.5Eu	204.65	85.47	427.50	439.68	2.39	0,97	210.30
2.5Eu	207.49	85.47	428.36	439.68	2.43	0.97	221.26
Эталон	169.64	91.74	424.83	516.24	1.85	0.82	222.09

В таблице 3.61 приведены рассчитанные через каждые 100К данные удельной теплоёмкости (C_p) для алюминиевого сплава AlFe2.18 с различными содержаниями европия.

Таблица 3.61

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) для сплавов AlFe2.18 с европием и эталона

Содержание европия в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
0.1Eu	0.8518	1.1820	1.8306	1.4092	1.4694	1.5428
0.5Eu	0.8601	1.1771	1.3277	1.4041	1.4588	1.5442
2.5Eu	0.8798	1.1831	1.3588	1.4581	1.5322	1.5721
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Согласно таблицы 3.61 добавка в исходный сплав AlFe2.18 от 0.1 до 2.5 мас. % европия приводит к заметному росту удельной теплоёмкости. Аналогичным образом удельная теплоёмкость увеличивается с ростом температуры.

С помощью полученных экспериментальных данных удельной теплоёмкости, был рассчитан коэффициент теплоотдачи этих сплавов (таблица 3.62) в интервале температур 300-800К.

Таблица 3.62

Данные значений коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры для сплавов AlFe2.18, модифицированных европием

Содержание европия в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1Eu	0.0033	0.0240	0.0420	0.0681	0.1031	0.1376
0.5Eu	0.0042	0.0249	0.0438	0.0693	0.1114	0.1404
2.5Eu	0.0030	0.0212	0.0394	0.0654	0.1045	0.1403
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

В табл. 3.63 представлены значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для сплавов AlFe2.18 с европием.

Таблица 3.63

Величины коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для AlFe2.18 с европием и эталона

Содержание европия в сплаве, мас. %	a , $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}$	b , $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}$ 2	$c\cdot 10^{-5}$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}$ 3	$d\cdot 10^{-9}$, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{K}$ 4	Коэффициент корреляции R^2
AlFe2.18	-1.37	0.01	-1.68	8.56	0.9964
0.1Eu	-1.21	1.13	-1.68	8.73	0.9964
0.5Eu	-1.14	1.10	-1.64	8.60	0.9964
2.5Eu	-1.31	1.15	-1.66	8.52	0.9964
Эталон	0.33	0.03	-0.03	0.0142	1.00

Таблица 3.64

Данные изменений термодинамических функций AlFe2.18 с европием и эталона в зависимости от температуры

Содержание европия в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe2.18	1.527	100.777	223.143	358.137	500.407	649.737
0.1 Eu	1.659	106.793	232.867	369.853	512.959	662.633
0.5 Eu	1.681	107.600	234.028	371.386	515.254	666.373
2.5 Eu	1.621	106.043	233.986	375.256	524.768	682.549
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$						
AlFe2.18	0.005	0.289	0.561	0.807	1.026	1.225
0.1 Eu	0.006	0.306	0.587	0.836	1.058	1.257
0.5 Eu	0.005	0.304	0.589	0.840	1.062	1.264
2.5 Eu	0.006	0.309	0.590	0.846	1.076	1.287
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.005	-14.65	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
0.1 Eu	-0.005	-15.642	-60.528	-131.948	-226.820	-342.618
0.5 Eu	-0.005	-15.449	-60.264	-132.724	-228.033	-344.421
2.5 Eu	-0.005	-15.786	-60.955	-132.219	-228.52	-346.78
Эталон	-0.002	-6.107	-22.24	-46.59	-77.903	-115.311

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

Согласно табл. 3.61 - 3.63 представлены зависимости теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплавов AlFe2.18+ Eu (рис.3.35) от температуры.

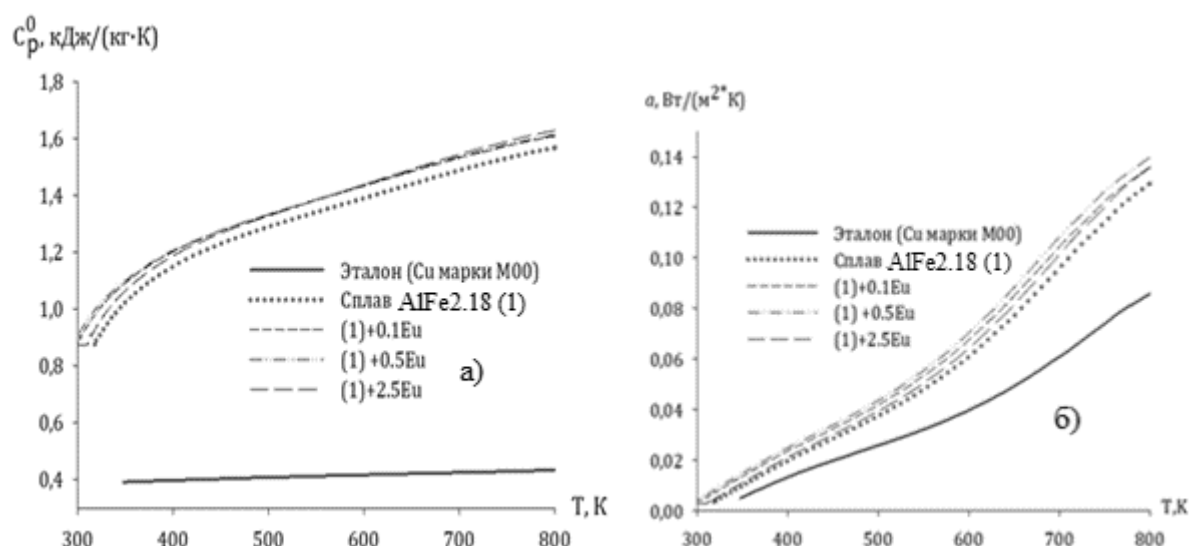


Рис. 3.35. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe2.18+ Eu и эталонного образца (Cu марки M00).

Как видно из рисунка 3.35б и таблицы 3.62 коэффициенты теплоотдачи для образцов из сплава AlFe2.18 с различными содержаниями европия при повышении температуры от 300 до 800 К увеличиваются, а при увеличении добавки европия от 0.1 до 2.5 мас. % в сплав, напротив, уменьшаются.

Согласно вышесказанному, можно утверждать, что по мере роста температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава AlFe2.18 увеличиваются, а энергии Гиббса, напротив, падает. Аналогичным образом происходит при добавке 0.1-2.5 мас. % европия в сплав.

Обобщенное исследование сплавов AlFe2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием. Для подведения итогов совместного исследования алюминиевого сплава AlFe2.18 с РЗМ используем сплав с концентрацией 2.5 мас. % РЗМ [194-198].

В таблице 3.65 приведены рассчитанные значения удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe2.18 с 2.5 масс. % РЗМ. Из рис. 3.36а видно, что удельная теплоёмкость зависит от порядкового номера РЗМ и незначительно уменьшается. В то время как с ростом температуры удельная теплоёмкость системы растёт. Коэффициент теплоотдачи, также увеличивается от содержания РЗМ в исходном сплаве (рис. 3.36б).

Таблица 3.65

Данные удельной теплоёмкости в зависимости от температуры
для сплавов AlFe2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием,
европием и эталона (Cu марки М00)

Содержание РЗМ в сплаве, масс. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe2.18	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
+2.5 La	0.88	1.21	1.39	1.49	1.56	1.71
+2.5 Ce	0.92	1.25	1.44	1.55	1.62	1.70
+2.5 Pr	0.90	1.18	1.39	1.51	1.54	1.62
+2.5 Nd	0.87	1.18	1.36	1.46	1.52	1.60
+2.5 Sm	0.91	1.22	1.39	1.49	1.56	1.66
+2.5 Eu	0.88	1.18	1.35	1.46	1.53	1.57
Эталон	0.385	0.397	0.408	0.416	0.425	0.433

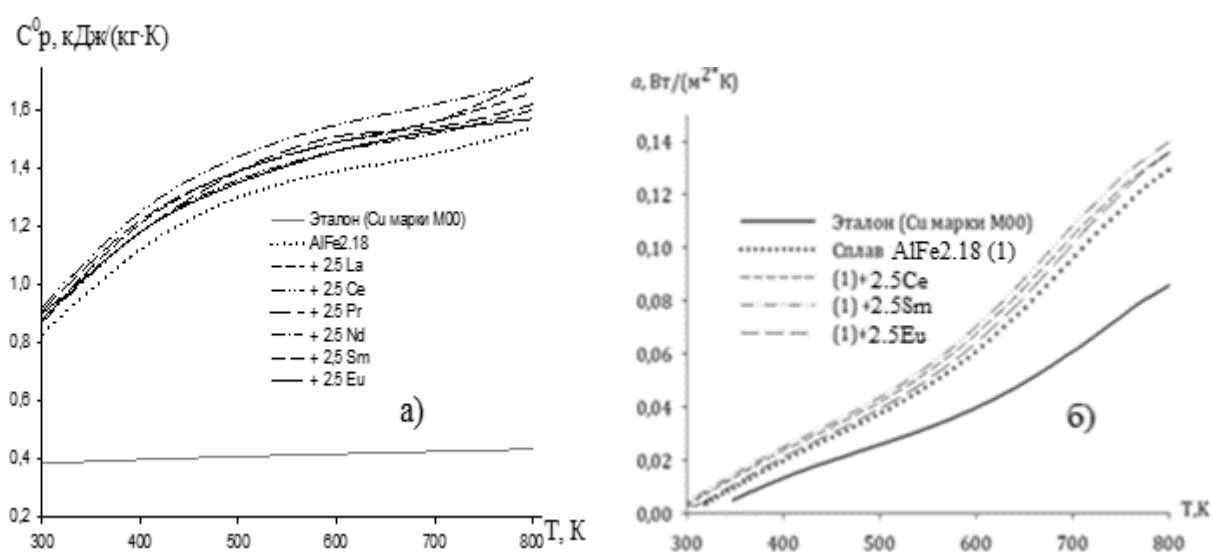


Рис. 3.36. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а)
и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe2.18 с лантаном, церием,
празеодимом, неодимом, самарием, европием и эталона

Представляет определенный интерес рассмотрение поведения изотерм теплоёмкости и кинетических свойств сплавов. Из рис. 3.37 видно, что в интервале температур 300—800 К изотермы отличаются заметной

индивидуальностью в значениях этих характеристик. Теплоёмкость в зависимости от порядкового номера РЗМ от лантана к церию сначала монотонно растёт, затем от церия к празеодиму уменьшается (рис.3.37а). Такая же тенденция наблюдается для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$, модифицированного РЗМ (рис.3.37а). Теплоёмкость лантана, церия и празеодима от температуры заметно больше $3R$, что, видимо, является отражением влияния магнитного вклада (рис.3.37б). Такая же зависимость для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с лантаном, церием и празеодимом заведомо больше $3R$.

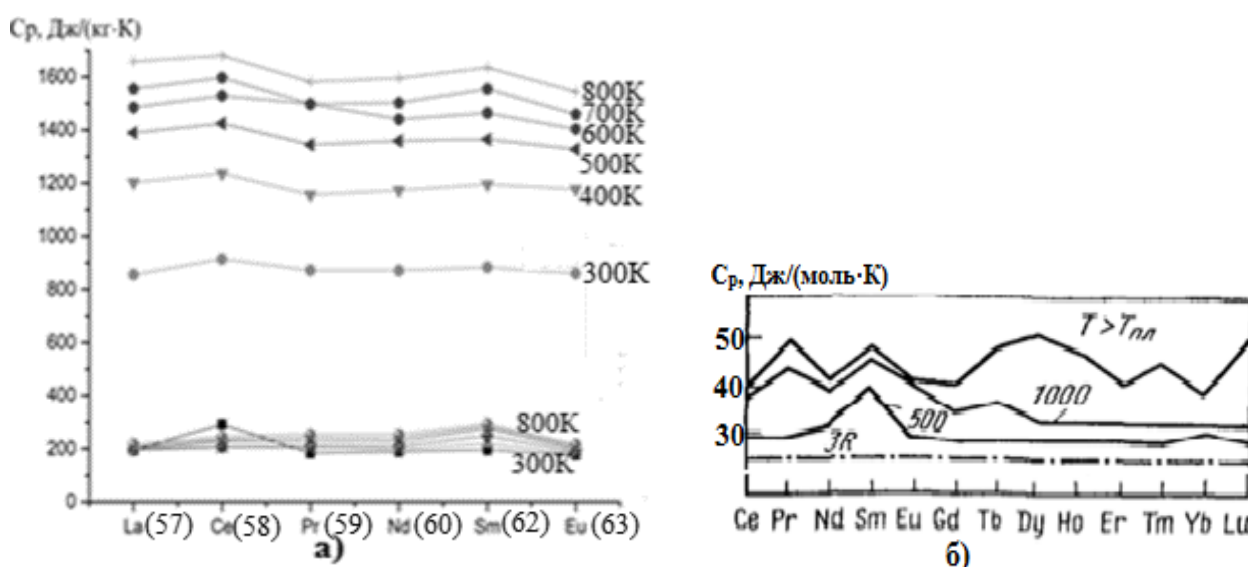


Рис.3.37. График поведения изотерм теплоёмкости (а) в зависимости от порядкового номера РЗМ и алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с 0.5 мас. % лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием и (б) для сравнения из [57, 107].

На наш взгляд основной причиной всех этих эффектов является уменьшение длины свободного пробега электронов в металлах и приближение ее к межатомному расстоянию. Так как, уменьшение длины свободного пробега электронов в металлах должно приводить к уменьшению анизотропии электро-, тепло- и температуропроводности.

Редкоземельные металлы цериевой подгруппы, относящиеся к третьей группе и включающие четырнадцать f -элементов с атомными номерами от 58

до 71, характеризуются высокой степенью сходства химических и термодинамических характеристик. По мере увеличения атомного номера данных элементов происходит последовательное заполнение электронами 4f подуровня, расположенного на третьем энергетическом уровне от внешней оболочки, тогда как структура внешнего и большинства последующих электронных слоёв практически не претерпевают изменений.

Таким образом, с возрастанием порядкового номера размеры атомов элементов уменьшаются. Поэтому термодинамические характеристики лантаноидов близки друг к другу (рис. 3.37). Из рисунка видно, что теплоёмкости лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu закономерно изменяются и мало отличаются друг от друга.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe2.18 с 2.5 мас. % лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия демонстрируется в таблице 3.66 и на рисунке 3.38 (а, б, в).

В целом анализ температурных зависимостей теплоёмкости образцов сплава AlFe2.18, содержащих 2.5 мас. % редкоземельных металлов (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий и европий) показал, что введение модифицирующих добавок приводит к незначительному возрастанию теплоёмкости в направлении от лантана к европию. Установлено также общее увеличение коэффициентов теплоотдачи с ростом концентрации редкоземельных металлов. Исследование термодинамических параметров сплавов AlFe2.18 с 2.5 масс. % РЗМ показало, что под влиянием модифицирующих компонентов значение энтальпии и энтропии несколько возрастают, тогда как величина энергии Гиббса имеет тенденцию к уменьшению. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe2.18 в результате модифицирования лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Таблица 3.66

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергия Гиббса алюминиевого сплава AlFe2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием и европием и эталона

Содержание добавки РЗМ в сплаве, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
AlFe2.18	1.5273	100.773	223.143	358.134	500.407	649.737
2.5 La	1.622	107.500	238.593	383.447	536.155	696.354
2.5 Ce	1.638	107.301	237.086	380.214	530.623	686.968
2.5 Pr	1.5861	101.825	223.546	358.365	500.566	647.105
2.5 Nd	1.612	105.936	234.272	375.896	525.032	680.856
2.5 Sm	1.674	109.265	240.621	385.172	537.687	698.278
2.5 Eu	1,621	106.043	233.986	375.256	524.768	682.549
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$						
AlFe2.18	0.0051	0.2886	0.5609	0.8068	1.0260	1.2252
2.5 La	0.005	0.308	0.599	0.863	1.099	1.312
2.5 Ce	0.006	0.307	0.596	0.857	1.089	1.297
2.5 Pr	0.005	0.292	0.563	0.808	1.027	1.223
2.5 Nd	0.005	0.308	0.599	0.863	1.099	1.312
2.5 Sm	0.006	0.313	0.605	0.869	1.104	1.318
2.5 Eu	0.006	0.309	0.590	0.846	1.076	1.287
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
$G^0(T) - G^0(T_0), \text{кДж/кг}$						
AlFe2.18	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
2.5 La	-0.005	-15.601	-61.161	-134.56	-232.869	-353.556
2.5 Ce	-0.005	-15.621	-60.997	-133.901	-231.397	-350.848
2.5 Pr	-0.005	-14.911	-57.830	-121.61	-218.60	-331.30
2.5 Nd	-0.005	-15.731	-62.066	-135.020	-233.845	-354.051
2.5 Sm	-0.005	-15.931	-62.066	-136.020	-234.845	-356.051
2.5 Eu	-0.005	-15.786	-60.955	-132.219	-228.52	-346.78
Эталон	-0.002	-6.1074	-22.243	-46.585	-77.903	-115.311

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

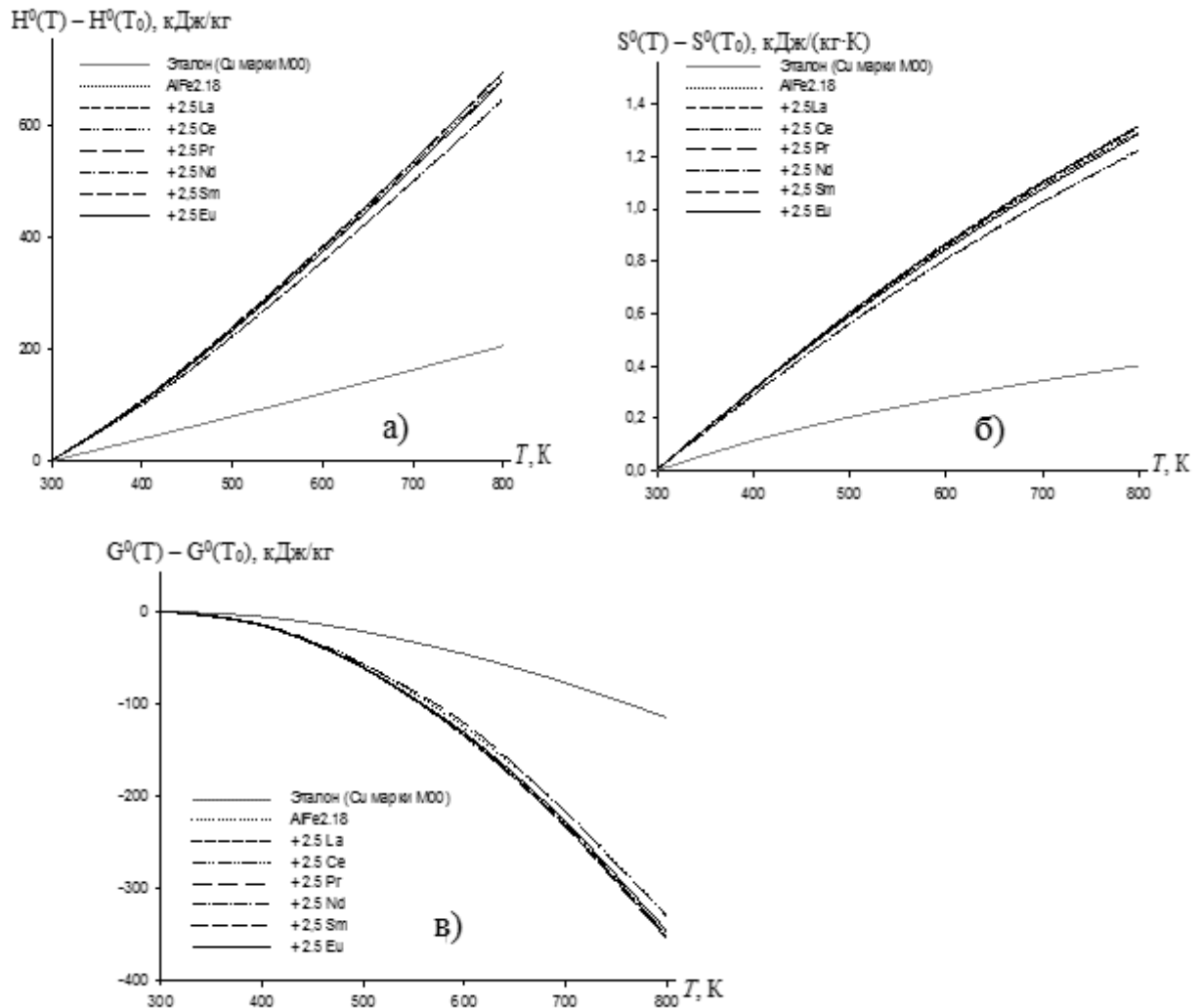


Рис. 3.38. График зависимости изменений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) алюминиевого сплава AlFe_{2.18} с РЗМ и эталона от температуры.

Следует отметить, что добавки редкоземельных металлов (РЗМ), трансформируют чистый алюминий и его сплавы. Они измельчают структуру, повышают прочность, жаропрочность, коррозионную стойкость и электропроводность. Это открывает передовые возможности в высокотехнологичных отраслях.

Заключение по главе 3

Исходя из поставленной задачи, предусматривающей синтез бинарных алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, легированных щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами цериевой подгруппы с учетом диаграмм состояния соответствующих систем, были проведены исследования их теплофизических свойств. Кроме того, изучены изменения термодинамических характеристик и определено влияние химического состава, температуры и условий среды на данные параметры. В результате были установлены оптимальные составы алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с добавками щелочных (лития, натрия, калия), щелочноземельных (кальция, стронция, бария) и редкоземельных металлов цериевой подгруппы (лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия) в воздушной атмосфере при повышенных температурах. Выполнены исследования, направленные на определение удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и энтальпии, энтропии и энергии Гиббса указанных сплавов. По результатам проведённых работ были сформулированы следующие основные выводы.

По щелочным металлам:

Щелочные металлы легкоплавки — их температура плавления изменяется от 453.7K для лития до 371.01K для натрия и 336.86K для калия [51, 52]. Модифицирующие элементы оказывают заметное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Литий, натрий и калий понижают плотность и увеличивают модули упругости. При старении сплавов, содержащих ЩМ, происходит упрочнение [7-12].

Полученные экспериментальные данные по влиянию щелочных металлов на алюминиевый сплав $\text{AlFe}_{2.18}$ позволяют утверждать, что с ростом температуры теплоёмкость системы увеличивается. В то время как, с добавкой лития, натрия и калия теплоёмкость снижается. С ростом содержания лития в алюминиевом сплаве $\text{AlFe}_{2.18}$ коэффициент теплоотдачи уменьшается, а от температуры растёт.

Выявлено, что повышение температуры, а также увеличение концентрации щелочных металлов (лития, натрия и калия) в исследуемых сплавах приводит к возрастанию энтальпии и энтропии, тогда как энергия Гиббса при этом снижается.

Впервые установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических характеристик алюминиевого сплава легированного щелочными металлами (Li, Na и K). Показано, что при последовательном переходе от литийсодержащих сплавов к сплавам с натрием и калием наблюдается постепенное уменьшение теплоёмкости. Данная тенденция согласуется с характером изменения теплоёмкости самых щелочных металлов, которая в пределах подгруппы также снижается с увеличением их атомного номера.

Указанные изменения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с литием, натрием и калием объясняются ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержанием лития, натрия и калия в них, также структурным изменением, происходящим при модифицировании алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ литием, натрием и калием.

Отмечено, что модифицирование сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ малыми добавками лития обеспечивает сохранение высокой теплоёмкости. Однако натрий и калий являются нежелательными примесями: их присутствие даже в микроскопических долях резко снижает пластичность и коррозионную стойкость металла.

По щелочноземельным металлам:

Щелочноземельные металлы являются химически активными металлами и их активность растёт с ростом порядкового номера — их температура плавления изменяется от 1115K для кальция до 1041K для стронция и 1002K для бария [44, 51]. Щелочноземельные элементы оказывают заметное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов.

Для щелочноземельных металлов установлено, что в изученном диапазоне температур от 300К до 800К с добавкой кальция, стронция и бария теплоёмкость алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ уменьшается. С повышением температуры, в данном диапазоне температур, теплоёмкость монотонно увеличивается. Определено, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов.

Установленная нами закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с наполнением кальция, стронция и бария подтверждает тот факт, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с стронцием и барием теплоёмкость системы снижается. Данное подтверждение имеет место для теплоёмкости чистых щелочноземельных металлов в пределах подгруппы.

Механизм влияния щелочноземельных металлов на модифицирование микроструктуры сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ объясняется их поверхностно-активным действием. Выявлено, что являясь поверхностно-активными металлами ЩЗМ изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствует либо способствует образованию кристаллизующейся фазы.

Выявлено, что добавки кальция, стронция и бария в алюминиевые сплавы применяются как высокоэффективные модификаторы и легирующие элементы для улучшения литейных качеств, прочности, электропроводности и коррозионной стойкости.

По редкоземельным металлам:

Представляет определенный интерес рассмотрение поведения изотерм теплоёмкости редкоземельных металлов цериевой подгруппы. В этом аспекте были исследованы температурные зависимости теплоёмкости и термодинамических функций (энтропии, энтальпии и энергии Гиббса) сплавов на основе сплава $\text{AlFe}_{2.18}$, содержащих различные концентрации редкоземельных металлов (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий и

европий). Установлено, что увеличение концентрации модифицирующих добавок сопровождается несущественным ростом теплоёмкости, который наблюдается при переходе от лантана к европию в ряду исследованных редкоземельных металлов.

Впервые определён характер влияния редкоземельных элементов цериевой подгруппы на теплоёмкость и термодинамические функции алюминиевого сплава. Показано, что последовательный переход от лантаносодержащего сплава к сплавам содержащим церий, празеодим, неодим, самарий и европий, сопровождается небольшим увеличением теплоёмкости материала, что вполне соответствует росту теплоёмкости для чистых редкоземельных металлов в пределах подгруппы. Определено, что несущественное увеличение теплоёмкости алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ при переходе от сплава с лантаном к сплавам с европием можно объяснить степенью их растворимости в исходном сплаве, образующихся в результате модифицирования фазовыми составляющими и их влиянием на колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

Следует отметить, что с увеличением мас. % редкоземельных металлов коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ также растёт. Энтальпия и энтропия сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$ с различным содержанием модифицирующих компонентов увеличиваются незначительно, а энергия Гиббса снижается.

На основании анализа термодинамических характеристик сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ при введении различных РЗМ, можно сделать вывод, что рост энтальпии и энтропии сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Это свидетельствует о самопроизвольном протекании эндотермического процесса. При существенном увеличении энтропии, величина члена $T\Delta S$ в уравнении Гиббса становится больше энтальпийного вклада, вследствие чего ΔG принимает отрицательное значение. Таким образом, при $P=\text{const}$ $T=\text{const}$ наблюдается увеличение энтальпии и энтропии системы, тогда как энергия

Гиббса стремится к минимуму.

Отмечено что, добавки редкоземельных металлов (РЗМ), трансформируют чистый алюминий и его сплавы. Они измельчают структуру, повышают прочность, жаропрочность, коррозионную стойкость и электропроводность. Это открывает передовые возможности в высокотехнологичных отраслях.

ГЛАВА IV. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА AlFe4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

4.1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5

Алюминиевый сплав AlFe4.5 (Al+4.5мас. %Fe) был извлечен непосредственно из электролизера алюминиевой компании ОАО «ТАЛКО». Из полученного сплава в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоёмкости [159].

Температурная зависимость охлаждения изучаемых образцов от времени (термограмм) для алюминиевого сплава AlFe4.5 представлена на рисунке 4.1а и с достаточной точностью описывается уравнением (3.1).

В соответствии с соотношением (3.2) нами были вычислены и построены графики скорости охлаждения, значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk алюминиевого сплава AlFe4.5 и эталона (Cu марки М00) (табл. 4.1 и рис. 4.1б).

Таблица 4.1

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.1)
для сплава AlFe4.5 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe4.5	a, K	$b \cdot 10^{-3},$ c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-5},$ c^{-1}	$ab,$ $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2},$ $K \cdot c^{-1}$
AlFe4.5	446.05	6.39	308.91	4.49	2.85	1.39
Эталон	422.05	5.54	341.14	9.02	2.34	3.08

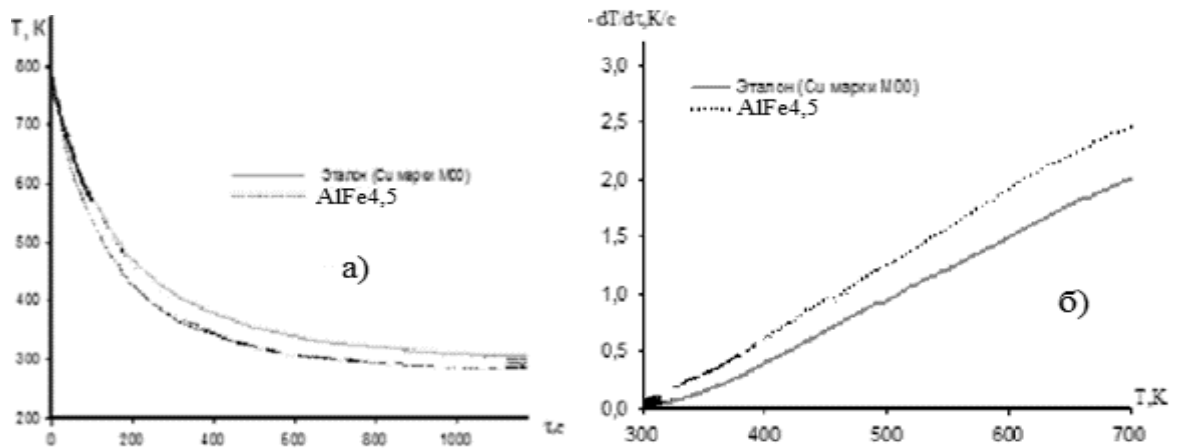


Рис. 4.1. Временная зависимость температур сплава AlFe4.5 и эталона при охлаждении (а); температурная зависимость скоростей охлаждения сплава AlFe2.18 и эталона (б).

Используя рассчитанные значения величин скоростей охлаждения образцов, была вычислена удельная теплоёмкость сплава алюминия AlFe4.5. Результаты расчета свидетельствуют, что температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов и эталона (Cu марки M00) описываются уравнением (3.3). Выбор данной аппроксимирующей функции объясняется тем, что именно данный вид обеспечивает получение коэффициента корреляции $R^2 \geq 0,999$.

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для алюминиевого сплава AlFe4.5 представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3)
для сплава AlFe4.5 и эталона (медь марки M00)

Сплав AlFe4.5	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe4.5	669.9055	1.0091	-1.27	9.09	0.999
Эталон	324.4543	0.28	0.287	142	1.00

В таблице 4.3 и на рисунке 4.2а приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости исследуемых образцов из

алюминиевого сплава AlFe4.5 и эталона (Cu марки M00) через 100K. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевых сплавов растёт.

Таблица 4.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
сплава AlFe4.5 и эталона (медь марки M00)

Сплав AlFe4.5	T, K				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	883.14	928.88	971.03	1015.05	1066.39
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

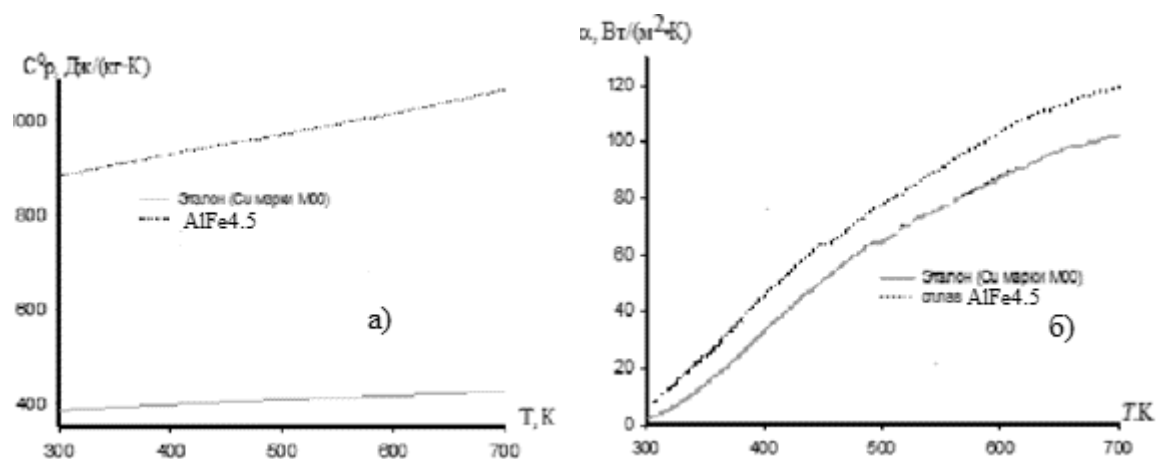


Рис. 4.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlFe4.5 и эталона (медь марки M00).

С помощью экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов и значений теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5, были проведены расчеты коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплава по формуле (3.4) (рис. 4.2б). Из рисунка следует, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается.

Используя уравнение температурной зависимости удельной теплоёмкости (3.3) сплавов была рассчитана температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (3.5) - (3.7).

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe4.5 представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Температурная зависимость термодинамических параметров сплава AlFe4.5 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe4.5	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	T, K				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	1.6325	92.2551	187.2113	286.4335	390.3633
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$					
AlFe4.5	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8185
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe4.5	-0.00505	-14.0846	-51.5714	-108.576	-182.556
Эталон	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.9021

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

Из таблицы следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов.

4.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом

Для получения тройных сплавов алюминиевый сплав AlFe4.5 легировали металлическим оловом марки «чистый» в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ при температуре 850–900 °С.

Согласно рис. 4.3а обработаны значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2) и приведены в таблице 4.5.

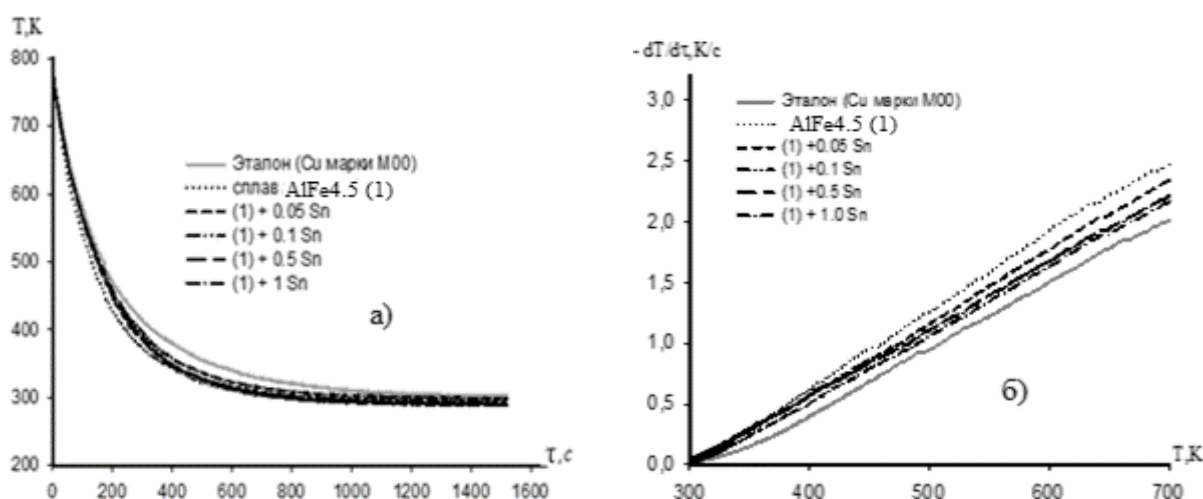


Рис. 4.3. График зависимости охлаждения от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом.

Таблица 4.5

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) для образцов из алюминиевого сплава AlFe4.5 + Sn и эталона (Cu марки M00)

Содержание олова в сплаве, мас. %	a , K	$b \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$	p , K	$b \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$	$a \cdot b$, $\text{K} \cdot \text{c}^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2} \text{K} \cdot \text{c}^{-1}$
AlFe4.5	446.0479	6.39	308.9136	4.49	2.85	1.39
0.05Sn	463.9049	5.93	307.8958	3.45	2.75	1.06
0.1Sn	461.7085	5.50	301.8708	2.96	2.54	0.894
0.5Sn	461.7078	5.50	300.6716	2.97	2.54	0.894
1.0Sn	450.5148	5.55	312.4387	3.32	2.50	1.04
Эталон	422.0551	5.54	341.1429	9.02	2.34	3.08

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (3.2). Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 4.3б.

Определение удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом проводилось по формуле (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом и эталона (Cu марки M00), описываемого уравнением (3.3).

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) представлены в таблице 4.6.

На рисунке 4.4а и в таблице 4.7 приведены результаты расчетов

температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом с ростом температуры увеличивается. Модифицирование алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом незначительно уменьшает его теплоёмкость.

Таблица 4.6

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для алюминиевого сплава AlFe4.5 + Sn и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe4.5	669.9055	1.0091	-1.27	9.09	0.999
0.05Sn	669.7480	1.0094	-1.27	9.09	0.999
0.1Sn	669.3206	1.0097	-1.27	9.09	0.999
0.5Sn	665.9365	1.0118	-1.27	9.11	0.999
1.0Sn	662.5705	1.0145	-1.28	9.14	0.999
Эталон	324.4543	0.28	0.287	142	1.00

Таблица 4.7

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe4.5 + Sn и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, мас. %	T , К				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	883.14	928.88	971.03	1015.05	1066.39
0,05Sn	882.81	928.48	970.57	1014.53	1065.81
0,1Sn	882.47	928.17	970.29	1014.28	1065.59
0,5Sn	879.77	925.76	968.21	1012.59	1064.37
1,0Sn	876.39	922.06	964.07	1007.89	1059.02
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10
Cu [3]	384.97	397.66	408.00	416.86	425.11

Согласно утверждению автора и из таблицы 4.7 видно, что «экспериментально установленные величины теплоёмкости для меди и

олова хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [158]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоёмкости для изученных сплавов в зависимости от температуры. В литературе не было обнаружено сведений о коэффициенте теплоотдачи меди, чтобы сравнить с полученными нами данными» [162].

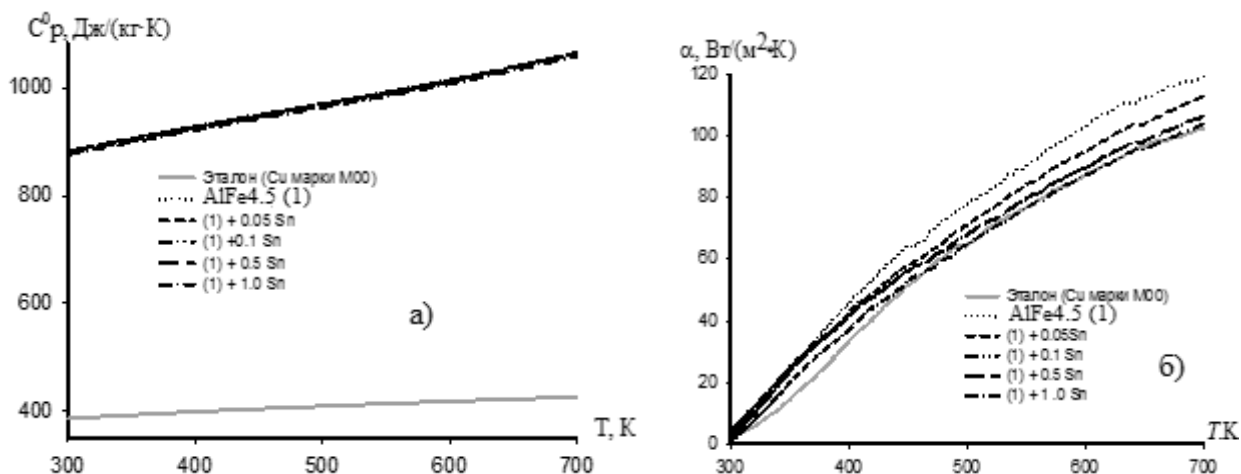


Рис. 4.4. График зависимости удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe4.5 с оловом и медного эталона от температуры.

Таким образом, полученные полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости для алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом, с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{кор.}} = 0,999$ описывают их изменения. В соответствие с табличными данными и рисунка можно констатировать, что с ростом температуры удельная теплоёмкость сплава AlFe4.5 с добавкой олова монотонно растёт, а от 0.05 – 1.0 мас. % олова теплоёмкость сплава незаметно спадает.

Используя вычисленные данные по теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для эталона (Cu марки М00) и алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом по формуле (3.4) [199].

Зависимость от температуры коэффициента теплоотдачи AlFe4.5 с добавкой олова представлена на рисунке 4.4б. Как следует из рисунка 4.4б, с

увеличением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания олова уменьшается.

Расчёт температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом производился по уравнениям (3.5) – (3.7) и показан в таблице 4.8 [200, 201].

Таблица 4.8

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров сплавов AlFe4.5, модифицированных оловом и медного эталона

Содержание олова в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	T, K				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	1.6325	92.2551	187.2173	286.4335	390.3633
0.05Sn	1.6324	92.2497	187.2097	286.4266	390.3602
0.1Sn	1.6317	92.2168	187.1476	286.3383	390.2486
0.5Sn	1.6267	91.9557	186.6610	285.6623	389.4260
1.0Sn	1.6205	91.5971	185.9117	284.4719	387.7340
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], (\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K}))$					
AlFe4.5	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8185
0.05Sn	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8184
0.1Sn	0.0055	0.2657	0.4774	0.6581	0.8182
0.5Sn	0.0054	0.2650	0.4761	0.6565	0.8164
1.0Sn	0.0054	0.2640	0.4742	0.6538	0.8129
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe4.5	-0.00505	-14.0846	-51.5714	-108.576	-182.556
0.05Sn	-0.00505	-14.0837	-51.5685	-108.571	-182.549
0.1Sn	-0.00505	-14.0786	-51.5504	-108.534	-182.49
0.5Sn	-0.00504	-14.0375	-51.407	-108.246	-182.029
1.0Sn	-0.00502	-13.9831	-51.2052	-107.814	-181.287
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021

$$T_0^* = 298,15 K$$

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия

Гиббса) для алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом, с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{кор.}} = 0,999$. Показано, что с ростом температуры энтальпия и энтропия алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается.

4.3. Влияние свинца на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5

Для получения тройных сплавов, алюминиевый сплав AlFe4.5 легировали металлическим свинцом марки СО - ГОСТ 3778-98, в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ при температуре 850–900 °С. Массовая доля свинца в сплавах варьировалась от 0.05 до 1.0 мас. %. По итогам экспериментальных исследований были получены и построены графики, характеризующие изменение температуры образцов в процессе их охлаждения во времени (рис 4.5а).

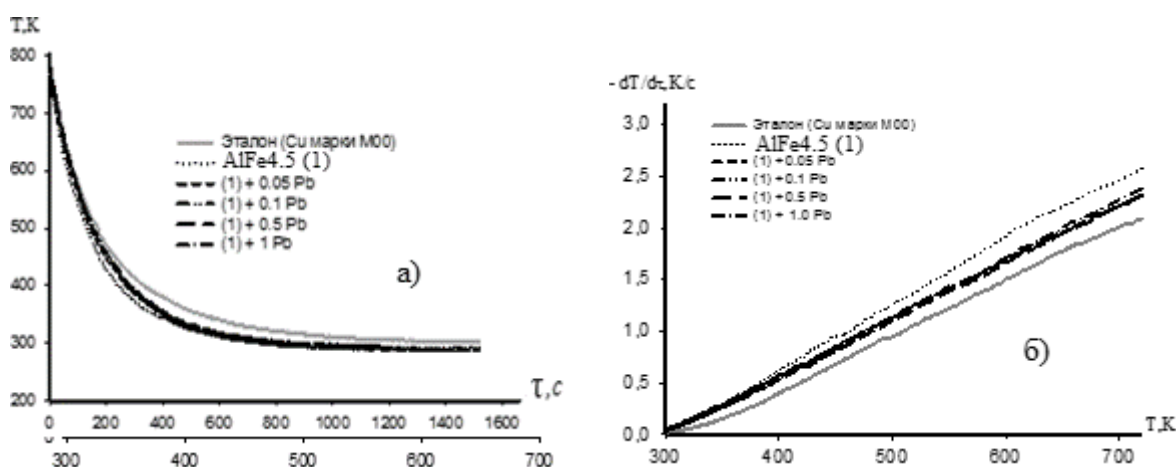


Рис. 4.5. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для сплава AlFe4.5 , легированного свинцом.

Видно, что процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и идентично уменьшаются. Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2), которые приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) для образцов из алюминиевого сплава AlFe4.5 + Pb и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$	p , К	$b \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$	$a \cdot b$, К $\cdot$ с $^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$ К $\cdot$ с $^{-1}$
AlFe4.5	446.0479	6.39	308.9136	4.49	2.85	1.39
0.05Pb	452.5367	5.58	302,4867	3.62	2.53	1.09
0.1Pb	470.6915	5.56	301.1934	3.56	2.62	1.07
0.5Pb	459.0516	5.68	314.6294	6.34	2.61	2.00
1.0Pb	465.1176	5.89	317.3636	7.15	2.74	2.27
Эталон	422.0551	5.54	341.1429	9.02	2.34	3.08

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 4.5б. Согласно этой кривой была рассчитана скорость охлаждения образцов с помощью уравнения (3.2).

Теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe4.5, легированного со свинцом в зависимости от температуры рассчитывалась полиномом (3.3).

Значения коэффициентов уравнения (3.3) представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для алюминиевого сплава AlFe4.5 + Pb и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг $\cdot$ К)	b , Дж/(кг $\cdot$ К 2)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг $\cdot$ К 3)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг $\cdot$ К 4)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe4.5	669.9055	1.0091	-1.27	9.09	0.999
0.05Pb	669.9375	1.0087	-1.27	9.08	0.999
0.1Pb	669.6963	1.0082	-1.27	9.08	0.999
0.5Pb	667.8395	1.0044	-1.27	9.04	0.999
1.0Pb	664.6035	0.9997	-1.26	8.99	0.999
Эталон	324.4543	0.28	0.287	142	1.00

Зависимость удельной теплоёмкости эталонного образца из меди и сплава AlFe4.5 с добавкой свинца от температуры, на основе экспериментальных данных и расчётов по выражению (3.3), представлена на рисунке 4.6а и в таблице 4.11.

Согласно рис. 4.6а и таблицы 4.11, можно констатировать, что в исследованном температурном интервале от 300К до 800К, с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe4.5 со свинцом растёт.

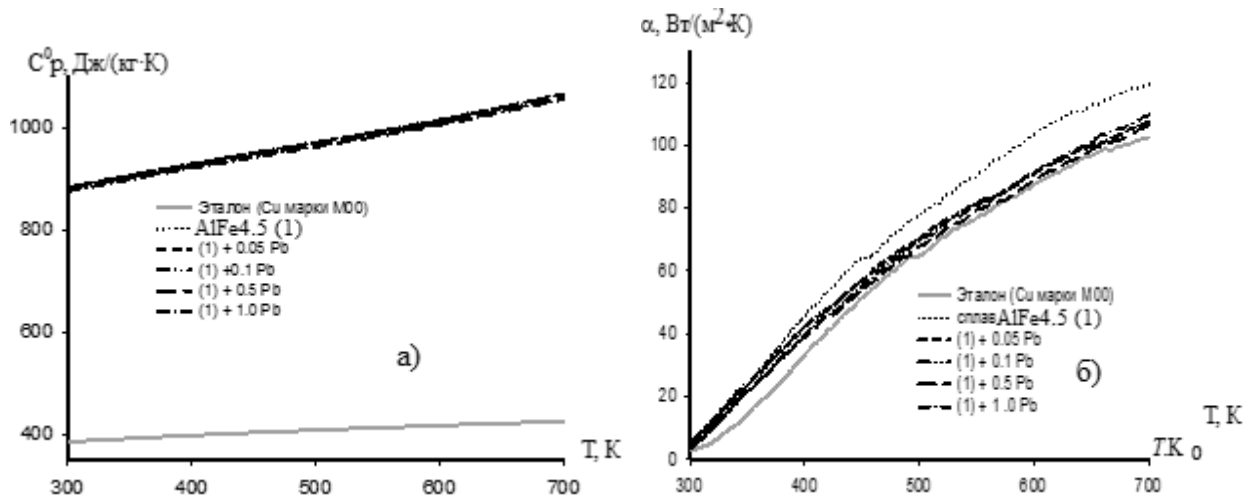


Рис. 4.6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe4.5 со свинцом и медного эталона.

Таблица 4.11

Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$) алюминиевого сплава $\text{AlFe4.5} + \text{Pb}$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	883.14	928.88	971.03	1015.05	1066.39
0.05Pb	882.76	928.33	970.29	1014.09	1065.17
0.1Pb	882.37	927.89	969.80	1013.54	1064.58
0.5Pb	879.27	924.26	965.54	1008.54	1058.69
1.0Pb	875.38	920.42	961.83	1005.01	1055.35
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

Полученные полиномы температурной зависимости теплоёмкости для алюминиевого сплава AlFe4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00) с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{кор.}} = 0,999$, описывают их изменения.

Из таблицы 4.11 следует, что по мере увеличения мас. % свинца в сплаве удельная теплоёмкость уменьшается.

Таблица 4.12

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров сплавов AlFe4.5+ Pb и медного эталона

Содержание свинца в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	1.6325	92.2551	187.2173	286.4335	390.3633
0.05 Pb	1.6323	92.2397	187.1779	286.3585	390.2379
0.1 Pb	1.6315	92.1973	187.0889	286.2179	390.0407
0.5 Pb	1.6258	91.8554	186.3534	285.0207	388.3003
1.0 Pb	1.6186	91.4616	185.5817	283.8863	386.8220
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К))					
AlFe4.5	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8185
0.05 Pb	0.0055	0.2658	0.4774	0.6581	0.8182
0.1 Pb	0.0055	0.2657	0.4773	0.6579	0.8178
0.5 Pb	0.0054	0.2647	0.4754	0.6552	0.8143
1.0 Pb	0.0054	0.2636	0.4734	0.6525	0.8111
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
AlFe4.5	-0.00505	-14.0846	-51.5714	-108.576	-182.556
0.05 Pb	-0.00505	-14.0825	-51.5623	-108.554	-182.514
0.1 Pb	-0.00505	-14.0761	-51.5384	-108.503	-182.426
0.5 Pb	-0.00503	-14.0247	-51.3442	-108.08	-181.692
1.0 Pb	-0.00501	-13.9641	-51.1263	-107.63	-180.951
Эталон	-0.0022	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021

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

Используя вычисленные данные по теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 со свинцом, и экспериментально полученные величины скорости

охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(м²·К)) по формуле (3.4), которая представлена на рисунке 4.6б [202, 203]. Из рисунка видно, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается.

Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и эталона (Cu марки М00) алюминиевого сплава AlFe4.5 со свинцом согласно уравнениям (3.5)-(3.7) через 100 К представлены в таблице 4.12 [204,205].

4.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 с висмутом

Сплав алюминия AlFe4.5 (Al+4.5мас. %Fe) с висмутом получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750—800 °С, путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и висмута марки Ви00, ГОСТ 10928-90. Используя методику измерения сравнения скоростей охлаждения образцов, представлены результаты расчета температурной зависимости теплоёмкости для алюминиевого сплава AlFe4.5, модифицированного висмутом, по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из меди [149].

Графики зависимостей температуры охлаждения образцов AlFe4.5 с висмутом от времени приведены на рисунке 4.7а. Видно, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и идентично уменьшаются. На термограммах не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением [158, 20].

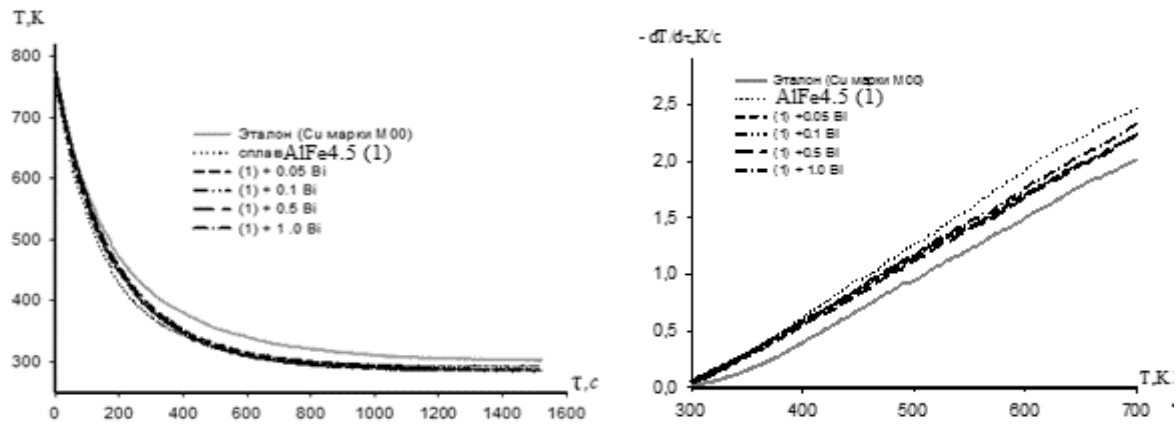


Рис. 4.7. Временная зависимость температуры сплавов AlFe4.5, легированных висмутом при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б).

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 4.7б.

Обработкой кривых скоростей охлаждения образцов установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk по уравнению (3.2), приведенные в таблице 4.13. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (3.2).

Таблица 4.13

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) для алюминиевого сплава AlFe4.5 + Bi и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас. %	a , K	$b \cdot 10^{-3}$ c^{-1}	p , K	$b \cdot 10^{-5}$ c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$p \cdot k \cdot 10^{-2}$ $K \cdot c^{-1}$
AlFe4.5	446.0479	6.39	308.9136	4.49	2.85	1.39
0.05Bi	452.5348	5.58	300.4888	3.64	2.53	1.09
0.1Bi	470.6897	5.56	299.1955	3.58	2.62	1.07
0.5Bi	459.0455	5.68	311.6361	6.41	2.61	2.00
1.0Bi	465.0971	5.89	309.3864	7.35	2.74	2.27
Эталон	422.0551	5.54	341.1429	9.02	2.34	3.08

Для расчёта удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с висмутом использовали формулу (2.8). Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с

висмутом, которые описываются уравнением (3.3). Значения коэффициентов уравнения (3.3) представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) алюминиевого сплава

AlFe4.5 с висмутом и эталона

Содержание висмута в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe4.5	669.9055	1.0091	-1.27	9.09	0.999
0.05Bi	669.9318	1.0087	-1.27	9.08	0.999
0.1Bi	669.6911	1.0082	-1.27	9.08	0.999
0.5Bi	667.8135	1.0044	-1.27	9.04	0.999
1.0Bi	664.8485	0,9997	-1.26	8.88	0.999
Эталон	324.4543	0.280	0.287	142	1.00

Поведение удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с висмутом от температуры, согласно уравнению (3.3), демонстрируется в таблице 4.15 и на рисунке 4.8а. Таблица 4.15 и рис. 4.8а показывают, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe4.5 с висмутом растёт.

Таблица 4.15

Констатация зависимости удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe4.5, легированного висмутом и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	883.14	928.88	971.03	1015.05	1066.39
0.05Bi	882.75	928.32	970.28	1014.08	1065.16
0.1Bi	882.36	927.88	969.79	1013.53	1064.57
0.5Bi	879.24	924.22	965.51	1008.51	1058.66
1.0Bi	875.33	919.96	960.69	1002.89	1051.82
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

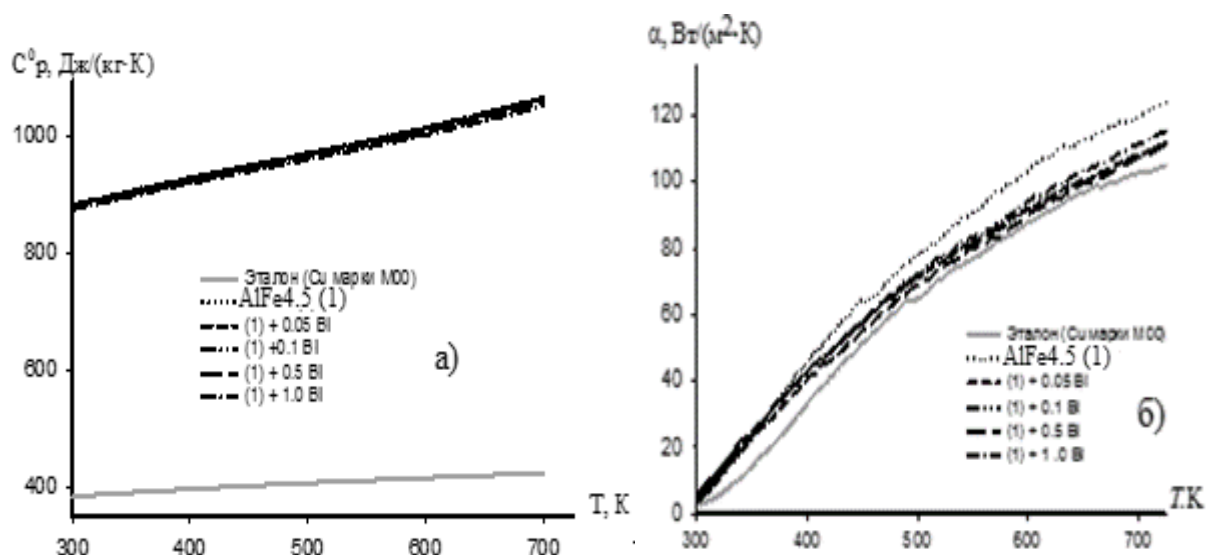


Рис. 4.8. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe4.5 с висмутом и медного эталона.

Рост теплоёмкости исследованных сплавов от температуры объясняется возбуждением новых степеней свободы молекул (колебательные) с ростом температуры. Незначительное уменьшение теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 при модифицировании его висмутом можно объяснить степенью его растворимости в исходном сплаве, образующемся в результате модифицирования фазовыми составляющими и их влиянием на колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

На основе вычисленных значений теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5, модифицированного висмутом и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов [208], рассчитали коэффициент теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) сплавов по формуле (3.4).

Рис. 4.8б демонстрирует рост коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe4.5, легированного висмутом от температуры, в то время как с увеличением содержания висмута в сплавах наблюдается уменьшение [206].

Расчеты температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00) производились согласно (3.5) - (3.7) через интервал 100К и представлены в таблице 4.16 [207].

Таблица 4.16

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров
алюминиевого сплава AlFe4.5 легированного висмутом и эталона

Содержание висмута в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	1.6325	92.2551	187.2173	286.4335	390.3633
0.05Bi	1.6323	92.2391	187.1768	286.3568	390.2356
0.1Bi	1.6315	92.1968	187.0879	286.2164	390.0386
0.5Bi	1.6258	91.8528	186.3482	285.0128	388.2898
1.0Bi	1.6180	91.4076	185.4211	283.5359	386.1626
Эталон	0.71	39.86	80.16	121.42	163.52
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К					
AlFe4.5	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8185
0.05Bi	0.0055	0.2658	0.4775	0.6582	0.8182
0.1Bi	0.0055	0.2657	0.4773	0.6579	0.8178
0.5Bi	0.0054	0.2647	0.4754	0.6551	0.8142
1.0Bi	0.0054	0.2635	0.4732	0.6520	0.8102
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
AlFe4.5	-0.00505	-14.0846	-51.5714	-108.576	-182.556
0.05Bi	-0.00505	-14.0824	-51.5619	-108.553	-182.513
0.1Bi	-0.00505	-14.076	-51.5381	-108.502	-182.425
0.5Bi	-0.00498	-14.0205	-51.3332	-108.06	-181.66
1.0Bi	-0.00556	-13.9919	-51.1697	-107.666	-180.944
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Таблица 4.16 констатирует, что термодинамические параметры – энтальпия и энтропия алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$, легированного висмутом в диапазоне температур от 300К до 800К растут, напротив, наблюдается незначительное увеличение энергии Гиббса.

4.5. Обобщенное исследование теплофизических свойств и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ с оловом, свинцом и висмутом

Для получения тройных сплавов, алюминиевый сплав $\text{AlFe}_{4.5}$ легировали металлическим оловом, свинцом и висмутом и подготовили образцы для измерения, согласно методике, описанной в Гл.2 [159].

В таблице 4.17 и на рисунке 4.19а приведены обобщенные результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости исследуемых образцов из алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Cu марки М00) через 100К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевых сплавов растёт [209].

Таблица 4.17

Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$) алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5} + (\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi})$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова, свинца и висмута в сплаве, мас. %	$T, \text{К}$				
	300	400	500	600	700
$\text{AlFe}_{4.5}$	883.14	928.88	971.03	1015.05	1066.39
1.0Sn	876.39	922.06	964.07	1007.89	1059.02
1.0Pb	875.38	920.42	961.83	1005.01	1055.35
1.0Bi	875.33	919.96	960.69	1002.89	1051.82
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

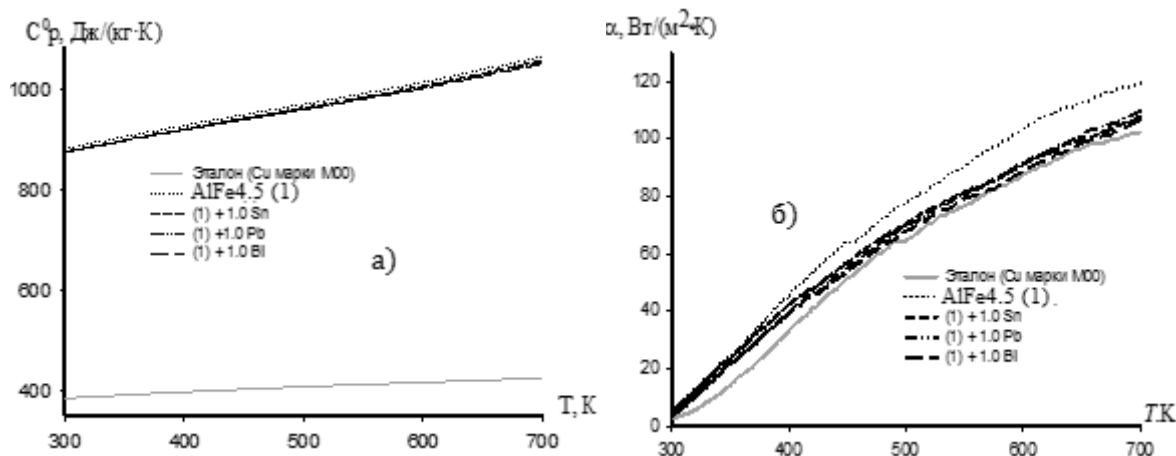


Рис. 4.9. График зависимости удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) от температуры сплавов AlFe4.5 + (Sn, Pb, Bi) и эталона.

Впервые установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава с добавками олова, свинца и висмута. При переходе от алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом к сплавам с свинцом и висмутом наблюдается снижение теплоёмкости, что вполне соответствует снижению теплоёмкости для чистых указанных металлов в пределах подгруппы.

Незначительное уменьшение теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 при переходе от сплава с оловом к сплавам со свинцом и висмутом можно объяснить степенью их растворимости в исходном сплаве, образуемом в результате легирования фазовыми составляющими и их влиянием на колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

С помощью экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов и значений теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом, свинцом и висмутом были проведены расчеты коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплавов по формуле (3.4), которые представлены на рисунке 4.9б. Из рисунка следует, что с повышением температуры, значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания легирующих компонентов уменьшается.

Для сравнения влияния олова, свинца и висмута с исходным сплавом был построен график зависимости порядковых номеров, указанных металлов от температуры и теплоёмкости (рис. 4.10). Из рисунка следует, что при переходе от сплава с оловом к свинцу и висмуту теплоёмкость незначительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что олово сильно влияет на структурообразование исходного сплава.

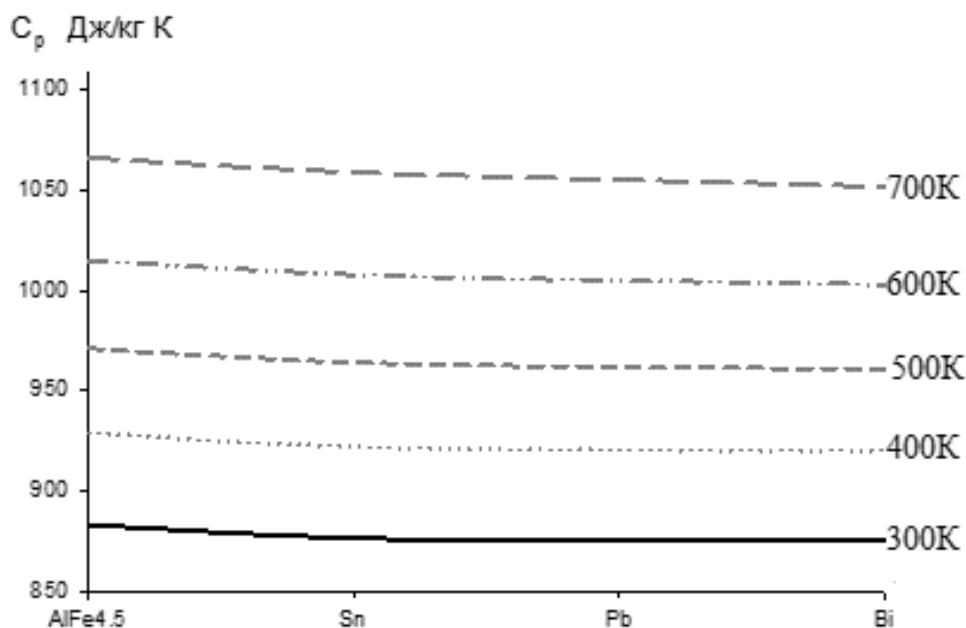


Рис.4.10. Изотермы удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe4.5 с 1.0 мас. % содержанием олова, свинца и висмута в зависимости от порядкового номера.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe4.5 с оловом, свинцом и висмутом, составившие 1.0 мас. % представлены в табл.4.18. Из таблицы следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов.

Таблица 4.18

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров
сплавов AlFe4.5+ (Sn, Pb, Bi) и медного эталона

Содержание олова, свинца и висмута в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	T, K				
	300	400	500	600	700
AlFe4.5	1.6325	92.2551	187.2113	286.4335	390.3633
1.0 Sn	1.6205	91.5971	185.9117	284.4719	387.7340
1.0 Pb	1.6186	91.4616	185.5817	283.8863	386.8220
1.0 Bi	1.6180	91.4076	185.4211	283.5359	386.1626
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$					
AlFe4.5	0.0055	0.2658	0.4776	0.6583	0.8185
1.0 Sn	0.0054	0.2640	0.4742	0.6538	0.8129
1.0 Pb	0.0054	0.2636	0.4734	0.6525	0.8111
1.0 Bi	0.0054	0.2635	0.4732	0.6520	0.8102
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe4.5	-0.00505	-14.0846	-51.5714	-108.576	-182.556
1.0 Sn	-0.00502	-13.9831	-51.2052	-107.814	-181.287
1.0 Pb	-0.00501	-13.9641	-51.1263	-107.63	-180.951
1.0 Bi	-0.00556	-13.9919	-51.1697	-107.666	-180.944
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902

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

Указанные термодинамические функции сплавов при содержании 1.0 мас.% олова, свинца и висмута имеют примерно одинаковое значение. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 в результате легирования оловом, свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Следует отметить, что алюминиевые сплавы с добавками олова, свинца и висмута применяются как антифрикционные материалы для производства

подшипников скольжения, а также в качестве протекторов для защиты стальных конструкций. В металлургии эти легкоплавкие элементы служат для улучшения обрабатываемости и антикоррозионных свойств.

Заключение по главе 4

В соответствии с поставленной целью были получены бинарные алюминиевые сплавы AlFe4.5 , содержащие легирующие добавки олова, свинца и висмута, с учетом особенностей диаграмм фазового равновесия соответствующих систем. Выполнены исследования их теплофизических характеристик и термодинамических параметров, а также изучено влияние химического состава, температуры и условий окружающей среды на данные свойства. На основе проведенного анализа определены оптимальные составы алюминиевых сплавов с добавками олова, свинца и висмута для эксплуатации в воздушной среде в интервале температур 300-900 К. По результатам работы сформулированы следующие выводы:

- исследованы теплофизические свойства и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 , модифицированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевых сплавов растёт, и при переходе от сплавов с оловом к свинцу и висмуту уменьшается;
- впервые установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 с добавками олова, свинца и висмута, что соответствует теплоёмкости легирующих элементов в пределах подгруппы;
- выявлено, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов;
- показано, что небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe4.5 в результате модифицирования оловом,

свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

- выявлено, что самопроизвольное протекание эндотермического процесса приводит к росту энтальпии и энтропии в сплаве $\text{AlFe}_{4.5}$, легированного оловом, свинцом и висмутом при одновременном спаде энергии Гиббса. Согласно этому условию при существенном росте энтропии, положительный член $T\Delta S$ (из уравнения энергии Гиббса) превышает положительный член ΔH , что делает ΔG отрицательной. Поскольку в условиях нашего эксперимента давление P и температура T постоянные величины, используя обобщенное уравнение первого и второго закона термодинамики получим $dG \leq 0$.

- Определено, что алюминиевые сплавы с добавками олова, свинца и висмута применяются как антифрикционные материалы для производства подшипников скольжения, а также в качестве протекторов для защиты стальных конструкций. В металлургии эти легкоплавкие элементы служат для улучшения обрабатываемости и антикоррозионных свойств.

ГЛАВА V. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ДОБАВКАМИ ЩМ , ЩЗМ И ОЛОВА, СВИНЦА И ВИСМУТА

5.1. Исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10

Данная глава посвящена изучению исходного алюминиево-железового сплава AlFe5Si10 и различным добавкам к нему. Выбор исходного сплава AlFe5Si10 ($\text{Al}+5\text{мас. \%Fe}+10\text{мас. \%Si}$) объясняется тем, что состав данного сплава состоит из двойных и тройных эвтектик ($\alpha\text{-Al}+\text{FeAl}_3$) и ($\alpha\text{-Al}+\text{Si}+\text{FeSiAl}_5$), которые примыкают к алюминиевому углу системы Al-Fe-Si и плавятся при температуре 670-727 °C [6, 7].

Полученные зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 от времени с достаточной точностью описываются уравнением (3.1). По уравнению (3.2) были вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 , которые представлены на рисунке 5.1а. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3.2) для исследованного сплава приведены в таблице 5.1.

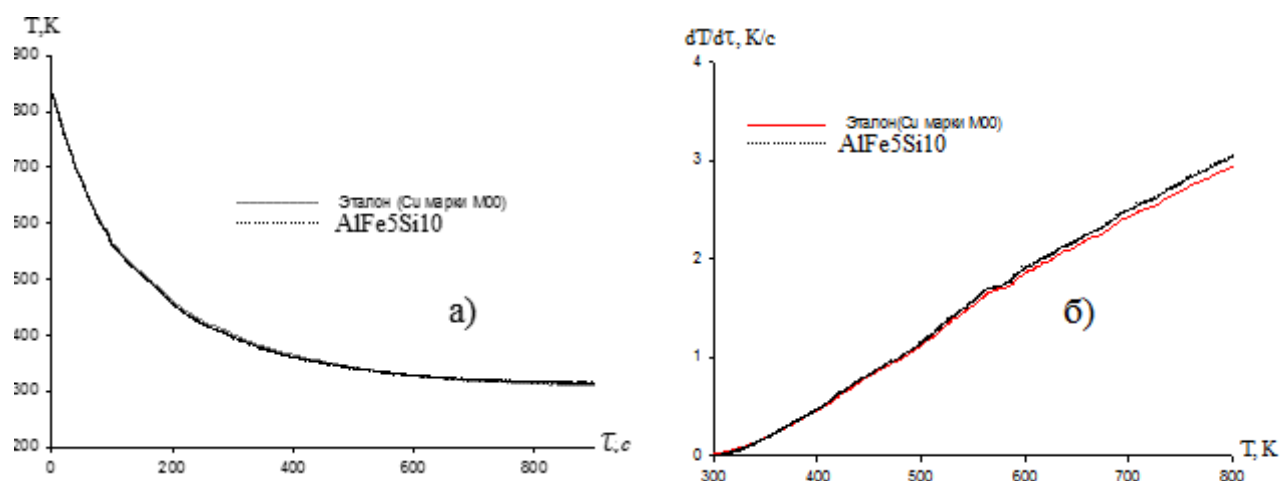


Рис. 5.1. График зависимости температуры охлаждения от времени (а) и скорости охлаждения от температуры сплава AlFe5Si10 (б) и эталона.

Обработкой кривых охлаждения образцов установлены

экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2), которые представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Значение коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнения (3.2)
для сплава AlFe5Si10 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe5Si10, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
AlFe5Si10	488.96	6.66	328.56	5.02	3.25	1.65
Эталон	481.744	6.49	334.51	8.04	3.13	2.69

Затем используя рассчитанные значения величин скоростей охлаждения по уравнению (2.8) была вычислена удельная теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10.

В таблице 5.2 демонстрируется значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3).

Таблица 5.2

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3)
для сплава AlFe5Si10 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe5Si10, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.999
Эталон	324.45	0.2751	-0.029	0.014	1.0

В табл. 5.3 и на рис. 5.2а представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости сплава AlFe5Si10 по формулам (2.8) и (3.3) через 100 К. Как следует из табл. 5.3 теплоёмкость сплава AlFe5Si10 от температуры растёт немонотонно.

Таблица 5.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
сплава AlFe5Si10 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe5Si10, мас. %	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe5Si10	848.810	1225.901	1288.201	1223.501	1219.601	1464.301
Эталон	384.9883	397.6623	408.0043	416.8663	425.1003	433.5583

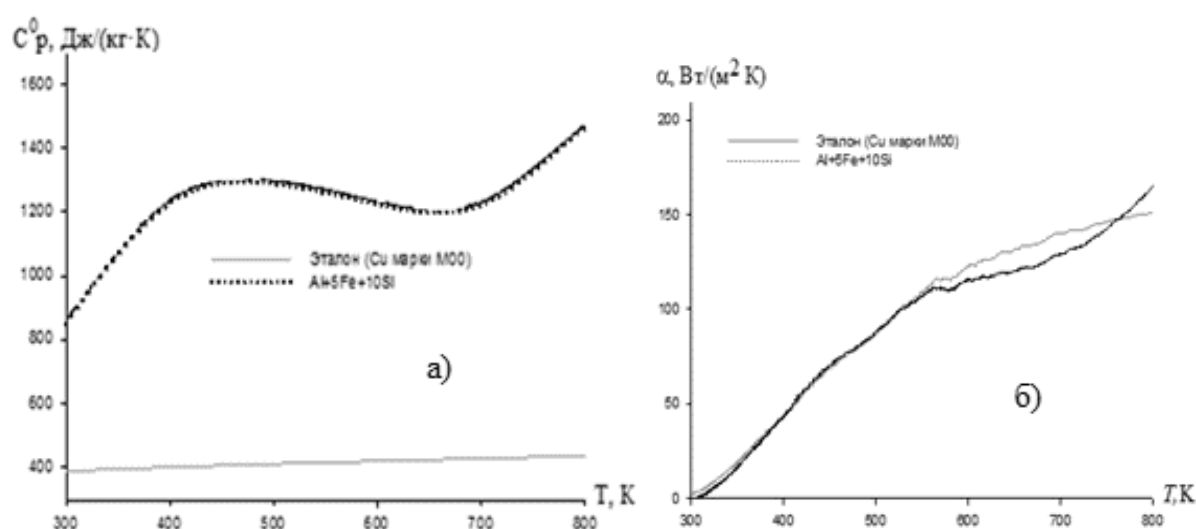


Рис. 5.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlFe5Si10 и эталона (медь марки М00).

Аналогическая тенденция наблюдается на рисунке 5.2а. Видно, что в области температур 400-700К наблюдается немонотонный рост теплоёмкости. Немонотонный рост теплоёмкости сплава AlFe5Si10 объясняется вкладом кремния на него, т.к. у самого кремния имеет место немонотонный рост теплоёмкости от температуры (рис. 1.10, Гл.1) [72, 76, 212, 213]. Появление аномального участка на зависимости $C_p(T)$ для сплава AlFe5Si10 коррелирует с температурной областью максимума теплоёмкости кремния $T \approx 559$ К. Поскольку аналогичный эффект отсутствует в сплавах системы Al – Fe без кремния, можно предположить, что кремний играет определяющую роль в

формировании аномалии. Вместе с тем наблюдаемое уширение температурного интервала аномалии по сравнению с чистым кремнием свидетельствует о возможном дополнительном вкладе структурно-релаксационных процессов в кремнийсодержащих фазах системы Al–Fe–Si. Немонотонная зависимость теплоёмкости в интервале температуры оно и объясняется фазовым составом сплава AlFe5Si10. В интервале 400-700K доля вышеуказанных фаз в общую теплоёмкость сплава AlFe5Si10 уменьшается, а при температурах до 400K доля такого составляющего является монотонным.

Согласно диаграмме состояния системы Al–Fe–Si, в равновесии с алюминиевым твердым раствором в этой системе находятся две тройные фазы Fe_2SiAl_8 и FeSiAl_5 . Третья фаза FeSi_2Al_4 присутствует в сплавах, богатых кремнием и четвёртая фаза FeSiAl_3 , кристаллизуется в сплавах, богатых железом и кремнием. При более высоком содержании железа и кремния имеет место кристаллизации много других тройных фаз (Рис. 5.3) [76, 212, 213].

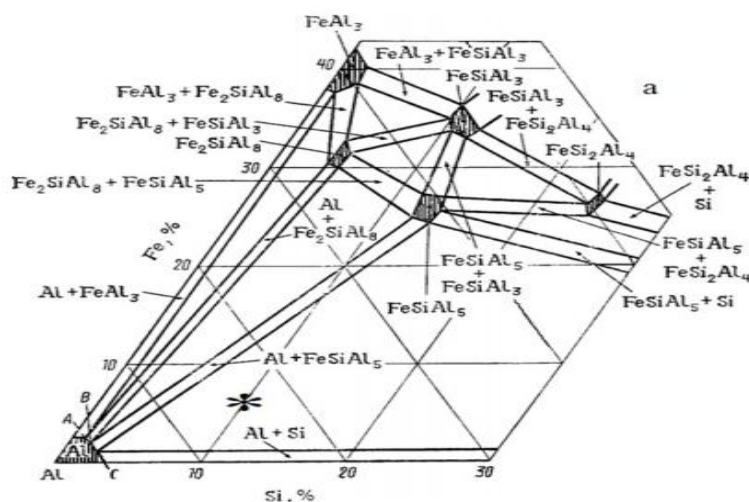


Рис. 5.3. Алюминиевый угол диаграммы фазового равновесия Al – Fe – Si [16].

* - химический состав (мас. %) сплава AlFe5Si10 на диаграмме.

Используя значения удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 согласно уравнению (3.4). Полученная

зависимость представлена на рис. 5.2б, видно, что с ростом температуры в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 коэффициент теплоотдачи увеличивается.

Расчет температурной зависимости приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов проводился по (3.5) - (3.7) с использованием интеграла от удельной теплоёмкости по уравнению (3.3). Результаты расчета термодинамических функций сплавов через 100К представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Температурная зависимость термодинамических параметров сплава AlFe5Si10 и эталона (медь марки М00)

Сплав AlFe5Si10, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe5Si10	1.560027	108.7019	236.2487	362.1105	482.9774	614.3192
Эталон	0.712	39.867	80.167	121.419	163.519	206.447
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$					
AlFe5Si10	0.005216	0.310841	0.595202	0.824862	1.011195	1.186221
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
AlFe5Si10	-0.00482	-15.6347	-61.3522	-132.807	-224.859	-334.657
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

$$T_0^* = 298,15 \text{ К}$$

Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается.

5.2. Влияние натрия и калия на удельную теплоёмкость, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10

Сплав AlFe5Si10 с натрием. Сплавы алюминия с железом, кремнием и натрием получали в шахтной лабораторной печи СИОЛ при температуре 850

– 900 °С с добавлением лигатуры алюминия с 1.0 мас. % натрия к сплаву AlFe5Si10 [148, 149, 159].

Полученная зависимость температур сплавов от времени (рис. 5.4а) с достаточной точностью описывается уравнением (3.1). По уравнению (3.2) были вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием, которые представлены на рисунке 5.4б.

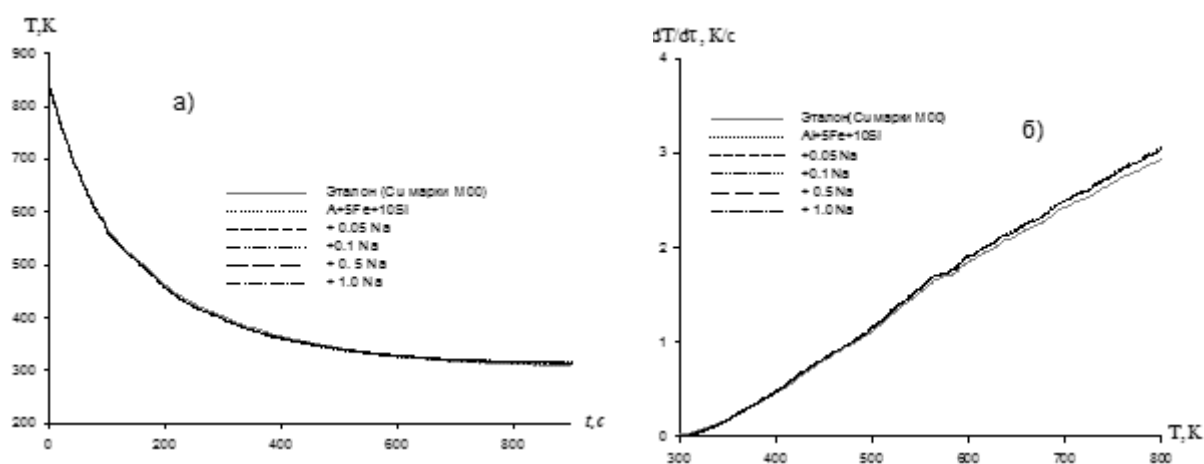


Рис. 5.4. Временная зависимость температур при охлаждении (а) и температурная зависимость скоростей охлаждения (б) сплавов AlFe5Si10+Na и медного эталона (Cu марки М00).

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2) для исследованных сплавов приведены в таблице 5.5 [214].

Таблица 5.5

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнении (3.2) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 +Na и эталона (Cu марки М00)

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	ab , $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $К \cdot с^{-1}$
AlFe5Si10	488.96	6.66	328.56	5.02	3.25	1.65
0.05Na	485.38	6.64	329.85	4.94	3.22	1.63
0.1Na	485.38	6.64	330.35	4.94	3.22	1.63
0.5Na	485.38	6.64	330.45	4.93	3.22	1.63
1.0Na	485.38	6.64	330.25	4.94	3.22	1.63
Эталон	481.74	6.49	334.51	8.04	3.13	2.69

Затем используя рассчитанные значения величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (3.2) была вычислена удельная теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием. Полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием и эталона (Cu марки М00), описываются уравнением (3.3). Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для образцов из алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10} + \text{Na}$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.999
0.05Na	-4039.88	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.1Na	-4039.48	29.50	-5.33	3.13	0.999
0.5Na	-4038.18	29.50	-5.33	3.13	0.999
1.0Na	-4036.55	29.50	-5.33	3.13	0.999
Эталон	324.45	0.2751	-0.029	0.014	1.0

На рис. 5.5а представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости сплава AlFe5Si10 через 100 К. Как следует из таблицы теплоёмкость сплава AlFe5Si10 от содержания натрия увеличивается, а от температуры растёт немонотонно [214].

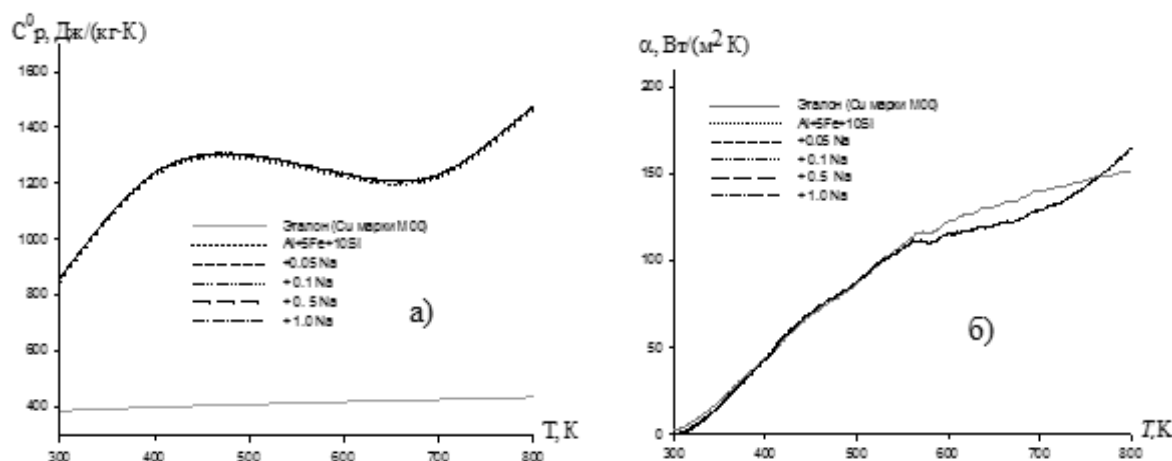


Рис. 5.5. Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов AlFe5Si10+Na и медного эталона.

Немонотонный рост теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 (рис. 5.5а) в области температуры 400-700K зависит от вклада кремния на него, т.к. у самого кремния в этой области температур имеет место немонотонный рост теплоёмкости [76, 212, 213], более подробно приводится в параграфе 5.1.

Используя значения удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием и экспериментально полученные значения скорости охлаждения, вычислена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием (рис. 5.5б). С ростом содержания натрия в алюминиевом сплаве AlFe5Si10 коэффициент теплоотдачи уменьшается, а от температуры растёт.

Расчет температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов проводился по (3.5) - (3.7) с использованием интеграла от удельной теплоёмкости по уравнению (3.3) и через 100K представлены в табл. 5.7.

Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. Указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, а

также структурным изменением, происходящим при модифицировании алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием.

Таблица 5.7

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса сплавов AlFe5Si10+Na и медного эталона

Содержание натрия в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)],, \text{кДж/кг}$					
AlFe5Si10	1.5600	108.701	236.248	362.110	482.977	614.319
0.05Na	1.5774	109.660	238.148	364.951	486.759	619.042
0.1Na	1.5781	109.701	238.22	365.072	486.919	619.242
0.5Na	1.5805	109.833	238.491	365.465	487.443	619.896
1.0Na	1.5835	109.9995	238.820	365.956	488.097	620.713
Эталон	0.712	39.867	80.167	121.419	163.519	206.447
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)],, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
AlFe5Si10	0.0052	0.3108	0.5952	0.8248	1.0111	1.1862
0.05Na	0.0052	0.3136	0.6000	0.8314	1.0192	1.1955
0.1Na	0.0052	0.3137	0.6002	0.8317	1.0195	1.1959
0.5Na	0.0052	0.3141	0.6009	0.8326	1.0206	1.1971
1.0Na	0.0052	0.3145	0.6017	0.8337	1.0220	1.1987
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)],, \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.0048	-15.634	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
0.05Na	-0.0049	-15.782	-61.885	-133.915	-226.700	-337.366
0.1Na	-0.0049	-15.788	-61.908	-133.962	-226.778	-337.481
0.5Na	-0.0049	-15.809	-61.981	-134.115	-227.033	-337.855
1.0Na	-0.0049	-15.834	-62.074	-134.307	-227.351	-338.324
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

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

Сплав AlFe5Si10 с калием. Сплавы AlFe5Si10+K получали при температуре 750-800 °С путем добавления расчетного количества калия марки технический "К" (98 % К, ГОСТ 10588-75). Экспериментально полученные

кривые охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием описываются уравнением (3.1) и представлены на рис. 5.6а.

По уравнению (3,2) были вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием, которые представлены в табл. 5.8 и на рисунке 5.6б.

В табл. 5.9 и 5.10 соответственно приведены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2) и коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{K}$ и эталона.

Таблица 5.8

Демонстрация скорости охлаждения алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием и эталона (Cu марки M00) от времени

Время τ , с	Эталон	Скорость охлаждения $\frac{dT}{d\tau}$				
		Содержания калия в сплаве AlFe5Si10 , мас. %				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0.0	-3.1534	-3.2729	-3.2392	-3.2392	-3.2392	-3.2393
100	-1.6605	-1.6894	-1.6753	-1.6753	-1.6754	-1.6754
200	-0.8802	-0.8759	-0.8702	-0.8702	-0.8703	-0.8703
300	-0.4724	-0.4578	-0.4557	-0.4557	-0.4558	-0.4558
400	-0.2592	-0.243	-0.2423	-0.2423	-0.2423	-0.2423
500	-0.1477	-0.1326	-0.1324	-0.1324	-0.1324	-0.1324
600	-0.0893	-0.0759	-0.0758	-0.0758	-0.0758	-0.0758
700	-0.0587	-0.0467	-0.0466	-0.0466	-0.0466	-0.0466
800	-0.0426	-0.0317	-0.0316	-0.0316	-0.0316	-0.0316
900	-0.0341	-0.0239	-0.0238	-0.0238	-0.0238	-0.0238
1100	-0.0296	-0.0199	-0.0197	-0.0197	-0.0197	-0.0197
1200	-0.0271	-0.0178	-0.0176	-0.0176	-0.0176	-0.0176
1300	-0.0257	-0.0166	-0.0165	-0.0165	-0.0165	-0.0165
1400	-0.0249	-0.016	-0.0159	-0.0159	-0.0159	-0.0159
1500	-0.0244	-0.0157	-0.0155	-0.0155	-0.0155	-0.0155

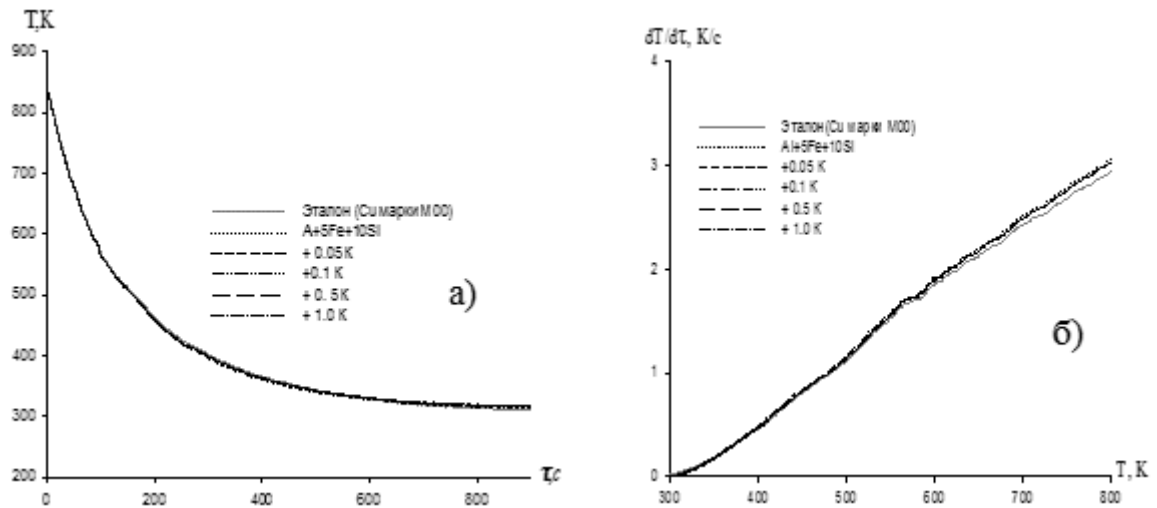


Рис. 5.6. Временная зависимость температур при охлаждении (а), температурная зависимость скоростей охлаждения (б) сплавов AlFe5Si10+K и медного эталона (Cu марки М00).

Таблица 5.9

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнении (3.2) для алюминиевого сплава AlFe5Si10+K и эталона (Cu марки М00)

Содержание калия в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe5Si10	488.96	6.66	328.56	5.02	3.25	1.65
0.05K	485.38	6.64	331.15	4.92	3.22	1.63
0.1K	485.38	6.64	331.25	4.92	3.22	1.63
0.5K	485.38	6.64	330.85	4.93	3.22	1.63
1.0K	485.38	6.64	331.05	4.93	3.22	1.63
Эталон	481.744	6.49	334.51	8.04	3.13	2.69

Таблица 5.10

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10} + \text{K}$ и эталона (Cu марки M00)

Содержание калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.9998
0.05K	-4049.88	29.50	-5.33	3.13	0.9987
0.1K	-4049.95	29.50	-5.33	3.13	0.9997
0.5K	-4050.53	29.50	-5.33	3.13	0.9997
1.0K	-4051.25	29.50	-5.33	3.13	0.9997
Эталон	324.45	0.2751	-0.029	0.014	1.0

На рис. 5.7а, б представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости и коэффициент теплоотдачи сплавов $\text{AlFe2.18} + \text{K}$ и медного эталона через 100 К. Видно, что теплоёмкость сплава от содержания калия уменьшается, а от температуры растёт немонотонно. Аналогичная картина присуща для коэффициента теплоотдачи, с ростом содержания калия в сплаве уменьшается, а от температуры растёт [214, 215].

Немонотонный рост теплоёмкости сплава AlFe5Si10 объясняется вкладом кремния на него, т.к. у самого кремния имеет место немонотонный рост теплоёмкости от температуры [76, 212, 213].

Для оценки достоверности расчётов в таблице 5.11 сопоставлены экспериментально измеренные значения теплоёмкости сплава AlFe5Si10 и результаты, полученные расчётным методом на основе правила аддитивности, при температурах 300К, 500К и 700К.

Таблица 5.11

Демонстрация значения теплоёмкости сплава AlFe5Si10 опытным путём и по правилу аддитивности

Т, К	Экспериментальное значение C_p° , Дж/(кг·К)	Расчетное значение C_p° по правилу аддитивности Дж/(кг·К)	Расхождение, %
300	850	901	9.4
500	1288	992.1	22.9
700	1219	1096	10.1

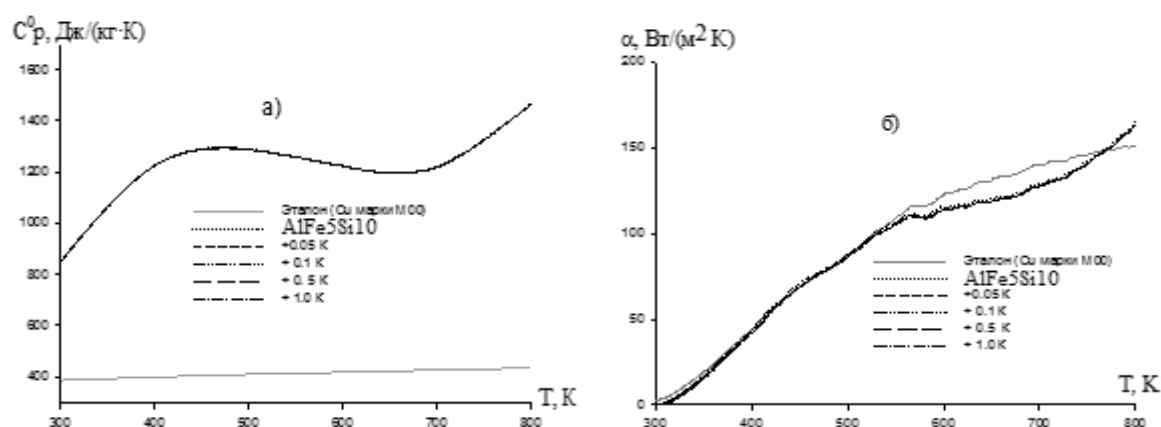


Рис. 5.7. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов $\text{AlFe5Si10}+\text{K}$ и медного эталона.

Предметом рассмотрения являются результаты исследования термодинамических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием [216].

Результаты расчета температурной зависимости приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием и эталона (Cu марки М00) через интервал 100 К, представленные в таблице 5.12 и на рис. 5.8(а, б, в), указывают на то, что с увеличением температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается [216].

Таблица 5.12

Демонстрация приращений энтальпии (кДж/кг), энтропии ((кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг) сплавов AlFe5Si10 с добавкой калия и эталона

Содержание калия в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
AlFe5Si10	1.560	108.702	236.249	362.110	482.977	614.319
0.05	1.559	108.642	236.130	361.932	482.740	614.023
0.1	1.559	108.635	236.115	361.911	482.712	613.988
0.5	1.558	108.576	235.100	361.736	482.479	613.697
1.0	1.556	108.502	235.852	361.518	482.188	613.334
Эталон	0.712	39.867	80.167	121.419	163.519	206.447
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К)						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05	0.005	0.311	0.595	0.824	1.011	1.186
0.1	0.005	0.311	0.595	0.824	1.010	1.186
0.5	0.005	0.310	0.595	0.824	1.010	1.185
1.0	0.005	0.310	0.594	0.823	1.009	1.184
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
0.05	-0.005	-15.625	-61.317	-132.734	-224.739	-334.482
0.1	-0.005	-15.624	-61.315	-132.729	-224.730	-334.468
0.5	-0.005	-15.615	-61.282	-132.661	-224.617	-334.301
1.0	-0.005	-15.604	-61.241	-132.576	-224.475	-334.093
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

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

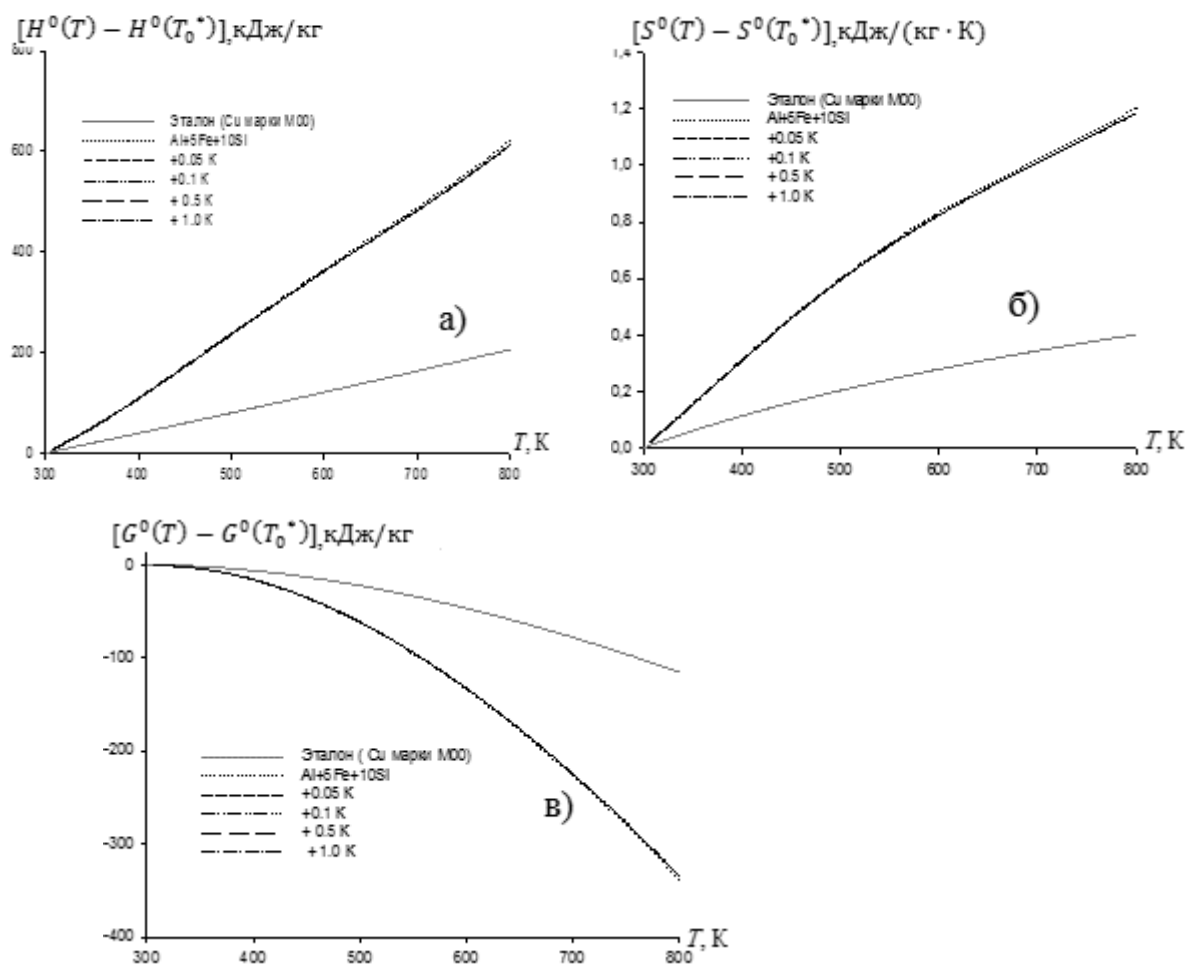


Рис. 5.8. График зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с калием и эталона от температуры.

Добавки калия к сплаву AlFe5Si10 уменьшает энтальпию и энтропию сплавов и при этом значение энергии Гиббса растёт. Изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 в результате модифицирования калием объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Обобщенное исследование теплоёмкостей и термодинамических функций сплавов AlFe5Si10 с натрием и калием. Температурная зависимость теплоёмкости и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 + (Na, K) для сплавов с 1.0 мас. % добавок показаны в табл. 5.13, 5.14 и на рисунке 5.9а для теплоёмкости. Как следует из

табл. 5.13 и на рисунке 5.9а теплоёмкость сплава AlFe5Si10 от содержания натрия и калия уменьшается, а от температуры растёт немонотонно. Причем у сплавов с натрием теплоёмкость принимает максимальные значения, а у сплавов с калием минимальные. Аналогичная ситуация наблюдается для чистых щелочных металлов в пределах подгруппы.

Таблица 5.13

Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$)
алюминиевых сплавов $\text{AlFe5Si10}+(\text{Na}, \text{K})$ и медного эталона

Содержание натрия и калия в сплаве, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe5Si10	848.810	1225.901	1288.201	1223.501	1219.601	1464.301
1.0% Na	861.551	1238.651	1300.951	1236.251	1232.351	1477.051
1.0%K	846.847	1223.947	1286.247	1221.547	1217.647	1462.347
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10	433.55

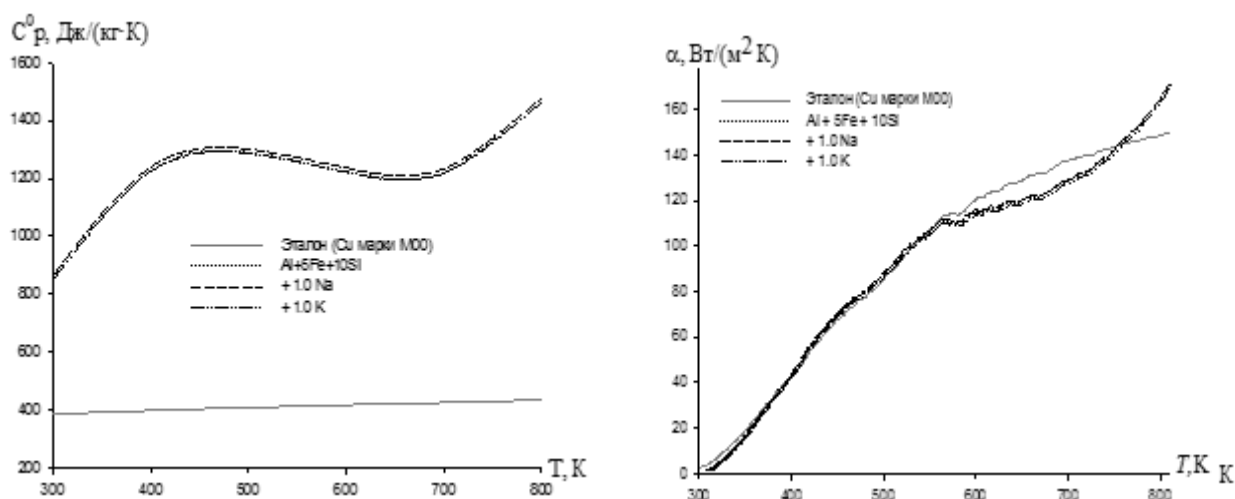


Рис. 5.9. Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) (а) и коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$) (б) алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10}+(\text{Na}, \text{K})$ с 1,0 %-м наполнением и медного эталона.

Для сравнения влияния натрия и калия с сплавом AlFe5Si10 был построен график зависимости порядковых номеров, указанных металлов от температуры и теплоёмкости (рис. 5.10). Из графика следует, что при переходе от сплава с натрием к калию теплоёмкость уменьшается, что свидетельствует о сильном влиянии натрия на структуру исходного сплава.

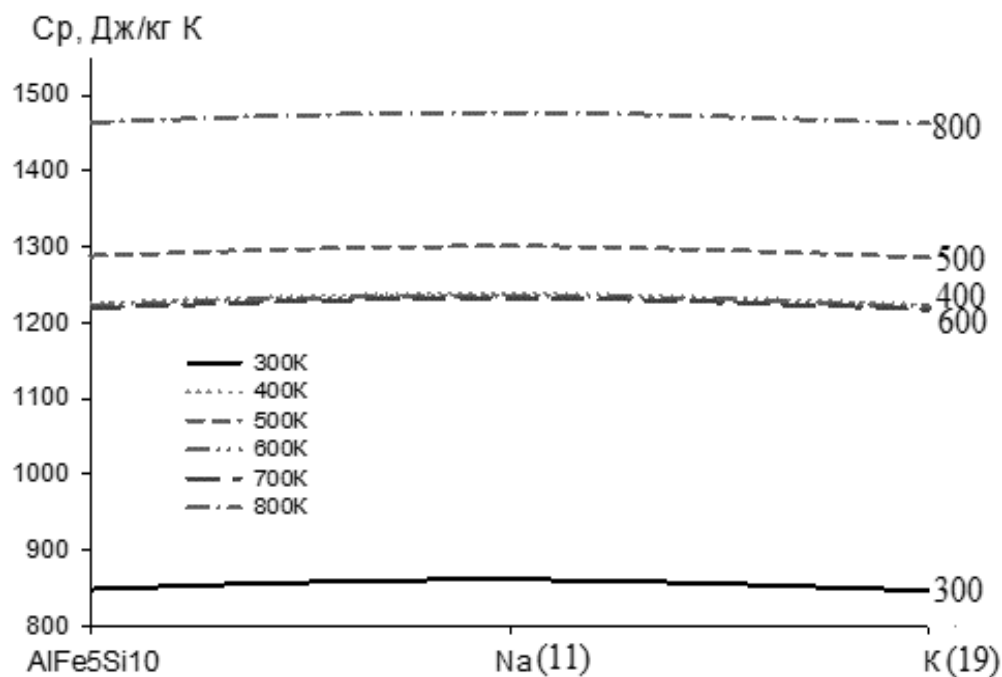


Рис.5.10. Изотермы удельной теплоёмкости алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10}+(\text{Na}, \text{K})$ с 1.0 мас. % в зависимости от порядкового номера.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием и калием, представлены на рисунке 5.9б. Из рисунка следует, что с повышением температуры значение коэффициента теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания модифицирующих компонентов уменьшается.

Согласно табл. 5.14 можно констатировать, что для алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10} + (\text{Na}, \text{K})$ энтальпия и энтропия увеличиваются с ростом температуры, а энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 5.14

Температурная зависимость приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевых сплавов AlFe5Si10 + Na, K и эталона (Cu марки М00)

Содержание натрия и калия в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.702	236.249	362.110	482.977	614.319
1.0Na	1.584	109.999	238.820	365.956	488.097	620.713
1.0K	1.556	108.502	235.852	361.518	482.188	613.334
Эталон	0.712	39.868	80.167	121.419	163.519	206.447
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
1.0Na	0.0053	0.314	0.602	0.834	1.022	1.199
1.0K	0.005	0.310	0.594	0.823	1.009	1.184
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
1.0%Na	-0.005	-15.834	-62.074	-134.307	-227.351	-338.324
1.0%K	-0.005	-15.604	-61.241	-132.576	-224.475	-334.093
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902	-115.311

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

Указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с натрием и калием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержанием натрия и калия в них, а также структурным изменением, происходящим при легировании алюминиевого сплава AlFe5Si10 натрием и калием.

5.3. Исследование температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и приращений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием, стронцием и барием

Сплав AlFe5Si10 с кальцием. Сплавы алюминия AlFe5Si10 с кальцием получали при температуре $750\text{—}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и кальция марки технический кальций (С17Н35СОО) 2 ТУ 2432-005.

График зависимости температуры охлаждения исследуемых образцов из сплавов от времени представлены на рисунке 5.11а, б. Кривые скорости охлаждения сплавов от температуры представлены на рисунке 5.12. Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2), которые приведены в таблице 5.15.

Для определения удельной теплоёмкости сплава AlFe5Si10 с кальцием использовали формулу (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости сплава AlFe5Si10 с кальцием и эталона (Си марки М00), описываемые уравнением (3.3)

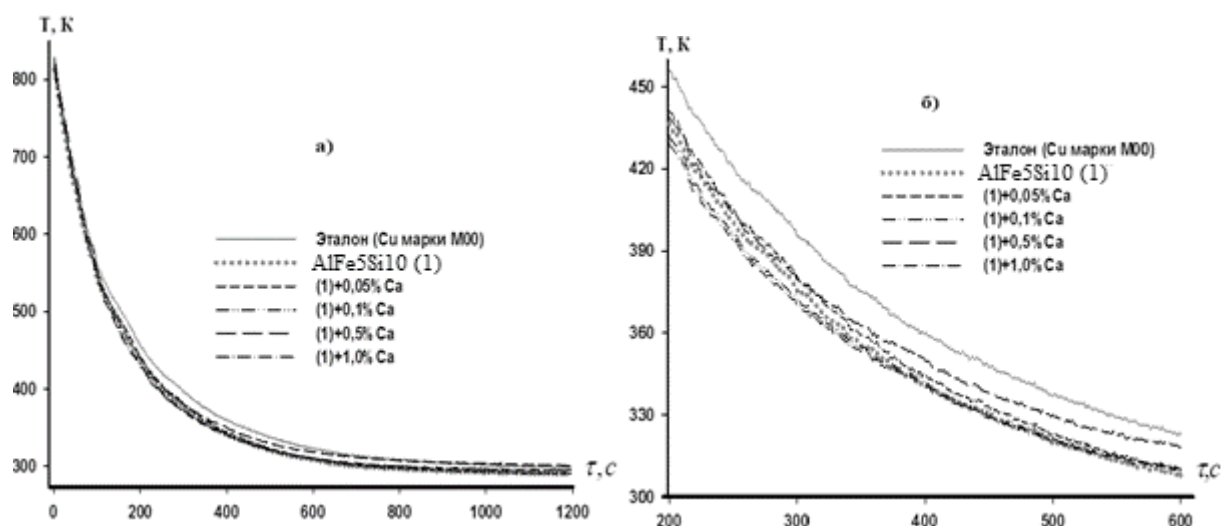


Рис. 5.11. Временная зависимость температуры сплавов AlFe5Si10 , модифицированных кальцием при охлаждении (а) и в интервале $200\text{--}600\text{K}$ (б).

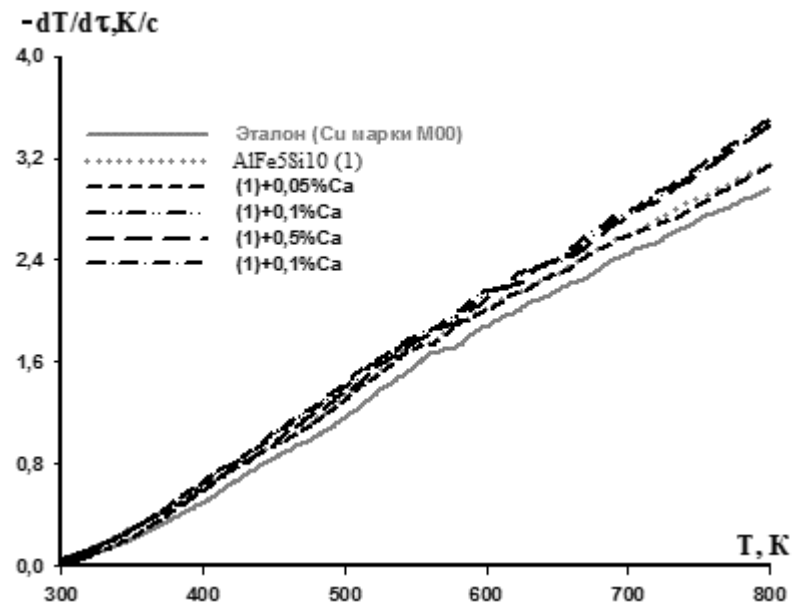


Рис. 5.12. Температурная зависимость скоростей охлаждения алюминиевого сплава AlFe5Si10 +Ca и эталона (Cu марки M00)

Таблица 5.15

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2) для алюминиевого сплава AlFe5Si10, модифицированных кальцием и медного эталона

Содержание кальция в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe5Si10	488.57	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
0.05Ca	494.58	6.59	311.79	5.80	3.26	1.81
0.1Ca	503.26	7.14	313.81	5.20	3.60	1.63
0.5Ca	503.44	7.29	325.14	6.40	3.67	2.08
1.0Ca	498.91	7.24	314.21	5.39	3.61	1.69
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

В табл. 5.16 представлены расчётные значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для сплавов AlFe5Si10+Ca.

Таблица 5.16

Демонстрация величин коэффициентов a , b , c , d уравнений (3.3) для
алюминиевого сплава AlFe5Si10 с добавкой кальция и эталона

Содержание кальция в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-8}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4.0493	2.95	-5.3	3.13	0.9570
0.05Ca	-3.8881	2.83	-5.1	2.95	0.9599
0.1Ca	-4.3605	3.11	-5.6	3.26	0.9507
0.5Ca	-4.5189	3.15	-5.6	3.2	0.9568
1.0Ca	-4.5015	3.18	-5.7	3.37	0.9509
Эталон	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.0000

На рисунке 5.13а приведены результаты расчета температурной зависимости удельных теплоёмкостей сплава AlFe5Si10 с кальцием и эталона (Cu марки М00) через 100К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость сплава AlFe5Si10 с кальцием растёт, а от содержания кальция уменьшается.

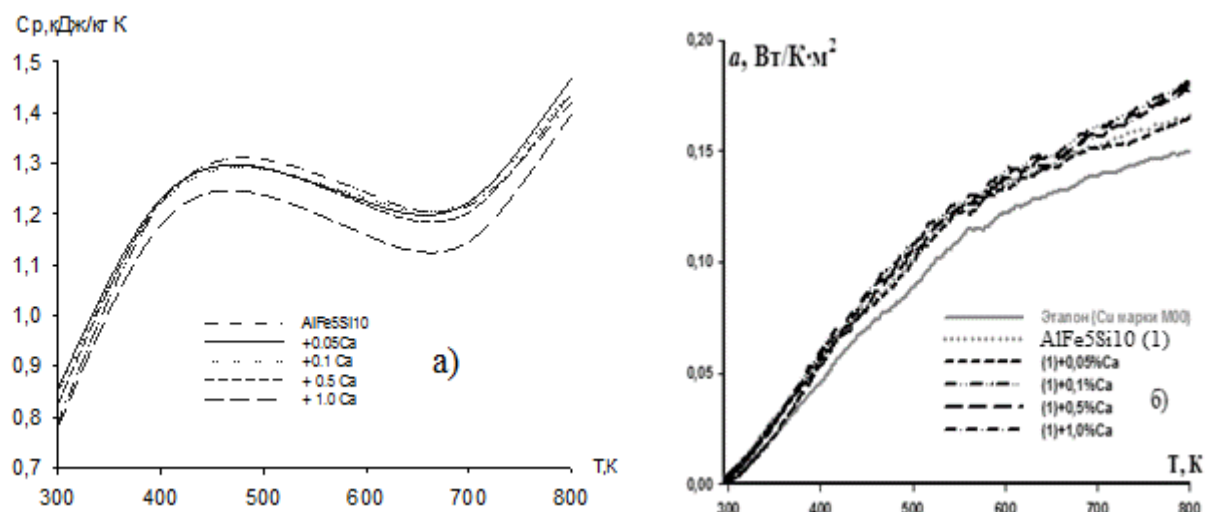


Рис. 5.13. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe5Si10, модифицированных кальцием и медного эталона.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена

на рисунке 5.13б [217]. Видно, что с увеличением температуры коэффициент теплоотдачи алюминиевых сплавов AlFe5Si10 с кальцием увеличивается.

Для расчета температурной зависимости приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (3.5)-(3.7) для сплава AlFe5Si10 с кальцием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (3.3). Результаты расчетов через 100К представлены в таблице 5.17.

Таблица 5.17

Температурная зависимость приращений термодинамических параметров сплавов AlFe5Si10 + Ca и эталона (Cu марки М00)

Содержание кальция в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.701	236.247	362.108	482.973	614.314
0.05Ca	1.535	106.988	232.915	357.568	476.895	604.548
0.1Ca	1.504	107.145	234.697	360.379	479.970	608.812
0.5Ca	1.435	105.079	233.322	361.165	482.809	611.652
1.0Ca	1.420	102.541	225.106	345.107	458.753	582.474
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{К}$						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05Ca	0.005	0.308	0.590	0.819	1.004	1.175
0.1Ca	0.005	0.306	0.591	0.820	1.004	1.176
0.5Ca	0.005	0.300	0.586	0.819	1.007	1.178
1.0Ca	0.005	0.293	0.566	0.785	0.960	1.125
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.806	-224.857	-334.655
0.05Ca	-0.018	-16.219	-62.250	-133.876	-226.008	-335.649
0.1Ca	-0.005	-15.317	-60.556	-131.537	-223.006	-331.952
0.5Ca	-0.004	-14.905	-59.559	-130.257	-221.819	-331.039
1.0Ca	-0.004	-14.611	-57.960	-125.980	-213.505	-317.695
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

* $T_0 = 298.15 \text{ К}$.

Согласно данным таблицы 5.17 и это утверждается в работах других авторов: «выявлено, что с увеличением температуры величины теплоёмкость, энтропия и энтальпия алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. От содержания кальция теплоёмкость исходного сплава AlFe5Si10 уменьшается» [22].

Сплав AlFe5Si10 со стронцием. Сплав алюминия AlFe5Si10 со стронцием получали при температуре 750-800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и стронция марки ТУ 48-4-173-72. На рис. 5.14а, б демонстрируется экспериментально полученные термограммы алюминиевого сплава AlFe5Si10 со стронцием, методом охлаждения.

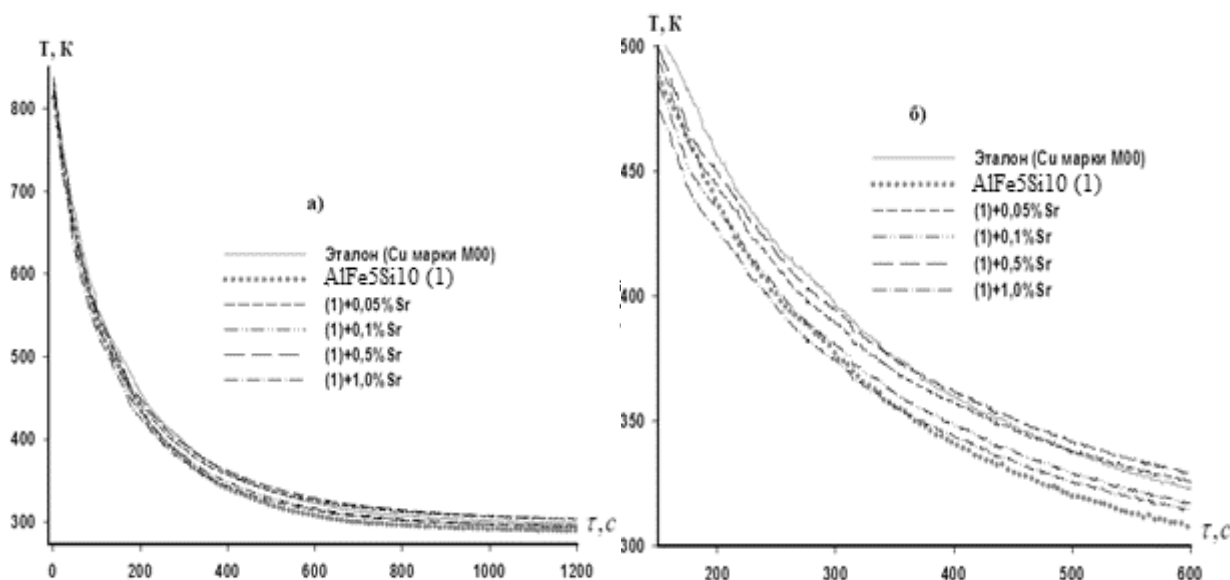


Рис. 5.14. График зависимости времени охлаждения от температуры (а) сплавов AlFe5Si10 со стронцием и в интервале 200-600К более развернутый вид (б).

График зависимости скорости охлаждения (а) сплавов от температуры представлен на рисунке 5.15. В таблице 5.18 приведены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.1).

Таблица 5.18

Значение коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнения (3.1) для сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{Sr}$ и эталона (Cu марки M00)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$a \cdot b$, $\text{К} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $\text{К} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$
AlFe5Si10	488.56	6.63	309.42	5.29	3.24	1.63
0.05Sr	472.85	7.28	338.18	8.80	3.44	3.00
0.1Sr	466.34	7.16	327.56	8.55	3.33	2.80
0.5Sr	465.60	7.12	342.78	9.97	3.31	3.41
1.0Sr	464.74	7.48	325.57	8.13	3.47	2.64
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

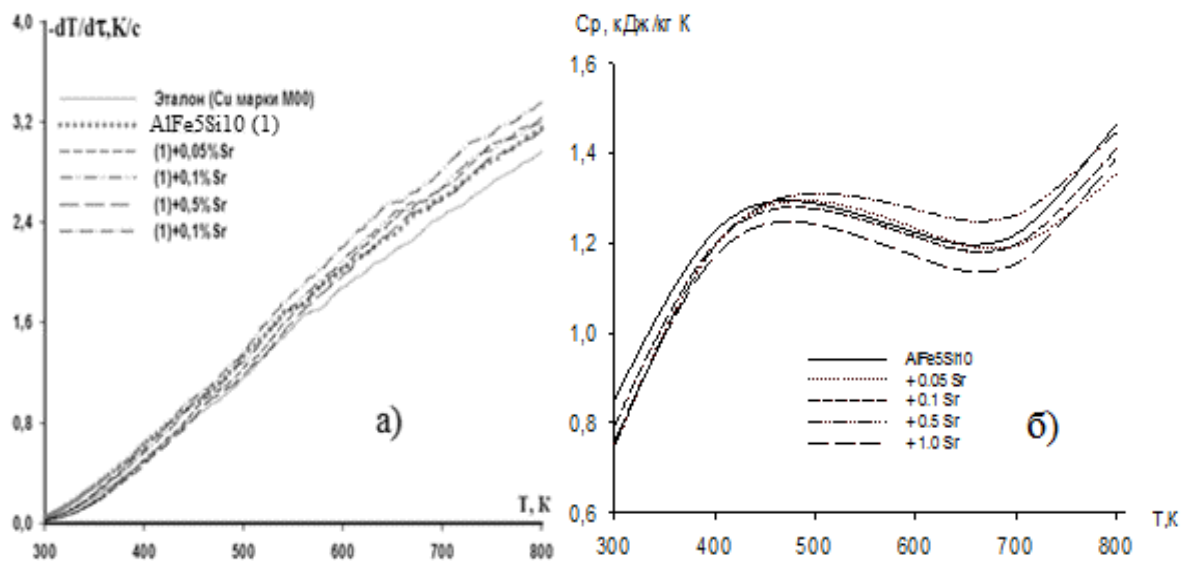


Рис. 5.15. Температурная зависимость скоростей охлаждения (а) и удельная теплоёмкость (б) для сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{Sr}$ и эталона (Cu марки M00).

Графические изображения и значения температурных зависимостей удельных теплоёмкостей представлены на рис. 5.15б, а в табл. 5.19 и 5.20 приведены значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) и коэффициенты теплоотдачи алюминиевых сплавов модифицированных стронцием.

Таблица 5.19

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнений (3.3) для сплавов

AlFe5Si10+Sr и эталона (Cu марки М00)

Содержание стронция в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-8}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4.0493	2.95	-5.30	3.13	0.9570
0.05Sr	-4.4057	3.04	-5.30	3.00	0.9681
0.1Sr	-4.2361	3.00	-5.34	3.09	0.9672
0.5Sr	-4.3013	2.96	-5.13	2.91	0.9747
1.0Sr	-4.4954	3.15	-5.65	3.29	0.9618
Эталон	0.3245	0.0275	-0.029	0.0142	1.0

Таблица 5.20

Демонстрация значений коэффициента теплоотдачи сплава AlFe5Si10 со стронцием и эталона

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe5Si10	0.0043	0.0578	0.1028	0.1341	0.1521	0.1658
0,05Sr	0.0020	0.0457	0.0948	0.1353	0.1550	0.1687
0,1Sr	0.0026	0.0505	0.0979	0.1379	0.1552	0.1660
0,5Sr	0.0020	0.0391	0.0827	0.1206	0.1385	0.1504
1,0Sr	0.0025	0.0517	0.1006	0.1408	0.1587	0.1686
Эталон	0.0366	0.0438	0.0861	0.1201	0.1392	0.1499

Как следует из таблицы 5.20, рост температуры способствует увеличению коэффициента теплоотдачи сплавов. Согласно работе [176] данная закономерность указывает на выраженное влияние добавки стронция на микроструктурное состояние исходного сплава.

Результаты расчета приращений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава AlFe5Si10 со стронцием через 100К представлены на рисунках 5.16.

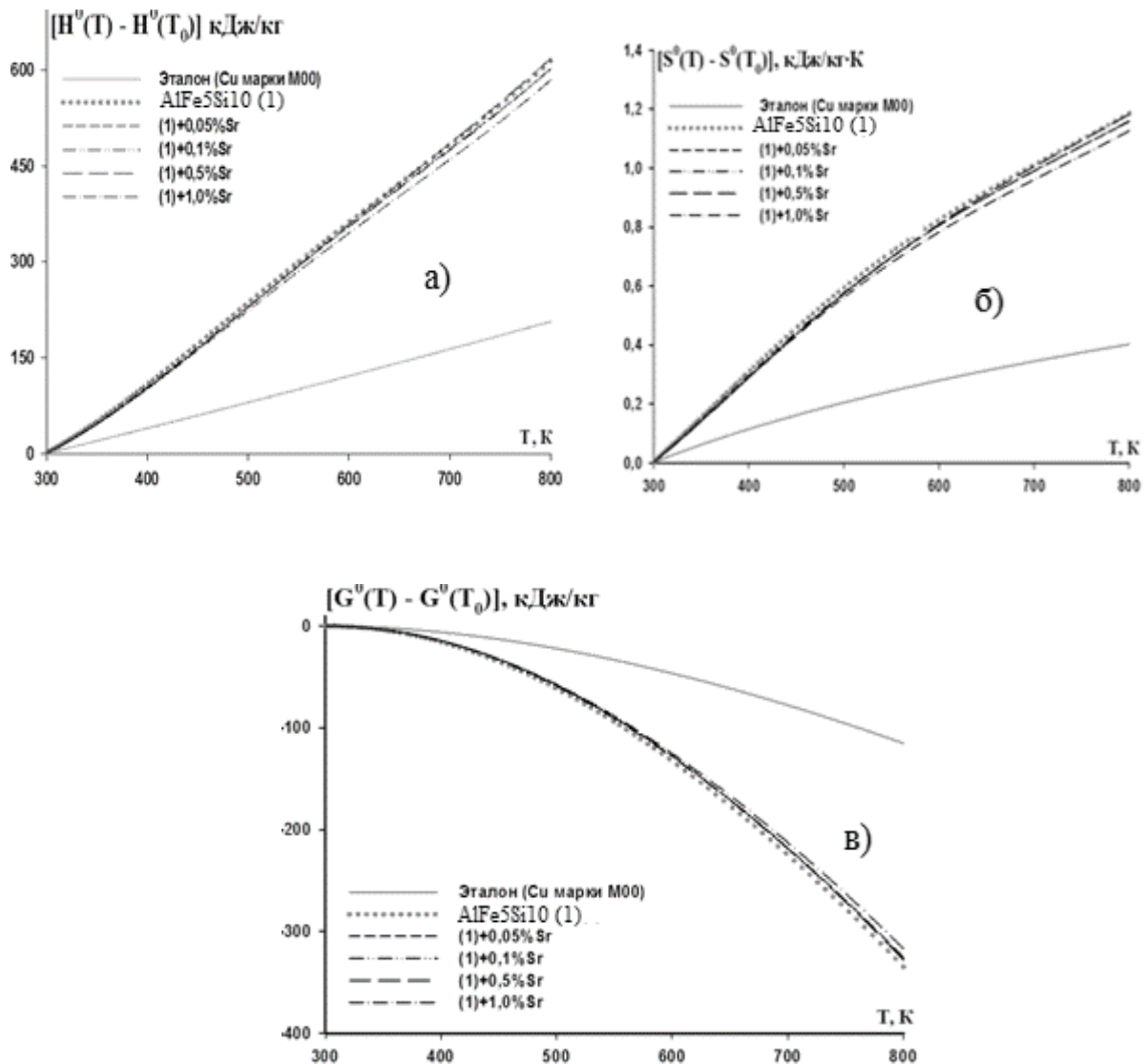


Рис. 5.16. Температурная зависимость приращений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) сплавов AlFe5Si10+Sr и эталона (Cu марки М00).

Видно, что с увеличением температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава AlFe5Si10 со стронцием увеличиваются, а значения величины энергии Гиббса уменьшается. Добавки стронция снижает теплоёмкость исходного сплава AlFe5Si10, уменьшает энтальпию и энтропию, при этом значение энергии Гиббса увеличивает.

Сплав AlFe5Si10 с барием Для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике (α -Al+FeAl₃), т. е. ее модификации в качестве модифицирующего элемента нами выбран металлический барий, как поверхностно активный компонент тройного сплава [11, 12]. Подобный

подход позволяет разработать новые композиции сплавов на основе алюминия.

Сплав алюминия AlFe5Si10 с барием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре $750\text{—}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов железа, кремния и бария марки Ba1 (98,49 % Ba , ГОСТ 860—75).

На рис. 5.17 (а, б) показаны характер изменения температуры сплавов при охлаждении и соответствующие температурные зависимости скорости охлаждения, а их математическое описание задаётся уравнением (3.1).

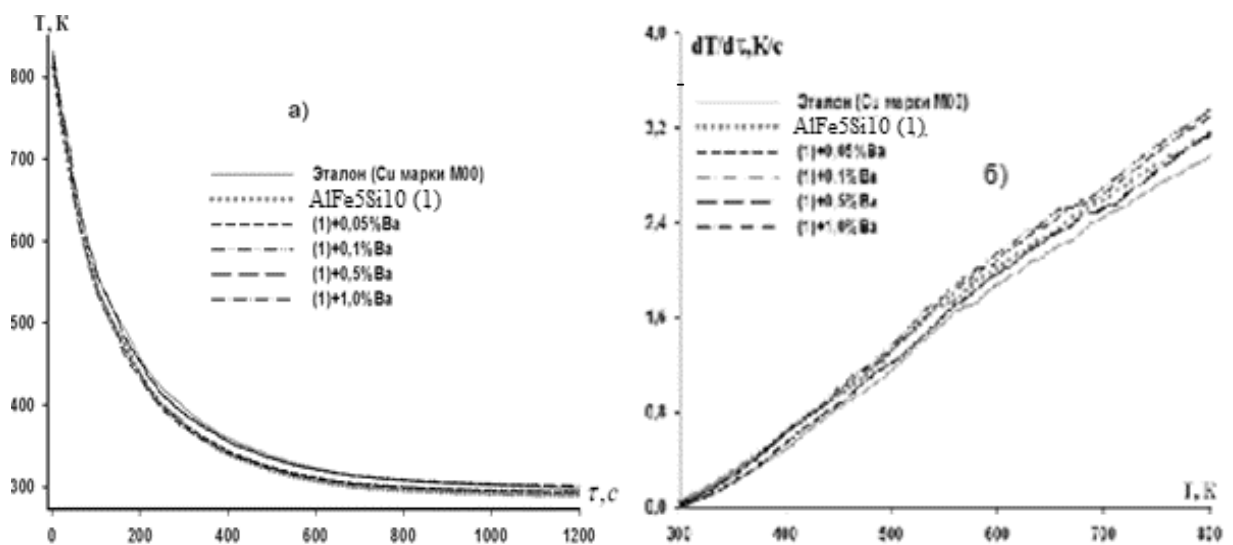


Рис. 5.17. График зависимости температуры охлаждения от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием и эталона.

Обработкой кривых скоростей охлаждения образцов из сплавов экспериментально установлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.1), которые представлены в табл. 5.21.

Таблица 5.21

Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.1) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	$a \cdot b$, $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $К \cdot с^{-1}$
AlFe5Si10	488.5697	6.64	309.4336	5.30	3.25	1.64
0.05Ba	493.5779	6.98	316.3000	5.94	3.45	1.88
0.1Ba	493.2063	6.79	326.5295	6.64	3.35	2.17
0.5Ba	495.8501	6.74	326.0076	6.55	3.34	2.14
1.0Ba	485.6564	7.10	315.2493	5.72	3.45	1.80
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) представлены в таблицах 5.22 [218,219], а на рис. 5.18 представлены графические изображения температурных зависимостей удельных теплоёмкостей и коэффициентов теплоотдачи.

Таблица 5.22

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнения (3.3) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-8}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4.0493	2.95	-5.3	3.13	0.957
0.05Ba	-4.2393	3.02	-5.4	3.14	0.9563
0.1Ba	-4.3336	3.03	-5.3	3.06	0.9643
0.5Ba	-4.2590	2.96	-5.2	2.96	0.9639
1.0Ba	-4.4495	3.15	-5.7	3.33	0.9533
Эталон	0.3245	0.0275	-0.029	0.0142	1.0

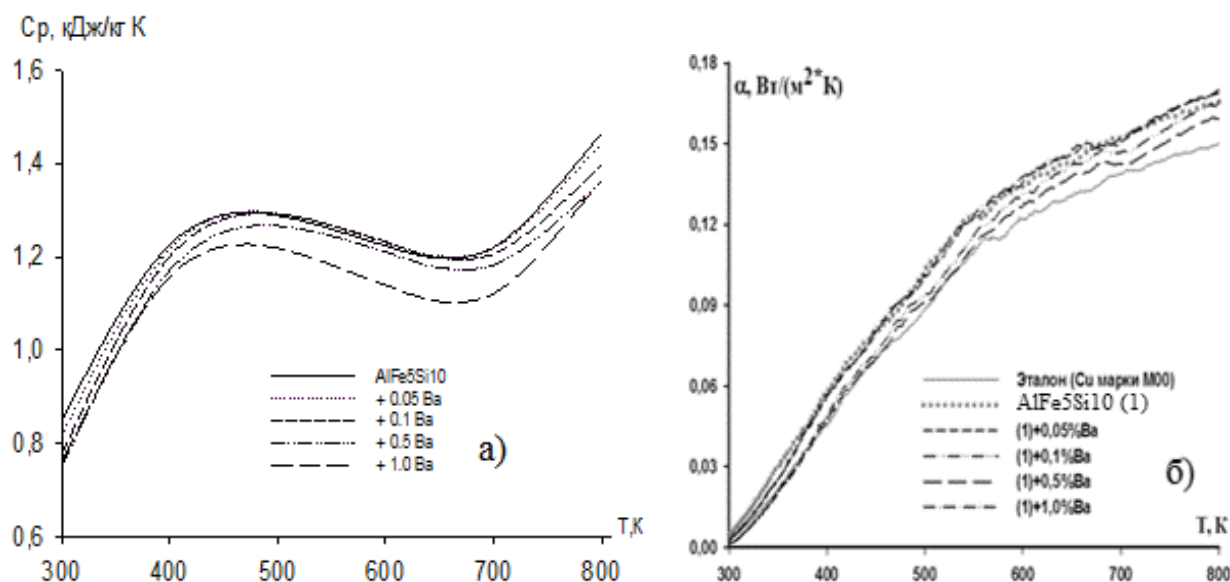


Рис. 5.18. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициент теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием и эталона (Cu марки M00)

Из рисунка 5.18(а) видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием растёт немонотонно, а от содержания бария уменьшается. Согласно рис. 5.18б можно утверждать, что по мере увеличения температуры от 30K до 800K коэффициент теплоотдачи указанных сплавов растут. Следует отметить, что рост мас. % бария в сплаве незначительно влияет на коэффициент теплоотдачи [220].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием использовали уравнения (3.5)-(3.7). Результаты расчета изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с барием представлены в таблице 5.28 [221].

Из таблицы следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии сплавов повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса. Указанные термодинамические функции сплавов от содержания бария уменьшаются.

Таблица 5.23

Демонстрация изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов
AlFe5Si10 модифицированного барием и эталона

Содержание бария в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.701	236.247	362.108	482.973	614.314
0.05Ba	1.485	105.930	232.665	358.470	478.965	608.610
0.1Ba	1.425	103.840	230.465	357.120	477.985	605.600
0.5Ba	1.375	100.875	224.735	349.075	467.775	592.475
1.0Ba	1.429	102.900	225.676	345.867	459.563	582.834
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05Ba	0.005	0.303	0.585	0.815	1.000	1.173
0.1Ba	0.005	0.296	0.579	0.810	0.996	1.166
0.5Ba	0.005	0.288	0.564	0.791	0.974	1.140
1.0Ba	0.005	0.294	0.568	0.787	0.962	1.127
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.806	-224.857	-334.655
0.05Ba	-0.005	-15.135	-59.913	-130.354	-221.372	-330.005
0.1Ba	-0.004	-14.746	-58.861	-128.726	-219.296	-327.395
0.5Ba	-0.004	-14.295	-57.227	-125.395	-213.901	-319.588
1.0Ba	-0.004	-14.675	-58.154	-126.346	-214.067	-318.430
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

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

Нами в качестве модификатора структуры алюминиевого сплава AlFe5Si10 выбран представитель щелочноземельных металлов - барий. Щелочноземельные металлы надёжно обеспечивают процессу измельчения структурных составляющих силуминов-алюминиево-кремниевой эвтектики [226]. Как видно из рисунка 5.19 барий не только измельчает микроструктуру

алюминиево-кремниевой эвтектики, но также благотворно влияет на характер кристаллизации тройных фаз состава Fe_2SiAl_8 (α) и FeSiAl_5 (β). Механизм влияния бария на микроструктуры сплава AlFe5Si10 объясняется его поверхностно-активным действием. Являясь поверхностно-активным металлом, барий изменяет межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствуют, либо способствуют образованию кристаллизующейся фазы.

Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их теплофизические свойства. Результаты исследования показывают, что с увеличением концентрации бария теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшаются. Сплав AlFe5Si10 является модельным и при его модифицировании барием и другими металлами можно существенно улучшить его эксплуатационные свойства.

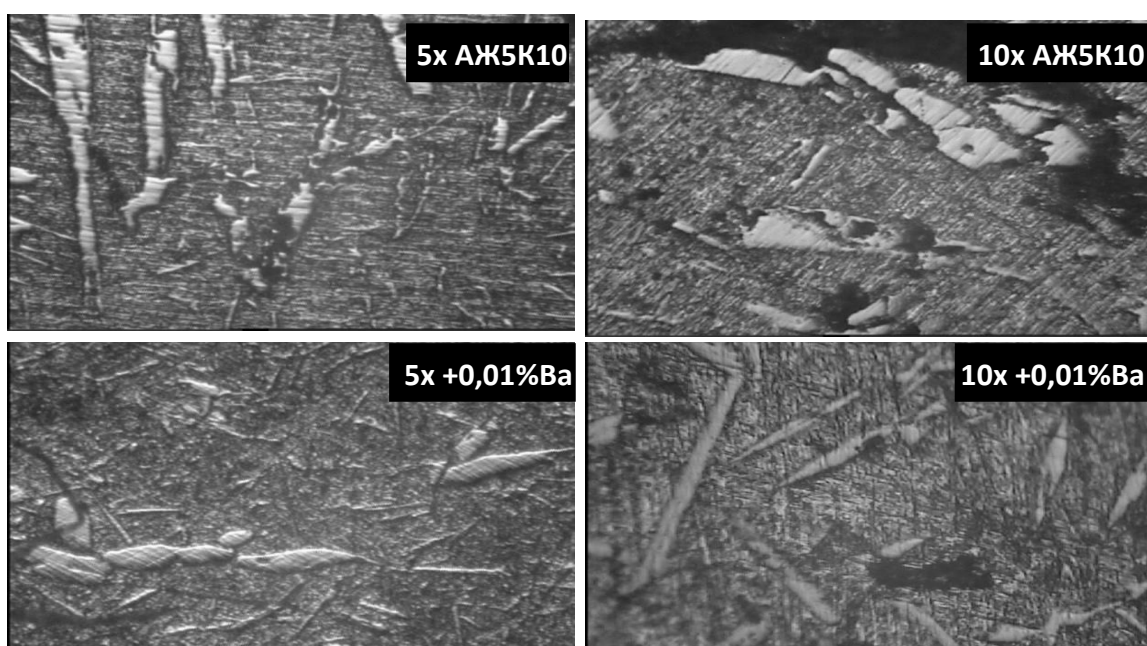


Рис. 5.19. Микроструктуры (x50) алюминиевого сплава AlFe5Si10 и сплава $\text{AlFe5Si10} + \text{Ba}$.

Уменьшение теплоёмкости сплава AlFe5Si10 при модифицировании его барием можно объяснить степенью его модифицирующего действия, структурными изменениями в результате модифицирования и их влиянием на

колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

Обобщенное исследование сплавов AlFe5Si10 с кальцием, стронцием и барием. В табл. 5.24 представлены сравнительные значения теплоёмкости сплавов AlFe5Si10+(Ca, Sr, Ba) с 1.0 масс. % модификацией.

Таблица 5.24

Температурные изменения удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe2.18 с добавками кальция, стронция, бария и эталона (Cu марки М00)

Содержание кальция, стронция и бария в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
AlFe5Si10	0.849	1.226	1.288	1.224	1.220	1.464	72.51
1.0Ca	0.773	1.175	1.236	1.158	1.143	1.393	90.10
1.0Sr	0.758	1.170	1.242	1.171	1.154	1.138	83.32
1.0Ba	0.758	1.153	1.218	1.139	1.121	1.364	79.86
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	

На рис. 5.20 приведен сравнительный анализ влияния кальция, стронция и бария на исходный сплав в зависимости от порядкового номера указанных металлов, температуры и теплоёмкости. Видно, что с увеличением порядкового номера указанных элементов теплоёмкость уменьшается, при этом максимальное значение относится к кальцию, а минимальное значение относится к барию. Отсюда следует, что кальций значительно влияет на структурообразование исходного алюминиевого сплава AlFe5Si10.

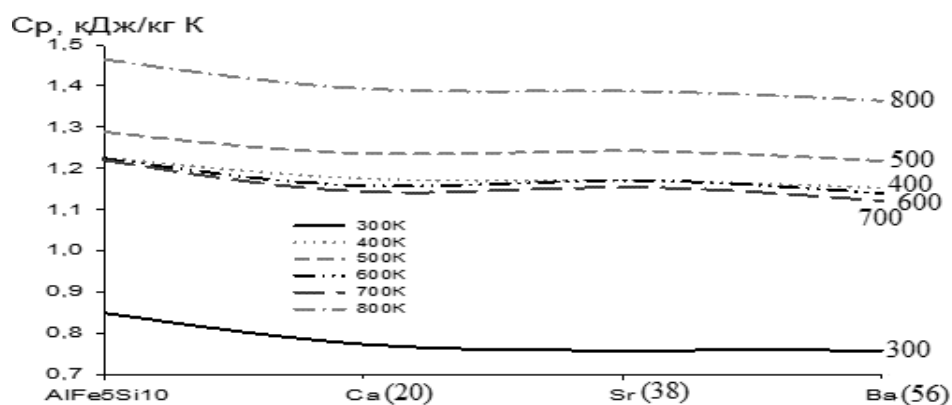


Рис. 5.20. График поведения изотерм удельной теплоёмкости в зависимости от порядкового номера ЦЗМ и алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1.0 мас. % содержанием кальция, стронция и бария

Таблица 5.25

Температурная зависимость приращений термодинамических функций сплавов AlFe5Si10+(Ca, Sr, Ba) и эталона (Cu марки М00)

Содержание Ca, Sr, Ba в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.701	236.247	362.108	482.973	614.314
1.0Ca	1.420	102.541	225.106	345.107	458.753	582.474
1.0Sr	1.391	101.455	224.084	345.108	460.098	584.362
1.0Ba	1.429	102.900	225.676	345.867	459.563	582.834
Эталон	0.7119	39.8675	80.166	121.419	163.519	206.446
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг · К)						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
1.0Ca	0.005	0.293	0.566	0.785	0.960	1.125
1.0Sr	0.005	0.290	0.563	0.784	0.961	1.127
1.0Ba	0.005	0.294	0.568	0.789	0.962	1.127
Эталон	0.0023	0.11493	0.2048	0.280	0.3448	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.806	-224.857	-334.655
1.0Ca	-0.004	-14.610	-59.959	-125.979	-213.505	-317.695
1.0Sr	-0.004	-14.413	-57.425	-125.218	-212.725	-317.050
1.0Ba	-0.004	-14.675	-58.154	-126.346	-214.067	-318.430
Эталон	-0.002	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021	-115.311

Согласно таблице 5.24 можно констатировать, что по мере роста температуры обнаружено аномальное поведение теплоёмкости. В процессе перехода от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием теплоёмкость принимает меньшее значение.

В целом, тепловые характеристики и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с кальцием, стронцием и барием показали их рост с повышением температуры, а значения энергии Гиббса наоборот уменьшаются.

5.4. Влияние добавки олова, свинца и висмута на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe5Si10

Сплав AlFe5Si10 с оловом. Исследование теплофизических свойств веществ позволяют решить насущные задачи фундаментальной термодинамики конденсированных сред, остающихся до сих пор нерешёнными, особенно если учесть их исключительную важность с научно-технической точки зрения [223-226].

Сплав алюминия AlFe5Si10 ($\text{Al}+5\text{мас. \%Fe}+10\text{мас. \%Si}$) с оловом был получен при температуре 750—800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и олова марки 03 (98,49 % Sn, ГОСТ 860—75) [159].

Экспериментально полученные кривые охлаждения и скорости охлаждения образцов из сплавов AlFe5Si10 с оловом представлены на рис. 5.20. Обработкой кривых охлаждения были установлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3.2), для исследованных сплавов, которые приведены в табл. 5.26.

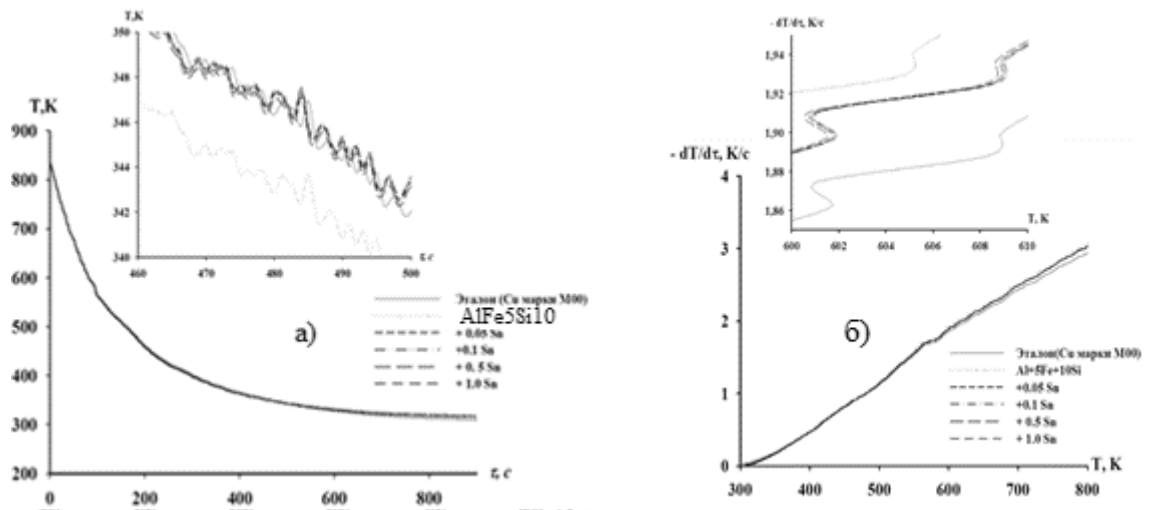


Рис. 5.20. Временная зависимость температуры сплавов $AlFe5Si10 + Sn$ при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б).

Таблица 5.26

Значение коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3.2) для сплавов $AlFe5Si10 + Sn$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, масс. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
$AlFe5Si10$	488.57	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
0.05Sn	485.38	6.64	332.15	4.91	3.22	1.63
0.1Sn	485.38	6.64	331.25	4.91	3.22	1.63
0.5Sn	485.38	6.64	331.85	4.91	3.22	1.63
1.0Sn	485.38	6.64	331.05	4.91	3.22	1.63
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

Используя рассчитанные значения величин скоростей охлаждения образцов, по уравнению (3.2) была вычислена удельная теплоёмкость сплава алюминия $AlFe5Si10$ с оловом [228].

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении температурной зависимости теплоёмкости (3.3) для алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ с оловом, представлены в табл. 5.27.

Таблица 5.27

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнении (3.3) для алюминиевого сплава
 $\text{AlFe5Si10} + \text{Sn}$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, масс. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К) ⁴	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.999
0.05Sn	-4049.31	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.1Sn	-4049.49	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.5Sn	-4048.32	29.49	-5.33	3.13	0.998
1.0Sn	-4048.35	29.49	-5.33	3.13	0.998
Эталон	324.45	0.275	-0.03	0.01	1.00

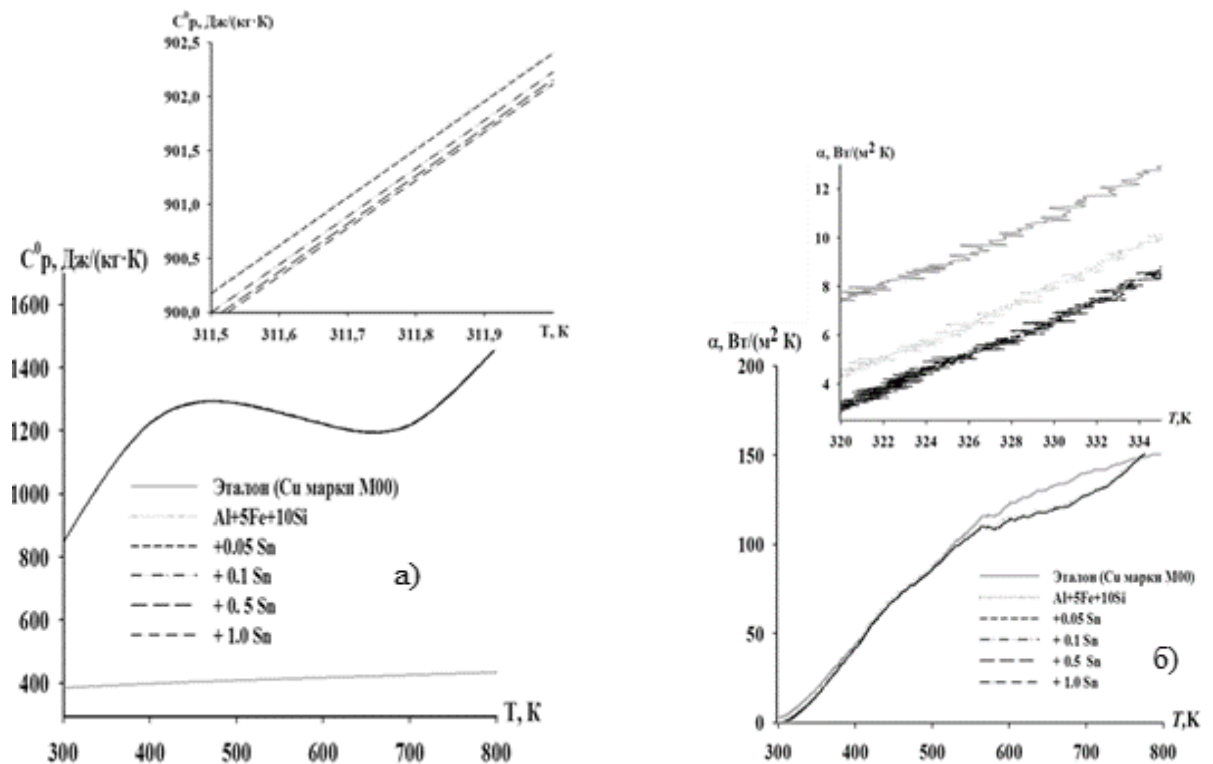


Рис. 5.21. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава $\text{AlFe5Si10} + \text{Sn}$ и эталона (Cu марки М00).

На рисунке 5.21а приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10, модифицированного оловом немонотонно растёт, а от содержания олова уменьшается.

Используя вычисленные данные по теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00) по формуле (3.4) [229]. Из рисунка 5.21б. следует, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи увеличивается, а от содержания олова в сплаве уменьшается

Результаты расчета термодинамических функций сплавов представлены в табл. 5.28 [230]. Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается. Указанные характеристики сплавов от содержание олова имеют обратную зависимость.

Таблица 5.28

Зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергия Гиббса
алюминиевого сплава AlFe5Si10 + Sn и медного эталона от температуры

Содержание олова в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.702	236.249	362.110	482.977	614.319
0.05Sn	1.560	108.699	236.243	362.102	482.966	614.305
0.1Sn	1.560	108.681	236.208	362.050	482.896	614.218
0.5Sn	1.560	108.659	236.123	361.862	482.567	613.706
1.0Sn	1.560	108.655	236.116	361.851	482.552	613.687
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг·К)}$						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05Sn	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.1Sn	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186

0.5Sn	0.005	0.311	0.595	0.824	1.010	1.185
1.0Sn	0.005	0.311	0.595	0.824	1.010	1.185
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
0.05Sn	-0.005	-15.634	-61.350	-132.803	-224.853	-334.649
0.1Sn	-0.005	-15.631	-61.346	-132.783	-224.819	-334.599
0.5Sn	-0.005	-15.629	-61.326	-132.739	-224.727	-334.434
1.0Sn	-0.005	-15.629	-61.324	-132.735	-224.719	-334.423
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

$$T_0^* = 298.15 \text{ K}$$

Сплав AlFe5Si10, легированного со свинцом Сплав алюминия AlFe5Si10 (Al+5мас. %Fe+10мас. %Si) со свинцом получали при температуре 750—800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества ингредиентов и свинца марки СЗ (99,9 % Pb).

Графики температуры охлаждения от времени и скорости охлаждения от температуры алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного со свинцом показаны на рис. 5.22. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов приведены в табл. 5.29 [231].

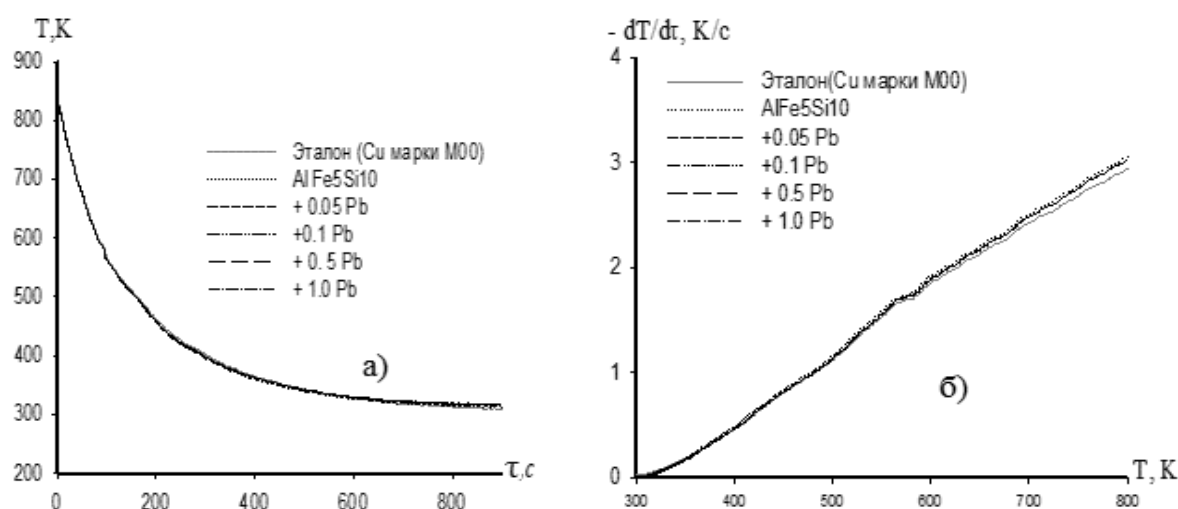


Рис. 5.22. Временная зависимость температуры сплавов AlFe5Si10 + Pb при охлаждении (а) и температурная зависимость их скоростей охлаждения (б).

Таблица 5.29

Значение коэффициентов a , b , k , ab , pk уравнений (3.2) для образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 + Pb и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	ρ, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe5Si10	488.57	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
0.05Sn	485.38	6.64	330.85	4.93	3.22	1.63
0.1Pb	485.38	6.64	331.35	4.92	3.22	1.63
0.5Pb	485.38	6.64	331.45	4.92	3.22	1.63
1.0Pb	485.38	6.64	331.25	4.92	3.22	1.63
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

Используя рассчитанные значения величин скоростей охлаждения образцов, по уравнению (3.2) была вычислена удельная теплоёмкость сплава алюминия AlFe5Si10 со свинцом. Значения коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоёмкости (3.3) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом, представлены в табл. 5.30 [232].

Таблица 5.30

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 + Pb и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, масс. %	$a,$ Дж/(кг·К)	$b,$ Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2},$ Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5},$ Дж/(кг·К) ⁴	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.999
0.05Pb	-4049.38	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.1Pb	-4049.21	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.5Pb	-4050.15	29.50	-5.33	3.13	0.998
1.0Pb	-4050.97	29.50	-5.33	3.13	0.998
Эталон	324.45	0.275	-0.03	0.01	1.00

На рисунке 5.23а приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом и эталона (Cu марки M00) через 100K. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 , модифицированного свинцом растёт немонотонно, а от содержания свинца уменьшается.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава AlFe5Si10 , модифицированного свинцом, представлена на рисунке 5.23б. Видно, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи сплавов увеличивается, а от содержания свинца уменьшается [233].

Как видно из рис. 5.23а, б теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 практически не зависят от концентрации свинца. Так как теплоёмкость свинца значительно меньше теплоёмкости алюминия и кремния, следует ожидать незначительное снижение теплоёмкости исходного сплава AlFe5Si10 при модифицировании его добавками свинца, что соответствует правилу аддитивности. Поэтому технологам следует иметь ввиду вышеуказанную закономерность, относящуюся к модифицированию алюминиевого сплава AlFe5Si10 свинцом.

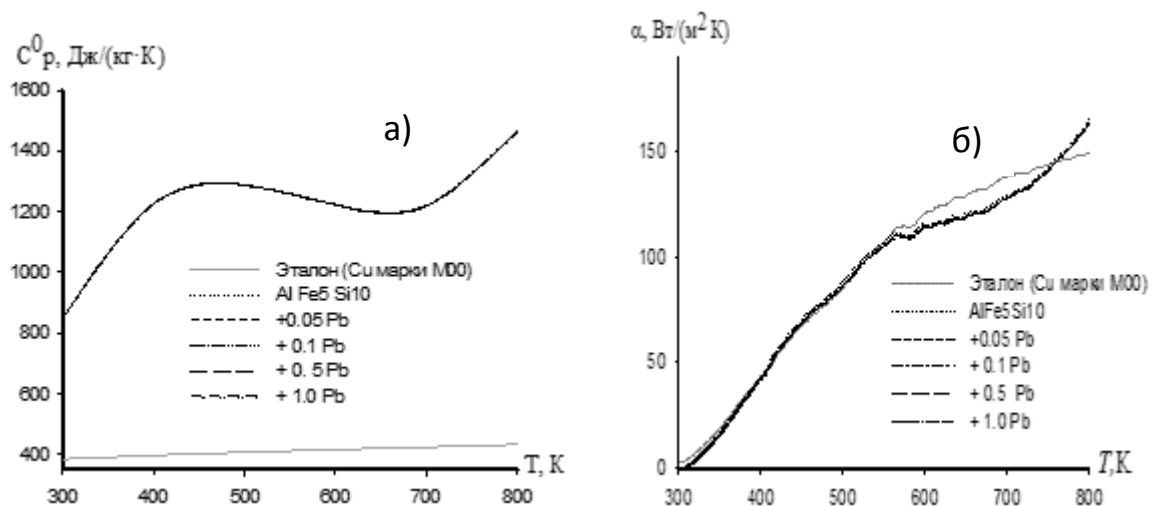


Рис. 5.23. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{Pb}$ и эталона.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe5Si10 со

свинцом через 100К представлены в табл.5.31. Из таблицы следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов. Указанные термодинамические функции сплавов от содержания свинца уменьшаются (энтальпия) или изменяются незначительно (энтропия) [234].

Таблица 5.31

Температурная зависимость приращений термодинамических функций
алюминиевого сплава AlFe5Si10 + Pb и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.702	236.249	362.110	482.977	614.319
0.05Pb	1.559	108.692	236.230	362.084	482.942	614.275
0.1Pb	1.559	108.674	236.184	361.998	482.808	614.0833
0.5Pb	1.558	108.609	236.034	361.745	482.431	613.5618
1.0Pb	1.557	108.561	235.950	361.635	482.304	613.4283
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05Pb	0.005	0.310	0.595	0.824	1.011	1.186
0.1Pb	0.005	0.310	0.595	0.824	1.010	1.185
0.5Pb	0.005	0.310	0.594	0.824	1.010	1.184
1.0Pb	0.005	0.310	0.594	0.823	1.009	1.184
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
0.05Pb	-0.004	-15.633	-61.347	-132.796	-224.842	-334.632
0.1Pb	-0.004	-15.630	-61.336	-132.771	-224.794	-334.554
0.5Pb	-0.004	-15.621	-61.2989	-132.686	-224.644	-334.319
1.0Pb	-0.004	-15.613	-61.2731	-132.636	-224.565	-334.211
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

$T_0^* = 298.15 \text{ К}$

Изменение теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов связаны с измельчением структурных составляющих сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ при его модифицировании малыми добавками свинца (рис.5.24).

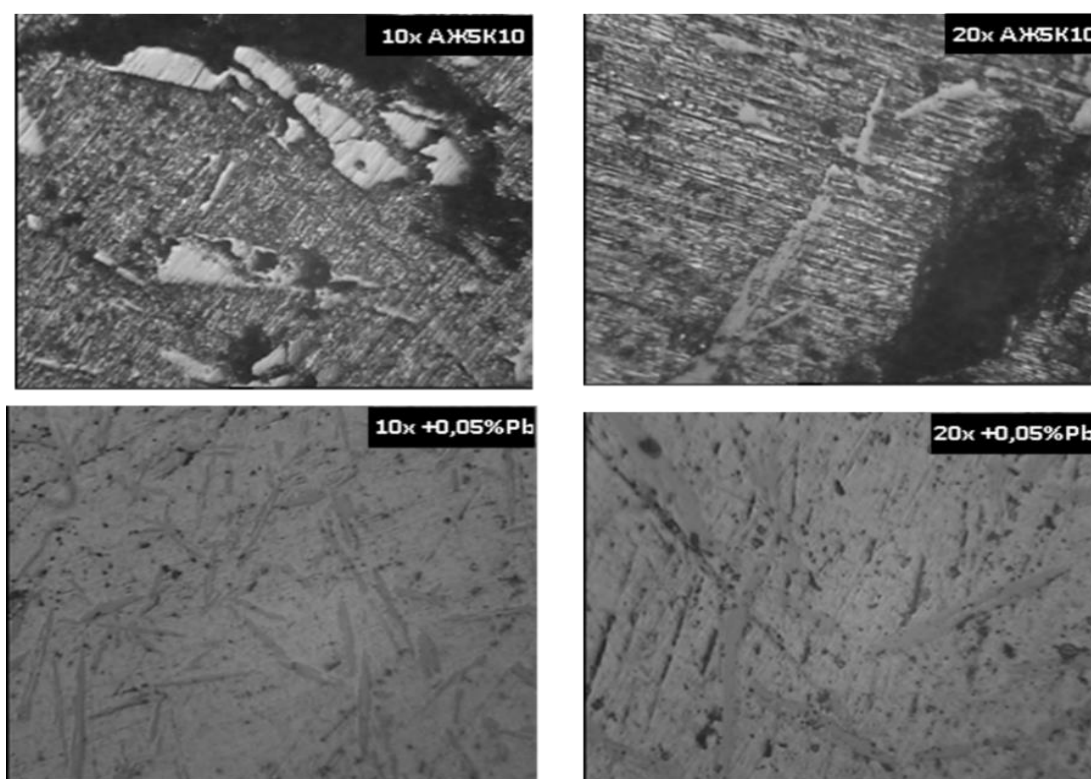


Рис. 5.24. Микроструктуры ($x = 50$) алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ и сплава, содержащего 0,05 мас.% свинца

Согласно диаграмме состояния системы Al-Fe-Si , по последним данным в равновесии с алюминиевым твердым раствором в этой системе находятся две тройные фазы Fe_2SiAl_8 и FeSiAl_5 . Третья фаза FeSi_2Al_4 присутствует в сплавах, богатых кремнием и четвёртая фаза FeSiAl_3 , кристаллизуется в сплавах, богатых железом и кремнием. При более высоком содержании железа и кремния имеет место кристаллизация многих других тройных фаз (рис. 5.3) [12,15].

Сплав $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с висмутом. Сплав состава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ ($\text{Al}+5\text{мас. \%Fe}+10\text{мас. \%Si}$) был принят нами в качестве модельного и подвергался модифицированию висмутом.

Экспериментально полученные кривые охлаждения и скорости охлаждения сплавов алюминия AlFe5Si10 с висмутом представлены на рис. 5.25 [236].

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3.2) приведены в таблице 5.32.

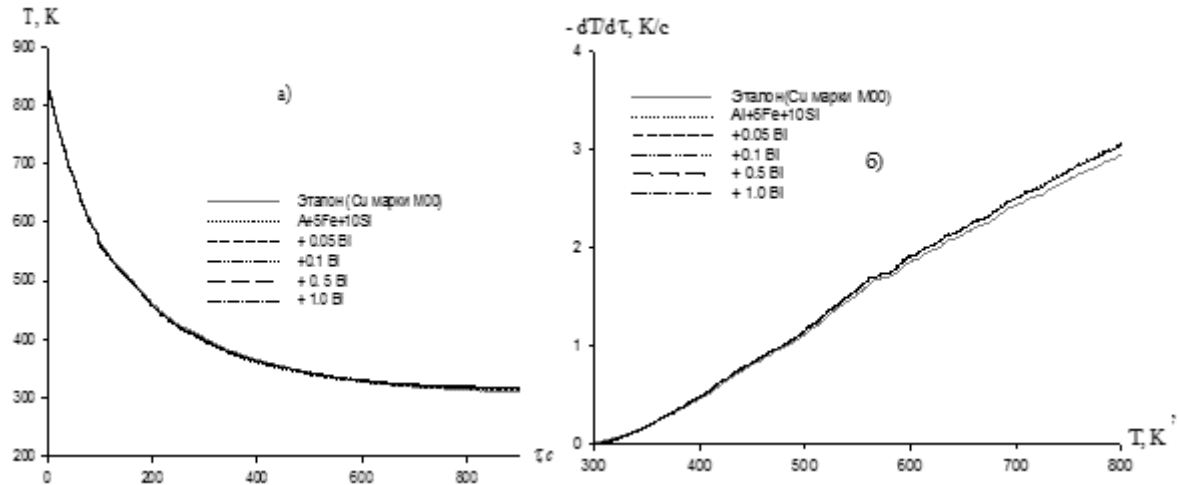


Рис. 5.25. Временная зависимость температуры при охлаждении (а), зависимость скорости охлаждения от температуры (б) сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{Bi}$ и эталона (Cu марки М00).

Таблица 5.32

Значение коэффициентов a , b , k , ab , pk в уравнении (3.2) для сплавов $\text{AlFe5Si10} + \text{Bi}$ и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	ρ, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlFe5Si10	488.57	6.64	309.43	5.30	3.25	1.64
0.05Bi	485.38	6.64	329.35	4.95	3.22	1.63
0.1Bi	485.38	6.64	329.85	4.94	3.22	1.63
0.5Bi	485.38	6.64	329.95	4.94	3.22	1.63
1.0Bi	485.38	6.64	329.75	4.95	3.22	1.63
Эталон	481.34	6.48	329.32	8.12	3.12	2.67

Значение коэффициентов a , b , c , d уравнении (3.3) представлены в таблице 5.33.

Таблица 5.33

Значение коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3.3) для сплава
AlFe5Si10 с добавкой висмута и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
AlFe5Si10	-4049.29	29.50	-5.33	3.13	0.999
0.05Bi	-4049.41	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.1Bi	-4049.24	29.50	-5.33	3.13	0.998
0.5Bi	-4049.19	29.50	-5.33	3.13	0.998
1.0Bi	-4050.02	29.50	-5.33	3.13	0.998
Эталон	324.45	0.275	-0.03	0.01	1.00

На рисунке 5.26а приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоёмкости и на рисунке 5.26б коэффициент теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплавов AlFe5Si10+Bi, и эталона (Cu марки М00) с интервалом 100К [237]. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом растёт немонотонно, а от содержания висмута уменьшается [73-76, 213,214, 218].

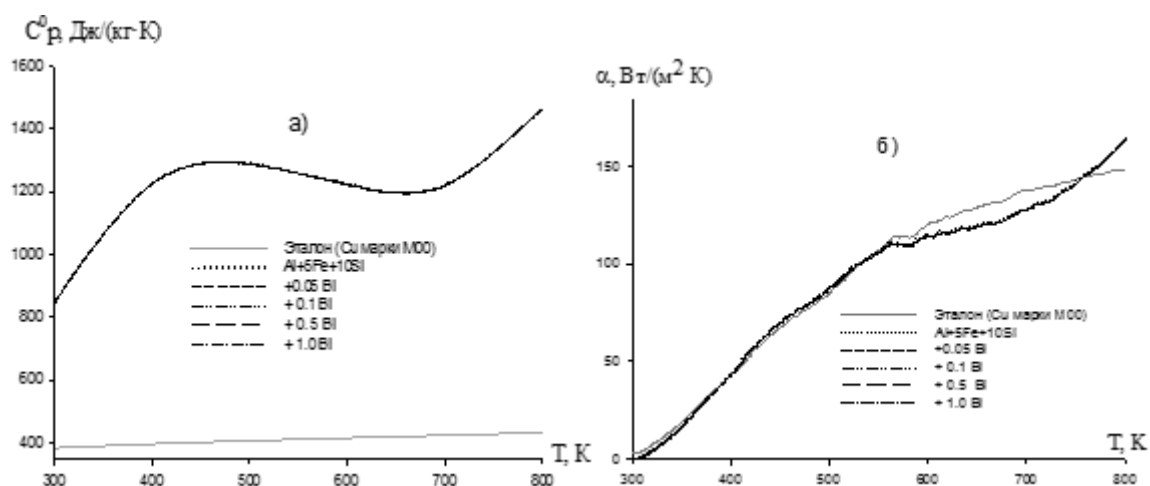


Рис. 5.26. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов AlFe4.5 модифицированного висмутом и медного эталона.

Сравнительный анализ отклонения теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом относительно эталона показывает, что теплоёмкость эталона почти совпадает с литературными данными [158] и отличается в пределах 0.1%. Что касается уменьшения теплоёмкости исследуемых сплавов, она определяется степенью измельчения кристаллической структуры исходного сплава под воздействием висмута (рис. 5.27) [239, 240].



Рис. 5.27. Микроструктура сплава AlFe5Si10 модифицированного с висмутом

Результаты расчета температурной зависимости приращений термодинамических функций сплавов согласно (3.5) - (3.7) через 100К показаны в таблице 5.34 [238].

Таблица 5.34

Температурные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса сплавов AlFe4.5 модифицированного висмутом и эталона

Содержание висмута в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
AlFe5Si10	1.560	108.702	236.249	362.110	482.977	614.319
0.05Bi	1.560	108.689	236.223	362.073	482.927	614.256
0.1Bi	1.560	108.671	236.177	361.988	482.794	614.065
0.5Bi	1.560	108.605	236.027	361.733	482.415	613.541
1.0Bi	1.560	108.556	235.940	361.619	482.283	613.402
Эталон	0.712	39.869	80.168	121.419	163.517	206.442

$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К)						
AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.05Bi	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.1Bi	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
0.5Bi	0.005	0.311	0.595	0.824	1.010	1.185
1.0Bi	0.005	0.310	0.594	0.824	1.010	1.184
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
0.05Bi	-0.005	-15.633	-61.345	-132.792	-224.835	-334.621
0.1Bi	-0.005	-15.630	-61.334	-132.766	-224.787	-334.544
0.5Bi	-0.005	-15.620	-61.297	-132.682	-224.636	-334.308
1.0Bi	-0.005	-15.613	-61.270	-132.63	-224.555	-334.196
Эталон	-0.002	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

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

Как следует из таблицы энтальпия, энтропия сплавов с ростом температуры увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Обобщенное исследование сплавов AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. В таблице 5.35 и на рисунке 5.28а приведены результаты расчетов температурной зависимости удельных теплоёмкостей и на рисунке 5.29б коэффициентов теплоотдачи (α , Вт/К·м²) исследуемых сплавов AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Cu марки М00) через 100К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевых сплавов растёт, и при переходе от сплавов с оловом, к свинцу и висмуту уменьшается [242]. Аналогичное наблюдается и для коэффициентов теплоотдачи.

Кроме того, видно, что в области температур 400-700К наблюдается немонотонный рост теплоёмкости [73-76, 213, 214, 218]. В интервале 400-700К доля вышеуказанных фаз в общую теплоёмкость сплава AlFe5Si10 уменьшается, а при температурах до 400К доля такого составляющего является монотонным [241,243].

Таблица 5.35

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплавов

AlFe5Si10 + Sn, Pb, Bi и эталона (Cu марки М00)

Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
AlFe5Si10	848.81	1225.91	1288.21	1223.51	1219.61	1464.31
1.0 Sn	848.55	1225.25	1287.15	1222.05	1217.75	1462.05
1.0 Pb	847.53	1224.43	1286.53	1221.63	1217.53	1462.03
1.0 Bi	847.48	1224.38	1286.48	1221.58	1217.48	1461.98
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.87	425.10	433.56

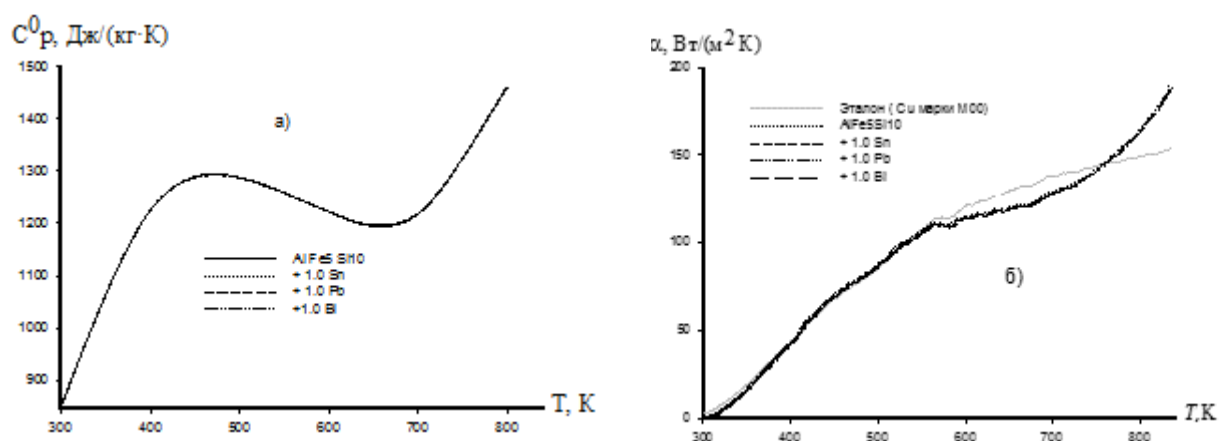


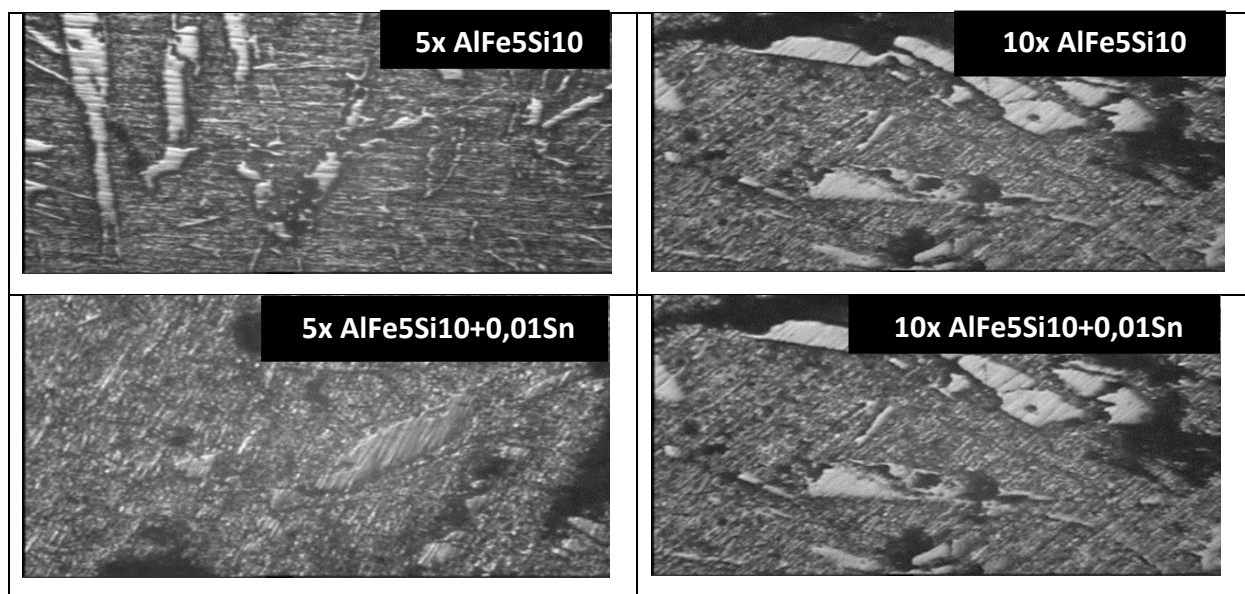
Рис. 5.28. Температурная зависимость удельной теплоёмкостей (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплавов AlFe5Si10+ Sn, Pb, Bi и эталона.

Для сравнения влияния олова, свинца и висмута с исходным сплавом был построен график зависимости порядковых номеров, указанных металлов от температуры и теплоёмкости (рис. 5.29). Согласно данным рисунка, переход от оловосодержащих сплавов AlFe5Si10 к аналогичным сплавам с добавками свинца и висмута приводит к снижению их теплоёмкости. Данный эффект соответствует изменению теплоёмкости чистых указанных металлов в пределах одной подгруппы периодической системы. Следовательно, присутствие олова оказывает значительное воздействие на формирование структуры исходного сплава.

AlFe5Si10	0.005	0.311	0.595	0.825	1.011	1.186
1.0%Sn	0.005	0.311	0.595	0.824	1.010	1.185
1.0%Pb	0.005	0.310	0.594	0.824	1.010	1.184
1.0%Bi	0.005	0.310	0.594	0.824	1.010	1.184
Эталон	0.002	0.115	0.205	0.280	0.345	0.402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
AlFe5Si10	-0.005	-15.635	-61.352	-132.807	-224.859	-334.657
1.0%Sn	-0.005	-15.629	-61.324	-132.735	-224.719	-334.423
1.0%Pb	-0.005	-15.614	-61.273	-132.636	-224.565	-334.211
1.0%Bi	-0.005	-15.613	-61.270	-132.63	-224.555	-334.196
Эталон	-0.02	-6.107	-22.243	-46.586	-77.903	-115.311

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

Из таблицы следует, что с увеличением температуры значения энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов. Указанные термодинамические функции сплавов при содержания 1.0 мас. % олова, свинца и висмута имеют примерно одинаковое значение. Небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 в результате легирования с оловом, свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов (рис. 5.30) [243, 244].



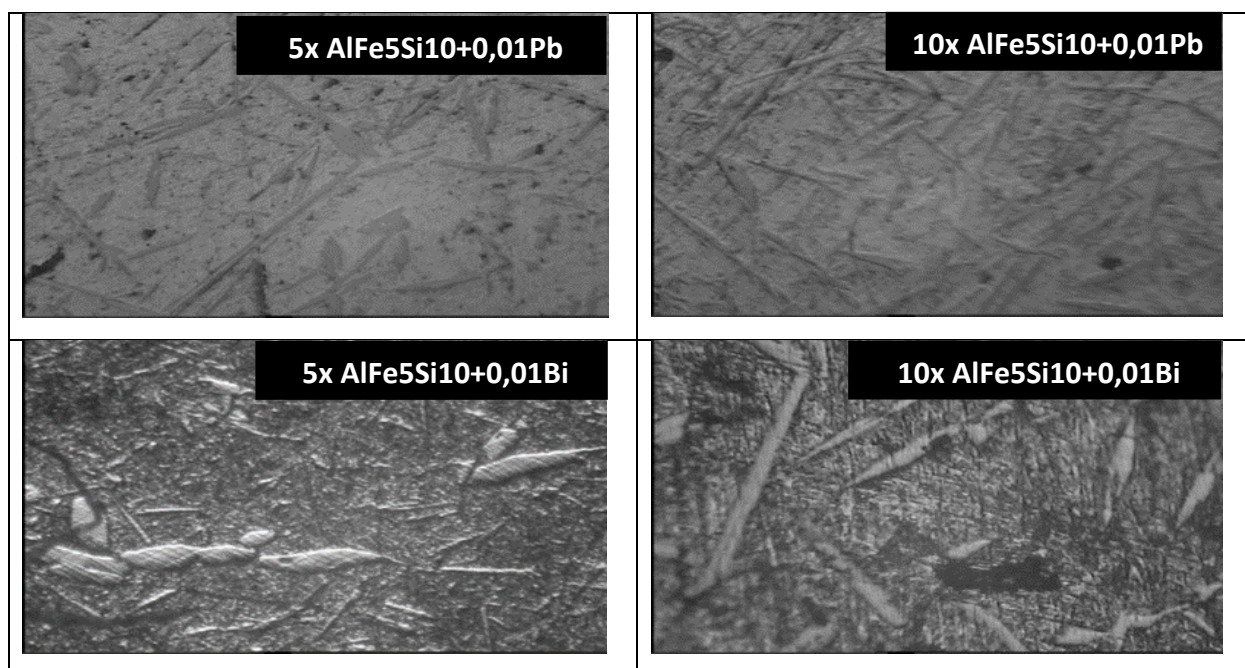


Рис. 5.30. Микроструктуры сплава AlFe5Si10 модифицированного оловом, свинцом и висмутом [243].

Согласно утверждению автора «Микроструктуры сплавов показывают, что добавки олова, свинца и висмута значительно измельчают микроструктуру исходного сплава AlFe5Si10 , т.е. происходит модификация не только двойной эвтектики $\alpha\text{-Al-Si}$ и тройной эвтектики $\alpha\text{-Al+Si+FeSiAl}_5$, но также изменяется характер (форма) кристаллизации тройных интерметаллидов $\text{Fe}_2\text{SiAl}_8(\alpha)$, $\text{FeSiAl}_5(\beta)$ » [23]. Механизм влияния олова, свинца и висмута на модифицирование микроструктуры сплава AlFe5Si10 объясняется их поверхностно-активным действием. Являясь поверхностно-активными, указанные элементы изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствуют, либо способствуют образованию кристаллизующейся фазы [243].

Измельчение микроструктуры сплавов положительно влияет на их теплофизические свойства. Результаты исследования показывают, что с увеличением концентрации олова, свинца и висмута теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшаются. Сплав AlFe5Si10 является модельным и при его легировании оловом, свинцом,

висмутом и другими металлами можно существенно улучшить его эксплуатационные свойства.

Заключение к главе 5

На основе постановки задачи были синтезированы тройные алюминиевые сплавы AlFe5K10 с модифицирующими добавками щелочных, щелочноземельных, оловом свинцом и висмутом с учетом диаграмм состояний данных систем; выполнено комплексное исследование теплофизических характеристик рассматриваемых сплавов, проанализированы происходящие в них термодинамические процессы, а также выявлено влияние химического состава, температурного режима и условий окружающей среды на их свойства. На основании полученных результатов определён наиболее рациональный состав алюминиевых сплавов, легированных щелочными металлами (натрием и калием), щелочноземельными элементами (кальцием, стронцием и барием), а также оловом, свинцом и висмутом, эксплуатируемых в воздушной атмосфере при повышенных температурах. Проведены исследования по изучению удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) вышеуказанных сплавов и получены следующие основные выводы:

- исследовано влияние щелочных (натрий и калий), щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов, олова, свинца и висмута на алюминиевый сплав AlFe5Si10 ;

- установлено, что теплоёмкость сплава AlFe5Si10 от содержания натрия и калия (щелочных металлов) уменьшается, а от температуры растёт немонотонно. Показано, что обнаруженная аномалия теплоёмкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 в интервале температуры 500-700K, по видимому, обусловлена совокупностью факторов, среди которых основное значение имеет присутствие кремния. Наблюдаемое уширение аномального участка позволяет предположить, что наряду с собственным вкладом кремния в формировании теплоёмкости участвуют процессы структурной релаксации

и перераспределения компонентов между кремнийсодержащими фазами сплава;

- выявлено, что для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с различным составом натрия и калия с ростом температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Показано, что указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с натрием и калием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержанием натрия и калия в них, а также структурным изменением, происходящим при легировании алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ натрием и калием;

- установлено, что для щелочноземельных металлов с ростом температуры теплоёмкость алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ ведет себя немонотонно и при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием теплоёмкость незначительно уменьшается;

- проведены исследования по влиянию олова, свинца и висмута на алюминиевый сплав $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$. Установлено, что с ростом температуры теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи растут, и при переходе от сплавов с оловом, к свинцу и висмуту уменьшается. Впервые установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических функций сплавов $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с добавками олова, свинца и висмута. Выявлено, что небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ в результате модифицирования с оловом, свинцом, висмутом связан с ростом степени гетерогенности структуры сплавов;

- установлено, что для сплавов $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$, содержащих различные количества щелочных и щелочноземельных металлов, а также олова, свинца и висмута, характерно одновременное возрастание энтальпии и энтропии при снижении энергии Гиббса. Такое соотношение термодинамических параметров свидетельствуют о самопроизвольном протекании эндотермического процесса. При существенном увеличении энтропии величина члена $T\Delta S$ становится больше энтальпийского вклада, вследствие

чего значение энергии Гиббса принимает отрицательные значения, обеспечивая термодинамическую возможность самопроизвольного протекания процесса. Следовательно, можно констатировать, что при $P=const$ и $T=const$ энтальпия и энтропии системы увеличиваются, а энергия Гиббса достигает минимального значения.

Установленные экспериментальные значения теплоёмкости алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с оловом, свинцом и висмутом могут использоваться при проектировании протекторных анодов, служащих для защиты от коррозии подземных стальных сооружений и конструкций.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и получены алюминиевые сплавы $AlFe_{2.18}$, $AlFe_{4.5}$, $AlFe_5Si_{10}$ бинарного и тройного состава, содержащие модифицирующие добавки щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов цериевой подгруппы, а также олова, свинца и висмута с использованием данных диаграмм состояния.
2. Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций вышеуказанных алюминиевых сплавов с модифицирующими элементами.
3. Изучены закономерности изменения теплоёмкости сплава $AlFe_{2.18}$ модифицированных щелочными (литий, натрий, калий), щелочноземельными (кальций, стронций, барий) и редкоземельными (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий) металлами в зависимости от температуры, а также выполнен анализ его термодинамических характеристик, включая энтальпию, энтропию и энергию Гиббса. Для сплавов определены значения коэффициента теплоотдачи. Установлено, что повышение температуры и увеличение концентрации лития, натрия и калия сопровождаются ростом теплоёмкости алюминиевого сплава $AlFe_{2.18}$. Выявлено, что с ростом температуры коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Установлено, что

указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с литием, натрием и калием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержанием лития, натрия и калия в них, а также структурным изменением, происходящим при модифицировании алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ указанными ЦМ.

4. Для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ с кальцием, стронцием и барием установлено, что в исследованном температурном интервале (300-800K) с ростом температуры теплоёмкость растёт, а от содержания кальция, стронция и бария уменьшается. Установлено, что с увеличением температуры, значения коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов. Выявлено, что являясь поверхностно-активными металлами ЦЗМ изменяют межфазное натяжение на границе расплава с зародышами и скорость обмена атомов между ними, что препятствуют либо способствуют образованию кристаллизующейся фазы.
5. Для образцов на основе сплава $\text{AlFe}_{2.18}$, содержащих различные концентрации редкоземельных металлов (лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия), исследованы температурные зависимости теплоёмкости, а также изменения основных термодинамических параметров - энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Установлено, что увеличение содержания модифицирующих добавок в ряду от лантана к европию сопровождается незначительном ростом теплоёмкости. Аналогичная тенденция наблюдается для коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии, значения которых возрастают несущественно. В то же время энергия Гиббса с повышением концентрации редкоземельных компонентов уменьшается. Определено, что наблюдаемая тенденция к увеличению теплоёмкости данного сплава $\text{AlFe}_{2.18}$ при переходе от сплавов содержащих лантан к сплавам с европием обусловлена различной степенью растворимости редкоземельных металлов в исходном сплаве, образующимися в результате модифицирования фазовыми составляющими и их влиянием на

колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

6. Исследованы теплофизические свойства и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоёмкость алюминиевых сплавов растёт, а при переходе от сплавов с оловом к свинцу и висмуту уменьшается. Выявлено, что с увеличением температуры значения коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии повышаются, при этом наблюдается уменьшение значения величины энергии Гиббса сплавов. Показано, что небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_{4.5}$ в результате легирования оловом, свинцом и висмутом объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.
7. Исследованы влияния щелочных (натрий и калий), щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов, олова, свинца и висмута на теплофизические свойства и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$. Показано, что теплоёмкость сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ от содержания натрия и калия уменьшается, а от температуры растёт немонотонно. Установлено, что температурная зависимость теплоёмкости сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ в области 500-700 К имеет аномальный характер, проявляющийся в возникновении широкого максимума на кривой $C_p(T)$. Сопоставление полученных данных с литературными данными показывает, что температурная область обнаруженной аномалии совпадает с областью максимума теплоёмкости кремния ($T \approx 559$ К). Определено, что значительное уширение температурного интервала аномалии по сравнению с чистым кремнием свидетельствует о возможном дополнительном вкладе структурно-релаксационных процессов в кремнийсодержащих фазах системы Al-Fe-Si .
8. Показано, что с увеличением концентрации натрия и калия в сплаве $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ и повышением температуры наблюдается возрастание коэффициента

теплоотдачи, энтальпии и энтропии, сопровождающееся уменьшением значений энергии Гиббса. Показано, что указанные изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с натрием и калием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержанием натрия и калия в них, а также структурным изменением, происходящим при модифицировании алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ натрием и калием.

9. Установлено, что для алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с ростом содержания щелочноземельных металлов, теплоёмкость уменьшается и от температуры растёт. При переходе от сплавов с кальцием, к сплавам со стронцием и барием теплоёмкость незначительно уменьшается.
10. Проведены исследования по влиянию олова, свинца и висмута на теплофизические свойства и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$. Установлено, что с ростом температуры теплоёмкость растёт и при переходе от сплавов с оловом, к свинцу и висмуту уменьшается. Показано, что небольшое изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ в результате легирования оловом, свинцом и висмутом связано с ростом степени гетерогенности структуры сплавов.
11. Впервые установлена закономерность изменения теплоёмкости и термодинамические функции алюминиевых сплавов $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с добавками ЦМ, ШЦМ, РЗМ, олова, свинца и висмута. Выявлено, что закономерность изменения теплоёмкости и термодинамических параметров зависят от порядковых номеров элементов в пределах подгруппы.
12. Установлено, что в сплавах $\text{AlFe}_{2.18}$, $\text{AlFe}_{4.5}$, $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с различными концентрациями ШМ, ШЗМ, РЗМ, олова, свинца и висмута, происходит самопроизвольное протекание эндотермического процесса. При значительном росте энтропии, положительный член $T\Delta S$ превышает значение энтальпии и энергия Гиббса становится отрицательным. Таким образом можно утверждать, что при давлении $P=\text{const}$ и температуры $T=\text{const}$ энтальпия и

энтропии системы увеличиваются, а энергия Гиббса достигает минимального значения.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- полученные в ходе исследования новые сведения о свойствах изученных сплавов расширяют базу термодинамических характеристик;
- в целом совокупность полученных результатов может быть использована при синтезировании новых многокомпонентных сплавов;
- отдельные результаты работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе студентам средних и высших учебных заведений, аспирантам и научным работникам обучающимися и работающими по направлениям «Теплофизика» и «Физика конденсированных сред»;
- полученные сплавы могут быть применены в роли протекторной защиты стальных сооружений и конструкций, а также подземных трубопроводов, эксплуатируемых в водных средах с содержанием хлорид-ионов, в том числе сплав $AlFe_{2.18}$ с различными содержаниями модифицирующих компонентов (ЩМ, ЩЗМ, РЗМ) можно использовать в качестве конструкционных материалов в машиностроении, автомобилестроении и строительстве, так как коэффициенты теплоотдачи указанных сплавов соответствуют техническим требованиям. На основании исследования физико - химических свойств изученных сплавов были разработаны новые алюминиевые сплавы, защищённые малыми патентами Республики Таджикистан. К ним относятся сплавы зарегистрированные по патенту № TJ 1237 от 12.03.2021. Они прошли опытно-промышленные испытания на предприятии ГУП «Коргохи мошинасози», «Душанбинский винзавод» в качестве анодного протектора для защиты от коррозионного разрушения стальных изделий и конструкций.

Выражаю искреннюю благодарность моему научному консультанту И.Н. Ганиеву, академику НАН Таджикистана за предложенную тему исследования, постоянную помощь и внимание при выполнении диссертационной работы. Считаю своим приятным долгом выразить

искреннюю благодарность д.т.н., доценту А.Г. Сафарову, принявшему активное участие в обсуждении и выполнении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорошенко, В.В. Технологичность многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов при литье и обработке давлением: дисс. канд. техн. наук / В.В. Дорошенко. – М., 2019. – 174 с.
2. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы. Справочник / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян. – М.: Металлургия, 1984. – 528 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. – 65 с.
4. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы / А.Р.Луц, А.А.Суслина. – Самара: Самарск. Гос. тех. Универ, 2013. – 81с.
5. Zolotorevsky, V.S. Casting aluminum alloys / V.S. Zolotorevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff – Elsevier Science, 2007. – 530 p.
6. Taylor, J.A. The effect of Iron in Al-Si / J.A.Taylor // Casting Alloys 35th Australian Foundry Institute National Conference, Adelaide, Australia, 2004. – P. 148-157.
7. Дриц, М.Е. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка применение / М.Е. Дриц – М.: Металлургия, 1979. – 679 с.
8. Belov, N.A. Iron in Aluminium Alloys / N.A. Belov, A.A. Aksenov // Impurity and Alloying Element, London and New York, 2002. – P. 3-7.
9. Golovko, O. Method for pocket die design on the basis of numerical investigations of aluminium extrusion process / O. Golovko, I. Mamuzić, O. Grydino // Metalurgija. – 2006. – № 3. – P. 155-161.
10. Chen, X.-G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys / X.-G. Chen // Essential Readings in Light Metals. V.3. Cast Shop for Aluminum Production, 2013. – P. 460-465.

11. Grange, D.A. Microstructure control in ingots of aluminium alloys with an emphasis on grain refinement / D.A. Grange // *Essential Readings in Light Metals. Volume 3. Cast Shop for Aluminum Production*. 2013. – P. 354-365.
12. Geoffrey, K. Sigworth Fundamentals of Solidification in Aluminum Castings / K. Geoffrey // *International Journal of Metalcasting*. 2014. v.8, Iss.1. – P.7-20.
13. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
14. Markoli, B. Aluminium / B. Markoli, S. Spaić, F. Zupanič – 2004. – 80, No. ½. – P. 84-88.
15. Kaufman, J.G. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications / J.G. Kaufman, E.L. Rooy // *Materials Park: ASM International*. – 2004.
16. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев – М.: Металлургия, 1964. – 238 с.
17. Киров, С.А. Измерение теплоёмкости и теплоты плавления методом охлаждения: учебное пособие / С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе. – М.: ООП Физ. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 52 с.
18. Ерёмина, Р.М. Экспериментальные задачи общего физического практикума по молекулярной физике и термодинамике. Процессы переноса. Жидкости и твердые тела / Р.М. Ерёмина, А.И. Скворцов, А.А. Мутыгуллина. – Казань: Казанской (Приволжский) федеральный университет, 2015. – 42с.
19. Рогачев, Н.М. Определение удельной теплоемкости твердых тел. Метод. указания к лабор. работе №1-23 / Н.М. Рогачев, С.И. Гусева. – Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, 2012. – 14 с.
20. Иванцов, Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчёта) / Г.П. Иванцов. – Свердловск-Москва: Государственное научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1948. – 191 с.
21. Багницкий, В.Е. Обратные связи в физических явлениях.

(Продолжение книги Новая физика электронных приборов) / В.Е. Багницкий. – Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 196 с.

22. Якубов, У.Ш. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, стронцием и барием: дис. ... канд. тех. наук / У.Ш. Якубов – Душанбе, – 2020. – 136 с.

23. Нуров, Н.Р. Физико-химические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом: дисс. ... канд. тех. наук: 2.6.17 / Нуров Нурулло Раджабович. – Душанбе, 2023. – 183 с.

24. Денисова, Э.И. Прикладное материаловедение: Металлы и сплавы: учебное пособие / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.Н. Рычков. – Екатеринбург: Изд-во Уралского университета, 2018. – 216 с.

25. Шепелевич, В.Г. Физика и металловедение алюминия и его сплавов: учебно-методическое пособие / В.Г. Шепелевич. – Мн: БГУ, 2002. – 47 с.

26. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ, изд. / Под ред. Хэтча Дж. Е. – М.: Металлургия, 1989. – 422 с.

27. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – М.: МИСИС, 1999. – 413 с.

28. Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.

29. Мартин, Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. М. Доэрти. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

30. Колачев, Б. А. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, Р. М. Габидуллин, Ю. В. Пигузов. – М.: Металлургия, 1980. – 280 с.

31. Мозберг, Р. К. Материаловедение / Р. К. Мозберг. – М.: Высш. шк., 1991. – 448 с.

32. Арзамасов, Б. Н. Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; под общей ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

33. Бокштейн, С. З. Диффузия и структура металлов / С.З. Бокштейн – М.: Металлургия, 1973. – 208 с.
34. Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. – М.: ГИФМЛ, 1960. – 564 с.
35. Томпсон, М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / М. Томпсон – М.: Мир, 1971. – 368 с.
36. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов: справ, рук. / Отв. ред. А. Т. Туманов. – М.: Металлургия, 1973. – 407 с.
37. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение) / Отв. ред.: Х. Нильсон, В. Хуфнагель, Г. Гануме. – М.: Металлургия, 1979. – 681 с.
38. Алюминий. Металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов / Пер. с англ.; Под ред. А. Т. Туманова, Ф. И. Фридляндера. – М.: Металлургия, 1972. – 664 с.
39. Василевич, Е. Ю. Рекристаллизация быстрозатвердевшей фольги алюминия / Е. Ю. Василевич, Е. С. Гутько, В. Г. Шепелевич // Вестн. Белорус, ун-та. Сер. 1. – 2002. – № 1. – С. 38-40.
40. Василевич, Е. Ю. Текстура фольг алюминия и сплавов на его основе, полученных сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы / Е.Ю. Василевич, Е.С. Гутько, В. Г. Шепелевич // Машиностроение. – 2002. – Вып. 18. – С. 341-345.
41. Хансен, М. Структура двойных сплавов: справ. / М. Хансен, К. Андерко; под ред. И. И. Новикова и И.П. Рогельберга. Т.1. – М.: Металлургиздат, –1962. – 609 с.
42. Асач, А.В. Теплофизические свойства твердых растворов Mg_2Si - Mg_2Sn с нановключениями: дис. ... канд. тех. наук / Асач Алексей Владимирович. Санкт-Петербург, 2025. – 229 с.
43. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, –1974. – 291 с.
44. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под редакцией В. П. Глушкова. – М.: Наука, – 1982. – 559 с.

45. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. – М: Металлургия, 1984. – 200 с.
46. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, –1985. – 671 с.
47. Ларионов, В.В. Исследование гидрированного сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого механическому воздействию и облучению электронами / В.В. Ларионов, Е.Н. Степанова, Ю.И. Тюрин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2024. – Т. 21. No 2. – С. 230–238.
48. Richard, T.G. Resistivity anomalous at critical point of isotropic ferromagnets / T.G. Richard, D.J.W. Geldart // Phys Rev Lett. – 1973. – V.30. – P. 290–294.
49. Белозеров, Ю.С. Линейный коэффициент теплового расширения железа различного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.В. Князев, Б.Н. Кодесс, А.С. Шипилова, М.О. Стешин, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов // Неорганические материалы. – 2021, – том 57. № 11. – С. 1202–1206.
50. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures. Some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol. – 1979. – V.55a, № 2. – P. 159–162.
51. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Toulouki – an Y.S. – N. Y., Wiley / Plenum. – 1973. – 649. – P. 361.
52. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. – 1974. – V.3, № 1.
53. Норова, М.Т. Физико-химические свойства промышленных алюминиево-магниевого сплавов с щелочноземельными и редкоземельными металлами: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.04 / Норова Муаттар Турдиевна – Душанбе, 2020. – 276.
54. Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, –1984. – 321 с.
55. TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties / v.1–5. Thermal Conductivity Plenum Pub Corp. – N.Y. –1969.

56. Desai, P. D. Electrical resistivity of aluminium and manganese / P.D. Desai, H.M. James, C. Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1984. –V.13, № 4. – P. 1131 – 1172.
57. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park. – 1973.
58. Colquitt, L. The spin-disorder thermal resistivity of ferromagnetic transition metals / L. Colquitt // Phys Rev. –1965. –V.139. – P. A1857–1859.
59. Зиновьев, В. Е. Тепловые свойства железа и твердых растворов кремния в нем вблизи точки Кюри / В.Е. Зиновьев, Ш.Ш. Абельский, М.И. Сандакова и др. // ЖЭТФ. – 1974. – Т. 66. – С. 354–360.
60. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, – 1976. – 599 с
61. Зиновьев, В.Е., Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, – Ч1. Обзор экспериментальных данных. – М.: ИВТАН СССР, – 1978. – № 4. – С. 121.
62. Desai, P. D. Thermodynamic properties of iron and silicon / P. D. Desai // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1986. –V.15, № 3. – P. 967–983.
63. Lauchbary, M.D., Critical behavior in the transport properties of pure iron / M.D. Lauchbary, N. H. Sanders // J. Phys. F. Met. Phys. – 1976. – V.6. – P. 1967–1977.
64. Олейников, П. П. Теплопроводность чистого железа / П. П. Олейников // ТВТ. – И81. – Т.19. – С. 533–542.
65. Зиновьев, В.Е. Правило Маттиссена и электросопротивление твердых растворов кремния в железе при высоких температурах / В.Е. Зиновьев, Ш.Ш. Абельский, М.А. Сандакова и др. // ЖЭТФ. – 1972. – Т.63. – С. 2221–2225.
66. Kraftmakher, Ya.A. Thermoelectric power of iron near the Curie point / Ya.A. Kraftmakher, T.Yu. Pinegina // Phys. Stat. Sol. – 1970. – V. 42. – P. 151–153.

67. Сергеев, О.А. Теплопроводность железа «армко» / О.А. Сергеев, Т.З. Чадович // Труды метрологических институтов СССР. – 1974, №155(215). – С. 78–86.
68. Ильиных, С.А. Измерение температуропроводности в режиме субсекундного нагрева железа вблизи точки плавления / С.А. Ильиных, С.Г. Талуц, В.Е. Зиновьев, С.П. Баутин // ТВТ. – 1984. – Т.22. № 4. – С. 709–714.
69. Терехов, С. В. Теплёмкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа / С.В. Терехов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – 25(3). – С. 406–414.
70. Олейников, П.П. Теплопроводность чистого железа / П.П. Олейников // Теплофизика высоких температур. – 1981, – Т. 19. выпуск 3. – С. 533–542.
71. Gurvich, L.V. Thermodynamic properties of Inorganic Substances / L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock // Washington-Philadelphia. Hemisphere Publ. Corp. – 1990. – V2. – P. 569.
72. Глазов, В.М. Теплофизические свойства (теплёмкость и термическое расширение) монокристаллического кремния / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т39, № 3. – С. 443–449.
73. Глазов, В.М. Аномальное изменение теплоёмкости при нагревании монокристаллов кремния в связи с протеканием структурных превращений / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, М.С. Михайлова, Г.Г. Тимошина // Доклады РАН. – 1997. – Т334, № 1. – С. 59.
74. Глазов, В.М. Изменение характеристик прочности межатомной связи и характера температурной зависимости теплоёмкости при легировании кремния ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Доклады РАН. - 1998. – Т. 360, № 2. – С. 209.
75. Аминев, Д.Ф. Тепловое сопротивление границы в структуре кремний на алмазе при температуре 80 К / Д.Ф. Аминев, А.Ю. Клоков, Т.И. Галкина,

А.И. Шарков, В.Г. Ралбченко // Краткие сообщения по физике. ФИАН. – 2010. – №5. – С. 38–45.

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

77. Исмаилов, Ш.М. Влияние пластической деформации на теплоёмкость кремния / Ш.М. Исмаилов, З.М. Омаров, А.Р. Велиханов // Теплофизика высоких температур. – 2019. – Т. 57, № 1. – С. 140–142.

78. Оскотский, В.С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность / В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. – Л.: Наука. – 1972. – 160 с,

79. Klemens, R. Y. Thermal diffusivity of metals and alloys / R.Y. Klemens, R.K. Williams // Metals Rev. – 1986. – V. 31, № 5. – P. 197–215.

80. Chi, T. C. Electrical resistivity of alkali elements / T.C. Chi // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1979. – V. 8. – P. 339–438.

81. Ажажа, В. М. Щелочные металлы – получение, свойства, применение / В. М. Ажажа, И. Л. Гнедая // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 1. – С. 184–194.

82. Landolt, Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces / Landolt Bornstein. – Berlin: Springer. – 1983. – 683 p.

83. Станкус, С.В. Изменение плотности висмута и щелочных металлов при переходе к жидкому состоянию / С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин // Теплофизика и аэромеханика. – 2016. – Т. 23. № 6. – С. 951–956.

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

85. Жернов, А.П. Определение электросопротивления и теплосопротивления металлов Na и K из «первых принципов» / А.П. Жернов, Ю.М. Каган // ФТТ. – 1978. –Т. 20. – С. 3306–3320.

86. Азимов, Х.Х. Свойства алюминиевого сплава АЖ 2.18 с литием, бериллием и магнием: дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01 / Азимов Холикназар Хакимович – Душанбе, 2018. – 118 с.

87. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов. – 23-е изд., стереотипное / Н.Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1983. – 704 с.

88. Touloukian, J.S. Thermal expansion, metallic elements and alloys / J.S. Touloukian, R.K. Kirby, R. E. Taylor, P.D. Deai // Thermophys. Prop Matter. – V 12 –New–York. –Washington, IFI/Plenum. –1975. XXVI. –1938 p.

89. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, –1979. –192 с.

90. Теория и техника теплофизического эксперимента. Под ред В.К. Щукина. М.: Энергоатомиздат; 1993. 448 с.

91. Геращенко, О.А. Температурные измерения / О.А. Геращенко, А.Н. Гордов, В.И. Лах, Б.И. Стаднык. Киев: Наукова думка, – 1984. – 495 с.

92. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium / M.H. Mitchell // J. Appl. Phys. – 1975. – V. 46. – P. 4742–4746.

93. Chi, T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1979. – V. 8. – P. 439–497.

94. Шпильрайн, Э.Э. Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, В.А. Фомин и др. // ИФЖ. –1980. – Т. 39. – № 6. – С. 972–979. Ульянов, С. Н. Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ульянов С. Н. – М., ИВТАН СССР. 1984. – 22 с.

95. Cook, J.G. The transport properties of Ca, Sr and Ba / J.G. Cook, M.P. Van der Meer // J. Phys. F Met. Phys. – 1973. – V. 3. – P. L 130–133.

96. Rashid, M. S. The electrical resistivity of a commercial grade of strontium from 80 to 400 K / M.S. Rashid, F.Y. Kayser // J. Less. Comm. Met. – 1971. – V. 25. – P. 107.

97. Воронов, Ф. Ф. Упругие свойства бария при давлениях до 2200 кг/см³ / Ф.Ф. Воронов, О.В. Спгальгорова // ЖЭТФ. – 1965. – Т. 49. – С. 755–759.
98. Шпильрайн, Э. Э. Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно - дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // ТВТ. – 1980. – Т.18. – С.1184–1190.
99. Kraftmakher, Ya. Equilibrium concentration of point defects in metals / Ya. Kraftmakher // J. Sci. Ind. Res. – 1973. – V.E3z. – P. 626–632.
100. Shimizu, M. Magnetic susceptibility and electronic specific heat of transition metals and alloys / M. Shimizu, T. Takahashi, D. Katsuki // J. Phys. Soc. Japan. – 1965. – V.20. – P. 1192–1203.
101. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность 3d переходных металлов в твердом и жидком состояниях / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц и др. // ФММ. – 1986. – Т. 61. – С. 1128–1135.
102. Ross, J.W. Electrical resistivity of Sc and Sc 0,5 Gd alloy / J.W. Ross, L.L. Isaacs // J. Phys. Chem. Sol. – 1971. – V. 32. – P. 747–750.
103. Станкус, С.В. Измерение температур плавления, кристаллизации и высокотемпературных фазовых превращений редкоземельных металлов / С.В. Станкус, А.С. Басин // В кн. Метрологическое обеспечение температурных и теплофизических измерений в диапазоне высоких температур. Тезисы докл. Всесоюз конф. – Харьков. – 1983. – С. 186–188.
104. Ramji, R.R. Some aspects of thermal expansion and elastic constants of yttrium / R.R. Ramji, A. Rajput // Can. J. Phys. – 1979. – V. 57, № 2. – P. 120–127.
105. Новиков, И.И. Исследование теплофизических свойств гольмия, лютеция и иттрия при высоких температурах / И.И. Новиков, В.И. Костюков, Л.П. Филиппов // Изв. АН СССР Металлы. – 1978. – № 4. – С. 89–93.
106. Финлянд, М.А. Свойства редких элементов. Справочник / М.А. Финлянд, Е.И. Семенова. – Изд 2-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, – 1964. – 912 с.

107. Kurichenko, A.A. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points / A.A. Kurichenko, A.D. Ivhev, V.E. Zinoviev // Sol. Stat. Comm. – 1985. –V. 56, № 12. – P. 1065–1068.
108. Куриченко, А.А. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева / А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // ТВТ. – 1986. – Т. 24, № 3. – С. 493–499.
109. Томило, Ж.М. Определение температуры Дебая и ангармонической составляющей теплоемкости скандия, иттрия и лантана / Ж.М. Томило, Н.А. Прыткова // ИФЖ. – 1985. – Т. 27, № 3. – С. 424–427.
110. Хомский, Д.И. Проблемы промежуточной валентности / Д.И. Хомский // УФН. –1979. – Т. 129. – С. 443–483.
111. Волкенштейн, Н. В. Влияние магнитного порядка на электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных металлов / Н.В. Волкенштейн, Г.Ф. Федоров, В. Е. Старцев // Изв. АН СССР. Физика. – 1964. –Т. 28. –С. 540–545
112. Murthy, J. Specific heat of praseodymium and neodymium Ind / J. Murthy, R.R. Rao // J. of Pure and Appl. Phys. – 1983. – V. 21. – P. 623–626.
113. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства празеодима в твердом и жидком состояниях / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – №4. – С. 77–80.
114. Ситников, Г.А. Упругие свойства редкоземельных металлов в интервале температур 300–1100 К: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ситников Г.А. – Свердловск, – 1985. – 22 с.
115. Смирнов, Ю.Н. Термическое расширение и кристаллическая структура празеодима, неодима и самария в интервале температур 87–1073 К / Ю.Н. Смирнов, И.А. Прохоров // ЖЭТФ. – 1974. – Т. 67, № 3(9). – С. 1017–1022.
116. Фризен, С.А. Особенности теплового расширения поликристаллического лантана, празеодима и неодима в интервале температур

290—870 К / С.А. Фризен, А.Д. Ивлиев, Л.К. Кашапова, Н. И. Морева // Физ. мет. и металловед. – 1985. – Т. 60, № 2. – С. 398–400.

117. Hiemstra, C. Electrical resistivity of solid and liquid Pr, Nd and Sm / C. Hiemstra, P. Keegstra, W.I. Masseltuk, J.B. Van Zutveld // J. Phys. F Met. Phys. – 1984. – V.14. – P. 1867–1875.

118. Станкус, С.В. Аномалии плотности и теплового расширения поликристаллического самария в интервале температур 293–1350 К / С.В. Станкус, А.С. Басин // Физ. мет. и металловед. – 1982. – Т. 54, № 9. – С. 624–630.

119. Ведерников, М.В. Магнитная восприимчивость и теплопроводность металлического самария при высоких температурах / М.В. Ведерников, С.А. Кижаев, А.В. Петров, Н.И. Морева // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – С. 340–342.

120. Девяткова, Е.Д. Теплопроводность Sm, Pг и их монохалькогенидов / Е.Д. Девяткова, В.П. Жузе // ФТТ. – 1964. – Т. 6. – С. 430–435.

121. Пашаев В.П., Палчаев Д.К., Пащук Е.Г., Ревелис В.Г. Теплофизические свойства поливалентных металлов и их сплавов в твердом и жидком состояниях / В.П. Пашаев, Д.К. Палчаев, Е.Г. Пащук, В.Г. Ревелис // ИФЖ. – 1980. – Т. 38. – С. 674–620.

122. Otter, C. Measure de la diffusivite thermique de l'etain liquide par la methode du flash-laser, conductivite thermique de retain liquide entre 1000 et 1900 °C / C. Otter, L. Arles // Rev. int. hautes temp, refract. – 1978. – V. 15. – P. 209–219.

123. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность твердого и жидкого олова / В.Е. Зиновьев, Л.Д. Баскакова, И.Г. Коршунов, Л.Д. Загребин // ИФЖ. – 1973. – Т. 25. – С. 490–494.

124. Cook, J.G. Thermal conductivity, electrical resistivity and thermoelectric power of Pb from 260 to 550 K / J.G. Cook, M. Laubitz, M.P. Van der Meer // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45. – P. 510–513.

125. Moore, J. K. Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 300 K, thermal and electrical conductivity of lead from 80 to 400 K / J.K. Moore, R.S. Gravels // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44, № 3. – P. 1174–1180.
126. Баскакова, А.А Измерение температуропроводности полусферических образцов (висмут) / А.А. Баскакова, В.Е. Зиновьев, Л.Д. Загребин // ИФЖ. – 1974. –Т. 26. – С. 1058–1061.
127. Handbook on the physics and chemistry of rare caths V 1 –Metals: ed. by K.A. Gschneidner, R. Eyring; – North Holland publishing company. Amsterdam. –N–J.: Oxford. – 1978. – 229 p.
128. Станкус, С.В. Исследование плотности, теплового расширения лантанидов в широком диапазоне температур жидкого и твердого состояния: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Станкус С.В. – Новосибирск, Ин-т теплофизики Сиб отд АН СССР, 1983. – 22 с
129. Forgan, E.M. Measurement of the heat capacity of neodimium in the range 2—10 K and zero magnetic field / E.M. Forgan, C.M. Muirhead, D.W. Jones, K.A. Gschneider // J. Phys. F Met. Phys. – 1979. –V. 9, № 4. – P. 651– 660.
130. Kraftmakher, Ya.D. Anomalies of resistivity and thermopower of samarium at high temperatures / Ya.D. Kraftmakher, S.Ya. Pinegina // Phys. Stat. Sol. – 1978. –V.47a. – P. K81–83.
131. Arays, S. Electrical resistivity, thermal conductivity and magnetic susceptibility of polycrystallme samarium at low temperatures / S. Arays, G.R. Dunmyre // Z. Naturforsch. – 1966. – Bd 21a. – S. 1856–1859.
132. Anderson, G.S. Hall effect in Lu, Yb, Tm and Sm / G.S. Anderson, S. Legvold, F.H. Spedding // Phys. Rev. – 1958. – V. 111, №5. – P. 1257–1258.
133. Половое, В. М. Теплоёмкость европия / В. М. Половое, Л.Г. Майстренко // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, № 4. – С. 1418 –1429.
134. Cate, J.T. Electrical resistivity and thermopower of europium and ytterbium the solid and liquid phases VJ / J.T. Cate, J. Zwart , J. B. Van Zytveld // Phys. F Met. Phys. – 1980. –V.10. – P. 669–676.
135. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971.

–1032с.

136. Маделунг, О. Теория твердого тела / О. Маделунг. – М.: Наука, 1980. –416 с.

137. Займан, Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. – М.: ИЛ, 1962. – 488с.

138. Перваков, В.А. Об определении термодинамически равновесных концентраций вакансий в металлах / В.А. Перваков // Металлофизика. – Киев. Наукова Думка. – 1970. – Вып. 30. – С. 5–16.

139. Лейбфрид, Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Г. Лейбфрид. – М.: ИЛ, 1963. – 312 с.

140. Зиновьев, В.Е. Насыщение электросопротивления и связанные с ним эффекты в редкоземельных металлах при высоких температурах / В.Е. Зиновьев // ФММ. – 1988. – Т. 65. – С. 706–716.

141. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства жидких переходных металлов. Корреляция с твердым состоянием / В.Е. Зиновьев // Расплавы. – 1987. –Т. 1. – С. 9–20.

142. Tarsin, A.V. Opredeleniye teployomkosti metallov metodom okhlazhdeniya [Determination of the heat capacity of metals by the cooling method] / A.V. Tarsin, K.S. Kosterin. – Laboratorniye zanyatiya. – Ukhta: Ukhtinskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet. 2014. – 42 с.

143. Umarov, M.A. Temperaturnaya zavisimost teployemkosti i izmeneniye termodinamicheskikh funktsiy svintsa marki C2 [Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of grade C2 lead] / M.A. Umarov, I.N.Ganiev // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk [Izvestiya of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. – 2018. – Т. 20, № 1. – P. 23–29.

144. Ganiev, I.N. Temperaturnaya zavisimost' teployemkosti i izmeneniye termodinamicheskikh funktsiy splava AFe4.5 s olovom [Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of the AFe4.5 alloy with tin] / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinayev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov

// Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya [Izv. universities. Non-ferrous metallurgy]. – 2019. – № 1. – P. 50–58.

145. Ganiev, I.N. Temperaturная зависимость теплоёмкости и изменения термодинамических функций сплава AFe4.5 с висмутом [Temperature dependence of the heat capacity and changes in the thermodynamic functions of the AFe 4.5 alloy with bismuth] / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Metally [Metals]. – 2019. – № 1. – P. 21–29.

146. Ganiev, I.N. Temperature Dependence of the Specific Heat and the Changes in the Thermodynamic Functions of a Bismuth-Bearing AZh4.5 Alloy / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Metallurgy (Metally). – 2020. – Vol., No. 1. – P. 17–24.

147. Ganiev, I.N. Influence of Lithium on Specific Heat Capacity and Changes in the Thermodynamic Functions of Aluminum Alloy AB1 / I.N. Ganiev, M.T. Nazarova, U.Sh. Yakubov, A.G. Safarov, M.Z. Kurbonova // High Temperature. – 2020. – Vol. 58, No. 1. – P. 58–63.

148. Холмуродов, Ф. Обоснование и выбор режима охлаждения в теплофизических исследованиях / Ф. Холмуродов, И.Н. Ганиев, А.Г.Сафаров // МНИЦ “Endless light in science». Казахстан. – 2024. – №3, – С.197-200.

149. Холмуродов, Ф. Исследование теплоёмкости твердых тел методом охлаждения / Ф. Холмуродов, И.Н. Ганиев, А.Г.Сафаров // Вестник Бохтарск. ГУ. – 2024. – 2/4 (129). – С. 108-111

150. Исаченко, В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – М.: Энергия, 1981. – 417 с.

151. Кондратьев, Г.М. Регулярный тепловой режим / Г.М. Кондратьев. – М.: ГИТТЛ, Гостехиздат, 1954. – 408 с.

152. Лыкова, А. В. Теория теплопроводности / А.В. Лыкова. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

153. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев,

А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2019. – № 1. – С. 50-58.

154. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 33–43.

155. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев и др. // Металлы. – 2019, № 1. – С. 21–29.

156. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al+2,18%Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Материалы международной научно-практической конференции «Новая наука: от идеи к результату». Российская Федерация. Сургут, 2016. – С. 116–118.

157. Ганиев, И. Н. Влияние добавки олова на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe5Si10 / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров, У.Ш. Якубов, К. Ботуров // Теплофизика высоких температур. – 2024. – Т.62, №1. – С. 3-10.

158. Зиновьев, В.И. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.И. Зиновьев. – М.: Металлургия, – 1989. – 384 с.

159. Холмуродов, Ф. Выбор процесса получения алюминиевого сплава АЖ2,18 с барием и исследование его удельной теплоёмкости в режиме охлаждения / Ф. Холмуродов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Политех. Вестник. Серия: Инженерные исследования. ТТУ. – 2024. – 4(68). – С. 111–116.

160. Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 359 с.

161. Бродова, И.Г. Закономерности формирования литой структуры переохлаждённых сплавов Al-Ti / И.Г. Бродова, И.В. Поленц, В.О. Есин // ФММ. – 1992. – №1. – С. 84–89.

162. Одинаев Ф.Р. Свойства алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.17 / Одинаев Фатхулло Рахматович. – Душанбе, 2022. – 157 с.

163. Металловедение [Электронный ресурс]: учебное пособие / А. П. Королев, Д. М. Мордасов. – Тамбов: Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2024. 142 с.

164. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминия, железа сплава $Al+2,18\%Fe$ / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, И.Т. Амонов // Материалы респуб. научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 88–91.

165. Холмуродов, Ф. Исследование удельной теплоёмкости алюминиевого сплава $AlFe_{2.18}$ / Ф. Холмуродов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Материалы международной научно-практической конференции. Худжанд, 2025. – С. 16–20.

166. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава $AlFe_{2.18}$ / Ф. Холмуродов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Материалы межд. научно-практической конференции. Худжанд, 2025. – С.14–16.

167. Азимов, Х.Х. Влияние лития на термодинамические функции сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев // Материалы республиканской научно-практической конференции: «Вклад молодых ученых в развитие науки». Худжанд, 2017. – С. 297–302.

168. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Дж.Х. Джайлоев // Сб. мат. XIV Нумановских чтений: «Вклад молодых ученых в развитие химической науки». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2017. – С. 112–116.

169. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов,

И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2018. – Т. 16, №1. – С. 37–44.

170. Азимов, Х.Х. Полиномы температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Ш.А. Назаров // Материалы республиканской научно-практической конференции: «Наука и техника для устойчивого развития» Технологический университет Таджикистана, 2018. – С. 175-181.

171. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe2.18 с литием / Ф. Холмуродов, И. Н. Ганиев, А. Г. Сафаров, К. Ботуров // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной химии, решения и перспективы развития» Денау, Узбекистан, 2025. – С. 200-202.

172. Холмуродов, Ф. Исследование теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ2,18, легированного калием / Ф. Холмуродов, И. Н. Ганиев, С.Р. Олимшоева, А.Г. Сафаров, У. Якубов. Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2024. – №7. – С. 41– 48.

173. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2,18 с кальцием / Ф. Холмуродов, И. Н. Ганиев, А. Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев, Х. Каримов // Материалы международной научно-практической конференции. Душанбе, ТГПУ, 2023. – С.112–114.

174. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2,18 с кальцием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев, А. Зубайдов. // Материалы международной научно-практической конференции. Душанбе, ТГПУ, 2023. – С. 93–96.

175. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2,18 со стронцием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Материалы

международной научно-практической конференции посвященная 75-летию основания ТНУ. Душанбе, ТНУ, 2023. – С.113–117.

176. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиево-железового сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, К. Ботуров // Вестник Бохтар. ГУ. – 2025. – № 1. – С. 56–63.

177. Ganiev, I.N. Modifitsirovannoye siluminov strontsiyem [Modification of silumins with strontium] / I.N. Ganiev, P.A. Parkhutik, A.V. Vakhobov, I.Yu. Kupriyanova. – Minsk: Nauka i tekhnika, 1985. – 143 p.

178. Pather, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures some new correlation / P. D. Pather, N. P. Shah // J. Phys. Stat. Sol. – 1979. –V. 55a, № 2. – P. 159–163.

179. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ2.18 модифицированного лантаном / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф. Холмуродов, Э.Н. Эсанов // Материалы международной научно-практической конференции. Душанбе, РТСУ, 2023. – С.109–110.

180. Холмуродов, Ф. Исследование термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 модифицированного лантаном / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф. Холмуродов, Э.Н. Эсанов // III региональная научно-практическая онлайн-конференция «Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации». Душанбе, ЦИРНИНТ, 2023. – С. 96–99.

181. Холмуродов, Ф. Влияние лантана на удельную теплоёмкость алюминиево-железового сплава АЖ2.18 / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Х. Каримов // Материалы докладов 88-й научно-технической конференции проф.-преп. состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета. Минск, БГТУ, 2024. – С. 333–335.

182. Холмуродов, Ф. Исследование термодинамических функций алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с лантаном / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, А. Зубайдов // Материалы докладов 88-й научно-

технической конференции проф. – преп. состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета. Минск, БГТУ. 2024. – С. 336–338.

183. Холмуродов, Ф. Влияние лантана на термодинамические характеристики алюминиевого сплава АЖ2.18 / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Н.Р. Эсанов // Материалы международной научно–практической конференции. ТГПУ им. С. Айни, Душанбе, 2025. – С. 111 – 114.

184. Холмуродов, Ф. Влияние редкоземельных металлов на теплофизические и термодинамические свойства алюминиево–железового сплава АЖ2.18 / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров // Вестник СГТУ. – 2024. – №3 (102). – С. 75–85.

185. Холмуродов, Ф. Теплофизические и термодинамические свойства алюминиево-железового сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами цериевой подгруппы / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов // Материалы респуб. научно–практической конференции. Душанбе, 2023. – С. 9–17.

186. Холмуродов, Ф. Исследование удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 модифицированного церием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Э.Н. Эсанов // Материалы международной научно–практической конференции. Душанбе, РТСУ, 2023. – С.110–113.

187. Холмуродов, Ф. Исследование теплоёмкости и расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного церием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров // VI Международная научно–практическая конференция. Душанбе, ТТУ, 2024. – С. 286–288.

188. Холмуродов, Ф. Исследование удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 легированного празеодимом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Э.Н. Эсанов // Материалы республиканской научно–практической конференции. Душанбе, ФТИ, 2023. – С.66–68.

189. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного празеодимом / И.Н. Ганиев, Ф.

Холмуродов, А. Г. Сафаров, Э.Н. Эсанов // VI Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения – 2023», «Технология, Независимость и конкуренция. СНГ, ЕАЭС и ШОС». Минск, 2023. – С. 428–430.

190. Фокин, В.М. Основы технической теплофизики / В.М. Фокин, Г.П. Бойков, Ю.В. Видин. – М.: Машиностроение–1, 2004. – 172 с.

191. Ларионов, Н. Н. Общая теплотехника / Ларионов Н. Н. – М.: Стройиздат, 1975. – 559 с.

192. Kholmurodov, F. Study of specific heat capacity of alloy AlFe_{2.18} modified with neodymium / I.N. Ganiev, F. Kholmurodov, A.G. Safarov // Energy Systems, Carbon Reduction, and Advanced Materials for Sustainable Technologies. Emerging Research and Industrial Innovation. Tashkent, 2025. Ch.15. – P. 101–105.

193. Холмуродов, Ф. Исследование термодинамических характеристик сплава АЖ2.18 модифицированного неодимом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современной химии, решения и перспективы развития» Денау, Узбекистан, 2025. – С. 198–200.

194. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж. Х. Джайлоев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Азимов, Н. Р. Эсанов // Международная конференция. XIV Нумановские чтения. Душанбе, 2017. – С. 134–138.

195. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с церием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. И. Ганиева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2019. – № 2 (28). – С. 25–30.

196. Ганиев, И.Н. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.

Ф. Иброхимов // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2019. – № 8 (81). – С. 56–63.

197. Ганиев, И. Н. Теплофизические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом / Н.Р. Эсанов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Труды XXI Международной научно-практической конференции. Часть 2. «Металлургия: технологии, инновации, качество». – Новокузнецк: Metallurgia, 2019. – С. 240–245.

198. Ганиев, И.Н. Определение температурной зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения” / Н.Р. Эсанов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы естественных наук». Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017. – С. 145–147.

199. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Республиканская научно-практическая конференция. ХГУ. Худжанд, 2023. – С. 15–17.

200. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Материалы международной научно-практической конференции. ДГУ. Дангара, 2023. – С.199–203.

201. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом. / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Metallurgia цветных металлов. –2019. – № 1. – С. 50–58.

202. Холмуродов, Ф. Исследование теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом в зависимости от температуры / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Материалы республиканской научно-практической конференции. ФТИ. Душанбе, 2023. – С.71–73.

203. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р.

Одинаев, Х.К. Мухаббатов. Международная научно–практическая конференция. ИЭТ. Бохтар, 2023. – С.88–90.

204. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Материалы межд. научно–практической конференции. ИЭТ. Бохтар, 2023. – С. 217–221.

205. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ–4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Материалы республиканской научно–практической конференции. ХГУ. Худжанд, 2023. – С. 12–15.

206. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Материалы республиканской научно - практической конференции. Тех.кол ТТУ. Душанбе, 2023. – С. 112–113.

207. Холмуродов, Ф. Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев. Материалы республиканской научно - практической конференции. Тех. кол ТТУ. Душанбе, 2023. – С. 110–112.

208. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Журнал Металлы. – 2020. –№ 1. – С. 21–29.

209. Холмуродов, Ф. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Вестник Саратовского ГТУ. – №2(97). – 2023. – С. 62–75.

210. Grange, D.A. Microstructure control in ingots of aluminum alloys with an emphasis on grain refinement / D.A. Grange // Essential Readings in Light Metals. Cast Shop for Aluminum Production. – 2013. – Vol. 3. – P. 354–365.

211. Geoffrey, K.S. Fundamentals of Solidification in Aluminum Castings / K.S. Geoffrey // International Journal of Metalcasting. – 2014. – Vol. 8. – P. 7–20.

212. Девярых, Г.Г. Теплоёмкость высокочистого кремния / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, Л.М. Гибин и др. // Доклады РАН. – 1997. – Т.353, №6. – С.768.

213. Девярых, Г.Г. Теплоёмкость высокочистого кремния / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, Л.М. Гибин и др. // Неорганические материалы. – 1997. – Т.33, №12. – С. 1425.

214. Холмуродов, Ф. Теплофизические и термодинамические свойства алюминиевого сплава АЖ5К10 легированного натрием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, С.Р. Олимшоева, А.Г. Сафаров У.Ш. Якубов // Вестник СПГТУД. – 2024. – Серия1, №2. – С. 138–144.

215. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с калием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, С.Р. Олимшоева, А.Г. Сафаров // XX Нумоновские чтения. Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ. Душанбе, 2025. – С. 242-243.

216. Холмуродов, Ф. Исследование термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного калием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, С.Р. Олимшоева, А.Г. Сафаров // VI Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения – 2023». «Технология, Независимость и конкуренция СНГ, ЕАЭС и ШОС». Минск, 2023. – С. 425–428.

217. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Материалы международной научно–практической конференции посвященная 75-летию основания ТНУ. Душанбе, 2023. – С.110–113.

218. Холмуродов, Ф. Исследование удельной теплоёмкости и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного барием / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, А.Х. Хакимов, У.Ш. Якубов // Вестник СибГИУ. – 2023. – №2(44). – С. 40–50.

219. Холмуродов, Ф. Исследование теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ5К10 с барием в зависимости от температуры / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Материалы международной научно–практической конференции на тему «Состояние и перспективы развития современной физики». ТНУ. Душанбе, – 2026. – С. 77–81.

220. Холмуродов, Ф. Исследование коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ5К10 модифицированного с барием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров // Международная научно-практическая конференция. ТТУ им. Осими. Душанбе, 2026. – С. 87–90.

221. Холмуродов, Ф. Поведение термодинамических функций в алюминиевом сплаве АЖ5К10 с барием / И. Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А. Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Материалы международной научно–практической конференции на тему «Состояние и перспективы развития современной физики». ТНУ. Душанбе, – 2026. – С. 133–137.

222. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.

223. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман. – М.: Наука, 1981. – 472 с.

224. Исмаилов, Н.Ш. Разработка малолегированного алюминиевого сплава для электротехнических изделий / Н.Ш. Исмаилов, Х.А. Ибрагимов // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 1, № 6. – С. 236–240.

225. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.

226. Гуреева, М.А. Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов: учебное пособие / М.А. Гуреева, В.В. Овчинников, И.Н. Манаков. – Москва, 2019. – 250 с.

227. Холмуродов, Ф. Влияние добавки олова на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава AlFe5Si10 /

И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров, У.Ш. Якубов, К. Ботуров // ТВТ. – 2024 – Т.62, №1. – С. 3–10.

228. Холмуродов, Ф. Влияние добавок олова на теплофизические свойства алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы 8 межд. научно-практической конференции: Современные проблемы физики. ФТИ. Душанбе, 2022. – С.191–193.

229. Холмуродов, Ф. Расчёт коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с оловом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы 8 межд. научно-практической конференции: Современные проблемы физики. ФТИ. Душанбе, 2022. – С.185–186.

230. Холмуродов, Ф. Влияние добавок олова на термодинамические функции алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Международная научно-практическая конференция «XIII Ломоносовские чтения», посвященная 115-летию Б. Гафурова. МГУ. Душанбе, 2023. – С.169–171.

231. Холмуродов, Ф. Влияние добавки свинца на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Вестник СГТУ. – 2024. – №2 (101). – С. 61–76.

232. Холмуродов, Ф. Влияние добавок свинца на теплоёмкость алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы республиканской научно-практической конференции. ХГУ. Худжанд, 2023. – С. 17–20.

233. Холмуродов, Ф. Расчёт коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ со свинцом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Международная научно-практическая конференция «XIII Ломоносовские чтения», посвященная 115-летию Б. Гафурова. МГУ. Душанбе, 2023. – С. 164–169.

234. Холмуродов, Ф. Влияние добавок свинца на термодинамические функции алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы 8 международной конференции: Современные проблемы физики. ФТИ. Душанбе, 2022. – С.197–199.

235. Холмуродов, Ф. Влияние добавки висмута на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров, У.Ш. Якубов // Вопросы материаловедения. – 2024. – №1 (117). – С. 67–78.

236. Холмуродов, Ф. Влияние добавок висмута на удельную теплоёмкость алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы республиканской научно–практической конференции. ХГУ. Худжанд, 2023. – С. 216–219.

237. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ с висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы международной научно-практической конференции. ДГУ. Дангара, 2023. – С. 204–206.

238. Холмуродов, Ф. Влияние добавок висмута на термодинамические функции алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$ / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы республиканской научно–практической конференции. ХГУ. Худжанд, 2023. – С. 20–22.

239. Ганиев, И.Н. Изучение кинетики окисления сплавов системы алюминий-висмут, в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Т.М. Алидодов, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев // XVII Нумоновские чтения. Душанбе, 2022. – С. 155–157.

240. Ганиев, И.Н. Анодное поведения алюминиевого сплава $\text{AlFe}_5\text{Si}_{10}$, легированного висмутом, в среде электролита 3%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, Т.М. Алидодов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // XVII Нумоновские чтения . Душанбе, 2022. – С. 157–160.

241. Холмуродов, Ф. Влияние добавок олова, свинца и висмута на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого

сплава AlFe5Si10 / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров, У.Ш. Якубов // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2023. Т. 25, № 2. – С. 26–35.

242. Холмуродов, Ф. Сравнительное исследование теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом / К. Ботуров, А.Г. Сафаров, Ф. Холмуродов, Д.С. Кучакшоев, Т.М. Алидодов, И.Н. Ганиев // Известия НАНТ. – 2024. – №2 (2). – С. 109–119.

243. Холмуродов, Ф. Микроструктура и механические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров, Ф.Р. Одинаев, К. Ботуров // Вестник Бохтарского ГУ. – 2023. – 2/1 (108). – С. 101–107.

244. Холмуродов, Ф. Физико-химические свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом / И.Н. Ганиев, Ф. Холмуродов, А.Г. Сафаров, Н.Р. Нуров // Материалы международной научно-практической конференции. ДГУ. Дангара, 2023. – С. 20–28.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1237**
(51) **МПК: C22C21/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) Описание изобретения
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101519

(22) 12.03.2021

(46) Бюл. 180, 2022

(71)(73) Государственное научное учреждение "Физико-технический институт им. С.У. Умарова" Национальной академии наук Таджикистана (ТJ)

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Шокиров Ф.Ш. (ТJ);

Сафаров А.Г. (ТJ); Холмуродов Ф. (ТJ);

Якубов У.Ш. (ТJ); Ботуров К. (ТJ); Нурув Н.Р. (ТJ);

Олиаев Ф.Р. (ТJ)

(54) **ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

(56) 1. Босеку Гидзюцу, "Doshoku gujutsu". 1974. №4, с. 191-195.

2. А.С. СССР №785371 от 07.12.1980г.

3. Малый патент №TJ 782 от 22.02.2016г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к составу алюминиевых сплавов с железом, кремнием, которые могут использоваться в качестве анодов (протекторов) при защите от коррозии стальных сооружений.

2

Целью изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями КПИ (более 90%) в контакте с защищаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

Протекторный сплав на основе алюминия и кремния, содержит один металл из группы свинец, висмут, олово при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Железо — от 0,15 до 5,0

Кремний — от 5,0 до 10,0

Один из металлов группы

свинец, висмут, олово — от 0,01 до 1,0

Алюминий — остальное

Предложенный сплав на основе алюминия можно использовать в качестве эффективного анода-протектора для защиты стальных изделий, подземных трубопроводов в водных средах, содержащих хлорид-иона.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Холмуродов Ф.

муаллифи ихтирои *Хулаи протекторӣ дар асоси алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № Т.Ј 1237 дода шудааст.

Дорандаи Муассисаи давлатии илмӣ "Институти физикаю техникаи ба
нахустпатент номи С.У. Умаров"-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Сафаров А.Ғ.,
Якубов У.Ш., Ботуров К., Нуров Н.Р., Одинаев Ф.Р.

Аввалияти ихтироъ 12.03.2021

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 12.03.2021

Аризаи № 2101519

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

28 январи с. 2022 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 12 март с. 2021 то 12 март с. 2031

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

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.





ВАЗОРАТИ САНОАТ ВА ТЕХНОЛОГИЯҲОИ НАВИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

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

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

734042 ш. Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

№ 15 аз «03» 04 2023 г.



«Утверждаю»
Генеральный директор ГУП
«Коргоҳи машинасозӣ»
Файзуллоев Ф.Н.
«03» 04 2023г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

малого патента Республики Таджикистан № TJ 1237 от 12.03.2021г.

«Протекторный сплав на основе алюминия»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: директора ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Файзуллоева Ф.Н., главного технолога Ходиева Д.М., академика НАН Таджикистана Ганиева И.Н., д.т.н., доцента, ведущего научного сотрудника Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Сафарова А.Г., к.ф.-м.н., доцента, начальника Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Ботурова К., соискателя Нурува Н.Р., ст. научного сотрудника ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Алидов Т.М. составили настоящий акт о том, что на предприятии ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» принят к промышленной эксплуатации алюминиевый сплав $AlFe5Si10$ с оловом.

Анодный протектор, изготовленный из данного сплава работающий в агрессивной среде и при высоких температурах характеризуется отсутствием токсичности, достаточно высоким отрицательным рабочим потенциалом (-0,875В) и высокой разницей между собственным потенциалом и потенциалом защищаемого материала (стали) равной (-0,430В), малорасходуемым, о чем свидетельствует низкая потеря массы за проработанное время, поэтому может быть рассчитан на длительный срок эксплуатации, а также является наиболее доступным материалом. Протектор имеет достаточно высокое значение коэффициента полезного использования (КПИ = 90-94%), обеспечивающий надежную защиту стальных конструкций производства от коррозионного разрушения.

Экономический эффект от использования изобретения алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ с оловом по патенту Республики Таджикистан № TJ 1237 в качестве анодного протектора при защите стальных изделий в агрессивной среде составляет 11900 сомони (1092\$).

От ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»
Директор  Файзуллоев Ф.Н.,
Глав тех.  Ходиев Д.М.

От ГНУ ФТИ им. С.У. Умарова НАН
Таджикистана
Ганиев И.Н. 
Сафаров А.Г. 
Ботуров К. 
Нурув Н.Р. 
Алидов Т. 

«Утверждаю»

Начальник лаборатории

«Душанбинского винзавода»

Шарипова Ш.

04 2023г.



ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

данного патента Республики Таджикистан № TJ 1237 от 12.03.2021г.

«Протекторный сплав на основе алюминия»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: начальника лаборатории «Душанбинского винзавода» Шариповой Ш, главного технолога Парпиева З, академика НАН Таджикистана Ганиева И.Н., к.ф.-м.н., доцента, начальника Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Ботурова К., д.т.н., доцента, ведущего научного сотрудника Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Сафарова А.Г., соискателя Нурова Н.Р., ст. научного сотрудника ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Алидодова Т.М, ст. научного сотрудника ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана Бахдавлатова Д.А. составили настоящий акт о том, что на предприятии Душанбинский винзавод принят к промышленной эксплуатации алюминиевыми сплав $AlFe5Si10$ с оловом в качестве анодного протектора для защиты от коррозии стальных изделий.

Анодный протектор, изготовленный из данного сплава работающий в агрессивной среде и при высоких температурах характеризуется отсутствием токсичности, достаточно высоким отрицательным рабочим потенциалом ($-0,875В$), и высокой разницей между собственным потенциалом и потенциалом защищаемого материала (стали) равной ($-0,430В$) малорасходуемым, о чем свидетельствует низкая потеря массы за проработанное время, поэтому можно рассчитывать на длительный срок службы, а также является наиболее доступным материалом. Протектор имеет достаточно высокое значение коэффициента полезного использования ($КПИ = 90-94\%$), обеспечивающий надежную защиту стальных конструкций производства от коррозионного разрушения.

Экономический эффект от использования алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ с оловом в качестве анодного протектора при защите стальных изделий в агрессивной среде предприятия состоит в продлении срок службы стальных конструкций и изделий на 30%.

От «Душанбинского винзавода»

Нач. цех. Факиров Ш

Глав. тех. Парпиев З

От ФТИ им. С.У. Умарова НАН Т

Ганиев И.Н.

Ботуров К.

Сафаров А.Г.

Нуров Н.Р.

Алидодов Т.М

Бахдавлатова А.Д.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1327**
(51) **МПК: C22C 11/06**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201673

(22) 03.05.2022

(46) Бюл. 190, 2022

(71)(73) Государственное научное учреждение
"Физико-технический институт им. С.У. Умарова"
Национальной академии наук Таджикистана(72) Ганиев И.Н. (TJ); Шокиров Ф.Ш. (TJ);
Ходжаназаров Х.М. (TJ); Ходжаев Ф.К. (TJ);
Зарифова М.С. (TJ); Холмуродов Ф. (TJ); Шарифов

С.К. (TJ); Ботуров К. (TJ); Сафаров А.Г. (TJ)

(54) **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**

(56) [1] – Патент СССР №865134 от 15.09.1981г.

[2] – Авторское свидетельство СССР №388049
от 22.06.1971г.[3] – ГОСТ 1320 – 74 (ИСО 4383-91). Группа
B51. Межгосударственный стандарт. Баббиты оло-
вянные и свинцовые, технические условия.(57) Изобретение относится к металлургии
сплавов на основе свинца, предназначенных для из-
готовления антифрикционного слоя в многослойных
подшипниках скольжения для двигателей внутренне-

2

го сгорания, шатунных подшипников, вкладышей,
упорных подшипников и другое.Данные сплавы не обладают достаточным
уровнем коррозионной стойкости. Целью изобре-
тения является повышение коррозионной стойкости
свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова,
при сохранении усталостной прочности.Для достижения поставленной цели известный
свинцовый баббит, содержащий сурьму и олова ле-
гируется дополнительно одним металлом из группы
литий, натрий, калий, при следующем соотношении
компонентов, мас. %:

Сурьма	14-16
Олова	9-11
Один металл из группы литий, натрий, калий	01 – 1,0
Свинец	Остальное.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН				ИДОРАИ ПАТЕНТӢ	
ШАҲОДАТНОМА					
Шахрванд		Холмуродов Ф.			
муаллифи ихтирои		<i>Баббиги сурбӣ</i>			
Ба ихтироъ нахустипатенти		№ Т.Ҷ.		лода шудааст.	
		1327			
Дорандан нахустипатент		Муассисан давлатии илмӣ «Институтуи физикаю-техникаи ба номи С.У. Умиров»-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон			
Сарзамин		Ҷумҳурии Тоҷикистон			
Ҳаммуаллиф(он)		Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Хочаназаров Х.М., Хочаев Ф.К., Зарифова М.С., Шарифов С.К., Ботуров К., Сафаров А.Г.			
Аввалияти ихтироъ		03.05.2022			
Таърихи рузи пешниҳоди ариза		03.05.2022			
Аризаи №		2201673			
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон					
24 декабри		с. 2022		ба қайд гирифта шуд	
Нахустипатент					
этибор дорад аз		3 майи		с. 2022 то 3 майи 2032 с.	
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад					
ДИРЕКТОР		Исмоилзода М.			



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1340**
(51) **МПК: C22C21/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201653

(22) 17.03.2022

(46) Бюл. 192, 2023

(71)(73) Государственное научное учреждение "Физико-технический институт им. С.У. Умарова" Национальной академии наук Таджикистана (TJ)

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Шокиров Ф.Ш. (TJ); Холмуродов Ф. (TJ); Файзуллоев Р.Дж. (TJ); Ботуров К. (TJ); Сафаров А.Г. (TJ); Зокиров Ф.Ш. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ); Рашидов А.Р. (TJ)

(54) **АЛЮМИНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ СПЛАВ**

(56) [1] Патент РФ № 2441090, C22C21/00, опубл. 27.01.2012г.

[2] Патент РФ № 2659546, C22C21/00, C22F1/04, опубл. 02.07.2018г.

[3] Патент РФ № 2636548, C22C21/00, опубл. 23.11.2017г.

[4] ГОСТ Р 58019-2017.

(57) Изобретение относится к области металлургии алюминиевых электротехнических сплавов и может быть использовано для изготовления изделий электротехнического назначения, в частности гибких кабелей или экранов и оболочек силовых кабелей. Алюминиевый электротехнический сплав содержит, мас. %:

2

железо - 0.40-0.60

титан - 0.05-0.10

кремний до - 0.10

один из металлов группы кальций, стронций и барий - 0.05-0.10

алюминий и неизбежные примеси - остальное.

Предложенный сплав имеет структуру, состоящую из алюминиевой матрицы и вторичных выделений и эвтектической фазы, причем алюминиевая матрица содержит кремний и титан, а эвтектическая фаза — по меньшей мере один элемент из группы, содержащей кремний и железо, со средним поперечным размером не более 3 мкм.

Техническим результатом изобретения является повышение коррозионной стойкости и технологичности катанки из сплава при волочении в проволоку малых диаметров, а также расширение арсенала электротехнических алюминиевых сплавов системы Al-Fe с добавкой титана, кремния и щелочноземельных металлов обладающих высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и прочностью, в том числе после высокотемпературных нагревов.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН				ИДОРАИ ПАТЕНТИ	
ШАҲОДАТНОМА					
Шахрванд		Холмуродов Ф.			
муаллифи ихтирои		Худай аломинии электротехники			
Ба ихтироъ нахустипатенти		№ Т.Г.	1340	дода шудааст.	
Доранди нахустипатент		Муассисии давлатии илмӣ "Институти физикаю-техникаи ба номи С.У. Умаров"-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон			
Сарзамин		Ҷумҳурии Тоҷикистон			
Ҳаммуаллиф(он)		Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Файзуллоев Р.Ч., Ботуров К., Сафаров А.Г., Зокиров Ф.Ш., Якубов У.Ш., Рашидов А.Р.			
Аввалияти ихтироъ		17.03.2022			
Таърихи рузи пешниҳоди ариза		17.03.2022			
Аризаи №		2201653			
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон					
30 январӣ		с. 2023	ба қайд гирифта шуд		
Нахустипатент этибор дорад аз		17 март	с. 2022	то	17 март 2032с.
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоцидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории қонун муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад					
		ДИРЕКТОР		Исмоилзода М.	



Республика Таджикистан

(19) **TJ** ⁽¹¹⁾ 1383
(51) МПК: (2021):C22 C 11/06

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201741
(22) 18.10.2022.
(46) Бюл. 195, 2023
(71) (73) Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт имени
С.У.Умарова» Национальной академии наук Таджи-
кистана (ТJ)
(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Шокиров Ф.Ш. (ТJ); Холму-
родов Ф. (ТJ); Зарифова М.С. (ТJ); Хочаев Ф.К. (ТJ);
Хочаназаров Х.М. (ТJ); Сафаров А.Ф. (ТJ); Одинаев
А.Х. (ТJ)
(54) **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**
(56) 1. Патент СССР №865134 от 15.09.1981г.
2. Авторское свидетельство СССР №388049 от
22.06.1971г.
3. ГОСТ 1320 – 74 (ИСО 4383-91). Группа В51. Меж-
государственный стандарт. Баббиты оловянные и
свинцовые, технические условия.

2

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов на основе свинца, предназначенных для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания, шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников и другое.
Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности.
Для достижения поставленной цели известный свинцовый баббит, содержащий сурьму и олова легируется дополнительно одним металлом из группы лантан, церий, неодим при следующем соотношении компонентов, мас. в %: сурьма - 14-16; олова - 9-11; один из металлов группы лантан, церий, неодим - 0,01 – 1,0; свинец - остальное.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН				ИДОРАИ ПАТЕНТӢ	
ШАҲОДАТНОМА					
Шаҳрванд		Ҳолмуродов Ф.			
муаллифи ихтирои		<i>Баббита сурбӣ</i>			
Ба ихтироъ нахустпатент		№ Т.Ҷ. 1383		дода шудааст.	
Дорандаи нахустпатент		Муассисаи давлатии илмӣ «Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умаров»-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон			
Сарзамин		Ҷумҳурии Тоҷикистон			
Ҳаммуаллиф(он)		Ғаниев И.Н., Шоноиров Ф.Ш., Зарифова М.С., Хочаев Ф.К., Хочаназаров Х.М., Сафаров А.Ғ., Одинаев А.Х.			
Аввалияти ихтироъ		18.10.2022			
Таърихи рузи пешниҳоди ариза		18.10.2022			
Аризаи №		2201741			
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон					
05 майи		с. 2023 ба қайд гирифта шуд			
Нахустпатент		этибор дорад аз 18 октябри с. 2022 то 18 октябри с. 2031			
Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуногузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад					
ДИРЕКТОР		Исмоилзода М.			



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1385**
(51) **МПК:В23К 35/365**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201700

(22) 14.06.22

(46) Бюл. 195, 2023

(71)(73) Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана

(72) Асрори Муродиён (ТД); Сафаров Амиршо Гоибович (ТД); Фарход Шокир (ТД); Одинаев Фатхулло Рахматович (ТД); Шарафов Наджибулло Хабибулоевич (ТД); Ботуров Кодир (ТД); Холмуродов Фитрат (ТД); Муроди Муродиён (ТД); Джамолзода Бехрузи Саъдонхуджа (ТД).

(54) **СОСТАВ ШИХТЫ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКИ**

(57) Изобретение относится к области сварки, в частности к сварочным материалам, преимущественно для сварки ответственных металлоконструкций, изделий, сооружений и трубопроводов.

2

Целью изобретения является создания такого электродного покрытия, которое бы обеспечило улучшение качества сварного шва и снижение затрат на изготовление электродов.

Поставленная цель достигается тем, что шихта электродного покрытия, содержащая мрамор, каолин, ильменит и ферромарганец, дополнительно содержит мусковит, бентонит, промышленные отходы алюминиевого производства и жидкое стекло при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Мрамор	6,5-7,0
Ильменит	1,5-2,0
Ферромарганец	8,5-11,0
Каолин	38,0-39,0
Бентонит	13,5-15,0
Мусковит	16,5-18,5
Промышленные отходы алюминиевого производства	5,5-7,5
Жидкое стекло	20-25

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН				ИДОРАИ ПАТЕНТӢ	
ШАҲОДАТНОМА					
Шахрванд: Холмуродов Фитрат					
муаллифи ихтирои: ТАРКИБИ ШИХТАИ РӮЙӢӢШИ ЭЛЕКТРОДҲО БАРОИ КАФШЕРИ КАМОНАКИ ДАСТӢ					
Ба ихтироъ нахустипатенти № ТҶ 1385 дода шудааст.					
Дорандаи нахустипатент Муассисан давлатии илмӣ «Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умаров» - и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон					
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон					
Ҳаммуаллиф(он) Асрори Муродиён, Сафаров Амироно Ғоибович, Фарход Шокир, Одинаев Фатхулло Раҳматович, Шарафов Начибулло Ҳабибуллоев, Ботуров Кодир, Муроди Муродиён, Ҷамолзода Бехрузи Саъдонхуҷа					
Аввалияти ихтироъ 14.06.2022					
Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 14.06.2022					
Аризаи № 2201700					
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон					
15 майи с. 2023 ба қайд гирифта шуд					
Нахустипатент					
этибор дорад аз 14-июни с. 2022 то 14-июни с. 2032					
Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад					
ДИРЕКТОР					
Исмоилзода М.					



Республика Таджикистан
21/06; 21/12

(19) **TJ** (11) 1528
(51) **МПК** С 22 С21/00;

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2401937

(22) 13.03.2024

(46) Бюл. 210, 2024

(71) Государственное научное учреждение «Физико-технический институт имени С.У. Умарова» Национальной академии наук Таджикистана

(72) Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Шоназаров Р.С., Джабборов Б.Б., Файзуллоев У.Н., Сафаров А.Г., Ботуров К.

(73) Государственное научное учреждение «Физико-технический институт имени С.У. Умарова» Национальной академии наук Таджикистана

(54) СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

(56) [1] – ГОСТ 4784-2019 - Алюминий и сплавы алюминийевые деформируемые. Марки. Дата введения: 27.06.2019. Москва. Стандартинформ. 2019

[2] – Патент США №4336075 А, 22.06.1982г.

[3] – Патент США №5213639 А, 25.05.1993г.

[4] – Патент РФ №2163941 С1, 10.03.2001г.

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к сплавам на основе алюминия системы алюминий-медь-магний. Полуфабрикаты из этих сплавов используют в качестве конструкционных материалов для авиакосмической техники.

Сплав и изделие, выполненное из данного сплава, содержат следующие компоненты, мас. %:

Медь	3,8-4,5
Магний	1,2-1,6

по крайней мере один

элемент из группы

кальций, стронций, барий	0,05 – 1,0
--------------------------	------------

Алюминий и примеси	остальное
--------------------	-----------

Техническим результатом изобретения является создание сплава, обладающего наряду с высокими характеристиками прочности, трещиностойкости и долговечности повышенной коррозионной устойчивости.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрваид Холмуродов Ф.		
муаллифи ихтирои	<i>Хула дар асоси алюминий</i>	
Ба ихтирои нахустпатенти	№ ТЗ 1528	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Муассисаи давлатии илмӣ "Институту физикӣ ва техникӣ ба номи С.У. Умаров"-и Академияи миллии илмҳои ҶТ.	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Ғаниев И.Н., Шонизаров Р.С., Ҷабборов Б.Б., Файзуллоев У.Н., Сафаров А.Г., Ботуров К.	
Амвалияти ихтирои	13.03.2024	
Тақриқи рузи пешниҳоди ариза	13.03.2024	
Аризаи №	2401937	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
29 августи	с. 2024	ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент		
таътибор дорад аз	13 март	с. 2024 то 13 март 2034 с.
Ин шаҳодатнома ҳағтоми амали гардонидани ҳуқуқи имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот ба консулдорӣ ҷори муқаррар гардидаанд, яншои дода мешавад		
ДИРЕКТОР		Исмоилзода М.Х.