

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

ЭМОМОВ ИСМОИЛ АБДУМАЛИКОВИЧ

**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА AlBe-1 С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ»**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Курбонова М.З.

ДУШАНБЕ -2025

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр
ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ (обзор литературы)	12
1.1. Сплавы систем Al-Be, Al-Mg, Al-Zn и Al-Cd общая информация про и их свойства, а также диаграммы состояния	12
1.2. Теплофизические свойства алюминиевых сплавов, а также, магния, кадмия и цинка	18
1.3. Окислительные характеристики сплавов алюминия с бериллием, кадмием и магнием.....	25
1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с бериллием, магнием, цинком и кадмием.....	34
1.5. Выводы и постановка задачи	41
ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНЕВО-БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1 С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ	43
2.1. Изучение микроструктуры, механические свойства сплава AlBe-1 содержащих дополнительный Zn, Mg и Cd	43
2.2. Методика установки схемы изучения теплоёмкости твердых тел.....	50
2.3. Исследование влияния легирования магнием на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамических характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1	55
2.4. Теплоёмкости и изменения термодинамических функций сплава AlBe-1 с содержанием Zn.....	65
2.5. Влияние малых добавок металлического кадмия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава AlBe-1	71
2.6. Выводы главы 2	79
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНЕВО БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1 С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ	82
3.1. Использованный для исследования метод и оборудование	82

3.2. Кинетика окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 с магнием.....	86
3.3. Влияние добавки цинка на кинетику окисление алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1	96
3.4. Особенности окисления сплава AlBe-1 с кадмием.....	104
3.5. Выводы главы 3.....	114
ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl.....	116
4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов...	116
4.2. Влияние добавки магния на потенциодинамическое исследование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 , в среде электролита NaCl.....	118
4.3. Анодное поведение сплава AlBe-1, легированного цинком в среде жидкого раствора электролита NaCl.....	126
4.4. Исследование влияние добавки кадмия на анодную устойчивость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 в среде электролита NaCl.....	133
4.5. Выводы главы 4	142
ВЫВОДЫ.....	145
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И АББРЕВИАТУР.....	147
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	168

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данной темы. Одним из основных путей значительного увеличения срока службы металлических конструкционных материалов является совершенствование методов и средств борьбы с коррозией, снижение экономических потерь от коррозии, выбор оптимального содержания компонентов сплава. Улучшение и совершенствование свойств сплавов может стать основанием для расширения функционала аппаратов и техники [1-3].

Из-за уникальных характеристик, алюминиевые сплавы представляют собой важнейший класс материалов, находящихся широкое применение в различных отраслях промышленности. Их высокая удельная прочность, низкая плотность, термическая и криогенная стойкость обуславливают использование этих материалов в авиастроении, транспортном машиностроении, химической промышленности, судостроении, а также в строительстве. Нарастающий спрос на изделия с оптимальным сочетанием массы, прочности и коррозионной устойчивости способствует ежегодному увеличению объёмов производства полуфабрикатов на основе алюминиевых сплавов. Еще одним преимуществом алюминия является его доступность и, следовательно, низкая себестоимость, способствующая его все большему распространению в промышленности и не только.

Сплавы алюминия являются востребованными материалами в высокотехнологичных отраслях — от авиастроения и радиоэлектроники до электротехники, приборостроения и производства бытовой техники. Материалы на основе алюминия характеризуются целым рядом полезных свойств, что обуславливает их востребованность в науке и промышленности и делают их использование выгодным и целесообразным. Основные из них это: низкая плотность, хорошие показатели электропроводности и теплопроводности, устойчивость различным видам коррозии и т.д. [2,4].

Если оценивать снижение качества деталей на уровне расплава, то главной причиной может являться нарушение их однородности. Есть

вероятность того что в процессе перемешивания внутрь получаемой детали могут попасть оксиды, частицы образовавшихся на поверхности пленок. Поэтому изучение состава образовавшихся в процессе оксидных пленок и механизма их образования имеет огромное значение для поиска решения задач по предотвращению попадания данных частиц внутрь расплава и способам очистки от них. Знания о процессах, проходящих при высокотемпературном окислении и прохождения коррозии с участием электрического тока имеют важное значение как для теории, так и для практического использования. Т.к. они являются причиной больших потерь чистого металла и сплавов и могут привести к разрушению конструкций и аппаратов в промышленности [5].

Для того чтобы добиться улучшенных свойств сплавов, последнее время активно используются методы легирования алюминиевых сплавов малыми количествами других металлов. При добавлении малого количества металла, основной металл меняет свои свойства, таким образом можно получить сплавы устойчивые к коррозии, способные функционировать в агрессивных средах и сложных условиях.

Основываясь на приведенной выше информации, нами было решено провести научно-практические исследования с алюминий-бериллиевым сплавом AlBe-1, а именно, добавить определенное количество цветных металлов Mg, Zn и Cd и определить произошедшие изменения в микроструктуре, в механических свойствах, в физико-химических и теплоэнергетических свойствах. Подтверждением актуальности является то что спрос на улучшение различных свойств алюминиевых сплавов в последние годы увеличивается и наши исследования и полученные данные могут определить влияние добавок и как результат, способствовать получению сплавов с улучшенными характеристиками.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования заключается в установлении термодинамических закономерностей, кинетики окисления и электрохимических свойств алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 с магнием, цинком и кадмием.

Для реализации цели исследования были сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать теплоёмкость и температурные изменения термодинамических функций сплава AlBe-1, легированного магнием, цинком и кадмием.

2. Установить механизм твердофазного окисления и исследовать кинетические особенности процесса окисления сплава AlBe-1, легированного металлами Mg, Zn, Cd.

3. Установить воздействие каждого из добавок (Mg, Zn, Cd) на коррозионно-электрохимический характер сплава AlBe-1, в жидкой среде электролита хлорида натрия.

4. Основываясь на полученных результатах, среди синтезированных сплавов выявить сплав с определенным составом, который показывает лучшие свойства.

Объекты исследования. Алюминиево-бериллиевый сплав AlBe-1 легированный металлами Mg, Zn, Cd для изучения их изменения в свойствах.

Предмет исследования. Исследование малых добавок цинка, кадмия и магния на различные физико-химические, механические и теплофизические свойства сплава AlBe-1 полученного на основе технических сортов алюминия.

Методы исследования. В ходе текущих исследований были использованы следующие методы: метод определения теплоемкости в режиме «охлаждения», потенциостатический метод изучения электрохимической коррозии, термогравиметрический метод, металлографический метод, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый метод определения состава и другие методы.

С помощью пакета программ Microsoft Excel, Sigma Plot, были обработаны и посчитаны полученные результаты и нарисованы кривые.

Этапы исследования.

Диссертационное исследование было выполнено в период 2016-2025 гг. по следующим этапам:

- изучение и анализ литературных сведений по алюминиевого сплава, с добавками магния, цинка и кадмия;
- разработка способов и оптимальных условий синтеза сплавов алюминия с бериллием и переходных элементов;
- определение состава и исследование теплоемкости, кинетики окисления синтезированных сплавов алюминия и элементами подгруппы магния;
- проведение системного анализа и установление закономерности изменения анодных характеристик исследуемых сплавов в различных средах электролитов;
- исследование микроструктуры и рентгенофазовый анализ продуктов при окислении указанных сплавов.

Информационная база исследования.

Информационной базой настоящей диссертации являются научные труды – патенты, монографии, диссертации, периодические научные журналы, материалы симпозиумов, конференций и интернет портал, посвящённых алюминиевым сплавам (глубина поиска более 30-40 лет).

Степень достоверности результатов данного исследования обусловлена отсутствием противоречий известным положениям наук: металлургической, физической химии, материаловедения. Экспериментальные результаты согласуются с известными данными по предметам исследования и с результатами исследования других ученых по данному направлению. Результаты получены при использовании сертифицированных общепризнанных методик исследования и анализа, что гарантирует воспроизводимость экспериментальных данных. Для обеспечения высокой точности измерений и исключения влияния внешних

факторов, все опыты выполнялись на высокоточных стандартизированных оборудованьях, предварительно прошедших калибровку в соответствии с требованиями.

Научная новизна:

– определены особенности изменения теплоёмкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса от содержания легирующих добавок (Mg, Zn и Cd), а также в зависимости от температуры;

– исследованы механизмы и кинетика твердофазного окисления сплава AlBe-1 с добавками Mg, Zn и Cd. Установлены зависимости интенсивности газовой коррозии от состава сплава и температуры рабочей среды. Определены наиболее эффективные концентрации легирующих элементов, среди всех синтезированных сплавов;

– показано, что образование оксидных слоёв на поверхности образцов из алюминиево-бериллиевых сплавов, определяется как температурным режимом, так и концентрацией отдельных элементов в составе сплава;

– исследовано влияние легирующих добавок магния, цинка и кадмия на электрохимическую коррозионную стойкость сплава AlBe-1. Определены составы сплавов из числа разработанных, которые демонстрируют повышенную устойчивость к химической и электрохимической коррозии. Установлены закономерности изменения скорости электрохимической коррозии в зависимости от химического состава сплавов и концентрации хлорид-ионов в исследуемой среде.

Теоретические основы исследования.

Исследование охватывает теоретические положения, объясняющие, влияние структурных особенностей материалов на кинетические и энергетические параметры окисления, а также на температурное поведение теплоёмкости и соответствующих термодинамических функций. Проведён анализ коррозионно-электрохимических свойств сплава AlBe-1, модифицированного Zn, Cd и Mg. Показано, что устойчивость материала к коррозии определяется как содержанием легирующих металлов, так и

составом или агрессивностью используемой электролитической среды.

Практическая ценность проведённого исследования заключается в определении оптимального состава сплава синтезированного на основе сплава AlBe-1, легированного металлами Mg, Zn и Cd, которые характеризуются устойчивостью к окислению при высокой температуре, устойчивостью к электрохимической коррозии и имеющими улучшенные показатели механических свойств, что делает его перспективным для применения в современной технике.

Установлены кинетические и энергетические характеристики процесса высокотемпературного окисления трёхкомпонентных сплавов в твёрдом состоянии. Идентифицированы фазовые составы окисных продуктов, а также определена их роль в формировании механизма окисления при повышенных температурах.

Анализ показал, что легирование малыми добавками Mg, Zn и Cd оказывает влияние на формирование микроструктуры, что обуславливает соответствующее изменение свойств сплава. Установлена зависимость анодных характеристик сплава от природы и содержания легирующих компонентов, при исследовании в нейтральной среде (NaCl), при различных значениях pH среды.

Проведённые научные исследования и полученные по их результатам итоги стали основой для получения малого патента Республики Таджикистан (TJ №1276 от 04.02.2022 года).

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

– результаты проведённых исследований по определению температурной зависимости теплоёмкости, а также изменений термодинамических характеристик сплава AlBe-1, легированного металлами Mg, Zn, Cd;

– определённые в результате исследований кинетические и термодинамические параметры твердофазного, высокотемпературного окисления сплава AlBe-1, легированного металлами Mg, Zn, Cd. Структурно-

фазовый анализ образовавшихся оксидных пленок и установлена их функциональная роль в развитии механизма окисления;

– влияние добавок Mg, Zn, Cd на коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlBe-1, а также влияние концентрации хлорид ионов в жидкой исследовательской среде на скорость коррозии синтезированных сплавов;

– состав среди синтезированных сплавов, характеризующийся наилучшими свойствами и стойкостью к коррозионному разрушению при различных влияниях.

Личный вклад автора заключается в проработке и анализе научнотехнической литературы по теме диссертационной работы, обосновании актуальности, постановке цели и задач, выбора методов исследований, планировании и выполнении экспериментов, анализе, обработке и систематизации результатов исследований.

Апробация результатов и публикации: Результаты проведённых исследований доложены и опубликованы в материалах различных международных и республиканских научных симпозиумах, конференциях и семинарах: VII international scientific-practical conference «International forum: Problems and scientific solutions», (Melbourne, Australia, 2021); IV межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии» (Душанбе, 2019); межд. науч.–практ. конф. «Preceding the international symposium on innovative development of science» Research center of innovative technologies NAST (Dushanbe, Tajikistan, 2020); науч.-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средних общеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвящённой 150-летию Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019); I-ой межд. науч.–практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений» (Душанбе, 2022); межд. научно – прак. конф. на тему «Использование современных методов обучения в образовательных

учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «Двадцатилетия изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования»», «65-летию химического факультета ТНУ» и «55-летию кафедры методики преподавания химии химического факультета ТНУ» (Душанбе, 2023); VI межд. науч. конф.: «Вопросы физической и координационной химий», посвящённой «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), 90-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М. и памяти д.х.н., профессора Юсуфова З.Н, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности д.х.н., профессора Рахимовой М. (Душанбе, 2024); межд. научно-прак. конф. посвящённой «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы и государственной целевой программы развития математических, естественных и естественных наук на 2021-2025 годы» и в честь дня таджикской науки под названием «Технологии и инновации в реализации стратегии развития науки и технологий» (вклад развития математических, точных и естественных наук в развития промышленности и сферы сервиса) (Душанбе, 2025) и других;

По результатам проведённых научно-практических исследований опубликованы 22 работы, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации и 16 работ в материалах конференций различного уровня. Получен 1 малый патент Республики Таджикистан (ТJ №1276 от 04.02.2022 года) и одного акт испытания.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, выводы и списка научной литературы, состоящей из 195 наименований, а также приложений. Общий объем работы составляет 170 страниц, включая 49 рисунков и 39 таблиц.

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

(литературный обзор)

1.1. Сплавы систем Al-Be, Al-Mg, Al-Cd и Al-Zn общая информация про их свойства, а также их диаграммы состояния

Для придания сплавам специальных свойств или улучшения имеющихся, в сплав добавляют различные металлы в определённом соотношении. Легировать алюминий можно всеми металлами, но нужно учитывать какое свойство может придать добавляемый элемент в основной сплав. Одним из групп металлов, которых чаще других добавляют в алюминиевые сплавы, это цветные металлы. По причине того, что в мире наблюдается нехватка особо важных для техники элементов, актуальность исследований по влиянию уровня металлов в различных концентрациях не вызывает сомнения [6-9].

Одним из частых выборов для производства и изготовления различных конструкционных материалов являются сплавы на основе алюминия. Например, алюминиево–бериллиевый сплав с дополнительным содержанием титана, хрома, никеля, ванадия, кремния и кадмия в различной концентрации, показывают улучшения прочностных характеристик исходного сплава [10].

Система алюминий-бериллий. Данная система сплавов входит в число двухкомпонентных бериллиевых сплавов, которые широко используются в технике и поэтому относительно других бериллиевых сплавов они лучше изучены и в литературе можно найти информацию про свойства данных сплавов. Эти сплавы широко используются благодаря таким свойствам как высокая гибкость, твёрдость, и они легко поддаются обработке, но при этом, нужно учитывать и то что сплав бериллия с алюминием снижают упругие свойства, температуру его плавления, а также прочность [2, 11].

Согласно литературе, при добавлении Be в расплав идёт процесс сокращения плотности основного материала примерно до $1,85 \text{ г/см}^3$ что

равняется плотности металлического бериллия. При условии работоспособности данной закономерности можно предположить, что правильный выбор материалов и подбор их свойств позволит синтезировать новые материалы с уникальными свойствами [12].

Согласно данным литературного анализа, сплав системы Al–Be относится к эвтектическим системам. Дисперсное распределение бериллиевых частиц в алюминиевой матрице способствует формированию эвтектической структуры с мягкофазными прослойками и упрочняющими элементами, что оказывает положительное влияние на механические и термические свойства сплава. Такое сочетание даёт уникальные свойства, от алюминия – пластичность, от бериллия прочность и легкость.

Полная фазовая диаграмма Al-Be представлена на рисунке 1.1, построенная при разном соотношении основных элементов (Al-Be) и разной температуре, на основе полученных данных микроскопического и термического анализов. Эта диаграмма характеризуется наличием эвтектик двух основных компонентов с насыщенными твёрдыми растворами.

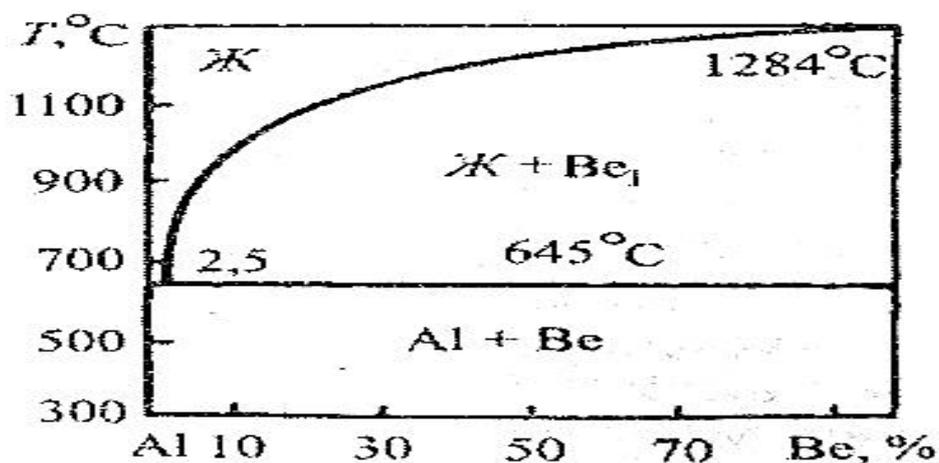
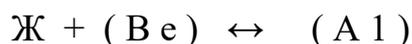


Рисунок 1.1- Диаграмма состояния алюминий – бериллий

Когда алюминий является основным материалом сплава, фазовое превращение протекает по паратактическому механизму вместо эвтектического. Данный процесс можно описать следующим образом:



А в области твердого раствора линия ликвидуса имеет минимум при 0.6 масс. % Be. Опыты показали, что бериллий при разных температурах растворяется в расплаве алюминия в разных количествах (630 °С - 0.25 масс. %, 600 °С - 0.15 масс. %, 560 °С - 0.007 масс. %). То есть, увеличив температуру можно и добиться большего растворения бериллия. В таблице 1.1. приведённой ниже показаны при какой температуре какие фазы имеются в сплаве и в каких пропорциях [2, 13, 14].

Таблица 1.1 – Наличие разных фаз сплава системы Al-Be при разной температуре [11]

Равновесие	Температура, °С	Содержание Be в фазе, ат. %			Характер равновесия
		1	2	3	
Ж \rightarrow (Al)+(α -Be)	644+1	2.5+0.2	0.3+0.1	99.993	Эвтектическая
Ж + (β -Be) \rightarrow (α -Be)	1270	98	•	99.993	Полиморфная
Ж \rightarrow (Al)	660.5	•	0	660.5	•
Ж \rightarrow (β -Be)	1289	•	100	•	•
(β -Be) \rightarrow (a-Be)	1270	•	100	•	•

Широкое применение бериллиевых добавок (0.1-0.5 масс. %) нашли в процессе получения алюминиевых сплавов. Эти добавки изменяют свойства расплава и улучшают их жидкотекучесть, измельчают размеры структурных составляющих. Добавление 2.5 масс. % бериллия в сплав увеличивает его коррозионную стойкость и механическую прочность [15].

Система алюминий-магний. Сплавы этой системы обладают рядом свойств, дающих преимущество перед другими сплавами. Это такие свойства как прочность, пластичность, имеют отличную стойкость после холодной деформации, а также их с лёгкостью можно соединить сваркой. При сравнении свойств с алюмо-магниевыми сплавами высокой чистоты стало понятно, что они не имеют сильных различий.

При добавлении магния в алюминиевый сплав улучшаются твёрдость и прочность, а пластичность, наоборот ухудшается. С понижением

температуры пластичность, предел прочности, текучесть и другие аналогичные свойства улучшаются [16-19].

Диаграмму состояния сплавов системы Al—Mg можно увидеть на рисунке 1.2. По данной диаграмме можно утверждать о наличии следующих фаз β (Al₃Mg₂), γ (Al₁₂Mg₁₇), ζ (Al₅₂Mg₄₈) и ϵ (Al₃₀Mg₂₃). Данные фазы плавятся при температурах β 453 и γ при 460 °С и выше. При значениях температуры равной 450 и 452 °С происходит образование фаз ϵ и ζ согласно перитектической реакции. Наблюдается существование трех эвтектических равновесий: $Ж \leftrightarrow Mg + \gamma$ при 438°С; $Ж \leftrightarrow (Al) + \beta$ при 450 °С; $Ж \leftrightarrow \epsilon + \beta$ при 448 °С, и наличие двух эвтектоидных равновесий $\epsilon \leftrightarrow \beta + \zeta$ при 428 °С и $\zeta \leftrightarrow \beta + \gamma$ и при температуре 410°С [20].

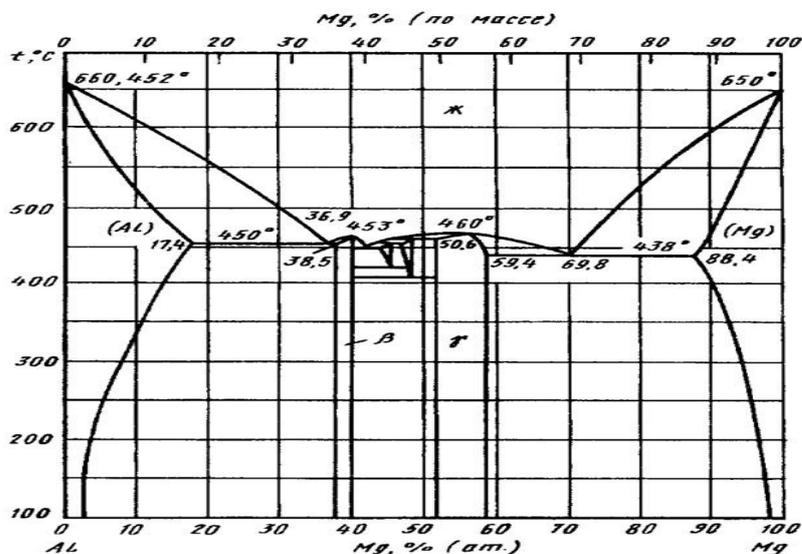


Рисунок 1.2 - Диаграмма фазовых состояний систем Al-Mg

Система алюминий-цинк. При анализе диаграмм состояний сплавов систем Al-Zn можно заметить 2 нонвариантных равновесия, один из которых эвтектическое — $Ж \leftrightarrow (Al) + \beta$ при температуре равной 382 °С и второй вид монотектоидное $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ здесь температура достигает до 275°С, здесь α и α_1 являются твёрдыми растворами на основе алюминия, а β на основе цинка. Критическая точка на бинодальной кривой, ограничивающей двухфазную область $\alpha + \alpha_1$ имеет координаты 351,5°С и 39,5 % (ат.) Zn. Максимальная растворимость Al в (Zn) при температуре эвтектики 382°С составляет 2,5%

(ат.), а растворимость Zn в (Al) - 33,5% (ат.). При старении закалённых сплавов, содержащих 6–30 % Zn, была обнаружена сегрегация твёрдого раствора Al [6,20].

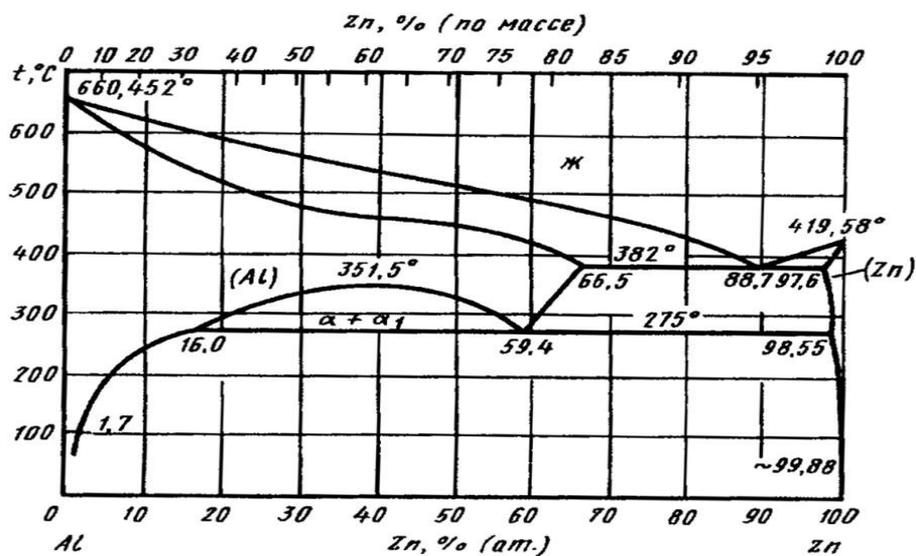


Рисунок 1.3 - Диаграмма фазовые состояния системы Al-Zn [6, 20]

Система алюминий – кадмий. Фазовая диаграмма Al-Cd [21] характеризуется отсутствием интерметаллидов и наличием теоретически рассчитанной зоны отрыва в жидком состоянии. Критическая точка неэффективной зоны не указана. Термодинамических исследований системы кадмий-алюминий в доступных опубликованных источниках обнаружено не было. Однако, учитывая очень большую разницу в давлении паров алюминия [21] и металлического кадмия, расчёты фазового перехода жидкость-пар проводились для атмосферного давления и вакуума.

Расчёт основан следующем образом. Поскольку площадь жидких растворов кадмия на краю диаграммы состояния при атмосферном давлении и температуре кипения кадмия (766,3°C) невелика, поэтому, объем кипения этих растворов получен с учётом низкого парциального давления алюминий приняли температуре кипения кадмия. В зоне двух несмешивающихся жидкостей общее давление паров компонентов, а значит и температура кипения, остаётся постоянным и равным таковому на границе двухфазной зоны и зоны растворов однородных жидкостей. То есть концентрационная

зависимость температуры кипения при атмосферном давлении практически изотермична.

В области низкого давления при пересечении линии ликвидуса алюминий, содержащий кадмий, кристаллизуется очень мало, но состав жидкой фазы остаётся постоянным, то есть зависимость концентрации от температуры кипения в вакууме практически изотермична. Принятые допущения позволили рассчитать состав паровой фазы при температуре кипения, положение линий состава пара на диаграмме состояния и, наконец, область сосуществования жидкости и пара системы кадмий-алюминий (рисунок 1.4).

При взгляде на диаграмму состояния Al-Cd становится ясно, что область жидких растворов с неограниченным раствором компонентов при атмосферном давлении мала, а при падении давления до 100 Па практически разрушается. При атмосферном давлении, несмотря на наличие зоны расслоения, возможно дистилляционное отделение кадмия от жидких сплавов [21]. Разделение кадмия и алюминия в вакууме осуществляется путём кристаллизации твёрдого раствора алюминия из растворов с появлением турбулентного образования, что усложняет данный технологический процесс. Границы зоны сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па соответствуют данным таблицы 1.2.

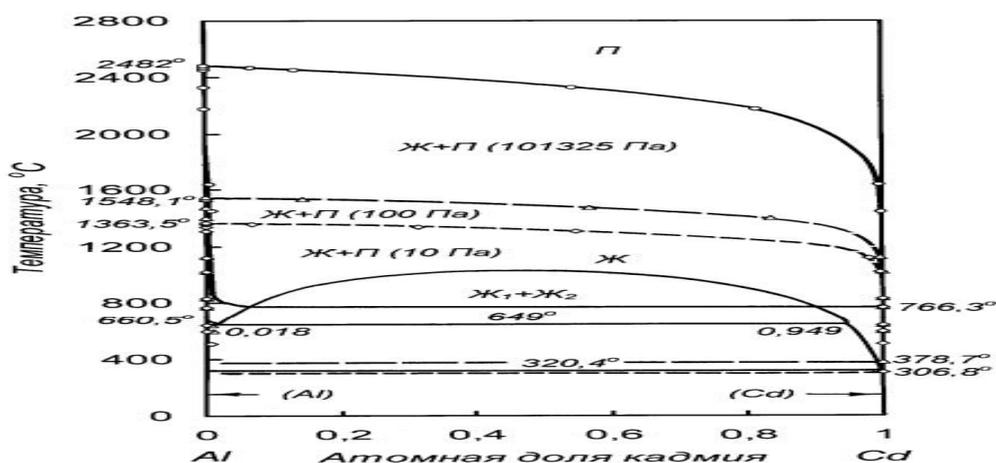


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояния системы Al-Cd [21]

Таблица 1.2 - Температура кипения и состав паровой фазы в зависимости от состава сплава алюминий - кадмий [6]

Содержание Cd в сплаве, ат. доля	Давления					
	101325 Па		100 Па		10 Па	
	$T_{кип.}^{\circ C}$	Содержание Al в паре, ат. доля	$T_{кип.}^{\circ C}$	Содержание Al в паре, ат. доля	$T_{кип.}^{\circ C}$	Содержание Al в паре, ат. доля
1	766,5	0	378,7	0	306.8	0
$1 \cdot 10^{-2}$	1447	$2.93 \cdot 10^{-4}$	594	$1.71 \cdot 10^{-10}$	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	1634	$2.46 \cdot 10^{-3}$	639	$1.45 \cdot 10^{-9}$	504	$1.23 \cdot 10^{-11}$
$1 \cdot 10^{-3}$	2177	0.1862	765	$2.05 \cdot 10^{-7}$	594	$1.73 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2330	0.4556	831	$1.73 \cdot 10^{-6}$	639	$1.46 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	2453	0.8659	1021	$2.43 \cdot 10^{-4}$	765	$2.05 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	2468	0.9313	1121	$2.03 \cdot 10^{-3}$	831	$1.73 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	1401	0.1654	1020	$2.41 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	1476	0.4304	1121	0.0193
$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	1334	0.8574	1308	0.4524
$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1337	0.6865
$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	1358	0,9308
0	2482	1.0	1548	1.0	1363	1.0000

1.2. Теплофизические свойства алюминиевых сплавов, а также магния, кадмия и цинка

Исследование теплофизических свойств и их знание имеют огромное как теоретическое, так и практическое значение. Без знания данных об теплофизических свойствах невозможно проектировать различные детали и приборы и прогнозировать их поведение при высоких и средних температурах. Особенно это актуально для сплавов алюминия с магнием, так как они используются в самолетостроении, ракетостроении в машиностроении и других важных сферах, где надёжность деталей и конструкций имеет первоочередную важность [21-24].

Также изучение теплофизических свойств сплавов на основе алюминия, как стратегического материала имеет особую теоретическую важность [21,25].

Теплофизические свойства алюминия. Алюминий — химический элемент (атомный номер 13), принадлежащий к группе лёгких металлов и

являющийся распространённым элементом, встречающимся в земной коре. Парамагнитный металл имеет серебристо-белый цвет, очень легко обрабатывается и изделия от него удобно отливать. Он известен как хороший проводник тепла и электрического тока. Еще одной особенностью алюминия заключается в том, что он под воздействием кислорода быстро покрывает металл оксидным слоем и защищает материал от разрушения. Данная характеристика особенно интересна из-за того, что часто в промышленности аппараты и конструкции подвергаются воздействию высоких температур и теряют свои свойства и легко поддаются окислению из-за контакта с кислородом.

Удельная теплота плавления алюминия составляет 390 кДж/кг, а удельная теплота испарения — 10,53 МДж/кг и металл кипит при температуре 2500°C. Параметры плавления зависят от степени очистки материала и имеют следующие значения: для $Al_{\text{тех.чистоты}}$ 658°C и $Al_{\text{высокой.чистоты}}$ 660°C.

В работе [26] Тейлор Р.Э. привёл результаты своих исследований по определению ряда величин теплофизических свойств сплавов на основе алюминия. Используя дилатометрический метод плотность и их термический коэффициент были определены, а коэффициент теплопроводности с помощью лазерной системы. Калориметрическим методом определили удельную теплоёмкость. Далее они рассчитали теплопроводность исследуемых объектов используя полученные данные плотности, диффузии тепла и удельной теплоёмкости [3, 27-32].

Одним из ключевых параметров, определяющих область и условия в которых можно использовать данный материал для изготовления конструкции и аппаратов – это удельная теплоёмкость.

В процессе плавления материал меняет свои свойства: снижается его плотность и теплопроводность. Например, при градиенте температуры +27°C плотность составляет 2697 кг/м³, при температуре перехода в жидкое состояние с подогревом она становится 2368 кг/м³. Этот факт обусловлен

расширением массы при нагревании. Под воздействием температуры его плотность уменьшается.

В ходе анализа литературы были замечены научные работы [23-47] в которых исследованы свойства алюминия высокой чистоты. В таблица 1.3 приведены подробные данные про его теплофизические свойства. Также приведены данные о значении погрешности в зависимости от температуры среды. Согласно им, погрешность достигает 1% до температур 400К, далее с увеличением температуры наблюдается увеличение погрешности с 1% до 2%. В данных исследованиях, вероятность погрешности ниже 400 К равняется 1%. Далее это значение погрешности сохраняется вплоть до температуры плавления материала.

Теплофизические свойства алюминия особой чистоты [23, 25] более детально приведены в таблица 1.3 и представлены на рисунок 1.4, из которых видно, что классическое значение $3R$ пересекает область θ^0_D .

Таблица 1.3 -Теплофизические свойства Al высокой чистоты

Темпера-тура, K	Функция Лоренца L / L_0	Удельная теплоёмкость $C, Дж/(кг·K)$	Коэфф. Тепло-проводности $\lambda, Вт / (м·K)$	Коэфф. температуро-проводности $a \cdot 10^6, м^2/с$	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8, Ом·м$
300	0.89	903.7	237	93.8	2.73
400	0.94	951.8	240	93.5	3.87
500	0.96	991.7	236	88.6	5.02
600	0.95	1037.6	230	83.8	6.12
700	0.96	1090.3	226	78.5	7.32
800	0.97	1153.6	219	73.8	8.61
900	0.99	1228.3	210	69.3	10
933.6	1.00	1255.8	208	68.0	10.56

Теплоёмкость этого материала немного превышает показатели предыдущих материалов, и её значение продолжает расти с увеличением температуры. Затем происходит скачок, и значение $C^*_p/3R$ становится

равным 1,23.

При температуре равной 298 К кристаллическая решётка Al имеет ГЦК структуру, её период равняется, $a = 0,40496$ нм при давлении до $T_{пл} = 933,61$ К. Термический коэффициент расширения демонстрирует аналогичную зависимость от температуры, как и у металлов, с нелинейностью вблизи температуры θ_D . Небольшое увеличение значения α наблюдается при повышении температуры до точки плавления (рисунок 1.5).

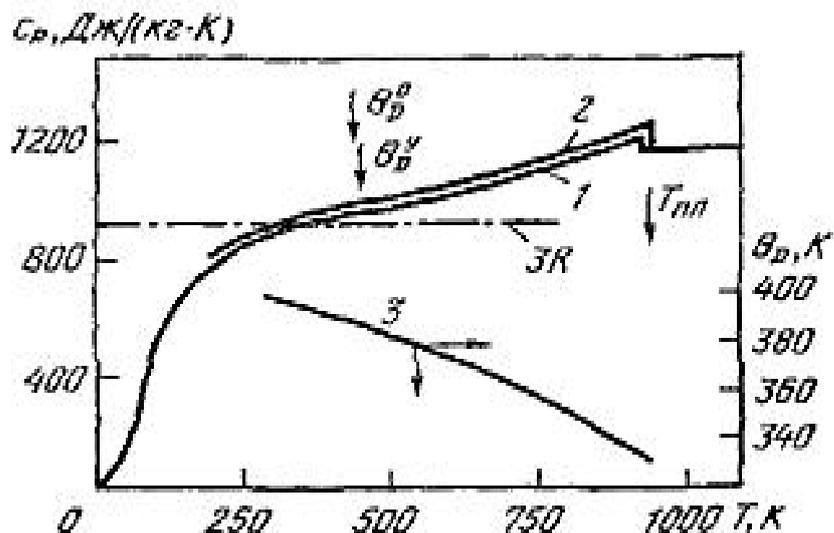


Рисунок 1.5 – Значения удельной теплоёмкости (C_p) Al от увеличения температуры: 1-[3], 2-[1]; 3- данные [4] о температуре Дебая (θ_D)

В литературе [27] приведена информация про Al (99.999%) которая показывает погрешность $<1\%$ при температуре меньше 400 К, 2.0% в интервале $400 \text{ К} \div T_{пл}$ и 3.0% когда металл находится в жидком состоянии. Эти данные подробно приведены в таблице 1.1.

Авторы в работе [24] измеряли теплоёмкость алюминия высокого качества методом, суть которого заключается в монотонном нагревании до температур равной 673 К, используя промышленную установку ИТС-400 [5, 35-36].

Алюминий имеет большую удельную теплоёмкость по сравнению с другими металлами, и эта величина имеет прямую зависимость от температуры. По этой причине, так как алюминий способен сохранять и

аккумулировать в себе большое количество тепла, он получил широкое применение в промышленности и в частях отопительной системы.

Теплофизические свойства магния. Металлический магний плавится при 923 К и при нормальном окружающем давлении имеет гексагональную плотноупакованную решётку и структуру с периодами: $a = 0,32094$ нм, $c = 0,52103$ нм при 298 К [46-49]. На рисунке 1.6 и таблице 1.4. подробнее приведена информация про теплоёмкость магния.

Таблица 1.4 – Теплофизические характеристики магния [46]

T, К	d, г/см ³	Cp		a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К)		P·10 ⁸ , Ом·м	L/		L/
		[2]	[113]		[2] ^{*2}	[65]		P поли	P	
50						465		0.151	0.164	
100	-	648.4	-	148	169.2	169	0.908	0.827	0.983	-
200	-	934.2	-	97.1	158.7	159	2.75	2.42	2.90	0.89
300	1.737	1024.7	1024.7	87.4	155.6	156	4.51	3.94	4.67	0.96
400	1.719	1072.4	1068.3	82.8	152.6	153	6.19	5.42	6.39	0.97
500	1.702	1118.3	1109.8	79.2	150.7	151	7.86	6.90	8.09	0.97
600	1.685	1163.8	1151.3	75.6	148.3	149	9.52	8.35	9.76	0.96
700	1.669	1209.4	1192.4	72.2	145.7	147	11,2	9.78	11.4	0.95
800	1.651	1255.2	1233.9	68.9 ^{*1}	142.8 ^{*1}	146 ^{*1}	12.8	-	-	0.93 ^{*1}
900	1.635	1301.3	1275.9	65.6 ^{*1}	139.6 ^{*1}	145 ^{*1}	14.4	-	-	0.9 ^{*1}
923 _s	1.625 ^{*1}	1312.0	1285.7	-	-	-	14.7 ^{*1}	-	-	-
923 _l	1.580 ^{*1}	1410.3	1410.4	-	-	-	26.1 ^{*1}	-	-	-
1000	1.576	1410.3	1372.0	-	-	-	26.0 ^{*1}	-	-	-
1200	1.550	1410.3	1295.2	-	-	-	25.6 ^{*1}	-	-	-
1400	-	1410.3	1251.6	-	-	-	-	-	-	-

^{*1} Данные требуют уточнить. ^{*2} Данные, из $\lambda. = a \cdot cpd$ [6].

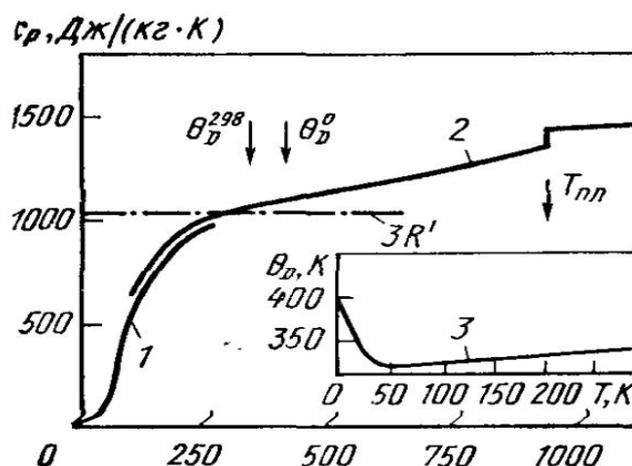


Рисунок 1.6 – График изменения удельной теплоёмкости (C_p) магния от температуры

Теплофизические свойства кадмия. Атомный номер кадмия 48, атомная масса равно 112.41 а.е.м., атомный объем $13.01 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, атомный радиус 0.156 нм, ионный радиус Cd^{2+} $0,099$ нм. В таблице 1.5 приведены основные значения некоторых параметров кадмия, которые меняются от температуры.

Таблица 1.5 – Температурная зависимость основных теплофизических параметров кадмия*

T, K	293	373	473	573	594	873
c_p , Дж/(кг·К)	230	239	-	260	264	265
λ , Вт/(м·К)	92.8	87.9	90.7	104.7	-	-
$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	31.0	31.8	31.8	38.0		

* c_p - удельной теплоёмкости (c_p),

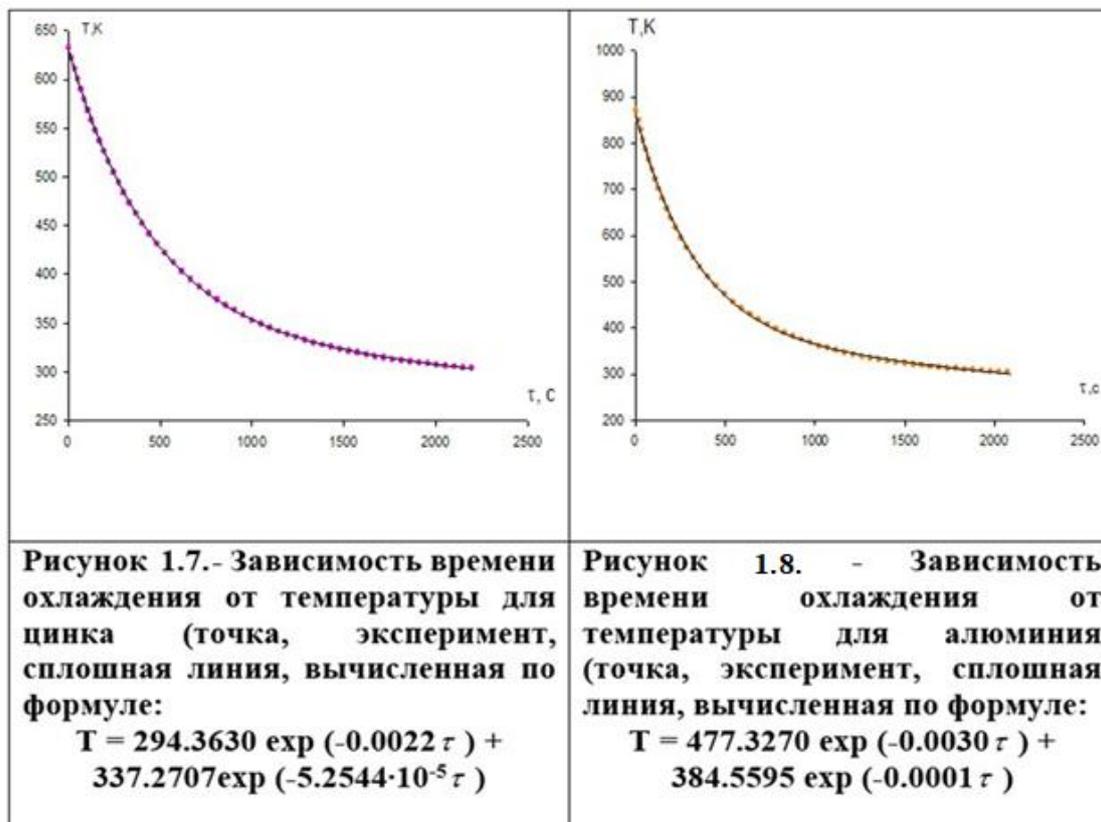
* λ - теплопроводность (λ),

* (α) температурный коэффициент линейного расширения.

Поверхностное натяжение жидкого кадмия при температуре плавления $\sigma = 558$ мН/м и энергия дефекта упаковки равняется $150 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

Теплофизические свойства сплава алюминия с цинком. Авторы [48-49] экспериментально исследовали удельную теплоёмкость алюминия, цинка и меди методом охлаждения, и с помощью сравнения с теорией Дебая и по итогу выявили изменение температуры исследуемых образцов по времени.

Кривые показывающие закономерное изменение температуры образцов можно увидеть на рисунке 1.7 и 1.8 [7, 8]. В подрисуночных подписях этих графиков приведены уравнения, с помощью которых можно описать кривые охлаждения. Погрешность в данном случае примерно равна одному проценту [50].



Данные графики стали основой для получения уравнения удельной теплоёмкости от изменения температуры для алюминия в интервале температур от 293 до 873 К (1.1) и цинка в интервале температур от 293 до 693 К (1.2), представлены следующей форме:

$$C_p^{Zn} = 325.44 + 36.9 \cdot 10^{-2} T - 7 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.76 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.1)$$

$$C_p^{Al} = 699.84 + 96.02 \cdot 10^{-2} T - 12 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.864 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.2)$$

В таблице 1.6 подробно приведены значения удельной теплоёмкости цинка (Ц1) и её изменения от температуры.

Для Al, Cu и Zn, теплоёмкость при температурах, превышающих температуру Дебая, описывается аналитическим выражением, отражающим её зависимость от температуры:

$$C_p = A + B\beta T + C\gamma_e T + \frac{D}{T^2} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) + C_l + C_m \quad (1.3)$$

Согласно работе [48] в случае сравнения (1.3) и экспериментально полученных значений, наблюдается малое влияние образовавшихся магнитных вакансий и структурных переходов [48,50].

Таблица 1.6 – Значения удельной теплоёмкости цинка (Ц1) и её изменения от температуры [48,50]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{v}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P - C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{v}} + \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}} - C_P,$ Дж/(кг·К)
608.57	379.04	6.27	25.156	410.47	442	31.53
532.50	378.34	5.48	18.190	401.92	424	22.08
473.33	377.54	4.87	15.633	398.04	412	13.96
426.00	376.64	4.39	13.829	394.86	405	10.14
387.27	375.66	4.00	12.386	392.05	399	6.95
355.00	374.59	3.35	11.268	389.51	396	6.49
327.69	373.43	3.37	10.297	387.1	392	4.9
304.28	372.19	3.13	9.488	384.81	389	4.19
284.00	370.85	2.92	8.768	382.54	385	2.46

1.3. Окислительные характеристики сплавов алюминия с бериллием, кадмием и магнием

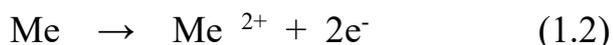
Исследования учёных показали, что процесс переноса является ключевым фактором, определяющим скорость окисления металлов, в котором образуются плотные окислы. С ростом объёма оксидного слоя роль диффузии компонентов становится все важнее и важнее. Об этом говорится также в модели Вагнера, основанном на том чтобы определить тип проводимости оксидной части (ионная, электронная) и на основании этого определить объёмной зависимости между такими параметрами, как: скоростью окисления металла, вид и степень окислительного повреждения и т.д. [51].

Окисление при нагреве материала при доступе кислорода проходит по следующей реакции:

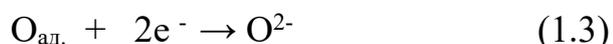


Процесс окисления металлов включает в себя ряд взаимосвязанных стадий и отличается сложной природой. В него входят адсорбция, диффузия и взаимодействие с образованием нового вещества. Взаимодействие начинается с того, что на границе фаз газ-твёрдость, кислород воздуха контактирует с поверхностью металла. Этот кислород активно идёт в реакцию с металлом из-за прохождения абсорбции кислорода. Появляется новая твёрдая фаза – оксид. После этого, идёт второй процесс, встречная диффузия в реакционной поверхности частиц металла и абсорбированного газа [51- 63].

Было наблюдено что чем выше температура в рабочей среде, тем интенсивнее кислород диффундирует, и этот процесс не имеет зависимость от скорости окисления металла. Другими словами, идёт процесс $\text{Me}-\text{MeO} - \text{O}_2$, где в роли анода выступает металл. В таком случае протекает реакция на границе $\text{Me}-\text{MeO}$, по приведенной ниже схеме:



Далее проходит реакция между кислородом, адсорбированным и электронов на границе фаз $\text{MeO} - \text{O}_2$:



Наблюдается процесс действие оксидного слоя как электролита и возникновение антидиффузионного процесса кислородных анионов и металлических катионов.

Ионные дефекты, существующие в оксидной защитной плёнке, имеют прямое влияние на скорость окисления металла. Чем больше они проводят или пропускают электроны и ионы. Но дефекты не единственный фактор от которого зависит скорость коррозии. Также большое значение в процессе коррозии имеет механическая прочность оксидной плёнки, устойчивость к диффузии, а также его сплошность [28-49].

Такие металлы как Ca, Mg, Ba, K и Na входят в перечень сплавов у которых нет внешнего оксидного слоя защищающих их на постоянной основе. Поскольку окисление рассматриваемых металлов реализуется по линейному механизму, при одинаковом парциальном давлении кислорода (P_{O_2}) зависимость скорости окисления от времени может быть выражена следующим аналитическим соотношением:

$$X = k_1 \cdot t \quad (1.4)$$

где X - толщина оксидного слоя;

k_1 - const скорости окисления.

Когда в результате окисления объём оксидной плёнки становится больше объёма исходного металла, возникает плотное покрытие, на поверхности сплава, которая останавливает дальнейшее распространение оксида, т.е. он играет роль защитной плёнки [63]. В данном случае окисление протекает согласно параболическому закону с уравнением вида:

$$X^2 = k_2 \cdot t \quad (1.5)$$

Окисление жаропрочных металлов и сплавов проходит по интересной схеме. В этих материалах окислительный процесс проходит интенсивно, но в коротком промежутке времени. Но образуются оксиды способные полностью защитить сплав от дальнейшего разрушения. Температура имеет большое значение в процессах окисления. Чем больше температура в среде, тем интенсивнее происходит окисление материалов. Взаимозависимость температуры с интенсивностью окисления сплава допустимо оформить в таком виде:

$$k = A \exp (-E / RT) \quad (1.6)$$

где A – const;

E – энергия активации.

Исследования показали, что, при низких температурах процесс окисления проходит медленно, образуются тонкие оксидные плёнки, но имеющие высокие защитные характеристики, а при высоких температурах — наоборот, наблюдается образование толстых плёнок, но несмотря на их

объем они характеризуются низкой способностью к защите сплава, по причине того что они образуются интенсивно но из-за недостаточной диффузии реагирующих веществ плёнка имеет шероховатости и хуже защищают металл от дальнейшего разрушения. Существующие напряжения внутри оксидного слоя становятся причиной ухудшения его долговечности и, как следствие, к снижению защитных свойств металла [63].

Окисление алюминия. Многие научные работы посвящены исследованию физико-химических свойств алюминиевых сплавов, из-за того, что они являются одним из самых устойчивых металлов от окисления под воздействием кислорода воздуха. Учитывая это учёные работают над исследованием их свойств и на их основе разработкой новых сплавов и композиционных материалов [53-59].

Приведённые в источниках [57] данные говорят о том, что при температуре от 800 до 1500 °С характер окисления соответствует параболическому закону, что типично для процессов, ограниченных диффузией через оксидную плёнку. По мере протекания процесса наблюдается его постепенное замедление, при котором энергия активации окисления расплава алюминия составляет от 22 до 42 ккал/моль [63-108].

В источниках [59-68] приведено, что увеличение веса чистого алюминия при окислении в атмосфере кислорода происходит при температуре выше 350 °С. Степень полировки и дегазации образцов оказывает большое влияние на результаты экспериментов. Указано в работе [108], что увеличение количества поглощённого кислорода при температуре 400 °С имело параболическую форму окисления. При изучении работы [69] стало понятно, что параболический закон замечается и при других температурах, например, 350–475 °С. И относительно низкая энергия активации 22.8 ккал/моль, в отличии от результатов окисления Al в работе [70], где этот же параметр имел величину от 37.0 до 42.0 кКал/моль при тех же условиях.

В некоторых работах, учёные пишут о том, что при некоторых температурах, примерно равной 773К, при окислении алюминиевой проволоки в атмосфере сухого кислорода наблюдается две стадии процесса. Первая стадия проходит согласно параболическому закону, а вторая согласно асимптотическому закону времени. Данные исследования показывают, что даже при таких температурах происходит классический процесс образования защитного оксидного слоя, состав которого включает основной материал и другие компоненты находящихся в сплаве [71].

При проведении анализа были выявлены работы [72] в которых были исследованы механизмы окисления алюминия и алюминиевых сплавов при высоких температурах 773 К и 873 К, но меньше температуры плавления этих материалов. Авторы в своих работах привели что в случаях, когда исследования имели продолжительность 8–16 часов наблюдалась определённая закономерность. При выдержки образцов от 4 часов и более, кинетика окисления на всех исследованных температурных режимах описывается параболическим законом, что свидетельствует о замедлении процесса вследствие формирования оксидной плёнки, препятствующей дальнейшему проникновению кислорода.

Приведённые в работах бельгийского учёного Л. Де Брюйкера [73], свидетельствуют о том, что, в случае нагревания алюминиевого сплава до температуры 773К проходит процесс образования модифицированного оксида алюминия. А в случае, когда этот нагрев происходит интенсивно, то образовавшийся оксидный слой имеет аморфный вид. В любом случае, внешней плёнкой жидкого алюминия является классический оксид Al_2O_3 , из-за того, что металл при нагреве плавится постепенно.

При нагревании алюминиевых сплавов до температур, достигающих около 973 К, в составе оксидной плёнки формируется многокомпонентная система, включающая кристаллический оксид алюминия (Al_2O_3) и аморфные оксидные фазы. Зная это, некоторые исследователи пришли к выводу, что характеристики модифицированного оксида алюминия, в том числе его масса

и структура, формируются под влиянием соотношения между интенсивностью окисления и степенью кристалличности образующегося оксида. Согласно ионно-электронной теории Вагнера [74], рост оксидной плёнки на алюминии обусловлен направленной диффузией ионов алюминия (Me^{2+}) и электронов от металлической подложки к окислительной среде через уже сформированный оксидный слой.

При указанных условиях атомы алюминия проходят сквозь оксидную плёнку, поддерживая низкий уровень кислорода на поверхности. Это вызывает обогащение плёнки алюминием, что, вблизи границы с металлом, приводит к образованию соединений AlO и оксидов, близких по составу к Al_2O_3 , с высокой плотностью свободных электронов (до 1–2 эл/ат) [75–100].

В случаях, когда температура в среде относительно низкая, то алюминий характеризуется относительно низкой степенью окисления. Степень окисления достигает больших величин при увеличении температуры. Однако при температуре 1573 Кельвин и более, процесс окисления алюминия останавливается. Имеются несколько факторы которые имеют прямое влияние на кинетику окисления эти факторы: состав образовавшегося на поверхности оксида и условия окисления (температура, наличие кислорода и т.д.).

Российский учёный А.Я. Радин в своих работах [77] утверждает, что образование оксидной плёнки наблюдается при проведении опытов длительностью 170 часов. Как итог наблюдается образование оксидной плёнки, меньшего размера, примерно 2-3 тоньше. Были анализированы оксидные плёнки, которые образовались при температурах 1570 °C на рентгеновском дифрактометре. Этот анализ выявил что образующийся материал алюминия кристаллизуется в фазу $\alpha-Al_2O_3$, являющейся наиболее термодинамически устойчивой формой. Вывод подкрепляется сопоставлением межплоскостных расстояний, определённых в исследуемых оксидных слоях и характеристики данной фазы [78, 108-132].

Окисление бериллия. Бериллий является металлом, для которого объёмное отношение оксида к металлу превышает единицу и составляет 1,68. Он широко известен как эффективный легирующий элемент, приводящая к повышению окислительной стойкости сплавов.

Проведение предварительного окисления порошка из Ве при температуре равной 700°C может привести к увеличению его устойчивости к коррозии в среде повышенной влажности, в том числе CO₂, с объёмной долей 12 % H₂O [78,79]. Также было замечено, что порошкообразный бериллий характеризуется набором свойств, выгодно отличающимися от Ве в привычной форме.

При содержании ВеО около 1,5 % и среднем размере частиц порядка 150 мкм, толщина оксидного слоя, сформировавшегося вдоль межзеренных границ, достигает в среднем 0,3 мкм. Такие морфологические особенности структуры обуславливают улучшенные защитные свойства материала в агрессивной среде. Однако, оксидный слой образующийся на границе зёрен не имеют сплошную форму, а имеют прерывистую форму, которая содержит дисперсные оксидные фазы. Можно предположить, что эта структура напоминающую сетку не даёт катионам и атомарному водороду активно проходить через межзеренные участки, тем самым повышая коррозионную стойкость материала [7, 80].

Окисление сплавов алюминия с бериллием. Исследование взаимодействия алюминиевых сплавов с бериллием показало, что добавление бериллия к алюминию приводит к значительному усилению процесса окисления последнего. Это связано с тем, что бериллий обладает более высокой химической активностью и меньшим ионным радиусом по сравнению с алюминием.

Теория Вагнера гласит что, при внедрении ионов Ве имеющих низкую валентность в кристаллическую решётку Al окисление сплава должно пройти интенсивнее на начальном этапе. Однако из-за того, что эти два элемента ограниченно растворяются друг в друге, это может стать причиной

появления фаз, состоящего только из оксида бериллия и фазы которая имеет вид $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что снижает степень окисления при длительном процессе окисления. При окислении бинарных сплавов алюминия с бериллием, содержащих более 0,05–0,2% бериллия, на поверхности сплавов образуется чистый оксид бериллия.

Окисление сплавов алюминия с магнием. В различных отраслях промышленности данного типа сплавы получили широкое признание, благодаря этому данная тематика изучена наиболее шире в работах [2, 30-33]. Используя термогравиметрический метод, были исследованы расплавы сплавов системы Al-Mg на при температурах 373 и 573 К.

Значения энергии активации процесса были рассчитаны, а продукты окисления исследованы с помощью ИК-спектроскопии [89]. Кривые окисления исследуемых сплавов имеют параболическую форму, что является свидетельством о диффузионном механизме процесса. Выявлено, что на начальной стадии скорость окисления характеризуется высокой интенсивностью, после определённого времени происходит постепенное снижение вплоть до стабилизации, то есть отсутствию какой-либо реакции и роста оксидного слоя.

В некоторых литературных источниках [82] было приведено что у образцов, имеющих в своём составе магний в количестве 1.5% (ат.) оксид магний без никаких добавок составляет внешнюю оболочку. Другие авторы в своих работах также приводят информацию об образовании плёнок, состоящих из MgO и сложного комплексного оксида MgAl_2O_4 [89-103].

Окисление сплавов алюминия с цинком. Для понимания проходящих в ходе окисления цинкосодержащих алюминиевых сплавов главным образом были проанализированы работы учёных, специализирующихся в этой области. Например, в работе [70] были проведены окисление алюминиевого сплава, содержащего цинк при температурах 743, 793 и 1003 К, при которых сплав находится в жидком состоянии. В этой работе приведено, что увеличение температуры в процессе нагрева приводит к возрастанию

скорости окисления образцов, что указывает на температурную чувствительность сплава к окислительным воздействиям. При температуре 743 К скорость окисления Zn характеризуется постоянностью равной $5,83 \times 10^{-8} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. На основе углов наклона прямых в координатах $\lg K - 1/T$ было определено значение энергии активации данного процесса, составляющее 65,32 кДж/моль [104-112].

Установлено, что процесс окисления алюминиевого сплава с 5,0 масс. % цинка описывается параболическим законом, типичным для диффузионно-ограниченного роста оксидной плёнки. Максимальный прирост массы (22 мг/см^2) зафиксирован при 1073 К, а минимальный (13 мг/см^2) — при 973 К. Соответствующая скорость окисления составляет $5,0 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при этом энергетический барьер окисления — 84,13 кДж/моль.

Жидкие расплавленные сплавы, содержащие 7,5 масс. % цинка были исследованы при температурах 1023, 1073 и 1173 кельвина на окислительное поведение. Результаты выявили продолжительность окисления сплавов при исследовании, которые равны 25 минутам.

Истинные значения скорости окисления, полученные по выражению $K=g/s$, составили соответственно $3,88 \cdot 10^{-4}$, $5,56 \cdot 10^{-4}$ и $12,50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температурах 1023, 1073 и 1173 К. Эти значения были определены на основании углов наклона касательных, построенных из начала координат к соответствующим кинетическим кривым окисления. На основе полученных данных рассчитано значение кажущейся энергии активации, которое составляет 86,67 кДж/моль [86- 89].

Кинетические кривые показывающие ход окисления сплава с содержанием цинка в объеме 7 и 10 масс %, показывают что у сплава содержащего большее количество цинка наблюдается более интенсивное окисление [70]. Также в работе [133] было определено что скорость окисления с увеличением температуры от 973 К до 1023 и 1073 К соответственно увеличивается.

Окисление сплавов алюминия с кадмием. Для исследования кинетики окисления жидких сплавов с содержанием цинка (до 10 масс. %) и кадмия (до 6,5 масс. %) [88] был применён термогравиметрический метод, заключающийся в непрерывном измерении массы расплавленного металла в процессе его окисления. Легирование кадмия к алюминию в пределах до 1.5 мас.% при температуре 1023-1073К мало влияет на окисление алюминия [89]. Но при увеличении кадмия до 6.5 мас. % в сплаве, наблюдается снижение интенсивности окисления. При температурах 973 и 1073 кельвинов скорость окисления сплава, содержащего 3.0 мас. % кадмия составляет от $12.5 \cdot 10^{-4}$, до $2.78 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².сек⁻¹ [134] для сплава содержащего 6.5 мас.% кадмия. Окисление жидких сплавов алюминия с кадмием в исследованных температурных интервалах протекает по параболическому закону [88].

Авторы работы [6] основываясь на данных из диаграммы состояния системы Al-Cd синтезировали ряд сплавов, содержащих кадмий в размере 1.5; 3.0; 4.5 и 6.5 массового %. Выяснили что жидкий Cd окисляется при 693 и 573К. Отличительной характеристикой окисления кадмия заключается в том, что линия окисления указывает на интенсификацию окисления при повышении температуры вплоть до 693 К. Процессы спекания нарушают первоначальную стабильность оксидного слоя, способствуя образованию вторичного, более устойчивого защитного покрытия. Окисление при данных температурах длится примерно 25-30 с последующей стабилизацией [70].

Далее по мере увеличения защитной способности оксидной плёнки сплавов кривые окисления плавно приобретают параболический вид. На начальных стадиях протекания реакции взаимодействия с кислородом воздуха идёт процесс образования оксидной плёнки, которая судя по ходу интенсивности реакции, имеет множество кислородных вакансий, через которые кислород имеет доступ к металлу [70, 89].

1.4. Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с бериллием, магнием, цинком и кадмием

В агрессивных средах в первую очередь в целях конструкций химической промышленности применяются алюминиевые сплавы. Потому, что коррозионостойкость алюминиевых конструкций к коррозии в несколько раз (до 5-6 раз) выше, чем коррозионная стойкость конструкций из стали или других строительных материалы. На основе технико-финансовых условий, сплавы на основе алюминия можно использовать в качестве исходного материала для создания и изготовления конструкций для использования в различных средах, в том числе в агрессивной.

Следующие факторы являются ключевыми от которых зависит коррозионные свойства сплава:

-) среда исследования и использования;
-) основной материал и его коррозионные свойства;
-) вид, форма конструкции и частей ее элементов;
-) типы гетерогенные связи;
-) качество защитного покрытия.

Влияние формы конструкции и сечений ее элементов на стойкость к коррозии определяется ее способностью удерживать влагу и пыль различными способами, создавать зазоры, щели, пылевые карманы, труднодоступные и плохо вентилируемые места. Наличие щелей и узких трещин в конструкции может привести к развитию трещинной коррозии вследствие удержания влаги и неравномерного доступа кислорода к различным участкам трещин.

Коррозия алюминиевых конструкций может усиливаться при контакте с различными металлами, а также с некоторыми неметаллическими материалами. В первом случае коррозионные процессы происходят из-за разницы потенциалов электродов контактирующих металлов, а во втором - из-за агрессивных растворимых веществ, присутствующих в неметаллических материалах, например, щелочи, глинозёме, бетоне и т.д.

Когда два металла соединяется с разными потенциалами, металл с более отрицательным потенциалом разрушается. Риск контактной коррозии обычно возрастает по мере увеличения разности потенциалов между металлами.

Исключением является нержавеющая сталь, контакты с которой, несмотря на большую разность потенциалов, не опасны для алюминия и его сплавов из-за высокой поляризации нержавеющей стали [90].

Исключение составляет нержавеющая сталь, с которой, несмотря на большую разность потенциалов, контакты для алюминия и его сплавов не опасны, вследствие высокой поляризуемости нержавеющей стали [90].

Система алюминий-бериллий. Анализ бериллия показал, что при воздействии влажности и воздуха происходит питтинговая коррозия [91]. Предполагается что это происходит из-за гидролиза включений Be_2C . Существование на поверхности бериллия примесей различной природы, тоже может стать причиной питтинговой коррозии из-за потери сплошности и неоднородности оксидной плёнки, защищающей металл от окисления. Анодирование или покрытие поверхности металлов более стойкими металлами (Ni, Cr, Si и др.) также является эффективным методом борьбы с питтинговой коррозией [53-55]. Питтинговая коррозия является причиной, по которой использование бериллия и карбида бериллия не так широко распространено и задача противодействия с этим видом разрушения является не из лёгких.

Сплавы Al-Be в отличии от исходного алюминиевого сплава характеризуется большей устойчивостью к коррозии в каустике и морской воде, из-за того, что они обладают прочным покрытием алюминиевых оксидов на поверхности.

Система алюминий – магний. Сплавы системы Al-Mg, легированные $Mg > 4\%$, склонны к коррозионному растрескиванию и межкристаллитной коррозии. Расслаивающая коррозия характерна для большинства легированных сплавов. Искусственное старение после закалки обычно снижает коррозионную стойкость сплавов. Длительный нагрев сплавов

системы Al-Mg (при $Mg > 5\%$), Al-Mg-Si; Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg ($Zn + Mg > 6\%$) - при температуре выше $50^{\circ}C$ могут вызвать появление или повышение склонности к межкристаллитной коррозии или коррозионному растрескиванию под напряжением. Влияние агрессивных газов на ускорение коррозионных процессов связано главным образом с увеличением электропроводности влажных плёнок на поверхности металла, образованием растворимых продуктов коррозии и т. д.

Сплавы системы Al-Mg показывают высокую устойчивость к коррозии даже в агрессивных растворах (NaCl, KCl и щелочах), из-за того, что образовывается гидратная плёнка, коррозия значительно замедляется [93-122].

Одним из преимуществ сплавов системы Al-Mg является то что, полируя их поверхность можно добиться металлического блеска, который сохраняется даже при воздействии на эту поверхность различных внешних сред. В некоторых источниках [96] приведено, что литые алюминий-магниевого сплавы обладают рядом свойств, поэтому входят в число деформируемых сплавов. Согласно данным [20] это аналогично сплавам системы Al-Cu, которые обладают низкими литейными свойствами, малой плотностью и высокой чувствительностью к примесям железа и кремния, образующим в этих сплавах нерастворимые фазы, а также способностью тела уменьшается и снижается пластичность металлов и сплавов [20, 93].

Известно, что алюминиевые сплавы склонны к питтинговой коррозии, но, несмотря на повышение солёности морского дна, питтинговая коррозия увеличивается неравномерно. Даже они сохранились в самом большом океане мира – Тихом – на глубине около 700 м, то есть в зоне пониженного содержания кислорода (рисунок 1.9). Отсюда следует, что питтинговая коррозия алюминиевых сплавов зависит не столько от глубины погружения в море, сколько от концентрации кислорода. Подверженность и чувствительность питтинговой коррозии различных алюминиевых сплавов можно сравнить, измерив их потенциал в морской воде.

Сплавы с более высоким электроотрицательным потенциалом склонны к коррозии сильнее, чем сплавы с электроположительным потенциалом. Высокопрочные сплавы особенно склонны к точечной коррозии, а сплавов системы Al-Mg относительно невосприимчива к этому типу коррозии, но даже эти сплавы испытывают сильную точечную коррозию при погружении в воду и другие среды.



Рисунок 1.9 – Влияние кислорода в морской воде (цифры у кривых глубина моря, м) от средней глубины питтинговая коррозия сплава Al-Mg

Из-за этого техника и устройства, используемые под водой, изготавливаются из сплавов системы Al-Mg. Средняя скорость коррозии и параметры питтинговой коррозии приведены в таблице 1.7. данные значения получены после воздействия на сплав Al-Mg морской водой.

Таблица 1.7 – Результаты исследования коррозионных процессов сплава Al-Mg в морской воде [20, 122]

Условия исследований		Скорость коррозии, мкм/год		Глубина питтинга, мм	
Время, сутки	Глубина, м	в воде	в иле	в воде	в иле
181	1.5	29	•	0.127	•
366	1.5	15	•	•	•
197	718	23	20	0.442	0.579
402	722	15	15	0.823	0.343
123	1720	20	48	0.300	0.927
403	2067	48	18	1.270	0.803
751	1720	41	69	1.234	0.754
1064	1615	25	36	1.173	1.214

*-приведены средние значения опытов

Система алюминий-цинк. Многие учёные в научных работах изучали коррозионное поведение различных типов сплавов, легированных с цинком и его сплавами. Например, в работе [97] подробно исследованы различные свойства цинковых сплавов и там показано, содержание меди и железа приводит к ухудшению коррозионных свойств цинковых сплавов в несколько раз.

Частота разрушения цинка увеличивается в несколько раз при увеличении агрессивности исследуемой среды.

В нейтральной среде скорость коррозии цинка в атмосфере значительно меньше, чем в пресной воде и морской среде. В присутствии металлов с более положительным потенциалом, чем у цинка, скорость коррозии снижается, так как происходит процесс образования более плотной защитной плёнки.

Повышение интенсивности формирования оксидного слоя способствует созданию более надёжной защиты от воздействия агрессивных сред, что характерно для нейтральных условий. Однако защитная плёнка не способна предотвратить коррозионное разрушение сплава в сильноокислых и щелочных средах при наличии ионов-активаторов. А такие металлы, как алюминий и магний, которые выступают в роли анодных добавок, подвергаются избирательному растворению, тогда как железо, свинец и медь, являющиеся компонентами катодного сплава, в данном случае усиливают процесс разрушения цинка.

Причиной ухудшения качества раствора становится появление компонентов, на поверхности, которые являются катодными. В случаях, когда защитная оксидная плёнка отсутствует, наблюдается рост скорости коррозии цинка и увеличивается поток паров поверхностно образующих элементов. В случае содержания в сплаве таких элементов как Fe, Pb, Cu в малых количествах (до 1 масс. % все элементы) коррозионная стойкость цинковых сплавов улучшается [134].

Система алюминий - кадмий. Около 0.3% кадмия добавляют для повышения прочности и улучшения коррозионных свойств алюминиевых сплавов. В своих работах Б. Б. Эшов исследовал свойства и поведение сплавов системы Al-Cd.

Исследование электрохимических свойств этих сплавов показало таких областей как активная, пассивная и транспассивная. Данные сплавы характеризуются протяжённостью пассивной зоны на потенциодинамических кривых в разы меньше по сравнению с чистым алюминием. Замечено [74, 89] увеличение плотности тока пассивации при увеличении добавок Cd в исходном сплаве. Также в этих сплавах были замечены смещение потенциалов питтингообразования и репассивации в сторону снижения значений.

По методике, представленной в работе [89] были проведены ряд исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов системы Al-Cd, которые содержали Cd в различном количестве вплоть до массовых 7.0%. скорость распространения тока была чуть выше привычной, а именно 10 мВ/с [112]. Как показано в таблице 1.8., по результатам стало понятно, что добавки Cd в количестве до 0.05 массовых % никак не изменяет значения потенциала свободной коррозии.

При легировании алюминия большей концентрацией кадмия происходит сдвиг $E_{св.кор.}$ в более положительную область значений. Так, при содержании Cd в количестве 7%, $E_{св.к.}$ равен -0.800 В. При легировании Cd значения других потенциалов (репассивации, питтингообразования, начала и полной пассивации) смещаются в отрицательную область, сопровождаясь ростом плотности тока [98-168].

На основе полученных данных, можно утверждать, что легирование алюминия кадмием не приводит к увеличению коррозионной стойкости и, следовательно, нецелесообразно для повышения антикоррозионных свойств [168].

Таблица 1.8 - Электрохимические характеристики алюминиево-кадмиевых сплавов

Содержание кадмия масс. %	-E _{стац}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	I _{н.п.} ,мА/см ²	I _{п.п.} ,мА/см ²
0.0	0.990	1.15	1.40	0.680	0.730	0.80	0.20
0.005	0.986	1.20	1.45	0.740	0.780	0.82	0.22
0.01	0.986	1.30	1.45	0.760	0.780	0.83	0.23
0.05	0.986	1.35	1.44	0.800	0.800	0.85	0.24
0.1	0.985	1.40	1.44	0.820	0.850	0.88	0.24
0.4	0.970	1.45	1.45	0.840	0.870	0.92	0.24
0.8	0.940	1.50	1.45	0.860	0.900	1.04	0.26
1.5	0.918	1.55	1.45	0.880	0.900	1.10	0.30
2.5	0.898	1.55	1.45	0.880	0.900	1.23	0.30
5.0	0.858	1.60	1.45	0.890	0.900	1.34	0.30
7.0	0.800	1.60	1.45	0.890	0.900	1.35	0.31

1.5. Выводы и постановка задачи

Существующие исследования и их анализ свидетельствует о том, что одним из ключевых и действенных методов повышения характеристик сплавов является введение легирующих металлов, способных изменить структуру и улучшить их свойства.

Сплавы AlBe являются уже давно известным сплавом и используются во многих отраслях промышленности, но несмотря на это в ходе анализа существующих научных трудов было замечено, что работы по улучшению свойств и характеристик этих сплавов методами легирования не велись вообще или единичные.

В ходе поиска литературы и анализа состояния исследований сплава AlBe-1 стало ясно, что определённые исследования по этому направлению были проведены, но они посвящены какой-то узкой тематике. Никаких данных не было найдено о исследовании добавок Mg, Zn и Cd на микроструктуру, физико-химических и механических свойств сплава AlBe-1.

В настоящее время сплавы на основе алюминия и бериллия с добавками Mg, Zn и Cd широко используются как материалы, имеющие высокую стойкость к разрушению вследствие коррозии. Поэтому необходимость исследования этих сплавов, определить изменения в микроструктуре, в механических свойствах, в термодинамических и других свойствах является актуальной задачей, которую необходимо решить.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВО- БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1 С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

2.1. Изучение микроструктуры, механических свойств сплава AlBe-1 содержащих дополнительный Zn, Mg и Cd

Развитие промышленности и интенсификация производственных процессов требуют от учёных разработки и поиска материалов, имеющих улучшенные характеристики. Особенно актуальными являются разработки сплавов, которые выдерживают большие температуры и не теряют свои эксплуатационные и физико-химические свойства. Одним из способов достижения данной цели, это легирование металлами, которые являются более тугоплавкими, имеют высокую прочность и прочие необходимые свойства [169-171].

Легирование такими металлами как цинк, магний, молибден, тантал, медь, цирконий, платина, иридий, палладий значительно улучшают свойства алюминиевых сплавов, в особенности стойкость к коррозии в различных условиях [123-147].

При анализе существующей литературы по данной тематике, нами не были выявлены сведения о проведённых исследованиях свойств алюминиевого сплава AlBe-1, с добавками магния, цинка и кадмия. Вследствие этого мы поставили цель легировать малыми добавками магния, цинка и кадмия алюминиевый сплав AlBe-1 и провести исследования по изучению влияния каждого из этих добавок на микроструктуру, механические свойства, теплофизические и другие свойства.

По причине высокой химической активности некоторых из компонентов и из-за того, что многие бинарные и тройные сплавы имеют температуру плавления выше чем у чистого алюминия, данные сплавы необходимо синтезировать в лаборатории в специальных печах, а именно с использованием вакуумной печи в атмосфере инертного газа аргон [109, 148].

Только после этого, исходный сплав легировали малыми количествами перечисленных металлов.

Данная часть работы посвящена исследованию влияния легирования на микроструктуру исходного сплава, а также изменение механических свойств с увеличением содержания легирующих компонентов.

В материаловедении одним из основ изучения и определения различных характеристик является микроструктурное исследование. Данное исследование даёт обширное значение о изучаемом материале. Можно увидеть какие фазы присутствуют, как они расположены, их размерность, а также определить влияние добавок других веществ на микроструктуру, влияние различных методов обработки и изменение свойств материала в следствии всех этих изменений [7].

Микроструктура сплавов играет ключевую роль в формировании свойств и эксплуатационных параметров сплавов от микроструктуры зависит прочность, твёрдость, пластичность ударная вязкость усталостная прочность и другие важные свойства материалов. Более того доказана влияние микроструктуры и на физические свойства материалов, это такие свойства как теплопроводность, электропроводность, коэффициент теплового расширения и т.д. [150-160].

Микроструктурные исследования направлены прежде всего на определения фаз, их размеров и расположения, так как они имеют колоссальное значение на те свойства, которым характеризуется сплав. Исследуя микроструктуры нескольких сплавов, мы можем сравнить как изменяется микроструктура и, следовательно, свойства материала от тех или иных влияний. Например, в нашей работе, мы взяли исходный сплав алюминиево-бериллий сплав AlBe-1 и добавили в него другие металлы (Mg, Zn, Cd) в определенном количестве. Следовательно микроструктурный анализ может нам сказать изменения которые произошли в микроструктуре и сопоставив эти данные с полученными данными других видов исследований, например электрохимических, мы можем планировать и предугадать

изменения свойств с увеличением и/или уменьшением определенного компонента. Эту же логику можно применять в случаях когда в сплав не добавляется другой компонент а сплав подвергается различному методу воздействия (тепературное воздействие, механическое и химическое) или отличаются методы заливки расплава в форму и т.д.

В данной работе исследование микроструктур происходил с использованием микроскопа, который применяется для изучения металлических материалов, а именно микроскоп марки БИОМЕД-1 с подключением к компьютеру для улучшения анализа микроструктуры.

Для определения влияния добавок на микроструктуру исходного сплава AlBe-1 были изготовлены образцы определённого размера методом литья, длина которых составлял 5-10 мм, а диаметр 10-16 мм. Перед тем как образцы поместить под микроскоп они подвергались обработке и проводились подготовительные работы с образцом, целью которого являлось достижение хорошей оптической видимости и явного разделения фаз в микроструктуре. А именно, образцы подвергали шлифовке, далее полировке и очищали от загрязнений спиртом. Далее для получения точных данных про фазы и размеры зёрен микроструктуры образцы были погружены в водный раствор 0.5% HF на 1-2 минуты под вытяжной шкаф. Далее образцы промывали и осушали, используя фильтровальную бумагу по методике [151].

По проведённым исследованиям микроструктуры стало понятно, что исходный сплав AlBe-1 и сплавы на его основе с добавлением магния, цинка и кадмия являются раствором твёрдой формы имеющие в себе эвтектические зоны, чьи размеры и вид имеет прямую зависимость от содержания добавок и состава в целом. Изображение микроструктур сплавов на основе AlBe-1 с добавками Mg, Zn, Cd при приближении в x500 раз, представлены на рисунках 2.1 – 2.3.

При этом у образцов микролегированных (0,05 масс. %) магнием, цинком и кадмием микроструктура имеет крупнозернистую структуру и фазовые зерна имеют большой размер. Уменьшение размера фаз можно

наблюдать при увеличении добавок (Mg, Zn, Cd) с одновременным улучшением однородности всей структуры.

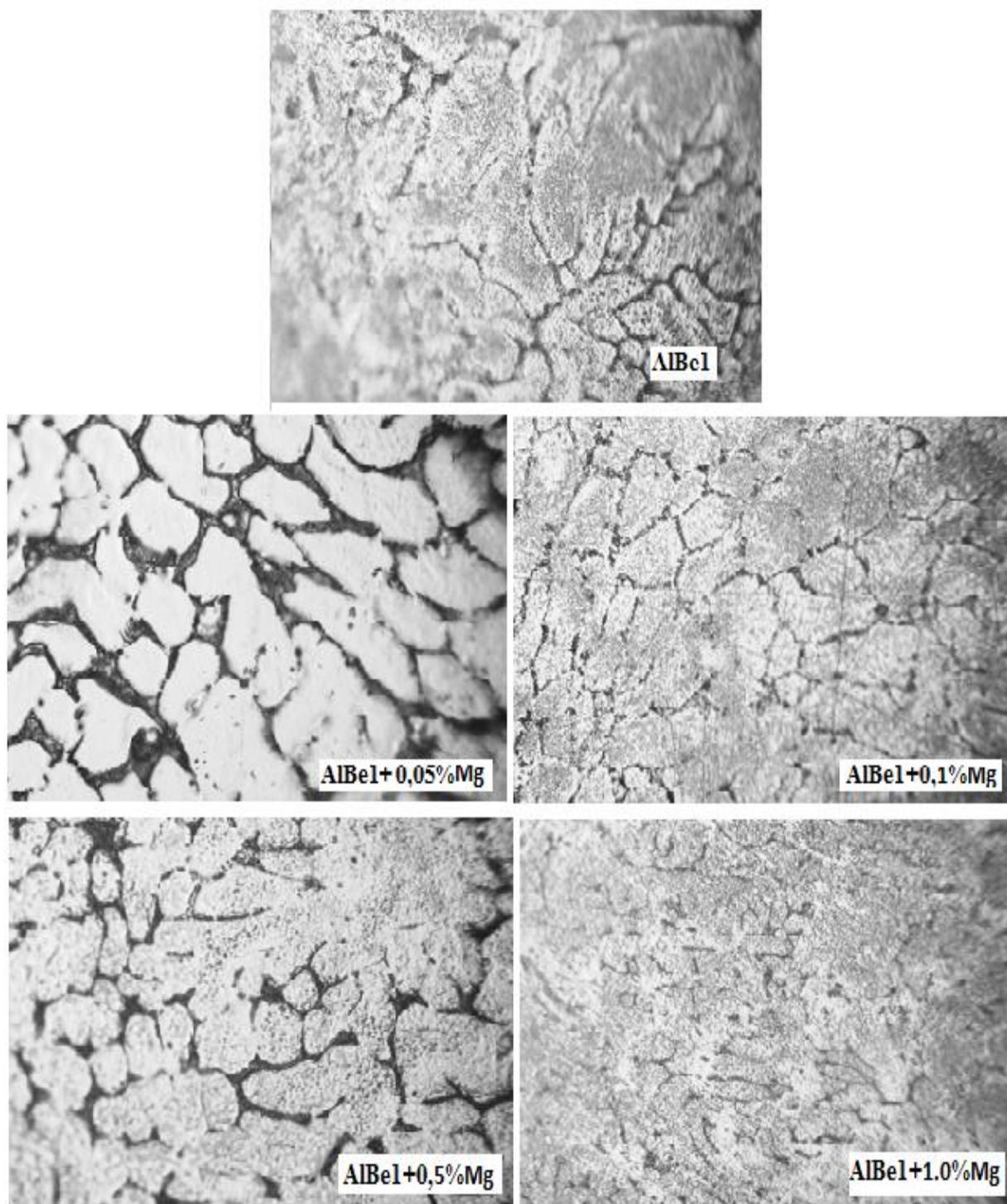


Рисунок 2.1 – Микроструктура образцов сплава AlBe-1 с добавками Mg при увеличении x500

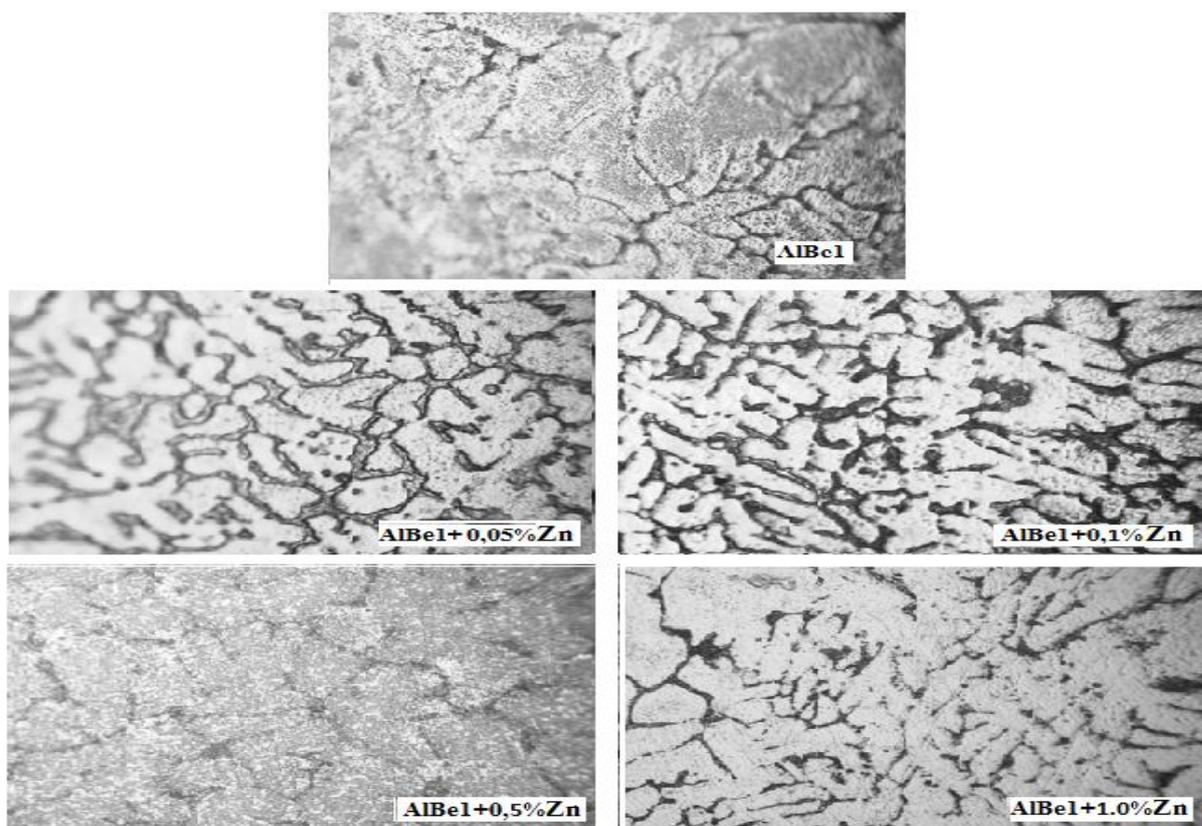


Рисунок 2.2 - Микроструктура образцов сплава AlBe-1 с добавками Zn при увеличении x500

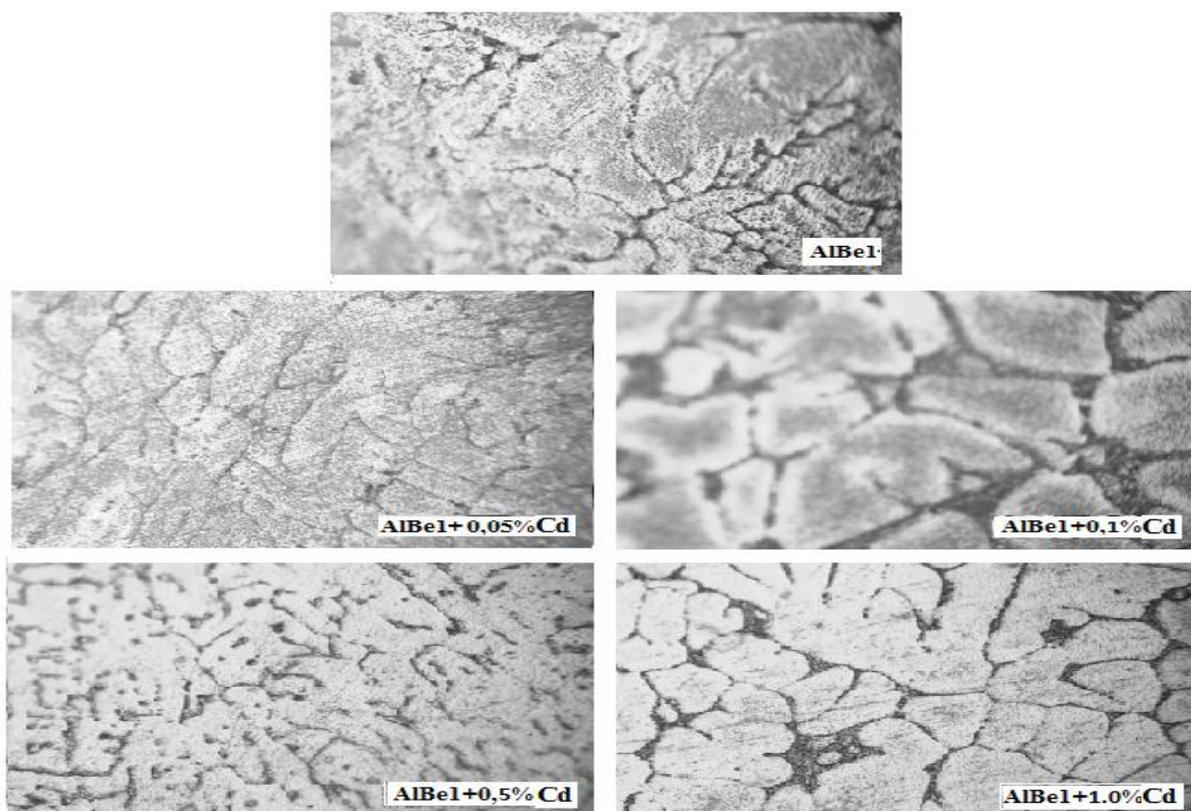


Рисунок 2.3 - Микроструктура образцов сплава AlBe-1 с добавками Cd при увеличении x500

Для определения параметров твёрдости синтезированных нами сплавов был использован классический метод испытания, который назван по имени учёного разработавшего данный метод – Й.А. Бринелля. Испытание образцов имеющих стандартный размер диаметром 16 мм и длиной 10 мм проходило с использованием твердомера марки ТШ-2М.

По результатам проведённых исследований было выяснено что при добавлении магния, цинка и кадмия в небольших количествах, микроструктура исходного сплава претерпевает изменения и за счёт этого твёрдость сплавов увеличивается. Следовательно, использование данных металлов в качестве легирующего компонента является целесообразным, т.к. твёрдость и прочность сплавов увеличивается.

Одним из преимуществ метода Бринелля является то что, зная значения твёрдости НВ и используя специальный коэффициент «к» можно определить предел прочности исследуемых образцов расчётным методом. Для этого используется следующая формула:

$$\sigma_B = k \cdot HB, \quad \text{МПа (кг/мм}^2\text{)}$$

Согласно научным источникам, «к» для алюминиевых сплавов имеет величину 0.25. Используя данное уравнение, были проведены расчёты значений σ_B для всех сплавов. Результаты этих расчётов, а также полученные экспериментальным способом значения можно увидеть в таблице 2.13.

Анализируя представленные в таблице данные, можно прийти к выводу, что среди трёх добавленных в исходный сплав металлов, образцы с добавками Mg и Cd показывают большее значение твёрдости и соответственно расчётной прочности.

Таблица 2.1 – Твёрдость и расчётная прочность образцов легированного различными металлами сплава AlBe-1

Добавка и её содержание в исходном сплаве, масс. %	Твёрдость HB, кгс/мм ²	Расчётная прочность σ_B , МПа
-	21.82	53.51
0.05%Mg	27.55	67.58
0.1%Mg	29.33	71.93
0.5%Mg	30.28	74.26
1.0%Mg	34.57	84.78
0.05%Zn	25.17	61.74
0.1% Zn	27.55	67.58
0.5% Zn	28.42	69.71
1.0% Zn	29.33	71.93
0.05% Cd	31.27	76.71
0.1% Cd	19.08	46.77
0.5% Cd	30.28	74.26
1.0% Cd	33.41	81.96

Проведённые микроструктурные исследования показали нам что они гомогенны и однородны, имеют сложную структуру из твёрдого раствора Al-Mg-Zn, а ещё наблюдается наличие эвтектическую фазу. При начальной кристаллизации формируются интерметаллические фазы, чьи частицы и были выявлены в ходе исследования микроструктуры.

Установлено, что варьирование содержания легирующих добавок приводит к определённым микроструктурным изменениям в алюминиевом сплаве, включая перераспределение фаз, измельчение зерна и модификацию межфазных границ. А именно, при увеличении содержания выбранных металлов (Cd, Zn, Mg) в исходный сплав AlBe-1 структура меняется, повышается однородность и увеличивается мелкозёрнистость.

Полученные результаты показали, что сделанные нами добавки (Mg, Cd, Zn) повысили твёрдость, прочность и долговечность исходного

алюминиевого сплава AlBe-1. Чем выше содержание добавки, тем больше увеличивается твёрдость. Среди этих троих добавок, сплавы, легированные Mg и Cd чуть больше увеличивают твёрдость, в отличие от Zn.

2.2. Методика установки схема изучения теплоёмкости твердых тел

Для успешного выхода на международный рынок металлургической продукции Республики Таджикистан необходимо соответствие требованиям качества металла на уровне мировых стандартов. Например, при совершенствовании старой технологии производства алюминиевых сплавов и разработке новой технологии производства металлопродукции необходимо анализировать все этапы её производства. Для обеспечения структуры и механических и структурных свойств полуфабрикатов необходимо уделять внимание как процессу кристаллизации, так и режимам их термической обработки.

Республика Таджикистан сегодня активно занимается процессом перехода и трансформации экономики от аграрно-индустриальной к более промышленному индустриально-аграрному. И поэтому приняты многие программы развития и поддержки промышленности, которые должны содействовать этому [154].

Современное развитие науки и техники, в частности, материаловедения и других технических наук в основном опирается на достижения учёных данного направления. Основываясь на достижениях и научных исследованиях учёных далее разрабатываются новые материалы, создаются детали и аппараты и строятся заводы. Для нашей страны, которая имеет у себя большой перерабатывающий алюминиевый завод проблема разработки сплавов и использование продуктов этого завода важна как никогда [114].

Поведение алюминиевых сплавов под действием различных внешних факторов определяется совокупностью физико-химических свойств, среди которых важными являются теплоёмкость, коэффициент линейного расширения, плотность металлов, теплопроводность, а также

теплофизические и механические свойства материала. Однако, на данный момент не существует полноценной и подробной информации про алюминиевые сплавы с выбранными в данной работе добавками [119].

Поэтому знания подробной информации о теплофизических свойствах металлов имеет огромное теоретическое и практическое значение. Не зная эти свойства невозможно проектировать и создавать различные установки и конструкции, используемые при высоких температурах, т.к. невозможно предугадать поведение материала при разных значениях температуры [116].

Знания физических и теплофизических свойств алюминиевых сплавов, особенно до температуры плавления, изучены недостаточно и требуют дополнения [119]. При этом следует отметить, что в расчётах по математическому моделированию процесса закалки и затвердевания труб из алюминиевых сплавов используются средние значения теплофизических свойств, что существенно снижает достоверность получаемых результатов и в дальнейшем влияет на качество готовой продукции металлические изделия [117-120].

В связи с этим актуальными становятся сведения об теплофизических и термодинамических свойствах сплава AlBe-1 с добавками металлов в различной концентрации при различных значениях температур, которые являются актуальной научно-практической проблемой и могут на практике привести к решению многих задач в технике.

Для определения изменения теплоёмкости и теплофизических параметров исходного сплава при добавлении легирующих элементов Mg, Zn и Cd был применён метод «Охлаждения», который широко используется для данного типа исследований.

Выявление величин удельной теплоёмкости образцов был произведён на основании закона Ньютон – Рихтера. В случае если температура образца превышает температуры рабочей среды, в данном случае его охлаждение имеет прямую зависимость от теплоёмкости тела и коэффициента теплоотдачи [37, 118-121].

Для определения теплоёмкости объекта исследования можно провести сравнение кривой объекта исследования с кривой полученного при изучении стандартного образца охлаждения с учётом скорости их охлаждения [2,122].

Приведённая ниже формула (2.1) даёт возможность рассчитать количество теплоты (δQ) тела массы m при его охлаждении в градусах dt :

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad \delta Q = C_p^0 m dT \quad (2.1)$$

Площадь поверхности S во время будут пропорциональны количеству тепла δQ_S теряемое через поверхность тела за промежуток времени на поверхности тела и разности температур тела T^0C и окружающей среды T_0 .

$$\delta Q_S = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (2.2)$$

При этом температура всех его точек изменяется одинаково, и уравнение (2.2.) становится более правильным в том случае, если оно отдаёт тепло от тела:

$$\delta Q = \delta Q_S \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) S d\tau \quad (2.3)$$

Далее, преобразовав эту формулу в следующий вид:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (2.4)$$

При условии, что два образца сплавов нагреваются до одинаковой температуры, и параметры α , T и T_0 остаются неизменными в пределах малых температурных интервалов и не зависят от пространственного положения на поверхности образцов, уравнение (2.4) приобретает следующий вид [122]:

$$C_{P_1}^0 m_1 S_2 \alpha_2 \frac{dT}{d\tau}_1 = C_{P_2}^0 m_2 S_1 \alpha_1 \frac{dT}{d\tau}_2. \quad (2.5)$$

Когда стандартный образец и исследуемый имеют одинаковую $S_1=S_2$, а их тепловой коэффициент также $\alpha_1=\alpha_2$, приведённое выше равенство может принять следующий вид [127, 135]:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} \quad (2.6)$$

Применив это уравнения, на основе уже известной удельной теплоёмкости эталонного образца $C_{P_1}^o$, скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ как исследуемого образца так и эталона сравнения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, массы образцов m_1 и m_2 , величину теплоёмкости определяемого вещества $C_{P_2}^o$.

Построение кривых, отражающих характер изменения исследуемых параметров, осуществлялось с использованием прикладных программ Microsoft Excel и SigmaPlot.

Анализ полученных результатов выявил практически полную корреляцию ($R = 0,9996$) между эмпирическими данными и аппроксимирующей моделью, что подтверждает её высокую точность и пригодность для описания рассматриваемой зависимости. При температурах 400°C - 4000°C погрешность измерения теплоёмкости составляет $\pm 1\%$, что указывает на высокую точность полученных данных и при более 400°C $\pm 2.5\%$. В нашем случае ошибка измерения C_P^o составило 1.5% [137].

Вышеупомянутый метод был использован для исследования в следующих работах [123-125], где были проведены исследования по определению теплоёмкости и изменения термодинамических функций алюминиевых и медных сплавов от температуры. В [117, 122, 127] представлены полученные результаты тех исследований.

Свойство материалов сохранять тепло мы определили, используя приведённую на рисунке 2.4 установку. Она состоит из электропечи (3) прикреплённой на стенде (6), с чьей помощью можно изменить положение печи. Исследуемый образец (4) и образец сравнения (5) имеют стандартную форму (30x16 мм). Исследуемые образцы предварительно были просверлены для помещения туда термопар (4 и 5). Термопары подключены к автоматическому цифровому термометру (цифровой мультиметр DI9208L) (7, 8 и 9). Используя терморегулятор (2) вводится нужное значение температуры после чего электропечь можно включить в работу используя

автотрансформатор (ЛАТР) (1).

После запуска установки, начинается процесс записи показания термометров. Синтезированный образец и эталон помещается в печь. После запуска нагрева и достижения заданной температуры, с помощью компьютера и связанного с ним термометров (10) контролируются постоянство этих значений.

Замеры температуры в режиме охлаждения начинаются с того что мы выносим исследуемый образец и эталонный образец из внутренней части печи. После этого начинаем фиксирование температуры с определённым шагом.

Используя компьютерную технику, проводим запись значений каждые 10°С исходя из значений термометра, запись производим вплоть до момента, когда значения температуры образцов будет равен 35 °С.

Измерение теплоёмкости в разных температурных диапазонах является распространённым методом определения термодинамических свойств. Берутся интегралы от значений теплоёмкости в температурном диапазоне 0-Т в результате которых можно определить изменения энтальпии и энтропии веществ:

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.7)$$

$$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (2.8)$$

Далее применив уравнение, приведённое ниже (2.9.) сможем определить энергию Гиббса:

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - [S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)] \quad (2.9)$$

Исследуемый образец нагревается из-за потока, тепла который проходит через среднюю часть теплоизмерительного устройства. Нагрев образца является одним из важных этапов опираясь на который далее определяют теплоёмкость материала. Благодаря применению теплового коэффициента тепломера и разницы температур в нём, который был выявлен в результате калибровочных опытов с использованием медного образца,

можно определить величину теплового потока, поступающего через тепломер, в диапазоне температур до 400 °С, применяя специальную методику [7, 117, 125] и рассчитывается, погрешность которых составляет не более 4%.

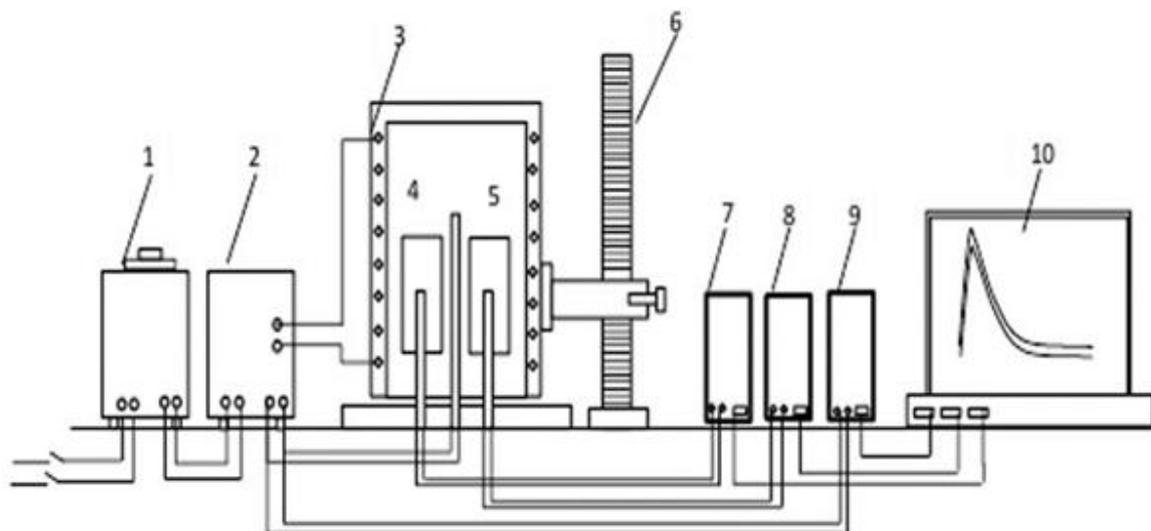


Рисунок 2.4 - Установка для изучения теплофизических свойств

1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – исследуемый сплав; 5 – эталонный образец; 6 – стопка электропечи; 7 – цифровой термометр для образца; 8 – цифровой термометр общего назначения; 9 – цифровой термометр эталона; 10 – регистрационный прибор.

2.3. Исследование влияния легирования магнием на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамические характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1

Легирующая добавка до 6% магния в алюминиевые сплавы значительно усиливает прочностные характеристики твёрдых растворов сплавов и показывает большой эффект прочности рассматриваемых сплавов. Это позволяет сплавам типа 5xxx иметь гораздо более высокие прочностные характеристики по сравнению со сплавами типа 3xxx при сохранении хорошего формируемого сплава. Достижение высоких прочностных характеристик сплавов путём упрочнения магнием твёрдых растворов происходит ввиду эффективности добавки магния в данных сплавах.

Сплавам, имеющим высокие содержания магния, характерна локализованная деформация, распространяемая по границам зёрен внутри их микроструктур, они способны образовывать интерметаллидную фазу Mg_5Al_8 . Кроме того, в них наблюдается тенденция к чрезмерному выделению фаз, замедляющих старение сплавов, что, однако, вызывает в сплаве отрицательный эффект. Указанные факторы способствуют межзерновой коррозии сплавов, в частности, ухудшают их механические свойства. Благодаря указанным свойствам алюминиево-магниевые сплавы типа АlMг нашли широкое применение во многих устройствах, которые используются в сложных рабочих условиях, в которых на оборудование или конструкцию воздействует агрессивная среда, высокие температуры, интенсивные методы использования. В частности, можно отметить, что из них изготавливают детали нефтяных платформ, в судостроении, в деталях кораблей и частей, использующихся в открытых морях или контактирующих с морской средой [35, 122-125].

Для удовлетворения потребности промышленности в лёгких сплавах, которые имеют высокую прочность, хорошие механические и физические, химические и эксплуатационные свойства разрабатываются и синтезируются материалы на основе алюминия с лигатурами из различных металлов и неметаллов, которые вносят в исходный сплав уникальные качества. Однако сплавы на основе алюминия и магния не могут применяться в условиях высокой температуры и в агрессивных средах [21, 127-137].

В этом разделе диссертационной работы приведены исследования, которые были проведены для того, чтобы определить влияние Mg добавленного в расплав на температурную зависимость теплоёмкости, и определить, как изменились термодинамические функции в результате этого изменения в составе.

Для этих исследований были получены образцы определённой формы и размеров в лаборатории «Коррозионностойкие материалы». В лабораторных условиях, в шахтной печи при температурах равных температурам плавления

основных компонентов сплавов (750-850 °С) были синтезированы ряд сплавов для исследования. Основным исходным материалом служил сплав алюминия марки А995 (ГОСТ 158393). После этого, согласно технологии, добавлялись другие компоненты, такие как алюминиево-бериллиевая лигатура, магний марки Мг1 (ГОСТ-804-49) в концентрационных пределах 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 масс. %. По причине того, что магний является легковоспламеняющимся веществом, добавление происходило внутри конверта и алюминиевой фольги. Далее получившиеся расплавы отливали в графитовую изложницу. После охлаждения полученные образцы подвергали механической обработке для очистки и измеряли размеры, которые составляли в длину 30 миллиметров, а диаметр из был равен 16 миллиметров [122-128, 137].

Контроль состава сплавов проводился как качественным, так и количественным методами анализа. Например, измеряли вес шихты и полученных образцов. При выявлении отклонений от состава или по массе, образцы браковались и литье образцов проводили повторно [119].

Данный раздел научной работы посвящён изучению теплоёмкости сплавов на основе алюминия (AlBe-1) с добавками Mg в определённой концентрации, согласно методике, использованной в работах [129-136].

Согласно уравнению 2.6, приведённому в разделе 2.1, эксперимент в режиме «охлаждение» выполнялся с использованием проверенного метода определения теплоёмкости твёрдых тел, учитывающего скорость охлаждения образцов. На первом этапе строились кривые охлаждения, позволяющие определить соответствующую скорость. Эти кривые отражают зависимость температуры образца от времени его охлаждения на воздухе по отношению к эталонному образцу [7].

В рамках текущих исследований допустимая погрешность при измерении теплоёмкости была равна примерно 1,5 %, что считается хорошим уровнем точности.

Установлено, что поведение кривых охлаждения удовлетворительно

описывается уравнением следующей формы:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.10)$$

где a, b, p, k – константы,

τ – продолжительность охлаждения.

При просмотре рисунка 2.2 (а) можно получить представление об изменении температуры во время охлаждения магнийсодержащих образцов. Кривые, описывающие изменение температуры во времени, представлены наклонными участками, что свидетельствует о равномерной динамике охлаждения как исследуемых материалов, так и контрольного образца в процессе охлаждения. При этом на термограммах отсутствуют выраженные тепловые эффекты, которые могли бы указывать на фазовые изменения в ходе процесса [137].

Производная уравнения (2.10) по времени охлаждения τ позволяет получить выражение, использование которого даёт возможность рассчитать скорость охлаждения:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.11)$$

Результаты расчётов магнийсодержащих образцов представлены на рисунке 2.5 в виде графиков скоростей охлаждения. В таблице 2.2. приведены значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk , которые были определены с использованием уравнения (2.11) процессе аппроксимации экспериментальных кривых.

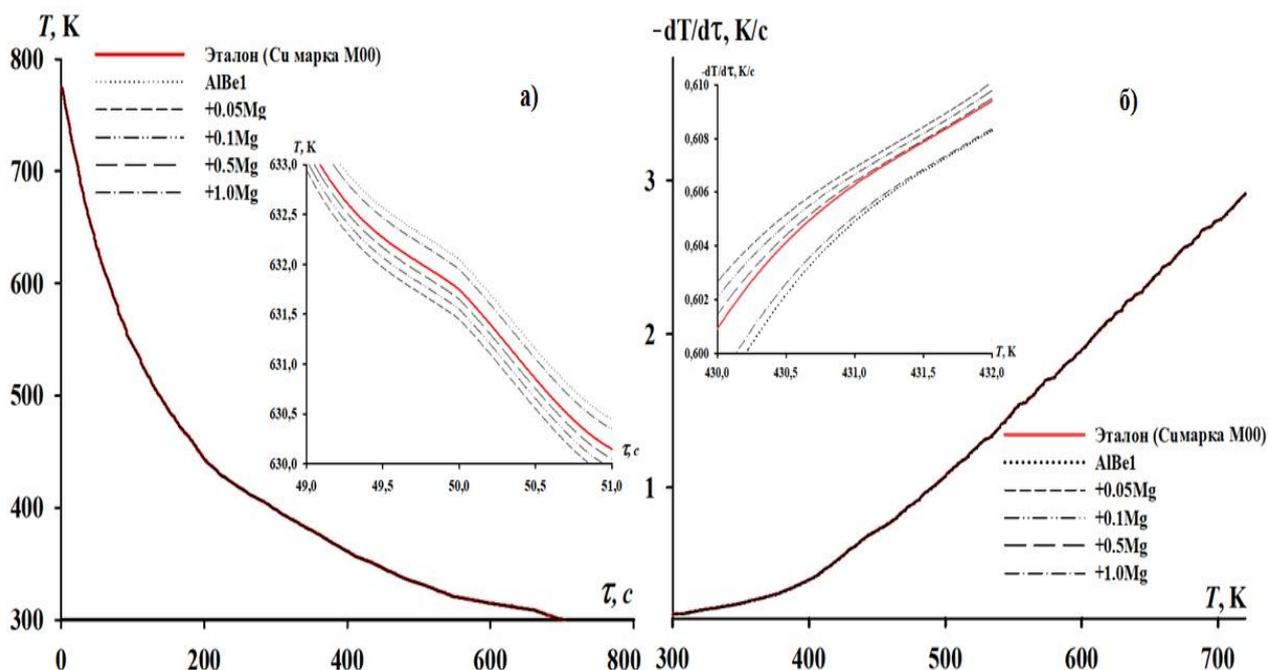


Рисунок 2.5 - Зависимость температуры (а) от времени и скорости охлаждения (б) от температуры для образцов из сплава AlBe-1 с добавкой Mg и эталона

Таблица 2.2 - Значения коэффициентов (a , b , p , k , ab , pk) для расчёта скорости охлаждения образцов из сплава AlBe-1 с добавкой Mg и эталонного образца

Mg в образце, масс. %	a, K	$b \cdot 10^3, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
	326.86	9.61	446.96	5.78	3.15	2.58
0.05	326.66	9.62	446.59	5.80	3.15	2.59
0.1	326.67	9.63	446.68	5.80	3.15	2.59
0.5	326.68	9.63	446.87	5.80	3.15	2.59
1.0	326.70	9.63	447.06	5.80	3.15	2.59
Эталонный образец	326.84	9.62	446.68	5.79	3.15	2.58

Полученные по итогу расчётов по (2.6) скорости охлаждения образцов дали возможность вычислить удельную теплоёмкость сплава AlBe-1 + Mg и эталона сравнения.

На основании уравнения (2.6) были вычислены значения удельной теплоёмкости, представленные в таблице 2.3, а также графически

проиллюстрированные на рисунке 2.6. Полученные данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры и содержания Mg в исследуемом материале наблюдается увеличение удельной теплоёмкости исследуемых образцов. Это означает, что по мере нагревания сплавов средняя кинетическая энергия молекулы во внутри увеличивается. Столкновения передают достаточно энергии, чтобы произошло вращение. Затем вращение вносит вклад во внутреннюю энергию и увеличивает удельную теплоёмкость. При этом состояния колебательной энергии находятся дальше друг от друга, чем состояния вращательной энергии.

При проведении полиномиальной регрессии уравнение следующего вида, которая показывает изменение теплоёмкости AlBe-1 + Mg от температуры:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.12)$$

Таблица 2.3. –Зависимость удельной теплоёмкости AlBe-1 с добавкой Mg и эталонного образца от температуры

Количество Mg в сплаве, масс. %	Т, К					Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	
•	912.83	962.8	1005.82	1050.75	1106.39	17.49
0.05	913.05	963.00	1006.03	1050.96	1106.61	17.49
0.1	913.13	963.09	1006.13	1051.07	1106.73	17.49
0.5	913.63	963.61	1006.67	1051.63	1107.31	17.49
1.0	914.20	964.15	1007.18	1052.11	1107.76	17.47
Рост C_p^0 , %	0.15	0.14	0.14	0.13	0.12	
Эталонный образец	384.99	397.65	408	416.87	425.1	9.4

Значения коэффициентов a, b, c и d, полученные в результате расчётов по уравнению (2.12) для образцов сплава AlBe-1 с добавлением магния, а также для эталонного образца, детально приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Коэффициенты a , b , c , d для определения удельной теплоёмкости с помощью уравнения (2.12)

Мг в образце, 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
	633.26	1.43	2.11	1.47	99.5
0.05	633.48	1.43	2.11	1.47	99.9
0.1	633.52	1.43	2.11	1.47	99.9
0.5	633.97	1.43	2.11	1.47	99.9
1.0	634.63	1.43	2.11	1.47	99.9
Эталон	324.45	0.27	0.028	0.142	1.00

Одним из важных характеристик сплава является его скорость охлаждения. Она показывает, как изменится температура охлаждаемой среды за единицу времени. Поэтому, используя приведённую ниже формулу мы рассчитали коэффициент теплоотдачи исходного сплава, легированного магнием. Расчёты по формуле (2.13) выполняются на основе данных об удельной теплоёмкости материала и скорости его охлаждения:

$$a = \frac{C_{pT}^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S}, \quad (2.13)$$

где T_0 – температура среды;

T – температура образца.

Как видно из графиков на рисунке 2.6(б), коэффициент теплоотдачи возрастает по мере повышения температуры. Аналогичное увеличение наблюдается и при повышении концентрации магния, что подтверждает его влияние на теплопроводные характеристики сплава. Предположительно это происходит из-за появления тепловых неоднородностей в объёме сплава, приводящих к усилению рассеиванию электронов [137].

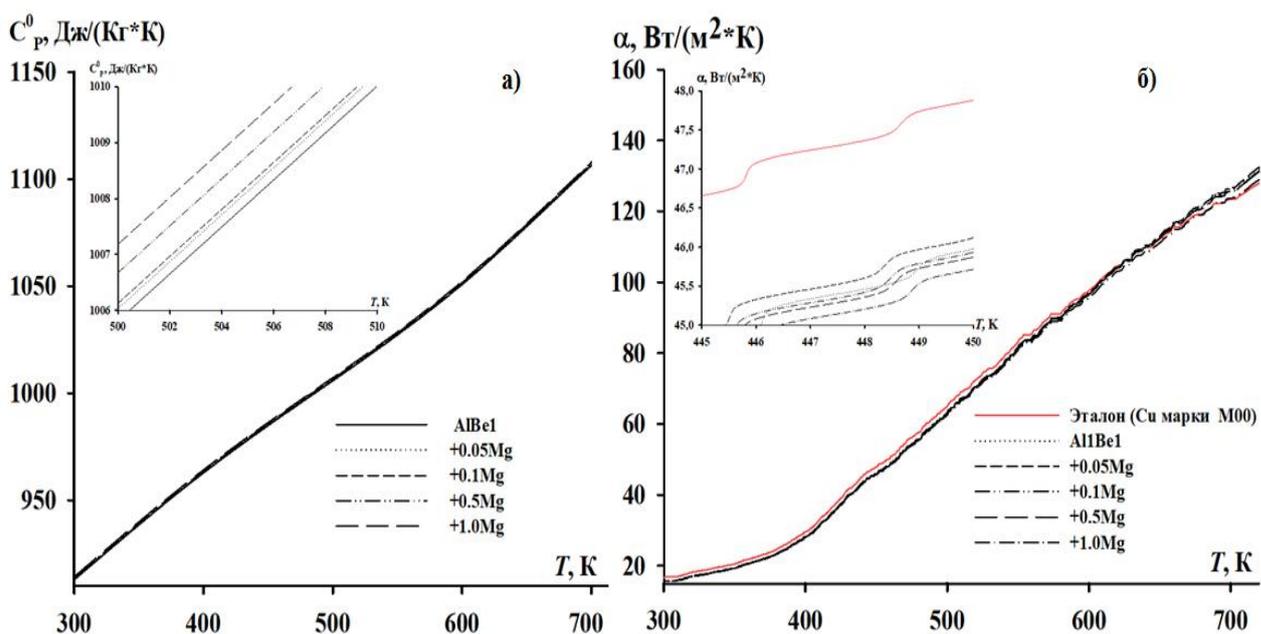


Рисунок 2.6 - Изменение удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlBe-1 +Mg и эталонного образца

Полиномиальные зависимости удельной теплоёмкости, полученные по уравнению (2.12), были использованы для расчёта сдвига термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) в зависимости от температуры на основе уравнений (2.7)–(2.9).

На основе расчётов по уравнениям (2.7) и (2.9), связывающим температурные изменения с термодинамическими функциями — энтальпией, энтропией и энергией Гиббса — были сформированы полиномы удельной теплоёмкости. Полученные значения можно наблюдать в таблице 2.5 и на графике 2.7 с интервалом в 100 К.

Эти данные демонстрируют, что, когда повышается температура эксперимента такие характеристики сплава, как энтальпия и энтропия показывают рост, но энергия Гиббса наоборот, снижение. Система при более высокой температуре имеет большую хаотичность. Оказывается, при повышении температуры хаотичность молекулы внутри сплавов, упорядоченность системы увеличивается, из-за чего энтропия системы могут увеличивать. В указанном диапазоне концентраций от 0,05 до 1,0 массового

процента, добавление магния приводит к небольшому повышению энтальпии и энтропии исходного сплава.

Таблица 2.5 - Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава AlBe-1 с Mg и эталонного образца

Количество Mg в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	Т. К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
-	1.6878	95.563	194.014	296.789	404.520
0.05	1.6882	95.5853	194.0581	296.8553	404.608
0.1	1.6883	95.5898	194.0669	296.8685	404.6256
0.5	1.6891	95.6353	194.1571	297.0034	404.8051
1.0	1.6903	95.7025	194.2901	297.2023	405.0699
Эталонный образец	0.712	39.868	80.166	121.419	163.519
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$				
-	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.848
0.05	0.0056	0.2754	0.4949	0.6823	0.848
0.1	0.0056	0.2754	0.4950	0.6823	0.848
0.5	0.0056	0.2756	0.4952	0.6826	0.848
1.0	0.0057	0.2758	0.4956	0.6831	0.849
Эталонный образец	0.0024	0.114	0.204	0.280	0.344
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
-	-0.0052	-14.581	-53.421	-112.488	-189.141
0.05	-0.0053	-14.5852	-53.4339	-112.5140	-189.183
0.1	-0.0053	-14.5858	-53.4364	-112.5190	-189.192
0.5	-0.0053	-14.5929	-53.4617	-112.5710	-189.279
1.0	-0.0053	-14.6032	-53.4990	-112.6490	-189.408
Эталонный образец	-0.0022	-6.107	-22.242	-46.5847	-77.902

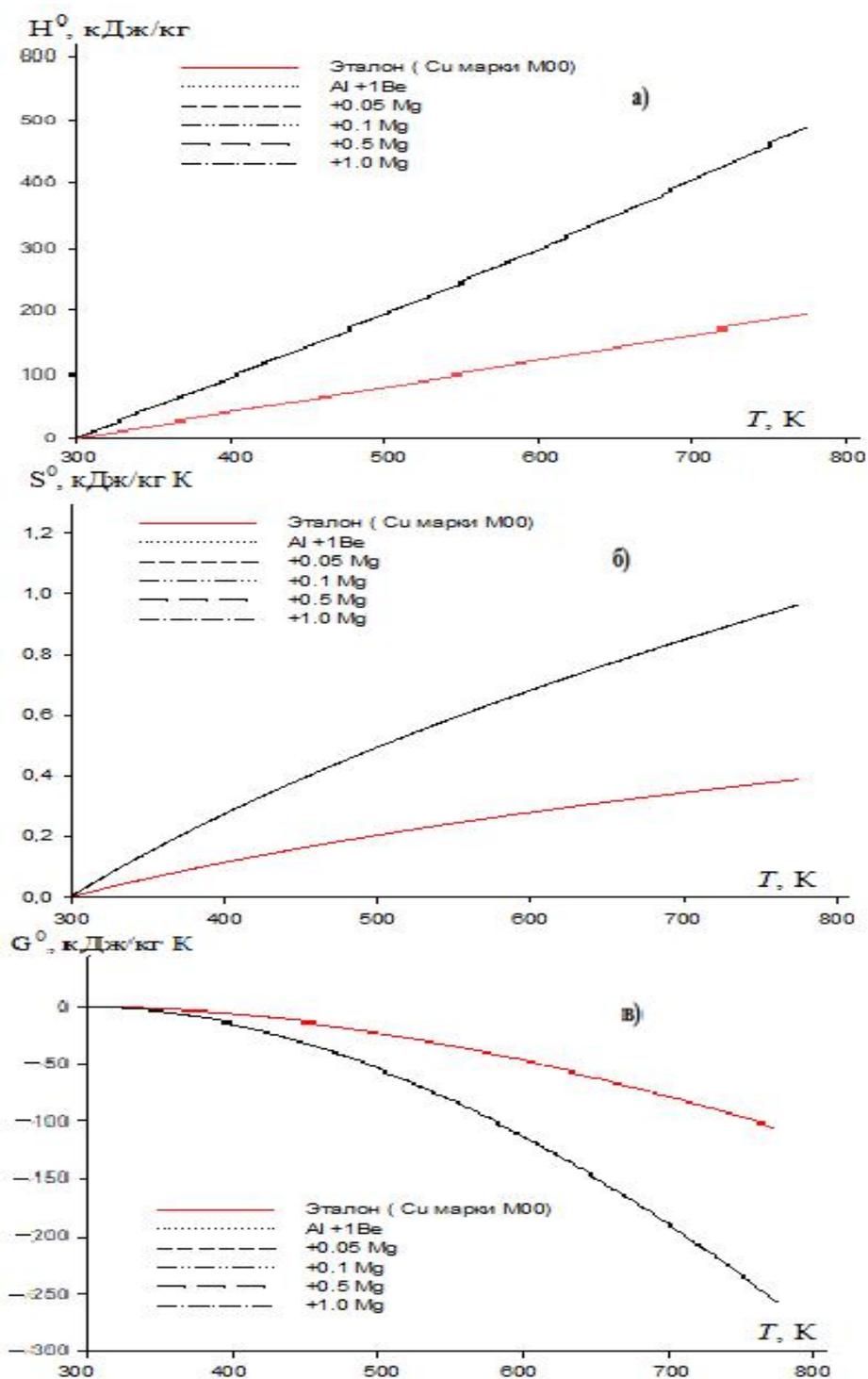


Рисунок 2.7 - Изменения величин энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) сплава AlBe-1 с добавками Mg от температуры

Рост удельной теплоёмкости, энтропии и энтальпии сплава AlBe-1 с добавкой магния объясняется увеличением степени гетерогенности и неоднородности структуры сплавов и изменением характера кристаллизации образовавшегося твёрдого раствора в результате добавки магния в состав.

2.4. Теплоёмкость и изменения термодинамических функций сплава AlBe-1 с содержанием Zn

Определение закономерностей изменения теплофизических характеристик сплавов и их зависимость от температуры представляют собой важную научную задачу, которые могут дать большую выгоду при практическом применении [131]. Поэтому в данном разделе диссертационной работы нами приведены результаты изучения температурной зависимости теплоёмкости полученных сплавов и изменения термодинамических функций сплава AlBe-1 с добавками Zn в различной концентрации.

Термодинамические параметры и теплоёмкость являются ключевыми параметрами при оценке твёрдых тел, и эти параметры определяют свойства веществ при использовании разных температурах. Одним из распространённых и рабочих методов исследования структурных и фазовых переходов – это метод определения удельной теплоёмкости [112, 119, 137-142].

На рисунках 2.8-2.10 и таблицах 2.6-2.9 представлены определённые значения теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций образцов из сплава AlBe-1, модифицированного цинком. В разделе 2.1 подробно приведена методика и аппаратура с помощью которой были определены теплоёмкости образцов.

Экспериментальные данные, отражающие изменение температуры в процессе охлаждения образцов сплава AlBe-1, модифицированного цинком, приведены на рисунке 2.8 (а) и в таблице 2.6. Как видно из графиков, зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) имеют форму равномерно убывающих кривых, что свидетельствует о стабильном снижении температуры как у исследуемых образцов, так и у эталона. При этом на термограммах не зафиксированы тепловые эффекты, указывающие на наличие фазовых превращений в структуре сплава.

Характер изменения температуры при охлаждении образцов сплава AlBe-1, модифицированных цинком, представлен на рисунке 2.4 (а) и

систематизирован в таблице 2.5. Из представленных материалов видно, что графики зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для модифицированного сплава AlBe-1 имеют тенденцию к снижению. Это указывает на равномерное снижение температуры как у исследуемых образцов, так и у контрольного эталона в процессе охлаждения. На термограммах отсутствуют признаки тепловых эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях или переходах внутри сплава.

Графики охлаждения, отражающие изменение температуры образцов из исходного сплава AlBe-1 и полученных на его основе сплавов с добавками Zn и эталонного образца представлены на рисунке 2.8 (б).

В таблице 2.6 приведены коэффициенты a , b , p , k , ab , pk из уравнения (2.11).

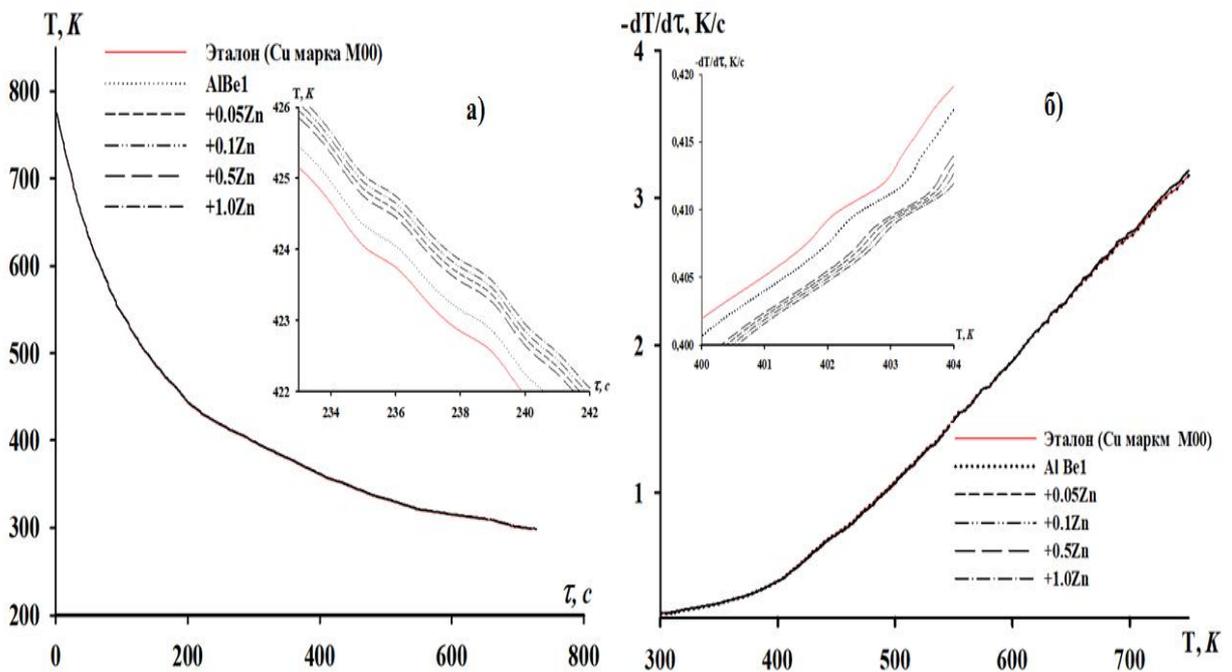


Рисунок 2.8- Кривые зависимости температуры от времени охлаждения (а), и зависимость скорости охлаждения от температуры (б) для цинкосодержащего AlBe-1 и эталона

Таблица 2.6 - Значения коэффициентов (a , b , k , p , pk , ab) из (2.11) для сплава AlBe-1 с добавками Zn и эталонного образца

Zn в сплаве, масс. %	a, K	$b \cdot 10^{-3},$ c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4},$ c^{-1}	$ab,$ $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-1},$ $K \cdot c^{-1}$
Эталон	326.84	0.009.62	446.68	0.0005	3.15	2.58
0.0	326.86	0.009.62	446.95	0.0005	3.15	2.58
0.05	321.98	0.009.87	453.34	0.0006	3.18	2.73
0.1	322.13	0.009,86	453.26	0.0006	3.18	2.73
0.5	321.82	0.009.88	453.42	0.0006	3.18	2.73
1.0	322.14	0.009.86	453.35	0.0006	3.18	2.73

Представленные в таблице 2.7 значения удельной теплоёмкости образцов из сплава AlBe-1 с добавлением цинка, а также эталонного образца, изготовленного из меди (М00), полученные на основе уравнения (2.6) и результатов расчётов, основанных на процессе охлаждения исследуемых материалов. Далее, с использованием метода полиномиальной регрессии, была аппроксимирована температурная зависимость удельной теплоёмкости, что позволило вывести обобщённое уравнение (2.12).

Коэффициенты a , b , c и d , входящие в уравнение (2.12), описывающее температурную зависимость удельной теплоёмкости, приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Используемые для расчёта удельной теплоёмкости коэффициенты a , b , c , d для сплава AlBe-1 с добавками Zn

Количество Zn в сплаве, масс. %	$a,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$b,$ $Дж/(кг \cdot K^2)$	$c \cdot 10^3,$ $Дж/(кг \cdot K^3)$	$d \cdot 10^{-6},$ $Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции, R^2
	633.17	1.43	-2.11	1.47	0.9998
0.05	632.91	1.43	-2.11	1.47	0.9998
0.1	630.85	1.43	-2.11	1.47	0.9998
0.5	628.28	1.43	-2.11	1.47	0.9998
1.0	633.27	1.43	-2.11	1.47	0.9998
Эталон	324.45	0.27	0.028	0.142	1.000

Изменение концентрации легирующих добавок оказывает незначительное влияние на значения этих коэффициентов. При этом коэффициент корреляции между ними составляет 0.9998, что свидетельствует о высокой степени согласованности.

Удельная теплоёмкость синтезированных сплавов на основе сплава AlBe-1, легированных Zn и эталонного образца, и её изменения от температуры приведены в таблице 2.8 и в виде кривых представлены на рисунке 2.9. По величинам удельной теплоёмкости из таблицы 2.8 можно утверждать, что с ростом концентрации Zn в сплаве идёт тенденция снижения теплоёмкости. Тогда увеличение температура имеет обратное влияние, то есть теплоёмкость сплавов увеличивается при росте температуры. Подобные зависимости характерны для всех исследованных сплавов.

Таблица 2.8 - Зависимость удельной теплоёмкости исходного и модифицированного Zn сплавов, от температуры

Количество Zn в сплаве, масс. %	Т, К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
	912.83	962.76	1005.82	1050.75	1106.38
0.05	912.75	962.68	1005.72	1050.65	1106.29
0.1	912.48	962.43	1005.46	1050.39	1106.04
0.5	910.42	960.37	1003.39	1048.33	1103.98
1.0	907.85	957.79	1000.83	1045.76	1101.41
Эталонный образец	384.98	397.66	408	416.86	425.1

Основываясь на рассчитанных величинах скорости охлаждения образцов и удельной теплоёмкости, допускается определение коэффициента теплоотдачи образцов, легированных цинком. Рассчитанные нами удельные теплоёмкости (а) и коэффициенты теплоотдачи (б) сплавов легированных цинком в различной концентрации, а также эталона сравнения представлены в виде кривых на рисунке 2.9(а, б). На основе этих графиков можно констатировать, что коэффициент теплоотдачи сплавов увеличивается с

температурой и уменьшается с ростом количества цинка (рисунок 2.9 б).

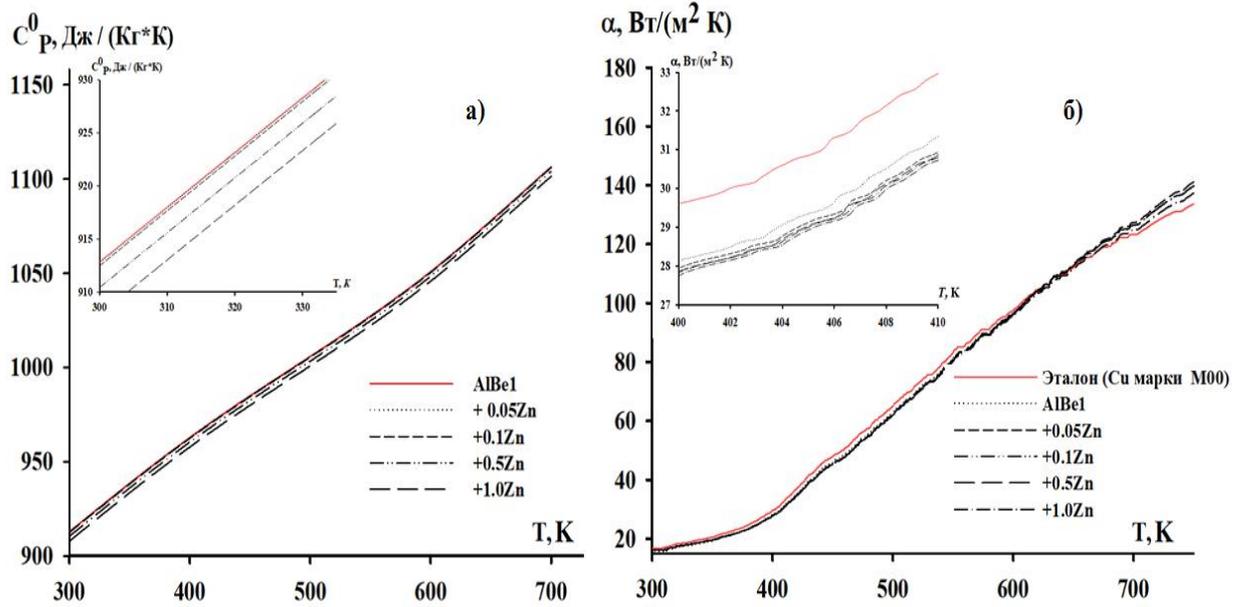


Рисунок 2.9 - Температурное влияние на удельную теплоёмкость (а) и коэффициент теплоотдачи (б) сплава AlBe-1, легированного цинком

Далее, с использованием (2.7)–(2.9) выявили закономерности изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса от температуры для исследуемых новых сплавов. Результаты проведённых расчётов приведены в таблице 2.9, а также визуализированы в виде графиков на рисунке 2.10.

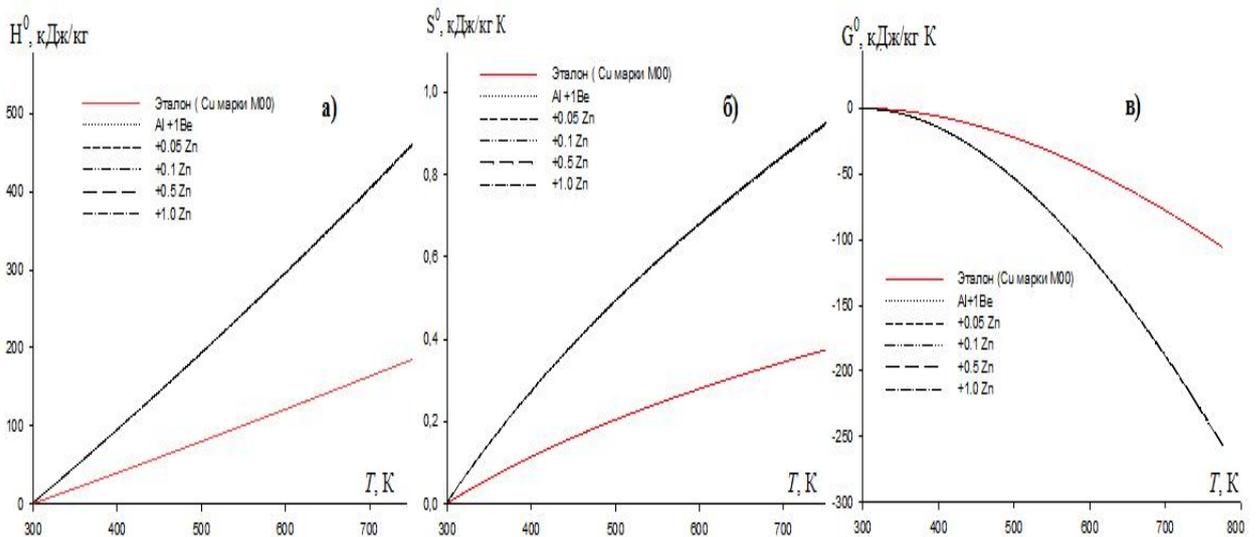


Рисунок 2.10 - Влияние температуры на термодинамические характеристики — энтальпию (а), энтропию (б) и энергию Гиббса (в) — сплава AlBe-1 с добавлением цинка

Таблица 2.9 – Значения теплофизических параметров сплава AlBe-1 с добавками Zn и эталона сравнения и влияния температуры на них

Количество Zn в сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	Т. К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
Эталонный образец	0.712	39.867	80.167	121.419	163.519
-	1.6878	95.563	194.014	296.789	404.520
0,05	1.6875	95.553	193.994	296.759	404.480
0.1	1.6871	95.526	193.942	296.681	404.376
0,5	1.6833	95.317	193.526	296.060	403.549
1.0	1.6785	95.055	193.007	295.283	402.515
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$				
Эталонный образец	0.0024	0.114	0.204	0.280	0.344
-	0.0056	0.275	0.494	0.682	0.848
0.05	0.0056	0.275	0.494	0.682	0.848
0.1	0.0056	0.275	0.494	0.681	0.847
0.5	0.0056	0.274	0.493	0.680	0.846
1.0	0.0056	0.273	0.492	0.678	0.843
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
Эталонный образец	-0.0022	-6.107	-22.242	-46.584	-77.902
-	-0.0052	-14.581	-53.421	-112.488	-189.141
0.05	-0.0052	-14.580	-53.415	-112.476	-189.121
0.1	-0.0052	-14.576	-53.401	-112.446	-189.071
0.5	-0.0052	-14.543	-53.284	-112.203	-188.668
1.0	-0.0052	-14.503	-53.138	-111.900	-188.165

В случае когда массы образцов исследования известны, температурно-зависимые полиномы теплоёмкости, представленные четырёхчленным уравнением, могут быть корректно использованы в режиме охлаждения. Расчёты основаны на сравнении с эталоном (в нашем случае медь) с заданной теплоёмкостью и применении экспериментальных температурных данных, позволяющих оценить скорость охлаждения алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 с содержанием Zn.

Проведённые исследования показали, что температура имеет большое влияние на значения теплоёмкости, энтальпии и энтропии, а именно с ростом температуры все перечисленные параметры увеличиваются, а энергия Гиббса показывает уменьшение.

В результате добавления цинка в исходный сплав AlBe-1 изменяется структура основного сплава что является причиной уменьшения теплоёмкости.

2.5. Влияние малых добавок металлического кадмия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава AlBe-1

Металлы, входящие в группу цветных-лёгких металлов, получили признание и применение и это обусловлено их уникальными и важными свойствами, такими как лёгкость, стойкость к коррозии, отличная проводимость и возможность механической обработки. Благодаря этим качествам цветные металлы стали незаменимыми при производстве материалов, способных выдерживать различные эксплуатационные условия и агрессивные среды, применяться в таких отраслях, как авиация, электроника и многие другие [143-150].

При рациональном подборе компонентов и добавок, сплавы на основе лёгких цветных металлов могут демонстрировать эксплуатационные характеристики, сопоставимые с показателями стали и других широко применяемых в промышленности конструкционных материалов. Вопросы,

связанные с оптимизацией химического состава, модификацией структуры, совершенствованием технологических процессов получения и обработки, сохраняют актуальность, поскольку от их решения зависят механические свойства, срок службы конструкции и оборудования и их надёжность, ну и важный фактор, эффективность и экономия сырья [151–155].

В этой части работы представлены результаты экспериментального определения удельной теплоёмкости сплава AlBe-1, который был легирован малыми добавками Cd. Расчёты основаны на методике, которая представлена в разделе 2.2, а именно на сравнительном анализе с образцом теплоёмкость которого известна.

Рисунок 2.11(а) иллюстрирует температурно-временные кривые охлаждения для сплава AlBe-1 с различным содержанием кадмия, а также для медного эталона (Си М00), что позволяет провести сопоставление теплопроводных характеристик. Зависимость температуры от времени охлаждения для образцов с различным содержанием кадмия может быть выражена с помощью уравнения (2.10), позволяющего рассчитать температурный отклик в процессе охлаждения.

На рисунке 2.11(б) показано изменение температуры в зависимости от скорости охлаждения для образцов из сплава AlBe-1, легированных кадмием, и эталонной меди марки М00. Согласно результатам анализа, данная зависимость имеет полиномиальный характер, что подтверждается соответствующим уравнением (2.11).

Используя методы, показанные в работах [133-137] были вычислены коэффициенты из уравнения (2.11), с помощью обработки с использованием компьютера. В таблице 2.10 представлены коэффициенты (a , b , p , k , ab , pk) для расчётов.

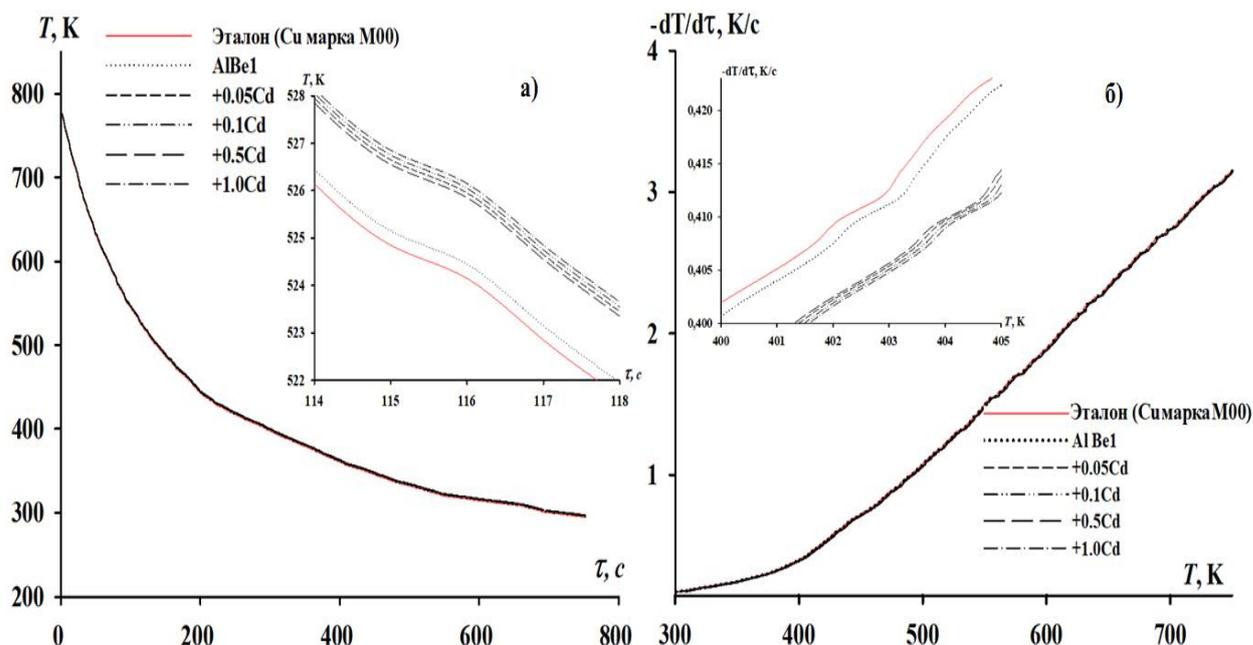


Рисунок 2.11 –Зависимость температуры от времени при охлаждении (а) и изменение скорости охлаждения с температурой (б) для сплавов AlBe-1 с кадмиевыми добавками

Таблица 2.10- Значения коэффициентов (a , b , k , p , pk , ab) для расчёта скорости охлаждения образцов из сплава AlBe-1 с добавками Cd и эталонного образца

Количество Cd в сплаве, масс. %	a , K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	ρ , K	$k \cdot 10^4$, c^{-1}	ab , $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^1$, $K \cdot c^{-1}$
0.00	326.8644	0.962	446.95	0.578	3.15	2.58
0.05	326.9754	0.962	448.33	0.575	3.15	2.58
0.10	326.8320	0.963	448.61	0.575	3.15	2.58
0.50	326.8173	0.963	448.42	0.576	3.15	2.58
1.00	326.8393	0.963	448.70	0.576	3.15	2.58
Эталон	326.8421	0.962	446.68	0.579	3.15	2.58

Удельная теплоёмкость сплава AlBe-1 с добавлением кадмия определялась на основе сравнительного анализа расчётных скоростей охлаждения испытуемых образцов и эталонного образца. В качестве

эталонного материала использовалась медь марки М00. Температурная зависимость удельной теплоёмкости как модифицированного сплава, так и эталона удовлетворительно аппроксимируется уравнением (2.12):

$$C_{p_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Программа Sigma Plot даёт возможность определить значения коэффициентов a , b , c , d из формулы (2.12), в таблице 2.11 эти значения приведены подробно для разных образцов.

Таблица 2.11 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.12) для алюминиевого сплава AlBe-1 с добавками Cd и эталона сравнения

Количество Cd в сплаве, масс. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , 10 ⁻² Дж/(кг·К ³)	d , 10 ⁻⁶ Дж/(кг·К ⁴)	Корреляционный коэффициент, R
Эталонный образец	324.454	0.27	0.028	0.142	1.000
0.00	633.265	1.4326	-0.210	1.470	0.999
0.05	633.086	1.4326	-0.211	1.470	0.999
0.10	632.7497	1.4326	-0.211	1.470	0.999
0.50	630.059	1.4326	-0.211	1.470	0.999
1.00	626.6954	1.4326	-0.211	1.47	0.999

Результаты расчётов зависимости удельной теплоёмкости сплава AlBe-1, легированного кадмием, от температуры, представленные на рисунке 2.12 и в таблице 2.12, показывают, как изменяется удельная теплоёмкость сплава AlBe-1 с добавлением кадмия при нагреве в температурном диапазоне 300–700 °С.

Таблица 2.12 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости
(Дж(кг·К) сплава AlBe-1, с добавками Cd

Количество Cd в сплаве, масс. %	Т.К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
	912.8	962.8	1005.8	1050.7	1106.4
0.05	912.7	962.6	1005.6	1050.6	1106.2
0.10	912.3	962.3	1005.3	1050.3	1105.9
0.50	909.6	959.6	1002.6	1047.5	1103.2
1.00	906.3	956.2	999.5	1044.	1099.8
Эталонный образец	384.9	397.7	408	416.8	425.1

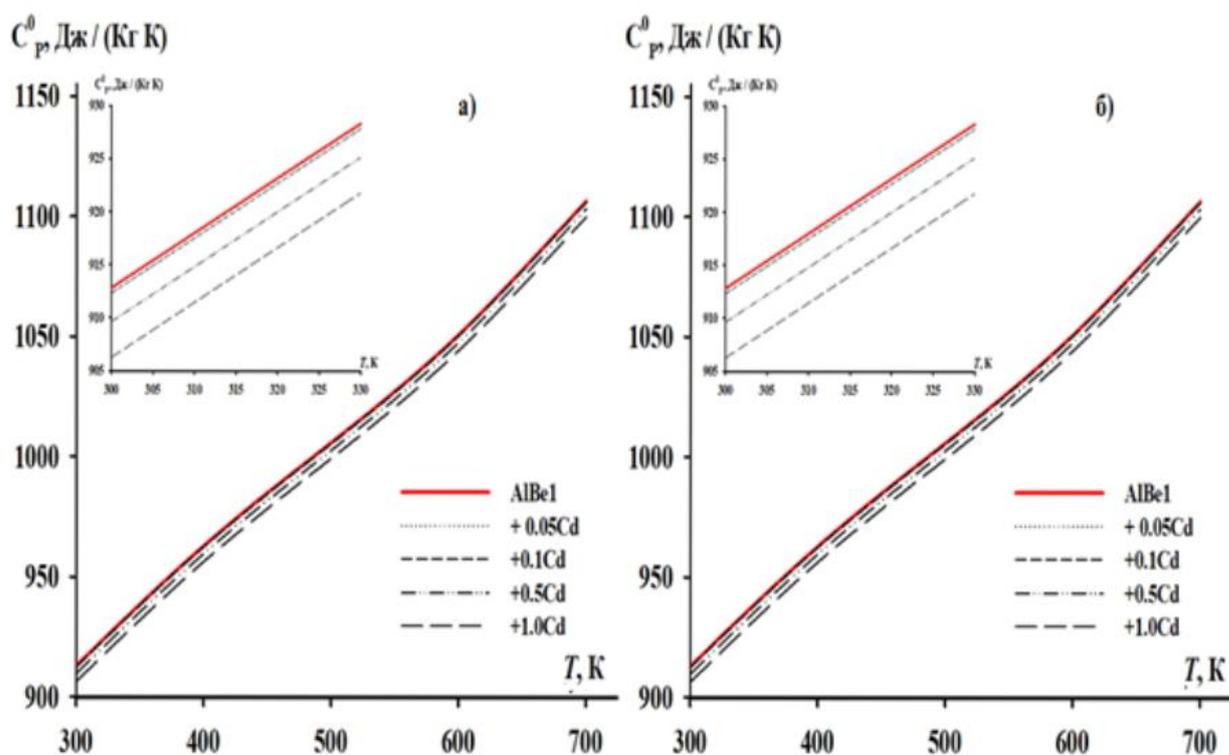


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlBe-1, с Cd и эталона

Определение температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса осуществлялось на основе уравнений (2.7)–(2.9),

описывающих соответствующие термодинамические соотношения. На основании интегралов полиномиальных выражений для удельной теплоёмкости (рис. 2.12, табл. 2.12) были использованы для расчёта в исследуемом температурном диапазоне. В процессе температурного анализа с шагом 100 К установлено, что энтальпия и энтропия обоих образцов (исходного и кадмиевого) возрастают, в то время как значение энергии Гиббса снижается.

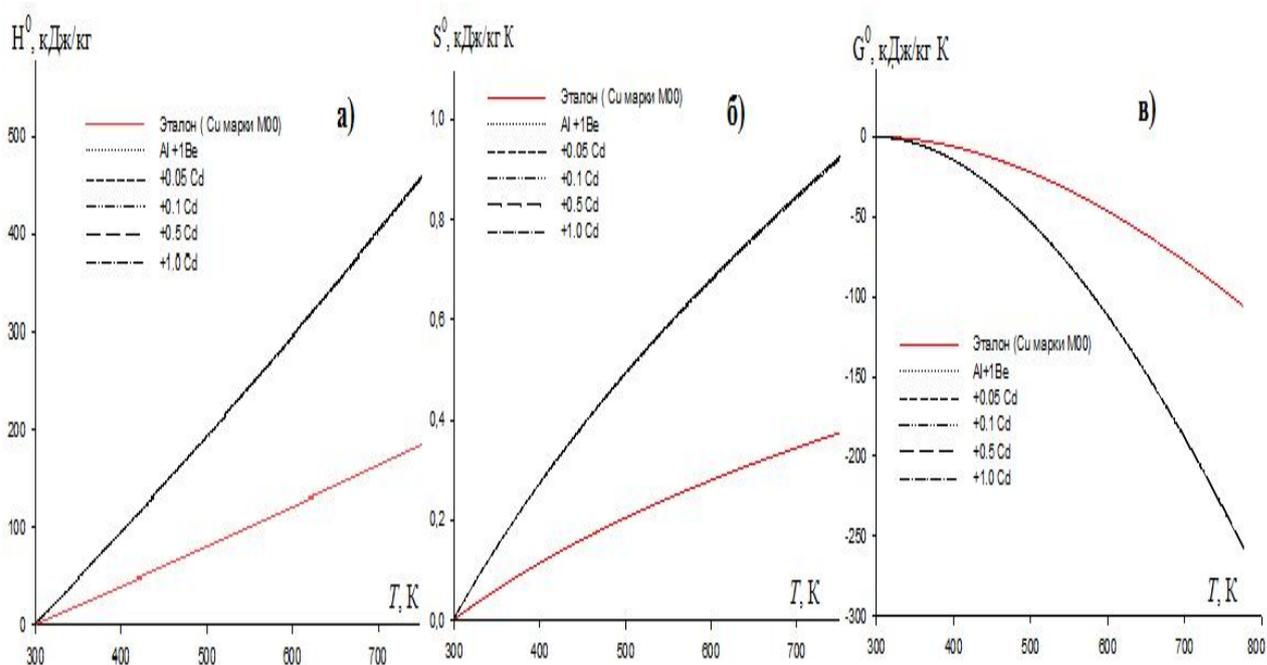


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость энтропии, энтальпии и энергии Гиббса сплава AlBe-1, модифицированного кадмием

Используя метод охлаждения, были определены температурные зависимости сплавов на основе AlBe-1 с добавками Cd в различной концентрации. Особенностью данного метода является то что теплоёмкость исследуемого образца определяют сравнением значений эталонного материала (Si марки М00) теплоёмкость которого уже известна.

Таким образом, на основе полученных полиномиальных зависимостей были определены теплоёмкость, а также термодинамические величины – энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для сплавов системы AlBe-1 с добавками Cd в температурном интервале 300-700К (табл. 2.13).

Таблица 2.13 - Термодинамические функции сплава AlBe-1 с добавками Cd и эталона сравнения, и их зависимость от температуры

Cd в образце, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж} \cdot \text{кг}$				
	Т.К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
Эталонный образец	0.712	39.867	80.166	121.419	163.51
-	1.687	95.563	194.014	296.789	404.52
0.05	1.687	95.544	193.978	296.735	404.448
0.1	1.686	95.510	193.910	296.634	404.313
0.5	1.681	95.236	193.367	295.821	403.232
1.0	1.675	94.894	192.688	294.806	401.880
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж}(\text{кг} \cdot \text{К})$				
Эталонный образец	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
-	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.8481
0.05	0.0056	0.2753	0.4948	0.6820	0.8479
0.1	0.0056	0.2752	0.4946	0.6817	0.8476
0.5	0.0056	0.2744	0.4932	0.6799	0.8454
1.0	0.0056	0.2734	0.4915	0.6775	0.8425
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
Эталонный образец	-0.00220	-6.10716	-22.2427	-46.58	-77.90
-	-0.00522	-14.5817	-53.4216	-112.48	-189.14
0.05	-0.00522	-14.5789	-53.4114	-112.46	-189.1
0.1	-0.00522	-14.5736	-53.3924	-112.42	-189.04
0.5	-0.00521	-14.5314	-53.2399	-112.11	-188.51
1.0	-0.00519	-14.4786	-53.0493	-111.71	-187.85

Согласно результатам расчётов полиномиальных зависимостей, можно утверждать, что рост температуры в исследованной среде приводит к увеличению теплоёмкости образцов, а также энтропии и энтальпии сплавов, содержащих кадмий. И соответственно наблюдается уменьшение энергии Гиббса, что соответствует теоретическому пониманию процесса. При проведении этих исследований были проанализированы количественное влияние добавок кадмия на теплофизические параметры. В итоге стало понятно, что при увеличении содержания кадмия проявляется обратная тенденция: теплоёмкость образцов, значения энтальпии и энтропии уменьшаются, энергия Гиббса наоборот. Расчёты выполнены в соответствии с методиками, изложенными в источниках [118, 137].

2.6. Выводы главы 2

В конце приведены заключения по полученным результатам исследований. В таблице 2.14-2.15 приведены обобщённые результаты изучения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого - бериллиевого сплава AlBe-1, в результате легирования Mg, Zn и Cd в различной концентрации.

Анализ полученных результатов показал, что добавление Mg, Zn и Cd в исходный сплав изменяют теплофизические свойства и наблюдается уменьшение значений энтальпии, энтропии и удельной теплоёмкости исследуемых образцов.

Температурный фактор оказывает непосредственное влияние на основные термодинамические характеристики сплавов. По мере её увеличения происходит рост энтальпии, энтропии и удельной теплоёмкости, сопровождающийся снижением энергии Гиббса, что соответствует общим закономерностям термодинамики.

В таблице 2.14 показано, что среди сплавов с разными элементами сплавы с кадмием имеют более низкую теплоёмкость по сравнению со сплавами с цинком и магнием.

Таблица 2.14 – Удельная теплоёмкость (Дж/(кг·К)) сплава AlBe-1, с добавками Mg, Zn, Cd, 1.0 масс. % и эталона сравнения и её изменения от температуры

Добавка сплаве, масс. %	Т,К				
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
Исх. AlBe-1	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
1.0%Mg	914.2	964.15	1007.18	1052.12	1107.76
1.0% Zn	907.85	957.79	1000.83	1045.76	1101.41
1.0% Cd	906.26	956.21	999.24	1044.17	1099.82
Эталонный образец	384.98	397.6	408	416.86	425.1

Из результатов можно сделать вывод, что для алюминиевых сплавов AlBe-1, модифицированных малыми количествами магния, кадмия и цинка основные теплофизические параметры как теплоёмкость, энтропия и энтальпия с подъёмом температуры в среде увеличивается, в отличии от энергии Гиббса, которая снижает свои значения. Результаты этих исследований можно увидеть в таблице 2.14 и в таблице 2.15.

Таблица 2.15. – Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава AlBe-1, содержащих Zn, Mg, Cd в 1.0 масс. % и эталона сравнения

Добавка сплаве, масс. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	Т, К				
	300	400	500	600	700
-	1.6878	95.563	194.014	296.7896	404.52
1,0% Mg	1.6903	95.702	194.29	297.2023	405.070
1,0% Zn	1.6785	95.055	193.007	295.2834	402.515
1,0% Cd	1.6756	94.894	192.68	294.8065	401.88
Эталонный образец	0.712	39.867	80.166	121.419	163.519
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$				
-	0.0056	0.275	0.494	0.6821	0.8481
1.0% Mg	0.0057	0.275	0.495	0.6831	0.8493
1.0% Zn	0.0056	0.273	0.492	0.6786	0.8438
1.0% Cd	0.0056	0.273	0.491	0.6775	0.8425
Эталонный образец	0.0024	0.114	0.204	0.28	0.3449
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
-	-0.0052	-14.581	-53.421	-112.488	-189.141
1.0% Mg	-0.0052	-14.603	-53.499	-112.649	-189.408
1.0% Zn	-0.0052	-14.503	-53.138	-111.900	-188.165
1.0% Cd	-0.0052	-14.478	-53.049	-111.714	-187.856
Эталонный образец	-0.0022	-6.107	-22.242	-46.5847	-77.902

На основании данных таблицы, можно заключить, что теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов снижается при замене добавок Mg на Zn и Cd, а энергия Гиббса наоборот, что свидетельствует о противоположной тенденции.

Проведённые исследования позволили установить, что разработанные уравнения достоверно описывают поведение термодинамических функций в зависимости от температуры для сплава AlBe-1, модифицированного Mg, Zn и Cd, при этом точность аппроксимации составляет $R^2 = 0,996- 0.999$.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1 С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

3.1. Используемый для исследования метод и оборудования

Алюминиевые и другие сплавы являются важнейшими конструкционными материалами в промышленности. В процессе хранения и эксплуатации металлоконструкций они взаимодействуют с окружающей средой, которые в результате они разрушаются. В частности, результате коррозии металлов и сплавов ржавеют железные мостовые конструкции, железные крыши зданий, цеховое оборудование, подземные железные трубопроводы и т.д.

После изучения механизма и кинетики процесса окисления, появляется полное представление о стадиях данного процесса и закономерностях окисления в целом. Это имеет важное значение как в научном плане, так и в практическом, поскольку в настоящее время исследование кинетики окисления металлов и сплавов кислородом в газовой фазе является актуальной задачей над которым работают многие учёные данного направления [154-170].

Учёные работающие в данном направлении разработали специальную установку для изучения процесса окисления металлических материалов. Данная установка собрана на основе печи Таммана и позволяет определить свойства материалов в твёрдом виде. Общую схему установки можно увидеть на рисунке 3.1.

Используемый при данных исследованиях метод непрерывного взвешивания образцов, является широко используемым методом для определения коррозионных процессов в сплавах при высоких температурах. Особенность этого метода заключается в его конструкции, которая обеспечивает простоту использования и позволяет подробно исследовать кинетику процесса окисления.

Используя катетометр марки КМ-8 были зафиксированы изменения

массы образцов исходя из длины пружины, на которой фиксируется тигель с образцом, и длина которого претерпевает изменение в ходе исследования. Для синтезирования сплавов применяли тигель из оксида алюминия стандартного размера (18x26 мм). С целью достижения стабильной массы, используемые тигли были прокалены при температуре 1273–1473 К примерно 90 минут. Массу образцов для исследования измеряли на лабораторных весах как до опыта, так и после. Измерение температурных значений осуществлялось с использованием термопары изготовленной из платины–платинородия. Чувствительный элемент термопары был помещён непосредственно на поверхность материала, с целью получения максимально точные значения.

Перед началом эксперимента используемый для исследования тигель и исследуемый образец подвергаются предварительному взвешиванию.

Тиристорное управление даёт возможность управления тепловой нагрузки печи с целью поддержания установленной стабильной температуры (точность ± 2 °С). Контроль заданной температуры и регистрация её значений производится с использованием потенциометрического прибора марки ПП-63. По завершении термической обработки система охлаждается до комнатной температуры, после чего производится оценка площади реакционной поверхности образцов для последующего анализа.

Константу скорости окисления (K) находят, используя исходную формулу, можно рассчитать экспериментальную погрешность исследования:

$$K = \frac{(g/s)^2}{t}, \quad (3.1)$$

g – масса образца,

s – площадь поверхности,

t – продолжительность опыта.

Погрешность измерения, при данных измерениях, имеет значение меньше 9.62%

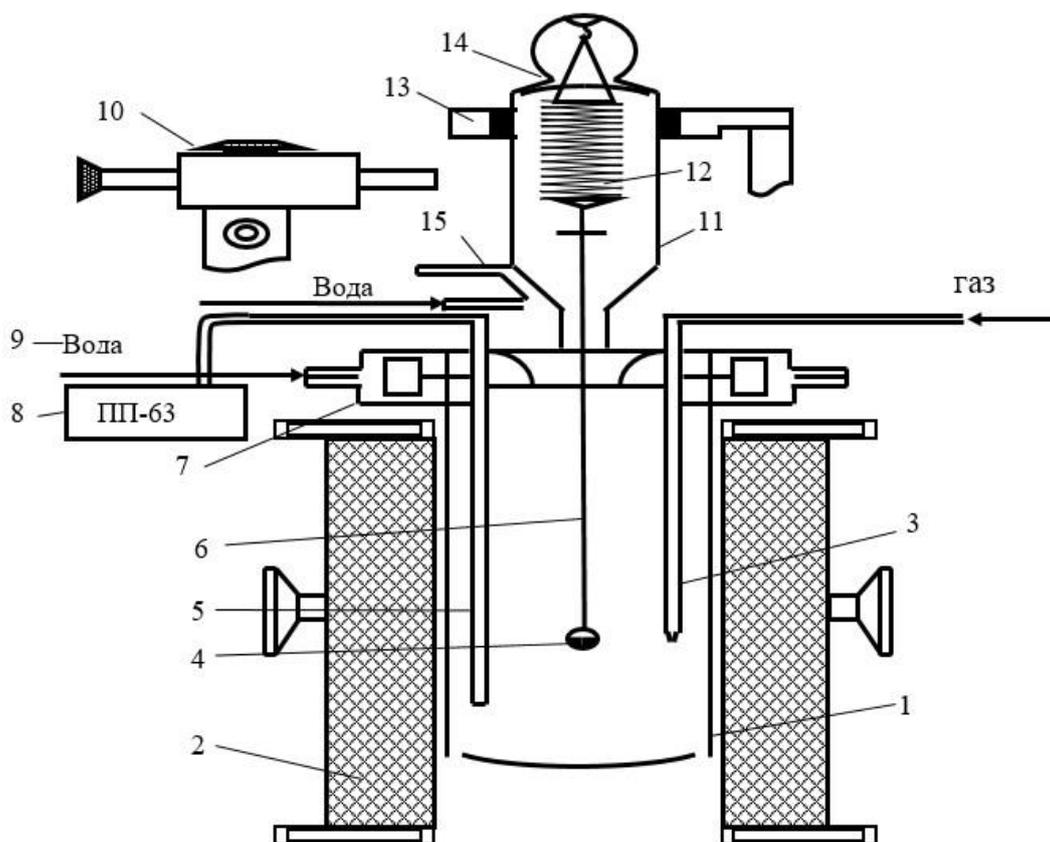


Рисунок 3.1 - Схематическое изображение установки для исследования процесса окисления образцов:

- | | | |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 - печь Таммана; | 10 - катетометр; | 11 - чехол из молибденового стекла; |
| 2 - чехол из оксида алюминия; | 12 - пружина из молибденовой проволоки; | 13 - подставка; |
| 3 - газопроводящая трубка; | 4-тигель; | 14 - крышка; |
| 5 - термопара; | 6 - платиновая нить; | 15 - трон и холодильник. |
| 7 - водоохлаждаемая крышка; | | |
| 8 - потенциометр; | 9 – источник воды; | |

После проведения процесса окисления, образцы были вынуты из печи и проанализированы на рентгеновском дифрактометре марки ДРОН-3.0М на определение образовавшихся продуктов окисления.

Для получения исходного сплава были использованы следующие материалы: Al – марки А7 (ГОСТ11069-2001) а также такие металлы как Be, Mg, Zn и Cd – марки ХЧ которые соответствуют ГОСТу 4459-78.

Для проведения исследований, запланированных в данной диссертации, были синтезированы в вакуумной печи сопротивления сплавы на основе

алюминия с содержанием бериллия в количестве 1 масс. %. Эти сплавы являлись исходным сплавом в которые были дополнительно введены добавки Mg, Zn, Cd в количествах 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 масс. %. В шахтной электрической печи при температуре 750-850°C происходило получение образцов для исследования из всех вариаций сплавов. Выбор тигля из корунда (Al_2O_3) для расплавления исходных компонентов был основан на физико-химических свойствах использованных элементов. Образец с тиглем помещался внутрь печи где температура имеет максимальное значение и это значение находится под контролем системы. Рост температуры в среднем происходит со скоростью 2-3 °C в минуту. Особое внимание уделяется пружине на котором закреплён образец и поэтому его положение перед началом работ фиксировали с помощью катетометра. Далее, с началом процесса окисления фиксировали и отмечали каждую точку в определённом промежутком времени. Эти значения далее станут основой для получения кривых окисления с течением времени.

Шихту из которого были получены исследуемые образцы взвешивали, используя весы марки АРВ-200 которая имеет точность $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. В таблице 3.1 приведены образцы и концентрация каждого из элементов.

Таблица 3.1 - Химический состав синтезированных образцов

№	Процентное содержание основного металла в сплаве	Добавка в образце, масс. %
	Al	Cd, Mg, Zn
1	99.0 + 1 мас.% Be	
2	98.95 + 1 мас.% Be	0.05
3	98.90 + 1 мас.% Be	0.1
4	98.5 + 1 мас.% Be	0.5
5	98.0 + 1 мас.% Be	1.0

3.2. Кинетика окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 с магнием

Известно, что уникальные физико-химические свойства сплавов алюминия с бериллием придают им низкую плотность и высокую прочность. Сочетание этих качеств в материалах с добавки магния позволяет получать изделия и конструкции с прочными характеристиками и малым весом [155].

В частности, наиболее распространёнными легирующими добавками, используемыми в алюминиевых сплавах, являются такие металлы, как магний, марганец, цинк и др. Потому, что магний улучшает структуру и повышает текучесть и прочность материала. Включение магния также позволяет создавать более прочные сплавы с меньшим количеством зёрен атома. При этом с помощью других металлов повышается коррозионная стойкость сплавов [156, 157, 172].

На основе фазовой диаграммы указанной системы синтезирован ряд алюминиевых сплавов AlBe-1, содержащих 1.0 масс. % Be. Далее эти сплавы были приняты как исходный сплав, и на их основе легированием были получены сплавы, которые содержали Mg 0.05; 0.1; 0.5; и 1.0. в массовом проценте. Контроль состава сплава происходил как качественно, так и количественно, с учётом угара металлов. Выборочно отбирали образцы из полученных сплавов для проведения химического анализа. Параллельно с этим, с использованием точных весов измеряли вес исходной шихты и полученного материала. В случаях возникновения нестыковок и отклонения состава на 2-3%, образец браковался и заново получали требуемый состав. Расплавление материалов производили, используя печь типа СШОЛ [173-175].

Далее, все эти образцы исследовались для определения основных параметров в процессе окисления при доступе кислорода. Полученные значения при исследовании образцов из сплава AlBe-1, с добавками магния подробно приведены в таблицах 3.2. и 3.3. и в виде кривых на рисунках 3.2-3.7. Стоит отметить что исследования проводили при трёх разных

температурах 723, 773 и 823 К.

Рисунок 3.2 иллюстрирует изменения массы исследуемых образцов во времени. Данный рисунок показывает окисление сплава AlBe-1 (а) и его модифицированных вариаций с содержанием магния в массовых процентах 0,05 (б), 0,5 (в) и 1,0 (г), которые были нагреты до температур 723, 773 и 823 К. На всех графиках прослеживается одинаковая тенденция протекания взаимодействия: в первые 20–30 минут наблюдается резкое увеличение массы за счёт интенсивного окисления, после чего процесс замедляется в виду образования продуктов окисления и изменение массы практически прекращается.

Установлено, что как повышение температуры, так и увеличение концентрации магния приводят к росту скорости окисления алюминиевого сплава AlBe-1. Причём температурный фактор оказывает влияние вне зависимости от степени легирования. В связи с этим исследование кинетики окисления проводилось для каждого модифицированного состава отдельно. К примеру, у исходного сплава AlBe-1 который не содержит дополнительные добавки, истинная скорость окисления возрастает с $3,67 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723 К до $4,28 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 823 градусов кельвин [176].

В таблице 3.2 подробно представлены значения энергии активации и скорости окисления. Они указывают на то, что энергия активации процесса окисления для исходного сплава AlBe-1 составляет 118,5 кДж/моль. При добавлении 0,05 мас.% магния наблюдается небольшое увеличению скорости окисления, что становится ещё больше с ростом температуры исследования. На рисунке 3.2 (б) отчётливо прослеживается зависимость между температурой, временем и скоростью окисления модифицированного сплава.

При проведении исследования был замечен быстрый прирост удельной массы на начальной стадии окисления, завершающийся через 30–40 минут. После этого фаза активного окисления сменяется стадией стабилизации массы, то есть прекращения прироста массы. При этом примерно одинаковая закономерность наблюдается у всех образцов, как исходного материала, так и

синтезированных сплавов.

Истинная скорость окисления сплава AlBe-1, легированного 0,05 массовым процентом магния, имеет следующие величины: при 723 К — $3,68 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при 773 К — $3,90 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при 823 К — $4,31 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. На последней температуре удельная масса стабилизируется спустя 20–30 минут и составляет приблизительно $14,0 \cdot 10^{-2}$ кг/м². Как показано в таблице 3.2, кажущаяся энергия активации процесса окисления этого сплава равна 116,2 кДж/моль.

При анализе кривых протекания окисления изображённых на рисунке 3.2 (в, г), можно заметить что при увеличении содержания магния в исходном AlBe-1 0,5 и 1,0 мас.% скорость процесса окисления и соответственно привес образцов увеличивается. Образец содержащий наибольшее количество магния (1,0 мас.%) имеет наименьшее значение энергии активации. Иными словами, если выразить это в цифрах, у образца содержащего 0,1 мас.% магния энергия активации равняется 110,5 кДж/моль, а скорость окисления возрастает с $3,72 \cdot 10^{-4}$ до $4,35 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ в интервале температур от 723 К до 823 К.

Данные таблицы 3.2 показывают, что легирование алюминиевого сплава AlBe-1 0,5 мас.% магния приводит к снижению энергии активации до 104,3 кДж/моль, при этом скорость окисления возрастает с $3,81 \cdot 10^{-4}$ до $4,39 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при увеличении температуры от 723 К до 823 К.

Из кривых на рисунке 3.2 (в, г), можно заметить, что, интенсивное увеличение массы образцов сплава AlBe-1, легированного магнием в концентрациях 0,5 и 1,0 мас. %, наблюдается с начала испытаний и продолжается в течение первых 10–15 минут процесса.

Рост массы изучаемых образцов указывает на высокую интенсивность окисления на начальном этапе, что отражает характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe-1 с добавлением 1,0% магния. На ранней стадии окисления, образовавшаяся плёнка имеет шероховатости и не обладает защитными характеристиками для предотвращения дальнейшего

ОКИСЛЕНИЯ.

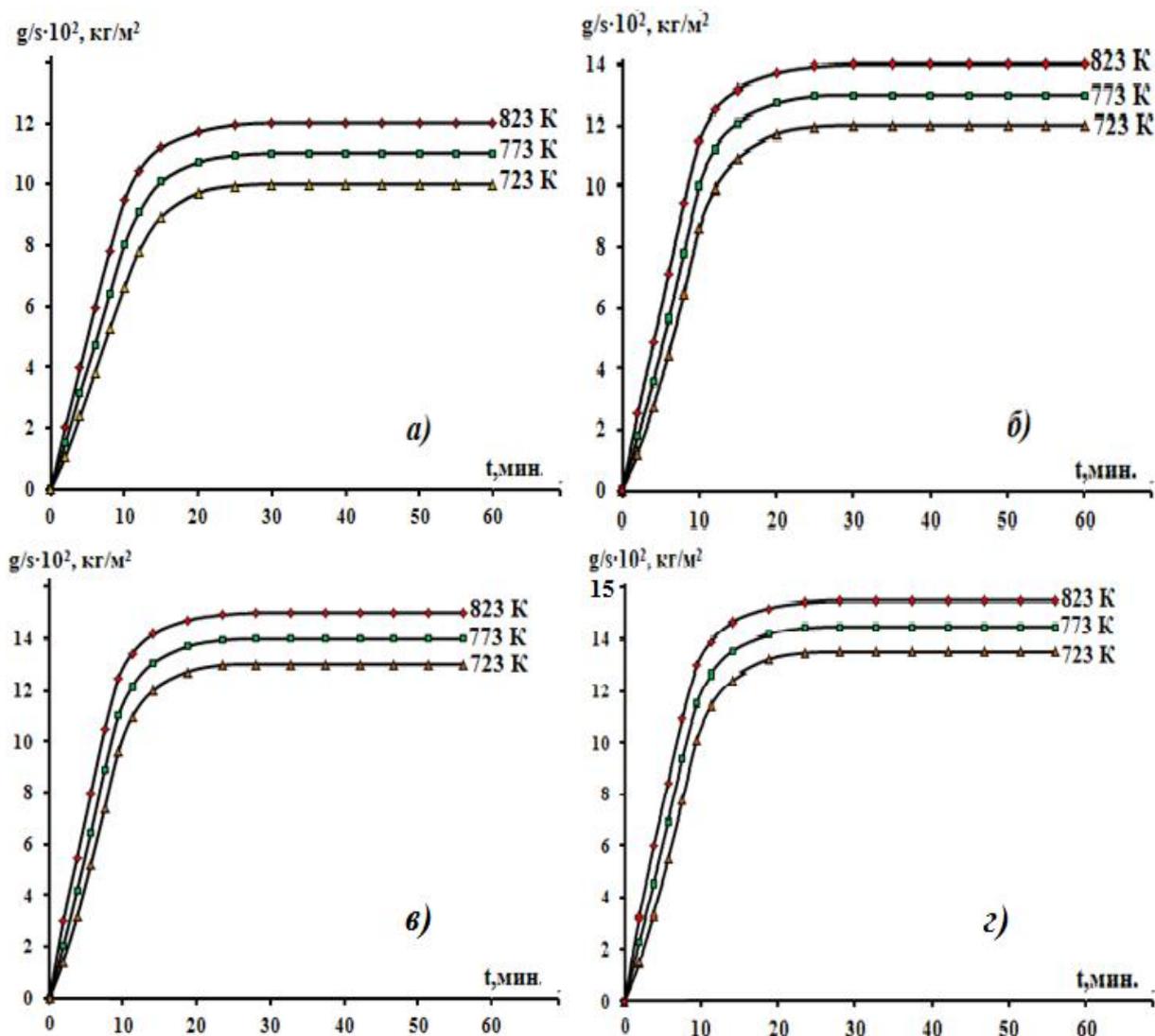


Рисунок 3.2 - Кривые окисления сплава AlBe-1 (а), с добавками Mg, масс. %: 0.05 (б); 0.5(в); 1.0 (г)

Сплав AlBe-1, содержащего магний в количестве 1.0 масс. %, имеет следующие скорости окисления - соответственно $3.85 \cdot 10^{-4}$, $4.03 \cdot 10^{-4}$ и $4.44 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при температурах 723 К, 773 К и 823 К (рисунок 3.2г). Энергия активации для окисления данного сплава составляет 96,0 кДж/моль. Согласно приведённым значениям в таблице 3.2, энергия активации для исходного сплава составляет 118.5 кДж/моль что больше, чем у образца, содержащего магний (1 масс. %). Что является подтверждением того, что модифицированный магнием сплав больше подвержен окислению чем

исходный сплав.

На рисунке 3.2 представлен ход окисления магнийсодержащих образцов. С началом процесса идёт усиленный набор массы, о чём свидетельствуют кривые. Далее наблюдается стабилизация процесса и выпрямление кривых, что говорит о формировании прочного оксидного слоя вокруг образца, который тормозит процесс. Наблюдение за процессом длится около 1 часа, но никаких изменений уже не происходит [176].

Таблица 3.2 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава AlBe-1 легированного Mg

Mg в образце, масс. %	Температура, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	7 2 3	3.67	118.5
	7 7 3	3.89	
	8 2 3	4.28	
0.05	7 2 3	3.68	116.2
	7 7 3	3.90	
	8 2 3	4.31	
0.1	7 2 3	3.72	110.5
	7 7 3	3.94	
	8 2 3	4.35	
0.5	7 2 3	3.81	104.3
	7 7 3	3.98	
	8 2 3	4.39	
1.0	7 2 3	3.85	96.0
	7 7 3	4.03	
	8 2 3	4.44	

На рисунке 3.3 представлены квадратичные кинетические графики окисления сплава AlBe-1 (а), модифицированного 0.05 магнием (б); 0.5 (в) и 1.0 (г) мас.%. Как видно в этом рисунке, все кривые относящиеся к квадратичным кинетическим окислениям, относящиеся как к образцу не подвергнутому легированию, так и легированные малыми количествами магния, проявляют одинаковую характеристику.

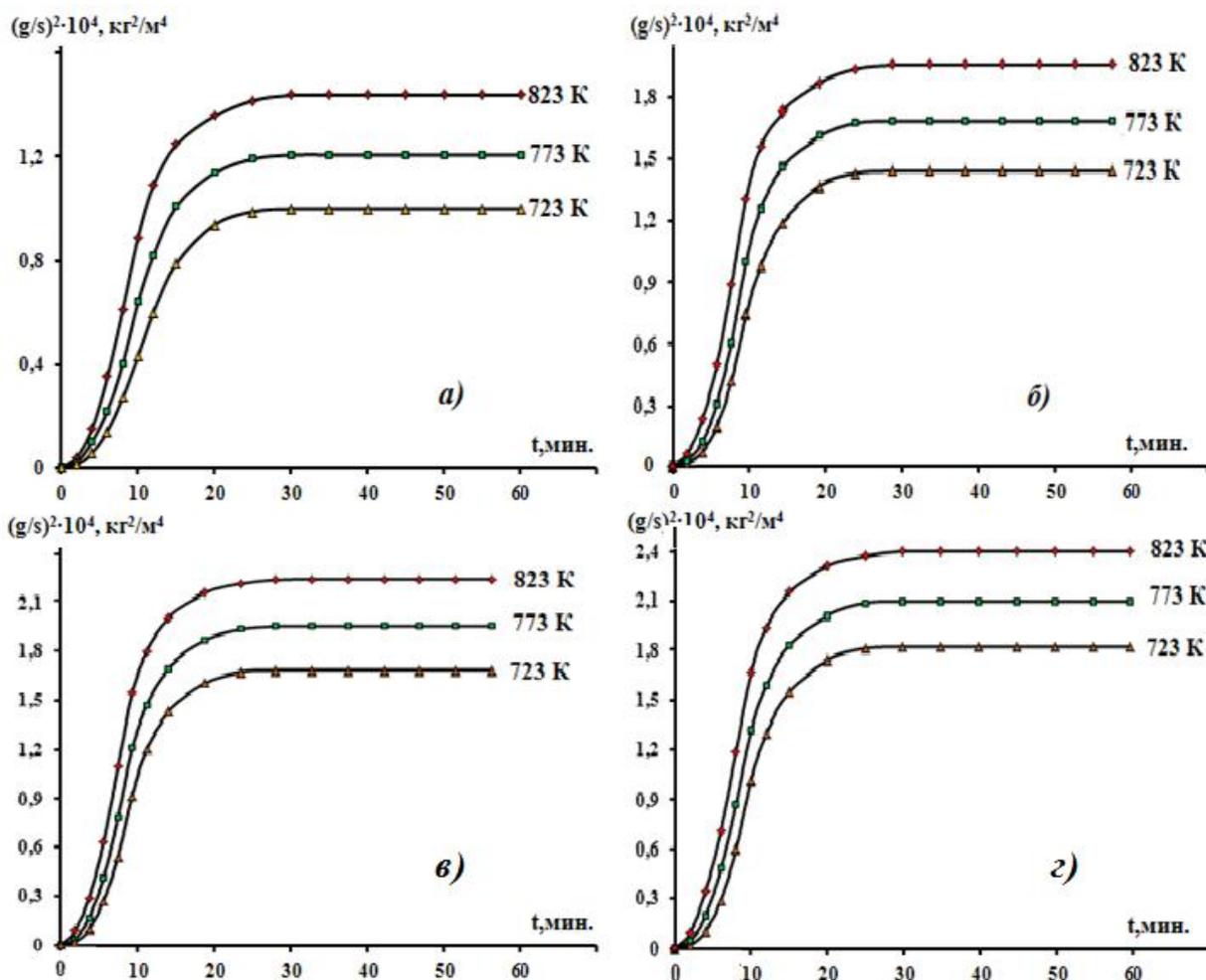


Рисунок 3.3 - Квадратические кинетические кривые окисления сплава AlBe-1 (а), легированного магнием, мас. %: 0.05(б); 0.5(в); 1.0(г)

График зависимости $-\lg K - 1/T$ представленный на рисунке 3.4, демонстрирует, что при увеличении содержания магния в исходном сплаве AlBe-1 происходит интенсификация окисления, особенно при более высоких температурах. Это подтверждается расположением кривых для магнийсодержащих сплавов выше кривой исходного сплава AlBe-1, что свидетельствует о возрастании окислительной активности.

На рисунки 3.5 представлены кривые изохронны высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного магнием.

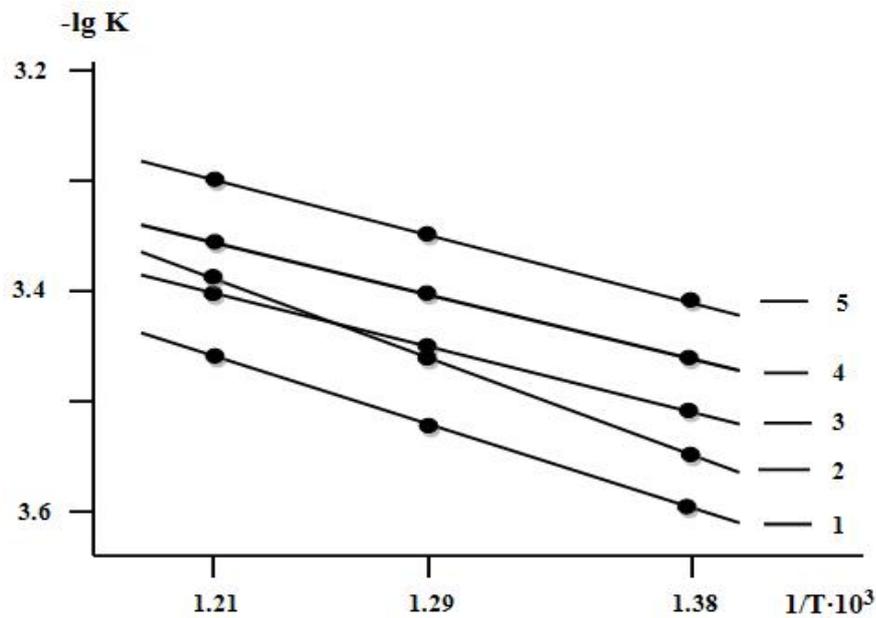


Рисунок 3.4 - Зависимость $-\lg K$ от обратной температуры для образцов на основе исходного сплава AlBe-1 (1), легированных Mg, в концентрационных пределах масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

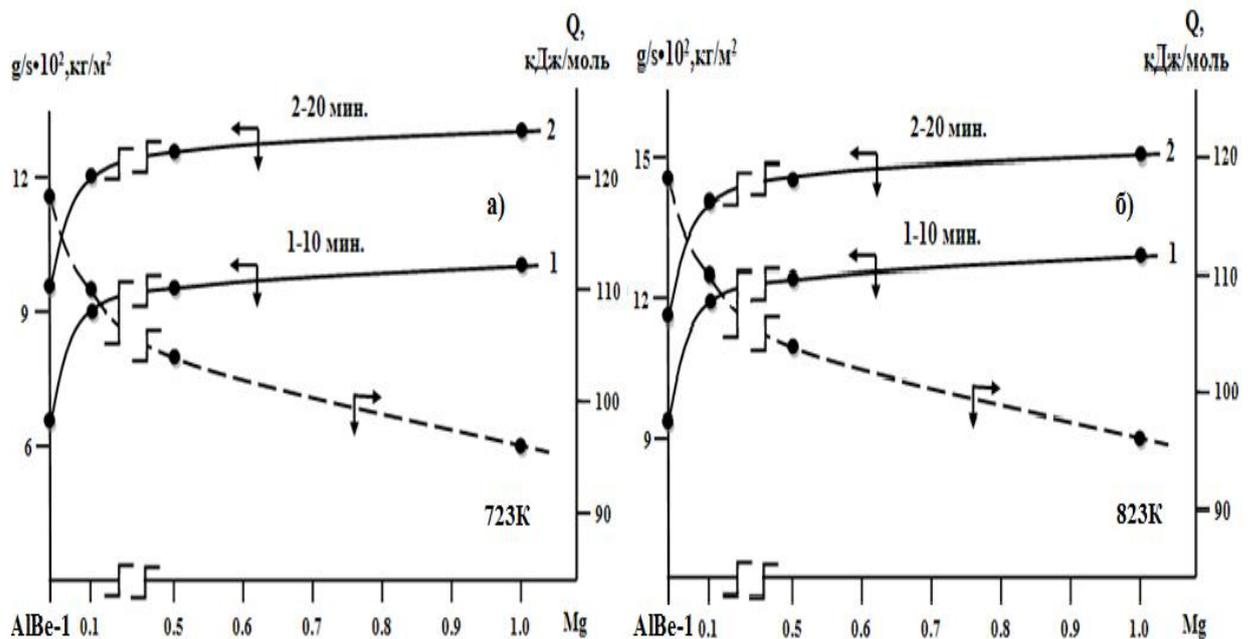


Рисунок 3.5 - Изохронны окисления сплава AlBe-1 с добавкой Mg:
(а) 723 К; (б) 823 К

В результате математической обработки экспериментальных данных были построены квадратичные кинетические кривые окисления образцов из сплава AlBe-1, модифицированного магнием, в виде зависимости $(g/s)^2$ - τ от

содержания Mg при значениях температуры 723К и 823К. Зависимость отражает влияние содержания магния при температурах 723 К и 823 К. Соответствующие значения представлены в таблице 3.3.

Кривые описываются уравнением $y=kx^n$ со значениями $n=1\div 4$, поэтому на основе этого было заключено, что окисление сплавов идёт согласно гиперболической зависимости.

Отсюда следует, что в начале процесса из-за отсутствия защитной оксидной плёнки алюминиевых сплав AlBe-1 с добавками магния окисляется интенсивно по всей поверхности реагирования. Далее процесс тормозится за счёт образования защитной плёнки и уменьшения площади реагирования. В данном случае образуется плотная плёнка, не дающая доступа кислорода к поверхности реагирования сплавов. Добавки магния 0.05-1.0 масс. % к сплаву AlBe-1 замедляют окислительный процесс, подтверждением этого может стать рассчитанные величины и рост истинной скорости окисления и изменение кажущейся энергии активации, которые подтверждаются данными приведёнными в таблице 3.4.

При проведении исследований, где исследуемый материал взаимодействует с окружающей средой и происходит физико-химическая реакция важно установить вещества, которые прореагировали и получившийся конечный продукт. Далее важно определить роль и свойства образовавшегося материала, и какие последствия могут иметь для объектов нашего исследования. Поэтому в данной работе нами был выбран метод рентгенофазового анализа вещества, с помощью которого можно с высокой точностью определить состав, структуру и другие параметра исследуемого материала.

Таблица 3.3 - Полиномы квадратичных кривых окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного магнием

Добавки Mg в сплаве, масс. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
-	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,689x$	0.993
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 16 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,964x$	0.994
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 45 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,302x$	0.995
0.05	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^2 + 0,833x$	0.990
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 20 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,129x$	0.991
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,3 \cdot 10^{-2}x^3 - 54 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,509x$	0.992
0.1	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^2 + 0,855x$	0.988
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 20 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,176x$	0.989
	823	$y = -0,7 \cdot 10^{-9}x^4 + 0,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 61 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,608x$	0.993
0.5	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 0,1 \cdot 10^{-3}x^2 + 0,972x$	0.988
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 30 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,301x$	0.991
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 70 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,719x$	0.994
1.0	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 0,2 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,023x$	0.988
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 35 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,384x$	0.991
	823	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^4 + 0,3 \cdot 10^{-2}x^3 - 78 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,829x$	0.995

Полученные результаты по итогу проведённых рентгенофазовых анализов продуктов окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 и сплава модифицированного 1.0 мас.% магнием представлены на рисунках 3.6 и 3.7. Эти исследования показывают, что фазовый состав оксидных плёнок состоит из оксидов BeO (75-1543 см⁻³), AlO (75-278 см⁻³), Al₂O₃ (75-782 см⁻³) и, и Al_{21.333}O₃₂, и гидроксидов Al(OH)₃ образовавшихся при окислении алюминиевого сплава AlBe-1 (рис. 3.6).

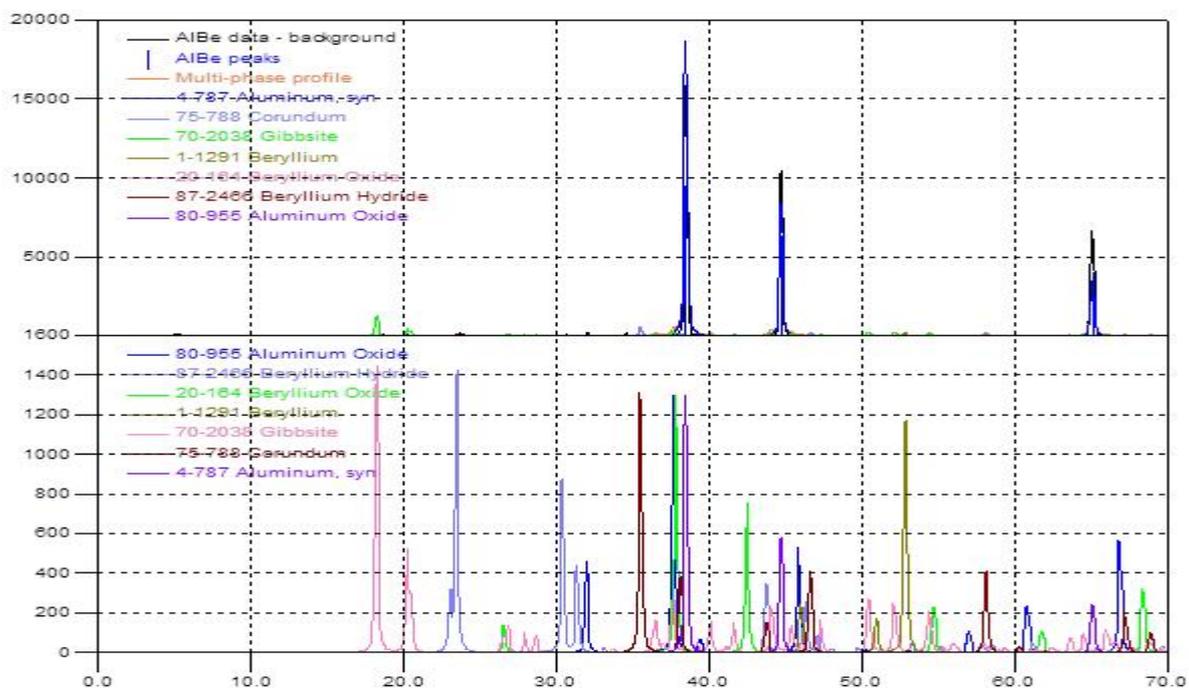


Рисунок 3.6 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления алюминиевого-бериллиевого сплава AlBe-1

На приборе дифрактометр ДРОН–2.0 и двухкристальный спектрометр ДТС–1 в области $200\text{--}3800\text{ см}^{-3}$, снимали с помощью рентгенофазового анализа образующих оксидных плёнок на поверхности алюминиевых сплавы с добавками 1.0 мас.% магния. Все установки настроены на работу с медным излучением ($\lambda=1.54056\text{ \AA}$) с мощностью до 2 кВт. При анализе и определении образовавшихся при окислении сплава AlBe-1, с добавкой 1.0 масс. % Mg были выявлены следующие соединения и вещества: BeO ($75\text{--}1543\text{ см}^{-3}$), AlO ($75\text{--}278\text{ см}^{-3}$), Al_2O_3 ($75\text{--}782\text{ см}^{-3}$), MgO ($75\text{--}1525\text{ см}^{-3}$) и сложных оксидов Al_2MgO_4 ($73\text{--}559\text{ см}^{-3}$), MgAl_2O_4 ($75\text{--}1803\text{ см}^{-3}$) и гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$. Эти линии оксидов тоже показаны на спектры рентгенофазового анализа исследуемого сплава (рис. 3.7).

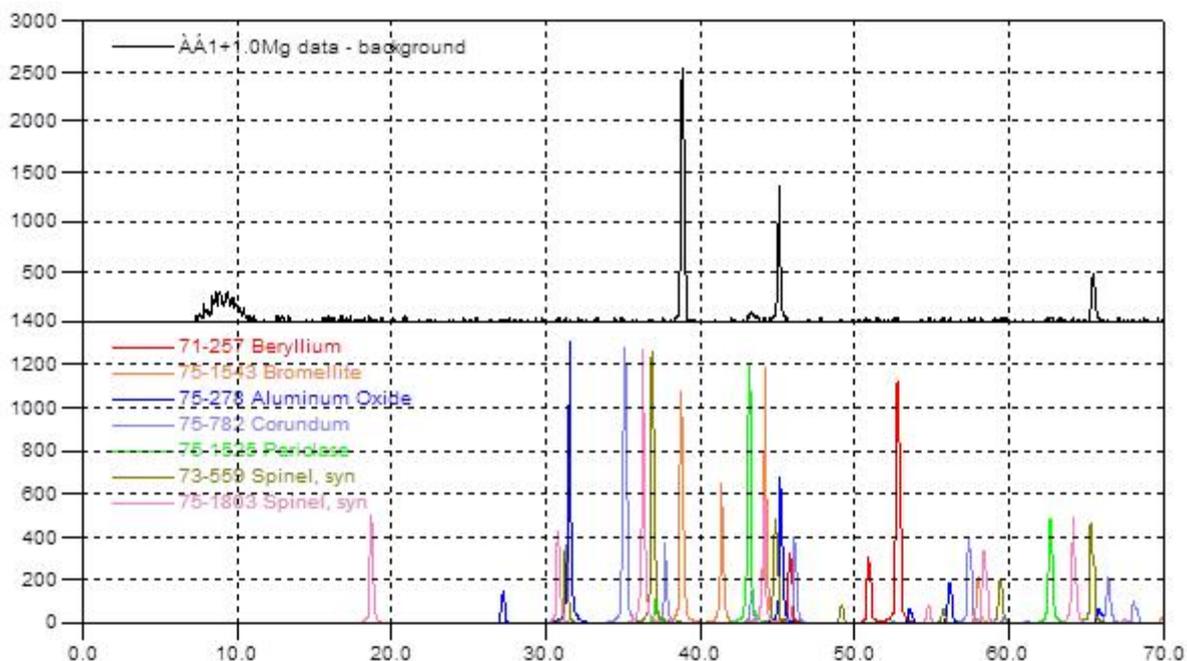


Рисунок 3.7 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления алюминиевого сплава AlBe-1 с добавками 1.0 мас.% магния

3.3. Влияние добавки цинка на кинетику окисление алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1

Высокую скорость развития цветной металлургии обеспечивает современный научно-технический прогресс в производстве. Алюминий и цинк и их сплавы широко используются в конструкционных материалах и в машиностроении благодаря своим специфическим свойствам, производству литой защиты морских судов и металлических конструкций. В последние годы цинковые алюминиевые сплавы широко используются для покрытия металлических листов, изделий и производства полуфабрикатов и т. д. [168].

Для улучшения свойств сплавов, а также повышения устойчивости к окислению в состав исходных сплавов часто вводят легирующие элементы, которые участвуют в формировании оксидного слоя. Такие элементы способны снижать диффузионную подвижность компонентов основного металла, что приводит к замедлению скорости окисления.

Данная часть работы содержит информацию, полученную при исследовании кинетики окисления сплавов на основе AlBe-1 с добавками Zn.

Для проведения данных исследований, были синтезированы сплавы на основе AlBe-1 содержащие легирующий элемент Zn в различной концентрации. Свойства и поведение этих сплавов при высоких температурах исследовали термогравиметрическим методом. Подробнее про данный метод приведено в данной главе диссертации в разделе 3.1. Окисление проводили при значениях температур 723; 773 и 823К образцов состава AlBe-1 + Zn, где содержание Zn составляло 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 массовых процентов. По результатам этих исследований были получены ряд значений, которые приведены на рисунках 3.8-3.12.

Кинетический график исходного алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного 0.05 масс. % цинком (рис. 3.8а) в начальной стадии процесса окисления показывает резкий рост массы образца, за которым следует постепенное снижение интенсивности окисления. Существенные изменения массы завершаются примерно к 15–20 минутам от начала опыта, и вплоть до конца наблюдения (60 минут), кривая не меняется что говорит об отсутствии взаимодействия образца с окружающим его газом.

При сравнении образцов из исходного сплава AlBe-1 и образцов из этого же материала, но с дополнительно введённым цинком (0,05%) было выявлено что модифицированный сплав менее устойчив к окислению. Уменьшение кажущейся энергии активации до 113,9 кДж/моль при добавлении 0,05 мас.% цинка служит убедительным доказательством того, что легирование данным элементом способствует интенсификации окислительных процессов. Для сравнения: у исходного сплава этот показатель составляет 118,5 кДж/моль. При этом истинная скорость окисления увеличивается с $3,71 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при температуре 723 К до $3,93 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 773 К и достигает $4,34 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 833 К. Снижение данных значений говорит о том, что меньшее количество энергии потребуется для начала окисления образцов (табл. 3.3) [169-175].

При наблюдении рисунка 3.8в можно заметить, что у сплава AlBe-1 с добавлением 0,1 масс. % Zn процесс окисления протекает в две стадии:

сначала происходит быстрое формирование оксидной плёнки, далее - более медленное и растянутое по времени. Было наблюено небольшое увеличение скорости окисления при увеличении температуры и времени. Для образцов которые содержали 0.1 масс.% Zn скорость окисления была вычислена, используя соотношение от начала координат к кривым, и по формуле $K=g/s\Delta t$, значение которого имеет значение $3.75 \cdot 10^{-4}$; $3.97 \cdot 10^{-4}$ и $4.38 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, и как в таблице 3.3 энергия активации окисления 108.0 кДж/моль. Наблюдается увеличение скорость окисление с ростом температуры в печи.

На рисунке 3.8 (б,в) приведены в виде кривых процесс окисления сплава AlBe-1, легированного цинком в концентрациях 0,1 и 0,5 масс. %. При наблюдении можно заметить закономерное, интенсивное изменение массы образца первые 15-20 минут. Такая интенсивность свидетельствует о том, что, находящаяся на поверхности сплава плёнка не способна защитить образец от окисления. По мере увеличения времени, кривые приобретают параболическую форму, что свидетельствует о замедлении процесса, из-за формирования плотного оксидного слоя, создающего барьеры для дальнейшего поступления кислорода к поверхности металла и их взаимодействия.

С ростом температуры наблюдается интенсификация окисления сплавов на основе AlBe-1, с добавками Zn 0.5 масс. % цинка (рис. 3.8 в). Через 20 минут после начала процесса окисления минимальная скорость окисления составила $3,84 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг}/\text{м}^2$ при температуре 723 К, в то время как максимальное значение достигло $4,42 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг}/\text{м}^2$ при температуре 823 К. Согласно проведённым расчётам (таблица 3.3), энергия активации для данного сплава составляет 101,5 кДж/моль.

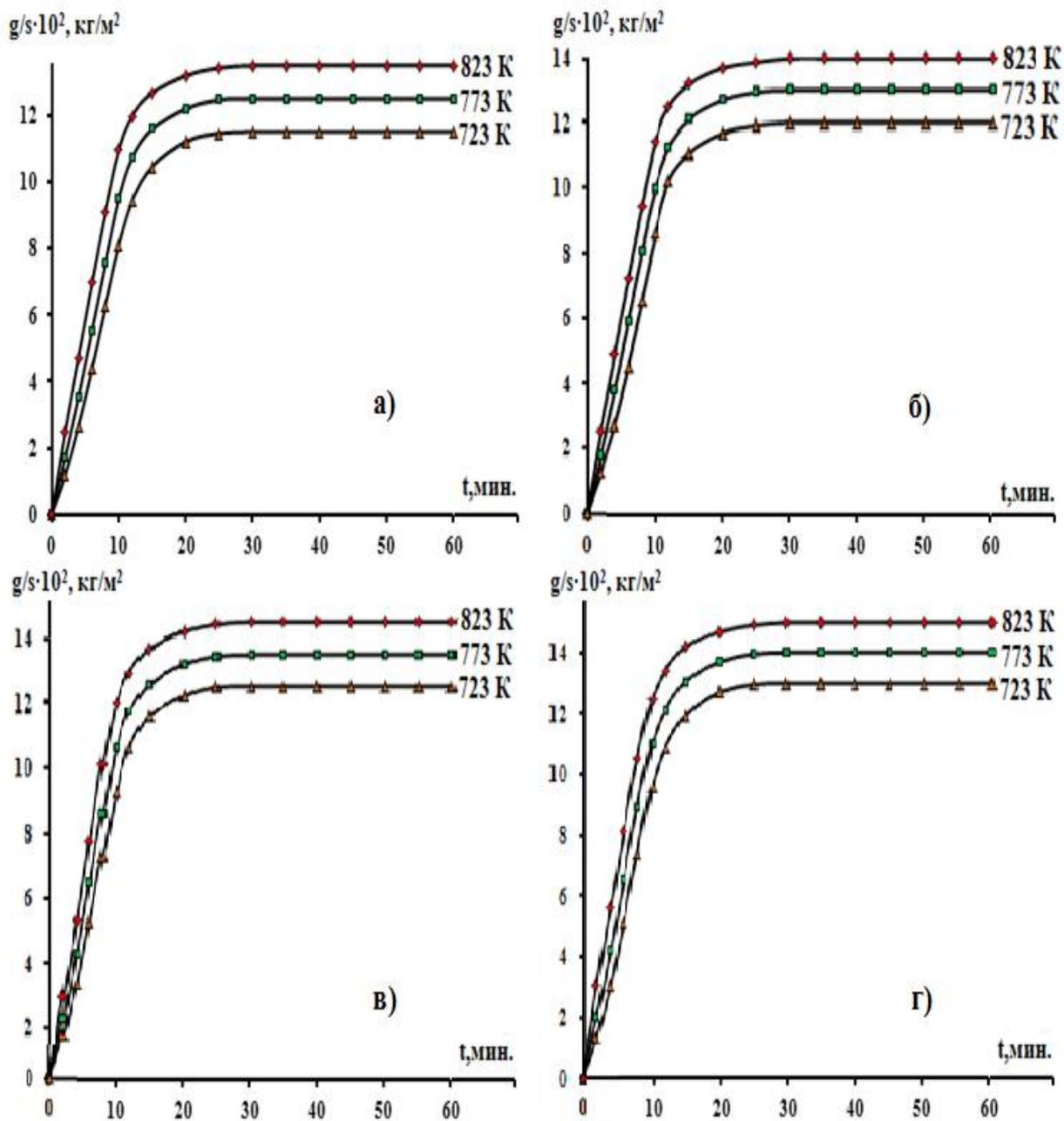


Рисунок 3.8 - Кинетические графики окисления образцов из сплава AlBe-1, с добавками Zn, масс. %: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

На рисунке 3.8(г) можно увидеть кривые, характеризующие окисление сплава AlBe-1 который был легирован металлическим цинком в объёме 1,0 масс.%. При сравнении образца с указанным составом с образцами с меньшим содержанием цинка было выявлено что, этот образец имеет низкую энергию активации равной 93,8 кДж/моль и соответственно наиболее интенсивно поддаётся окислению.

Основные параметры протекания окисления сплава AlBe-1 приведены в таблице 3.4. Согласно данным этой таблицы добавление Zn делает сплав менее устойчивым к окислению при высокой температуре. Такая же зависимость наблюдается при увеличении температуры в рабочей среде.

Как показано на рисунке 3.8 и в таблице 3.4, при повышении содержания Zn в сплаве AlBe-1 от 0,05 до 1,0 масс.% возрастает как энергозатратность процесса окисления, так и удельная масса образующегося оксидного слоя.

Таблица 3.4 – Кинетические и энергетические параметры окисления сплавов на основе AlBe-1 с добавками Zn

Zn в образце, масс. %	Температура, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
	7 2 3	3.68	118.5
	7 7 3	3.9	
	8 2 3	4.27	
0.05	7 2 3	3.7	113.9
	7 7 3	3.92	
	8 2 3	4.33	
0.1	7 2 3	3.75	108.0
	7 7 3	3.97	
	8 2 3	4.38	
0.5	7 2 3	3.84	101.5
	7 7 3	4.01	
	8 2 3	4.42	
1.0	7 2 3	3.84	93.8
	7 7 3	4.07	
	8 2 3	4.47	

Для выявления закономерностей и механизма протекания процесса окисления при высокой температуре на рисунке 3.9 представлены квадратичные кинетические кривые окисления сплава AlBe-1, модифицированного добавками цинка в концентрациях 0,05 (а); 0,1 (б); 0,5 (в) и 1,0 (г) масс. %.

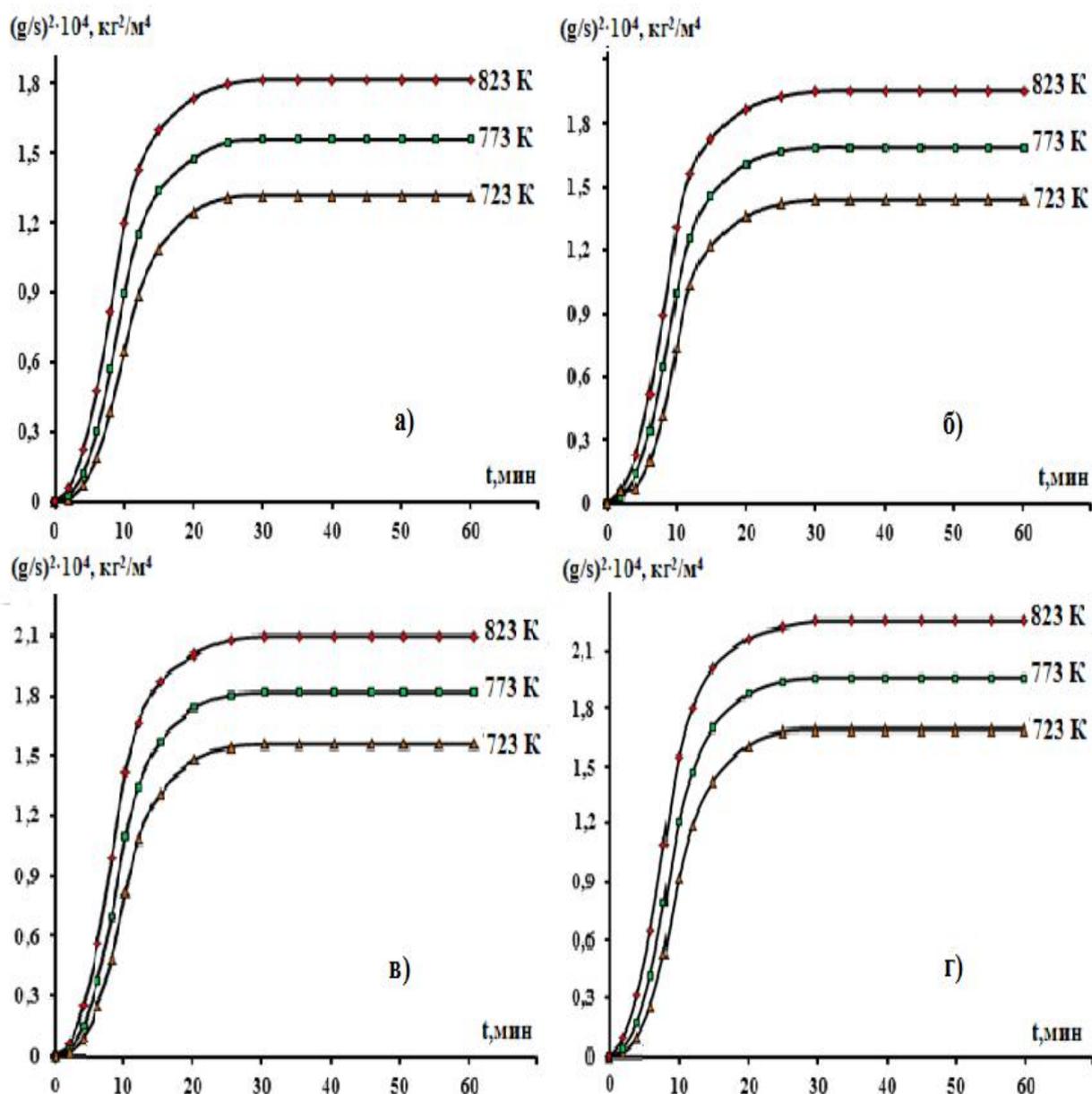


Рисунок 3.9 - Квадратические кинетические графики окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного цинком, мас. %: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в) и 1.0 (г)

В таблице 3.5 приведены полиномы (многочлены) квадратичных график окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного цинком в твёрдом состоянии. На основе полученного уравнения, который имеет вид $y = kx^n$ можно констатировать то что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, т.к. значение n из данного уравнения изменяется от 1 до 4.

Таблица 3.5 - Полиномы квадратичных кривых окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного цинком

Содержание цинка в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
0.0	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,689x$	0.993
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 16 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,964x$	0.994
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 45 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,302x$	0.995
0.05	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,16 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0462x$	0.983
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-2}x^3 - 4,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2951x$	0.988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-2}x^3 - 6,56 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5877x$	0.994
0.1	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,44 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,113x$	0.979
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,08 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3755x$	0.989
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 6,85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,6527x$	0.993
0.5	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,81 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1873x$	0.983
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,37 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4403x$	0.989
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,16 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7218x$	0.992
1.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,99 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2398x$	0.982
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,78 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5211x$	0.989
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-9}x^4 + 1,4 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,88 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,8379x$	0.995

На рисунке 3.10 можно увидеть линии зависимости $-lgK$ от обратной температуры сплава AlBe-1 (1) и сплавов на его основе с добавками Zn в количестве 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) масс. %. Как показывает рисунок 3.10 на примере кривые логарифмической зависимости константы окисления от обратной температуры для сплава алюминия AlBe-1 с цинком соответствуют прямым линиям, что свидетельствует о непараболической, а гиперболической зависимости процесса окисления этих сплавов.

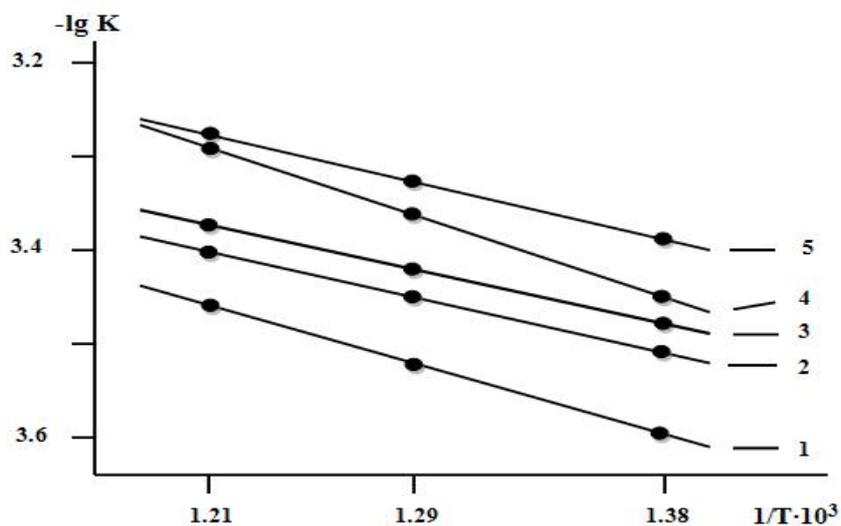


Рисунок 3.10 - Кривые зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для сплава AlBe-1 (1), с добавками Zn, масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Изохронные зависимости, показанные на рисунке 3.11, показывают, что в случае легирования сплава AlBe-1 цинком наблюдается повышение скорости окисления с $4,28 \times 10^{-4}$ до $4,47 \times 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что подтверждается экспериментальными данными, которые также говорят о значительном снижении кажущейся энергии активации — с 118,5 до 93,8 кДж/моль при увеличении содержания цинка до 1,0 мас. %.

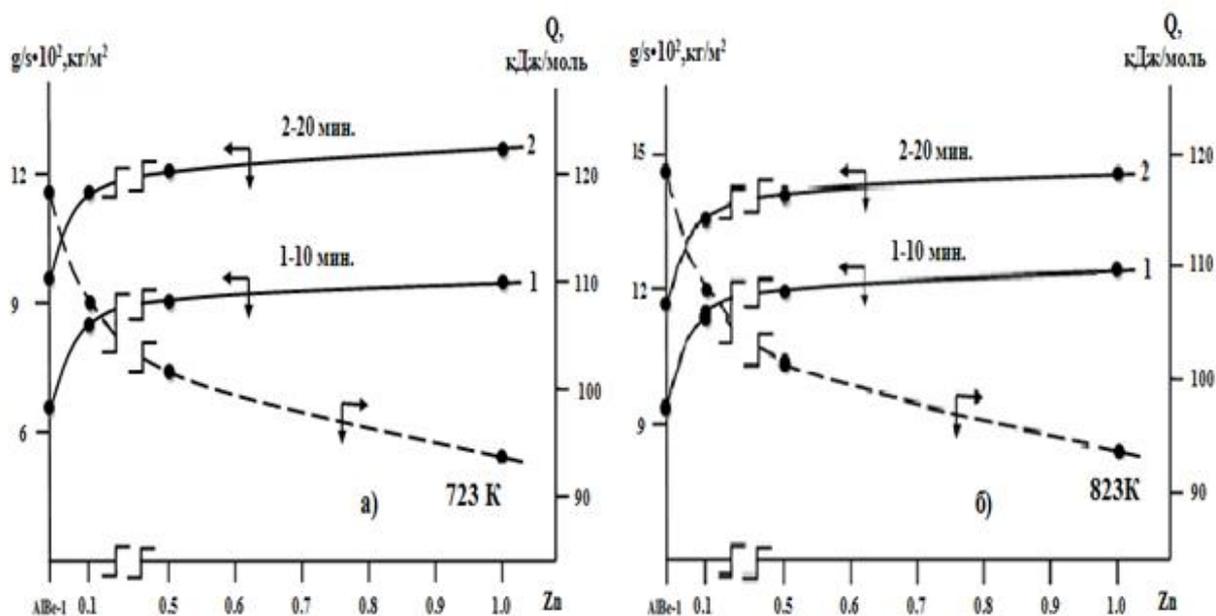


Рисунок 3.11 - Изохронны окисления сплава AlBe-1 с добавкой Zn:
(а) 723 К; (б) 823 К

Для анализа фаз, сформировавшихся на поверхности образцов в результате окисления, применён рентгенофазовый анализ с использованием прибора ДРОН-3. Были взяты пробы из внешнего слоя образцов из сплава AlBe-1 с добавками Zn 1 масс. %, подвергшихся высокотемпературному воздействию при доступе кислорода, были отделены оксидные плёнки, которые далее были анализированы. Результаты анализа (рисунок 3.12) показали наличие таких соединений как: AlO (75-278 см³), ZnO (75-1526см³), Al₂O₃(73-2294см³), BeO, Zn_{2,66}O(74-534см³) Al_{2,667}O₄(80-1385см³) и AlOOH.

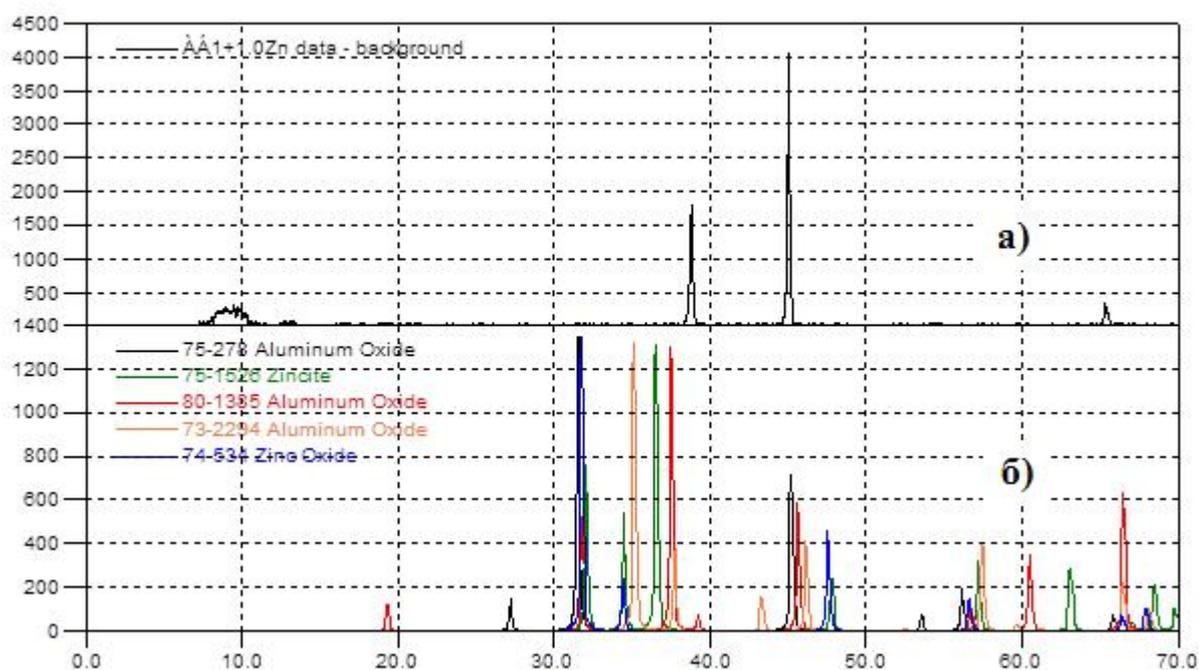


Рисунок 3.12 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава AlBe-1 с добавкой Zn 1.0 мас.%

3.4. Особенности окисления сплава AlBe-1 с кадмием

В технологии алюминий используется для производства продуктов и сплавов на его основе. Но даже самый чистый алюминий не удовлетворяет современным промышленным потребностям, поэтому для производства любого продукта, предназначенного для промышленности, используется модифицированный сплав, с улучшенными свойствами и содержащий другие металлы. Легирование — добавление в металлический расплав различных

элементов, с определённой целью, а именно улучшение эксплуатационных, механических, физико-химических и других свойств основного материала. Введение легирующих компонентов в основной сплав существенно изменяет их характеристики, придаёт искомые свойства, которым ранее этот металл не обладал вовсе или на достаточном уровне. Например, из ежегодного объёма производства чистого металлического кадмия 0,3% уходит на легирование, то есть его используют как лигатура для улучшения свойств других металлов и сплавов [5, 25].

Данная часть работы посвящена изучению окисления образцов AlBe-1 где в качестве легирующей добавки был выбран кадмий. При добавлении кадмия наблюдается интенсивное образование пересыщенных твёрдых растворов алюминия в процессе кристаллизации. Также необходимо подчеркнуть про свойства кадмия противостоять образованию нежелательных интерметаллических фаз, которые как известно могут значительно ухудшить механические свойства сплава.

Кинетика окисления изучалась термогравиметрическим методом, длительность опытов занимал примерно 60 минут. Были синтезированы сплавы на основе исходного AlBe-1 которые содержали Cd масс. %: 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0.

Рисунок 3.13 иллюстрирует кинетические характеристики окисления сплава AlBe-1, легированного кадмием, при различных температурах. Установлено, что при повышении температуры исследования до 823 К соответственно и растёт скорость окисления от $4.28 \cdot 10^{-4}$ до $4.51 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Это подтверждает значительное влияние кадмия на интенсификацию окислительных процессов в сплаве.

Исследование показывает, что минимальное увеличение массы при температуре 723К и продолжительности окисления до 20 минут для алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного 0.05 масс.% кадмия составляет примерно $10.5 \cdot 10^{-2}$ $\text{мг}/\text{см}^2$, а при температуре 823 К, соответственно $12.50 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг}/\text{м}^2$ (рисунок 3.13а). Стало известно, что при этом

увеличение скорости окисления от температуры для данного сплава составляет от

$3.74 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $4.38 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при повышении температуры от 723 до 823К. Ясно, что это значение выше чем у исходного алюминиевого сплава AlBe-1 (оно равно $3.67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $4.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах от 723 до 823К). При этом кажущая энергия активации составляет для сплава модифицированного 0.05 мас.% кадмием равно 110 кДж/моль (таблица 3.6).

Было замечено, что при добавлении кадмия в исходный AlBe-1 скорость окисления становится выше, что можно увидеть на рисунке 3.13 (б) кривых. Используя эти кривые, проведя касательные по ним были вычислены скорости окисления, которые характеризуются степенью 10^{-4} .

Минимальное значение скорости окисления — $3,79 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ — наблюдалось при температуре 723 кельвин, тогда как максимальная скорость окисления образцов сплава AlBe-1 с добавлением 0,1 мас. % кадмия была зафиксирована при температуре 823 К и составила $4,42 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом соответствующее значение кажущейся энергии активации составило 104,9 кДж/моль. При этих же температурах были исследованы образцы, содержащие 0.5 масс. % Cd и были получены следующие значения скорости окисления: 3.88 и 4.46. В таблице 3.6 приведены значения кажущейся энергии активации данного состава сплавов, которая имеет величину 98.6 кДж/моль.

Рисунок 3.13 иллюстрирует кривые окисления, полученные при температурах 723, 773 и 823К при окислении кадмийсодержащих образцов. Согласно линейному закону, первичное окисление и образование плёнки имеющие шероховатости происходит первые 15 до 20 минут от начала процесса. Далее оксидная плёнка становится более плотной и с меньшими зазорами, из-за чего возникает дефицит кислорода и окисление прекращается. Полученные данные (рисунок 3.13) свидетельствуют о наличии гиперболической зависимости при окислении сплавов.

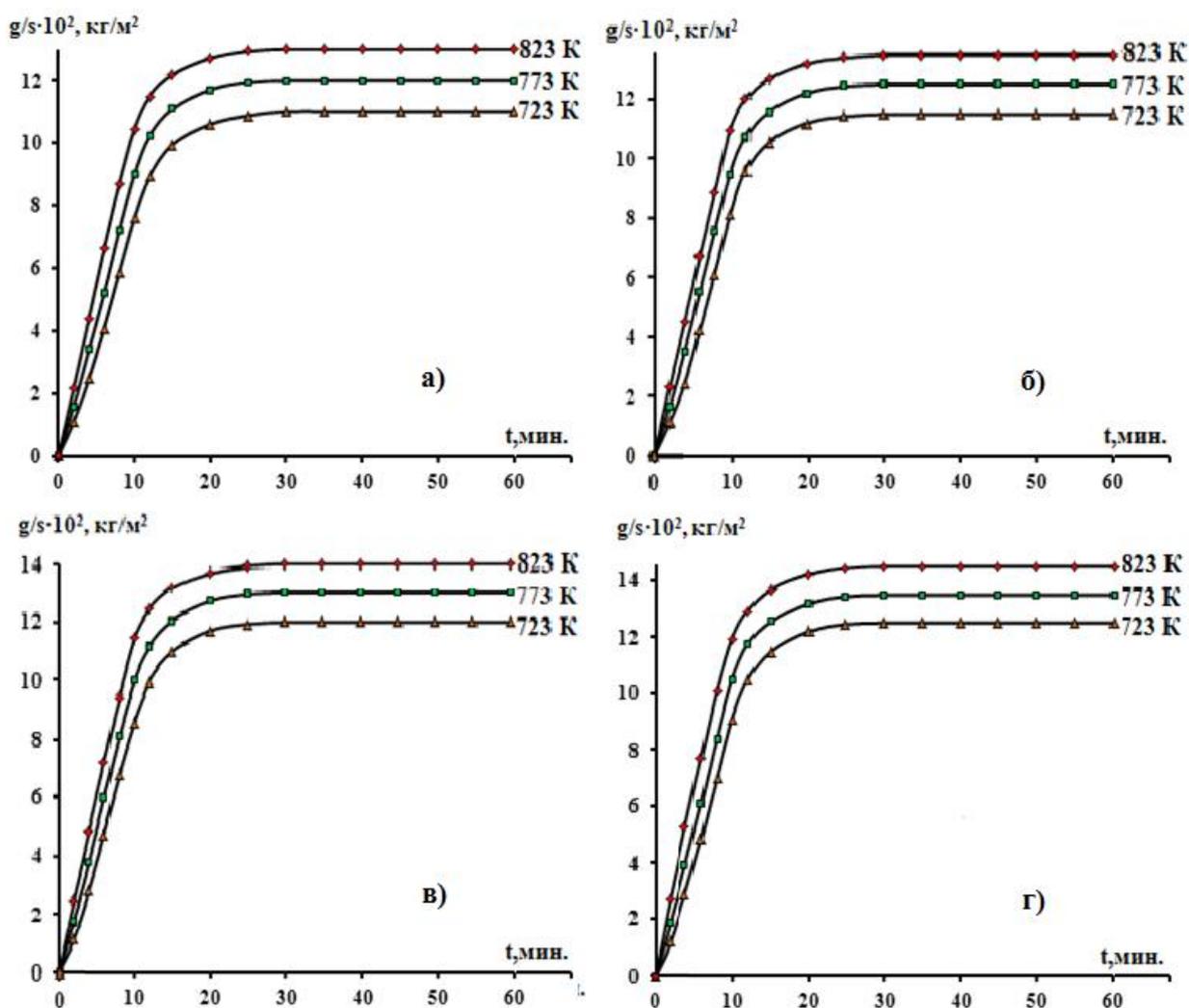


Рисунок 3.13 – График кинетики окисления сплава AlBe-1, с добавками Cd, масс. %: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

Как отчётливо видно из кривых представленных на рисунке 3.13 (г) легирование исходного сплава металлическим Cd приводит к тому что процесс окисления при одинаковых прочих условиях становится интенсивнее. Следовательно, привес образцов тоже увеличивается, что отчётливо видно при сравнении кривых приведённых на рисунки 3.13 (а, б, в, г)

Минимальный прирост массы, со значением $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$, наблюдается спустя 10 минут при температуре 723 К. А максимальный - $12,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$ при температуре 823 К. По приведённым данным в таблице 3.6, наименьшая энергия активации для этих образцов равен 90,3 кДж/моль. При температурах

723 К, 773 К и 823 К скорость окисления сплава, легированного 1,0 масс. % кадмием, составляет соответственно $3,87 \cdot 10^{-4}$; $4,10 \cdot 10^{-4}$ и $4,51 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹.

Таблица 3.6 - Кинетические и энергетические показатели окислительного процесса сплава AlBe-1 с добавками Cd

Cd в образце, мас. %	Температура, К	Скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль
	7 2 3	3.67	118.5
	7 7 3	3.89	
	8 2 3	4.28	
0.05	7 2 3	3.74	110.1
	7 7 3	3.97	
	8 2 3	4.38	
0.1	7 2 3	3.79	104.9
	7 7 3	4.01	
	8 2 3	4.42	
0.5	7 2 3	3.88	98.6
	7 7 3	4.06	
	8 2 3	4.46	
1.0	7 2 3	3.87	90.3
	7 7 3	4.10	
	8 2 3	4.51	

На рисунок 3.14 приведены экспериментальные результаты квадратические кинетические графики окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного кадмием. Из них видно, что окисление выше перечисленного сплава также подчиняются гиперболической зависимости.

Расчётные данные по квадратичным полиномам, описывающим кинетические кривые окисления сплава AlBe-1 с кадмием (см. таблице 3.7), указывают на соответствие гиперболической кинетике, типичной для процессов с постепенным замедлением скорости окисления.

На рисунке 3.15 представлены изохронны высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного кадмием.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания добавок, также, как и повышение температуры приводит к тому что окисление проходит интенсивнее. Выявленная закономерность наблюдается в двух проведенных продолжительностях опытов в течение 10 минут (кривая 1), и при увеличении времени окисления в окислительной среде до 20 минут (кривая 2). Это позволяет сделать вывод о том, что добавки кадмия делают сплав более окисляемым и соответственно, чем больше его добавка в сплаве, тем выше скорость окисления и ниже энергия активации.

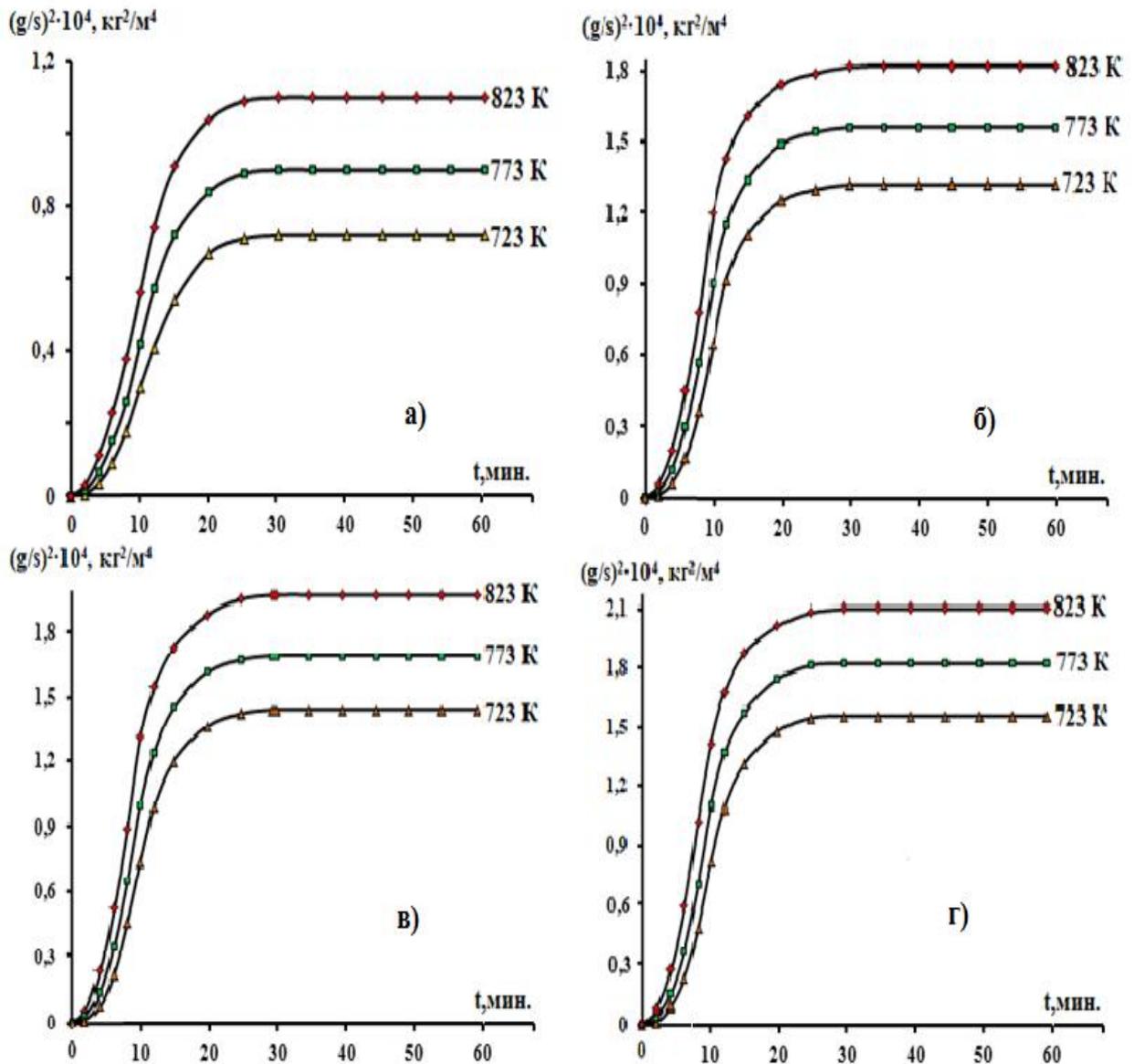


Рисунок 3.14 - Квадратические кинетические кривые высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного кадмием, масс. %: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

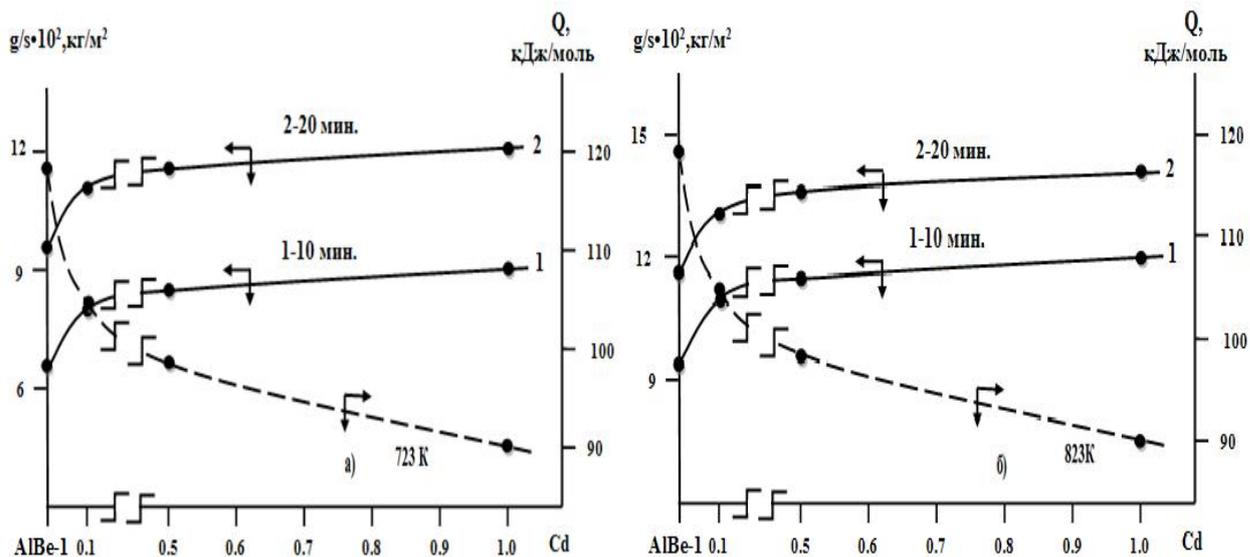


Рисунок 3.15 – Изохронны окисления сплава AlBe-1 с добавкой Cd:

(а) 723 К; (б) 823 К

На рисунке 3.16 представлены кривые, характеризующие зависимость $-\lg K$ от $1/T$ как для исходного сплава AlBe-1 (1), так и для сплавов с добавками Cd, масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5). Из них видно, что прямолинейный характер имеет полулогарифмическая кривых зависимости $(-\lg K)$ от обратной температура $(1/T)$ для сплава AlBe-1, содержащего Cd в различном объёме (рисунок 3.16). Согласно графику, линия, относящаяся к образцам с большим содержанием Cd, находятся выше других линий образцов, то есть чем больше добавка, тем прямая выше и дальше прямой относящиеся к исходному сплаву AlBe-1.

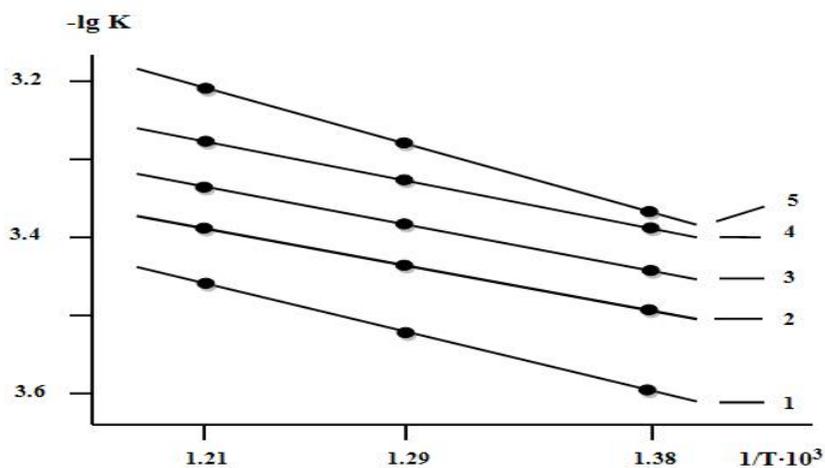


Рисунок 3.16 – Кривые зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для сплавов AlBe-1 (1), и образцов с содержанием Cd, масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Таблица 3.7-Полиномы квадратичных кинетических кривых твердофазного окисления образцов из сплава AlBe-1, с добавками Cd

Добавка Cd в сплаве, масс. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R2
	7 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1709x$	0.981
	7 7 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,438x$	0.988
	8 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0,13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7518x$	0.994
0.05	7 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1709x$	0.981
	7 7 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,438x$	0.988
	8 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0,13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7518x$	0.994
0.1	7 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1709x$	0.981
	7 7 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,438x$	0.988
	8 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0,13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7518x$	0.994
0.5	7 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1709x$	0.981
	7 7 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,438x$	0.988
	8 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0,13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7518x$	0.994
1.0	7 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1709x$	0.981
	7 7 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5,35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,438x$	0.988
	8 2 3	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0,13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7518x$	0.994

Результаты экспериментов показали, что с увеличением содержания добавок Cd увеличивается и вес продуктов окисления. Также и анализ полученных параметров свидетельствует о том, что кадмий выступает элементом, усиливающим окисляемость исходного материала. С увеличением содержания кадмия в сплаве наблюдается повышение интенсивности окислительных процессов, что подтверждается данными, приведёнными в таблице 3.6.

В результате анализа продуктов, образовавшихся как результат высокотемпературного окисления сплавов, включая оксидные плёнки, формирующиеся на поверхности образцов при нагреве, позволяет получить важные сведения о процессе прохождения окисления, а также кинетики и

роли веществ в этом процессе. Образовавшиеся оксидные защитные плёнки, замедляющие дальнейшее окисление сплавов вглубь, могут иметь различную структуру: они могут быть как сплошными, так и прерывистыми с шероховатостями. В зависимости от толщины, оксидные образования классифицируются как тонкие (до 40 нм), средние (от 40 до 500 нм) и толстые (свыше 500 нм).

Учёные Бедворт и Пиллинг утверждали, что, продолжительное защитное действие оксидной плёнки возможно при условии, что объём металла или сплава меньше молекулярного объёма соответствующего оксида, необходимого для образования одной молекулы оксидной фазы. Иными словами, должно выполняться неравенство $V_{ок}/V_{ме} > 1$. При невыполнении этого условия, происходит образование оксидной плёнки, которая не полностью покрывает участок, т.е. в её поверхности имеются шероховатости и пустоты что является причиной плохих защитных свойств [5, 67].

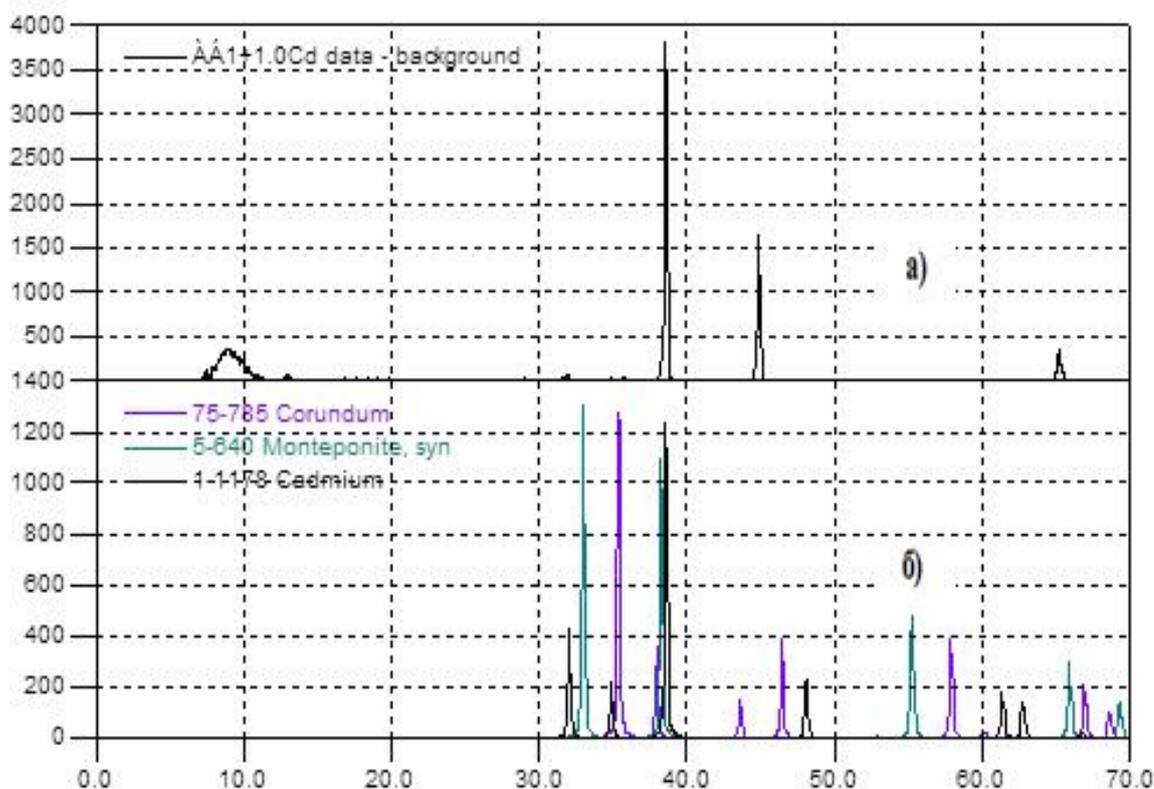


Рисунок 3.17 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава AlBe-1 с добавкой Cd 1.0 мас. %

На основе этой теории Бедворта и Пиллинга можно объяснить, механизм добавленного Cd на окислительные процессы исходного сплава AlBe-1. Проведённый рентгенофазовый анализ образовавшихся в процессе окисления плёнок сплава AlBe-1 с добавками Cd в объёме 1.0 масс. %, показал наличие таких соединений как: Al_2O_3 (75-785 см^3), AlO, BeO, Cd (1-1178 см^3), CdO(5-640 см^3), CdO_2 , $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ (рис.3.25). Это обуславливает то, что легирование сплава AlBe-1 кадмием приводит к формированию химически нестойких и тугоплавких оксидных соединений, наличие которых способствует интенсификации процессов окисления и, как следствие, повышенной окисляемости сплава.

3.5. Выводы главы 3

Обобщённые результаты, отражающие особенности окислительного поведения образцов, изготовленных на основе алюминиево-бериллиевого сплава с добавками Mg, Zn, Cd (0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 масс. %) приведены в таблице 3.8. Из данных, приведённых в этой таблице, можно заметить закономерное изменение истинной скорости окисления при варьировании концентрации добавки.

Таблица 3.8 – Тенденция изменения кажущейся энергии активации процесса окисления сплава AlBe-1, с добавками Mg, Zn, Cd

Легирующий металл		Энергии активации, кДж/моль				
		Массовое содержание добавки в сплаве, %				
			0.05	0.1	0.5	1.0
Mg	118.5		116.2	110.5	104.3	96.0
		Zn	113.9	108.0	101.5	93.8
		Cd	110.1	104.9	98.6	90.3

Снижение энергии активации указывает на рост интенсивности окисления при замене магния в составе сплава на цинк или кадмий, что согласуется со свойствами данных элементов в периодической таблице.

Проведённый анализ состава веществ, образовавшихся как результат окисления выявил что Al_2O_3 – фаза из которой в основном состоит этот материал. Рентгенофазовый анализ кадмий, магний и цинк (1,0 масс. %) содержащих образцов показали полосы поглощения, относящиеся к оксидам этих добавленных элементов: Al_2O_3 (75-782 cm^{-3}), AlO (75-278 cm^{-3}), $Al_{21.333}O_{32}$, MgO (75-1525 cm^{-3}) и более сложного состава Al_2MgO_4 (73-559 cm^{-3}), $MgAl_2O_4$ (75-1803 cm^{-3}) и гидроксидов $Al(OH)_3$, BeO (75-1543 cm^{-3}), ZnO (75-1526 cm^{-3}), $Al_{2.667}O_4$ (80-1385 cm^{-3}), $Zn_{2.66}O$ (74-534 cm^{-3}), Cd (1-1178 cm^{-3}), CdO (5-640 cm^{-3}), CdO_2 , $Cd_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$.

Легирование металлами как магний, цинк и кадмий, в алюминиевый сплав способствует образованию прочных и термически устойчивых соединений, что повышает механическую прочность и термостойкость

материала. Такие добавки обеспечивают жаростойкость, благодаря образованию структуры, где твёрдая фаза практически не взаимодействует с остальной частью сплава при высоких температурах.

Сплавы алюминия, легированные металлами Mg, Cd и Zn, вряд ли будут превосходить по термостойкости другие сплавы. Это обусловлено тем, что коэффициенты диффузии в твёрдом алюминии, отражающие взаимодействие упрочняющих фаз с металлической матрицей, остаются ниже при повышении температуры всего на несколько градусов.

Анализ полученных данных экспериментов по изучению кинетики твердофазного и высокотемпературного окисления позволил установить следующее: наиболее интенсивно окисляемыми образцами являются магнийсодержащие образцы, а наименьшими — кадмийсодержащие. А значения сплавов с Zn имеет промежуточные значения. Таким образом, было показано, что добавление металлов Mg, Cd и Zn усиливает склонность исходного сплава AlBe-1 к окислению.

Проведённые исследования дали полное представление о механизме и закономерностях прохождения окисления алюминиевого сплава AlBe-1 и сплавов, на его основе которые были легированы такими металлами как Zn, Mg и Cd. Синтезированные новые сплавы ухудшают стойкость металла к коррозии при высоких температурах и, следовательно, их использование в качестве материала для деталей и конструкций является нецелесообразным. Допускается их использование только в условиях низких температур.

ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe-1, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Физико-химические и эксплуатационные свойства материала имеют прямую зависимость от химического состава. Именно он определяет тип и количество фаз, образующихся в процессе кристаллизации, а также влияет на основные свойства и показатели, например, поведение при различной температуре, коррозионную стойкость в агрессивных средах, а также структуру и механические свойства. Каждая добавка даже в малых количествах может значительно изменить микроструктуру и расположение фаз исследуемого материала, таким образом приведя к улучшению или к ухудшению свойств. Таким образом, целенаправленное легирование позволяет не только адаптировать материалы под конкретные условия эксплуатации, но и создавать новые сплавы с заданными характеристиками [7, 171-173].

В рамках данного исследования для определения коррозионных характеристик сплава AlBe-1 с добавками магния, цинка и кадмия был использован потенциостатический прибор ПИ-50-1.1, работающий в потенциодинамическом режиме при скорости распространения потенциала 2 мВ/с. Регистрация результатов проводилась с помощью PR-8 и самописец марки ЛКД-4, которые обеспечивали автоматическую запись тока, соответствующего каждому значению потенциала, в виде потенциодинамических кривых.

В рамках эксперимента хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl) применялся в качестве сравнения потенциалов, а платиновый электрод выполнял функцию вспомогательного. Стабильность температурных условий в электрохимической ячейке обеспечивалась с применением термостата U-10, что позволяло исключить температурные флуктуации при измерениях, точность регулирования $\pm 0,2$ °C. Температура выдерживалась в пределе 20°C.

Для проведения данных исследований, были залиты в графитовую форму образцы из исходного сплава AlBe-1, с добавками Mg, Cd, Zn. Образцы имели стандартный для данного метода исследования размеры, а именно диаметр образцов составлял 8 мм и по длине 140 мм. Процесс поляризации начинается с положительного направления от стационарного потенциала, до значения тока 1А. Подробнее о методе проведения электрохимических исследований приведены в работах [7, 177-196].

По катодной линии кривых процесс коррозии рассчитывался с учётом тафелевского наклона $v_k = 0.12\text{В}$, поскольку в нейтральной среде процесс коррозии алюминия и его сплавов контролируется по катодной реакцией ионизации кислорода [165]. Скорость коррозии, которая в свою очередь зависит от процесса коррозионных токов, определяется по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k$$

где значение k (электрохимический эквивалент алюминия) равен 0,335 г/А час.

На рисунке 4.1 приведена полная кривая поляризации, где каждый проходящий процесс выделен отдельным кривым и пронумерован. Для наглядности результатов легирования приведены кривые как для исходного сплава AlBe-1 так и для сплава AlBe-1 с добавкой Mg в количестве 1%.

Для оценки коррозионной стойкости сплавов и электрохимических исследований образцы поляризовались в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая I). Потом для определение величину потенциала репассивации (рисунок 4.1, кривая II) пошли в обратном направлении тока и по пересечению кривых I и II. Для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (согласно рисунок 4.1, кривая III) путём подщелачивания поверхности электрода подводили к катодной области до значения потенциала -1200В. На основе анодных потенциодинамических кривых (рисунок 4.1, кривая IV) были определены основные электрохимические параметры, характеризующие процесс коррозии сплава, происходящий в результате повторной поляризации образцов в положительном направлении.

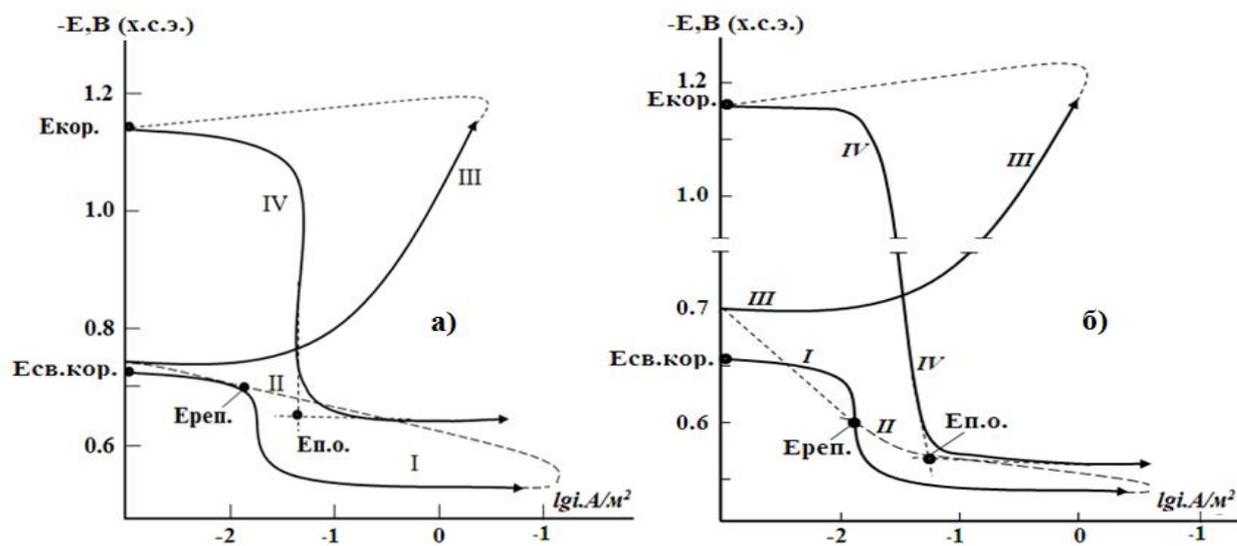


Рисунок 4.1 - Поляризационные кривые сплава AlBe-1 (а) и сплава легированного 1.0 мас.% магнием (б), в среде электролита 3.0%-ного NaCl

Оценка стойкости алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии проводят в тех же условиях, путём сравнения значений потенциала свободной коррозии и питтингового потенциала [7,167].

4.2. Влияние добавки магния на потенциодинамическое исследование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1, в среде электролита NaCl

Благодаря образованию защитной оксидной пленки сплавы на основе алюминия показывают хорошие коррозионностойкие свойства в агрессивных средах. По этой причине они нашли широкое применение в таких сферах как автомобилестроение, машиностроение, самолетостроение и авиации.

Добавлению магния в алюминиевые сплавы комплексно улучшает свойства исходного сплава. Например, механические свойства алюминиевых сплавов, в том числе, твердость и прочность, стойкость к разрушению и упругость претерпевает значительное изменение в сторону улучшения характеристик. Но при воздействии и контакте с кислородом такие сплавы теряют свое стабильное состояние. Из-за этого исследование поведения и свойств магниесодержащих сплавов на основе алюминия имеет большую значимость [173, 182].

Сплавы с добавками бериллия, магния и других элементов признано ключевым направлением в развитии материалов, применяемых в высокотехнологичных сферах и технологиях. Исходя из этого актуальность продолжающихся исследований различных свойств сплавов на основе Al–Mg и оценка их промышленных применений подтверждают важность данной темы [182–183].

В данном разделе диссертационной работы представлены результаты исследования влияния небольших количеств магния на коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlBe-1. Эти параметры были определены в рабочей среде, состоящей из раствора NaCl в различном объёме.

Получение образцов с синтезированных сплавов проходило стандартными методами литейной металлургии. Сплавы для исследования были получены на основе широко используемого в промышленности сплава AlBe-1, и были добавлен магний в различной концентрации 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 масс. %. Полученные расплавы заливали в формы, в которых образец получал следующие размеры: диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Далее образцы извлекались из форм и подвергались механической обработке для получения ровной и чистой поверхности.

Следующей стадией подготовки к исследованию являлся процесс подготовки полученных образцов для исследования в электрохимической ячейке. В данном исследовании, при замере потенциалов в электрохимической ячейке рабочей поверхностью является нижняя поверхность образца с определённым заранее диаметром. Поэтому, данная поверхность дополнительно была обработана наждачной бумагой, очищена от различных загрязнений включая от масла, промыта техническим спиртом и высушена. Кроме нижней части образца, внутри ячейки с раствором может взаимодействовать боковые части образца, что является причиной получения неточных значений. Поэтому боковые части образцы были изолированы, а именно покрыты смолой, которая состояла из канифоли и парафина

(50%/50%). Согласно технологии проведения потенциостатистического исследования температура в ячейке должна иметь постоянный характер и должна равняться 17-20⁰С.

Оценка устойчивости алюминиевых сплавов к коррозии может быть осуществлена путём анализа значений потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, измеренных при идентичных условиях [177].

Потенциодинамические кривые были взяты для оценки коррозионной стойкости сплавов, по которым рассчитывали значения потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), которых из них представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.2 и 4.3 по описанными методиками указаны в [7,182-183].

Также для выявления влияния активных ионов хлорида были проведены исследования, в которых содержание хлорид ионов было различным (0.03%, 0.30%, 3.00 %). Образцы выдерживали в электролите NaCl до достижения постоянного потенциала. По зависимости потенциала (E , мВ) от времени (t , мин) были определены значения потенциала свободной коррозии. Результаты определения потенциала свободной коррозии исходного сплава AlBe-1 легированного магнием в жидкой электролитической среде раствора NaCl приведены в таблице 4.1 а также в рисунке 4.2.

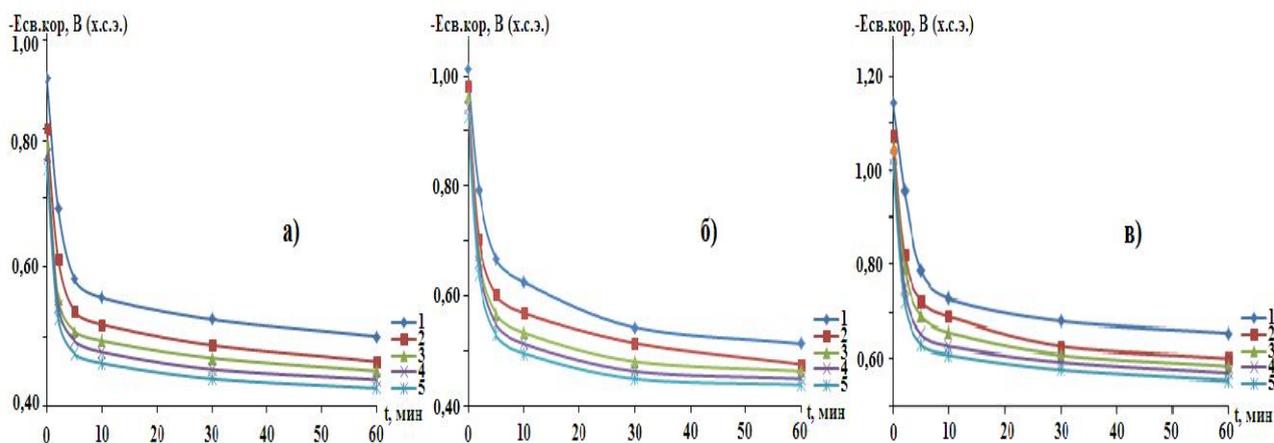


Рисунок 4.2 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В), сплава AlBe-1 (1), содержащего магний, масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03 (а), 0.30 (б) и 3.00 (в) %- ного NaCl

Таблица 4.1 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (Е_{св.кор.}, В) сплава AlBe-1 от содержания магния

Конц. NaCl в исслед. среде, мас. %	Mg в образце, масс. %	Продолжительность опыта							
			0.2 мин.	0.5 мин.	3.0 мин.	10 мин.	30 мин.	50 мин.	60 мин.
0.03		0.86	0.833	0.755	0.676	0.606	0.58	0.56	0.56
	0.05	0.65	0.764	0.695	0.628	0.574	0.550	0.533	0.531
	0.1	0.645	0.715	0.639	0.590	0.555	0.535	0.522	0.520
	0.5	0.630	0.703	0.625	0.581	0.542	0.522	0.511	0.510
	1.0	0.607	0.688	0.613	0.565	0.529	0.511	0.502	0.500
0.30		1.000	0.946	0.882	0.796	0.690	0.624	0.601	0.600
	0.05	0.975	0.906	0.812	0.725	0.645	0.601	0.574	0.570
	0.1	0.960	0.890	0.793	0.700	0.616	0.574	0.562	0.560
	0.5	0.945	0.879	0.782	0.688	0.600	0.560	0.550	0.549
	1.0	0.930	0.862	0.764	0.670	0.586	0.549	0.542	0.540
3.00		1.070	1.060	1.030	0.870	0.780	0.746	0.728	0.728
	0.05	1.020	0.967	0.893	0.822	0.753	0.708	0.693	0.690
	0.1	1.005	0.953	0.876	0.801	0.729	0.695	0.680	0.678
	0.5	0.990	0.939	0.847	0.772	0.708	0.684	0.670	0.667
	1.0	0.975	0.908	0.826	0.750	0.695	0.672	0.658	0.656

Эти данные свидетельствуют о том, что электродные потенциалы сплавов принимают постоянные значения после примерно 60 минут наблюдения в электролите раствора хлористого натрия.

Было определено, что даже при проведении опытов и наблюдения длительностью 1-3 суток, потенциал электрода не меняет своё значение и не изменяются. Для всех изученных образцов, включая исходный сплав и магнийсодержащие образцы характерен переход потенциала свободной коррозии в положительную зону, о чём свидетельствуют значения

зависимости потенциала свободной коррозии в алюминиевом сплаве AlBe-1 в таблице 4.1 и на рисунке 4.2. по ним можно сделать вывод, что сплавы подвергались поляризации после того как установился стационарный потенциал.

Определение коррозионной стойкости осуществлялось путём анализа полной потенциодинамической развёртки, на основе которой рассчитывались значения коррозионного потенциала ($E_{кор.}$), потенциала питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), представленные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlBe-1, модифицированного магнием, в среде электролита NaCl

Конц. NaCl в исслед. среде, масс. %	Mg в образце, масс. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$ г/м ² ·час
0.03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.549	1.0	0.465	0.5	0.028	9.37
	0.1	0.538	0.972	0.450	0.490	0.025	8.37
	0.5	0.528	0.955	0.436	0.478	0.023	7.70
	1.0	0.519	0.940	0.425	0.470	0.021	7.03
0.30	-	0.6	1.114	0.56	0.58	0.036	12.06
	0.05	0.57	1.07	0.516	0.555	0.033	11.05
	0.1	0.56	1.055	0.5	0.54	0.03	10.38
	0.5	0.55	1.042	0.485	0.525	0.029	09.7
	1.0	0.54	1.03	0.47	0.51	0.027	09.04
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.690	1.112	0.614	0.630	0.039	13.06
	0.1	0.678	1.100	0.600	0.620	0.037	12.39
	0.5	0.667	1.085	0.582	0.610	0.035	11.72
	1.0	0.656	1.07	0.57	0.6	0.033	11.05

Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава AlBe-1, модифицированного 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% магнием в среде электролита 3.0; 0.3 и 0.03% - ного NaCl приведены на рисунок 4.3. Как

следует из рисунка, анодные поляризационные кривые сплавов с добавлением Mg демонстрируют сдвиг в положительную область потенциалов, что свидетельствует об изменении их электрохимического поведения. Эта тенденция наблюдается во всех средах, взятых для исследования, что говорит о возможности магния улучшать коррозионные свойства алюминиевых сплавов.

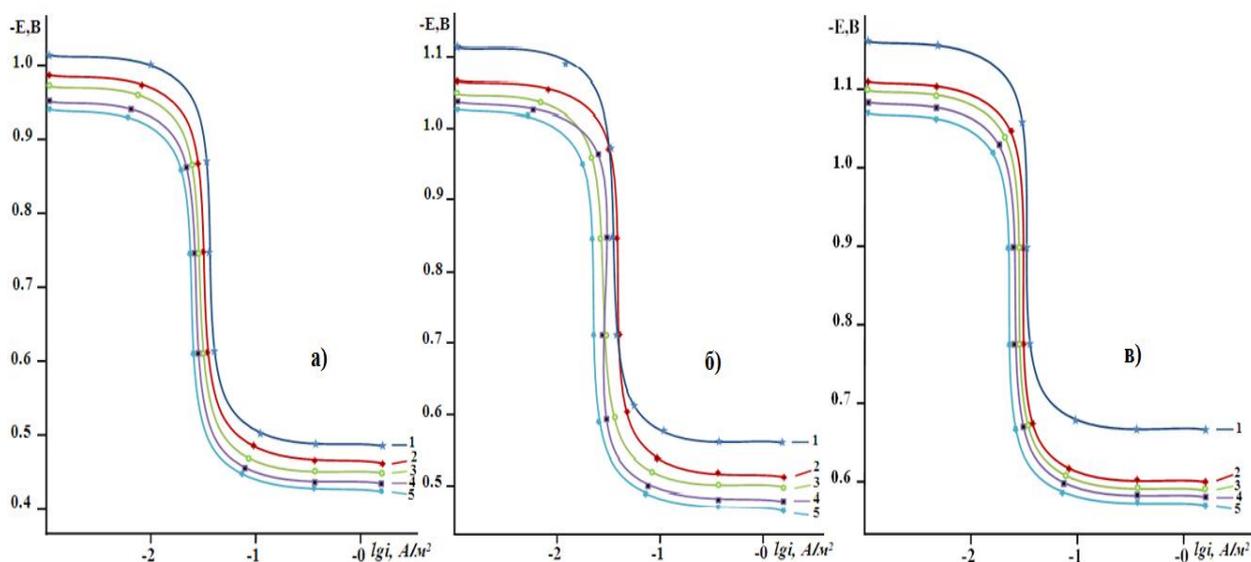


Рисунок 4.3 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава AlBe-1 (1), модифицированного магнием, масс. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0 (в) %- ного NaCl

Влияние магния при добавке к исходному сплаву явно видно исходя из изменения значений потенциала коррозии, питтинговой коррозии и потенциала репассивации, которые смещаются в сторону увеличения.

Анализ результатов показал, что при росте концентрации хлорид-ионов в электролите потенциалы начала питтингообразования для всех исследуемых сплавов снижаются и смещаются в отрицательную область. Так, переход от 0.03% к 0.3% NaCl сопровождается снижением до 10 раз, а при увеличении концентрации до 3.00% — до 100 раз. Так, для сплава AlBe-1 (без добавок) значения потенциала питтингового образования составляют: – 0.490 В (0.03% NaCl), –0.560 В (0.30% NaCl) и –0.670 В (3.00% NaCl). Такие

же изменения наблюдаются и в значениях стационарного (свободного) потенциала, а также коррозионного потенциала.

Согласно приведённым данным в таблице 4.2 сплавы, содержащие магний в объёме 0.01-1.0% корродируют примерно 30% медленнее исходного сплава. В этой же таблице приведены все значения скоростей коррозии синтезированных сплавов. То есть при добавлении Mg анодная коррозия данных сплавов снижается. Также, при росте количества ионов хлорида в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от состава легирующего компонента. Алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1, содержащего 1.0 мас.% магния, характеризуется минимальными значениями плотности тока коррозии и скорости коррозии.

Снижение скорости коррозии в жидких растворах хлорида натрия различной концентрации наблюдается у сплава AlBe-1, модифицированного магнием, благодаря улучшению его электрохимического потенциала. Ключевое влияние оказывает структура сплава AlBe-1, включающего твёрдый раствор α -Al и формирующего эвтектическую фазу, что согласуется имеющимися работами.

Добавление магния в состав тройных алюминиевых сплавов способствует модификации структуры из-за измельчения кристаллов в эвтектических участках, что обеспечивает повышение их коррозионной стойкости в хлоридной среде. Эффект подтверждается экспериментальными результатами: на рисунке 4.4 (а) отображена зависимость скорости коррозии магнийсодержащего сплава от параметров среды, а на рисунке 4.4 (б) представлена динамика изменения плотности тока коррозии для магнийсодержащего сплава, при варьируемой концентрации NaCl.

Полученные значения показывают, что добавление малого количества магния, а именно в количестве до 1,0 мас.% в состав сплава AlBe-1 способствует увеличению его анодной стойкости на 25–30%. При этом фиксируется положительное смещение потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации по сравнению с исходным сплавом.

Однако, как и было предсказано, по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в жидкой среде исследования, наблюдается сдвиг указанных потенциалов в отрицательную сторону, сопровождающийся ростом скорости коррозии [182-183].

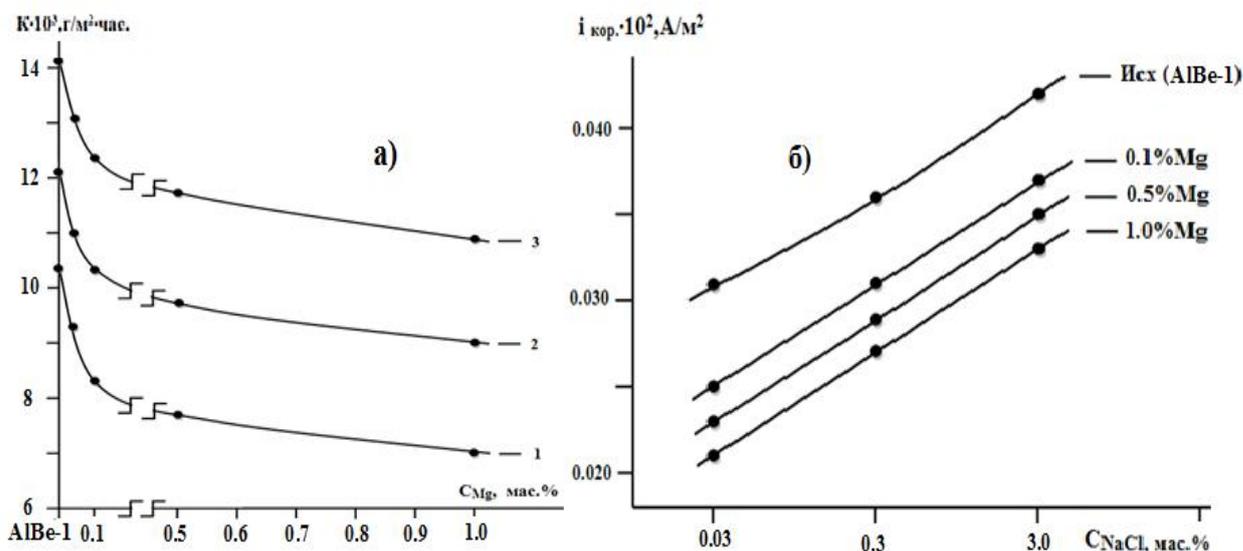


Рисунок 4.4 - Зависимость скорости коррозии в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2) и 3,0-ного (3) NaCl (а) и плотности тока коррозии от концентрации NaCl (б) сплава AlBe-1, модифицированного магнием

При изменении концентрации NaCl в жидком растворе, а именно, при увеличении его содержания от 10 до 100 раз наблюдалась тенденция изменения значений потенциала питтингообразования и репассивации образцов легированных магнием, они смещаются в более отрицательную область значений.

Проведённые исследования стали основой для утверждения того, что можно использовать установленную зависимость свойств алюминиевого сплава AlBe-1 с содержанием магниевого сплава 0.05÷1.0 мас.% в дальнейшие современные технологии.

4.3. Анодное поведение сплава AlBe-1, легированного цинком в среде жидкого раствора электролита NaCl

Количества легирующих добавок и состояния конструкции проявляется на степень склонности к коррозионному растрескиванию варьируется в зависимости от содержания Zn и Mg как в основном сплаве, так и в присадочной проволоке.

Стремительное развитие таких наукоёмких отраслей, как авиационная и космическая техника, ракетостроение и автомобилестроение, обуславливает необходимость создания лёгких конструкционных материалов с высокими прочностными и теплофизическими характеристиками. В этом контексте совершенствование алюминиевых сплавов остаётся одной из ключевых задач современной материаловедческой науки. Особый интерес вызывают легирующие добавки в виде лития, бериллия и цинка, поскольку они позволяют одновременно снижать плотность материала и повышать его прочность, расширяя тем самым возможности применения алюминиевых сплавов в критически нагруженных конструкциях.

Есть основания полагать, что, сплавы алюминия с элементами щелочной и щелочноземельной групп представляет собой перспективное направление, позволяющее глубже изучить особенности их физико-химического взаимодействия и на этой основе разрабатывать новые композиции с улучшенными характеристиками. В частности, при создании лёгких алюминиевых сплавов с добавками бериллия и цинка, наряду с исследованием фазовых равновесий и природы структурных превращений, особое значение приобретает изучение их физико-химических, а также механико-технологических свойств. Решение этих задач имеет ключевое значение для оптимизации технологии получения и дальнейшего применения таких сплавов [7,184-194].

Подробный анализ зависимости скорости анодного растворения от электродного потенциала позволяет не только оценивать коррозионную стойкость металлов и сплавов, но и оптимизировать условия их применения

и методы антикоррозионной защиты.

Получения образцов из синтезированных сплавов происходил аналогично технологии приведенной в этой главе в разделе 4.2. Исследования проводили используя исходный сплав легированный малыми количествами Zn (0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%) [186]. Количественный и качественный анализ был основным методом контроля состава.

Подготовка образца перед началом эксперимента включал ряд действий по механической обработке торцевой поверхности: шлифовка наждачной бумагой, полировка на специальной установке и обезжиривание. Далее образец тщательно промывали спиртом и помещали в электролитический раствор NaCl с концентрацией 0,03%. В электрохимической ячейке обеспечивалось постоянство температуры (20 °C) с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические исследования сплава алюминия AlBe-1, модифицированного с цинком проводили на приборе импульсном потенциостате ПИ-50-1,1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек. с использованием программатора ПР-8.

Сначала образцы сплавов выдерживали в электролитах 0.03; 0.30 и 3.0% NaCl до достижения постоянного потенциала перед началом развертки потенциала.

По зависимости потенциала (E, мВ) от времени (t, мин) были определены значения потенциала свободной коррозии. Зависимость времени от потенциала свободной коррозии исследованного алюминиевого сплава AlBe-1, легированных цинком в электролитической среде NaCl представлена в таблице 4.3 и на рисунке 4.5. Из их результатов следует, что в течение первого часа воздействия электролитических растворов NaCl потенциал свободной коррозии переходит в положительную область значений.

Значения электродных потенциалов не изменяются при длительной экспозиции и выдержки в растворы NaCl (1-3 дня). Из рисунка 4.5 видно, что как исходный сплав AlBe-1, так и сплав, легированный цинком,

характеризуются положительной областью потенциала свободной коррозии с течением времени [186].

Таблица 4.3 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (Е_{св.кор.}, В) сплава AlBe-1 и цинкосодержащих образцов

Среда NaCl, мас.%	Zn в образце, масс. %	Продолжительность, минут							
		0.0	0.2	0.5	3.0	10	30	50	60
0.03	-	0.860	0.834	0.756	0.676	0.605	0.580	0.561	0.560
	0.05	0.788	0.722	0.631	0.561	0.506	0.487	0.480	0.480
	0.1	0.772	0.706	0.613	0.535	0.487	0.467	0.460	0.460
	0.5	0.735	0.666	0.582	0.518	0.474	0.460	0.450	0.448
	1.0	0.715	0.653	0.568	0.502	0.463	0.447	0.436	0.435
0.30	-	1.000	0.946	0.882	0.796	0.690	0.624	0.601	0.600
	0.05	0.958	0.891	0.794	0.711	0.639	0.594	0.558	0.555
	0.1	0.939	0.873	0.778	0.696	0.625	0.586	0.549	0.540
	0.5	0.920	0.855	0.767	0.682	0.602	0.561	0.539	0.525
	1.0	0.902	0.837	0.746	0.665	0.591	0.549	0.518	0.510
3.00	-	1.070	1.060	1.030	0.870	0.780	0.746	0.728	0.728
	0.05	1.000	0.941	0.858	0.781	0.710	0.679	0.665	0.664
	0.1	0.990	0.931	0.846	0.768	0.699	0.665	0.649	0.647
	0.5	0.965	0.903	0.815	0.738	0.678	0.648	0.635	0.633
	1.0	0.940	0.877	0.792	0.711	0.652	0.627	0.619	0.618

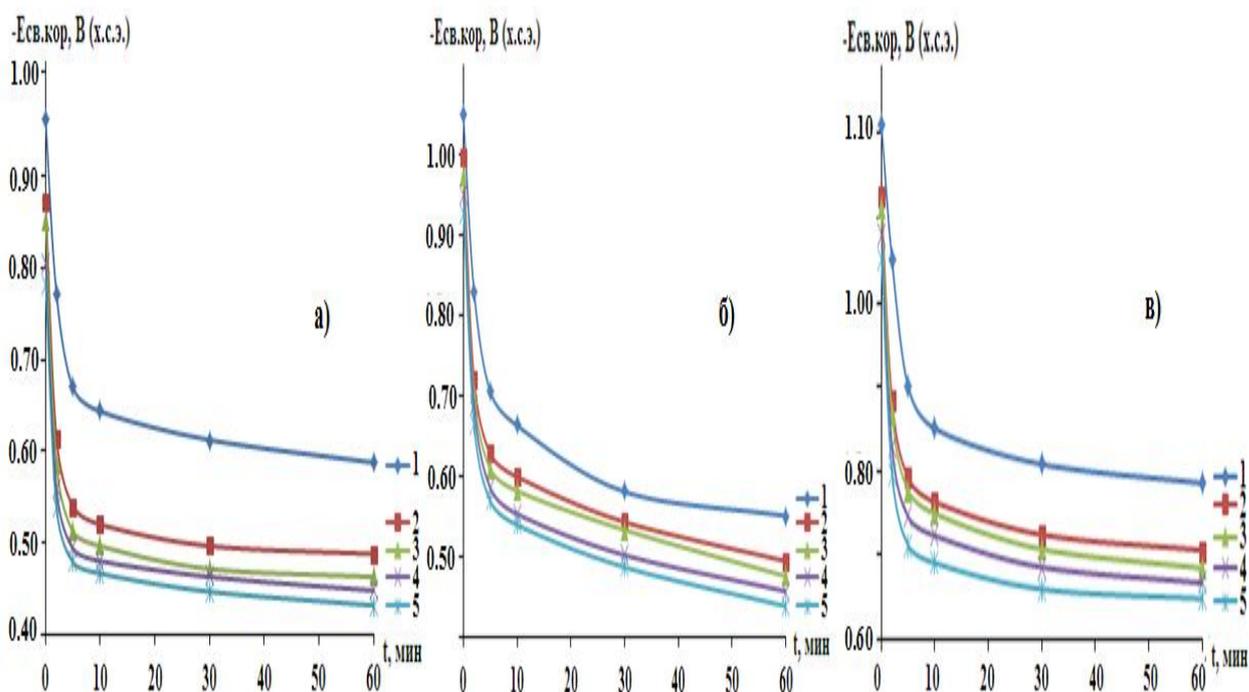


Рисунок 4.5 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е св. кор., В), сплава AlBe-1 (1), содержащего цинк, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03 (а), 0.30 (б) и 3.00%- ного (в) NaCl

Далее по полученным потенциодинамическим кривым для оценки коррозионной стойкости сплавов рассчитывали значения потенциалов коррозии ($E_{кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) по методиках приведенным в разделе 4.1. Результаты исследования приведены в таблице 4.4 и на рисунке 4.6.

Результаты исследования алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного цинком в электролитической среде 0.03; 0.30 и 3.0%- ного NaCl в виде потенциодинамических анодных поляризационных кривых представлены на рисунке 4.6.

В таблице 4.4 представлены основные коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного цинком, в среде электролита NaCl.

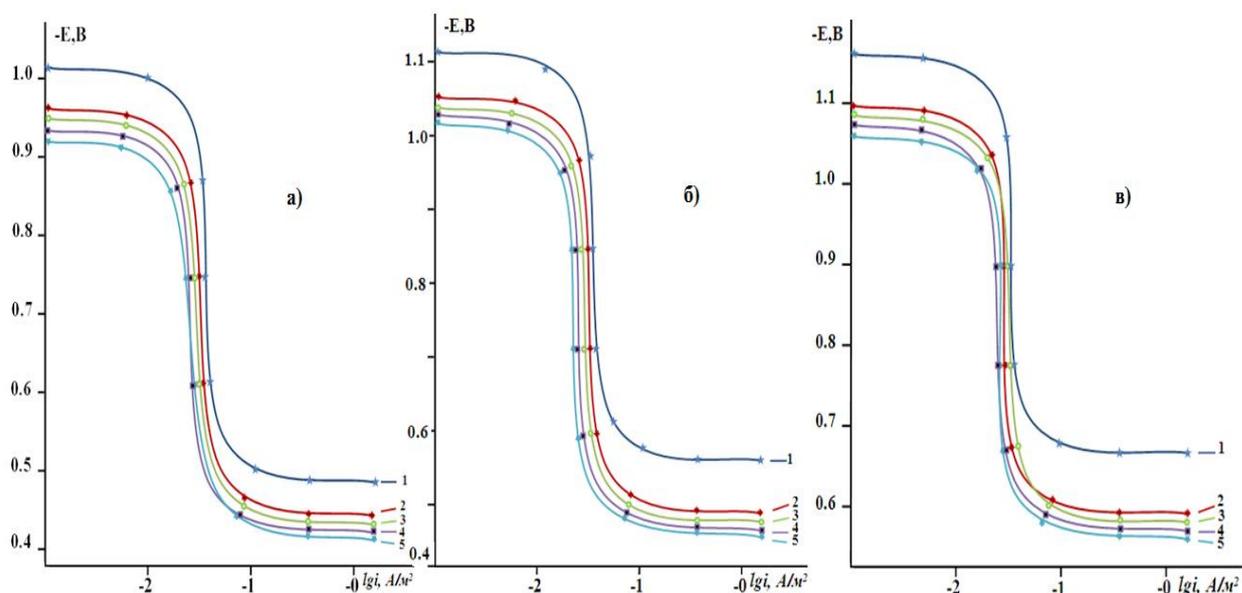


Рисунок 4.6 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые сплава AlBe-1 (1), содержащего цинк, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в жидком электролите 0.03 (а); 0.30 (б) и 3.0%- ного (в) NaCl

Таблица 4.4 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlBe-1 с добавками цинка

Конц. NaCl, мас. %	Zn в образце, масс. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{кор} •10 ⁻² А/м ²	K•10 ⁻³ г/м ² ·час
0.03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.480	0.965	0.447	0.490	0.025	8.37
	0.1	0.460	0.950	0.436	0.480	0.023	7.70
	0.5	0.448	0.936	0.425	0.470	0.021	7.03
	1.0	0.435	0.925	0.415	0.460	0.02	6.36
0.30	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.555	1.055	0.492	0.530	0.03	10.05
	0.1	0.540	1.042	0.480	0.519	0.028	9.38
	0.5	0.525	1.031	0.466	0.508	0.026	8.71
	1.0	0.510	1.020	0.455	0.500	0.024	8.04
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.664	1.095	0.590	0.615	0.036	12.06
	0.1	0.647	1.080	0.580	0.605	0.034	11.40
	0.5	0.633	1.070	0.570	0.596	0.032	10.72
	1.0	0.618	1.058	0.560	0.588	0.03	10.05

Из таблицы 4.4 видно, что цинк при добавке в от 0.05 до 1.0 мас.% в исходный сплав меняет потенциал коррозии сплавов в сторону увеличения, при изучении в жидкой среде 0.03%-ного NaCl. Для сплава AlBe-1 потенциал репассивации имеет значение -0.540 В. Увеличение количества Zn приводит к увеличению потенциала репассивации с -0.491 до -0.460В, как и потенциал питтингообразования которые изменяется с -0.490 В до -0.415 В.

В среде жидкого электролита с содержанием хлорида натрия 0.30 и 3.00% были проведены исследования по определению потенциала свободной коррозии для сплава AlBe-1 с добавками Zn. Было наблюденно что данный параметр изменятся в положительную область значений при увеличении добавок Zn. Например если для исходного сплава -0.600В при легирование цинка 1.0 мас.% равно -0.510В. При этом потенциал питтингообразования изменятся от -0.560В до -0.455В для сплавов с добавками 1.0 масс. % Zn. Такое же изменение наблюдается и с потенциалом репассивации, которая меняется на 80В, а именно от -0.580В до -0.500В. Аналогичная закономерность наблюдается и при других концентрациях хлорид-ионов в жидкой среде: одновременно с этим увеличивается коррозионная стойкость сплавов.

Регулярность ранее установленных закономерностей для исследуемых образцов подтверждается также характером зависимости скорости коррозии от условий в электролитической среде NaCl (а) и плотности тока коррозии (б) от концентрации NaCl для алюминиевого сплава AlBe-1 с цинком, которые представленный на рисунок 4.7.

Анализ полученных данных показал, что добавка 1,0 мас.% Zn в двойной сплав Al-Be-1 приводит к значительному снижению коррозионной активности. А именно, измеренная плотность тока коррозии составила 0,019 А/м², что значительно ниже по сравнению с этим же значением исходного сплава. Также при воздействии слабого хлористого электролита (раствор 0,03% NaCl) скорость коррозии снизилась на 80%, что также свидетельствует о положительном эффекте легирования цинком.

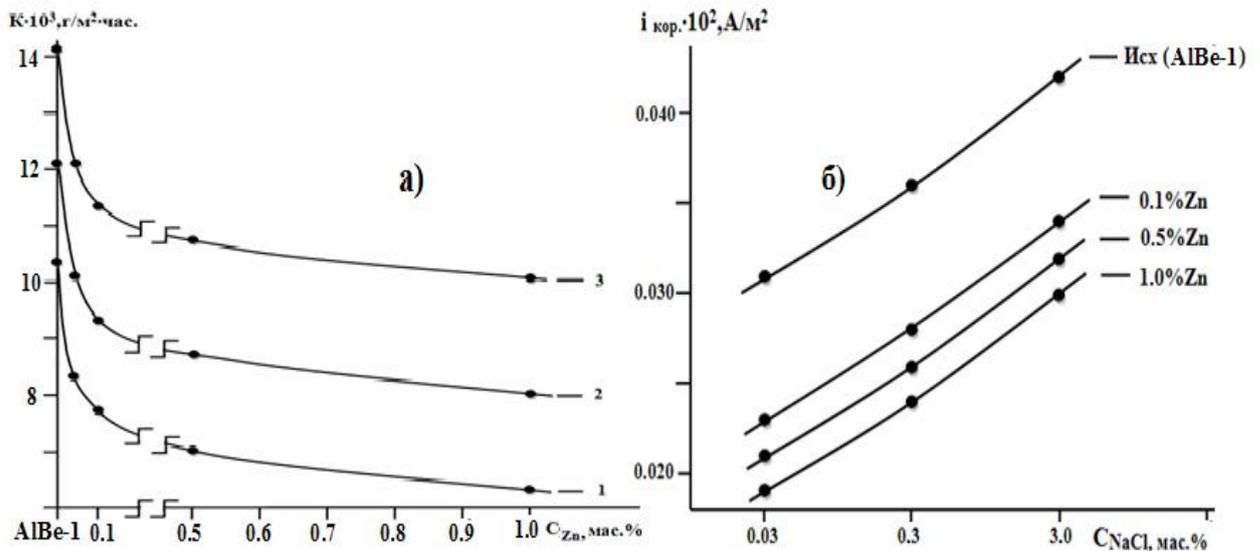


Рисунок 4.7 - Зависимость скорости коррозии в среде электролита 0.03 (1); 0.30 (2) и 3.00-ного (3) NaCl (а) и плотности тока коррозии (б) от количества NaCl в жидкой среде, для образцов из исходного сплава с добавками Zn

На рисунке 4.7(а) можно увидеть графическое представление данного процесса. Как следует из рисунка 4.7(а), легирование алюминиевого сплава AlBe-1 цинком способствует снижению плотности тока коррозии. Данная тенденция свидетельствует о положительном влиянии увеличения концентрации цинка на коррозионную устойчивость сплава [186].

Проводя заключение по исследованию в среде электролита NaCl влияния добавок цинка в разном количестве, в исходный сплав, можно констатировать, что Zn повышает его анодную устойчивость на 80%. При увеличении концентрации легирующего компонента Zn наблюдается смещение потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в сторону улучшения характеристик. Это свидетельствует о повышении термодинамической стабильности сплава в коррозионной среде. Иными словами, с ростом содержания цинка данные потенциалы увеличиваются, что указывает на снижение склонности материала к иницированию и развитию локальных коррозионных процессов. В результате общая скорость коррозии уменьшается, а коррозионная стойкость

сплава возрастает.

4.4. Исследование влияния кадмия на анодную устойчивость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 в среде электролита NaCl

Широко известно, что сплавы алюминия являются незаменимыми материалами для приборостроения и электротехники, авиационной и космической отрасли, в радиоэлектронике и других не менее важных отраслях. Такое применение обусловлено тем что алюминий обладает рядом свойств, которые выгодно выделяют его по сравнению с другими материалами. Вместе с тем, исследователи материаловеды стремятся в рамках своих исследований разработать и получить алюминиевые сплавы с более высокими показателями прочности и эксплуатационных характеристик [187-194].

Доказательством этих утверждений является сплав, который показывает улучшенные свойства является сплав AlBe-1. Эти сплавы лёгкие, прочные и имеют высокий модуль упругости. Они устойчивы к повреждениям поверхности и повторяющимся нагрузкам [195].

В данном разделе работы приведены результаты исследования электрохимического поведения сплава AlBe-1 с добавками Cd. Было решено добавить в исходный сплав кадмий в количестве 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 массового процента и исследовать изменения в электрохимических свойствах сплавов.

Образцы для опытов были синтезированы аналогично вышеописанному методу. Для этого использовали лабораторную печь и использовали сплав марки А7 и его сплав с бериллием новый АБ1, согласно ГОСТ. При высоких температурах расплавляли шихту и добавляли кадмий (К1) в тех количествах, которые необходимы для получения образцов, требуемых для исследования. После выдержки расплава внутри печи, при заданной температуре, тщательно перемешивали расплав и отделяли литейной ложкой образовавшийся шлак. Далее использовали графитовую форму для получения образцов стандартного размера. Последняя стадия получения образцов — это механическая обработка, которая включает в себя

удаление лишних частей и шлифовку.

Количество веществ для получения исходного сплава взвешивали на лабораторных весах марки АРВ-200, которая имеет точность $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Забор масс необходимых материалов воспроизводили, учитывая возможный угар этих веществ.

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe-1, легированного кадмием, исследовались в растворах хлорида натрия с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0 %, с использованием потенциостата ПИ-50.1.1. при этом скорость развёртки потенциала имел значение 2 мВ/с.

В рамках исследования использовалась трёхэлектродная электрохимическая ячейка, обеспечивающая возможность регистрации зависимости тока от потенциала рабочего электрода. Такая конфигурация даёт возможность изолированно анализировать электрохимическое поведение исследуемого материала без влияния посторонних факторов.

Потенциал свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) это есть бестоковый потенциал, который измеряется без наложения внешнего тока, а потенциал коррозии ($E_{кор.}$) это потенциал который определяется после наложения внешнего тока в результате развёртки потенциала. В нашем исследовании скорость развёртки потенциала составляет 2 мВ/с. Координаты основных электрохимических потенциалов, то есть потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), коррозии ($E_{кор.}$), потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) нами указаны на таблице 4.5.

Полученные результаты практического изучения анодного поведения исходного сплава AlBe-1 содержащего добавки Cd в различной концентрации приведены на рисунках 4.8-4.10 и таблице 4.5. Воспроизводимость электрохимических потенциалов равнялся ± 2 мВ, а плотность тока коррозии составлял $(0,001 \div 0,005) \cdot 10^{-2}$ А/м². После установления стационарного потенциала, сплавы подвергались поляризации.

Перед измерением началом развёртки образцы электролиты различной концентрации выдерживали в NaCl до достижения постоянного потенциала.

Затем по зависимости потенциала ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) от времени определяли значения потенциала свободной коррозии.

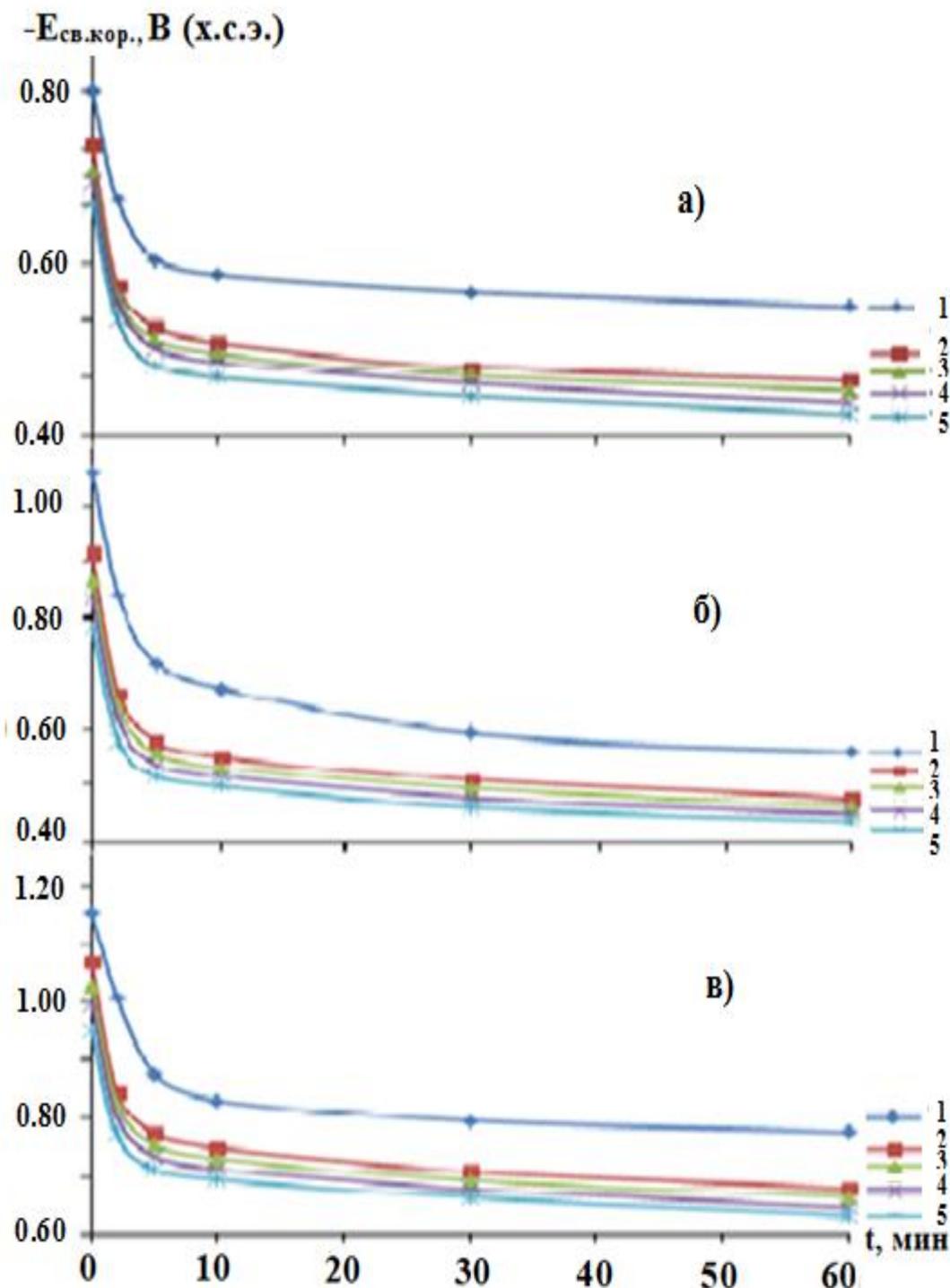


Рисунок 4.8 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава AlBe-1 (1), содержащего кадмий, мас.%.: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а), 0.30% (б), 3.00% - ного (в) NaCl

Эта временная зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава Al-Be1, легированного кадмием в среде электролитах 0.03% -ного NaCl, приведены на рисунке 4.8.

Из них видно, что действие раствора хлорида натрия приобретает постоянный свободный коррозионный потенциал. Значения электродного потенциала не менялись после более длительного воздействия даже в течение 1-3 дней исследования.

Как можно увидеть из рисунка 4.9, как исходный сплав AlBe-1, так и сплав, легированный кадмием, характеризуются положительной областью потенциала свободной коррозии с течением времени.

Исследование показывает, что после одного часа выдержки в электролите с содержанием хлорида натрия 0.03%, потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава Al-Be1 составляет -0.560В , а у сплавов дополнительно содержащих 0.5 масс. % и 1.0 масс. % Cd, это значение составляет -0.425В и 0.410В соответственно (рис. 4.8). Наблюдается тенденция увеличения потенциала свободной коррозии с ростом содержания Cd, при часе выдержки в жидком растворе с содержанием хлорида натрия 0.03; 0.3 и 3.0%.

Показанные изменения зависимости потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного кадмием от времени в электролитической среде 0.03; 0.30 и 3.0%-ного NaCl приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.8. В первые минуты погружения образца в раствор электролита NaCl происходит резкое изменение потенциала в положительную зону. С увеличением концентрации хлорид-ионов в составе электролита наблюдается понижение значения потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$), что указывает на снижение коррозионной стойкости исследуемых сплавов в среде NaCl. Данная зависимость наблюдалась и в случае исследования образцов с другими добавками.

На основании сопоставления значений $E_{\text{корр.}}$ сплава AlBe-1 с кадмием можно отметить, что снижение концентрации NaCl до 0.03% способствует

сдвигу коррозионного потенциала в положительную область, тогда как его увеличение до 3,0% приводит к обратному эффекту — более отрицательному значению $E_{корр}$.

Таблица 4.5 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор}$, В) сплава AlBe-1, легированного кадмием, в среде электролита NaCl

Конц. NaCl в исслед. среде, масс. %	Добавка Cd в сплаве, масс. %	Продолжительность опыта							
			0.2 мин.	0.5 мин.	3.0 мин.	10 мин.	30 мин.	50 мин.	60 мин.
0.03	-	0.860	0.832	0.757	0.675	0.606	0.581	0.561	0.561
	0.05	0.784	0.720	0.635	0.570	0.510	0.475	0.456	0.455
	0.1	0.750	0.689	0.617	0.553	0.495	0.463	0.446	0.442
	0.5	0.735	0.686	0.609	0.542	0.484	0.452	0.435	0.425
	1.0	0.702	0.656	0.580	0.515	0.460	0.435	0.416	0.410
0.30	-	1.000	0.946	0.882	0.796	0.690	0.624	0.601	0.600
	0.05	0.880	0.816	0.730	0.657	0.593	0.557	0.536	0.530
	0.1	0.846	0.788	0.709	0.639	0.578	0.544	0.525	0.520
	0.5	0.819	0,765	0.688	0.621	0.563	0.531	0.514	0.510
	1.0	0.776	0.26	0.657	0.597	0.547	0.19	0.503	0.500
3.00	-	1.070	1.060	1.030	0.870	0.780	0.746	0.728	0.728
	0.05	0.992	0.928	0.842	0.769	0.705	0.669	0.648	0.642
	0.1	0.957	0.900	0.820	0.750	0.689	0.655	0.636	0.628
	0.5	0.929	0.875	0.798	0.731	0.673	0.641	0.620	0.612
	1.0	0.885	0.835	0.766	0.706	0.656	0.628	0.609	0.600

Рисунок 4.9 демонстрирует, как изменяется анодная поляризация у исходного сплава AlBe-1 при добавлении кадмия. В исследованных средах с разной концентрацией NaCl (0.03–3.0%) сплавы с кадмием (0.01–1.0%) показали смещение кривых к более положительным потенциалам, что

свидетельствует о повышенной устойчивости к коррозии по сравнению с немодифицированным сплавом.

Результаты, представленные в таблице 4.6 и на рисунках 4.8–4.9, демонстрируют, что легирование сплава AlBe-1 кадмием (0.1–1.0 мас.%) оказывает положительное влияние на его электрохимические параметры. Отмечается увеличение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, а также положительное смещение свободного потенциала.

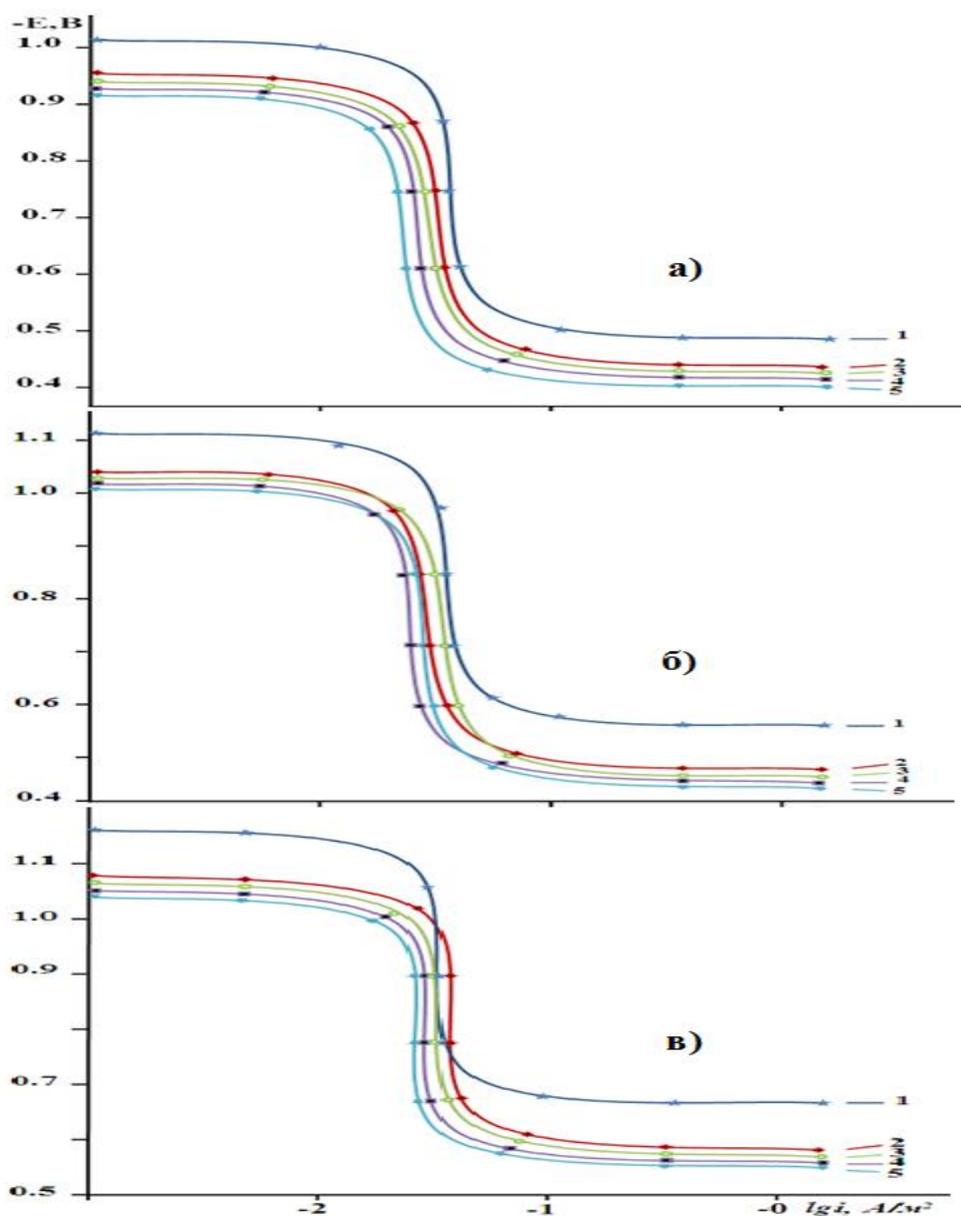


Рисунок 4.9- Анодные поляризационные кривые сплава AlBe-1 (1), модифицированного кадмием, мас.‰: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а), 0.30% (б), 3.00%- ного NaCl

Таблица 4.6 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlBe-1, модифицированного кадмием

Конц. NaCl, масс. %	Cd в образцах, масс. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{кор} ·10 ² , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·час
0.03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.455	0.955	0.437	0.481	0.023	7.70
	0.1	0.442	0.940	0.425	0.470	0.020	6.70
	0.5	0.425	0.930	0.416	0.460	0.018	6.03
	1.0	0.410	0.920	0.405	0.450	0.016	5.36
0.30	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.530	1.040	0.480	0.520	0.027	9.04
	0.1	0.520	1.030	0.468	0.510	0.025	8.37
	0.5	0.510	1.020	0.457	0.500	0.023	7.70
	1.0	0.500	1.010	0.450	0.490	0.021	7.03
3.00	-	0.728	1.16	0.67	0.7	0.042	14.08
	0.05	0.643	1.09	0.582	0.60	0.034	11.4
	0.1	0.628	1.068	0.569	0.590	0.031	10.38
	0.5	0.612	1.052	0.560	0.580	0.029	9.71
	1.0	0.600	1.041	0.550	0.570	0.027	9.04

Вне зависимости от типа и содержания легирующего кадмия, повышение концентрации Cl⁻-ионов в электролите NaCl закономерно приводит к интенсификации коррозионного разрушения сплава AlBe-1 и отрицательному смещению его электрохимического потенциала.

Повышение содержания кадмия до 1.0 мас.% становится причиной падения плотности тока коррозии в жидком электролите 0.03 % NaCl с $0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м² до $0.016 \cdot 10^{-2}$ А/м². Данные, приведённые в таблице 4.6 свидетельствуют о снижении скорости коррозии на 50 % по сравнению с исходным материалом. То есть, добавки кадмия в диапазоне 0.05–1.0 мас.% эффективно повышают коррозионную стойкость сплава.

На рисунке 4.10 приведены кривые показывающие изменения скорости коррозии от содержания Cd (рисунок 4.10 а) и плотности тока коррозии от концентрации хлорид ионов в электролите (рисунок 4.10 б) для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1 с кадмием. По этим кривым хорошо видно, что во всех исследованных концентрациях хлоридов в среде, плотность тока коррозии снижается с ростом содержания Cd и при 1.0 масс. % в алюминиевом сплаве AlBe-1 плотность тока показывает минимальные значения.

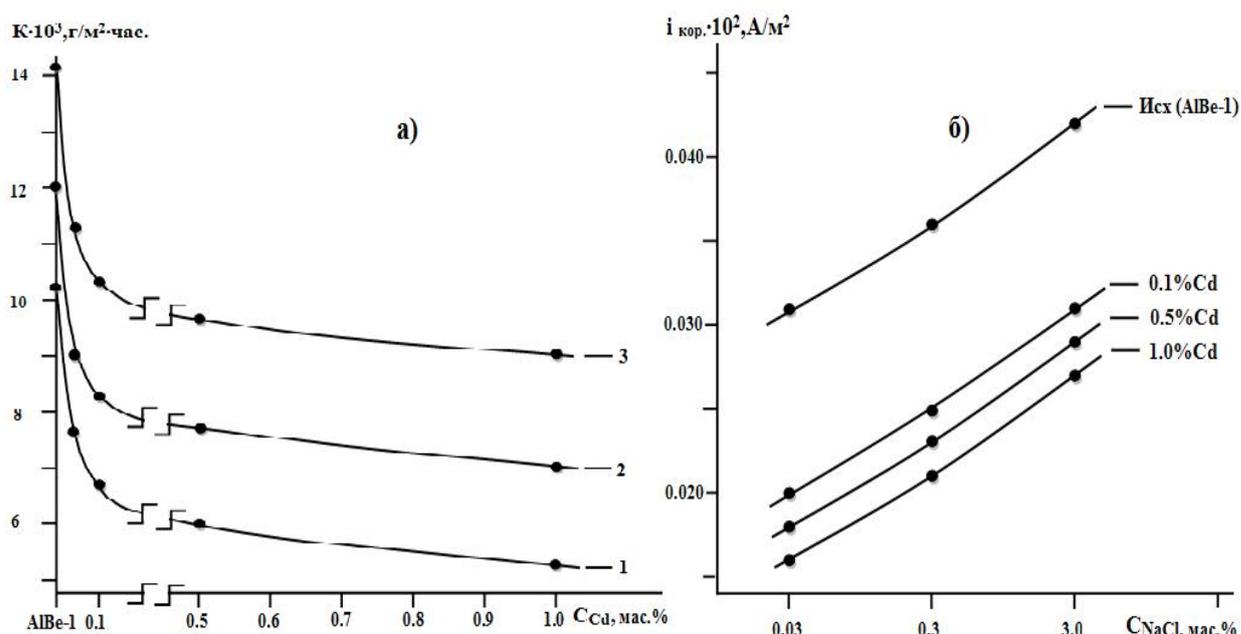


Рисунок 4.10. - Изменение скорости коррозии (а) и плотности тока коррозии исходного сплава AlBe-1 от содержания кадмия (б), при трёх концентрациях NaCl в электролите 0.03 (1); 0.30 (2) и 3.00% (3)

Исходный алюминиевых сплав AlBe-1 характеризуется низкими значениями коррозионной стойкости и примерно на 30-50% хуже противостоит коррозии, чем сплавы на основе того же AlBe-1, но содержащих Cd в массовых пределах 0.05-1.0% (таблица 4.6). Больше других коррозионной стойкостью отличается сплав, содержащий Cd в объёме 1% массового процента. То есть виднеется явная закономерность увеличения коррозионной стойкости с увеличением добавок Cd. Следовательно, сплавы

AlBe-1 с содержанием Cd в объеме 1.0% массового процента можно считать наилучшим составом среди синтезированных в плане коррозионной стойкости.

Результаты показывают, что увеличение содержания ионов хлора в жидком растворе электролита увеличивает скорость коррозии сплавов, эта зависимость наблюдается для всех образцов, включая полученные с добавками металла Cd.

У сплавов AlBe-1 который содержит Cd до 1 массового процента, была замечена сокращение значений плотности тока коррозии. То есть значения плотности тока коррозии в 0,03% растворе электролита NaCl у исходного сплава имеет величину 3.1×10^{-4} А/м² а у легированного кадмием сплава она равняется 1.6×10^{-4} А/м², что является существенным снижением. По сравнению с нелегированным сплавом, сплав содержащий Cd в концентрационных пределах 1.0 масс. % характеризуется низким значением плотности тока коррозии на 50% больше, чем у исходного сплава (таблица 4.6). Также можно наблюдать замедление скорости коррозии на 50% для сплавов, содержащих Cd. Это указывает на то, что кадмий является металлом, который улучшает коррозионные свойства алюминиевых сплавов.

4.5. Выводы главы 4

Полученные в результате исследования электрохимического поведения сплавов на основе алюминиевого сплава AlBe-1, с малыми добавками Zn Mg Cd значения приведены в таблице 4.7 и в таблице 4.8. Полученные значения свидетельствуют о том, что с увеличением добавок увеличивается и потенциал свободной коррозии сплава AlBe-1. При этом значение потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe-1 характеризуется прямой зависимостью от количества Cl⁻ в растворе в котором проходят исследования, так наблюдается изменения величин при 3.0% NaCl - 0,728 В, а при 0.03% NaCl -0,560.

Исследования показали, что какой бы материал мы не исследовали, в случаях, когда содержание ионов Cl⁻ увеличивается, наблюдается снижение потенциала свободной коррозии. Такая же тенденция наблюдается и с потенциалом питтинговой коррозии и репассивации.

Обратная закономерность была выявлена при изучении влияния добавок в исходный сплав. То есть при добавке и увеличении содержания Mg, Zn и Cd в исходном сплаве, была замечена тенденция роста значений потенциалов питтингообразования и репассивации, причём данная закономерность сохранялась во всех электролитических средах, выбранных в этой работе.

Для магния, цинка и кадмия, исследованных в составе сплава AlBe-1, выявлена общая закономерность: по мере перехода от магнийсодержащих алюминиевых сплавов к сплавам, легированным цинком, происходит повышение потенциалов свободной (самопроизвольной) коррозии и начала питтинговой коррозии, т.е. наблюдается изменение в положительном направлении оси ординат (табл. 4.7).

С увеличением концентрации хлорид-ионов было замечено увеличение плотности коррозионного тока и скорости коррозии. Такая закономерное изменение наблюдалось для всех образцов, не зависимо от легированного элемента.

Таблица 4.7 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.корр.}, В) и питтингообразования (-Е_{п.о.}, В) алюминиевого сплава AlBe-1 с магнием, цинком, кадмием, в среде электролита NaCl

NaCl в среде, масс. %	Добавка металла в сплав, масс. %	Добавка Mg		Добавка Zn		Добавка Cd	
		-Е _{св.корр}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}
0.03		0.56	0.49	0.56	0.49	0.56	0.49
	0.05	0.549	0.465	0.480	0.447	0.455	0.437
	0.1	0.538	0.450	0.460	0.436	0.442	0.425
	0.5	0.528	0.436	0.448	0.425	0.425	0.416
	1.0	0.519	0.425	0.435	0.415	0.410	0.405
0.30		0.600	0.560	0.600	0.560	0.600	0.560
	0.05	0.570	0.516	0.555	0.492	0.530	0.480
	0.1	0.560	0.500	0.540	0.480	0.520	0.468
	0.5	0.549	0.485	0.525	0.466	0.510	0.457
	1.0	0.540	0.470	0.510	0.455	0.500	0.450
3.00		0.728	0.670	0.728	0.670	0.728	0.670
	0,05	0.690	0.614	0.664	0.590	0.642	0.581
	0.1	0.678	0.600	0.647	0.580	0.628	0.569
	0.5	0.667	0.582	0.633	0.570	0.612	0.560
	1.0	0.656	0.570	0.618	0.561	0.600	0.550

Коррозионная стойкость сплава AlBe-1 не демонстрирует прямой зависимости от природы легирующего элемента. В частности, переход от магнийсодержащего сплава к сплавам с добавками цинка и кадмия не сопровождается закономерным снижением скорости коррозии. Кроме того, как показано в таблице 4.8, повышение концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl приводит к росту коррозионной активности сплава.

Таблица 4.8 – Изменения скорости коррозии сплава AlBe-1, от содержания добавок Zn, Mg и Cd

Конц. NaCl в среде, масс. %	Добавка металла в сплав, масс. %	Скорость коррозии сплавов					
		Добавка Mg		Добавка Zn		Добавка Cd	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10 ³ , г/м ² ·час	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10 ³ , г/м ² ·час
0.03	-	0.031	10.38	0.031	10.38	0.031	10.38
	0.05	0.028	9.38	0.025	8.37	0.023	7.70
	0.1	0.025	8.37	0.023	7.70	0.020	6.70
	0.5	0.023	7.70	0.021	7.03	0.018	6.03
	1.0	0.021	7.03	0.019	6.36	0.016	5.36
0.30	-	0.036	12.06	0.036	12.06	0.036	12.06
	0.05	0.033	11.05	0.030	10.05	0.027	9.04
	0.1	0.031	10.38	0.028	9.38	0.025	8.37
	0.5	0.029	09.71	0.026	8.71	0.023	7.70
	1.0	0.027	09.04	0.024	8.04	0.021	7.03
3.00	-	0.042	14.07	0.042	14.07	0.042	14.07
	0.05	0.039	13.06	0.036	12.06	0.034	11.39
	0.1	0.037	12.39	0.034	11.39	0.031	10.38
	0.5	0.035	11.72	0.032	10.72	0.029	9.71
	1.0	0.033	11.05	0.030	10.05	0.027	9.04

Имеющиеся результаты выявили, что добавки до 1,0 масс. % Zn, Mg и Cd в исходный сплав AlBe-1 улучшает его антикоррозионные свойства примерно на 30-50%, что является значительным улучшением.

ВЫВОДЫ:

1. Результаты, полученные по итогу проведённых исследований

1. Проведены исследования по определению удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlBe-1, модифицированного Mg, Zn, Cd, в режиме «охлаждения» и её изменения от температуры и количества модифицирующих элементов. Результаты показали, что с повышением температуры, теплоёмкость исследованных сплавов снижается. Такая же тенденция наблюдается при увеличении легирующих элементов Mg, Zn и Cd. Сплавы, содержащие Cd характеризуются наименьшими значениями теплоёмкости.

2. Среди всех трёх добавленных металлов, Cd больше других приводит к снижению значений энтальпии и энтропии. Также было определено что с увеличением температуры основные термодинамические показатели системы (энтальпия, энтропия) увеличиваются, а энергия Гиббса показывает отрицательную динамику.

3. Анализ кинетики окисления сплавов показал, что процесс подчиняется гиперболическому закону, а характерные значения скорости окисления находятся в пределах $\sim 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Сопоставление результатов позволило установить, что наибольшей кажущейся энергией активации характеризуется исходный сплав, тогда как минимальные значения этого параметра наблюдаются у сплавов, легированных 1,0 мас.% кадмия.

5. Также было выявлено что легирующие компоненты (Mg, Zn и Cd) при всех исследованных содержаниях улучшают его устойчивость к окислению. Сравнительный анализ образцов, легированных Zn, Mg и Cd, показал, что сплавы с добавлением кадмия обладают наименьшей окислительной стойкостью, что сопровождается снижением кажущейся энергии активации процесса окисления.

4. Анализ фазового состава продуктов окисления сплава AlBe-1, модифицированного добавками Mg, Zn и Cd, показал, что в структуре

оксидного слоя присутствуют как простые оксиды (Al_2O_3 , BeO , MgO , ZnO , CdO и др.), так и сложные оксидные и гидроксидные соединения, включая $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgAl_2O_4 , AlOOH и $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$. Это указывает на многофазный характер продуктов окисления и сложные механизмы их формирования.

5. Результаты изучения анодного поведения показали, что образцы, содержащие Mg , Zn , Cd в количестве 1.0 масс. % имеют устойчивость к коррозионному разрушению превышающую устойчивость исходного сплава на 30-50% в жидкой среде электролита хлорида натрия.

6. В результате добавок металлов Mg , Cd и Zn были получены новые составы на основе сплава AlBe-1 , имеющие улучшения в механических, коррозионно-электрохимических и эксплуатационных свойствах. Разработанные составы защищены малым патентом Республики Таджикистан (ТЖ № 1002 от 01.03.2022 г.).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И АББРЕВИАТУР

$E_{\text{реп.}}$ – потенциал репассивации;

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

$E_{\text{св.корр.}}$ – потенциал свободной коррозии;

СПОЛ – Шахтная лабораторная печь сопротивления

$T_0 = 298,15 \text{ K}$ – температура равная 25° C

AlBe-1 – исходный сплав, сплав на основе алюминия легированный 1 массовым % бериллия;

Эталон – медь марки М00 – эталон сравнения с определенными теплофизическими параметрами.

Список использованных источников:

1. Норова, Муаттар Турдиевна Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами. Дис. на соискание ученой степени к.х.н.- Душанбе. -2003.- 111 с.
2. Банных, О.А., Будберг П.Б., Алисова С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. -М.: Metallurgia. - 1986 г.
3. Алексеев, В. Материаловедение. М.: Эксмо. -Т.8.- 2020. -160 с.
4. Денисова, Э.И. Прикладное материаловедение: Металлы и сплавы: учебное пособие / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.Н. Рычков. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. -2018. - 216 с.
5. Назарова, Мехрубон Толибджонова. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием. Дис. на соискание ученой степени к.х.н.-Душанбе. -2021.-161 с.
6. Лякишева, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П.- М.: Машиностроение. -1996-2000 г.
7. Рахимова, Н.О. Физико-химические свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием: Дисс. на соискание ученой степени к.х.н. – Душанбе. -2023. - 165 с.
8. Вебестра, Д. Бериллий. -М.: Metallurgia. -1986.- 368 с.
9. Улиг, Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьбы с ней. Введение в коррозионную науку. Пер. с англ./Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1986. - 456с.
10. Солнцев, Ю.П. Материаловедение: учебник для вузов. СПб.: Химиздат, -2004.-321с.
11. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия. – Москва: Советская энциклопедия, 1992. - Т. 3. - С. 249. - 639 с.
12. Michael, E. W., Norman Holden, Tyler B. C., John K. B., Michael B. и др. Atomic weights of the elements (IUPAC Technical Report) (англ.) // Pure and Applied Chemistry. - 2013. - V. 85, -№ 5. - P. 1047-1078.

13. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении, -1979. -431с.
14. Назаров, Холмурод Марипович. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щелочноземельные металлы. Дис. на соискание учёной степени д.х.н. - Душанбе. -2003. - 231 с.
15. Кочан, Б.Н., Капустянская К.А., Токунова Г.Н. Бериллия. -М.: Металлургия. -1984. -186 с.
16. Мондольфо, Л.Ф. Структуры и свойства алюминиевых сплавов. -М.: Металлургия. -1979. -639 с.
17. Ширинов, Миркурбон Чиллаевич. Свойства алюминиевого сплава АК9 с щелочноземельными металлами/ Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. -Душанбе.-2019.-50 с.
18. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. - М.: Металлургиздат, 1962. -Т.1.- 608 с.
19. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот. -М.: Металлургия, 1970.- Т.1.- 456 с.
20. Норова, Муаттар Турдиевна Физико-химические свойства промышленных алюминиево-магниевого сплавов с щелочноземельными и редкоземельными металлами/ Дис. на соискание учёной степени докт. тех. наук. - Душанбе. -2022. - 276 с.
21. Володин, В.Н. Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия. – Алматы. - 2013.- 273 с.
22. Ганиев, И.Н., Исмонов Р. Д., Одиназода Х.О., Сафаров А.М., Курбонова М.З. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава (Al+1%Be)// Вестник СГИУ-2018.-Т.24.- №2.-С.22-26.
23. Томашов, Н.Ю. Теория коррозии и защиты металлов. -М.: АН СССР. -1959. -591 с.
24. Мирзоев, Файзали Муллоджонович. Теплофизические свойства алюминия различной степени чистоты и сплавов системы Al-Si. Автореферат

на соискание ученой степени канд. физико-матем. наук. -Душанбе. - 2019.-
26с.

25. Казакова, Е.Ф. Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -Т.56.№1.- 2015.-С.41-47.

26. Taylor, R.E., Groot H., Goer T., Ferrier J., Taulor D.L. Conference book. 14-th ECTP., September 16-19, Lyon. France.-1996. -P.107.

27. Ниёзов, Х.Х. Физико-химические свойства сплавов особо чистого алюминия марок АК1 и АК1М2 с редкоземельными металлами. Дис. на соискание ученой степени к.т.н.- Душанбе. -2017.-147с.

28. Осинцев, О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавы. -М.: Машиностроение. - 2009. -352с.

29. Кодесс, Б.Н., Суриков В. В., Загрязский А. Штольц, П.В. Гельд// Изв. Акад. АН СССР, Неорганическая материалы, 7 (5), -1971. -С.853-854

30. Svechnikov, V.N., Pan V.M. «Metallofizika», №2. -1968.-С.54-61

31. Yeremenko, V.N., Natanzon Ya.V., Dybkov V.I., J. Less-Common Met., №50, 1976. –С.29-48.

32. Сафаров, Ахрор Мирзоевич. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе. Дисс. на соискание д.т.н. -Душанбе. -2012. - 286с.

33. Назарова, М.Т. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием. Автор. на соискание ученой степени к.х.н. - Душанбе. - 2021.-27с.

34. Фридляндер, И.Н. Избранные труды: создание, исследование и применение алюминиевых сплавов //-М.: Наука. -2009.-400 с.

35. Макаров, Г.С. Тенденции в применении продукции из алюминия и его сплавов в России //Цветные металлы. -2007.-№5.-С.82-89.

36. Строганов, Г.Б. Алюминиевые сплавы. В кн.: Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова // - М: Машиностроение. - 1990. -С.234- 271.
37. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера / В.М. Белецкий, Г.Н. Кривов // - Киев: КОМИНТЕХ. -2005. -365 с.
38. Алюминиевые сплавы / Под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова // - М.: Металлургия. -1984. -407 с.
39. Хэтч, Дж. Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справочник. Перевод с англ./ Под ред. Дж. Е. Хэтч // -М.: Металлургия. -1989. -422 с.
40. Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учебное справочное пособие для студентов//Под общ. ред. П.Л. Кириллова. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Изд Ат.- 2007.- 200 с.
41. Сон, Э. Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ (Обзор), / Э. Е. Сон/- ТВТ, **51:3** (2013). -С. 392–411; High Temperature, **51:3**. -2013.-Р. 351–368
42. Thermophysical Properties of Matter. V. 12. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys / Ed. Touloukian Y. S.N.Y: FI Plenum.-1975.-1366 p.
43. Белецкий, В.М., Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. Справочник. /Под общей ред. Акад. РАН И.Н. Фридляндера - К.: «Коминтех». -2005.-365 с.
44. Бодряков, В. Ю. О механизме плавления поликомпонентных алюминиевых сплавов /В. Ю. Бодряков, В. М. Замятин, О. П. Московских, ТВТ, **37:5**(1999). -С.720–724; High Temperature, **37:5**. -1999. -Р. 689–694.
45. Сингер, В.В. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ [Текст] / В.В. Сингер, И.З. Радовский. -1988.- № 4(72).- С. 3-102.
46. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. –М.: Металлургия, 1989. -384 с.

47. Физические величины. Справочник/ Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. –М.: Энергоатомиздат. - 1991. -323 с.
48. Муллоева, Н. М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Муллоева Нукра Мазабшоевна. – Душанбе. - 2016. – 170 с.
49. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТТУ им. М.С. Осими, 2010. – С. 188-191.
50. Рахимов Фируз Акбарович. Физико-химические свойства сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом: дис. канд. хим. наук: –Душанбе. - 2019. – 140 с.
51. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Т.Ш. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Книга 1. Вычисление термодинамических свойств. -М.: Наука. -1981. -472 с.
52. Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов [Текст]/ Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. –М.: Металлургия, 1980. -320с.
53. Свойства элементов: справочник/ Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия. - 1985. -671 с.
54. Никаноров, С.П. Структура и физико-механические свойства Al-Si - сплавов/С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, С.Н. Голяндин//Журнал технической физики. -2010.-Т.80. -Вып. 4. -С.71-76.
55. Гольцев, В.П. и др. Радиационное материаловедение бериллия. Минск.: Наука и жизнь. -1997. -С.23-26.
56. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов. -М.: Академическая и специальная литература. -1952.- 765 с.
57. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников: Справ. изд. –М.: Машиностроение. - 1975. -216 с.

58. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: Атомиздат. -1968. -484с.

59. Кржижановский, Р.Е. Установка для определения теплопроводности металлов при высоких температурах. Изд. ВИНТИ, Т. 39. -№П-59-62/7. - 1959. -С.

60. Физические величины. Справочник. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат. -1991. -1232 с.

61. Исмонов Рустам Довудович Свойства алюминиевого сплава АБ1 с элементами подгруппы галлия. Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. -Душанбе. -2019. -27с.

62. Белоусов, В.В., Бокштейн О. модель быстрой стадии катастрофического окисления металлов // Защита металлов. -1998.-Т.34.№1.- С. 36-38.

63. Махсудова, Мусалам Солеховна Коррозия низколегированных сплавов на основе систем алюминий - магний - щелочноземельный металл. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. - Душанбе. - 2009. - 127 с

64. Кузнецова, Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. и др. Механизм формирования структуры во время высокотемпературного отжига деформированных под давлением массивных образцов MgV_2 // Физика твердого тела. -В.9.- 2017.- С. 1673-1678

65. Солнцев, Ю.П., Веселов В.А., Демянцевич В.П., Кузин А.В., Чашников Д.И. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебник для Вуз.2-е изд. пераб. и доп. -М.: МИСиС.- 1996. -576 с.

66. Курбанова, М.З., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления твёрдых алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами, легированных бериллием // Доклады АН РТ.-Душанбе. -2001.Т.XL.- №1-2.- С.41-45

67. Ганиев, И.Н. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде 3% NaCl / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Т.М. Умарова // Доклады АН РТ.-2003. -Т.46.-№1-2.-С.53-57.

68. Низомов, З., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7// Доклады АНРТ. -2010. Т.54.- №1. -С.53-59.

69. Эшов, Б.Б., Разази М.Б., Бадалов А.Б. Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов систем алюминий-лантан и алюминий-церий //Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол.и техн. Наук. -2012. -№1(146). -С.92-99.

70. Эшов, Бахтиёр Бадалович. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидат химических наук. –Душанбе. -1998. -27с

71. Razazi, M.B., Ishov V.B., Badalov A.B. Physical-chemical and thermodynamic properties of Al-Mg alloys-neodymium //J. Materials science research India.-2012. -№1.V.9.-P.158-163.

72. Маколькин И.А. Окисления магния и его сплавов при повышенных температурах. // Прикладная химия. -1951.Т.234. -460 с.

73. L-de Broucere. Oxidation of Aluminum in air//Jn St. Metals. -1945. -V.71.-P.131-133.

74. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов. - М.:Металлургия. -1976. -472 с.

75. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов. -М.: Мир. -1969.-150с.

76. Елютин, В.П., Митин В.С., Самотейкин В.В. Влияние давления кислорода на окисление алюминия //Изв. АН СССР: Металлы. -1971.-№3.-С. 227-230.

77. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления жидкого алюминия. - М.:Труды МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. -1981.-Вып. 49.-С. 73-88.
78. Бирке, Н., Майер Дж. Введение и высокотемпературное окисление металлов. Пер.с англ. под ред. Ульянина Е.А. М.:Металлургия. -1987.-184 с.
79. Шлугер, М.А., Ахсотин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. -М. Metallurgy. -1981.-216 с.
80. Жуков, А.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. 2-е изд. переработ, и доп.-М.: Выс.школа. -1991.-168 с.
81. Курдюмов, А.В., Инкин С. В., Чулков В.С. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов. -М.: Metallurgy. -1980.-196 с.
82. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов. -М.: Наука. -1974.- С.116-122.
83. Иванов, В.Е., Зелинский В.Ф. и др. Металлокерамические композиции на основе бериллия//Порошковая металлургия. -1968. -№7.-С.33-36.
84. Папилов, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник. -М.: Энергоиздат. -1981. -338 с.
85. Кубашевский, О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. -М.: Metallurgy. -1965. -428 с.
86. Войтович, Р.Ф., Головки Э.И., Дьяконова Л.В. Окисление сплавов титан-цирконий //Защита металлов. -№5. -1976. С.590-596.
87. Войтович, Р.Ф., Головки Э.И., Дьяконова Л.В. Высокотемпературное окисление цирконий и гафния на воздухе // Изв. АН. СССР. Металлы. -№1. -1975. С.75-79.
88. Войтович, Р.О., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. -Киев: Наукова Думка. -1980. - 285 с.
89. Эшов, Бахтиёр Бадалович. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы. Дисс. на соискание док. тех. наук. -Душанбе. 2016. -275с

90. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Назаров Х.М. Высокотемпературное окисления сплавов системы алюминий-бериллий. //Мат. межд. научно-практ. конф. 16- Сессия Шурой Оли РТ (12- созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования». ТТУ. -Душанбе. - 2002. -С 111-112.
91. Сафаров, Ахрор Мирзоевич. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе. Автореф. дисс. на соискание д.т.н. - Душанбе. -2012. -46с.
92. Аникина, В.И. Структура и свойства алюминиево-магниевых сплавов: монография / В.И. Аникина, Т.Р. Гильманшина, В.Н. Баранов. -ISBN 978-5-7638-2637-1. Красноярск: Сибирский Федеральный Университет. - 2012. -112 с.
93. Алюминий и его сплавы: Учебное пособие / Сост. А.Р. Луц, А.А. Суслина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т.-2013. -81 с.
94. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов [Текст]/ А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др.; учеб. для вузов; М.: Металлургия. -1989. -368 с.
95. Квасов, Ф.И. Алюминиевые сплавы типа дюралюмин [Текст]/ Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер. -М.: Металлургия. -1984. -240 с.
96. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов / Б. А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2005. - 432 с.
97. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. –М.: Металлургия. -1986.– 247 с.
98. Умарова, Т.М., Ганиев И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Al-V и Al-Nb //ЖПХ. -№2. -1990. –С.434-436.
99. Давлатзода, Фирузи Сулаймони. Свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2, модифицированного титаном, ванадием и ниобием. Автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н.- Душанбе. -2021.-57с.

100. Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils. Vanadium // Lehrbuch der Anorganischen Chemie (нем.). - №91-100. -Walter de Gruyter.-1985. - P. 1071-1075.
101. Кашин, Д.С., Стехов П.А. Защитные покрытия для жаропрочных чсплавово на основе ниобия// Труды ВИАМ. -№6, -2016.-С.3-7
102. Захаров, В.В., Елагин В.И., Филатов Ю.А. и др. // Технология легких сплавов. - № 4.-2006. -С. 20.
103. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с
104. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов. -М.: Металлургия. -1987. -115с.
105. Паршин, А.Г., Пахомов В.С., Мещеряков А.В. Питтинговая коррозия алюминия в нейтральных хлоридных растворах в условиях теплопередачи. //Защита металлов. -1998. Т.34. -№ 4. -С.384-390
106. Ганиев, И.Н., Красноярский В.В., Жукова Т.Н. Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кальцием, стронция и барием в морской воде//Деп. ВИНТИ. -Душанбе. -1988.-№ 2.-С.12-14.
107. Fragomeni J., Wheeler R., Jata K.V. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al–Li–Cu alloy AF/C-458 // J Mater Eng. Perform.-2005. -№ 50(1).-P.18.
108. Обидов, Зиёдулло Рахматович. Коррозия Алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. -2009. -134 с.
109. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Коррозия алюминиево-бериллиевых сплавов с щелочноземельными металлами. - Германия, Берлин.: Lap Lambert Academic Publishing, -2012. -87с.
110. Анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe, модифицированного кальцием, в среде электролита NaCl / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015.

– Т. 58, № 12. – С. 38–42.

111. Умарова, Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. Душанбе: Дониш. -2007. -258с.

112. Сафаров, Амиршо Гоибович. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом. диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. - 2021.-281с.

113. Курбонова, М.З. Окисление алюминиевых сплавов с бериллием и щелочноземельными металлами: Дис. на соискание ученой степени к.х.н. – Душанбе. -2004. - 114 с.

114. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин, И. Я. Безруков. – М.: Наука, -1981. – 215 с.

115. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3.: учебное пособие / П. С. Киндяков [и др.]; под ред. К. А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, -1976. – 320 с.

116. Добаткин, В.И., Елагин В.И. // Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.- 1981. -С.82-88

117. Коган, Б.И., Капустинская К.А. Бериллий М.: Наука. -1975.-372 с.

118. Рохлин, Л.Л. Магниево-алюминиевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы -М.: Наука. -1980. -190 с.

119. Ганиев, И.Н., Назарова М.Т., Курбонова М.З. Якубов У.Ш. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1//Известия (Санкт-Петербург) СПбГТИ (ТУ) №51(77) (раздел химия и ТНВ). -2019 г. -С.25-30.

120. Самиев, Кудбидин Абдулхайевич. Теплофизические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов с редкоземельными металлами. Дис. на соискание ученой степени к.т.н.-Душанбе. -2007.-146 с.

121. Дриц, М.Е., Зусман А.М. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. -М.:Металлургия. -1986. -244 с.

122. Бокиев, Лоик Алимович Физико-химические свойства

алюминиевого сплава Al5Fe10Si с литием, магнием и церием. Автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н.- Душанбе. -2020.-26с.

123. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1.- С. 50-58.

124. Эсанов, Неъмат Рузиевич. Термодинамические и кинетические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами цериевой подгруппы: Дис. на соискание ученой степени к.т.н. - Душанбе, 2021. - 164 с.

125. Джайлоев, Джамшед Хусейнович. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с щелочноземельными металлами. Дис. на соискание ученой степени к.т.н.-Душанбе. -2019.-139 с.

126. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание под редакцией В.П. Глушко. -Т.1. -Кн.1 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, С.П. Медведев -М.: Наука. - 1978. -496 с.

127. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах [Текст] / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников: Справ. изд. –М.: Машиностроение. - 1975. -216 с.

128. Ganieva, I. N. Nazarova, M. T. Yakubova U. Sh., Safarov A. G., Kurbonova M.Z. Influence of lithium on specific heat and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB ISSN 0018-151X, High Temperature. -2020.-V.58.-№1.-PP. 58–63.

129. Курбонова, М.З., Назарова М.Т., Рахимова Н.О., Ганиев И.Н. Термодинамические функций алюминиевого сплава АВ1 с литием// Мат. IV межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н.-Душанбе- 2019. -С.177 - 180.

130. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Сафаров А.М. Влияние лития на температурную зависимость удельной теплоемкости

алюминиевого сплава АВ1//Мат. респ. научно-прак. конф. «Актуальные дифференциальные уравнения, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». -Душанбе. -2019.-С.64- 68.

131. Ганиев, И.Н., Назарова М.Т., Курбонова М.З., Якубов У.Ш. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АВ1//Известия (Санкт-Петербург)СПбГТИ(ТУ) (раздел химия и технология неорганических веществ). -2019. -№51(77). -С.25-30

132. Ниёзов, Х.Х. Физико-химические свойства сплавов особо чистого алюминия марок АК1 и АК1М2 с редкоземельными металлами. Автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н.- Душанбе. -2017.-28с.

133. Одинаева, Насиба Бекмуродовна. Коррозия сплава Zn+0.5% Al с галлием, индием и таллием. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. -2018.-121с.

134. Идиев, Идихуджа Шарифович Физико-химические свойства цинкового сплава ЦАМг4.5-2, модифицированного скандием, иттрием и лантаном. диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. -2022. -130с

135. Ганиев, И.Н. Муллоева Н.М., Низомов З. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr // Известия Самарского научного центра РАН. -2014.-Т.16.-№ 6.-С.38-42.

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

137. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Эмомов И.А. Влияния магния на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции модельного алюминиевого сплава AlBe1// Журнал: Перспективные материалы, -2025. - №1.С. 52 – 61. (DOI: 10.30791/1028-978X-2025-1-52-61)

138. Азимов, Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. Влияние лития на теплоёмкость и изменений термодинамических функций алюминиевого

сплава АЖ2.18 // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. -2018. Т. 16. -№ 1. -С. 37-44.

139. Ганиев, И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -2019. -№1. -С.50-58.

140. Ганиев, И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. -2018.-Т.21.-№8.-С. 11-15.

141. Beryllium-Aluminum Extrusions-Modern Metals. -№ 9. -1970. -P. 74-76.

142. Safarov, M.M., Kobuliev Z.V., Ganiev I.N., Odinaev H.O., Saidov R.H. July 2-8, Denver, Colorado.- 2000.-P.759-760.

143. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения / С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий. - М.: ООП МГУ, 2012. - 23 с.

144. Булкин, П.С., Попова И.И. Общий физический практикум. - В кн.: Молекулярная физика. - М.: Изд-во МГУ.- 1988. -С. 52 - 60.

145. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика. - М.: Бином. Лаборатории знаний. - 2010. - 368 с.

146. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. -М.: Физматлит, -2006. - 544 с.

147. Кикоин, А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. -М.: Лань.- 2008. - 480 с.

148. Ниёзов, Х.Х., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э. Сплавы особо чистого алюминия с редкоземельными металлами. – Душанбе: ЧДММ «Сармад компания»,- 2017. - 146 с.

149. Гулов, С.С., Ганиев И.Н., Сафаров М.М. Влияние добавок германия и олова на теплопроводность сплава АК7М2 в зависимости от температуры //Доклады АН РТ.-2016. -Т.59.-№3-4.-С.142-145.

150. Ганиев, И.Н., Якубов У.Ш., Назарова М.Т., Курбонова М.З. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости и

изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1//[Вестник Казанского Гос. Тех. Унив. им. А.Н. Туполева](#). -2019.-Т.75.- №4.-С.16-22

151. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Рахимова Н.О. Изменение температурной зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АБ1 с легированием калием // Мат. респ. научно-прак. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. -Душанбе. -2019.-С.170-175.

152. Состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li / Бецофен С.Я., Антипов В.В., Бецофен М.И. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2015. №11. С. 10–26.

153. Механические свойства металлов и сплавов и методы их определения: методические указания / Сост. Т.Ю. Малеткина. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, -2015. – 27 с.

154. Послание Президента Республики Таджикистан Эмомали Рахмона Маджлиси Оли Республики Таджикистан. г. Душанбе, 23.04.2014 [Электронный ресурс] URL: <http://prezident.tj/ru/node/6599>. (Дата обращения: 14.11.2022).

155. Исмонов, Р.Д., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Сафаров А.М. Влияние таллия на анодное поведение сплава Al+1%Be // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 4 (40). С. 67 – 74.

156. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О. и др. Сплав на основе алюминия с бериллием/ Малый патент Р.Т. №ТJ 1002. Приоритет изобретения от 14.06.2019.

157. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Назарова М.Т. Сплав алюминия с бериллием/ Малый патент РТ. №ТJ 2001424 от 13.04.2020г. Приоритет изобретения от 13.04.2020г.

158. Рахимова, Н.О., Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т. Изучение механические свойства алюминиево-бериллиевых сплава (АБ1) с добавками титана // Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотrud.

ТНУ, посвя. «5500-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» - Душанбе. - 2020. - С.234-235

159. Рахимова, Н.О., Курбонова М.З., Ганиев И.Н. Влияние ванадия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1 //Респ. научно-прак. конф. «Основы и перспективы развития химической науки в РТ», посвя. 60-летию химического факультета и чествованию памяти Д.И.Х., профессора, академика АНРТ Нуманова И.У. - Душанбе. 2020.-С.263-265

160. Курбонова, М.З. Рахимова Н.О., Ганиев И.Н., Раджабалиев С.С. Назарова М.Т. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1//Вестник ТНУ (серия естественных наук). -№2.-2020.- С. 187-195

161. Микроструктура и механические свойства сплава $Al+6\%Li$ с редкоземельными металлами / Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Каллиари И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №2. С. 63–68.

162. Микроструктура и механические свойства сплавов V-Me(Cr,W)-Zr-(C,N,O) в зависимости от режимов химико-термической обработки/ Тюменцев А.Н., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П. и др.//ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2014, Т.37, вып.1. С. 27-33.

163. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия. -1987.– 184 с.

164. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Металлургия. - 1974.– 472 с.

165. Лепинских, Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов- М.: Наука. -1979.- 116 с.

166. Резенфельд, И.Л., Перснанцева В.П., Зорина В.Е. Исследования анодного растворения алюминия в нейтральных средах//Защита металлов. - 1979. Т.15.-№1.-С.89-94.
167. Кеше, Г. Коррозия металлов. М: Металлургия. -1984. -400 с.
168. Назаров, Холмурод Марипович. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Zn-Ca (Sr, Ba). Автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. -Душанбе. -1995.-23 с.
169. Fei Zhang, Jian Shen, Xiao – Dong and others Homogenization heat treatment of 2099 AlLi Alloy // Rare Metals. -2014. -V.33(1). -P. 28-36.
170. Норова, М.Т., Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами // Доклады АН РТ. -1999. -№ 1-2. -С. 26-30
171. Норова, Муаттар Турдиевна. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами. Автореферат на соискание ученой степени к.х.н. - Душанбе. - 2003. - 22с.
172. Нарзиев, Бахтиер Шамсиевич Физико-химические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиево-магниевого сплавов /Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. - Душанбе. - 20103. - 25с.
173. Ганиев, И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами. –Душанбе.: Маориф. -2004. -190 с.
174. Томашов, И.Д., Чернова Г.Л. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. -М.: Металлургия. -1973. -232 с.
175. Ганиев, И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы -Германия, Берлин.: Изд. LAP LAMBERT Academic publishing. -2011. -198 с.
176. Эмомов И.А. Кинетика окисления алюминиевых сплавов АБВ1 с добавкой магния / Эмомов И. А., Рахимова Н.Т., Курбонова М.З., Ганиев И.Н.// Мат. респуб. научно-прак. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ.

двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук (27 мая 2022 г.). -Душанбе. -2022. -С.140-142.

177. Фрейман, Л.И., Макаров В.А., Брыськин И.Е. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. - М.: Химия. -1972.-240 с.

178. Bairwa, M.L., Date P.P. Effect of heat treatment on the tensile properties of Al-Li alloys Journal of Materials Processing Technology T.153.-2004.-P.603-607.

179. Obidov, Z.R., Amonova A.V., Ganiev I.N. Influence of the Ph of the medium on the anodic behavior of scandium–doped Zn55Al alloy // Russian Journal of Non –Ferrous Metals. -2013. -V. 54. -№3.-P. 234-238.

180. Amini, R. N., Ironi M.B., Ganiev I.N., Obidov Z.R., Galfan I. and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys // Oriental journal of Chemistry. -2014. -V.30.-№.3.-P.969-973.

181. Foley, R.T. Localized corrosion of aluminum alloys // Corrosion (USA). 1986. № 56. -V.42.- P.277-278.

182. Курбонова М.З. Электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с магнием/ Курбонова М.З., Эмомов И.А., Рахимова Н.О., Ганиев И.Н.// Мат. респ. научно-прак. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 30-летию Государственной независимости РТ, 110-летию со дня рождения Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзаде, 110 летию со дня рождения народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)». - Душанбе. - 2021. -С.248-250.

183. Курбонова, М.З., Эмомов И.А., Рахимова Н.О., Ганиев И.Н. Влияние магния на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита // VII Меж. научно - прак. конф. «Международный форум: проблемы и научные решения», -2021. Мельбурне, Австралия. С.603-608.

184. Эмомов И.А. Анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1, с цинком в средах электролита 3.0%-ного NaCl/ Эмомов И.А., Курбонова М.З., Ганиев И. Н.// Материалы общеуниверситетской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикского национального университета, посвященной «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» Том I. Душанбе.-2024.- С.104-108.

185. Эмомов И.А. Влияние цинка на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава Al-Be1 в среде электролита 0.03%-ного NaCl / Эмомов И.А., Курбонова М.З., Ганиев И. Н.// Сб. статьей VI межд. науч. конф.: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), 90-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М. и памяти д.х.н., профессора Юсуфова З.Н, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности д.х.н., профессора Рахимовой М. (15-16 мая 2024 г.). -Душанбе. -2024. -С.167-172.

186. Эмомов, И.А. Анодное поведение алюминиевого сплава AB1 с цинком в среде электролита 0,03%-ного NaCl// Наука и инновация. -Душанбе. -2021. -№4-С.146-152

187. Ганиев, И.Н., Холикова Л.Р., Курбонова М.З., Назарова М.Т. Анодное поведение сплавов системы Al-Sa-Be нейтральной среде // Вестник современных исследований (науч. центр «Орка»). -Омск. -2018.-С.61-67.

188. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Холикова Л.Р. Влияние хлорид – ионов на электрохимические свойства алюминиевых сплавов AB1 со стронцием//Вестник ТНУ (серия естест. наук). -2018.-№1.- С.152-158.

189. Назарова, М.Т., Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З. Влияние лития на электрохимические свойства алюминиевого сплава AB1 в

среде электролита 3%-ного NaCl//Мат. респ. научно-прак. конф. на тему «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., академика АН РТ Нуманова И.У.- Душанбе. -2020.-С.259-263.

190. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Рахимова Н.О. Анодное поведение сплава алюминия с бериллием АБ1 с барием в нейтральной среде NaCl // Респ. научно-прак. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. -Душанбе. - 2019. -С.165-170.

191. Курбонова, М.З., Назарова М.Т., Рахимова Н.О. Изучение электрохимических свойства сплавов Al-Be-Na, в среде электролита 0,3%-ного NaCl //Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудов. ТНУ, посв. «400- летию Миробиды Саййидо Насафи». -Душанбе. -2019.-С.91-92.

192. Курбонова, М.З., Ганиев И.Н., Холикова Л.Р. Анодное поведения сплавов системы Al-Be-Sr в нейтральной среде // Сб. мат. VI «Межд. научно-прак. конф. «Современные исследования и перспективные направления инновационного развития науки». -Кемерово. -2018.-С. 25-34.

193. Курбонова, М.З., Назарова М.Т., Ганиев И.Н., Рахимова Н.О. Изучение электрохимических свойств алюминиевого - бериллиевого сплава АБ1, с добавками калия//Респ. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотрудов. ТНУ, посвящ. с «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)». - Душанбе. -2020.- С.91-92.

194. Ганиев, И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Якубов У.Ш. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 // Журнал неорганические материалы: Москва. - Т.58, -№ 8. -2022. -С. 924–928

195. Эмомов И.А. Влияние кадмия на анодную устойчивость алюминиевого бериллиевого сплава AlBe-1, в среде 0,03%-ного NaCl/

Эмомов И.А., Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Курбанова Д.А.// Сборник мат. межд. научно – прак. конф. на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «Двадцатилетия изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования»», «65-летию химического факультета ТНУ» и «55-летию кафедры методики преподавания химии химического факультета ТНУ». - Душанбе. -2023. -С.201-206.

**ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН**



**ИДОРАИ
ПАТЕНТИ**

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд **Эмомов И.А.**

муаллифи ихтирои *Хулаи алюминию бериллий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1276 дода шудааст.

Дорандаи **Институтуи кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи
нахустпатент миллии илмҳои Тоҷикистон**

Сарзамин **Ҷумҳурии Тоҷикистон**

Ҳаммуаллиф(он) **Ғаниев И.Н., Сафаров А.М., Курбонова М.З.,
Исмоилов Р.Д., Якубов У.Ш., Раҳимова Н.О., Абуали Э.**

Аввалияти ихтироъ **04.02.2022**

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза **04.02.2022**

Аризаи № **2201633**

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
22 июни с. 2022 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 4 феврالی с. 2022 то 4 феврالی с.2032

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳуқуқи
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  **Исмоилзода М.**



«Утверждаю»
 Генеральный директор
 ОАО «ТалКо»
 А. Хомидзода
 15/07/2022г.

АКТ ИСПЫТАНИЯ



Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: д.т.н., доцент, ученый секретарь ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» Муродиён А., д.х.н., профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана Ганиев И.Н., к.х.н., доцент, зав. кафедрой методики преподавания химии Курбонова М.З., декан химического факультета ТНУ Файзуллозода Э.Ф., к.х.н. ассистент кафедры методика преподавания химии Назарова М.Т., ассистент кафедры физической и коллоидной химии Рахимова Н.О., соискатель кафедры общей и аналитической химии Дангаринского Государственного университета Эмомов И.А. составили настоящий акт о проведении лабораторных испытаний образцов из сплава на основе алюминия и бериллия с добавками титана, ванадия и ниобия, который можно использовать в качестве легких конструкционных материалов отдельных изделий в машиностроении, а также как анод при протекторной защите стальных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных работ можно сделать вывод о возможности использования сплавов алюминия с бериллием легированного титаном, ванадием и ниобием как конструкционного материала в машиностроении и в качестве протекторной защите. Проведенная работа подтверждается патентами № ТЈ1123 от 13.04.2020 «Алюминиевый сплав с бериллием» и № ТЈ1002 от 01.03.2019 «Сплав на основе алюминия с бериллием»

Подписи: Муродиён А. _____
 Ганиев И.Н. _____
 Курбонова М.З. _____
 Назарова М.Т. _____
 Рахимова Н.О. _____
 Эмомов И.А. _____
 Файзуллозода Э.Ф. _____

Согласовано:

Технический директор ОАО «ТалКо»
 Б.М. Азимов

Проректор по науки и инновации ТНУ, д.х.н., профессор С.М. Сафармамалзода

