

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

На правах рукописи

КУРБОНОВА МУКАДАС ЗАВАЙДОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНОГО
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ,
ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4 - Физическая химия**

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана
Ганиев И.Н.

Душанбе – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ (С ЭЛЕМЕНТАМИ I; II И V ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ (Обзор литературы) ...	17
1.1. Применение алюминиевых сплавов в разных областях технологии.....	17
1.2. Структурообразование в сплавах системы алюминия с щелочноземельными металлами, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием	23
1.3. Теплофизические свойства алюминия, щелочных металлов, элементов II группы, титана, ванадия, ниобия и сплавов алюминия с бериллием	32
1.4. Особенности процесса окисления алюминиевых сплавов с щелочными металлами, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием	44
1.5. Особенности коррозионно-электрохимического поведения алюминиевых сплавов с добавками щелочных металлов, элементов II группы, титана, ванадия и ниобия	61
1.6. Выводы по обзору литературы и постановке задачи	70
ГЛАВА II. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ	73
2.1. Анализ микроструктуры механических характеристик и теплофизических свойств алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочноземельными элементами	73
2.2. Методика проведения эксперимента и схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел в режиме охлаждения	90
2.3. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия и калия.....	96
2.4. Влияние добавок магния, цинка и кадмия на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамические функции модельного алюминиевого сплава AlBe1	108

2.5. Исследование температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием	119
2.6. Выводы по второй главе	135
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВОВ AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ	145
3.1. Аппаратура и методика исследования окисления металлов и сплавов.....	145
3.2. Кинетика окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием	152
3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с щелочноземельными металлами	179
3.3.1. Окисление сплавов системы алюминий-бериллий.....	179
3.3.2. Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-кальций.....	186
3.3.3. Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-стронций.....	197
3.3.4. Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-барий.....	205
3.4. Кинетика окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием	210
3.5. Исследование кинетики окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 при легировании титаном, ванадием и ниобием	228
3.6. Выводы по третьей главе	245
ГЛАВА IV. АНАЛИЗ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ AlBe1, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ, В СРЕДЕ РАСТВОРА NaCl	253
4.1. Методика оценки электрохимических характеристик алюминиевых сплавов	253
4.2. Анодное поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, в среде раствора NaCl	255
4.3. Влияние легирования щелочноземельными металлами на электрохимические свойства модельного алюминиевого сплава AlBe1 в растворах NaCl	266

4.4. Коррозионно-электрохимическое исследование модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием.....	277
4.5. Влияние титана, ванадия и ниобия на анодную устойчивость модельного алюминиевого сплава AlBe1 в среде раствора NaCl.....	297
4.6. Выводы по четвертой главе	319
ВЫВОДЫ	323
ЛИТЕРАТУРА	328
ПРИЛОЖЕНИЕ	353

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В ряде высокотехнологичных отраслей промышленности для достижения прогресса активно применяются легкие алюминиевые сплавы. К их ключевым преимуществам относятся низкая плотность, высокая прочность при растяжении, способность сохранять устойчивость при воздействии высоких температур, высокая коррозионная стойкость и эффективная теплопроводность. Благодаря этим характеристикам такие сплавы активно применяются в авиационной и космической отраслях, в производстве ракетной техники, в атомной энергетике, а также в различных направлениях электроники и электротехники [1].

Современные требования к качеству и разнообразию свойств изделий из цветных металлов, в условиях интенсивного развития науки и техники, обуславливают необходимость повышения эффективности их использования в производстве. Ключевую роль при этом играет развитие фундаментальных металловедческих исследований, служащих основой для создания новых алюминиевых сплавов и совершенствования технологий их получения. В связи с этим наблюдается ускоренное развитие теоретических исследований в данной области.

Предложены алюминиевые сплавы с комплексом улучшенных свойств, адаптированных под задачи перспективных конструктивных разработок. Созданы сверхлегкие сплавы, чья плотность находилась в пределах 1,30–1,45 г/см³, что приближает их по этому показателю к легким пластмассам [2-30]. Дополнительным преимуществом является значительно более низкая стоимость по сравнению с чистым бериллием.

Необходимо отметить экологичность этих сплавов. Сплавы с бериллием при радиационном облучении хорошо сохраняют свои конструктивные характеристики. Возникающая в них наведенная радиация незначительна и безопасна для человека [3].

На основе алюминиево-бериллиевых сплавов разрабатываются новейшие составы с заранее заданными свойствами. Осуществление этого

возможно только при наличии информации о термодинамических характеристиках каждого из легирующих элементов сплава. В последнее время всё большую актуальность приобретает легирование и модификация алюминиевых сплавов элементами из групп редкоземельных и щелочноземельных металлов. Эти добавки характеризуются низкой растворимостью (в некоторых случаях – практически нулевой) в твёрдой алюминиевой матрице. Тем не менее, они вступают во взаимодействие с алюминием, формируя химические соединения различного состава, которые способствуют улучшению комплекса физико-химических свойств данных сплавов. При умелом использовании результатов исследований значительно улучшается не только сама конструкция, но и её физические и механические характеристики.

Щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и переходные металлы широко используются в качестве легирующих добавок благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, обеспечивающим получение материалов с заданными характеристиками для современных конструкций и приборов [3, 4].

Однако получение сплавов с участием бериллия сопряжено с технологическими трудностями, вследствие чего закономерности физико-химического взаимодействия в тройных системах с его участием до настоящего времени изучены недостаточно.

Таким образом, исследование особенностей физико-химического взаимодействия алюминиевых сплавов с бериллием и другими вышеперечисленными металлами, а также установление взаимосвязи между их структурой, свойствами образующихся соединений и характеристиками твёрдых растворов представляется актуальной научной задачей. На основе полученных данных становится возможным целенаправленное создание современных лёгких сплавов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Настоящее исследование посвящено влиянию легирующих добавок элементов II группы, щелочных металлов, а также титана, ниобия и ванадия на физико-химические показатели сплавов AlBe1. Диссертация является обобщением результатов исследовательских работ автора. Учтены все преимущества перечисленных, особенно уникальных свойств металлов. В работе как легирующие добавки модельного сплава AlBe1 применены следующие металлы: литий, натрий, магний, калий, кальций, цинк, барий, стронций, ванадий, ниобий и титан.

Исходные материалы, получение сплавов и методика исследования.

Для получения сплавов в ходе эксперимента использовались металлы со следующими марками: алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-2001), бериллий – марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), литий – марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), натрий — марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), калий – марки МЧ (ГОСТ 4459-78), магний — Мг95 (ГОСТ 804-93), цинк – Цг95 (ГОСТ 804-93), кальций – КМ1 (ТУ 95-123-76), стронций – СтМ (ТУ 48-4-173-72), барий – БМ1 (ТУ 48-4-465-85).

Перед проведением опытов щелочные и щелочноземельные металлы, хранившиеся под масляным слоем из-за их высокой реакционной активности при комнатной температуре, подвергались очистке. Процесс удаления масла включал последовательную обработку сначала бензином, а затем спиртом.

В качестве основной матрицы для лигатур использовался алюминий. Одна из полученных лигатур содержала 1.0 мас. % бериллия. Для образцов с титаном применялась промышленная алюминиевая лигатура, включающая по 2,0 мас. % ванадия, титана и ниобия.

Синтез лигатур проводился в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16 в атмосфере инертного газа. Полученные лигатуры затем вводились в алюминиевую матрицу в шахтной печи типа СШОЛ. Процесс происходил под защитным слоем флюса, состоящего из: 32,5 % KCl, 32,5 % NaCl и 35 % LiCl.

Взвешивание компонентов шихты осуществлялось на аналитических весах типа МВА-2 с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ кг. При выборе состава и условий получения сплавов учитывались данные фазовых диаграмм соответствующих

систем, а также промышленная целесообразность формирования конкретных сплавов. Для проведения комплекса исследований был синтезирован модельный алюминиевый сплав AlBe1, модифицированный добавками щелочных металлов (Li, Na, K), элементов группы IIA (Mg, Zn, Cd, Ca, Sr, Ba), а также переходных металлов (Ti, V, Nb).

Для комплексного исследования применялись современные приборы и физико-химические методы анализа:

- Микроструктура и элементный состав исследуемых сплавов изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM AIS 2100 (производства Корея) и оптического микроскопа Canon при увеличениях $\times 200$ и $\times 500$. Химический состав дополнительно контролировался с помощью дифракционного спектрографа ДФС-452, оснащённого многоканальной системой МОРС-9;

- Теплофизические характеристики определялись методом анализа процессов охлаждения образцов;

- Кинетика окисления в твёрдой и жидкой фазах исследовалась методом термогравиметрии в атмосферных условиях;

- Анализ продуктов окисления проводился с использованием инфракрасной спектроскопии (спектрометр SPECORD 75) и рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3;

- Электрохимические свойства исследуемых сплавов изучались потенциодинамическим методом с применением прибора потенциостата ПИ-50.1.1.

Цель исследования заключается в установление закономерностей и механизма изменения физико-химических свойств модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1 при легировании щелочными металлами, элементами II группы, а также переходными металлами (титаном, ванадием, ниобием), с последующей разработкой на их основе новых композиций сплавов.

В рамках исследования необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияния температуры и концентрации легирующих компонентов – щелочных металлов, элементов II группы, а также титана (Ti), ванадия (V) и ниобия (Nb) – на изменение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1*;
- выполнять расчёты термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для сплава AlBe1, легированного указанными элементами, при различных температурах и вариациях состава;
- изучить закономерности кинетики и выявлять механизмы процессов окисления исследуемого сплава в твёрдом и жидком состояниях с учётом введения щелочных, щелочноземельных элементов, а также представителей II группы, включая Ti, V и Nb;
- проанализировать влияние продуктов окисления на интенсивность и характер протекания окислительных процессов в легированных алюминиево-бериллиевых сплавах;
- осуществить комплекс исследований основных электрохимических характеристик легированных сплавов на основе системы AlBe1 с целью оценки их устойчивости к воздействию агрессивных сред.

**подробные сведения о методах исследования и их аппаратном оформлении представлены в каждом разделе работы диссертации в отдельности.*

Научная новизна работы:

- впервые установлены закономерности изменения теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами, а также элементами II группы (Mg, Zn, Cd) и переходными металлами (Ti, V, Nb) в зависимости от температуры и количественного состава сплавов.
- установлено отсутствие фазовых превращений и фазовых переходов в исследуемых сплавах в пределах изученного температурного диапазона, что указывает на их структурную стабильность при нагреве.

– показано, что независимо от природы легирующих элементов наблюдается общее увеличение теплоёмкости исследуемых сплавов с ростом температуры.

– выявлено, что увеличение содержания щелочных, щелочноземельных и переходных металлов приводит к снижению теплоёмкости сплавов. Также установлено, что при фиксированной температуре и неизменной массовой доле легирующего элемента, варьирование его химической природы сопровождается снижением теплоёмкости.

– на основе проведённых термодинамических расчётов установлено, что при переходе от базового сплава AlBe1 к легированным системам с добавлением щелочных и переходных металлов наблюдается снижение значений энтальпии и энтропии, при одновременном увеличении энергии Гиббса, что свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости образующихся фаз.

– определены закономерности изменения кинетических и термодинамических характеристик процессов окисления в твёрдом состоянии. Установлено, что процессы окисления протекают в соответствии с линейно-параболическим и гиперболическим законами, отражающими комплексный механизм взаимодействия компонентов сплава с кислородом. В начальной стадии процесс характеризуется кинетическим контролем с последующим переходом в диффузионную область, которая становится преобладающей. Легирование переходными металлами оказывает более выраженное влияние на коррозионостойкость сплава по сравнению с добавками щелочных элементов.

– выявлена функция легирующих компонентов в процессе формирования оксидных слоёв. Установлено, что даже при малом содержании добавки участвуют в образовании защитных оксидных плёнок, входя в состав основного оксида на основе Al и Be . Вторым фазообразующим компонентом выступают металлы щелочной группы (Li , Na , K), элементы II группы (Ca , Sr ,

Ba, Mg, Zn, Cd), а также переходные металлы (Ti, V, Nb), которые, помимо комплексных оксидов, формируют и самостоятельные фазы.

– установлена степень влияния различных легирующих элементов на электрохимическую стойкость модельного алюминиево-бериллиевого сплава при содержании легирующих добавок до 1,0 мас. %. Показано, что введение щелочных и переходных металлов способствует повышению коррозионной устойчивости сплавов, что обусловлено особенностями их электронного строения. Кроме того, выявлено, что увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе (на примере раствора NaCl) приводит к росту скорости коррозии вне зависимости от элементного состава сплава.

Практическая значимость работы заключается в:

– разработке новых составов алюминиево-бериллиевых сплавов, содержащих щелочных металлов, элементами II группы и переходных металлов, с определенными физико-химическими характеристиками, которые могут быть рекомендованы для использования в промышленности;

– использовании полученных результатов как научной основы для разработки новых по составу и качеству сплавов;

– разработке состава сплавов на основе алюминия, защищённых патентами Республики Таджикистан: Патент РТ №ТJ1002. «Сплав на основе алюминия с бериллием», от 01.03.2019г.; Патент РТ №ТJ1123. «Алюминиевый сплав с бериллием» от 13.04.2020г.; Патент РТ №ТJ1276. «Сплав алюминий с бериллием» от 04.02.2022г. и акт испытания в ОАО «ТАЛКо» г. Турсунзаде.

Основные положения, выносимые на защиту:

– закономерности изменения теплофизических характеристик (скорости охлаждения сплавов от времени, коэффициента теплоотдачи, удельной теплоёмкости) и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированных ЦМ, элементами II группы и титаном, ванадием и ниобием, их корреляционная зависимость от различных факторов;

– закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процессов высокотемпературного окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в твёрдом и жидком состоянии, содержащего щелочные элементы, элементы II группы и переходные металлы, в зависимости от температуры и концентрации легирующих добавок.

– результаты ИК-спектроскопического и РФА продуктов окисления, указанного модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с вышеуказанными металлами при высоких температурах;

– результаты исследования электрохимического поведения модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ЩМ (Li, Na, K), элементами II группы (Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd) и ПМ (Ti, V, Nb) от концентрации раствора NaCl .

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно сформулированы цель и задачи проводимого исследования, а также разработан общий научный подход к решению поставленных проблем. Вся экспериментальная часть, включающая исследование физико-химических характеристик промышленных алюминиево-бериллиевых сплавов, выполнена лично автором. Проведены необходимые расчёты, осуществлена обработка экспериментальных данных, выполнен их анализ и обобщение.

Степень достоверности и апробации результатов исследования. Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием современного оборудования и комплекса современных физико-химических методов исследования. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими моделями и результатами, опубликованными в ведущих научных источниках, подтверждает высокую степень соответствия и воспроизводимости, что свидетельствует о надёжности и корректности проведённых исследований. Результаты диссертационной работы доложены и опубликованы в материалах следующих международных и республиканских научных симпозиумах, семинарах и конференциях:

– *международные:* Межд. научно-прак. конф. «Современные исследования и перспективные направления инновационного развития науки» (Кемерово, 2018); IV Межд. научно-прак. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти д.х.н., проф. Якубова Х. М. и Юсуфова З.Н. (Душанбе, 2019); Межд. научно-прак. конф. «Proceeding the international symposium on innovative development of science. Research center of innovative technologies Tajikistan National Academy of sciences» (Dushanbe, 2020); Materials of the VII international scientific-practical conference "International forum: Problems and scientific solutions", (Melbourne, Australia, 2021); I - ой Межд. научно-прак. конф. “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений”, посвящ. памяти проф. Баситовой С.М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., проф. Азизкуловой О.А. (Душанбе, 2022); Межд. научно-прак. конф. «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук на 2020-2040гг.» (Душанбе, 2023 г.); Межд. научно-метод. конф. «Прогресс наука химия, технология и экология», посвящ. 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии», и «20-летию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования» (Душанбе, 2023); Межд. научно-прак. конф. «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы», посвящ. «65-летию химического факультета ТНУ» и «55-летию кафедры методики преподавания химии химического факультета ТНУ» (Душанбе, 2023); VI межд. научной конф.: «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), 90-летию д.х.н., проф. Якубова Х.М. и памяти д.х.н., проф. Юсуфова З.Н., 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности д.х.н., профессора Рахимовой М. (Душанбе, 2024); Межд. научно-прак. конф. на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2025); Межд. научно-прак. конф. на тему «Аналитическая химия и её значение в развитии естественных и технических наук» (Душанбе, 2025).

– **республиканские:** Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2018-2024); Респ. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения» (Душанбе, 2019); Респ. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019); Респ. научно-практ. конф. на тему «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., акад. АН РТ Нумонова И.У. (Душанбе, 2020); Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук» (Душанбе, 2022); общеунивер. научно-теор. конф. преподавателей и сотрудников ТНУ, посвящ. «30-летию принятия Конституции РТ», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» (Душанбе, 2024).

Публикации. Основные результаты отражены в 62 научных работах, в том числе, 2 монографиях, 15 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и в материалах 45 международных и республиканских конференций, а также получено 3 малых патента Республики Таджикистан и один акт испытания.

Состав и объём диссертационной работы. Диссертация включает введение, четыре главы основного содержания, заключение, сводные выводы, перечень использованной литературы, насчитывающий 231 наименование, и приложения. Общий объём работы составляет 360 страниц машинописного текста, включает 107 иллюстраций и 87 таблиц.

**ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВОЕ
РАВНОВЕСИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ,
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ
И НИОБИЕМ (ЭЛЕМЕНТЫ I, II И V ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
ТАБЛИЦЫ) (Обзор литературы)**

1.1. Применение алюминиевых сплавов в разных областях технологии

Конструкционные алюминиевые сплавы находят широкое применение в науке и промышленности, особенно в машиностроении, авиации, космической и ракетной технике, а также в судостроении. Если пищевая промышленность расходует огромные количества указанных сплавов для изготовления оборудования, некоторых конструкций и посуды, то космонавтика не может вообще обходиться без легких сплавов. Главное – благодаря своим особенностям (за счет меньшей массы) алюминий позволяет улучшить маневренность машин, самолетов, судов и ракет [4]. Конструкции из алюминиевых сплавов в среднем на 50 % получаются легче, нежели аналогичные стальные изделия.

Другой немаловажной особенностью алюминия является способность проводить ток. За счет такой характеристики этот металл является главным конкурентом меди. Поэтому он ещё шире и больше используется в области микроэлектроники для производства микросхем. Можно перечислить несколько сфер, где наиболее широко применяют алюминий. Из этого металла главным образом делают двигатели, корпуса, насосы, элементы конструкций, иногда полные конструкции в авиастроении. В электронике из алюминия в основном делают микросхемы, кабели, провода и выпрямители. В ракетостроении исследуемый металл является горючим компонентом для ракетного топлива. Корпуса, их конструкции и палубные надстройки судов делаются в основном из алюминиевых сплавов. В оборонной промышленности алюминий и его сплавы являются одним из основных материалов. Автоматы, самолеты, танки, установки, их части и многое другое – главные потребители алюминия и его сплавов. Кроме того, много алюминия

требуют железнодорожная промышленность (цистерны для нефтепродуктов, рамы для вагонов, детали), строительная промышленность (рамы, лестницы, отделочные материалы), автомобилестроение (бамперы, радиаторы, некоторые конструкции), а также быт (посуда, мелкие приборы, фольга, зеркала и др.).

Широкое использование алюминия связано с его преимуществами. Однако, у него есть и недостаток. Этот металл имеет невысокую прочность. Для повышения прочности обычно подавляют магний или медь. Для получения необходимых характеристик получают сплавы с искусственным добавлением к алюминию других металлов. В настоящее время существует очень большое количество составов, используемых в различных областях. Самой известной сферой использования алюминиевых сплавов считается авиастроение. Обычно при производстве самолетов и вертолетов используются сплавы из Al, Be, Zn и Mg. Такое сочетание компонентов позволяет получить надежный и прочный материал [5]. Сплавы алюминия с титаном, железом и никелем также повышают прочность сплавов.

Виды алюминиевых сплавов. Основная область применения алюминия – это производство сплавов, которые разделяют на деформируемые и литейные.

Деформируемые сплавы – это марки, хорошо обрабатываемые на всех стадиях процесса. Они должны сочетать высокие пластичность и прочность. Такие сплавы обычно применяются при производстве труб, прутков, листов, штамповок и поковок. В производстве самыми используемыми способами деформирования являются: прессование, волочение, ковка и прокатка. Деформируемые материалы на основе алюминия повышают прочностные характеристики двояко. Они делятся на термически упрочняемые и неупрочняемые [6].

Дюралюминий Al-Cu-Mg является самым популярным сплавом этой группы. В его состав вводится ещё марганец. Этот элемент повышает устойчивость сплава к коррозии. Ранее самым широко распространенной была марка Д1. Технологичная марка Д16, имеющая лучшие показатели,

постепенно стала заменять его. Марки 2017, 2024, 2117 применяются в США и Евросоюзе. Есть другой дуралюмин с лучшими показателями. Он производится в виде листов. Чтобы улучшить коррозионную стойкость его поверхность покрывают слоем чистого алюминия.

В эту группу входит ещё одна марка, авиаль (АВ). Она применяется в основном в авиастроении. Эта марка немного уступает дуралюминам по прочности. По пластичности в стандартном и нагретом состояниях она превышает их. У этой марки есть и другие положительные показатели. Материал из неё хорошо сваривается аргонодуговой и контактной сваркой, а также удовлетворительно обрабатывается режущими инструментами, что является немаловажным показателем.

По сравнению с дуралюминами есть на основе алюминия высокопрочные сплавы. Они обладают достаточно высокими прочностными свойствами. К сожалению, они менее пластичные. В самолетостроении, для конструкций, работающих при температурах выше $+100^{\circ}\text{C}$, обычно широко используется марка В95. Этот сплав хорошо припаривается точечной сваркой. Кроме того, он легко обрабатывается режущими инструментами.

Для *фасонного литья* используются литейные алюминиевые сплавы. Они стойки к образованию горячих трещин, коррозии, отличаются небольшой усадкой и жидкотекучестью. Легируются они большим количеством элементов по сравнению с деформируемыми материалами. Самые распространение композициями из этой группы являются Al-Cu, Al-Mg и Al-Si, которые дополнительно легируются малыми количествами хрома, никеля и марганца.

Все различные, современные, отрасли транспортного строения невозможно представить без материалов из сплавов на основе алюминия. Алюминиевые сплавы обладают высокой прочностью и пластичностью, хорошей стойкостью к различным видам коррозии, а также низкой плотностью. Далее будут рассмотрены конкретные примеры использования

алюминия и его сплавов при производстве различных современных транспортных средств.

В авиастроении алюминиевые сплавы широко используются в создании упорных техники как термоупрочняемые высокопрочные марки, содержащие, помимо алюминия, цинк, магний, медь. Марки, не имеющие в своем составе Zn, обладают как средней, так и повышенной прочностью. Они применяются для выпуска киля, крыла, фюзеляжа. Выпуск гидросамолетов никак не может обойтись без таких хорошо свариваемых магнийсодержащих марок сплавов как: AMg5, AMg6 и B92, 1915, 1420.

Создание космической техники. Для создания техники, которая должна работать в космических условиях при низких температурах используются алюминиевые сплавы различного состава. При этом, использовались алюминиевые листы, применяемые при создании космических «Шатлов». Ёмкости для жидкого водорода [7, 8] производят из алюминиево-литиевого сплава марки 2090.

Судостроение. Для судостроения алюминиевая промышленность производит большое количество полуфабрикатов из Al и его сплавов. Основную часть судового оборудования изготавливают из алюминия и его сплавов, а также большую часть корпусов современных судов. Надстройки палуб и элементы коммуникационных систем тоже широко производятся с использованием этих материалов. В судостроении чаще всего востребованы марганец и магнийсодержащие сплавы, которые используются вместо стали. При этом, значительно повышается максимально допустимая скорость, уменьшается масса судна, а также улучшается его маневренность.

Транспортные средства железной дороги. На железной дороге эксплуатируются множество подвижных составов. Они производятся только из долговечных, прочных, коррозионностойких и износостойких материалов. Перечисленные показатели свойственны только алюминию и его сплавам. Из них же получают различные емкости для перевозки сырой нефти, светлых и темных нефтепродуктов, масел.

Автомобильный транспорт. Алюминиевые сплавы десятилетиями успешно применяются в автомобилестроении. Этому способствует сочетание таких свойств как небольшая плотность, прочность, коррозионная устойчивость, ну и конечно же декоративные характеристики. Их применение расширяет ассортимент перевозимых товаров, среди которых могут быть жидкости и газы высоких классов опасности.

Алюминий является высокоактивным металлом. Он сильный восстановитель. С этим свойством связано его использование в металлургии. Его применяют при производстве кальция, марганца и хрома. Низкокачественные сплавы не подходят для изготовления готовой металлопродукции и полуфабрикатов. Поэтому они применяются для раскисления стали. При этом, из расплавленного железа удаляется кислород. Последний негативно влияет на эксплуатационные показатели конечного продукта.

Строительная промышленность. Все строительные конструкции алюминиевые. Они легкие, значительно уменьшают общий вес объектов. Поэтому падает нагрузка на фундамент. Это позволяет сэкономить на устройстве основы зданий. Кроме того, повышается надежность и долговечность сооружений. Особенно при эксплуатации зданий (помещений) в сложных климатических и геологических условиях.

Химическая и нефтяная индустрии. Благодаря устойчивости алюминия к коррозии из него и его сплавов изготавливают насосное, бурильное, а также компрессорное оборудования, различные трубы. Для выпуска сосудов, сооружений, работающих под давлением, применяются сплавы марки АМц, АМг2, АМг3 и АМг5.

Электротехника. Алюминиевые материалы содержат различное количество примесей и легирующих элементов. В зависимости от этого, они делятся на два вида, с повышенным электросопротивлением и проводниковые. Более дешевая альтернатива меди – это проводниковые материалы. Они используются в основном для кабельной продукции.

Фармацевтическая индустрия. Химические соединения на основе алюминия усиливают действие вакцин, а также они присутствуют в препаратах, предназначенных для лечения тяжелых желудочных и других заболеваний.

Производство бытовых товаров. Очень широко используются алюминий и его различные сплавы при выпуске бытовых товаров. Они идут для посуды, огромного количества корпусов бытовой техники, тары для консервированной продукции и упаковочных изделий. Магниево-алюминиевые сплавы обладают целым рядом уникальных физико-химических свойств, главными из которых являются малая плотность и высокая прочность. Сочетание этих качеств в материалах с добавлением магния позволяет производить изделия и конструкции, обладающие высокими прочностными характеристиками и малым весом.

Характеристика алюминий-магниево-сплавов и особенности их применения. Основные преимущества алюминий-магниево-сплавов включают высокую коррозионную стойкость, особенно в морской среде, отличную свариваемость и хорошую механическую прочность при относительно низкой плотности.

Легирование алюминия магнием способствует значительному улучшению его прочностных характеристик за счёт образования прочных твердых растворов и фаз, что повышает сопротивляемость деформации и износу. Кроме того, магний улучшает пластичность и ударную вязкость сплавов, что особенно важно при эксплуатации в условиях переменных нагрузок и вибраций.

Благодаря своим свойствам, алюминий-магниево-сплавов широко используются в авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, производстве транспортных средств и конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах. Они также востребованы в производстве емкостей для хранения и транспортировки жидкостей, а также в оборудовании для химической и пищевой промышленности.

Особое значение имеют сплавы этой группы в морском судостроении, где высокая коррозионная устойчивость позволяет значительно увеличить срок службы конструкций при минимальном весе и затратах на обслуживание [9, 10].

Авторами работы [11] показано, что алюминиево-магниевые сплавы с содержанием магния около 6 % не поддаются упрочнению посредством термической обработки. При увеличении содержания магния свыше 9 % наблюдается заметное улучшение механических характеристик сплавов. Максимальные показатели прочности и пластичности в закаленном состоянии достигаются в сплавах, содержащих 10–12 % Mg [12].

В алюминиево-магниевых сплавах, таких как АМгблч, концентрация железа и кремния ограничивается значением не выше 0.05 %, чтобы сохранить высокие эксплуатационные показатели. Согласно [12], железосодержащие фазы оказывают негативное влияние как на механические свойства, так и на коррозионную стойкость сплавов.

Система Al-Mg является одной из наиболее перспективных среди литейных алюминиевых сплавов благодаря сочетанию высокой прочности и пластичности. В сравнении с чистым алюминием [9, 13, 14], магниевые сплавы обладают меньшей плотностью за счёт добавления магния, что снижает общий вес материала.

Кроме того, механическая прочность этих сплавов значительно повышается при деформационном упрочнении (нагартовке) на 10-40 %, особенно в части увеличения предела текучести [13]. В работе [14] исследовано влияние Ti, Sc, Mn, Zr, Be и Cr на механические свойства алюминиево-магниевых сплавов с содержанием магния 6,5-10,0 %. Максимальная прочность достигнута у сплава с 8,0 % магния. Легирование Sc до 0.15 % улучшает механические характеристики, тогда как повышение его концентрации до 0.5 % существенного эффекта не даёт.

Сплавы марки АМг5 широко применяются в мелком судостроении для изготовления листовых конструкций, а АМгб1 – для профилей и листов. Оба

материала обладают высокой пластичностью, что обеспечивает их хорошую обрабатываемость холодной деформацией, например, изгибом [12-14].

Перед другими сплавами магналии обладают следующими преимуществами. Плотность магния ($\gamma\text{Mg}=1740 \text{ кг/м}^3$) по Шеметеву [31-35] почти в 1.5 раза меньше плотности алюминия. Добавление магния в алюминиевые сплавы неизбежно ведёт к снижению их плотности, что способствует значительному облегчению конструкций [18]. В частности, замена традиционных силуминовых сплавов на магналиевые обеспечивает улучшение соотношения прочности и веса, что особенно важно в высокотехнологичных отраслях.

Область применения алюминиевых сплавов, легированного титаном, ванадием и ниобием. Алюминиевые сплавы, легированные такими элементами, как титан, ванадий и ниобий, находят широкое применение благодаря своим уникальным свойствам. Сплавы с титаном получили распространение в ракетно-космической, авиационной и судостроительной промышленности. Кроме того, ферротитан используется в качестве легирующей добавки для улучшения характеристик стали. Титановые сплавы занимают четвёртое место среди конструкционных материалов после железа, алюминия и магния. Алюминиево-титановые системы ценятся за высокую термостойкость и устойчивость к окислению, что делает их актуальными для авиа- и автопрома. Важным преимуществом является также биологическая инертность, что обуславливает их применение в пищевой промышленности и медицине.

Лёгкость и прочность титановых сплавов позволяют использовать их в условиях высоких температур, обеспечивая снижение массы конструкций на 10-25%. Они применяются в обшивке самолётов, элементах шасси, реактивных двигателях (воздухозаборники, лопасти, диски компрессоров) и крепёжных узлах.

Главная область применения алюминиево-ванадиевых сплавов – это черная металлургия. Ванадий используется как важный компонент

легирования инструментальных и быстрорежущих сталей. Он увеличивает прочность, стойкость к ударной нагрузке и стиранию, что положительно влияет на процесс резки даже сверхпрочных сплавов. Уникальные характеристики сплавов алюминия с ванадием дают возможность применять их для производства теплообменного оборудования, нужд тяжелого и энергетического машиностроения, электротехнике. Коррозионная стойкость делает сплавы ванадия актуальными в промышленной химии, для производства химического оборудования.

1.2. Структурообразование в сплавах системы алюминия с щелочноземельными металлами, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием

Для улучшения эксплуатационных характеристик алюминиевых сплавов применяются различные легирующие элементы, однако лишь некоторые из них находят практическое применение в промышленности.

Система алюминий-бериллий. Особый интерес представляет система алюминий-бериллий (Al-Be), одна из наиболее изученных двойных систем [4]. Сплавы на её основе характеризуются высокой пластичностью, хорошей обрабатываемостью и вязкостью. Благодаря низкой плотности бериллия ($1,85 \text{ г/см}^3$) и его высокому модулю упругости ($\approx 30\,000 \text{ кг/мм}^2$), такие сплавы демонстрируют улучшенные удельные характеристики. Кроме того, они обладают высокой теплоёмкостью и теплопроводностью, малым коэффициентом линейного расширения и низким сечением поглощения нейтронов, что делает их перспективными для применения в авиации и атомной энергетике [6].

Диаграмма состояния системы Al-Be указывает на полную взаимную растворимость компонентов в жидком состоянии и отсутствие интерметаллических соединений, что подтверждено термическим и микроскопическим анализом [4].

Система алюминий-бериллий построена для всего интервала составов и характеризуется наличием эвтектики, образованной двумя предельными твёрдыми растворами на основе алюминия и бериллия (рисунок 1.1). Компоненты системы демонстрируют неоднозначную взаимную растворимость [6].

В интервале температур 644-647°C в точке эвтектики были определены концентрации бериллия [7], полученные значения составляют: 1,5 % (атомных) или 0,5 % по массе и 4,1 % (атомных) или 4 % по массе.

При низких температурах растворимость бериллия в алюминии практически отсутствует. Например, при 500°C она составляет 0,005-0,1 % (атомных), а при повышении температуры до 600 °C возрастает до 0,02-0,03 % (атомных). Согласно данным локального рентгеноспектрального анализа [10], растворимость алюминия в бериллии принята равной 0,02 % (атомных) или 0,05 % по массе.

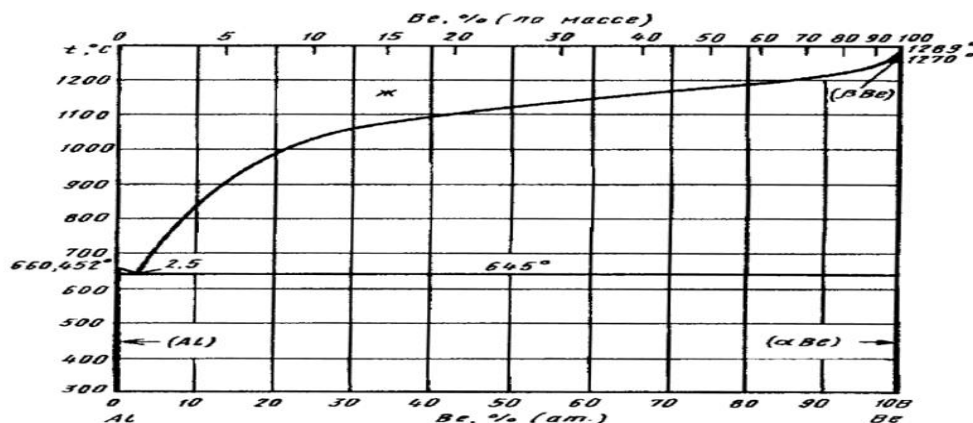
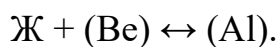


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Al-Be

В сплавах с высоким содержанием алюминия в системе происходит не эвтектическая, а перитектическая реакция, которую можно записать следующим образом:



В области твердого раствора на основе алюминия [8] линия ликвидуса достигает минимума при содержании бериллия около 0,6 мас. %. В таблице 1.1 представлены координаты точек фазового равновесия системы Al-Be [5].

Введение небольших добавок бериллия в количестве 0.1-0.5 мас. % [8] получило широкое применение в технологии литья алюминиевых сплавов, значительно улучшая их свойства.

Самым высоким пределом прочности и стойкости против коррозии имеет сплав алюминия с 2,5 мас. % бериллия. При этом, добавки ещё улучшают жидкотекучесть сплавов и способствуют гомогенизации (измельчению зерен) [7].

Таблица 1.1

Система Al-Be. Координаты фазовых равновесий

Равновесие	Концентрация бериллия в фазе, ат ¹ . %			Температура, С	Характер равновесия
	1	2	3		
Ж→(Al)+(α-Be)	2.5+0.2	0.3+0.1	99.993	644.0	Эвтектич.
Ж+(β-Be) → (α-Be)	98	—	99.993	1270.0	Перитект.
Ж→ (Al)	—	0	660.500	660.5	Полиморф.
Ж→ (β-Be)	—	100	—	1289.0	—
(β-Be) →(α-Be)	—	100	—	1270.0	—

¹ в порядке записи равновесия

Например, если покрыть алюминиевый лист слоем бериллия, его коррозионная стойкость в каустической соде и морской воде значительно повысится [2, 4, 9]. Отличительной особенностью алюминиево-бериллиевых сплавов являются то, что они имеют самый высокий модуль упругости среди сплавов, что позволяет значительно повысить жёсткость конструкций (табл.1.2).

Таблица 1.2.

Модуль нормальной упругости металлов и алюминиевых сплавов

№ , п/п	Металл, сплав	Модуль упругости, МПа
1	Li	3920
2	Mg	42140
3	Al	69580
4	Д16	70560
5	В95	68600
6	1420	73500

В равновесном состоянии при нормальной температуре в сплаве наряду с твёрдым раствором могут существовать фазы Al_2MgLi и $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, которые переводятся в твёрдый раствор при высокотемпературной гомогенизирующей выдержке. Для сплава характерна низкая чувствительность скорости охлаждения при закалке. Закалка на воздухе так же эффективна, как и в воде. Упрочнение при искусственном старении обусловлено образованием дисперсных частиц δ' – фазы (LiAl_3) сферической формы, когерентных с матрицей. Пластинчатые выделения фазы Al_2MgLi формируются главным образом по границам зёрен. По мере развития процесса старения размеры этих частиц увеличиваются, частицы δ' – фазы исчезают, а механические свойства снижаются. Трудность получения отливок из этого сплава связана с высокой химической активностью Mg и Li. По этой причине основным способом литья является заливка в керамические формы, получение по выплавляемым моделям [10-21].

Диаграммы состояния системы алюминий-литий. Построена диаграмма состояния системы Al-Li [6]. Она характеризуется формированием только трех соединений. Конгруэнтное плавление соединения AlLi (β -фаза) происходит при температуре 697°C . При температурах 520°C и 335°C образуются γ -фаза и ϵ -фаза в соединениях Al_2Li_3 и Al_4Li_9 , что соответствует перитектическим реакциям [6, 10].

Эвтектическое превращение со стороны алюминия было детально исследовано, температурный интервал составляет $590\text{-}602^\circ\text{C}$, а концентрация лития в эвтектической точке варьируется от 22,5 до 30,0 атомных процентов. Температура кристаллизации соединения AlLi , согласно различным источникам, составляет $697\text{-}718^\circ\text{C}$ [6, 11, 12]. Кроме того, зафиксировано перитектическое превращение с образованием соединения AlLi_2 при температуре 521°C и концентрации лития в жидкой фазе около 78 атомных процентов [11, 12]. Система алюминий-литий и её диаграмма состояния отражены на рисунке 1.2 (а) [11].

После фазового перехода металлические расплавы «кристалл-жидкость» условно подразделяют на две группы. К первой группе относятся неравновесные структуры исходных фаз, сохраняющие свои элементы во временном режиме, ко второй – равновесные системы, у которых строение и свойства полностью определяются составом и параметрами состояния системы [11, 13].

Например, традиционный алюминиевый сплав примерно на 10 % тяжелее и на 10 % уступает по прочности типичному алюминиево-литиевому сплаву. При этом стоимость традиционных алюминиевых сплавов в 2,5 раза ниже стоимости Al–Li сплавов. Предполагается, что в перспективе алюминиево-литиевые сплавы смогут заменить большинство существующих алюминиевых сплавов. Их доля применения может превысить аналогичный показатель современных композиционных материалов [19-21].

Диаграмма состояния системы алюминий-натрий. По диаграмме состояния системы алюминий-натрий (рис. 1.2, б) растворимость компонентов друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях крайне невелика. Температуры плавления чистых компонентов указаны согласно действующим стандартам и использованы для корректировки температур неинвариантных равновесных превращений. При содержании 0.18 мас.% натрия в точке монотектики [21] определена температура монотектического превращения, которая на 1,2 °C ниже температуры плавления алюминия, при этом растворимость натрия в жидком алюминии увеличивается с 0.10 до 0.13 мас.% при температуре 800 °C [21].

Диаграмма состояния системы алюминия-калия. Не смешиваются компоненты в жидком состоянии полностью в диаграмме состояние системы Al–K. В твердом состоянии взаимная растворимость также отсутствует. Добавление калия в алюминий не оказывает влияния на температуру плавления сплава. Построена для системы Al–K диаграмма состояния (рис. 1.2, в).

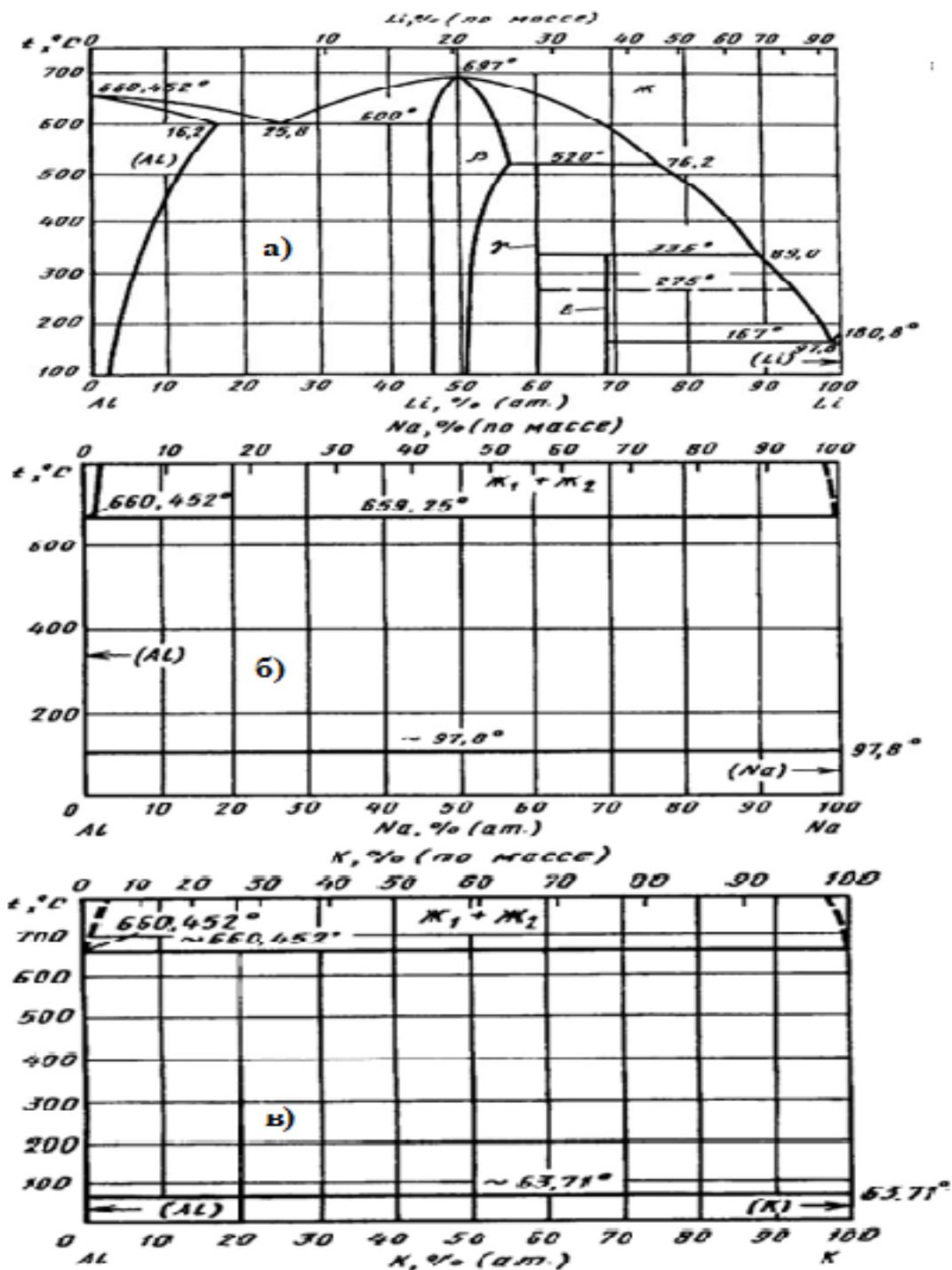


Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния систем: алюминий-литий (а), алюминий-натрий (б), алюминий-калий (в)

Диаграмма состояния системы алюминий-магний. Составлена и изучена диаграмма состояния системы Al-Mg (рис. 1.3а). Для простоты исследования средняя часть её представлена в увеличенном масштабе. Установлено, что система характеризуется формированием нескольких фаз.

Это следующие фазы: $\beta(\text{Al}_3\text{Mg}_2)$; $\gamma(\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17})$, $\zeta(\text{Al}_{52}\text{Mg}_{48})$ а также $\varepsilon(\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23})$ [10, 11, 22].

Первое при 428°C - $\varepsilon \leftrightarrow \beta + \zeta$. Второе при 410°C - $\zeta \leftrightarrow \beta + \gamma$. Определена максимальная растворимость магния в алюминии. Она равна 16,5 % (ат.). Эта величина соответствует данным ряда других работ, где не был применен метод рентгеновского анализа. Растворимость Al в магнии в разных работах различаются между собой [10, 11, 22].

Диаграмма состояния системы алюминий–кальций. Диаграмма состояния системы Al-Ca изучена [20] с использованием рентгеновского, термического анализов и измерением электросопротивления (рис. 1.3, б). В изученной системе формируются следующих два соединения: Al_2Ca и Al_4Ca . При образовании соединения Al с Ca выделяется тепло. Его количество для Al_2Ca при 640°C составляет 19.2 ± 2.0 ккал/г. атом, а Al_4Ca - 11.5 ± 1.0 ккал/г. атом [23, 24]. Плавится соединение состава Al_2Ca при 1079°C (рис. 3б) [24, 25-56].

Диаграмма состояния системы алюминий–стронций. Анализ свойств системы Al-Sr показывает её схожесть с системой Al-Ba по фазовым и структурным характеристикам. Диаграмма фазового равновесия Al-Sr, построенная на основе данных дифференциального термического анализа [21], представлена на рисунке 1.3(в). Для данной системы характерны два эвтектических превращения. Наиболее устойчивое соединение – Al_4Sr , обладающее высокой температурой плавления, порядка 1000°C .

Диаграмма состояния системы алюминий–барий. Исследования, проведённые авторами работ [22-25], посвящены диаграмме состояния системы Al-Ba (см. рис.1.3г). Было выявлено формирование трёх интерметаллических фаз: BaAl , BaAl_2 и BaAl_4 , что существенно влияет на структурные и фазовые характеристики данной системы.

Последний состав BaAl_4 плавится при 1097°C конгруэнтно. Его структура объемно-центрированная, тетрагональная. Параметры решётки, $a=4.566 \text{ \AA}$; $c=11.250 \text{ \AA}$. Это соединение имеет теплоту образования равную

27-29 ккал/моль. Его теплота плавления равна 3.5 ккал/г·моль. Справа и слева от этого соединения образуются точки эвтектики при 1.0 и 70.0 ат. % бария. Температуры плавления, соответственно, 680 и 520 °С.

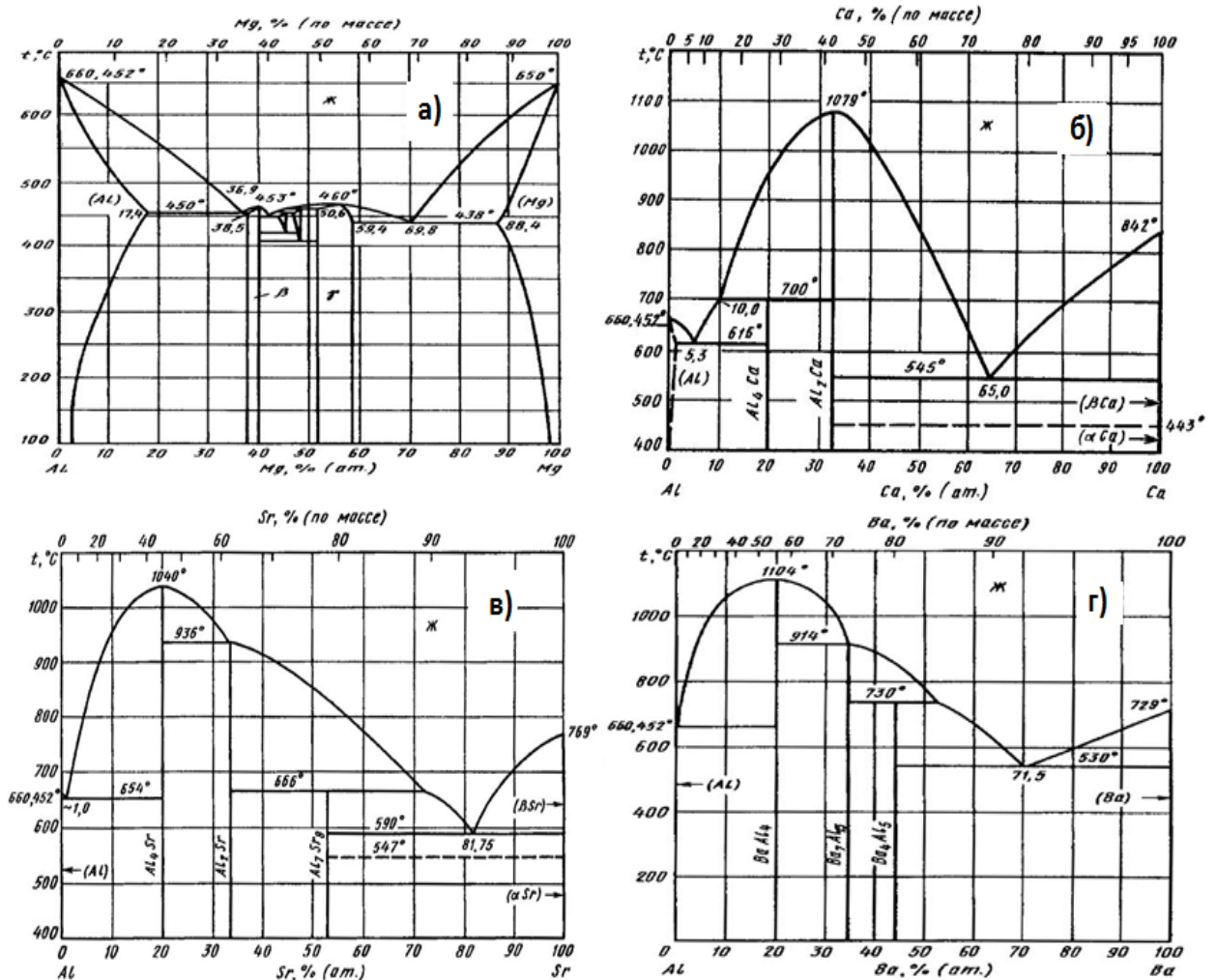


Рисунок 1.3 - Диаграммы фазовых состояний бинарных систем: Al–Mg (а), Al–Ca (б), Al–Sr (в), Al–Ba (г)

Диаграмма состояния системы алюминий–титан. Система Al–Ti, её диаграмма состояния характеризуется наличием твердых растворов с широкими областями (рис. 1.4,а) на основе α и β -Ti, а также соединения $\text{TiAl}(\gamma)$. Соединению TiAl_3 практически не свойственна область гомогенности. Твердое фазовое состояние связано с процессами упорядочения и с появлением новых промежуточных фаз. Вероятно формирование таких соединений, как TiAl_2 ; TiAl_6 ; Ti_2Al и Ti_3Al . О существовании двух соединений TiAl_2 Ti_3Al говорится в более поздних работах [21,22]. Соединения TiAl и

TiAl_3 считаются уже известными. Интерметаллическое соединение TiAl_3 [11] зарождается в диффузионной зоне при последующей диффузии атомов алюминия в решётку частиц титана.

Диаграмма состояния системы алюминий–ванадий. Диаграмма фазового равновесия системы Al-V (рис. 1.4б) показывает наличие перитектической реакции между жидкой фазой и интерметаллическим соединением Al_2V_2 при температуре $661,9^\circ\text{C}$. В результате которой образуется твёрдый раствор на основе алюминия: $\text{Ж} + \text{Al}_{21}\text{V}_2 \leftrightarrow (\text{Al})$. Растворимость ванадия в алюминии изменяется с температурой и составляет примерно 0.91 ат.% при 736°C , 0,20 ат.% при 660°C и 0.11 ат.% при 500°C .

При температурах 1670, 980, 900 и 1000°C растворимость алюминия в ванадии составляет 50.5; 53.5; 44.0 и 45.0 ат. %, соответственно [10]. При температуре выше 1500°C и давлении больше 3 ГПа показано образование соединения AlV_3 . Оно имеет гексагональную структуру. Параметры решётки, следующие: $a = 0.7070$ нм; $c = 0.9565$ нм. Структура AlV_3 изменяется при более низких температурах и давлениях. Она становится тетрагональной с параметрами: $a = 6167$ нм; $c = 0.9481$ нм. Метастабильная фаза AlV_3 имеет кубическую структуру типа Cr_3Si (символ Пирсона cP&, пр. гр. $\text{P}t3\text{п}$). Параметры её решётки: $a = 0.492$ нм [1, 10, 11].

Диаграмма состояния системы алюминий–ниобий. Фазовая диаграмма состояния системы Al-Nb (рис. 1.4в), составленная на основе данных из источников [12, 25], представляет собой относительно простую систему, включающую шесть фаз. Диаграмма фазового состояния системы Al-Nb отражает наличие жидкой фазы (L) и твёрдого раствора на основе ниобия с ОЦК-решёткой. При температуре 2060°C растворимость алюминия в ниобии достигает ~21,5 ат.%, что свидетельствует о достаточно высокой солюбильности компонентов в твёрдом состоянии.

Кроме того, при температурах ниже 1500°C наблюдается образование интерметаллического соединения Nb_3Al , диапазон гомогенности которого варьируется от 18,6 до 25 ат.% Al. На более высокой температуре – 1940°C –

формируется соединение Nb_2Al , обладающее диапазоном гомогенности от 30 ат.% и до 42 ат.% Al при снижении температуры до 1500 °С.

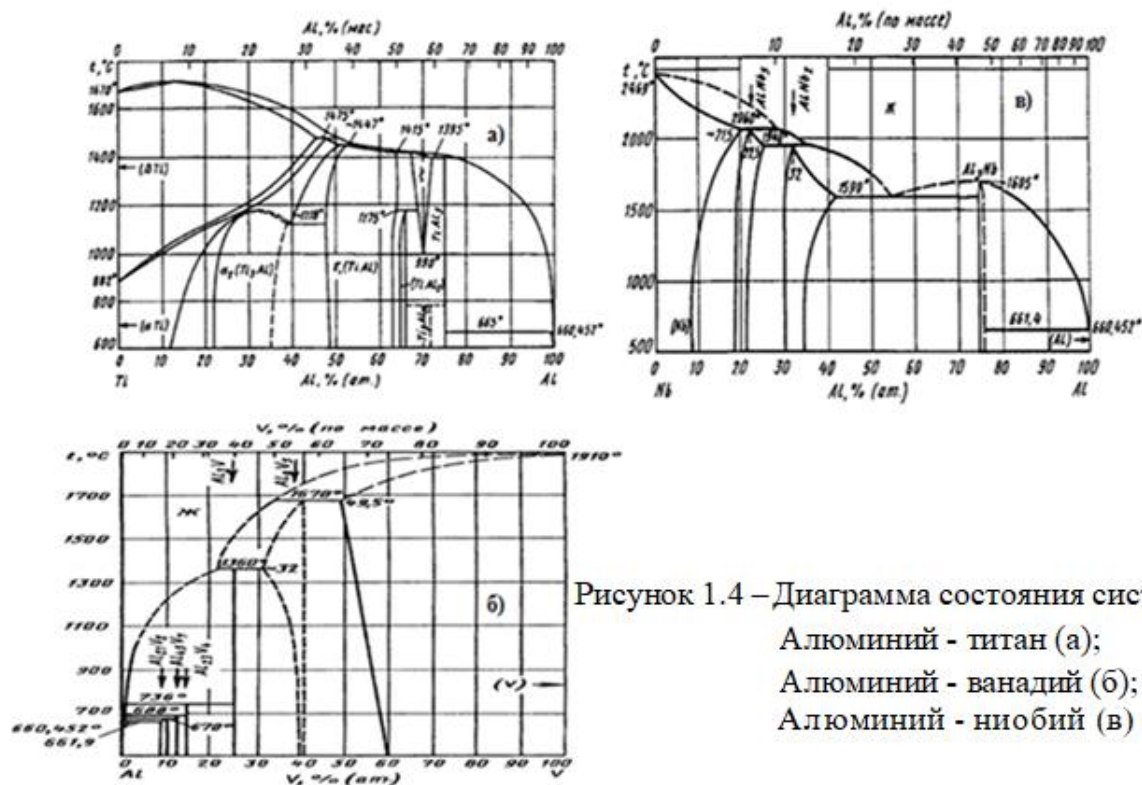


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы:
Алюминий - титан (а);
Алюминий - ванадий (б);
Алюминий - ниобий (в)

Соединение NbAl_3 стабилизируется при температуре 1590 °С и характеризуется узким интервалом однородности (~1 ат.%). Кроме того, в системе присутствует твердый раствор алюминия с ГЦК-структурой, обладающий минимальной растворимостью ниобия. Особое внимание заслуживает интерметаллическое соединение Nb_3Al , обладающее сверхпроводящими свойствами, с температурой перехода в сверхпроводящее состояние, равной 18,6 К [26-28].

1.3. Теплофизические свойства алюминия, щелочных металлов, элементов II группы, титана, ванадия, ниобия и сплавов алюминия с бериллием

Алюминий и его сплавы в настоящем времени рассматриваются как стратегически важные конструкционные материалы. Их теплофизические характеристики представляют собой один из ключевых разделов физики твёрдого тела, поскольку тесно связаны с решением ряда фундаментальных

задач, актуальных для физики конденсированных сред. Несмотря на длительную историю исследований, многие из этих задач остаются нерешёнными, что подчеркивает необходимость их дальнейшего изучения [29].

В этой связи актуальность исследований, направленных на изучение теплофизических параметров алюминия и его сплавов, особенно в широком температурном диапазоне, трудно переоценить. Такая научная тематика не только способствует развитию теоретических основ высокотемпературной физики твёрдого тела, но и играет важную роль в определении новых направлений практического применения полученных материалов [29].

Современное развитие технологий, сопряжённых с воздействием высоких температур, обуславливает высокую прикладную значимость подобных исследований. В долгосрочной перспективе это открывает возможности для целенаправленной разработки материалов с заранее заданными, уникальными свойствами, что делает данный научный подход исключительно востребованным [30].

Исследования, направленные на изучение поведения материалов в экстремальных термодинамических условиях, являются необходимым этапом разработки современных композиционных систем с заданными и улучшенными физико-химическими свойствами [31, 32].

Среди лёгких конструкционных металлов алюминий занимает особое положение благодаря своей высокой теплопроводности, хорошей электропроводности, технологичности при литье и механической обработке. Помимо этого, он устойчив к окислению на воздухе благодаря самопроизвольному образованию прочной пассивирующей оксидной плёнки, защищающей металл от агрессивных воздействий [17].

Особенности температурного поведения алюминия также заслуживают внимания. В частности, теплопроводность алюминия возрастает при снижении температуры, в отличие от меди, у которой на низких температурах

наблюдается снижение данного показателя. Это свойство определяет его преимущество в ряде высокотехнологичных приложений.

Теплофизический характеристика алюминия. Экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам алюминия и его сплавов, включая теплопроводность, удельную теплоёмкость, температуропроводность, коэффициент теплоотдачи и плотность, были представлены в исследованиях Тейлора Р.Е. и соавторов [32], что послужило основой для инженерных расчётов в различных областях техники.

С помощью дилатометрического метода определены коэффициенты теплоотдачи и плотности. Температуропроводность сплавов алюминия найдена с использованием лазерной установки. Калориметрический метод был применен при определении удельной теплоемкости. Авторами рассчитана для изученных объектов [33] теплопроводность по экспериментальным данным температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости сплавов.

Одним из ключевых теплофизических параметров, определяющих возможность использования металлов в различных инженерных и технологических приложениях (в том числе при производстве деталей, технических устройств и конструкционных элементов), является удельная теплоёмкость. В частности, для алюминия данный показатель приобретает особое значение ввиду его широкого применения в авиационно-космической, энергетической и транспортной отраслях.

Сведения о теплофизических характеристиках алюминия, а также его химическом составе, представлены и систематизированы в ряде исследований [33-45], а также обобщены в специализированных справочниках [46]. Для алюминия высокой степени чистоты (99,995 %) в интервале температур 300-940 К численные значения ряда физических параметров, включая удельную теплоёмкость, приведены в работе [27] и сведены в таблице 1.3 и рисунок 1.5 настоящего исследования.

Следует отметить, что согласно данным из [19], погрешность измерений при температурах ниже 400 К не превышает 1 %, а в интервале от 400 К до

температуры плавления алюминия (933 К) относительная погрешность достигает примерно 2 %.

Таблица 1.3

Основные теплофизические свойства особо чистого алюминия (Al 99.999%)

Темпера- тура, К	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкос- ть C_p , Дж/(кг·К)	Коэффициент температуро- проводности $\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	Коэффициент теплопровод- ности λ , Вт/(м·К)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	Функция Лоренца L/L_0
300	2697	903.7	93.8	237	2.733	0.88
400	2675	951.3	93.6	240	3.875	0.94
500	2665	991.8	88.8	236	5.020	0.96
600	2652	1036.7	83.7	230	6.122	0.95
700	2626	1090.2	78.4	225	7.322	0.96
800	2595	1153.8	73.6	218	8.614	0.97
900	2560	1228.2	69.2	210	10.005	0.99
933.61	2550	1255.8	68.0	208	10.565	1.0

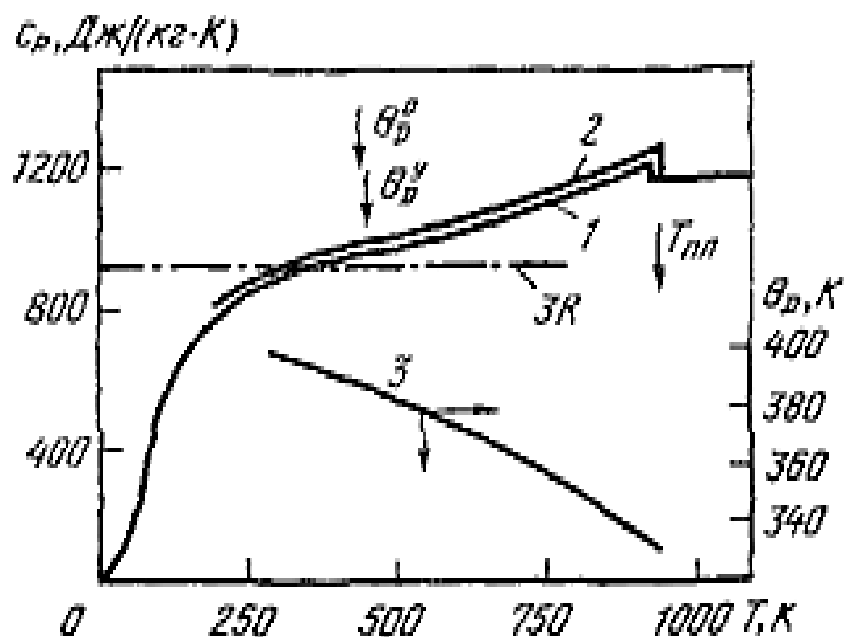


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1-[3], 2-[1]; 3- данные [4] о температуре Дебая (θ_D) [23, 25]

Значения удельной теплоёмкости алюминия особой чистоты (ОСЧ) были получены методом монотонного нагрева в температурном диапазоне от 298 до 673 К с шагом 25 К на промышленной установке ИТС-400, что

отражено в работе [47]. Согласно экспериментальным данным, при описании зависимости $C_p = 834.6 + 0.5T$ прослеживается линейная температурная зависимость удельной теплоёмкости. Однако, как показывают результаты других исследований [35, 36], полученные зависимости могут быть нелинейными, особенно в высокотемпературной области [19].

Высокая удельная теплоёмкость и теплотехнические характеристики алюминия, включая его способность к аккумуляции тепла, делают этот металл востребованным в различных отраслях промышленности. Это объясняется, в частности, тем, что теплоёмкость алюминия существенно возрастает с повышением температуры и в среднем превосходит аналогичные показатели большинства других конструкционных металлов [19].

Теплофизическая характеристика лития. Литий, в свою очередь, выделяется среди всех металлов наибольшей удельной теплоёмкостью при комнатной температуре, составляющей около 3390 Дж/(кг·К), а также наименьшей плотностью. При нагреве твёрдого лития теплоёмкость возрастает, но при переходе в жидкое состояние её значение остаётся практически постоянным, что является характерной особенностью данного элемента.

По уровню теплопроводности литий занимает промежуточное положение среди щелочных металлов: его коэффициент теплопроводности выше, чем у калия, но ниже, чем у натрия. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет около 85 Вт/(м·К), снижаясь до примерно 42.8 Вт/(м·К) при приближении к температуре плавления. В таблице 1.4 представлены характеристики теплофизические свойства особо чистого лития [48].

Теплопроводность щелочных металлов, включая литий, существенно снижается с ростом температуры. Для твёрдого лития при комнатной температуре коэффициент теплопроводности составляет примерно 10^{-6} м²/с [48].

Таблица 1.4

Характеристики теплофизические свойства особо чистого лития (Li)

Температура, $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг/м}^3$	Удельная теплоёмкость, $C, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$	Коэффициент температуропроводность, $a, 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
-223	542.0	-	713	-	0.162
-173	540.0	1869	104.0	105.0	1.73
-73	537.0	3105	55.3	92.2	5.71
27	536.8	3585	45.4	86.7	9.55
127	527.9	3974	38.2	78.9	13.4
180.7	513.4	4376	19.2	42.8	24.9
227	513.6	4332	20.3	44.4	26.3
327	503.4	4262	22.7	47.9	29.3
527	483.0	4181	27.1	54.4	34.7
727	462.6	4149	31.2	59.9	39.7
927	442.2	4154	34.7	64.9	44.6
1227	411.5	4226	39.7	69.0	53.2

Теплофизическая характеристика натрия. В стандартных условиях представляет собой серебристо-белый, мягкий, пластичный металл, обладающий высокой химической активностью. При срезе поверхность натрия – блестящая, быстро тускнеющая на воздухе из-за образования поверхностного оксида. Он легко поддаётся механической обработке, включая резку обычным ножом.

С теплофизической точки зрения, жидкий натрий представляет интерес как теплоноситель в энергетических установках, в частности – в атомной энергетике и теплообменных системах. В таблице 1.5 приведены значения его основных теплофизических параметров чистого натрия в зависимости от температуры [45-51].

С повышением температуры теплопроводность натрия снижается (см. табл. 1.5). Несмотря на это, среди расплавленных металлов натрий отличается высокой эффективностью теплопередачи, что подтверждается результатами исследования [48].

Теплофизические свойства особо чистого натрия

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг/м}^3$	Удельная теплоёмкость $C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$	Коэффициент температуро- проводности $\alpha\cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	Удельное электрическое сопротивление $\rho\cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
100	928	1385	67.0	86.1	1.15
200	903	1325	68.2	81.6	0.74
300	878	1280	67.2	75.7	0.59
400	854	1270	63.5	68.8	0.52
500	829	1270	60.3	63.9	0.48
600	805	1275	58.5	60.6	0.44
700	780	1275	59.4	59.1	0.39

Теплофизическая характеристика калия. Калий является мягким металлом, который легко поддается механической обработке — его можно разрезать обычным ножом. Твердость калия по шкале Бринелля составляет примерно $0,04 \text{ кгс/мм}^2$, что свидетельствует о низкой механической прочности. Кристаллическая структура калия – объемно-центрированная кубическая (ОЦК), с параметром элементарной ячейки около 0.5247 нм и числом формульных единиц в ячейке $Z=2$ [49].

При нормальных условиях плотность калия равна $0,862 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $63,55^\circ\text{C}$, а кипения – 760°C . В температурном диапазоне от 0 до 50°C коэффициент термического расширения калия составляет примерно $8,33 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$. Удельная теплоёмкость при 20°C достигает $0.177 \text{ кал}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$, что позволяет металлу эффективно накапливать тепловую энергию. Электрическое сопротивление калия при той же температуре находится на уровне $7,118 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, с температурным коэффициентом сопротивления около $5,8 \times 10^{-15} \text{ 1/K}$. Теплофизические параметры жидкого калия в различных температурных режимах приведены в таблице 1.6 [46].

Теплофизических свойствах особо чистого калия

Темпе- ратура, $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг/м}^3$	Удельная теплоёмкость $C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	Коэффициент температуро- проводности $\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент теплопроводности и $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
100	818	817	69.5	46.50	0.81
200	795	792	73.0	46.00	0.59
300	773	775	73.5	43.11	0.49

Теплофизическая характеристика титана. Титан является металлом с высокой прочностью и относительно низкой плотностью, которая лишь немного превышает плотность алюминия. При равной прочности конструкции из титана оказываются на 45 % легче стальных аналогов. Этот металл обладает высокой коррозионной стойкостью, эффективно функционируя в кислых средах и морской воде, при этом оставаясь устойчивым к воздействию большинства агрессивных химических веществ. Титан легко образует сплавы с алюминием, железом, ванадием и молибденом, благодаря чему получают материалы с оптимальным сочетанием легкости и прочности. Основным теплофизическим характеристика титана представлены таблице 1.7.

При комнатной температуре среднее значение теплопроводности титана составляет около 18 Вт/(м·К), что значительно ниже, чем у нержавеющей стали [48-52]. Все эксперименты проводились в условиях вакуума с остаточным давлением порядка 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст., что позволяет минимизировать теплопередачу через газовую среду и предотвращает окисление образцов [49].

Точность измерения коэффициента теплопроводности варьировалась в пределах 2-3 %, тогда как погрешность определения электрического сопротивления не превышала 1 %.

На рисунке 1.6 [53] представлены экспериментальные значения теплоемкости титана от температуры [52]. Данные Лоуэна по теплоемкости

титана вызывают некоторые сомнения, что связано с высокой величиной температурного коэффициента теплоемкости, заметно превосходящего показатели, полученные другими исследователями.

Таблица 1.7

Основные теплофизические характеристики титана в температурном диапазоне от 100 до 2000 К

№, п/п	t, °C	d, кг/м ³	C _p , Дж/ (кг·град·К)	a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·град)	ρ·10 ⁸ , Ом·м
1	-223	—	99	—	—	—
2	-173	—	202	—	32.1	4.2
3	-73	—	254	24.5	32.6	9.71
4	0	—	265	23.9	48	13.4
5	27	8570	268	23.7	53.5	14.7
6	127	8550	274	23.5	55.1	19.5
7	227	8530	280	23.9	57.1	23.8
8	327	8510	285	23.9	57.9	27.7
9	427	8490	289	23.9	58.6	31.4
10	527	8470	293	24.0	59.5	34.9
11	627	8450	297	24.2	60.8	38.2
12	727	8430	301	24.5	62.2	41.6
13	927	8380	311	24.7	64.3	47.9
14	1127	8320	322	25.0	70.0	54.0
15	1327	8260	335	25.0	69.2	60.0
16	1527	8200	350	25.0	71.7	65.9
17	1727	8140	366	24.6	73.3	71.8
18	1927	8080	384	24.0	74.5	77.6
19	2127	8020	404	24.0	77.8	83.3
20	2327	7960	426	21.7	73.6	89.0
21	2477	7580	450	18.0	65.0	109.0
22	2527	—	450	17.8	—	—

Итоговый анализ теплофизических характеристик технического титана показывает, что, несмотря на характерные для чистых металлов значения теплоемкости, теплопроводность и электропроводность титана остаются на минимальных уровнях среди чистых металлов.

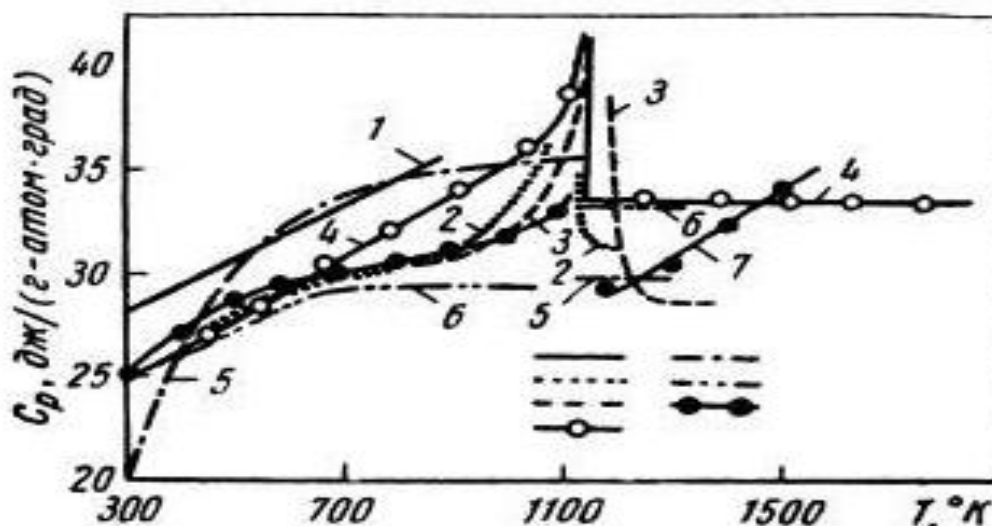


Рисунок 1.6 - Температурные зависимости теплоемкости титана, по данным: 1-(Кубашевского); 2-(Егера); 3-(Бекхерста); 4-(Серебренникова); 5-(Голутвина); 6-Чиркина); 7-(Путинцева) [53]

$$\Delta H_{298,15}^{T, \text{°K}} = 5662 + 12,256T + 0,731 \cdot 10^{-2} T^2 \text{ дж/г-атом};$$

$$C_p = 12,256 + 1,462 \cdot 10^{-2} T \text{ дж/(г-атом} \cdot \text{град)}.$$

Теплофизическая характеристика ванадия. Ванадий обладает объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой с параметром периода $a=3.0282 \text{ Å}$. Этот металл отличается высокой ковкостью и хорошей обрабатываемостью давлением. Плотность ванадия составляет $6,11 \text{ г/см}^3$, температура плавления – 1900°C , а кипения – 3400°C . Удельная теплоемкость ванадия в диапазоне температур от 20 до 1000°C равна $0.120 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Термический коэффициент линейного расширения в интервале $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ составляет $10.6 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

При 20°C удельное электрическое сопротивление ванадия равно $24,8 \times 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Ниже температуры 4.5 K ванадий проявляет сверхпроводимость. Механические характеристики высокочистого ванадия после отжига включают предел прочности 12 кгс/мм^2 , модуль упругости 13520 кгс/мм^2 , твердость по Бринеллю 70 кгс/мм^2 и относительное удлинение 17 %. Следует подчеркнуть, что присутствие газовых примесей значительно увеличивает хрупкость и твердость ванадия, снижая его пластичность.

Молярная теплоемкость ванадия составляет 24.95 кДж/(К·моль), а удельная теплоемкость – 0.494 кДж/(кг·К). Коэффициент электронной теплоемкости для ванадия равен $\gamma_e = -9.82$ мДж/(моль·К²).

Обобщённые данные о теплофизических свойствах ванадия, взятые из справочника [52], представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8

Сведения о теплофизических свойства ванадия

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг/м}^3$	Удельная тепло- ёмкость C , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	Коэффициент температуро- проводности $\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент теплопровод- ности $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
100	-	-	-	4,01	-
200	-	-	12.1	-	12.43
300	6.10	481.1	10.4	30.5	20.21
400	6.08	503.3	10.1	30.9	28.0
500	6.07	518.2	10.1	31.8	34.9
700	6.03	543.6	10.4	34.1	47.4
900	5.99	570.2	10.8	36.9	59.1
1200	5.92	617.4	11.6	42.4	74.5
1600	5.83	696.9	11.5	46.7	93.7
2000	5.71	796.2	11.2	50.9	111.0
2200	5.65	853.5	13.0	58.0	118.5
2400	--	895.1	--	--	137.6
2600	--	895,1	--	--	140.4
3000	--	--	--	--	146.4
4000	--	--	--	--	166.8

Значения термодинамических функций – энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг) – для сплава AlBe1, легированного галлием, индием и титаном были вычислены в работах [30, 53] и представлены в таблице 1.9.

Проведённый термодинамический анализ показал, что с увеличением температуры наблюдается закономерный рост энтальпии и энтропии, что

соответствует общим тенденциям для металлических систем. В то же время энергия Гиббса демонстрирует обратную зависимость — она монотонно снижается при нагреве, отражая повышение термодинамической устойчивости фазы.

Таблица 1.9

Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава AlBe1 с добавками Ga, In, Tl от температуры

T, K	Теплоёмкость сплавов, кДж/кг·К				Ga	In	Tl
	AlBe1 (1)	(1)+0.5Ga	(1)+0.5In	(1)+0.5Tl			
300	0.854162	0.93476	0.92598	0.98913	0.2345	0.3944	0.12889
400	0.959484	1.01242	1.00316	1.07156	0.2503	0.3862	0.1344
500	1.04075	1.09100	1.0815	1.15355	0.2452	0.3819	0.1389
600	1.101596	1.15718	1.14744	1.22124	0.2401	0.3795	0.148
700	1.145658	1.19764	1.18742	1.26077	-	0.3779	0.1424
800	1.176572	1.19906	1.18788	1.25828	0.2371	0.3764	0.1406

Теплофизические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных редкоземельными металлами (Y, La, Ce, Pr, Nd), впервые экспериментально изучены Сафаровым А.М. [30]. Полученные значения теплопроводности и удельной теплоёмкости при комнатной температуре согласуются с литературными данными в пределах экспериментальной погрешности.

Для сплавов Al+1 мас. % Be, легированных РЗМ в концентрационном диапазоне 0.05-0.5 мас. %, авторами [31,33] были получены эмпирические зависимости удельной теплоёмкости от температуры в интервале 300-700 К.

В работе [29] представлены теплофизические характеристики сплава Al-62 мас.%, Be-3.0 мас.% с добавкой никеля. Установлено, что с повышением температуры теплопроводность и плотность уменьшаются, тогда как температуропроводимость увеличивается, что соответствует термодинамическим моделям поведения многокомпонентных металлических систем при нагреве.

1.4. Особенности процесса окисления алюминиевых сплавов с щелочных металлов, элементов II группы, титаном, ванадием и ниобием

Окисление металлов при воздействии воздуха на высокотемпературных режимах происходит с заметной интенсивностью. Скорость взаимодействия кислорода в газовой фазе с поверхностью металла остаётся высокой, а его адсорбция практически не ослабевает [4]. В результате этого процесса на границе металл – оксид – кислород формируется своеобразный гальванический элемент: $Me - MeO - O_2$. При этом анодную функцию выполняет сам металл.

На границе между металлической фазой и образующимся оксидом протекает следующая реакция окисления:



Одновременно с этим, на внешней границе оксидного слоя, в области взаимодействия с кислородом, происходит восстановительная реакция с участием адсорбированных атомов кислорода:



Внутри оксидной плёнки, выполняющей роль твёрдого раствора, осуществляется встречная диффузия ионов: катионы металла направляются в сторону наружной поверхности, а анионы кислорода проникают вглубь к металлу. Такая ионная миграция обусловлена градиентом концентрации и электрическим полем в плёнке.

На скорость этого процесса оказывает существенное влияние наличие дефектов в кристаллической структуре оксида, таких как вакансии и межузловые атомы, поскольку они способствуют повышенной ионной проводимости [4, 55]. Соотношение скоростей перемещения ионов металла и кислорода в оксидной структуре значительно влияет на характер и устойчивость растущей оксидной плёнки. Интенсивность окислительных процессов определяется концентрацией ионных дефектов в пленке, а также ограничивается совокупностью ионной и электронной проводимости. Защитные свойства оксидных слоёв зависят от формы кинетического

уравнения процесса окисления [56], а также от таких параметров, как механическая прочность пленки и её сопротивление диффузии веществ [4, 56].

К числу металлов, у которых не формируется сплошная оксидная пленка, относятся такие элементы, как натрий, калий, магний, кальций и барий. Для этих веществ окисление подчиняется линейному кинетическому закону, то есть скорость образования оксида остаётся постоянной на протяжении всего процесса. При неизменном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = \text{const}$), скорость роста слоя описывается выражением:

$$X=kt \quad (3)$$

где: X - толщина оксидного слоя; k - константа скорости окисления; t - время протекания реакции.

Если при окислении объём оксидного слоя превышает исходный объём металла, на поверхности формируется непроницаемая пленка, ограничивающая диффузию реагентов и замедляющая дальнейшее взаимодействие с кислородом. В таких случаях процесс описывается параболическим законом:

$$X^2=k_2 t \quad (4)$$

Для жаропрочных металлов и сплавов характерно интенсивное окисление только на начальном этапе, после чего процесс значительно замедляется [56], что связано с эффективной изоляцией металла образовавшейся оксидной пленкой. Температурная зависимость скорости окисления подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k=A \cdot \exp (-E/RT) \quad (5)$$

здесь: k – константа скорости окисления; E – энергия активации процесса; A – предэкспоненциальный множитель (постоянная); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура [57].

При повышенных температурах ускоряется диффузия реагирующих компонентов, что приводит к образованию более толстых, но менее прочных оксидных пленок. Такие слои обеспечивают значительно меньшую степень защиты от окисления [56, 58].

В научной литературе уделяется значительное внимание исключительно алюминию [54-64], так как он признан одним из наиболее перспективных металлов для создания новых конструкционных материалов. В данных работах [54] установлено, что при температурном диапазоне от 800 до 1500 °С кривая окисления имеет параболический характер. Однако в дальнейшем, из-за ограничений, накладываемых массопереносом, наблюдается торможение процесса, хотя именно этот этап играет ключевую роль в механизме.

Как указывается в [58], при окислении жидкого алюминия значения энергии активации находятся в пределах от 22 до 42 ккал/моль. При температурах выше 350 °С при взаимодействии алюминия с кислородом фиксируется прирост массы металла [51, 64-69], на который заметно влияют степень полировки поверхности и качество дегазации. Например, при 400 °С было установлено, что количество поглощённого кислорода увеличивается в соответствии с параболическим законом [70].

Эксперименты с алюминиевой проволокой при 173 К в сухой кислородной среде выявили две последовательные стадии окисления [56, 71]: первая стадия описывается параболическим законом, вторая – асимптотическим временным законом. При высоких температурах на поверхности алюминия формируется барьерный оксидный слой, практически полностью блокирующий дальнейшее окисление [66].

П.А. Маколкин в своих исследованиях [68] при 773 и 873 К в воздушной среде с выдержкой 8-16 часов установил, что при времени воздействия свыше 4 часов процесс окисления подчиняется параболическому закону. Аналогичные результаты получил Л. Де-Брукер, изучая нагрев алюминия в диапазоне 173-773 К [67, 69]. Он обнаружил формирование различных модификаций оксида алюминия на поверхности металла. При быстром нагреве до 773 К образуется преимущественно аморфный оксидный слой. При медленном расплавлении алюминия поверхность покрывается γ - Al_2O_3 . Если же нагрев происходит быстро (в течение нескольких минут) до

973 К [2], то в структуре оксидной плёнки наблюдается смесь аморфной фазы и γ -оксидной модификации.

Масса и состав оксидного слоя зависят от степени кристаллизации и характера окисления алюминия [2]. Это подтверждается и другими исследованиями [68-73], где акцент делается на влияние кинетических условий на формирование различных фаз оксида алюминия.

В процессе окисления алюминия наблюдается постепенное увеличение толщины оксидного слоя, что обусловлено массопереносом ионов металла (Me^{2+}) и движением электронов. Формирование оксидной плёнки происходит не за счёт реакции на границе "металл–газ", а внутри самой плёнки, в направлении от металла к окислителю. Подобная модель окисления описывается ионно-электронной теорией Вагнера [70].

У поверхности алюминия концентрация кислорода остаётся крайне низкой, что приводит к накоплению атомов металла в оксидном слое. Это связано с тем, что поток атомов алюминия непрерывно проходит сквозь весь слой плёнки. Вблизи границы между металлом и оксидом [71] за счёт интенсивного поступления алюминия формируются соединения Al_2O_3 и образование фазы, схожей по составу с AlO .

Окисление алюминиевых порошков изучалось в диапазоне температур от комнатной до 1473 К при скорости нагрева 10 К/мин [73]. Было выявлено резкое увеличение степени окисления при превышении этой температуры, что подтверждается сравнением с расчётными данными для образцов с низким уровнем окисления [8]. При температурах выше 1573 К реакция практически прекращается. Основными факторами, влияющими на кинетику процесса, являются состав оксидного слоя и режим нагрева порошков [4].

Интересно отметить, что, согласно данным А.Л. Радина [72], при выдержке алюминия в течение 170 часов возможно формирование оксидной пленки, толщина которой в 2-3 раза меньше стандартных значений. Исследование показало, что структура этой плёнки соответствует модификации $\alpha-Al_2O_3$, что было подтверждено рентгеноструктурным

анализом по значениям межплоскостных расстояний и их интенсивности. Эти результаты получены при анализе плёнок, образованных на гладкой поверхности алюминия при температуре до 1570°С [4, 74].

При этом, формирование оксидного слоя происходит за счёт встречной диффузии ионов алюминия и кислорода, особенно в области температур до 1000 °С. В этих условиях увеличивается коэффициент диффузии алюминия [75], что способствует более активному росту оксидной пленки. При дальнейшем повышении температуры основным переносчиком становится ион Al^{3+} , что и определяет особенности формирования защитного слоя на металле. При объяснении причины роста оксидной пленки [79] обязательно необходимо учитывать внутренние электрические поля, структурные дефекты и величины коэффициентов диффузии компонентов системы [2].

Процесс окисления Be. Бериллий как легирующая добавка положительно влияет на качество сплавов. Потому что оно способствует формированию плотной и защитной оксидной плёнки на поверхности металла.

Дополнительную устойчивость бериллия к коррозионным процессам можно обеспечить за счёт предварительного окисления порошков до этапа прессования. Такая обработка способствует формированию пассивирующего слоя, устойчивого в различных агрессивных средах. Особенно выражен защитный эффект в условиях влажной газовой атмосферы, включая углекислый газ (CO_2), содержащий до 12 % водяного пара (H_2O по объёму). В подобных условиях оксидная плёнка на поверхности бериллия сохраняет свои антикоррозионные свойства, существенно ограничивая дальнейшее взаимодействие с внешней средой.

При этом температура среды составляет 700°С [79,80]. Бериллию в виде дисперсного порошок свойственны наилучшие свойства.

Авторами работы [81] получены образцы сплава. Предварительно порошок растворического бериллия прогревался до температуры 800 °С (в течении 0.5-5,4 часа) [2] в кислороде.

После предварительного этапа окисления, материал подвергали обработке: выдавливание производилось при температуре около 1000 °С, а прессование осуществлялось при 800 °С. Далее заготовки подвергались прокатке при температуре 900 °С. В результате выполнения этих операций концентрация оксида бериллия (BeO) в структуре материала увеличивалась и достигала 1,4-2,2 %.

Для проведения сравнительного анализа использовался порошок, включающий гомогенно распределённые частицы Be-BeO размером от 2 до 30 мкм в количестве 1 % по массе [8].

В ходе прессования и последующей термической обработки оксид формировался не в виде сплошной плёнки, а в форме отдельных дискретных включений определённого размера и плотности [4]. Предполагается, что такая структура препятствует диффузии катионов металла и ионов водорода вдоль границ зерен, что обуславливает повышение коррозионной стойкости.

Однако при высокотемпературном отжиге ($T = 1250^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$) наблюдаются миграция границ зерен и утрата защитных свойств оксидной прослойки. Для сравнения, в условиях воздействия среды CO_2 с добавлением 3 % водяного пара, установлены следующие значения постоянной скорости окисления:

- для рекристаллизованных образцов - $\sim 2 \times 10^{-8} \text{ г/см}^2$;
- для неотожжённых образцов ($T = 700^{\circ}\text{C}$) - $\sim 2 \times 10^{-11} \text{ г/см}^2$.

Следует отметить, что прямая добавка BeO в исходный металлический порошок не приводит к улучшению коррозионной устойчивости материала [4, 8].

Процесс окисления Li. Литий – наилегчайший из щелочных металлов и одновременно относится к редким элементам. В отличие от других представителей своей группы, он обладает меньшими атомным и ионным радиусами, а в ряде химических и физических свойств демонстрирует сходство с магнием. Благодаря своей крайне низкой плотности (0.533 г/см^3 – почти вдвое меньше плотности воды), литий выделяется среди щелочных

металлов. Также он характеризуется наиболее высокими среди них температурами плавления ($180.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кипения ($1340\text{ }^{\circ}\text{C}$) [31, 82].

При комнатных условиях литий проявляет меньшую химическую активность по сравнению с остальными щелочными металлами. Он не взаимодействует с сухим воздухом или кислородом, что позволяет кратковременно хранить его на открытом воздухе без заметных изменений [83]. Во влажной атмосфере литий постепенно вступает в реакцию с компонентами воздуха, образуя нитрид (Li_3N), гидроксид (LiOH) и карбонат (Li_2CO_3) [31].

В температурном диапазоне от 100 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности лития формируется плотная оксидная плёнка, которая эффективно препятствует дальнейшему окислению. Это является уникальной чертой, отличающей его от большинства других щелочных металлов [84].

При достижении $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ литий способен к самовозгоранию, при этом продукты его сгорания оказывают раздражающее воздействие на слизистые оболочки дыхательных путей.

Экспериментальные исследования, проведённые авторами [78–84] с использованием манометрических методов, позволили изучить окисление лития под действием водяного пара при давлениях от 22 до 55 мм рт. ст. в температурном диапазоне $45\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что на поверхности образуется в основном гидроксид лития (LiOH). Процесс окисления при этом подчиняется логарифмическому закону, а его скорость оставалась практически неизменной в исследуемом диапазоне давлений пара. Энергия активации реакции составляла около 6 ккал/моль. Согласно рентгеноструктурному анализу, в начальной стадии взаимодействия кристаллическая структура LiOH не была обнаружена, что указывает на возможное аморфное состояние продукта.

Процесс окисления Na. Информация о механизмах окисления металлического натрия, а также его сплавов с алюминием в научной литературе представлена крайне ограниченно. Сказано, что скорость

окисления зависит от температуры, концентрации кислорода и условий окружающей среды. С уменьшением концентрации кислорода энергия активации (E_a) снижается, поскольку образуется преимущественно Na_2O , тогда как при повышенной концентрации — Na_2O_2 , более устойчивый оксид, увеличивает энергию активации.

Процесс окисления К. Калий – один из наиболее реакционноспособных щелочных металлов, обладающий высокой химической активностью и чрезвычайно низким потенциалом ионизации. Он мягкий, легко режется ножом, обладает серебристым блеском, но быстро тускнеет на воздухе, покрываясь слоем продуктов окисления.

Процесс окисления калия начинается практически немедленно при контакте с атмосферным воздухом, особенно при наличии даже незначительного количества водяного пара. Первоначально на поверхности металла формируется тонкий слой пероксида калия (K_2O_2), а при дальнейшем взаимодействии — сверхоксид калия (KO_2). В отличие от других щелочных металлов, калий склонен к образованию более кислых форм оксидов, что связано с его большей атомной массой и меньшей плотностью заряда на катионе.

Особенностью окисления калия является то, что его оксидные плёнки не обладают защитными свойствами. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные об их устойчивости к окислению, вероятно, из-за высокой нестабильности самих соединений, сложностей синтеза и хранения таких систем. Ввиду высокой летучести и реакционной способности калия, получение стойких сплавов с алюминием в открытой среде представляется затруднительным без специальных инертных условий.

Процесс окисления Са. Кальций в интервале температур от 300 до 500 °С в воздушной атмосфере окисляется по линейному закону, что указывает на отсутствие пассивирующей оксидной плёнки и постоянную скорость взаимодействия с кислородом. При завершении окислительного процесса

наблюдается резкое увеличение скорости, вероятно обусловленное структурными изменениями в оксидной плёнке [44].

Однако, согласно исследованиям [45, 46], кинетика процесса изменяется с ростом температуры. Так, в интервале 603–658 К (330–385 °С) поведение системы соответствует параболическому закону, что свидетельствует о влиянии диффузионных ограничений. При повышении температуры до 698–748 К (425–475 °С) вновь наблюдается линейная зависимость, указывающая на пробой оксидного слоя или его рыхлость. Быстрое увеличение массы в начальной фазе окисления может говорить о неизотермическом характере процесса, особенно в первых минутах реакции.

Процесс окисления Sr. Информация об окислении металлического стронция в литературе ограничена, однако доступные данные указывают на то, что в твёрдом состоянии окисление происходит в соответствии с параболическим законом. Это может свидетельствовать о формировании частично защитного оксидного слоя, ограничивающего диффузию реагентов к поверхности металла.

Процесс окисления Ba. Барий крайне реакционноспособен и активно окисляется даже при комнатной температуре, демонстрируя линейную зависимость прироста массы от времени. По данным термогравиметрических исследований, при температуре 750–1000 °С скорость окисления характеризуется постоянной, равной 4.8×10^{-6} кг/м²·с, а энергия активации составляет 50,2 кДж/моль [47].

Процесс окисления сплавов алюминия с бериллием. Добавки бериллия к алюминиевым сплавам приводит к существенному увеличению скорости в течение первых 30 минут взаимодействия [79]. Это может быть связано с влиянием ионов бериллия на кристаллическую структуру и дефектность оксидной плёнки. Согласно ионно-электронной теории Вагнера, внедрение ионов с низкой валентностью, таких как Be^{2+} , в структуру оксида алюминия увеличивает концентрацию дефектов, способствуя ускоренной диффузии.

При продолжительном нагреве наблюдается ограниченная взаимная растворимость оксидов алюминия и бериллия. Это приводит к формированию фаз: простого оксида BeO и сложных соединений $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

Указанные соединения способствуют стабилизации структуры оксидного слоя и уменьшению общей окисляемости [80–85].

В бинарной системе Al_2O_3 – BeO выявлены стабильные фазы с малыми и умеренными углами оптических осей, характеризующиеся показателями преломления, близкими к хризобериллу (1.735–1.745) [85]. По данным [86], фаза $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ плавится конгруэнтно и обладает высокой термической стабильностью. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие промежуточной фазы между глиноземом и хризобериллом с показателями преломления 1.8–1.81, а также новой соединённой фазы $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, описанной Р.Я. Галаховым [2, 82], разлагающейся при 1080 °С [4].

Процесс окисление сплавов алюминия с литием. Добавление лития в алюминиевые сплавы в концентрациях до 1.0 мас.% способствует повышению механической прочности и улучшению коррозионной стойкости материалов. Одновременно с этим наблюдается уменьшение плотности сплава по мере увеличения содержания лития, что обусловлено крайне низкой плотностью самого лития ($\sim 0.54 \text{ г/см}^3$) – наименьшей среди всех металлов [74, 87–94].

Согласно экспериментальным данным, удельное электрическое сопротивление алюминия возрастает в пределах твёрдого раствора, что может быть связано с увеличением концентрации дефектов кристаллической решётки. При максимальной растворимости лития в алюминии (до 2.45 мас. %), модуль упругости может достигать $\sim 8000 \text{ кг/мм}^2$, что значительно превышает значения для чистого алюминия.

Следует отметить, что при содержании лития свыше 2% наблюдается резкое снижение пластичности сплава, хотя прочностные характеристики при этом продолжают возрастать. Однако при содержании до 2% удаётся достичь оптимального баланса прочности и пластичности. Максимальный эффект

коррозионной стойкости фиксируется при концентрации лития до 0.8%, что даже превышает аналогичные показатели у чистого алюминия [87–91].

Кинетика окисления алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами, была исследована Х.М. Назаровым, М.Т. Норовой и др. [91–95] при температурах 723 К и 793 К. Объектом изучения был сплав, содержащий 6.0 мас.% лития. В ходе термогравиметрических экспериментов установлено, что скорость окисления незначительно возрастает с увеличением времени и температуры, а характер кинетической кривой соответствует замедляющемуся типу роста массы. Истинная скорость окисления при 723 К равно $K=6.02 \times 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а при 793 К, соответствует $K=7.58 \times 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Это указывает на снижение термическую активность сплава и постепенное развитие окислительных процессов в исследуемом температурном диапазоне. Рост скорости при повышении температуры свидетельствует о диффузионной природе процесса с возможным ограничением за счёт образования литий-алюминатных оксидов.

Процесс окисление сплавов алюминия с элементами II группы и ПМ.

Процесс окисление система алюминий – магний. Среди алюминиевых сплавов, применяемых в промышленности, наибольшее внимание в научной литературе уделяется системе Al-Mg, что связано с широкой сферой её применения в авиастроении, машиностроении и судостроении [58-61]. Сплавы данной системы сочетают в себе хорошую прочность, коррозионную стойкость и относительно низкую плотность, что делает их привлекательными для конструктивных применений.

Кинетические закономерности окисления жидких сплавов Al-Mg были детально исследованы рядом авторов [62-66]. В исследованиях применялась высокотемпературная гравиметрия, позволяющая отслеживать прирост массы образца в режиме реального времени в условиях контролируемой температуры.

Эксперименты проводились во всём диапазоне составов системы, в температурном интервале 373-573 К, что превышает температуру линии ликвидуса сплавов. В результате экспериментов были:

- вычислены значения констант скорости окисления, характеризующих интенсивность взаимодействия сплавов с кислородом;
- определены кажущиеся энергии активации, позволяющие судить о термодинамической чувствительности процесса к температуре.

Дополнительно, состав и структура продуктов окисления исследовались с использованием ИК-спектроскопии (инфракрасной спектроскопии). Этот метод позволил идентифицировать химические соединения в оксидной плёнке и оценить степень их кристалличности, гидроксирования и соотношения компонентов (MgO , Al_2O_3 , смешанные оксиды и гидроксиды).

Процесс окисления система алюминий-кальций. В ряде исследований [41, 43, 57, 63, 67–69, 77] подробно рассмотрена кинетика окисления алюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ). В указанных работах представлена количественная оценка склонности сплавов к окислению в зависимости от природы и концентрации легирующего элемента.

Авторы установили, что введение ЩЗМ оказывает существенное влияние на интенсивность окислительных процессов, что напрямую сказывается на:

- величине угара основного металла при плавке,
- степени загрязнения жидкого алюминиевого расплава оксидными плёнками.

Результаты позволили сделать вывод о зависимости степени окисляемости от состава сплава и возможностях его регулирования путём изменения концентрации легирующих добавок.

Процесс окисления системы алюминий-стронций. По характеристикам система близка к расплавам алюминий-барий. На графиках кинетики окисления сплавов (рис. 1.7а) [41] замечен длительный этап окисления.

Изохронные зависимости окисления сплавов Al-Sr при выдержках 1-10, 2-20 и 3-30 минут в интервале 900-1000 °С представлены на рисунке 1.76. Максимум интенсивности окисления зафиксирован вблизи эвтектической точки, соответствующей составу около 88 мас. % стронция и 12 мас. % алюминия. Примечательно, что с увеличением времени выдержки величина этого максимума возрастает [4].

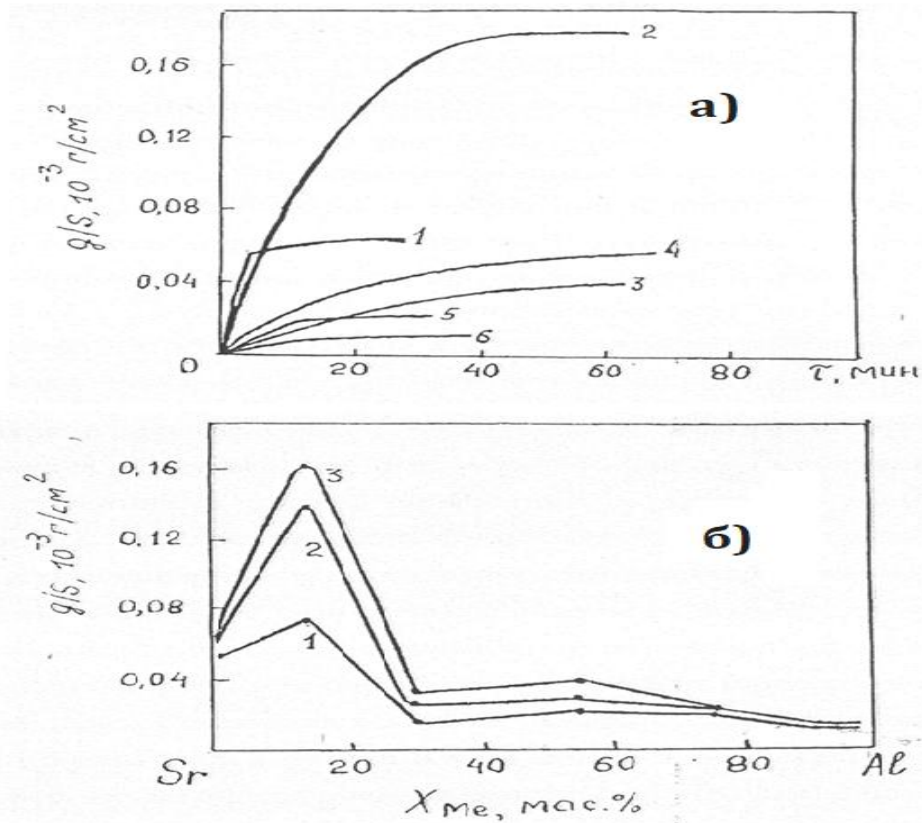


Рисунок 1.7. а) Кинетические кривые окисления сплавов Al-Sr: 1-100 мас.% Sr, 900°С; 2-11,8 мас.% Al, 800°С; 3-30,0 мас.% Al, 1000°С; 4-54,0 мас.% Al, 1110°С; 5-75,0 мас.% Al, 1000°С; 6-90,0 мас.% Al, 900°С;

б) Изохронны окисления сплавов Al-Sr. 1-10; 2-20; 3-30 мин. окисления

Процесс окисления системы алюминий-барий. В работе [63] подробно изучен процесс окисления сплавов системы барий-алюминий с содержанием бария от 10 до 97 мас. %. Кинетические кривые не показывают характерного быстрого начального этапа формирования оксидной пленки, что связано с формированием тонкой пленки, богатой Al_2O_3 , и реализацией механизма

тонкоплёночного окисления. Исследование Джураевой Л.Т. [7] охватывало сплавы с 1.0-63 ат.% бария. До 773 К окисление протекало очень медленно.

Однако при дальнейшем повышении температуры, начиная с 823 К, отмечается существенное ускорение окислительных процессов. Анализ данных показывает, что при переходе от кальция к барию увеличивается атомный радиус (Ca – 1.96 Å, Sr – 2.15 Å, Ba – 2.17 Å), при этом снижаются ионизационный потенциал, теплота испарения и энергия образования оксида. Тем не менее, можно выделить общие тенденции: скорость окисления возрастает с увеличением содержания щелочноземельного металла в сплаве, а масса оксидной пленки на чистых щелочноземельных металлах близка, что свидетельствует о сходстве их окислительных свойств [4].

Процесс окисление сплавов алюминия с титаном. Основной задачей легирования титановых сплавов является улучшение их прочностных характеристик, жаростойкости, а также устойчивости к коррозии. Наиболее широкое распространение получили сплавы титана с такими элементами, как алюминий, хром, молибден, ванадий, марганец, олово и другие. Эти легирующие добавки существенно влияют на характер полиморфных превращений, происходящих в титане.

В настоящее время имеется ряд исследований [95–97], посвящённых низко индексным поверхностям сплавов системы Ti–Al и их взаимодействию с кислородом. Среди них наибольшее внимание уделяется γ -фазному сплаву TiAl, который является наиболее изученным. В частности, исследовались процессы адсорбции кислорода на поверхности γ -TiAl. Результаты показали, что наибольшую склонность к захвату кислорода имеют области поверхности, обогащённые атомами титана. Образование связей между атомами кислорода и металлами приводит к ослаблению металлических связей внутри сплава, что влияет на его структурные и физико-химические свойства.

Процесс окисления сплавов алюминия с ванадием. В ванадиевых сплавах, аналогично сталям, ванадий образует мелкодисперсные карбиды VC, что способствует улучшению механических характеристик и повышению

структурной стабильности материала [98-124]. В работе [98-124] определена температура рекристаллизации для всех исследованных сплавов на основе ванадия, и было показано, что присутствие легирующих элементов способствует её увеличению. В литературе отсутствуют данные о глубоком легировании ванадия такими металлами, как молибден, вольфрам, тантал и другими, которые потенциально могут применяться при создании ванадиевых сплавов для химического аппаратостроения. В цветной металлургии ванадий используется при производстве сплавов на базе цветных металлов, например, медно-ванадиевых сплавов и ванадиевых бронз.

В литературных источниках лишь упоминается применение ванадия в качестве материала для оболочек ядерных реакторов и покрытия топливных элементов. Приблизительно 83 % ванадия расходуется на производство феррованадия и новых ванадиевых сплавов с содержанием 83–86 % V, 10–13 % C и 1–3 % Re. Введение тантала улучшает коррозионную стойкость стали за счёт повышения её устойчивости к окислению. Сплавы с добавками ванадия также демонстрируют уникальные магнитные свойства [99-124].

Однако одним из основных недостатков ванадия и его сплавов является высокая чувствительность их свойств к наличию неметаллических примесей — кислорода, углерода и азота, которые присутствуют в жидких щелочных металлах. Особенно опасным считается кислород, что связано с его высокой растворимостью в натрии и высокой диффузионной подвижностью в ванадии [97, 98-124].

Процесс окисления сплавов алюминия с ниобием. Основным недостатком ниобия и его сплавов является низкая термостойкость к окислению при высоких температурах. Чистый ниобий склонен к быстрому окислению уже при относительно низких температурах (600–700 °C) с образованием порошкообразного Nb_2O_5 [99-101]. Такая низкая устойчивость к окислению существенно ограничивает использование деталей из жаропрочных ниобиевых сплавов без применения защитных покрытий. Особенно серьёзной проблемой является структурное изменение кристаллической решётки ниобия

и его сплавов во время окислительных процессов [103], что приводит к быстрому разрушению защитного слоя и преждевременному выходу изделия из строя.

В настоящее время для формирования защитных покрытий на изделиях из ниобиевых сплавов применяются различные технологии, включая электронно-лучевое испарение, лазерную наплавку, ионно-плазменное осаждение и термодиффузионные методы [101-103].

В микроэлектронике алюминиевые сплавы с ниобием широко применяются благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, обеспечивающим стабильность тонкоплёночных структур. Ниобий обладает низкой температурной подвижностью атомов и малой амплитудой тепловых колебаний, что повышает стабильность параметров пленок.

Однако анализ концентрации и подвижности анионных вакансий в алюминиевых сплавах с легированием титаном, ванадием и хромом показывает, что высокая концентрация дефектов (всего в два порядка ниже концентрации свободных электронов) и изменяющаяся подвижность делают неприменимым традиционный подход к жаростойкому легированию ниобия по теории Вагнера.

При формировании однофазной окалины легирование ниобия элементами с меньшим ионным радиусом, чем Nb, вызывает сжатие кристаллической ячейки Nb_3O_2 , снижение объёмного отношения и замедление диффузии кислородных ионов в оксидном слое [124].

Легирование алюминия ниобием и скандием оказывает существенное положительное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Это открывает широкие перспективы для использования подобных материалов в разных областях промышленности [101]. Теоретической базой при создании новых материалов являются диаграммы состояния равновесных систем, а также знание закономерностей образования и распада метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации сплава в неравновесных условиях, например, при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния со скоростью $\sim 10^6$

град/с, которую обеспечивают многие современные методы обработки сплавов, в частности, метод спиннингования [102].

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного элементами подгруппы галлия, исследовалась в твердом состоянии методом термогравиметрии. Эксперименты проводились в воздушной атмосфере при температурах 773 К, 823 К и 873 К [124]. В таблице 1.10 представлена обобщённая зависимость кажущейся энергии активации окисления сплава AlBe1, легированного элементами подгруппы галлия, от их порядкового номера.

Таблица 1.10

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава AlBe1, легированного элементами подгруппы галлия, от их порядкового номера [30, 124]

Легирующий элемент сплава AlBe1	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
Ga	118.5	116.3	107,8	98.5	78.9
In		114.5	105,3	96.2	76.4
Tl		116.4	107,6	99.1	81.3

Из всех рассмотренных легирующих элементов наиболее высокой устойчивостью к окислению обладают сплавы с содержанием таллия в пределах 0.1-0.5 мас. %. При этом элементы подгруппы галлия способствуют увеличению окисляемости исходного сплава AlBe1 [53, 124].

«Для исследования влияния титана в концентрациях 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% на кинетику окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 проводили эксперименты в твердом состоянии при температурах от 723 до 823 К. Введение добавок титана в диапазоне 0.01 0.5 мас.% в состав исходного сплава АМг2 значительно снижает скорость окислительных процессов, что открывает перспективы для использования таких материалов при изготовлении изделий и конструкций, эксплуатируемых в условиях повышенных температур» [104, 121].

1.5. Особенности коррозионно-электрохимического поведения алюминиевых сплавов с добавками щелочных металлов, элементов II группы, титана, ванадия и ниобия

Система алюминий-бериллий. При воздействии влажного воздуха на бериллий часто наблюдается развитие питтинговой коррозии [102–105]. Гидролиз включений Be_2C оказывает заметное влияние на формирование таких питтинговую коррозию. Устойчивость бериллия к питтинговой коррозии слегка повышается при введении легирующих элементов, активно взаимодействующих с Be_2C , таких как никель, цинк и титан.

Нарушение целостности защитной оксидной пленки и её неоднородность по толщине усугубляются присутствием различных включений на поверхности бериллия. Для устранения питтинговой коррозии применяют нанесение защитных покрытий (никель, хром, кремний и другие), а также анодирование [4, 106–108].

В литературе отсутствуют полные данные о коррозионной стойкости алюминиево-бериллиевых сплавов, а имеющиеся сведения носят противоречивый характер. Так, по «данным М. Крупоткина, коррозионная устойчивость двойных сплавов Al-Be практически не отличается от аналогичного показателя чистого алюминия. В то же время J. Laissus указывает, что покрытия из бериллия повышают коррозионную стойкость алюминия в морской воде и в каустической соде [112, 113]. Предполагается, что при взаимодействии бериллия с воздухом, аналогично алюминию, на его поверхности образуется тонкая защитная оксидная пленка, которая эффективно предотвращает окисление металла даже при повышенных температурах. Бериллий демонстрирует достаточную стойкость к коррозионным процессам, однако при температурах выше 700°C начинают проявляться признаки коррозии, а при превышении 1200°C металлический бериллий полностью окисляется с образованием белого порошка оксида бериллия» [30, 112].

Система алюминий-литий. Сплавы двойной системы алюминий-литий с фиксированным содержанием лития в 6 мас.% и изменяющейся долей щелочноземельных металлов (ЩЗМ) от 0.01 до 0.5 мас.% были исследованы в работе [74]. В ходе исследований было выявлено, что потенциал коррозии этих сплавов со временем смещается в положительную сторону. Такое смещение свидетельствует об улучшении пассивирующих свойств алюминиево-литиевых сплавов, особенно при возрастании концентрации ЩЗМ.

В работах [54, 106-110] изучалась зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+6% Li и его легированных редкоземельными металлами (РЗМ) образцов в растворе NaCl. На начальной стадии для всех образцов фиксировалось резкое смещение потенциала в положительную область. Добавление лантана усиливало этот сдвиг. Стабилизация потенциала, связанная с формированием защитной пленки, наступала через час выдержки. В частности, сплав Al+6% Li с 0.01 мас.% лантана демонстрировал самое высокое положительное значение потенциала – около $E = -0.910$ В во всех исследованных средах [108- 109].

Система алюминий-натрий. Помимо типичных химических свойств элементов, наблюдаемых в периодической системе, можно проследить определённую закономерность и повторяемость в их коррозионном поведении. Элементы, расположенные в левых подгруппах I и II групп (такие как литий, натрий, калий, рубидий, цезий, а также бериллий, магний, кальций, стронций и барий), относятся к числу наименее устойчивых к коррозии металлов. В противоположность этому, в чётных рядах больших периодов, в частности в группах V (ванадий, ниобий, тантал), VI (хром, молибден, вольфрам, уран) и VIII (железо, рутений, осмий, кобальт, родий, иридий, никель, палладий), преимущественно располагаются металлы, способные легко переходить в пассивное состояние, т.е. обладающие высокой склонностью к образованию защитных оксидных плёнок [112-113].

Результаты экспериментального исследования влияния натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде

раствора NaCl проводилась с использованием потенциостатического метода в потенциодинамическом режиме при потенциальной скорости развертки 2 мВ/с. Показано, что натриевая модификация алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 способствует смещению потенциалов свободной коррозии, образования точечной коррозии и репассивации в положительный диапазон значений. Скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 при модификации 0.01–0.5 мас.% натрия снижается на 10–20%. В зависимости от концентрации ионов хлора в растворе NaCl скорость коррозии сплавов увеличивалась, а электрохимические потенциалы смещались в область отрицательных значений [114].

Система алюминий-калий. Алюминиевые сплавы, легированные калием, формируют двухслойную оксидную плёнку. Внутренний барьерный слой представляет собой плотную оксидную фазу толщиной в несколько нанометров с низкой электронной (n-типа) и ионной проводимостью в нейтральных растворах [112, 113]. Внешний слой состоит из кристаллических одно- и трёхводных оксидов алюминия, а также аморфного гидроксида алюминия. Его состав и толщина зависят от среды, температуры и времени выдержки, при этом толщина внешнего слоя может превышать внутренний на 2–3 порядка [76]. Однако этот внешний слой практически не оказывает защитного воздействия на металл, так как содержит множество дефектов и легко проницаем для агрессивных компонентов среды [2, 4].

Поэтому, исследования электрохимического поведения алюминиевых сплавов с добавками натрия и калия крайне ограничены. Однако имеется ряд экспериментов, в которых изучено их коррозионное поведение с использованием потенциодинамического метода (скорость развертки потенциала 1 мВ/с) в различных электролитах — таких как 3% раствор NaCl [8], а также в искусственной морской воде, содержащей, г/л: NaCl – 2.8; MgSO₄ – 3.4; NaHCO₃ – 0.2 [4, 54, 113].

Система алюминий-бериллий с редкоземельных металлов. Добавки редкоземельных элементов, таких как празеодим и неодим, в алюминиево-

бериллиевые сплавы оказывают значительное влияние на их электрохимические характеристики. Введение 0.05 мас.% празеодима и неодима смещает электродный потенциал в положительную сторону: до -0.722 В и -0.638 В соответственно. При 0.5 мас.% значения достигают -0.826 В и -0.785 В. Это указывает на повышение коррозионной стойкости сплавов при низком содержании легирующих элементов [67]. Анализ динамики изменения потенциалов начала питтингообразования ($E_{п.о}$) и репассивации также показывает сдвиг в положительную сторону до концентрации 0.05 мас.‰: -0.690 В и -0.670 В соответственно. При этом добавление празеодима в таких дозировках позволяет снизить скорость коррозии в 1.5–2.0 раза. Однако дальнейшее увеличение концентрации легирующих компонентов приводит к обратному эффекту — росту скорости разрушения, что подтверждается изменением анодных кривых в различных растворических средах [30, 104, 115].

Система алюминий с элементами II группы. Электрохимическому поведению алюминиевых сплавов ЦМ (Ca-Sr-Ba) посвящено несколько исследований [71, 72]. Внутренний барьерный слой толщиной в несколько нанометров отличается низкой электронной (n-типа) и ионной проводимостью, тогда как внешний, в 100–1000 раз толще, состоит из кристаллических оксидов алюминия и аморфного гидроксида. Его пористая структура пропускает агрессивные ионы и потому не обеспечивает значительной защиты [4].

Исследования электрохимического поведения алюминиевых сплавов с кальцием, стронцием и барием показали, что коррозионный потенциал стабилизируется в течение первых часов испытаний, а добавление стронция вызывает заметное смещение потенциала в отрицательную сторону (рисунок 1.8). Все сплавы демонстрируют отрицательные значения потенциала (ниже -0.6 В относительно НВЭ), что свидетельствует о их способности выступать в роли анодных протекторов [73, 91].

Из рисунка 1.8 видно, что с увеличением содержания кальция и бария в алюминиевом сплаве происходит заметное изменение коррозионного

потенциала, что отражает изменение электрохимической активности материала. Такие данные важны для оценки возможностей использования данных сплавов в качестве анодных протекторов и определения их устойчивости в агрессивных средах.

На рисунке 1.9 представлены зависимости скорости коррозии от содержания легирующего элемента. На графике показано, что скорость коррозии увеличивается с ростом концентрации щелочноземельных металлов. При этом влияние бария выражено наиболее заметно — легирование барием приводит к значительному повышению коррозионной активности и снижению коэффициента полезного действия защитной пленки.

Видно, что влияние добавки компонента на темп коррозии неоднозначно. В ряду Ca–Sr–Ba наблюдается увеличение собственной скорости коррозии металлов, что снижает коэффициент полезного действия сплава как протектора. Так, при добавлении кальция коэффициент полезного действия может превышать 90%, тогда как при легировании барием он уменьшается до 65%.

Примечательно, что при электрополяризации сплавов на основе алюминия с кальцием происходит их пассивация даже при низких токах. Увеличение концентрации стронция требует более высоких пассивирующих токов, что связано с большей растворимостью гидроксида $\text{Sr}(\text{OH})_2$ по сравнению с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а добавки бария к алюминию оказывает ещё более выраженное влияние на характеристики пассивации, требуя увеличения анодного тока для стабилизации пассивного состояния» [4].

Зависимость коэффициента полезного действия (КПД) алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами от содержания легирующего элемента показана на рисунке 1.10. Сплавы с кальцием при гальваностатической поляризации демонстрируют высокий КПД — свыше 90%.

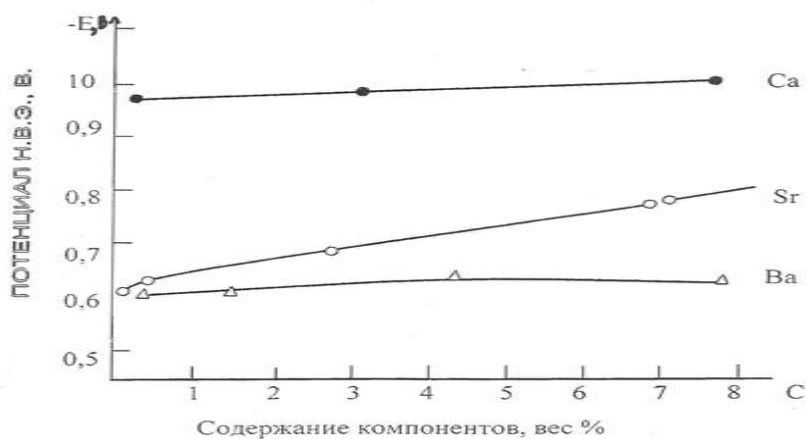


Рисунок 1.8 - Зависимость стационарных значений потенциалов коррозии сплавов алюминия от концентрации легирующих элементов — кальция и бария

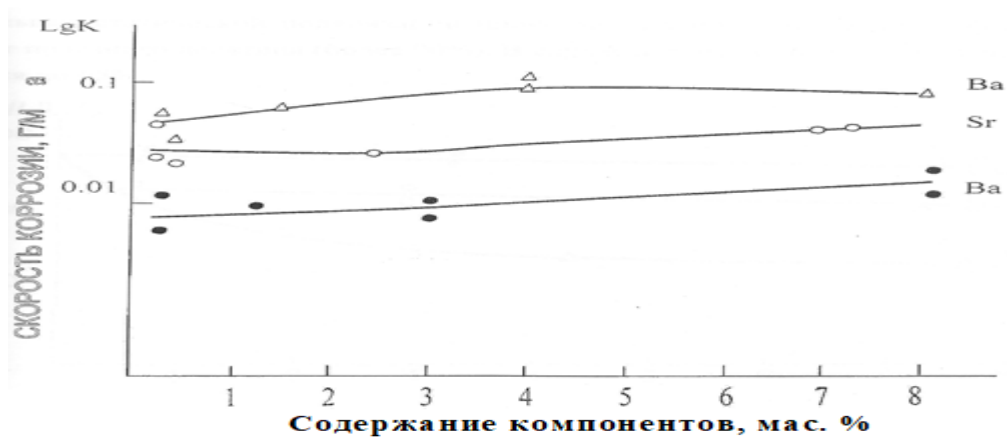


Рисунок 1.9 - Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов от содержания кальция, стронция и бария в сплаве



Рисунок 1.10 - Зависимость коэффициентов полезного действия алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами от содержания легирующего компонента

Введение небольшого количества кальция в алюминий не снижает коррозионную стойкость сплава при длительном воздействии морской воды. Так, после 30-дневных испытаний образцов алюминиево-кальциевых сплавов, отожжённых при 500 °С в течение 2 часов, защитные свойства материала сохранялись [74]. Это подтверждает, что кальций в указанных концентрациях не ухудшает формирование пассивирующей оксидной пленки, обеспечивающей стойкость к коррозии в агрессивных солевых средах.

Что касается легирования алюминия барием, то изменения в величине стационарных потенциалов коррозии являются незначительными. Для примера, потенциал электрода сплава с содержанием 2 мас.% бария зафиксирован на уровне около 640 мВ, а при увеличении концентрации бария до 8 мас.% наблюдается незначительный рост потенциала до 670 мВ. Данные показывают, что добавка бария в указанных пределах не ухудшает коррозионную стойкость алюминия, а при содержании до 2 мас.% может слегка её улучшать [75]. Это, вероятно, связано с влиянием бария на структуру и состав оксидной пленки, замедляющей коррозионные процессы [107].

Система алюминий-титан. «Титановые сплавы, как правило, обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с технически чистым титаном. Это обусловлено наличием легирующих элементов, формирующих с титаном устойчивые однофазные многокомпонентные структуры. Такие элементы способствуют образованию более стабильной пассивной пленки на поверхности материала, что значительно повышает его защитные свойства.

Согласно данным, представленным в работе [112], электрохимические характеристики сплавов системы Al-Ti исследовались методом потенциодинамического поляризационного тестирования в 3%-ном водном растворе NaCl при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Анализ результатов показал, что с увеличением массовой доли титана в сплаве происходит закономерное смещение потенциала свободной коррозии (-Е_{св.корр.}), критического потенциала пассивации (-Е_{кр.п.}) и потенциала начала пассивации (Е_{н.п.}) в положительную сторону. Это свидетельствует об

улучшении антикоррозионных свойств сплавов при легировании титаном» [124].

Тем не менее, увеличение содержания титана не сопровождается расширением пассивной области на анодных поляризационных кривых. Напротив, у сплава, содержащего наибольшее количество титана (Al–5.0 мас.%), наблюдается наиболее узкая пассивная зона — около 0.45 ± 0.05 В. Это может свидетельствовать о более ограниченной способности сплава к устойчивому пассивному состоянию в условиях коррозионной среды, несмотря на улучшенные начальные потенциалы [124].

Система алюминий-ванадий. Ванадий начали использовать в металлургии в качестве легирующего элемента для стали ещё в конце XIX века. Однако практическое применение самого металлического ванадия и сплавов на его основе стало возможным лишь после освоения технологии получения высокочистого металла. В современных условиях около 8% всего производимого ванадия находит применение в цветной металлургии, где он используется преимущественно в виде алюминий-ванадиевых сплавов. Эти сплавы широко востребованы в производстве конструкционных материалов на основе титана, особенно в отраслях, предъявляющих повышенные требования к прочности и термостойкости, таких как авиационная и космическая промышленность [115, 116, 124].

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Al–V было изучено методами потенциодинамического поляризационного анализа в 3%-ном водном растворе NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Исследования показали, что алюминиевые сплавы с добавлением ванадия характеризуются стационарными потенциалами, находящимися в области пассивации, что указывает на устойчивое образование защитной оксидной пленки на их поверхности. Даже незначительное добавление ванадия (в пределах 0.1 мас.%) в алюминий приводит к заметному сдвигу стационарного потенциала в положительную сторону – примерно на 250 мВ. При этом потенциалы, соответствующие началу питтингообразования и репассивации, остаются практически неизменными. Эти данные свидетельствуют о

положительном влиянии ванадия на антикоррозионные характеристики алюминия за счёт стабилизации пассивного состояния материала [112, 115, 124].

Система алюминий-ниобий. «Легирование алюминия ниобием и скандием оказывает существенное положительное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов» [112, 124]. Значение токов в потенциодинамических кривых исследованных сплавов менее воспроизводимы, так как дают ценную информацию о скорости коррозии исследуемых электродов. Добавление ниобия в алюминий до 0.05 мас.% не влияет на коррозионную стойкость – плотность коррозионного тока остаётся неизменной. При увеличении содержания ниобия до 5.0 мас.% наблюдается значительный рост плотности тока коррозии (до 0,008 А/м²), что свидетельствует об ухудшении стойкости [118]. Коррозионно-электрохимические исследования алюминиево-магниевого сплава АМг2 с малыми добавками титана, ванадия и ниобия (0.01-0.5 мас.%) показали их положительное влияние: в растворе NaCl добавки способствуют смещению потенциалов коррозии, репассивации и уменьшению питтингообразования в более положительную сторону. Это смещение указывает на улучшение пассивирующих свойств и, соответственно, на повышение общей коррозионной стойкости базового сплава АМг2 [98, 117-124].

Выводы по результатам анализа особенности коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с щелочными металлами, элементами II группы, титана, ванадия и ниобия:

1. *Алюминиевые сплавы* с добавками щелочных и щёлочноземельных металлов, а также переходных элементов (Ti, V, Nb и др.) демонстрируют различные электрохимические и коррозионные свойства, зависящие от концентрации легирующих компонентов и условий эксплуатации.

2. *Коррозионная стойкость алюминия* во многом определяется наличием естественной пассивной оксидной плёнки, структура и защитные свойства которой существенно зависят от состава сплава и внешней среды. Добавки некоторых элементов способны как усиливать пассивацию, так и снижать защитную способность оксидного слоя.

3. *Сплавы Al с элементами I и II групп Периодической таблицы (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba)* обладают неоднозначным поведением в агрессивных средах. Легирование кальцием и стронцием способно обеспечить протекторные свойства, однако добавки бария могут снижать коэффициент полезного действия сплава.

4. *Добавление редкоземельных элементов* (например, празеодима и неодима) к алюминиевым и алюминий-бериллиевым сплавам приводит к положительному смещению потенциала коррозии и снижению скорости коррозии до определённых концентраций.

5. *Титан, ванадий и ниобий*, вводимые в небольших количествах (до 0.5 мас.%), повышают устойчивость алюминиевых сплавов к локализованной коррозии, в частности, за счёт смещения потенциалов репассивации и питтингообразования в положительную область.

6. *Недостаточность и противоречивость информации* по поведению алюминиевых сплавов, легированных натрием, калием и рядом других менее изученных компонентов, подтверждает необходимость дополнительных исследований в данной области.

1.6. Выводы по обзору литературы и постановке задачи

Анализ литературных источников, как отечественных, так и зарубежных, свидетельствует о высоком потенциале алюминиевых сплавов для применения в различных отраслях промышленности – машиностроении, авиастроении, энергетике и других сферах. Это объясняется их благоприятным сочетанием физико-механических свойств, низкой плотности, высокой удельной прочности и хорошей обрабатываемостью.

Несмотря на это, вопросы коррозионной стойкости, а также теплофизических и термодинамических характеристик алюминиевых сплавов остаются недостаточно изученными. Имеющиеся исследования преимущественно касаются частных случаев – отдельных систем или ограниченного числа компонентов. Особенно слабо освещены системные исследования двойных и тройных алюминиевых сплавов с элементами различных подгрупп Периодической таблицы.

Известно, что легирование алюминия может существенно влиять как на его окислительные, так и на электрофизические свойства. Большинство исследований посвящено окислению алюминиевых сплавов в твёрдом состоянии с ограниченным числом легирующих элементов и без системного подхода. Это подчёркивает необходимость комплексного изучения не только коррозионных, но и теплофизических и термодинамических свойств таких сплавов в зависимости от состава и условий эксплуатации.

В настоящее время отсутствует универсальная теория, способная полноценно описать структуру и свойства алюминиево-бериллиевых сплавов и сплавов с элементами разных подгрупп Периодической таблицы.

Анализ литературных данных по влиянию элементов I, II и IV подгрупп на алюминиево-бериллиевые сплавы выявляет отсутствие систематизированной информации о закономерностях изменения их физико-химических свойств. В условиях такой неопределённости особенно важно проведение целенаправленных экспериментальных исследований, посвящённых изучению теплофизических, кинетических и физико-химических характеристик сплавов системы Al–Be, легированных щелочными металлами, элементами II группы, а также переходными металлами IV и V групп – титаном, ванадием и ниобием.

Наряду с этим важно уделить внимание процессам окисления и коррозии указанных сплавов в различных агрессивных средах.

Следует подчеркнуть, что ежегодные экономические потери, связанные с коррозией металлов и их сплавов, исчисляются миллиардами долларов, что подчёркивает практическую значимость подобных исследований. В частности, известно, что в составе ряда алюминиевых сплавов уже содержатся различные легирующие элементы, однако влияние их на структурообразование и эксплуатационные свойства в условиях высоких температур и агрессивных сред изучено крайне ограничено.

Научная литература показывает, что на момент начала настоящего исследования практически отсутствуют систематические экспериментальные данные о влиянии элементов I и II групп, а также IV (титан) и V (ванадий, ниобий) подгрупп Периодической таблицы на теплофизические параметры

алюминиевых сплавов, в частности на свойства алюминиево-бериллиевых систем.

В связи с этим основная цель настоящей работы – экспериментальное изучение влияния указанных металлов на физико-химические свойства модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1. Особое внимание уделяется следующим направлениям:

- определение тепловых и теплофизических характеристик полученных сплавов;
- изучение кинетики процессов окисления при различных температурах.
- исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов в водных растворах NaCl различной концентрации.

Результаты проведённых исследований позволяют установить оптимальный легирующий состав, обеспечивающий улучшенные коррозионные характеристики алюминиевых сплавов как в солевых средах, так и при высокотемпературном окислении в воздушной атмосфере.

Проведение данной работы представляется актуальным с прикладной точки зрения, так как её итоги могут быть использованы для расширения области применения отечественных алюминиевых сплавов в промышленности Республики Таджикистан, в том числе в рамках реализации «Программы быстрой индустриализации Республики Таджикистан на 2022-2026 годы».

ГЛАВА II. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $AlBe1$ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

2.1. Анализ микроструктуры, механических характеристик и теплофизических свойств алюминиевого сплава $AlBe1$, легированного щелочноземельными элементами

Алюминиевые сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим высоким механическим характеристикам. Однако, несмотря на эти достоинства, они нередко демонстрируют ограниченную устойчивость к воздействию агрессивных сред. В связи с этим в последние годы возрастающий интерес вызывают исследования, направленные на создание алюминиевых сплавов с повышенной коррозионной стойкостью. Одним из эффективных подходов к решению данной задачи является легирование алюминия элементами, такими как бериллий, титан, ванадий и ниобий. Установлено, что добавление таких легирующих компонентов способствует значительному увеличению химической стабильности сплава. Особенно эффективно использование металлов, обладающих высокой коррозионной инертностью, включая титан, молибден, тантал, цирконий, медь, палладий, платину, иридий и другие, что позволяет существенно повысить сопротивление алюминиевых сплавов к деструктивному воздействию агрессивных факторов [125-150].

Актуальность разработки и внедрения новых металлических материалов, обладающих высокой химической стойкостью, особенно возрастает в контексте их применения в различных отраслях промышленности, в частности в химическом машиностроении. В течение последних двух десятилетий, на фоне активного развития и интенсификации технологических процессов, осуществляемых в агрессивных средах при повышенных температурах и давлениях, наблюдается устойчивый рост

интереса к конструкционным материалам, содержащим тугоплавкие и редкоземельные элементы. Особое внимание уделяется таким металлам, как цинк, магний, титан, ниобий, ванадий и молибден. Эти элементы и их сплавы отличаются ценными физико-химическими и прочностными характеристиками, а по показателям коррозионной устойчивости зачастую существенно превосходят традиционные материалы на основе железа и цветных металлов, которые до настоящего времени широко используются в химическом машиностроении [150 - 152].

В технической и исследовательской практике микроструктурный анализ представляет собой один из важнейших методов изучения алюминиевых сплавов. Исследование микроструктуры позволяет не только оценить влияние различных режимов термической и деформационной обработки на структуру и свойства алюминиевых материалов, но и установить причины формирования дефектов в изделиях, полученных на их основе. Такой подход обеспечивает комплексное понимание взаимосвязи между структурным состоянием и эксплуатационными характеристиками сплава [153].

На сегодняшний день в доступной научной литературе отсутствуют сведения о микроструктуре и механических характеристиках модельного алюминиевого сплава марки AlBe1 (содержание алюминия с 1 мас.% бериллия), легированного элементами подгруппы щелочноземельных металлов, а также кадмием, титаном, ванадием и ниобием. В связи с этим целью настоящей работы являлось получение алюминиевых сплавов, содержащих указанные элементы, а также комплексное исследование их микроструктуры и механических свойств [154].

Процесс синтеза рассматриваемых сплавов сопровождается рядом с технологическими сложностями, связанными преимущественно с высокой химической активностью легирующих элементов. В связи с этим на начальном этапе исследований было реализовано получение предварительных лигатур на основе алюминия и бериллия. Синтез осуществлялся в вакуумных печах с созданием инертной газовой среды (гелий или аргон), что обеспечивало

минимизацию нежелательных химических реакций. Работы проводились согласно установленным методикам, изложенным в источниках [30, 109, 148-156]. Далее к полученным лигатурам постепенно добавлялись легирующие элементы с целью получения целевых композиционных сплавов.

В данном разделе представлены результаты исследования микроструктурных характеристик и твердости по методу Бринелля модельного алюминиево-бериллиевого сплава марки AlBe1, легированного элементами подгруппы щелочноземельных металлов, а также кадмием, титаном, ванадием и ниобием в литом состоянии. Проведенные исследования позволили установить особенности микроструктуры и определить твердость исследуемых образцов. Комплексный анализ сплавов, содержащих в качестве легирующих добавок магний, цинк, кадмий, титан, ванадий и ниобий, дал возможность зафиксировать протяжённость гомогенных и гетерогенных областей, а также выявить присутствие интерметаллидных фаз в структуре сплавов.

Микроструктурный анализ проводился с использованием светового микроскопа марки «БИОМЕД-1» (Украина). Для изучения структуры отлитых материалов из предварительно расплавленного сплава были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Подготовка образцов включала механическое шлифование, обезжиривание в этиловом спирте и последующее травление в 0.5%-м водном растворе плавиковой кислоты (HF) в течение 50-80 секунд. После травления микрошлифы промывались в проточной воде и высушивались с использованием фильтровальной бумаги [152, 154].

Микроструктура сплава AlBe1, легированного Mg, Zn и Cd.
Микроструктура сплава AlBe1 с добавками магния, цинка и кадмия характеризуется формированием твёрдого раствора алюминия с эвтектическими включениями. Их размеры и количество зависят от содержания легирующих элементов. На рисунках 2.1-2.3 представлены микроструктуры соответствующих сплавов при увеличении $\times 500$. Как видно

из изображений, при низком содержании легирующих элементов (0.05 мас.%) сплавы обладают сравнительно крупнозернистой структурой. При увеличении концентрации легирующих компонентов наблюдается существенное измельчение структуры: зерна становятся более однородными и мелкими, что отчётливо прослеживается на рисунках 2.12-2.14.

С теоретической позиции влияние легирующих элементов на структуру и свойства сплавов определяется их предельной растворимостью в алюминии при температурах фазовых превращений, а также коэффициентом распределения – соотношением растворимости в жидкой и твёрдой фазах. Этот параметр отражает неравномерность распределения элемента, включая его скопление вдоль границ зёрен. В зависимости от концентрации и природы, легирующий компонент может действовать как модификатор или структурообразователь.

Микроструктурный анализ алюминиевых сплавов AlBe1, легированных магнием, цинком и кадмием, показал, что введение бериллия в количествах 0.05–1.0 мас.% оказывает модифицирующее воздействие на исходную структуру. При увеличении содержания легирующих добавок происходит уменьшение размера зёрен твёрдого раствора в бериллиевой фазе (α -Be), а также алюминиевой матрице (α -Al) и цинковой фазе (γ -Zn), сопровождаемое тенденцией к их глобуляризации (рис. 2.1 и 2.2).

В связи с отсутствием полной информации о фазовых диаграммах для систем Al-Be-(Mg, Zn, Cd), достоверных сведений о взаимодействии алюминия с указанными элементами в четверных сплавах на данный момент нет. Согласно отдельным литературным данным [21], алюминий, бериллий, магний, цинк и кадмий не формируют новых фаз в подобных системах, при этом бериллий сохраняется преимущественно в виде твёрдого раствора β -Be. Таким образом, в сплавах AlBe1 бериллий, вероятно, присутствует в твёрдом растворе на основе фаз α -Al и γ -Zn, без образования тройных соединений.

Согласно фазовой диаграмме системы Al-Be (см. главу 1, табл. 1.1), при температуре 644 °C структура сплава представлена фазами α -Al + α -Be. При

введении более 1.0 мас.% магния, цинка или кадмия в структуре формируется трёхфазное состояние: $\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Be} \rightarrow \alpha\text{-Be} + \gamma\text{-Zn}$ и фаза ν .

На микроструктуры фотографий сплавов AlBe1, содержащих по 0.05 и 0.1 мас.% магния, фиксируется сохранение двухфазной структуры $\alpha\text{-Al} + \gamma\text{-Zn}$. В то же время, легирующие добавки магния и кадмия, растворяясь в $\alpha\text{-Al}$ -фазе алюминия, приводят к значительному измельчению зёрен, трансформируя их морфологию от игольчатой к более сферической. Это свидетельствует о модифицирующем действии этих компонентов на структуру алюминиево-бериллиевых сплавов (рис. 2.2 и 2.3).

Характер модифицирующего воздействия магния оказывается схожим во всех исследованных сплавах: при его малых добавках новые фазы не формируются, однако происходит значительное измельчение и глобуляризация зёрен (рис. 2.1). Сравнительный анализ легированных магнием, цинком и кадмием алюминиево-бериллиевых сплавов AlBe1 выявил, что все модифицированные образцы обладают более мелкозернистой и однородной микроструктурой по сравнению с базовым сплавом.

Механические и физические свойства металлов и сплавов в значительной степени зависят от их химического состава, условий термической и деформационной обработки, а также от ряда других технологических факторов. В процессе изготовления ответственных деталей и конструкционных элементов особенно важным является контроль механических характеристик материалов. Однако на промежуточных этапах производства применение стандартных методов испытаний прочностных свойств часто оказывается затруднительным ввиду высокой трудоёмкости, продолжительности проведения испытаний и необходимости изготовления образцов строго регламентированной формы.

С целью оптимизации технологического контроля на различных стадиях производства широкое применение находят методы определения твердости, как косвенного, но информативного показателя прочности материала.

Твердость, как физическая характеристика, отражает способность материала противостоять пластической деформации при вдавливании в него индентора. Чем выше сопротивление материала проникновению индентора, тем больше его твердость. Соответственно, материалы с большей твердостью обладают и большей устойчивостью к износу и разрушению при нагрузках. Измерение твердости алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, проводилось по методу Бринелля с использованием твердомера марки ТШ-2 в соответствии со стандартной методикой. Для испытаний были подготовлены цилиндрические образцы толщиной 10 мм и диаметром 16 мм [152, 153].

Между показателями твердости по Бринеллю (НВ) и временным сопротивлением разрыву (σ_v) существует приближённая зависимость:

$$\sigma_v = k \cdot HВ, \text{ МПа (кг/мм}^2\text{)}$$

где k – эмпирический коэффициент, для алюминиевых сплавов принимаемый равным 0,25. На основании этого соотношения были выполнены расчёты прочностных характеристик исследуемых сплавов. Полученные значения твёрдости и соответствующие значения σ_v приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Твёрдость и расчётная прочность модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием

Содержанием магния, цинка и кадмия в сплаве, мас. %	Твёрдость НВ, кг/мм ²	Расчетная прочность σ_v , МПа
AlBe1 (1)	21.82	53.51
(1)+0.05%Mg	27.55	67.58
(1)+0.1%Mg	29.33	71.93
(1)+0.5%Mg	30.28	74.26
(1)+1.0%Mg	34.57	84.78
(1)+0.05%Zn	25.17	61.74
(1)+0.1% Zn	27.55	67.58
(1)+0.5% Zn	28.42	69.71
(1)+1.0% Zn	29.33	71.93
(1)+0.05% Cd	31.27	76.71
(1)+0.1% Cd	19.08	46.77
(1)+0.5% Cd	30.28	74.26
(1)+1.0% Cd	33.41	81.96

Результаты эксперимента показали, что добавление небольших количеств магния, цинка и кадмия приводит к увеличению твердости сплавов. Этот эффект обусловлен измельчением микроструктуры, что способствует повышению сопротивления пластической деформации. Установлено, что указанные легирующие элементы оказывают наиболее выраженное влияние на повышение твердости среди исследованных добавок.

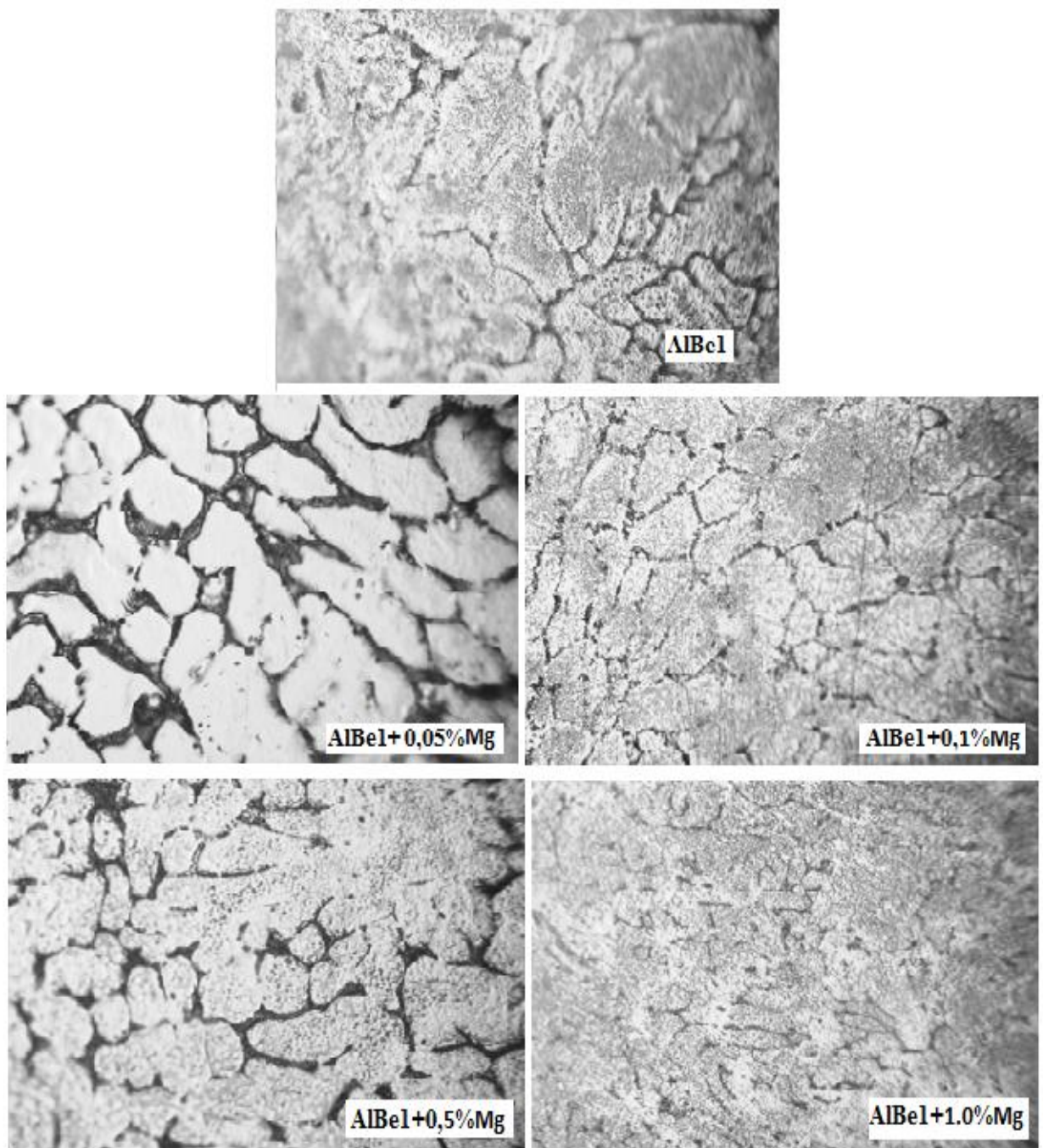


Рисунок 2.1 - Микроструктура ($\times 500$) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием (мас. %)

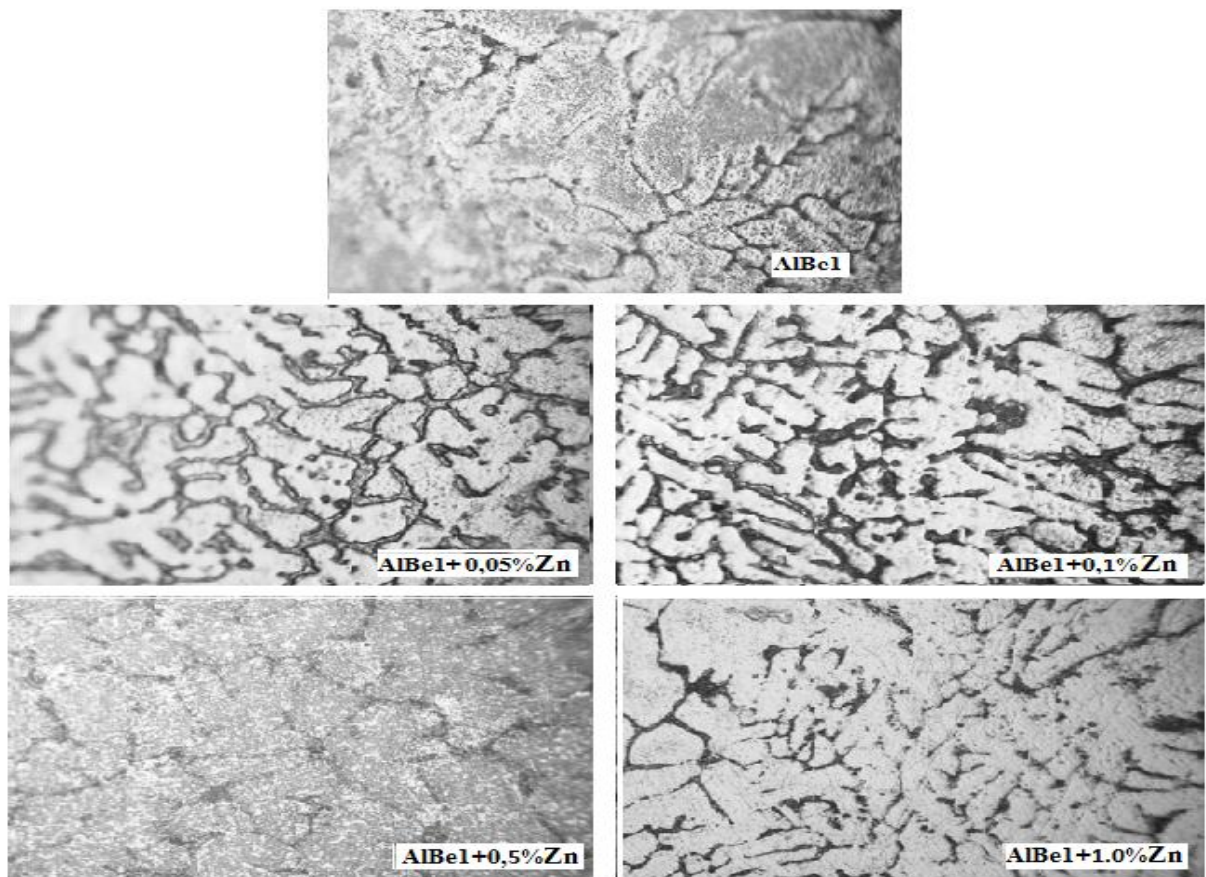


Рисунок 2.2 - Микроструктура ($\times 500$) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного цинком (мас. %)

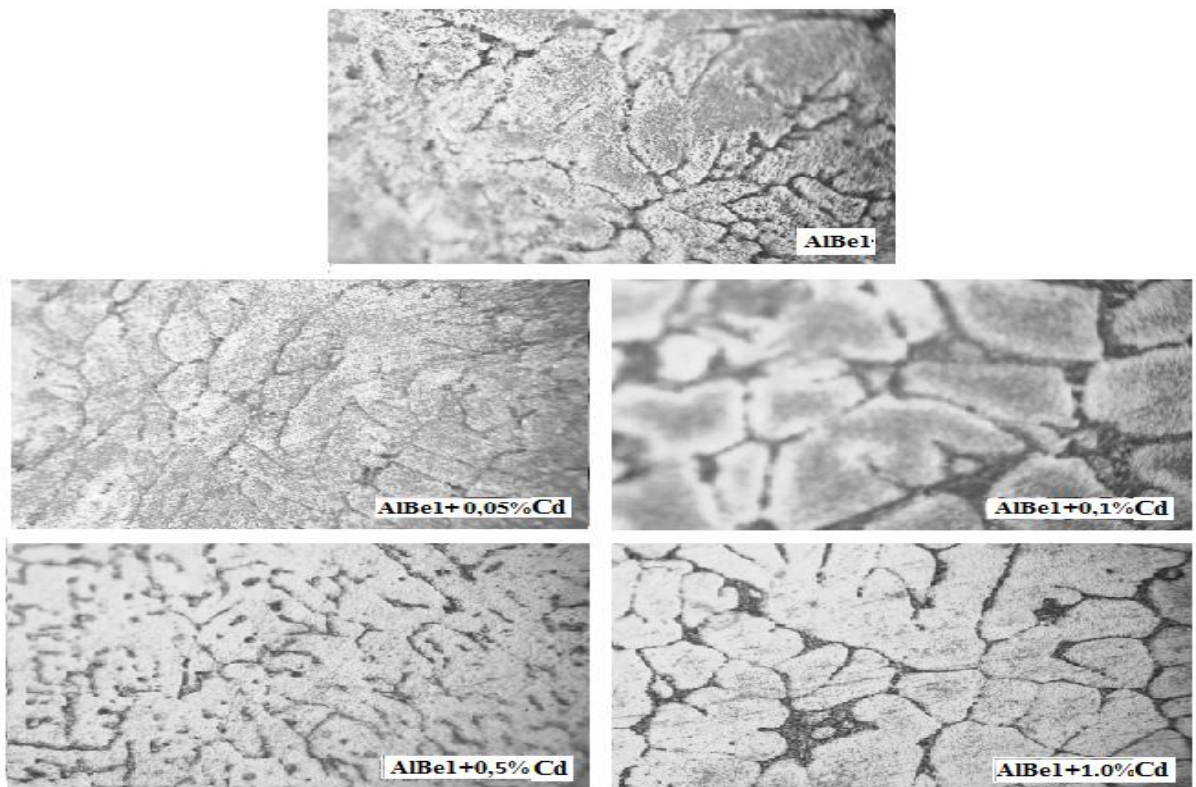


Рисунок 2.3 - Микроструктура ($\times 500$) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного кадмием (мас. %)

Анализ данных таблицы 2.1 позволяет выявить основные тенденции влияния легирующих элементов магния, цинка и кадмия на твердость и расчётную прочность модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

1. Влияние магния: Добавление магния в количестве от 0.05 до 1.0 мас.% приводит к систематическому увеличению как твердости, так и прочности сплава. При увеличении содержания магния с 0.05 до 1.0 мас.% твердость возрастает с 27.55 до 34.57 кг/мм², а расчётная прочность — с 67.58 до 84.78 МПа. Это свидетельствует о выраженном упрочняющем эффекте магния, что, вероятно, связано с его способностью существенно измельчать зернистую структуру и способствовать образованию более однородной матрицы.

2. Влияние цинка. Добавки цинка в аналогичном интервале концентраций также способствуют повышению прочностных характеристик, однако эффект выражен слабее, чем у магния. Максимальная твердость при 1.0 мас.% Zn составляет 29.33 кг/мм², а соответствующая расчётная прочность – 71.93 МПа. Это указывает на умеренное влияние цинка как модифицирующего компонента в системе AlBe1.

3. Влияние кадмия. Кадмий оказывает более сложное воздействие. Добавление 0.05 мас.% способствует заметному росту твердости (до 31.27 кг/мм²) и прочности (до 76.71 МПа), сопоставимому с эффектом магния. При увеличении концентрации до 0.10 мас.% наблюдается резкое падение этих показателей — твердость снижается до 19.08 кг/мм², прочность – до 46.77 МПа. При дальнейшем увеличении содержания кадмия до 1.0 мас.% показатели снова растут (твердость до 33.41 кг/мм² и прочность до 81.96 МПа). Такая нелинейная зависимость может быть обусловлена особенностями растворимости кадмия и фазовыми превращениями, влияющими на стабильность микроструктуры.

В итоге исследованных легирующих элементов наибольшее упрочняющее воздействие на сплав AlBe1 оказывает магний, обеспечивая наиболее стабильный и прогнозируемый рост механических свойств. Цинк проявляет умеренную эффективность, тогда как кадмий, несмотря на высокий

потенциал упрочнения, демонстрирует нестабильный эффект при малых добавках, что требует дополнительного изучения фазовых соотношений и термодинамики системы Al-Be-Cd.

В результате проведённых исследований установлено, что микроструктура модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, является однотипной и представлена твёрдым раствором алюминия с легирующими элементами, а также включениями эвтектики. В микроструктуре присутствуют частицы интерметаллических фаз, формирующиеся на стадии первичного кристаллического роста. Повышение доли легирующего элемента способствует уменьшению размера зёрен и улучшению однородности структуры сплава. Форма, распределение и габариты включений второй фазы, а также их размеры, оказывают непосредственное влияние на механические свойства легированных сплавов.

Установлено, что с увеличением концентрации магния, цинка и кадмия в сплаве AlBe1 наблюдается рост твердости и расчётной прочности. Особенно выраженный упрочняющий эффект продемонстрировали добавки магния и кадмия, придавая материалу более высокий уровень прочности по сравнению с цинковыми добавками. Наибольшие значения твердости были зафиксированы для сплавов, содержащих 1.0 мас.% каждого из легирующих компонентов.

Таким образом, на основании проведённых микроструктурных и механических исследований можно сделать вывод, что наилучшие характеристики твердости демонстрирует сплав AlBe1, легированный магнием, цинком и кадмием в концентрации 1.0 мас.%. Это указывает на перспективность применения подобных модификаций алюминиевых сплавов для создания конструкционных материалов с повышенными прочностными характеристиками.

Микроструктура сплава AlBe1, легированного Ti, V и Nb. Следует отметить, что в последние годы наблюдается устойчивый рост интереса к разработке и практическому применению новых конструкционных

материалов, обладающих не только высокой прочностью, но и улучшенными демпфирующими свойствами, что особенно актуально для изделий, работающих в условиях вибрационных и ударных нагрузок. В этой связи разработка алюминиевых сплавов, легированных различными активными и редкоземельными элементами, устойчивых к агрессивным средам и способных эффективно рассеивать энергию колебаний, является важной задачей для материаловедов и технологов [154-156].

В то же время в доступной научной литературе отсутствуют подробные данные о микроструктуре и механических свойствах модельного алюминиевого сплава AlBe1, с добавками Ti, V и Nb. Таким образом, дальнейшей задачей исследования стало изготовление указанных сплавов и детальное изучение их микроструктуры и механических свойств.

Синтез сплавов AlBe1 с добавками Ti, V и Nb сопряжён с определёнными технологическими трудностями, связанными с высокой температурой плавления указанных элементов и образующихся на их основе двойных и тройных лигатур, температуры плавления которых существенно превышают температуру плавления чистого алюминия. В связи с этим модифицированные сплавы получали методом предварительного синтеза лигатур алюминия с титаном, ванадием и ниобием в вакуумных индукционных печах с использованием инертной газовой среды (гелий или аргон). Такой подход позволял избежать окисления и обеспечить равномерное распределение легирующих элементов в алюминиевой матрице [109, 155-156].

Исследования модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия позволяют наблюдать изменения микроструктуры в зависимости от химического состава и температурных условий. Применение методов микроструктурного анализа даёт возможность точно определить протяжённость границ гомогенных и гетерогенных областей, а также выявить наличие интерметаллических фаз, формирующихся в сплавах. Микроструктурный анализ сплавов AlBe1, легированных Ti, V и Nb,

проводился с использованием методики, описанной в первом разделе настоящей работы.

Для изучения микроструктуры из расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 10–16 мм и длиной 5–10 мм. Подготовка образцов включала стандартные процедуры шлифовки, травления и полировки, выполненные согласно установленным методикам.

Микроструктуры литых образцов алюминиевого сплава AlBe1, легированных титаном, ванадием и ниобием представлены на рисунках 2.4–2.6. Анализ показал, что структура модифицированного сплава представляет собой твёрдый раствор алюминия с эвтектическими включениями, размеры и количество которых зависят от концентрации легирующих компонентов. При низком содержании (0.05 мас.%) титана, ванадия и ниобия структура сохраняет крупнозернистую морфологию.

Однако по мере увеличения концентрации этих элементов происходит существенное измельчение зёрен, что приводит к формированию однородной и мелкозернистой структуры, как видно на рисунках 2.4–2.5 [154–175].

Результаты микроструктурных исследований свидетельствуют о том, что легирующие добавки титана, ванадия и ниобия оказывают модифицирующее влияние, способствуя улучшению структурной однородности и снижению размера зёрен. Это, в свою очередь, оказывает положительное влияние на механические характеристики сплава.

Одним из ключевых факторов, определяющих механические свойства сплавов AlBe1, является содержание легирующих компонентов. Их присутствие способствует перераспределению напряжений в алюминиевой матрице, снижая концентрацию напряжений в окрестности фаз Al и Be. Это уменьшает вероятность образования трещин и способствует повышению надёжности материала при эксплуатации в условиях сложного напряжённого состояния.

Элементами, легирующих добавки в алюминиевых сплавы, растворимыми в Al фазе увеличивается прочности сплавы. В этом случае

матрица представляет собой более прочный и вязкий сплав Al-Be1+Mg (Ti, V, Cd).

Механические и физические свойства металлических материалов в значительной степени зависят от их химического состава, вида пластической деформации, термической обработки, а также от ряда других технологических факторов. В связи с этим на различных этапах изготовления конструктивных элементов необходимо осуществлять контроль эксплуатационных характеристик, в первую очередь – механических свойств.

Однако традиционные методы механических испытаний (например, на растяжение или сжатие) не всегда применимы на промежуточных стадиях технологического процесса из-за высокой трудоёмкости подготовки образцов, длительности проведения испытаний и их высокой стоимости. В подобных случаях для оперативной оценки прочностных характеристик материала широко применяются методы определения твёрдости, как более быстрые и менее ресурсоёмкие.

Механические свойства характеризуют способность материалов сопротивляться действию внешних сил. К основным механическим свойствам относятся прочность, твердость, ударная вязкость, упругость, пластичность, хрупкость и др. Твердость – это способность материала сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела под действием нагрузки.

Твёрдые вещества имеют, в основном, кристаллическое строение, которое определяется правильным расположением частиц вещества – молекул, атомов, ионов – в определённых его точках. Такая структура расположения частиц в веществе называется кристаллической решёткой, а точки, в которых расположены эти частицы, называются её узлами. На основании проведённых испытаний установлено, что среди исследованных легированных составов на основе алюминиевого сплава AlBe1 наибольшую твёрдость демонстрируют образцы, легированные металлы в 1.0 мас.% [158].

Испытания на твёрдость проводились по методу Бринелля с использованием прибора ТШ-2. Образцы имели толщину 10 мм и диаметр 16

мм [152, 153]. Полученные результаты показали, что добавление небольших количеств легирующих элементов — титана, ванадия и ниобия — оказывает положительное влияние на твёрдость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1. Повышение твёрдости связано с измельчением микроструктуры, обусловленным введением указанных элементов. Наиболее выраженное упрочняющее действие оказали титан и ниобий, что делает их перспективными компонентами для модификации алюминиевых сплавов [154-156].

Расчётные значения предела прочности для исследованных сплавов приведены в таблице 2.2. Прочность материала характеризует его способность противостоять разрушению под действием внешних нагрузок.

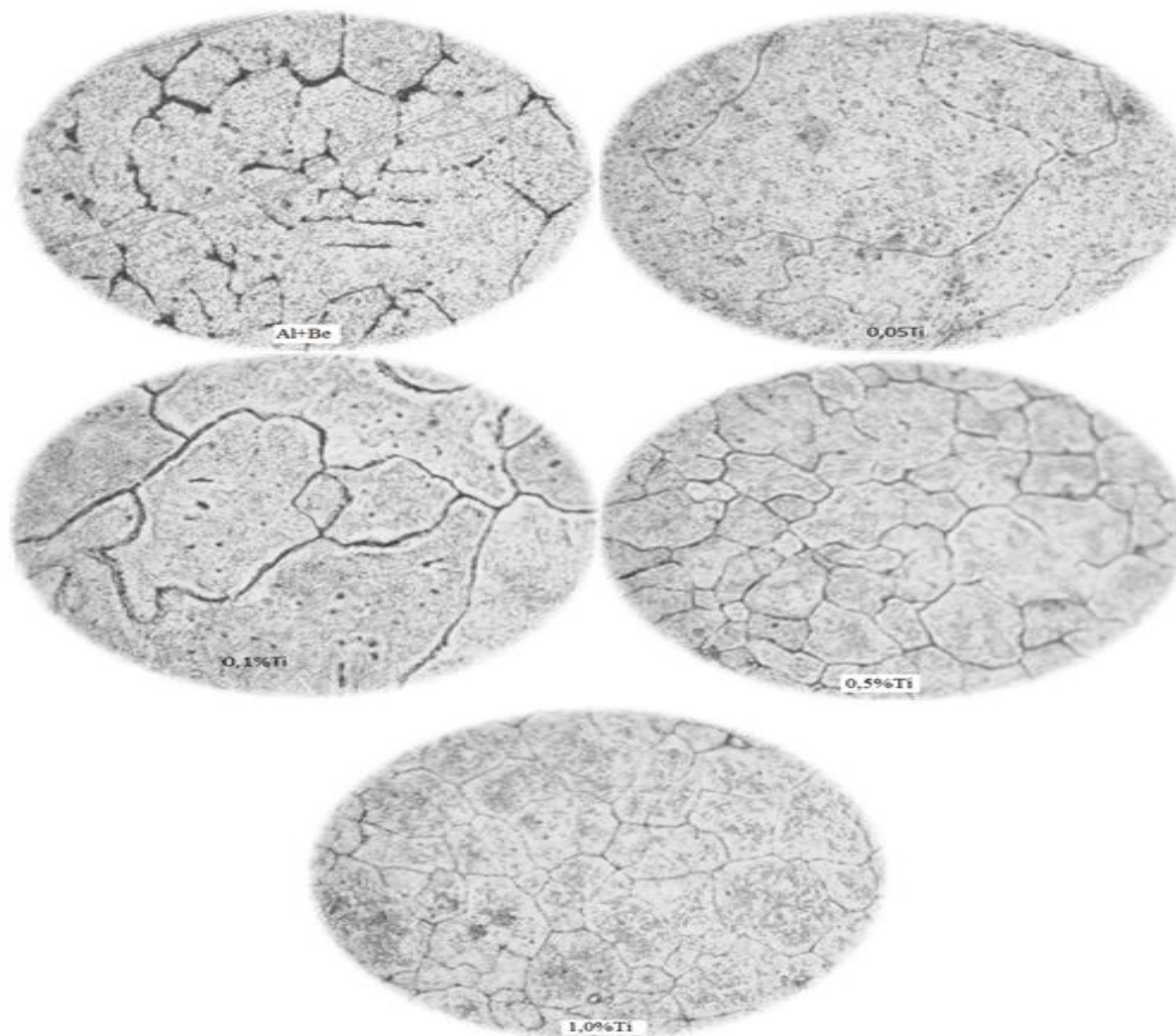


Рисунок 2.4 - Микроструктура модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, при увеличении $\times 500$ [154]

Анализ данных, представленных в таблице 2.2, показывает, что добавление титана и ванадия в модельный алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 приводит к увеличению твёрдости и расчётной прочности. Наиболее выраженное упрочняющее действие наблюдается при легировании титаном: при повышении его содержания от 0.05 до 1.00 мас.% твёрдость сплава возрастает с 21,90 до 24,90 кг/мм², а прочность — с 54.75 до 62.25 МПа. Добавки ванадия также способствуют упрочнению материала, однако эффект менее выражен по сравнению с титаном.

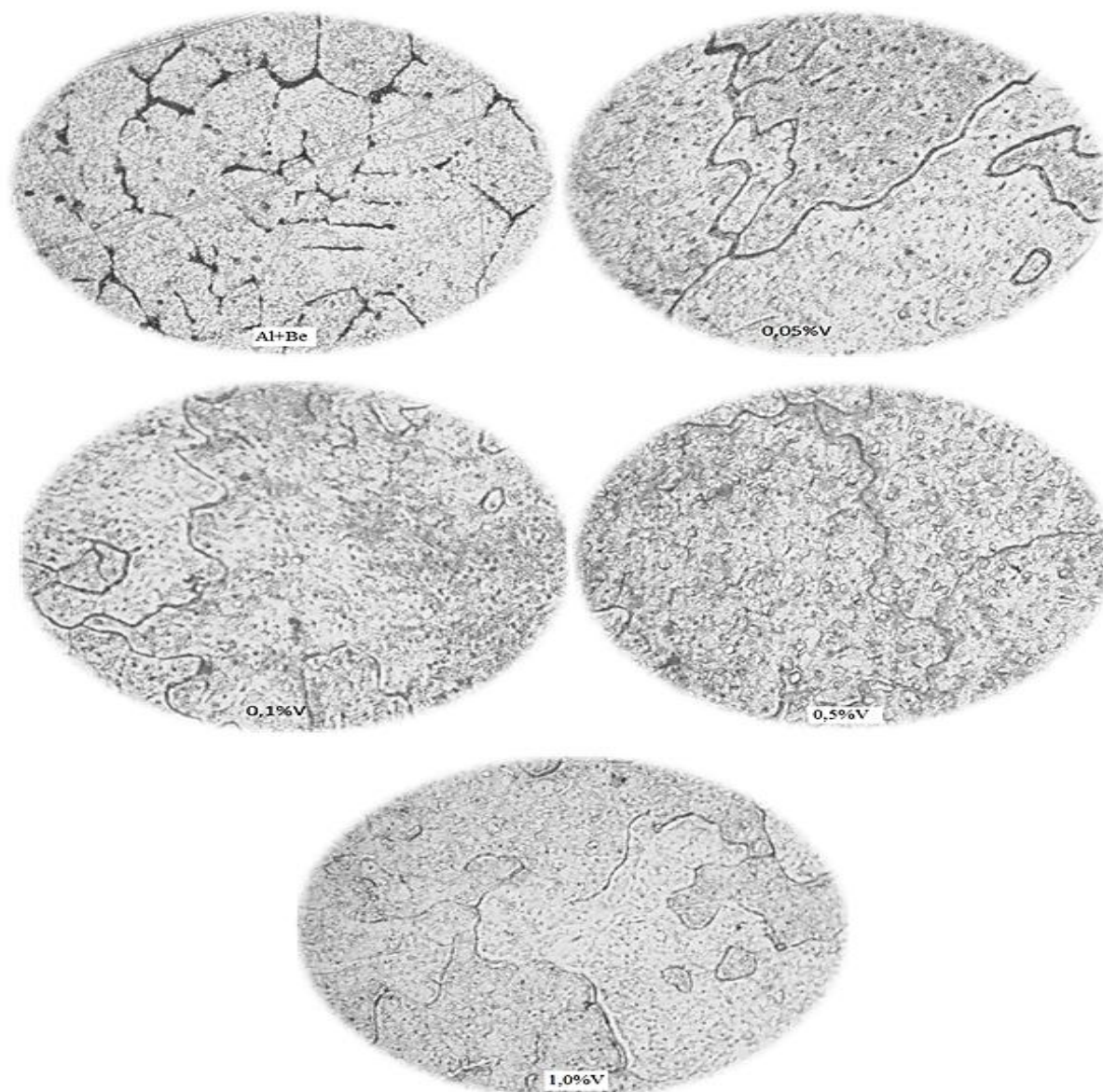


Рисунок 2.5 - Микроструктура модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ванадием, при увеличении $\times 500$ [154]

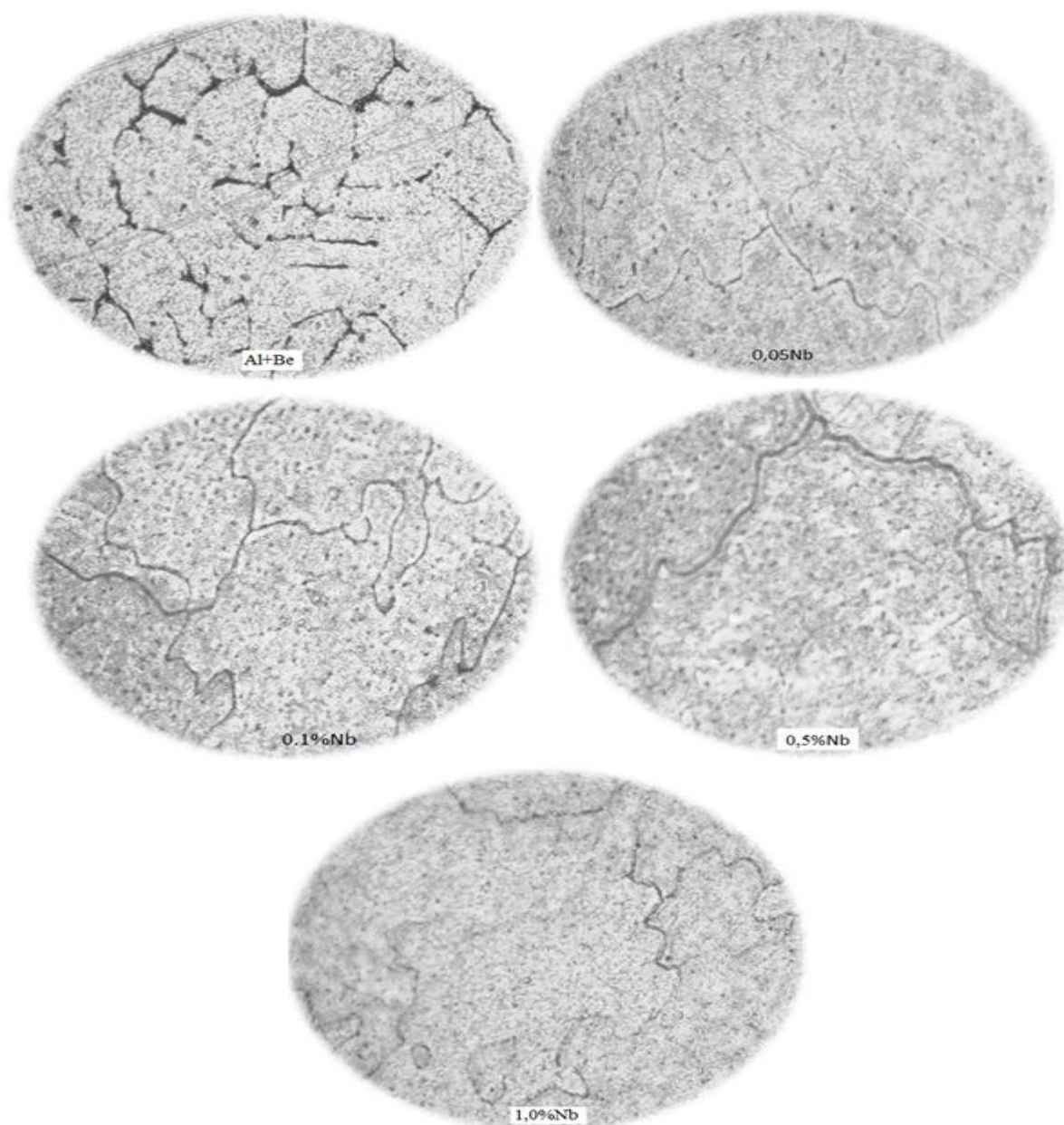


Рисунок 2.6 - Микроструктура модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ниобием, при увеличении $\times 500$ [154]

Таким образом, титан проявляет наибольшую эффективность в качестве легирующего элемента по критерию повышения прочностных характеристик сплава AlBe1.

Анализ данных таблицы 2.2 показывает, что среди исследованных сплавов с легированием титаном, ванадием и ниобием, наивысшие показатели твёрдости и прочности отмечены у образцов с добавками титана и ниобия [154].

Значения твёрдости и расчётной прочности модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легированием Ti, V и Nb [154]

Содержанием титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас.%	Твёрдость HB, кг/мм ²	Расчетная прочность σ_b , МПа
AlBe1 (1)	18.35	45.87
(1)+0.05%Ti	21.90	54.75
(1)+0.10%Ti	23.20	58.00
(1)+0.50%Ti	24.43	61.07
(1)+1.00%Ti	24.90	62.25
(1)+0.05%V	19.10	47.75
(1)+0.10%V	19.75	49.36
(1)+0.50%V	20.45	51.87
(1)+1.00%V	22.05	55.12
(1)+0.05% Nb	20.20	50.50
(1)+0.10% Nb	20.25	50.60
(1)+0.50% Nb	22.15	55.37
(1)+1.00% Nb	23.40	58.50

В результате проведённых исследований установлено, что микроструктура модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 имеет однотипную природу и представляет собой твёрдый раствор алюминия с титаном, ванадием и ниобием, содержащий включения эвтектики. Также фиксируется наличие интерметаллических фаз, сформировавшихся в процессе первичной кристаллизации. С увеличением содержания легирующих элементов наблюдается измельчение микроструктуры, повышение её однородности и формирование мелкозернистой структуры. Механические свойства сплава AlBe1 значительно зависят от количества и размеров частиц второй фазы [156-159].

Рост концентрации титана, ванадия и ниобия в алюминиевого сплава способствует увеличению его твёрдости и прочности. Наибольшие значения этих характеристик достигаются при легировании титаном и ниобием, что указывает на их высокую эффективность в качестве упрочняющих добавок [158-160].

2.2. Методика проведения эксперимента и схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел в режиме охлаждения

Алюминиевые сплавы широко применяются в промышленности, что поддерживает к ним научный интерес. Однако в открытых источниках недостаточно данных о теплоёмкости таких сплавов, особенно при легировании щелочными, щелочноземельными и переходными элементами. Также ограничены исследования по теплоёмкости чистых металлов при пониженных температурах [157-176].

Измерение теплоёмкости при нагревании сопряжено с рядом сложностей, возникающих под воздействием внешних факторов, включая теплопередачу в окружающую среду и нестабильность напряжения в электросети нагревательных установок. Ввиду высокой чувствительности процесса к перечисленным параметрам, проведение измерений в режиме охлаждения представляется более предпочтительным, так как обеспечивает большую воспроизводимость результатов и снижает влияние неконтролируемых факторов [76, 77, 83].

Алюминиевые сплавы известны с начала XX века и широко применяются в машиностроении, авиации, энергетике и других отраслях. В течение длительного времени изучались их фазовые диаграммы, механические и физико-химические характеристики. Однако, несмотря на накопленные знания, до настоящего времени термодинамические параметры, включая теплоёмкость, для ряда алюминиевых систем остаются нерассчитанными.

Данные о теплоёмкости необходимы как для оценки энергозатрат на производство алюминиевых сплавов, так и для расчёта тепловых режимов их эксплуатации. Особенно важны они при моделировании теплового баланса оборудования на основе алюминиевых материалов. Использование метода охлаждения позволяет точнее оценить теплопотери, что имеет практическое значение в инженерных расчётах [84].

Теплоёмкость – ключевая характеристика твёрдого тела, отражающая изменение внутренней энергии с температурой. Её температурная зависимость позволяет фиксировать фазовые и структурные переходы, а также определять параметры, такие как температура Дебая, энергия вакансий и электронная компонента теплоёмкости [34].

Среди различных экспериментальных подходов для изучения теплофизических свойств твёрдых тел одним из надёжных считается метод сравнительного охлаждения, исследуемого и эталонного образцов. Он основан на законе Ньютона-Рихмана и позволяет точно определять температуры фазовых превращений и тепловые аномалии, не сопровождающиеся изменением удельного объёма.

Как выше указано что, теплоёмкость (C_p^0) – одно из ключевых свойств вещества, используемое при расчёте термодинамических функций. Для большинства твёрдых, жидких и газообразных веществ она возрастает с увеличением температуры. Исключение составляют инертные газы, у которых теплоёмкость остаётся практически постоянной.

В твёрдых телах наблюдается более сложная температурная зависимость теплоёмкости ($C_p^0 = f(T)$). Первые теоретические модели теплоёмкости твёрдого вещества разработал А. Эйнштейн, предположивший, что атомы в узлах кристаллической решётки находятся в состоянии гармонических колебаний. Развитие квантовой теории теплоёмкости связано с работами П. Дебая и его последователей. В его модели твёрдое тело при низких температурах рассматривается как упругая непрерывная среда, в которой возникают колебания атомов с различными частотами.

Единое математическое выражение, точно описывающее температурную зависимость теплоёмкости в широком диапазоне, отсутствует. Наиболее точные модели основаны на квантово-механических подходах, предложенных Дебаем, Эйнштейном и Нернстом–Линдеманом. Однако при высоких температурах для веществ сложной структуры наблюдаются

отклонения от модели Дебая. Вопросы теплового поведения тонкостенных тел при свободной конвекции подробно рассмотрены в ряде работ [67, 85-87].

С учётом современных требований, теплоёмкость твёрдых тел наиболее надёжно определяется экспериментально. Получение точных значений при различных температурах остаётся важной, но технически сложной задачей [87].

В настоящей работе используется сравнительный метод определения удельной теплоёмкости, основанный на сопоставлении с эталонным материалом известной теплоёмкости в условиях высоких температур [124–169]. Метод требует соблюдения ряда условий: оба образца должны находиться в идентичном температурном диапазоне, обладать одинаковыми теплофизическими характеристиками и идентичной геометрией, так как отклонения в этих параметрах могут исказить результат.

Исследуемые и эталонные материалы изготавливаются в форме цилиндров. После нагрева до заданной температуры проводится процесс охлаждения в одинаковых условиях с фиксацией температуры во времени, на основании чего строятся кривые охлаждения.

Расчёт удельной теплоёмкости производится по уравнению, описывающему тепловые потери через элементарный объём dV материала за малый интервал времени $d\tau$:

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

где C_p^0 - удельная теплоёмкость металла; ρ - плотность металла; T - температура образца (принимается одинаковой во всех точках, так как размеры образца малы, а теплопроводность металла высока).

Величину δQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона-Рихмана:

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

где dS – элемент поверхности образца; T_0 – температура окружающей среды; α – коэффициент теплоотдачи.

Приравнявая выражения (2.1) и (2.2), получим

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

Количество тепла, которое теряемого всем объемом образца, равно

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

Предполагаются, что $C_p^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек внутри объёма, а также что α, T и T_0 постоянны по поверхности образца, можно записать:

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

или

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

где V – объем образца;

S – площадь поверхности всего образца;

$m = \rho \cdot V$ – масса образца.

Запишем выражение (2.6) для двух образцов одинаковой геометрии, при этом индексы 1 и 2 соответствуют исследуемому и эталонному материалам соответственно. Поскольку размеры и условия охлаждения идентичны, принимаем: $S_1 = S_2, T_1 = T_2, \alpha_1 = \alpha_2$.

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

Для расчёта удельной теплоёмкости неизвестного образца $C_{P_1}^0$ используют уравнение теплового баланса, учитывающее массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и известное значение удельной теплоёмкости эталона $C_{P_2}^0$. Основа метода — анализ изменения температуры во времени.

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса первого образца,

$m_2 = \rho_2 V_2$ — масса второго образца, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ — скорости

охлаждения изучаемого образца и эталона при данной температуре.

Для определения удельной теплоёмкости исследуемых материалов и эталона строят кривые охлаждения — графики зависимости температуры от времени (термограммы) при естественном охлаждении в неподвижной воздушной среде.

Теплообмен между нагретым телом и окружающей средой представляет собой релаксационный процесс, направленный на достижение термодинамического равновесия. В системах с большим числом частиц такой процесс описывается экспоненциальной функцией времени.

Поскольку окружающая среда обладает значительно большей теплоёмкостью, её температура считается постоянной (обозначается как (T_0)). В этом случае изменение температуры тела во времени τ описывается выражением: $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$,

где: ΔT — текущая разность температур между телом и средой,

ΔT_1 — начальная разность температур при $\tau=0$,

τ_1 — постоянная времени охлаждения, равная времени, за которое ΔT уменьшается в e раз.

Экспериментальные измерения проводились с использованием специальной установки, схема которой приведена на приложение 1.

Заданная температура устанавливается терморегулятором, а её достижение контролируется по показаниям многоканального цифрового термометра. Образец и эталон одновременно размещаются в рабочей зоне печи и нагреваются до установленной температуры. Контроль осуществляется с помощью термометра, подключённого к компьютеру.

После достижения нужной температуры оба образца извлекаются из печи, и начинается регистрация их естественного охлаждения. Температура измеряется каждые 10 секунд до снижения ниже 30 °С. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась с использованием программного обеспечения «Microsoft Excel», а построение графиков выполнялось в «SigmaPlot». Высокое значение коэффициента корреляции ($R_{\text{corr}} \geq 0.995$) свидетельствует о правильности выбранной аппроксимирующей модели и надежности результатов.

Температурные показания фиксировались с помощью многоканального цифрового термометра, который автоматически сохранял данные на компьютер в табличном формате. Погрешность измерений температуры составляла 0.1 °С, при этом интервал регистрации данных был равен 10 секундам. Относительная ошибка измерения температуры составляла:

- $\pm 1 \%$ в диапазоне 40–400 °С,
- $\pm 2,5 \%$ при температурах свыше 400 °С.

Общая погрешность определения удельной теплоёмкости по выбранной методике не превышала 4 %, в данном исследовании она составила около 1,5 %. Экспериментальные кривые изменения температуры во времени успешно аппроксимируются экспоненциальной функцией, описываемой уравнением следующего вида:

$$T = a e^{-b\tau} + p e^{-k\tau}, \quad (2.9)$$

где a , b , p , k - постоянные величины для данного образца,

τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.10)$$

Исходя из указанного уравнения, была определена скорость охлаждения эталонного образца и модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, модифицированного щелочными металлами (Li, Na, K), элементами II группы, а также переходными металлами — титаном (Ti), ванадием (V) и ниобием (Nb).

2.3. Изменение теплоёмкости и термодинамических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия и калия

Развитие фундаментальных исследований в металловедении и решение практических задач по созданию алюминиевых сплавов требуют не только совершенствования технологий производства, но и целенаправленного улучшения их физико-механических характеристик. Это способствовало систематическому изучению фазовых диаграмм бинарных систем алюминия с большинством элементов, а также выявлению особенностей взаимодействия в тройных и более сложных системах, что позволило глубже понять связь структуры и свойств сплавов [35, 161–167].

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности напрямую связано с применением легких алюминиевых сплавов, качество которых играет ключевую роль. Особое внимание уделяется алюминиево-бериллиевым сплавам, которые выделяются низкой плотностью, высокой прочностью при небольшом весе, термостойкостью, хорошей коррозионной устойчивостью, а также эффективной теплопроводностью и теплоёмкостью. Благодаря этим свойствам такие материалы получили широкое применение в авиации, космической технике, атомной энергетике, а также в электронике и электротехнике [21, 132-135].

В этом разделе приведены экспериментальные данные о влиянии добавок щелочных металлов — лития, натрия и калия — на температурную

зависимость удельной теплоёмкости и термодинамические параметры алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

Сплавы были получены методом плавки в лабораторной шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750-850 °С. В качестве сырья использовался алюминий марки А995 (ГОСТ 9498-79) и алюминиевая лигатура с 1.0 мас.% бериллия, синтезированная в вакуумной печи СНВ2.4.2/16.

Далее на основе лигатуры были приготовлены сплавы с добавками Li, Na и K в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Плавка проходила в корундовых тиглях Al₂O₃ при тех же температурах. Массовое дозирование осуществлялось на аналитических весах АРВ-200 с точностью 0.1×10^{-4} кг. Состав сплавов представлен в таблице 2.3 [161-167].

Таблица 2.3

Состав исследуемых алюминиево-бериллиевых сплавов с различными концентрациями лития, натрия и калия (массовые проценты)

№	Химический состав сплавов, мас.%		
	Al	Be	ЩМ (Li, Na, K)
1	99.0	1.0	-
2	98.95	1.0	0.05
3	98.90	1.0	0.1
4	98.5	1.0	0.5
5	98.0	1.0	1.0

Из полученных сплавов методом литья в графитовые формы изготавливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм [135–138]. Контроль химического состава проводили выборочным анализом и сверкой массы образцов до и после плавки. Для дальнейших исследований отбирались только те образцы, у которых относительное изменение массы не превышало 2 %.

Определение теплоёмкости твёрдых образцов в режиме «охлаждения» осуществлялось согласно ранее описанной методике [139–167]. Для оценки скорости охлаждения строились кривые зависимости температуры образцов

от времени при их охлаждении на воздухе. Результаты экспериментов по исследованию температурных зависимостей (T , К) от времени (τ , с) для образцов алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития (а), натрия (б) и калия (в) представлены на рисунке 2.7.

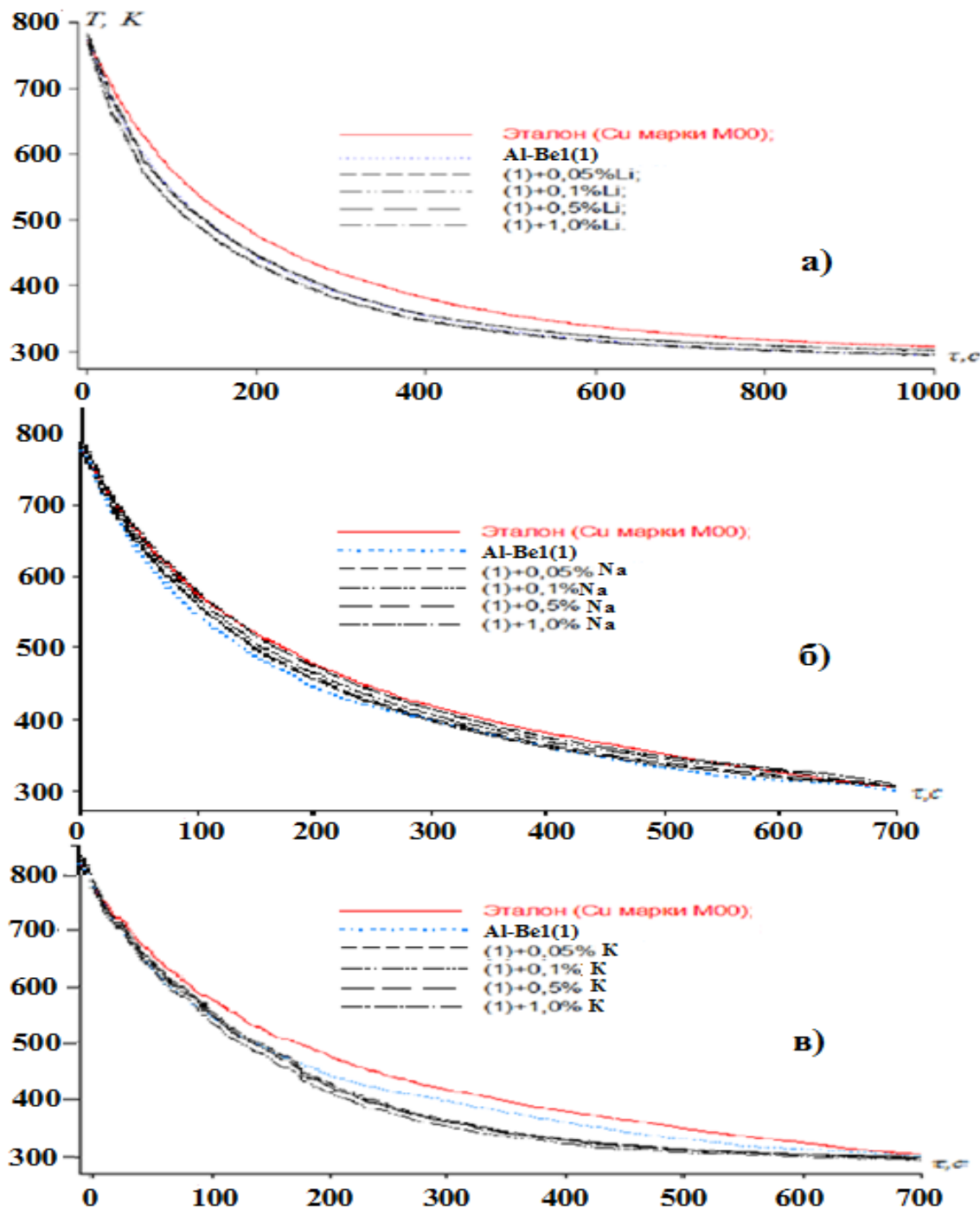


Рисунок 2.7 - Зависимость температуры (T) от времени охлаждения (τ) образцов модельного сплава AlBe1 с добавками лития (а), натрия (б) и калия (в).

Таблица 2.4

Значения коэффициентов уравнения (2.11) для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия и калия, а также для эталонного медного образца марки M00.

Содержание литий, натрий и калий в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
AlBe1(1)	326.86	9.62	446.96	5.78	3.15	0.26
(1)+0.05%Li	417.43	6.91	349.23	1.51	2.89	5.27
(1)+0.10%Li	397.79	7.11	343.96	1.55	2.83	5.34
(1)+0.50%Li	412.61	6.94	349.36	1.51	2.86	5.27
(1)+1.00%Li	406.69	7.35	344.48	1.59	2.99	5.49
(1)+0.05%Na	363.06	8.14	419.62	4.68	2.96	0.20
(1)+0.10% Na	339.83	8.60	448.91	5.49	2.92	0.25
(1)+0.50%Na	341.24	8.01	427.37	4.89	2.73	0.21
(1)+1.00%Na	342.64	7.59	440.31	5.07	2.60	0.22
(1)+0.05%K	486.15	6.25	293.23	6.43	3.04	1.89
(1)+0.10% K	480.92	6.78	293.39	5.87	3.26	1.72
(1)+0.50% K	485.11	6.43	294.17	3.04	3.12	8.95
(1)+1.0% K	477.309	6.27	291.509	6.60	2.99	1.92
Эталон	289.170	8.64	487.186	6.76	2.50	0.330

Экспериментальные кривые охлаждения хорошо аппроксимируются уравнением (2.9). Измерения теплоёмкости модельного сплава AlBe1 с добавками щелочных металлов проводились в режиме охлаждения. На графиках температуры от времени наблюдаются плавно снижающиеся линии без признаков фазовых переходов (рис. 2.7). Дифференцирование уравнения (2.9) по времени позволило получить формулу для расчёта скорости охлаждения. С помощью выражения (2.11) рассчитаны скорости охлаждения образцов и эталона.

Графики скоростей представлены на рисунке 2.8, а экспериментальные коэффициенты a , b , p , k , ab , pk , использованные в уравнении (2.10), собраны в таблице 2.4.

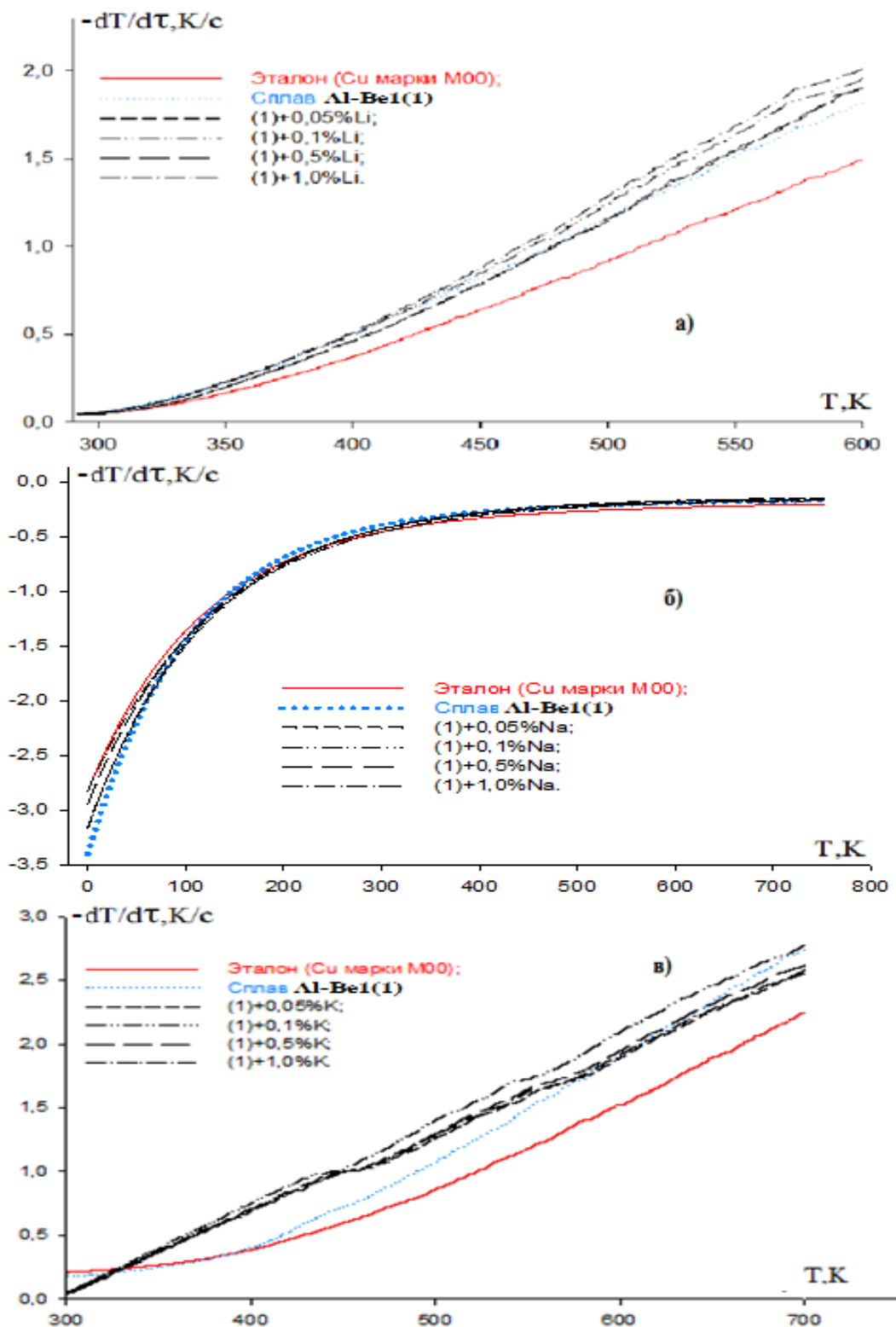


Рисунок 2.8 - Зависимость скорости охлаждения образцов модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками Li (а), Na (б), K (в) и эталонного медного образца марки M00 в зависимости от температуры

Таблица 2.5

Значения коэффициентов a , b , c , d уравнения (2.12) для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками Li, Na, K и эталонного медного образца марки M00

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции, R
AlBe1(1)	1665.90	-7.00	1.72	11.40	0.9954
(1)+0.05%Li	1846.04	-8.90	2.25	-1.54	0.9672
(1)+0.10%Li	2861.67	-15.71	3.69	-2.50	0.9489
(1)+0.50%Li	3101.95	-17.35	4.04	-2.72	0.9458
(1)+1.00%Li	3342.23	-18.98	4.38	-2.93	0.9426
(1)+0.05%Na	1661,12	-6.84	1.65	-1.08	0.9960
(1)+0.10% Na	1656.32	-6.68	1.58	-1.01	0.9970
(1)+0.50%Na	1672.42	-6.90	1.65	-1.07	0.9970
(1)+1.00%Na	1733.83	-7.04	1.62	-1.02	0.9980
(1)+0.05%K	-781.11	10.33	1.64	8.32	0.9985
(1)+0.10% K	-996.43	10.89	1.65	8.18	0.9969
(1)+0.50% K	-866.98	10.65	1.66	8.33	0.9966
(1)+1.0% K	-806.95	10.60	1,70	8.70	0.9985
Эталон	324.45	0.27	-2.87	0.14	1.000

На основе этих данных, согласно уравнению (2.6), определена удельная теплоёмкость сплава AlBe1 с щелочными металлами и эталона (медь марки M00). По итогам полиномиальной регрессии выведено общее уравнение, характеризующее зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlBe1 с добавками Li, Na и K от температуры:

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

Значения коэффициентов a , b , c , d для уравнения (2.12), соответствующие сплавам с различными щелочными металлами, а также эталонному образцу, представлены в таблице 2.5. В таблице 2.6 и на рисунке

2.9 (а) представлены рассчитанные значения удельной теплоёмкости с шагом 100 К, полученные по формуле (2.12). Анализ показывает, что теплоёмкость сплава AlBe1 растёт с температурой (свыше 500 К) и увеличением содержания лития, за исключением аномального значения при 400 К, которое не соответствует общей тенденции.

Таблица 2.6

Зависимость удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия, калия и эталонного образца (медь марки М00)

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	Рост C_p^0 , %
0.0	0.7929	0.9611	1.1185	1.2391	1.2966	63.538
0.05%Li	0.7832	0.8978	1.0927	1.2756	1.3542	72.893
0.10%Li	0.7939	0.8806	1.1053	1.3181	1.3688	72.420
0.50%Li	0.7952	0.8798	1.1263	1.3600	1.4224	78.873
1.00%Li	0.7962	0.8791	1.1348	1.3876	1.4615	83.559
0.05%Na	0.8030	0.8760	1.0200	1.1730	1.2680	-
0.10%Na	0.8010	0.8650	1.0030	1.1540	1.2570	-
0.50%Na	0.7990	0.8680	1.0110	1.1620	1.2580	-
1.00%Na	0.8030	0.8550	0.9860	1.1360	1.2420	-
0.05%K	0.9128	0.9635	1.0057	1.0518	1.1070	21.27
0.10%K	0.9127	0.9634	1.0056	1.0517	1.1069	21.26
0.50%K	0.9122	0.9629	1.0048	1.0506	1.1056	21.20
1.00%K	0.9114	0.9621	1.0038	1.0493	1.1039	21.12
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	10.419

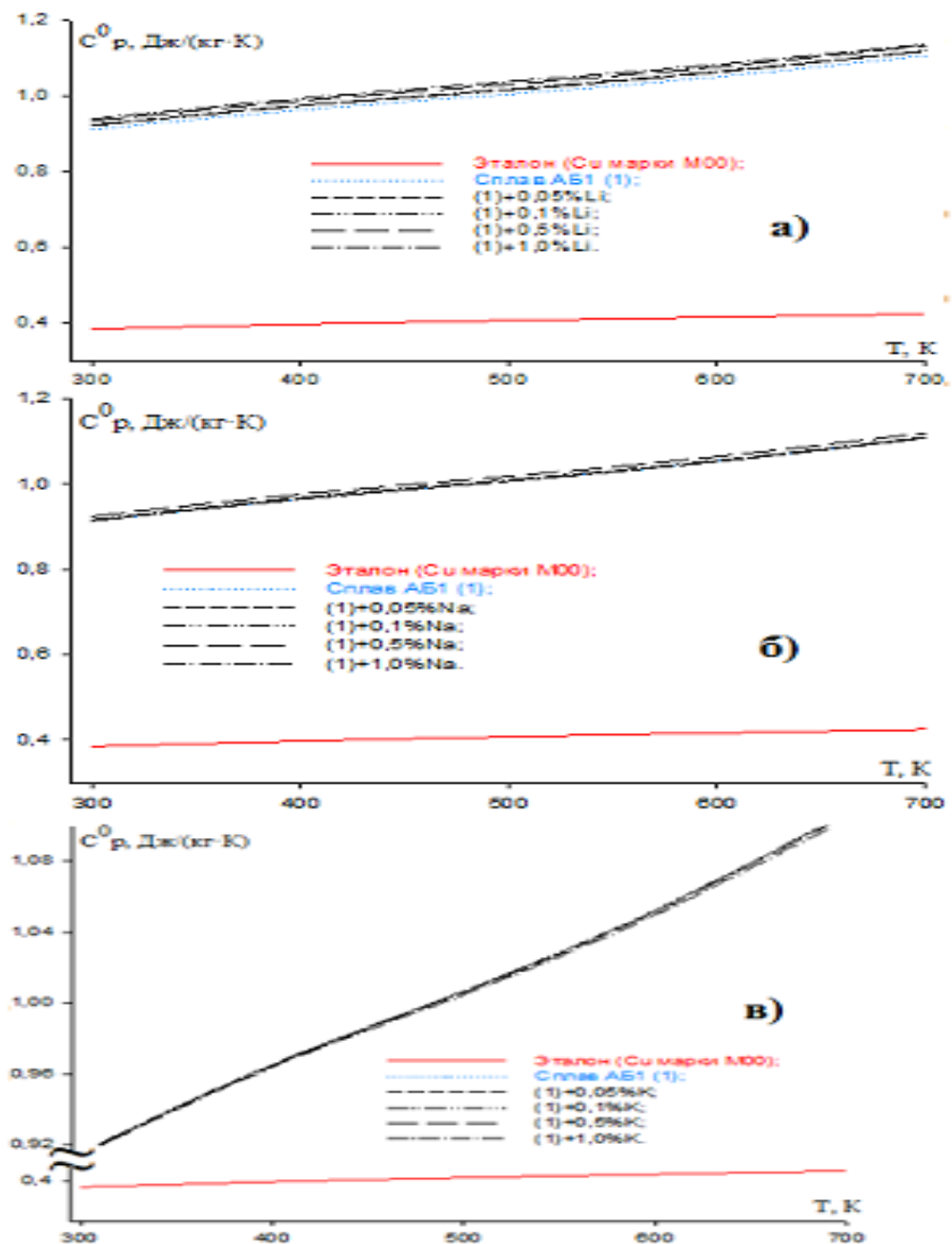


Рисунок 2.9 - Графики изменения удельной теплоёмкости модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития (а), натрия (б), калия (в), а также эталонного образца из меди марки М00 в зависимости от температуры

Далее был рассчитан коэффициент теплоотдачи модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками щелочных металлов по уравнению (2.13), с использованием значений удельной теплоёмкости и экспериментально определённых скоростей охлаждения образцов сплава с щелочными металлами.

Коэффициент теплоотдачи α – характеризует интенсивность теплообмена между поверхностью тела и окружающей средой. Коэффициент теплоотдачи α показывает, какое количество тепла передается от единицы поверхности стенки к жидкости в единицу времени при разности температур между стенкой и жидкостью в 1 градус (K).

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.13)$$

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды; S , - площадь поверхности; m - масса образца, соответственно.

На рисунках 2.10 (а, б) показана зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия и эталонного медного образца марки M00. Наблюдается тенденция увеличения коэффициента теплоотдачи с ростом температуры и концентрации щелочных металлов в сплаве AlBe1.

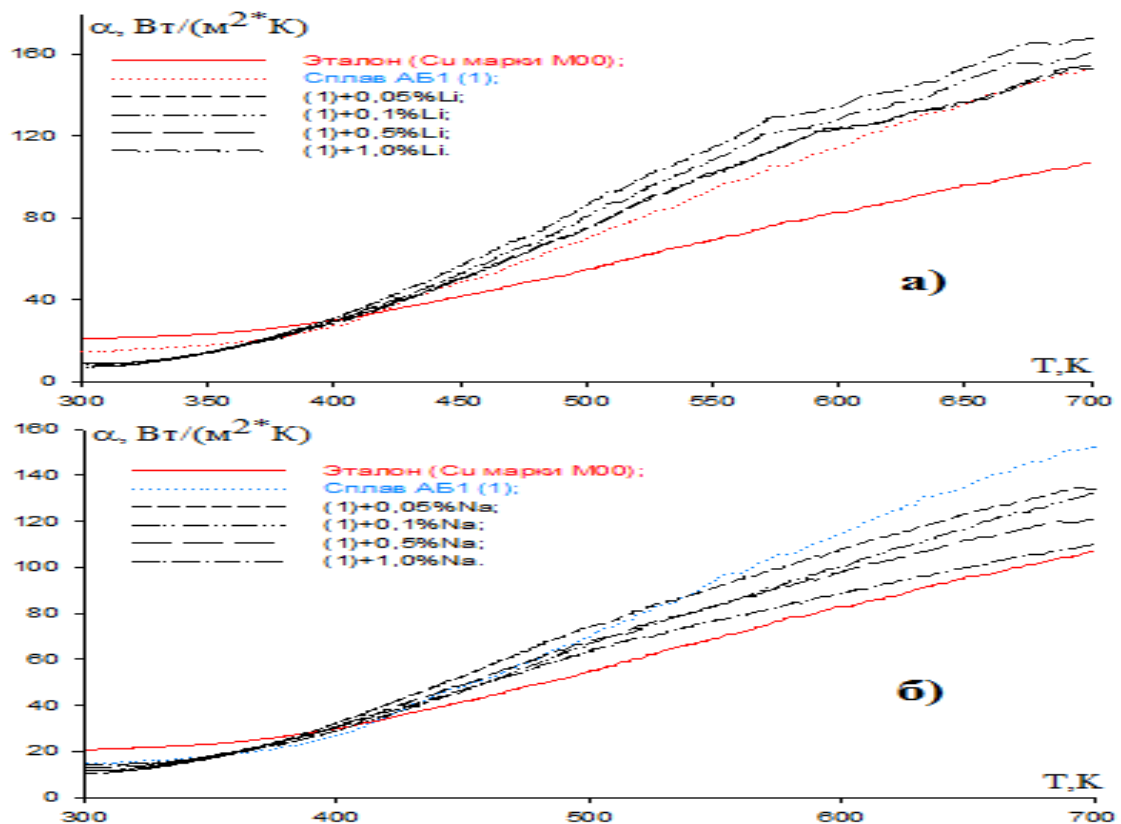


Рисунок 2.10 - Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития (а), натрия (б) и эталонного медного образца марки M00

Для вычисления температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовались полиномиальные аппроксимации удельной теплоёмкости по формуле (2.12) с коэффициентами из таблицы 2.2. Итоги расчётов термодинамических функций представлены на рисунке 2.11. При этом интегрирование удельной теплоёмкости выполнялось согласно уравнению (2.9) в рамках формул (2.10)–(2.12) для алюминиевого сплава с добавками щелочных металлов.

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.10)$$

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

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)], \quad (2.12)$$

где $T_0 = 298.15 \text{ K}$.

На рисунках 2.11 показаны рассчитанные температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlBe1 с литием, выполненные по формулам (2.7)–(2.9) с шагом 100 К. Значения изменений этих термодинамических функций для сплавов AlBe1 с добавками щелочных металлов и эталонного медного образца марки М00 приведены в таблицах 2.7 и 2.8 соответственно.

В режиме «охлаждения» была определена удельная теплоёмкость модельного алюминиевого сплава AlBe1 с литиевым легированием, используя в качестве эталона образец из меди с известной теплоёмкостью. Анализ результатов полиномиальной аппроксимации выявил, что с ростом температуры увеличиваются теплоёмкость, энтальпия и энтропия исследуемых сплавов, в то время как энергия Гиббса уменьшается. При концентрациях лития в диапазоне от 0.05 до 1.0 мас.% теплоёмкость базового сплава AlBe1 снижается при температурах ниже 450 К, после чего начинает возрастать. Похожая зависимость наблюдается для энтальпии и энтропии, в то время как энергия Гиббса демонстрирует обратную тенденцию – снижение с увеличением температуры [160-167]. Что касается добавок калия, то в том же концентрационном диапазоне (0.05-1.0) они оказывают незначительное снижение теплоёмкости исходного сплава и практически не влияют на его термодинамические характеристики.

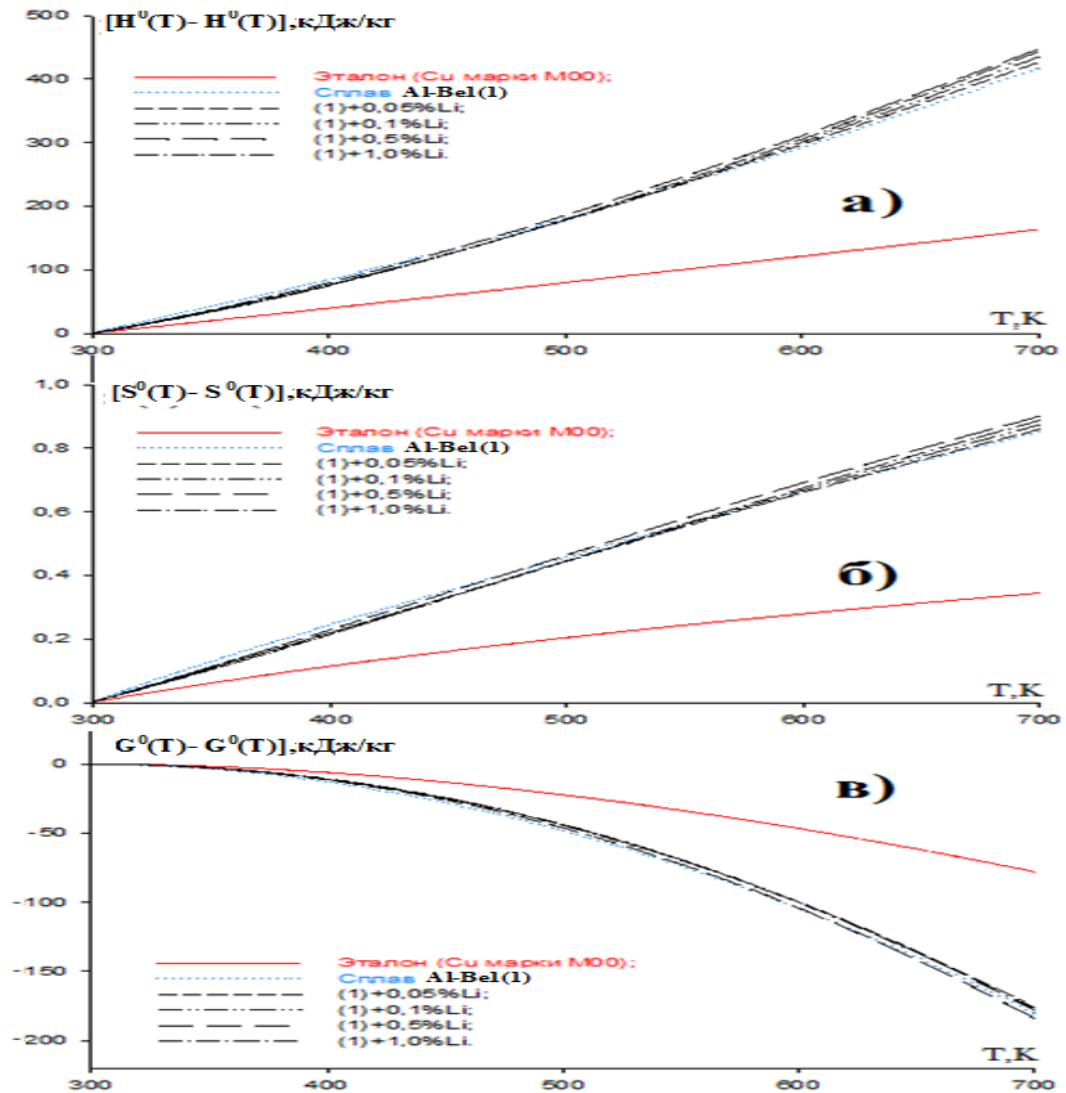


Рисунок 2.11 - Зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с литиевым легированием и эталонного образца (медь марки M00)

Анализ полиномиальных зависимостей показывает, что с ростом температуры увеличиваются теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов, тогда как энергия Гиббса уменьшается. Добавки лития, натрия и калия в концентрациях от 0.05 до 1.0 мас.% вызывают снижение теплоёмкости исходного сплава AlBe1. Вероятно, указанные изменения теплофизических характеристик и термодинамических параметров алюминиевого эвтектического сплава AlBe1 при легировании щелочными металлами обусловлены структурными преобразованиями, такими как измельчение зерен и повышение степени гетерогенности микроструктуры.

Таблица 2.7

Значения изменений энтальпии (кДж/кг) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками щелочных металлов (литий, натрий, калий) и эталонного образца (медь марки М00) в зависимости от температуры

Содержание ЦМ в сплаве, мас. %	Т. К, кДж/кг для сплавов				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	1.4874	85.1172	180.9939	292.7376	417.1284
(1)+0.05%Li	1.1200	77.0129	178.2022	297.1919	426.1000
(1)+0.10%Li	1.1429	77.1574	178.9089	300.8513	434.4508
(1)+0.50%Li	1.1686	80.2932	186.1238	311.1184	446.8590
(1)+1.00%Li	1.1340	80.4797	189.8605	320.6103	463.2350
(1)+0.05%Na	1.5212	95.8616	206.9589	326.6913	450.0207
(1)+0.10% Na	1.5225	93.7386	200.7238	316.8959	438.5571
(1)+0.50%Na	1.5248	93.7173	199.1388	311.0593	425.5688
(1)+1.00%Na	1.7754	104.4995	215.5342	329.3844	443.0451
(1)+0.05%K	1.9690	119.5797	249.6535	381.8542	510.8379
(1)+0.10% K	1.8595	115.8501	246.4696	382.8042	518.8477
(1)+0.50% K	1.9571	119.9153	252.0300	387.5922	520.8909
(1)+1.0% K	1.9925	120.8863	252.0301	384.9139	514.2476
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190

Таблица 2.8

Температурная зависимость изменений энтропии (кДж/(кг·К)) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами (Li, Na, K), и эталонного образца (медь марки М00)

Содержание ЦМ в сплаве, мас. %	[$s^0(T) - s^0(T_0^*)$], кДж/кг·К для сплавов				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	0.0050	0.2450	0.4583	0.6616	0.8532
(1)+0.05%Li	0.0037	0.2201	0.4450	0.6615	0.8601
(1)+0.10%Li	0.0038	0.2206	0.4467	0.6685	0.8744
(1)+0.50%Li	0.0039	0.2295	0.4646	0.6921	0.9012
(1)+1.00%Li	0.0038	0.2297	0.4727	0.7106	0.9303
(1)+0.05%Na	0.0051	0.3037	0.5409	0.7041	0.7858
(1)+0.10% Na	0.0051	0.2691	0.5074	0.7190	0.9064
(1)+0.50%Na	0.0051	0.2691	0.5040	0.7079	0.8844
(1)+1.00%Na	0.0059	0.3006	0.5482	0.7557	0.9310
(1)+0.05%K	0.0066	0.3436	0.6336	0.8746	1.0736
(1)+0.10% K	0.0062	0.3325	0.6235	0.8721	1.0818
(1)+0.50% K	0.0065	0.3444	0.6389	0.8861	1.0916
(1)+1.0% K	0.0067	0.3474	0.6398	0.8821	1.0815
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449

Таблица 2.9

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/(кг·К)) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами (Li, Na, K), и эталонного образца (медь марки М00)

Содержание ЦМ в сплаве, мас. %	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.9021
(1)+0.05%Li	-0.0046	-12.8822	-48.1599	-104.2287	-180.0998
(1)+0.10%Li	-0.0035	-11.0185	-44.2864	-99.7286	-175.9911
(1)+0.50%Li	-0.0035	-11.0832	-44.4295	-100.2767	-177.6030
(1)+1.00%Li	-0.0036	-11.4869	-46.1985	-104.1517	-184.0069
(1)+0.05%Na	-0.0050	-25.6340	-63.4930	-95.7730	-100.0101
(1)+0.10% Na	-0.0050	-13.9110	-52.9620	-114.4940	-195.9520
(1)+0.50%Na	-0.0050	-13.9260	-52.8420	-113.6830	-193.5050
(1)+1.00%Na	-0.0050	-15.7540	-58.5590	-124.0580	-208.6290
(1)+0.05%K	-0.0061	-17.8584	-67.1359	-142.9350	-240.6564
(1)+0.10% K	-0.0058	-17.1537	-65.3050	-140.4350	-238.4204
(1)+0.50% K	-0.0061	-17.8548	-67.4202	-144.0483	-243.2419
(1)+1.0% K	-0.0062	-18.0611	-67.8468	-144.3343	-242.8297
Эталон	-0.0035	-11.4007	-46.4908	-105.7627	-188.0041

2.4. Влияние добавок магния, цинка и кадмия на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамические функции модельного алюминиевого сплава AlBe1

Технический прогресс в важных отраслях промышленности во многом определяется свойствами легких алюминиевых сплавов. Особенно востребованы алюминиево-бериллиевые материалы, отличающиеся низкой плотностью, высокой прочностью при малом весе, термостойкостью, коррозионной устойчивостью, а также хорошей теплопроводностью и теплоёмкостью [118-128, 165]. Из литературы ясно, что введение легирующая добавка до 6% магния в алюминиевые сплавы значительно усиливает прочностные характеристики твердых растворов сплавов и показывает большой эффект прочности рассматриваемых сплавов. Сплавы серии 5xxx обладают значительно более высокими прочностными свойствами по сравнению с сплавами серии 3xxx, при этом сохраняют хорошую пластичность и обрабатываемость. Повышение прочности этих сплавов

достигается за счёт упрочнения твердых растворов магнием, что объясняется высокой эффективностью данной легирующей добавки в составе сплавов.

Сплавам, имеющим высокие содержания магния, характерна локализованная деформация, распространяемая по границам зерен 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 межзеренной коррозии сплавов, в частности, ухудшают их механические свойства или усиливают их коррозию под напряжением, что происходит при эксплуатации при высоких температурах.

Эти сплавы отличаются высокой свариваемостью, отличной анодируемостью, стойкостью к коррозии и хорошей обрабатываемостью. Благодаря этим свойствам алюминиево-магниевого сплавы (Al-Mg) широко используются в различных отраслях, особенно в агрессивных условиях эксплуатации. Они применяются в нефтяной промышленности, судостроении и оборудовании для морских и прибрежных зон с жесткими климатическими условиями [35, 122, 168].

В этом разделе представлены результаты комплексного исследования влияния добавок магния, цинка и кадмия на температурную зависимость удельной теплоёмкости и термодинамические характеристики алюминиевого сплава AlBe1. Подробное описание экспериментальной методики приведено в разделе 2.1.

Исходные образцы сплавов были получены в лабораторной шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750–850 °С. В качестве исходного сырья использовались алюминий марки А995 (ГОСТ 9498-79), алюминиево-бериллиевые лигатуры с содержанием 1.0 мас.% Be и металлический магний марки Mg95 (ГОСТ 804-93). Синтез лигатуры AlBe1 также проводился в печи сопротивления СШОЛ. Для исследований образцы

формировались методом литья в графитовые изложницы в виде цилиндров диаметром 16 мм и длиной 30 мм [120–128, 167].

Контроль химического состава осуществлялся выборочным химическим анализом и сравнением массы образцов до и после плавления. В последующий анализ включались только образцы с относительной потерей массы не более 2%, чтобы исключить влияние дефектов и потерь материала на результаты измерений.

В работе удельная теплоёмкость модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками определялась в режиме «охлаждения» на основе сравнения с теплоёмкостью эталонного медного образца. Экспериментальные методы и расчёты подробно описаны в разделе 2.2, а также в ряде публикаций [123–141, 168–169].

Обработка данных включала построение температурных кривых охлаждения, вычисление скоростей охлаждения и визуализацию результатов с использованием программного обеспечения MS Excel и Sigma Plot. Высокая точность аппроксимации подтверждается коэффициентом корреляции $R = 0.9996$, что свидетельствует о надёжности выбранной математической модели. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ в диапазоне 40–400 °C и $\pm 2.5\%$ при температурах выше 400 °C, а суммарная ошибка определения теплоёмкости не превышала 1.5 %.

Полученные экспериментальные температурные зависимости процессов охлаждения образцов хорошо аппроксимируются уравнением типа (2.10), приведённым в разделе 2.2 данного исследования.

На рисунке 2.12 (части а, б, в) представлены графики зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различными легирующими элементами: магнием (а), цинком (б) и кадмием (в). Эти графики отражают процесс естественного охлаждения образцов в условиях свободной конвекции.

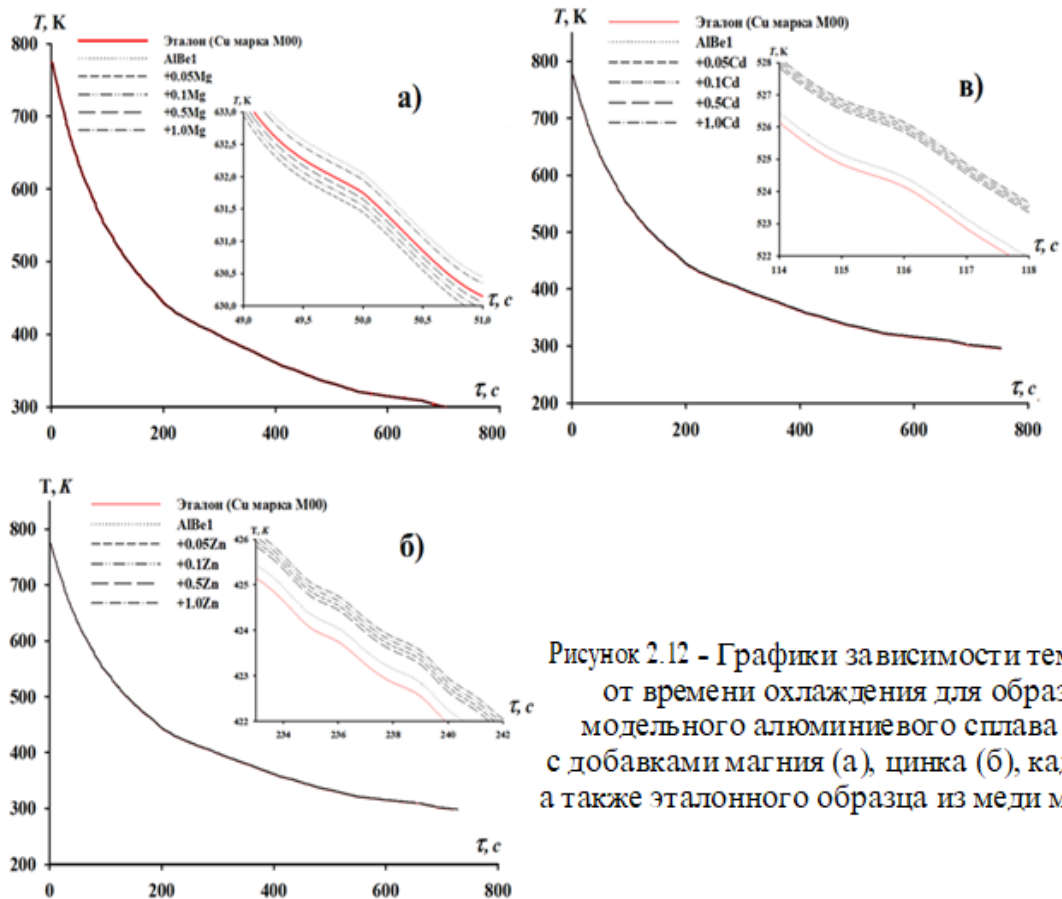


Рисунок 2.12 - Графики зависимости температуры от времени охлаждения для образцов модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния (а), цинка (б), кадмия (в), а также эталонного образца из меди марки М00

Все кривые демонстрируют характерное постепенное снижение температуры, отражающее динамику охлаждения материалов и подтверждающее корректность проведенных измерений [168].

На термограммах отсутствуют термические эффекты, указывающие на наличие фазовых превращений или переходов. Путём дифференцирования уравнения (2.10) по времени охлаждения τ было получено выражение для определения скорости охлаждения образцов исследуемых сплавов. С использованием формулы (2.11) рассчитаны скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка и кадмия, а также эталонного материала – меди марки М00. Графическое представление кривых скорости охлаждения приведено на рисунке 2.13.

В ходе анализа установлено, что скорость охлаждения образцов зависит от состава сплава, однако влияние добавок магния, цинка и кадмия на данный показатель является незначительным. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab и pk , входящих в уравнение (2.11), были определены путём обработки экспериментальных данных. Полученные параметры для всех исследованных образцов приведены в таблице 2.10.

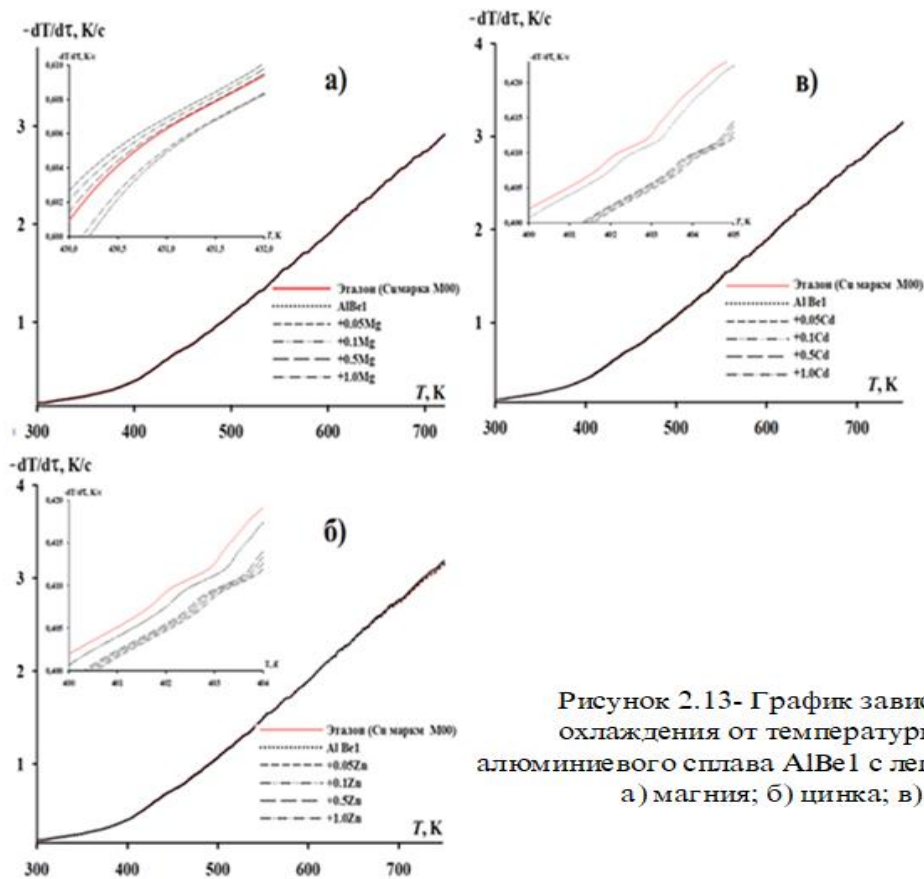


Рисунок 2.13- График зависимости скорости охлаждения от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками: а) магния; б) цинка; в) кадмия

Таблица 2.10
Значения параметров a , b , p , k , ab и pk , используемых в уравнении (2.11), для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими элементами магнием, цинком и кадмием, а также для эталонного образца из меди марки М00

Содержание Mg, Zn и Cd в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^3, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
0.0 (AlBe-1)	326.86	9.62	446.96	5.78	3.15	2.58
0.05 Mg	326.66	9.63	446.59	5.80	3.15	2.59
0.10Mg	326.67	9.63	446.68	5,80	3.15	2.59
0.50 Mg	326.68	9.63	446.87	5.80	3.15	2.59
1.00 Mg	326.70	9.63	447.05	5.79	3.15	2.59
0.05Zn	321.98	9.87	453.34	0.06	3.18	2.73
0.10 Zn	322.13	9.86	453.26	0.06	3.18	2.73
0.50 Zn	321.82	9.88	453.42	0.06	3.18	2.73
1.00 Zn	322.14	9.86	453.35	0.06	3.18	2.73
0.05 Cd	326.98	9.62	448.33	5.75	3.15	2.58
0.10 Cd	326.83	9.63	448.61	5.76	3.15	2.58
0.50 Cd	326.82	9.63	448.42	5.76	3.15	2.58
1.00 Cd	326.84	9.63	448.70	5.76	3.15	2.58
Эталон	326.84	9.62	446.68	5.79	3.15	2.58

На основе этих данных построены полиномиальные зависимости, описывающие температурную зависимость удельной теплоёмкости модельного алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием, согласно уравнению (2.12). Параметры a , b , c , d для уравнения (2.12), характеризующие тепловые свойства образцов и эталона, собраны в таблице 2.11. Расчёты удельной теплоёмкости, выполненные по формуле (2.6) с шагом в 100 K, приведены в таблице 2.12 и проиллюстрированы на рисунке 2.14.

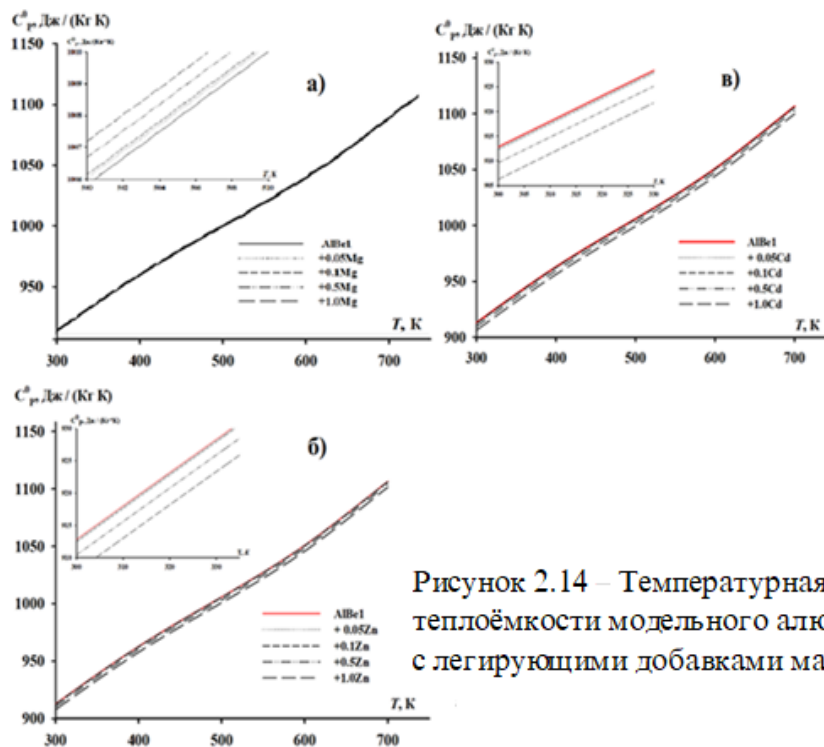


Рисунок 2.14 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками магния (а), цинка (б), кадмия (в)

Графики демонстрируют изменение скорости охлаждения образцов в процессе естественного воздушного охлаждения. Влияние добавок Mg, Zn и Cd в исследуемом концентрационном диапазоне на кинетику охлаждения не носит резкого характера, что свидетельствует о схожем теплообменном поведении сплавов. Полученные зависимости использованы при расчётах удельной теплоёмкости по формуле (2.6).

Согласно данным литературных источников и результатам экспериментальных исследований, проведённых для определения удельной теплоёмкости модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 и его модификаций с добавлением легирующих элементов [141-147], с использованием уравнения (2.15) были построены полиномиальные зависимости теплоёмкости от температуры.

Таблица 2.11

Значения коэффициентов a , b , c , d в полиномиальном уравнении (2.12), описывающем температурную зависимость удельной теплоёмкости модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком, кадмием, а также эталонного образца на основе меди (марка М00)

Содержание Mg, Zn и Cd в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , 10^{-2} Дж/(кг·К ³)	d , 10^{-6} Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции, R^2
0.0 (AlBe-1)	633.265	1.43	2.11	1.47	0.995
0.05 Mg	633.483	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10Mg	633.527	1.43	2.11	1.47	0.999
0.50 Mg	633.973	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Mg	634.632	1.43	2.11	1.47	0.999
0.05Zn	632.910	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10 Zn	630.850	1.43	2.11	1.47	0.999
0.50 Zn	628.280	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Zn	633.270	1.43	2.11	1.47	0.999
0.05 Cd	633.086	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10 Cd	632.749	1.43	2.11	1.47	0.999
0.50 Cd	630.059	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Cd	626.695	1.43	2.11	1.47	0.999
Эталон	324.454	0.27	0.028	0.142	1.000

В результате регрессионного анализа определены соответствующие коэффициенты, отражающие адекватность аппроксимации экспериментальных данных.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + d^{-8}T^3 \quad (2.15)$$

$$C_p^{0\text{AMr6}} = 197.8304 - 0.7362T + 5.38 \cdot 10^{-3}T^2 + 4.4 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (R=0.9991)$$

$$C_p^{0\text{C8}} = 113.4286 + 0.3276T - 3.3571 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.6667 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (R=0.9997)$$

Анализ данных, представленных в таблице 2.12 и на рисунке 2.14, показывает, что удельная теплоёмкость алюминиевого сплава AlBe1 увеличивается как с ростом температуры, так и с повышением концентрации легирующих элементов — магния, цинка и кадмия. Это свидетельствует о значительном влиянии легирования на термические свойства сплава.

На основании рассчитанных значений удельной теплоёмкости для сплава AlBe1, модифицированного вышеуказанными элементами, а также с

привлечением экспериментально определённых скоростей охлаждения образцов, были вычислены значения коэффициента теплоотдачи. Расчёты проводились согласно уравнению (2.13), которое учитывает тепловой баланс при конвективном теплообмене исследуемых образцов с окружающей средой.

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.13)$$

где T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S , m - площадь поверхности и масса образца, соответственно.

Таблица 2.12

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком, кадмием, а также эталонного материала (медь марки М00)

Содержание магния, цинка и кадмия в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	400	500	600	700
0.0 (AlBe-1)	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
0.05 Mg	913.05	963.02	1006.03	1050.96	1106.61
0.10Mg	913.13	963.09	1006.13	1051.07	1106.73
0.50 Mg	913.63	963.61	1006.67	1051.63	1107.31
1.00 Mg	914.20	964.15	1007.18	1052.12	1107.76
0.05Zn	912.75	962.69	1005.72	1050.66	1106.29
0.10 Zn	912.48	962.43	1005.46	1050.39	1106.04
0.50 Zn	910.42	960.37	1003.39	1048.33	1103.98
1.00 Zn	907.85	957.79	1000.83	1045.76	1101.41
0.05 Cd	912.65	962.60	1005.63	1050.56	1106.21
0.10 Cd	912.31	962.26	1005.30	1050.23	1105.88
0.50 Cd	909.62	959.57	1002.60	1047.53	1103.18
1.00 Cd	906.26	956.21	999.24	1044.17	1099.82
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

На рисунке 2.15 представлены графики температурной зависимости коэффициента теплоотдачи для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками магния (а), цинка (б) и кадмия (в). Анализ данных позволяет проследить влияние каждого из легирующих элементов на теплообменные характеристики сплава в широком температурном диапазоне.

Видно, что добавки этих металлов и рост температура увеличивают коэффициент теплоотдачи исходного сплава. Это можно объясняет тем, что с повышением температуры появляются тепловые неоднородности в металле и сплавах, вызывающие усиление рассеивания электронов.

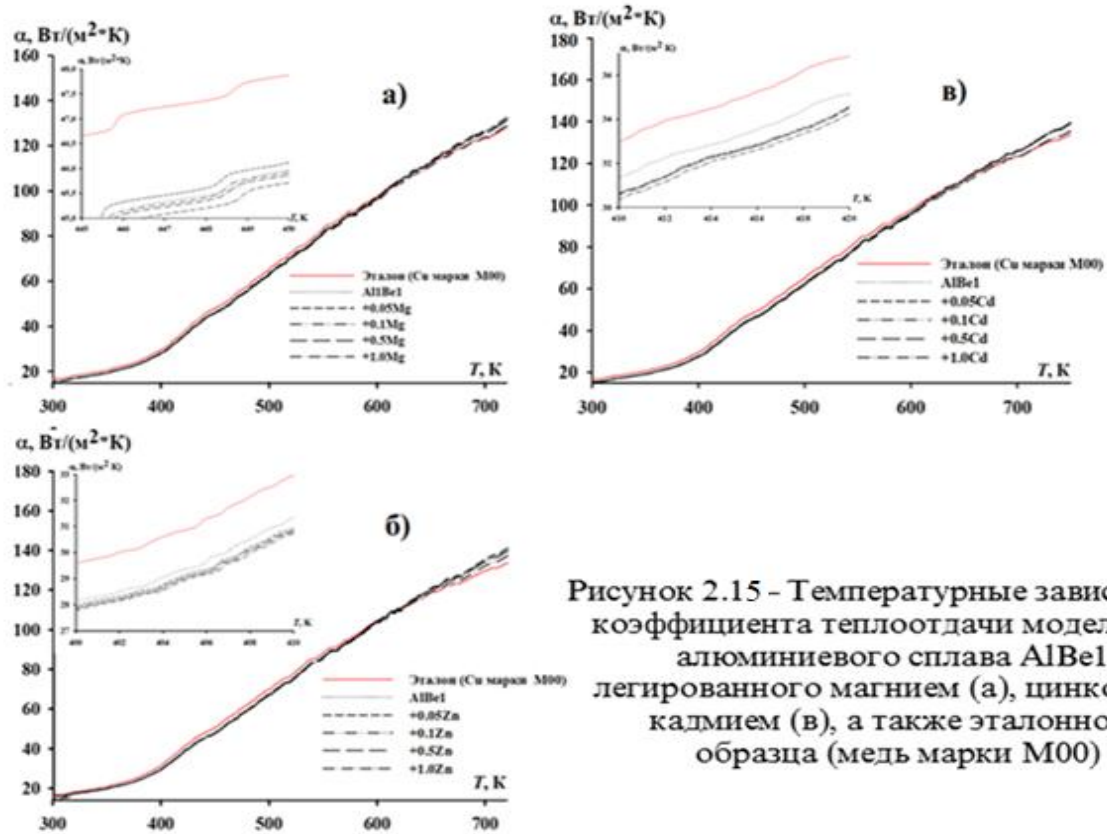


Рисунок 2.15 – Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием (а), цинком (б), кадмием (в), а также эталонного образца (медь марки М00)

Результаты численного моделирования приведены в таблицах 2.13–2.15. Анализ представленных данных показывает, что при возрастании температуры наблюдается монотонный рост значений энтальпии и энтропии исследуемых сплавов, в то время как энергия Гиббса снижается, что согласуется с термодинамическими представлениями о поведении систем при нагреве.

Кроме того, на основании таблиц 2.13 и 2.14 можно отметить, что введение легирующих добавок (в пределах 0.05-1.0 мас.%) приводит к умеренному увеличению энтальпии и энтропии по сравнению с немодифицированным сплавом AlBe1. В то же время значения энергии Гиббса, представленные в таблице 2.15, демонстрируют противоположную тенденцию – уменьшение, что свидетельствует о повышенной термодинамической устойчивости легированных сплавов при повышенных температурах.

Таблица 2.13

Изменение удельной энтальпии (кДж/кг) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка, кадмия и эталонного материала (медь марки М00) в зависимости от температуры.

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т. К				
	300	400	500	600	700
0.0 (AlBe-1)	1.6878	95.5632	194.0141	296.7896	404.5205
0.05 Mg	1.6882	95.5853	194.0581	296.8553	404.6080
0.10Mg	1.6883	95.5898	194.0669	296.8685	404.6256
0.50 Mg	1.6891	95.6353	194.1571	297.0034	404.8051
1.00 Mg	1.6903	95.7025	194.2901	297.2023	405.0699
0.05Zn	1.6875	95.5531	193.9941	296.7596	404.4807
0.10 Zn	1.6871	95.5268	193.9420	296.6817	404.3769
0.50 Zn	1.6833	95.3171	193.5264	296.0602	403.5495
1.00 Zn	1.6785	95.0550	193.0070	295.2834	402.5154
0.05 Cd	1.6874	95.5449	193.978	296.7355	404.4485
0.10 Cd	1.6868	95.5107	193.9101	296.6340	404.3134
0.50 Cd	1.6818	95.2367	193.3670	295.8218	403.2321
1.00 Cd	1.6756	94.8941	192.6880	294.8065	401.8805
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190

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

Таблица 2.14

Температурная зависимость изменений удельной энтропии (кДж/(кг·К)) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка, кадмия и эталонного образца (медь марки М00)

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас. %	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
	Т. К				
	300	400	500	600	700
0.0 (AlBe-1)	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.8481
0.05 Mg	0.0056	0.2754	0.4949	0.6823	0.8484
0.10Mg	0.0056	0.2754	0.4950	0.6823	0.8483
0.50 Mg	0.0056	0.2756	0.4952	0.6826	0.8487
1.00 Mg	0.0057	0.2758	0.4956	0.6831	0.8493
0.05Zn	0.0056	0.2753	0.4948	0.6820	0.8480
0.10 Zn	0.0056	0.2752	0.4946	0.6818	0.8477
0.50 Zn	0.0056	0.2747	0.4936	0.6804	0.8460
1.00 Zn	0.0056	0.2739	0.4923	0.6786	0.8438
0.05 Cd	0,0056	0.2753	0.4948	0.6820	0.8479
0.10 Cd	0.0056	0.2752	0.4946	0.6817	0.8476
0.50 Cd	0.0056	0.2744	0.4932	0.6799	0,8454
1.00 Cd	0.0056	0.2734	0.4915	0.6775	0,8425
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449

Таблица 2.15

Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка, кадмия и эталонного образца (медь марки М00).

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас. %	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
0.0 (AlBe-1)	-0.00522	-14.582	-53.422	-112.488	-189.141
0.05 Mg	-0.0052	-14.585	-53.434	-112.514	-189.183
0.10Mg	-0.0052	-14.586	-53.436	-112.519	-189.192
0.50 Mg	-0.0052	-14.593	-53.462	-112.571	-189.279
1.00 Mg	-0.0052	-14.603	-53.499	-112.649	-189.408
0.05Zn	-0.0052	-14.580	-53.416	-112.476	-189.121
0.10 Zn	-0.0052	-14.576	-53.401	-112.446	-189.071
0.50 Zn	-0.0052	-14.544	-53.285	-112.203	-188.668
1.00 Zn	-0.0052	-14.503	-53.139	-111.900	-188.165
0.05 Cd	-0.0052	-14.579	-53.411	-112.467	-189.106
0.10 Cd	-0.0052	-14.574	-53.392	-112.427	-189.040
0.50 Cd	-0.0052	-14.531	-53.239	-112.110	-188.514
1.00 Cd	-0.0052	-14.477	-53.049	-111.714	-187.856
Эталон	-0.00220	-6.107	-22.243	-46.585	-77.902

В заключение следует отметить, что в режиме «охлаждения», используя известные значения теплоёмкости эталонного медного образца и экспериментально определённые скорости охлаждения образцов модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими компонентами (Mg, Zn, Cd), были получены точные значения удельной теплоёмкости исследуемых сплавов в широком температурном диапазоне.

По этих значениях были построены полиномиальные зависимости температурной зависимости теплоёмкости сплавов, аппроксимируемые четырёхчленными уравнениями. Влияние легирующих элементов на теплоёмкость сплавов AlBe1 проявляется в незначительном снижении удельной теплоёмкости.

Анализ полученных полиномиальных зависимостей показал, что с повышением температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия модельных алюминиевых сплавов AlBe1 увеличиваются, тогда как энергия Гиббса демонстрирует тенденцию к снижению. В диапазоне концентраций добавок магния, цинка и кадмия (0.05–1.0 мас.%) наблюдается снижение теплоёмкости по сравнению с исходным сплавом AlBe1.

Подобные изменения теплофизических и термодинамических характеристик можно объяснить возрастанием гетерогенности и структурной неоднородности сплавов, что обусловлено влиянием легирующих элементов на микроструктуру и фазовый состав данных материалов. Это приводит к изменению энергетических и тепловых параметров, отражающих сложную взаимосвязь между химическим составом, структурой и термодинамическими свойствами сплавов.

2.5. Исследование температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием

Современные требования к качеству, надежности и функциональности изделий из цветных металлов, в том числе алюминиевых сплавов, непрерывно возрастают. В этой связи особое внимание уделяется разработке и применению алюминиевых сплавов, отличающихся высокой прочностью и пластичностью, низкой плотностью, устойчивостью к коррозии и рядом других полезных физико-механических свойств [149-170].

Физико-технические характеристики, такие как теплоёмкость, коэффициент линейного расширения, плотность, теплопроводность и температуропроводность, играют ключевую роль в оценке поведения алюминиевых сплавов в условиях теплового и механического воздействия [148]. Благодаря сочетанию таких качеств, как малая плотность, высокая удельная прочность, термостойкость, стойкость к коррозии и развитые

теплофизические свойства, рассматриваемые сплавы нашли широкое применение в различных технических областях [21, 144-148].

В данном разделе изложены результаты экспериментальных исследований теплофизических и термодинамических характеристик модельного алюминиево-бериллиевого сплава $AlBe1$, модифицированного легирующими добавками титана, ванадия и ниобия. Изучение проводилось в режиме естественного охлаждения, что позволило определить удельную теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи и поведение термодинамических функций исследуемых материалов.

В работе представлены результаты исследования теплоёмкости и термодинамических свойств алюминиевого сплава $AlBe1$, легированного Ti , V и Nb .

Определение удельной теплоёмкости при охлаждении проводилось по методике, описанной в источниках [123-140, 156, 157]. Дополнительно для расчёта коэффициента теплоотдачи регистрировались кривые охлаждения – в зависимости температуры от времени при естественном охлаждении на воздухе.

На рисунке 2.16 представлены экспериментальные кривые $T(\tau)$ для образцов $AlBe1$, легированных Ti , V и Nb . Показано, что температурное поведение при охлаждении хорошо аппроксимируется функцией определённого по уравнение 2.9.

Зависимости скоростей охлаждения образцов из модельного алюминиевого сплава $AlBe1$, легированных титаном, ванадием и ниобием от температуры, а также эталонного образца из меди марки $M00$ представлены на рисунке 2.17.

Анализ полученных графиков зависимости температуры от времени охлаждения (τ) показывает, что кривые для всех исследованных образцов имеют вид наклонных, почти линейных участков, что свидетельствует о равномерном снижении температуры во времени.

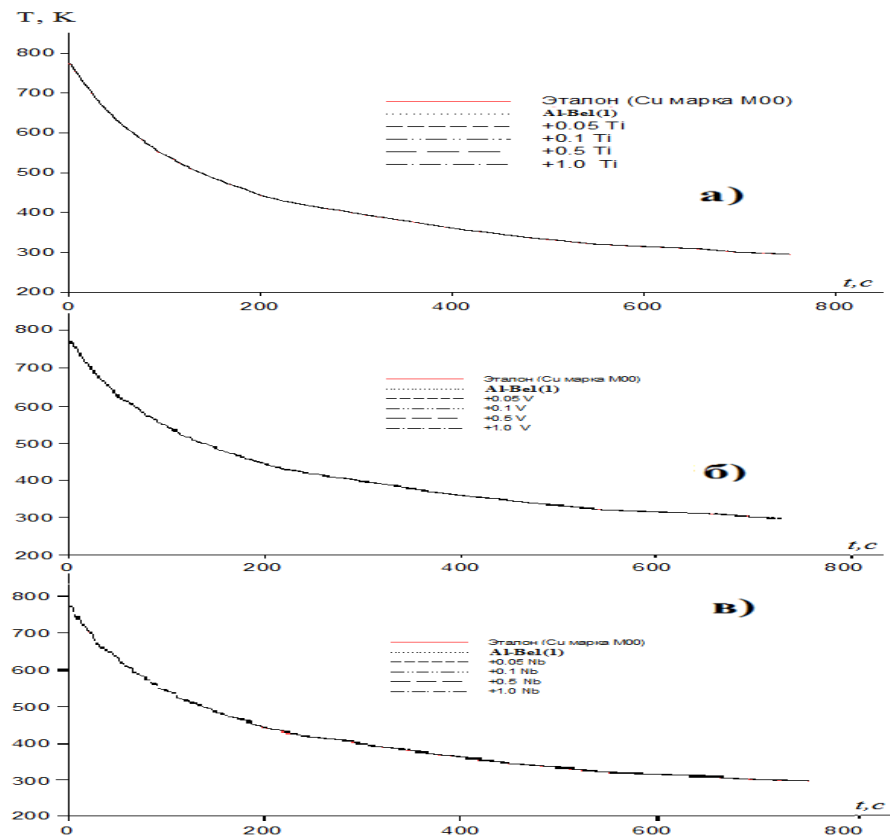


Рисунок 2.16 – Графики изменения температуры во времени ($T = f(\tau)$) при охлаждении образцов модельного сплава AlBe1, легированных добавками титана, ванадия и ниобия

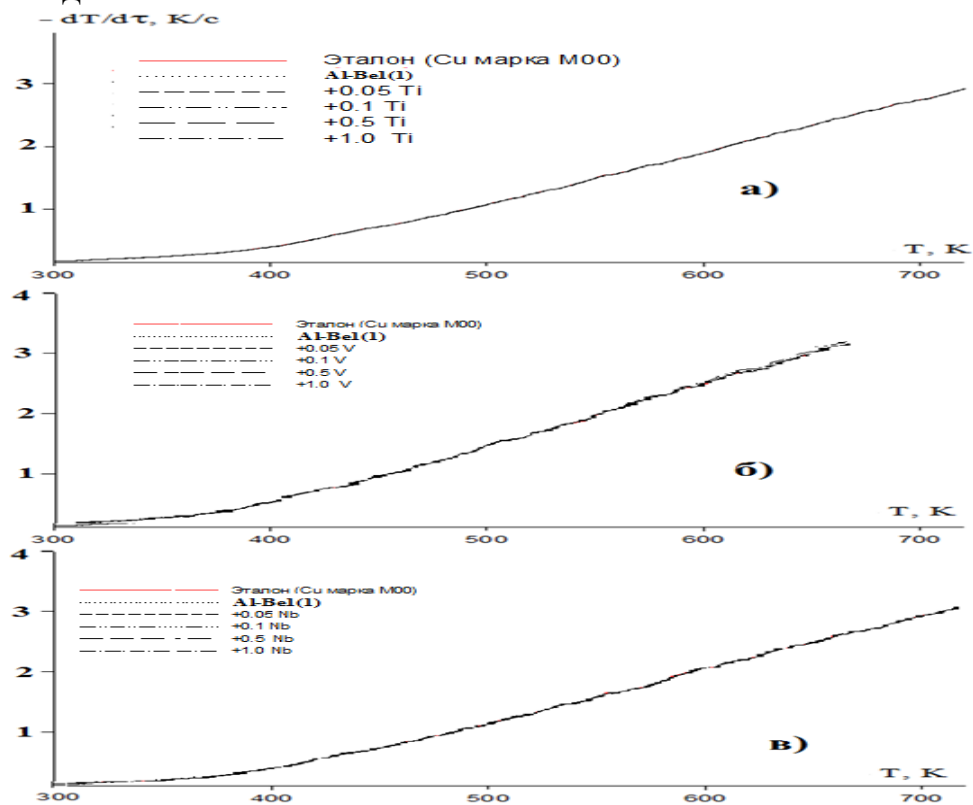


Рисунок 2.17 – Графики температурной зависимости скоростей охлаждения модельного сплава AlBe1, легированного Ti, V, Nb, и эталона на основе меди (M00)

Такая форма кривых указывает на отсутствие выраженных термических эффектов, обусловленных фазовыми превращениями, что характерно для сплавов в исследуемом температурном диапазоне.

Для количественной оценки процессов охлаждения было использовано дифференцирование уравнения (2.9) по времени (τ), позволяющее определить скорость охлаждения образцов.

На основе этого уравнения (2.10) проведён расчёт скоростей охлаждения сплавов AlBe1, легированных титаном, ванадием и ниобием, а также эталонного образца на основе меди. Расчёты показали, что добавление указанных переходных металлов не вызывает резкого изменения скорости теплоотвода, однако вносит определённые коррективы в характер температурного спада в зависимости от типа и концентрации легирующего элемента.

Добавки тугоплавких элементов в концентрационном диапазоне 0.05–1.0 мас.% практически не приводят к резким отклонениям в поведении сплавов по сравнению с эталоном, что свидетельствует об их термической стабильности и равномерном распределении тепловых потоков в процессе охлаждения.

Анализ графики скоростей охлаждения исследуемых образцов позволил вычислить экспериментальные коэффициенты a , b , p , k , ab и pk , используемые в уравнении (2.11). Итоговые значения этих параметров сведены в таблице 2.16.

Величина удельной теплоёмкости модельного алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием также определялась в режиме «охлаждения». Обработка результатов измерений и построение графиков проводились с использованием программ MSExcel и SigmaPlot. На основе рассчитанных значений скоростей охлаждения, полученных для образцов сплавов, с использованием уравнения (2.6) были определены значения удельной теплоёмкости алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, модифицированного добавками титана, ванадия и ниобия, а также эталонного

образца из меди марки М00. В результате применения метода полиномиальной регрессии было сформулировано обобщённое уравнение (2.12), описывающее температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава AlBe1, легированного указанными переходными металлами.

Таблица 2.16

Расчётные коэффициенты (a , b , p , k , ab , pk) из уравнения (2.11), соответствующие экспериментальным кривым охлаждения для сплавов AlBe1 с Ti, V, Nb и эталона (Cu М00)

Содержание Ti, V, Nb в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-1}, K \cdot c^{-1}$
0.00	326.86	9.62	446.95	5.78	3.15	2.58
0.05 Ti	326.87	9.62	447.14	5.78	3.15	2.58
0.10 Ti	326.84	9.62	487.18	6.76	3.15	2.58
0.50 Ti	326.85	9.62	446.86	5.78	3.15	2.58
1.00 Ti	326.87	9.62	447.05	5.78	3.15	2.58
0.05 V	326.82	9.62	446.49	5.78	3.15	2.58
0.10 V	326.83	9.62	446.59	5.78	3.15	2.58
0.50 V	326.81	9.62	446,40	5.79	3.15	2.59
1.00 V	323.13	9.81	451.75	5.97	3.17	2.70
0.05 Nb	326.90	9.62	447.41	5.77	3.15	2.58
0.10 Nb	326.83	9.62	446.59	5.78	3.15	2.58
0.50 Nb	326.90	9.62	447.51	5.77	3.15	2.58
1.00 Nb	326.76	9.62	447.78	5.77	3.15	2.58
Эталон	326.84	9.62	446.68	5.79	3.15	2.58

Коэффициенты a , b , c , d входящие в уравнение (2.12), были получены посредством обработки экспериментальных данных в программной среде *SigmaPlot*. Их численные значения приведены в таблице 2.17.

Расчёт удельной теплоёмкости сплавов проводился через каждые 100 К с использованием указанного полинома (2.12). Итоговые значения представлены в таблице 2.18, а также визуализированы на рисунке 2.18.

Таблица 2.17

Числовые значения коэффициентов a , b , c , d , входящих в выражение (2.12), описывающее температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава AlBe1, с титаном, ванадием, ниобием и эталона (медь марки М00)

Содержание титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-6}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции, R
0.00	633.26	1.43	-2.10	1.47	0.9998
0.05 Ti	633.22	1.43	-2.11	1.47	0.9999
0.10 Ti	677.51	1.14	-1.51	1.06	0.9998
0.50 Ti	683.49	1.08	-1.36	0.95	0.9998
1.00 Ti	668.26	1.13	-1.38	0.86	0.9998
0.05 V	633.17	1.43	-2.11	1.47	0.9998
0.10 V	677.47	1.14	-1.51	1.06	0.9997
0.50 V	683.43	1.08	-1.36	0.95	0.9997
1.00 V	667.94	1.13	-1.38	0.86	0.9998
0.05 Nb	666.07	1.17	-1.44	8.87	0.9996
0.10 Nb	687.05	1.05	-1.26	7.94	0.9998
0.50 Nb	683.75	1.06	-1.26	7.95	0.9997
1.00 Nb	698.14	0.93	-1.01	6.43	0.9998
Эталон	324.45	0.27	-2.87	0.14	1.0000

Анализ показывает, что при постоянной температуре увеличение содержания легирующих элементов (Ti, V, Nb) приводит к снижению удельной теплоёмкости алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

На следующем этапе по выражению (2.13) был рассчитан коэффициент теплоотдачи для образцов, легированных титаном. Расчёт выполнялся на основе ранее определённых значений удельной теплоёмкости и экспериментально зафиксированных скоростей охлаждения.

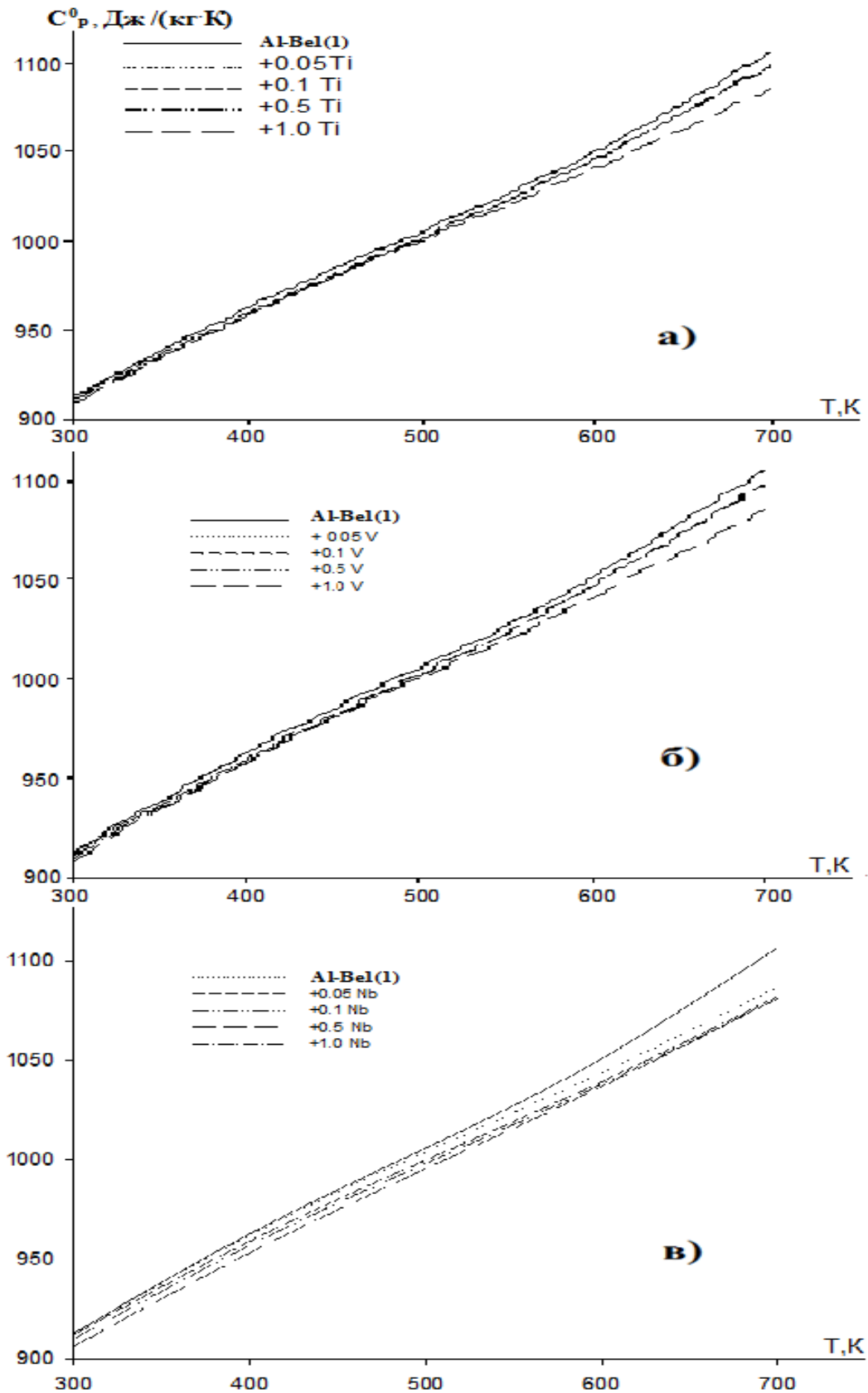


Рисунок 2.18 - Графики температурной зависимости удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) для модельного сплава AlBe1 , модифицированного добавками титана (а), ванадия (б) и ниобия (в)

Таблица 2.18

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, модифицированного добавками
титана, ванадия и ниобия

Содержание титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас. %	Т, К				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
0.05 Ti	912.79	962.74	1005.77	1050.70	1106.35
0.10 Ti	912.23	959.75	1002.51	1046.87	1099.19
0.50 Ti	910.68	958,56	1001.99	1046.66	1098.25
1.00 Ti	909.15	958.42	1000.79	1041.45	1085.58
0.05 V	912.74	962.69	1005.72	1050.65	1106.30
0.10 V	912.19	959.71	1002.47	1046.83	1099.15
0.50 V	910.63	958.51	1001.93	1046.60	1098.20
1.00 V	908.77	958.01	1000.37	1041.01	1085.12
0.05 Nb	912.62	962.03	1003.94	1043.66	1086.51
0.10 Nb	912.18	959.06	999.80	1039.15	1081.89
0.50 Nb	909.82	957.03	998.13	1037.87	1081.04
1.00 Nb	906.27	953.25	995.46	1036.76	1081.01
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

Температурные зависимости удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном (а), ванадием (б), ниобием (в), а также для эталонного материала — меди марки М00, представлены на рисунке 2.18. Эти зависимости наглядно демонстрируют, как введение различных легирующих элементов влияет на тепловое поведение алюминиево-бериллиевого сплава в широком диапазоне температур. Рисунок 2.19 иллюстрирует поведение коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры для тех же сплавов.

Как следует из графиков, при повышении температуры и с увеличением содержания легирующих компонентов коэффициент теплоотдачи сплава AlBe1 возрастает.

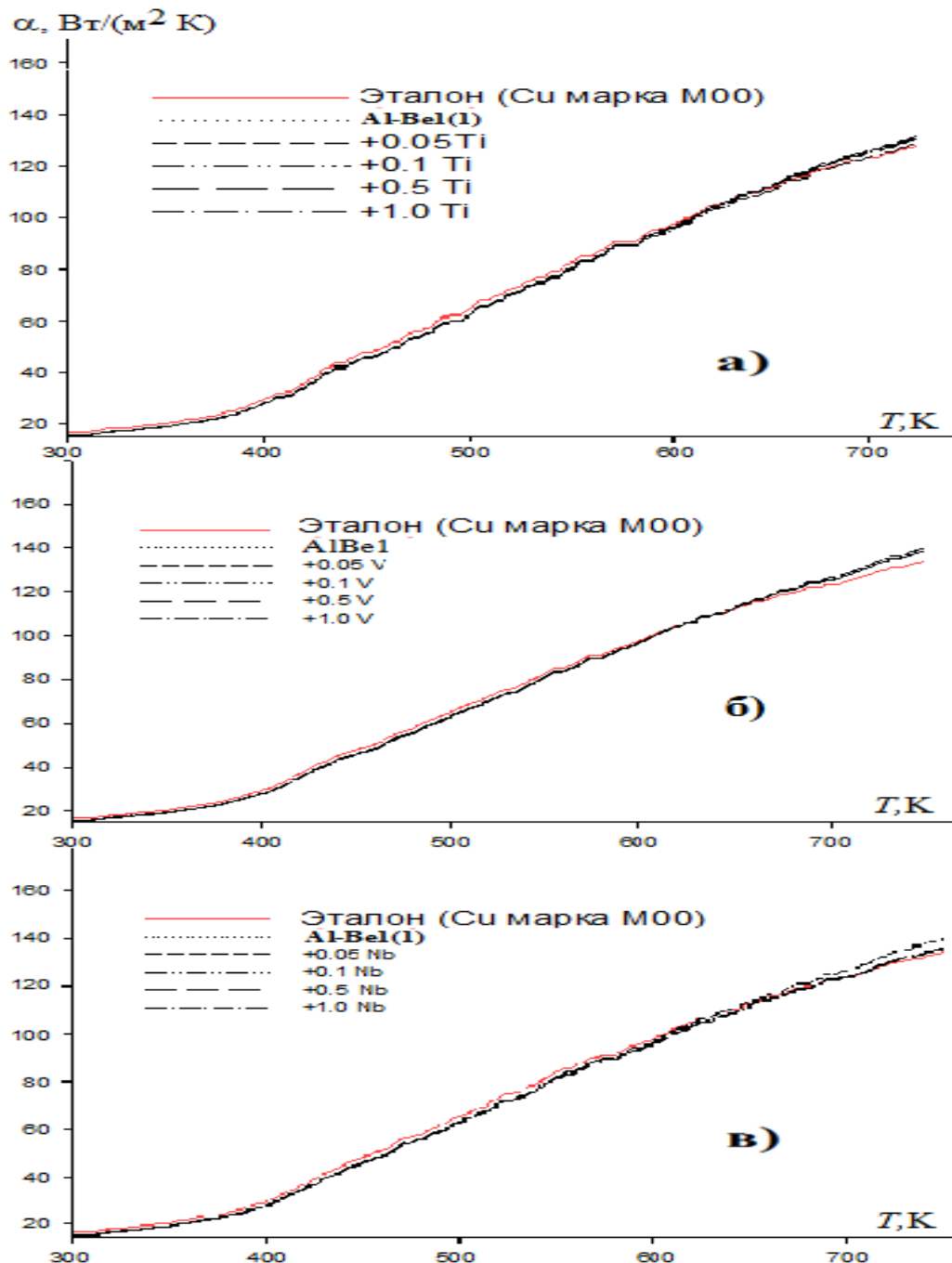


Рисунок 2.19 - Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном (а), ванадием (б), ниобием (в), а также для эталонного образца из меди (марка М00)

Температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были рассчитаны на основе уравнений (2.7)–(2.9), с использованием

полиномиальных выражений удельной теплоёмкости, представленных в виде уравнения (2.12). Значения соответствующих коэффициентов приведены в таблице 2.18.

Итоговые результаты расчётов термодинамических характеристик сплавов AlBe1, легированных титаном, ванадием и ниобием, представлены в графической форме на рисунках 2.20-2.22, а также сведены в таблицы 2.19-2.21.

В таблице 2.19 представлены рассчитанные значения изменения энтальпии модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками титана, ванадия и ниобия в зависимости от температуры. Значения энтальпии получены путем интегрирования полиномов удельной теплоёмкости, описывающих температурную зависимость теплоёмкости сплавов согласно уравнению (2.12).

Рост температуры приводит к увеличению внутренней энергии системы, что отражается на росте энтальпии. Добавки легирующих элементов влияют на микроструктуру и термические свойства сплава, что в свою очередь приводит к незначительным изменениям в значениях энтальпии по сравнению с исходного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

Таким образом, данные таблицы демонстрируют, что с повышением температуры происходит накопление тепловой энергии в сплаве, а легирование титаном, ванадием и ниобием оказывает влияние на величину энтальпийных изменений, что важно учитывать при прогнозировании термической устойчивости и рабочих характеристик материалов.

В рисунке 2.20 иллюстрирована температурная зависимость изменения термодинамических параметров – энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) – для сплава AlBe1 с добавлением титана, по сравнению с эталонным образцом из меди (Cu, марка М00). Согласно этим графикам, по мере повышения температуры наблюдается увеличение энтальпии и энтропии, что связано с накоплением тепловой энергии и ростом хаотичности в кристаллической решётке.

В то же время энергия Гиббса снижается с ростом температуры, что связано с термодинамической тенденцией системы к максимальной стабильности при повышенных температурах.

Сравнение с эталонным медным образцом показывает, что легирование титана в сплаве AlBe1 приводит к характерным изменениям в термодинамических свойствах, что может быть связано с изменением микроструктуры и взаимодействием атомов различных элементов в сплаве. Эти данные важны для понимания тепловой устойчивости и поведения сплава при эксплуатации в различных температурных режимах.

В таблице 2.20 представлены расчётные значения изменения энтропии модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием, ниобием, а также эталона из меди (Cu марки M00) в зависимости от температуры. Энтропия отражает степень беспорядка в системе и её способность к обмену тепловой энергией (рис. 2.21-2.22).

Наблюдаемое увеличение энтропии с ростом температуры объясняется усилением теплового движения атомов и повышением хаотичности структуры сплава. Легирование титана, ванадия и ниобия оказывает влияние на кристаллическую решётку алюминиево-бериллиевого сплава, что приводит к изменению энергетического состояния и увеличению энтропии по сравнению с чистым сплавом или эталоном.

Различия в значениях энтропии для различных легирующих элементов связаны с их атомной массой, размером и взаимодействием с основными компонентами сплава, что влияет на микроструктуру и термодинамическое поведение материала. Эти изменения играют важную роль при анализе стабильности и технологических свойств сплавов в условиях различных температурных режимов.

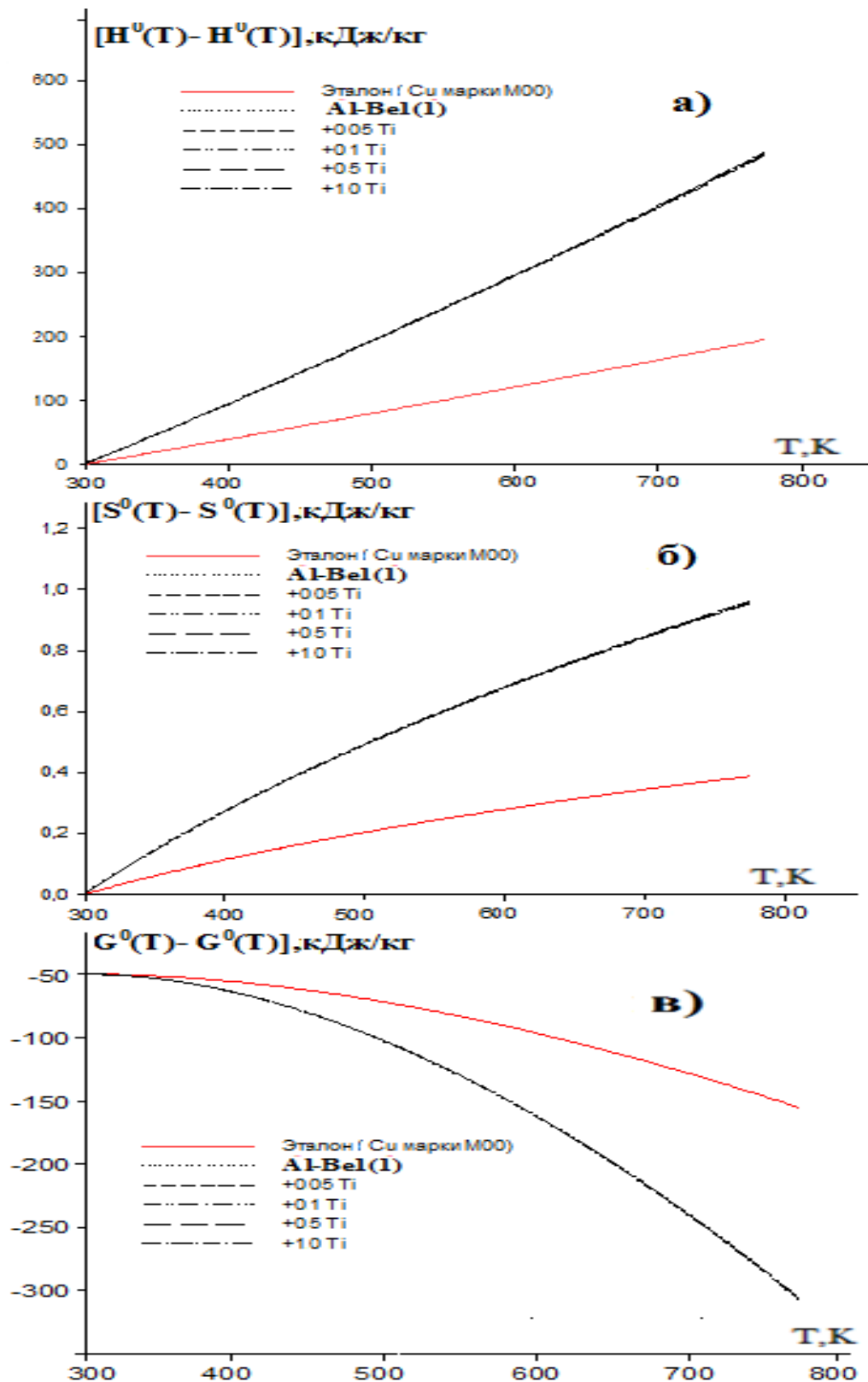


Рисунок 2.20 – Зависимость изменений ключевых термодинамических параметров – энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) – модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавлением титана, по сравнению с эталонным медным образцом (Cu марки M00)

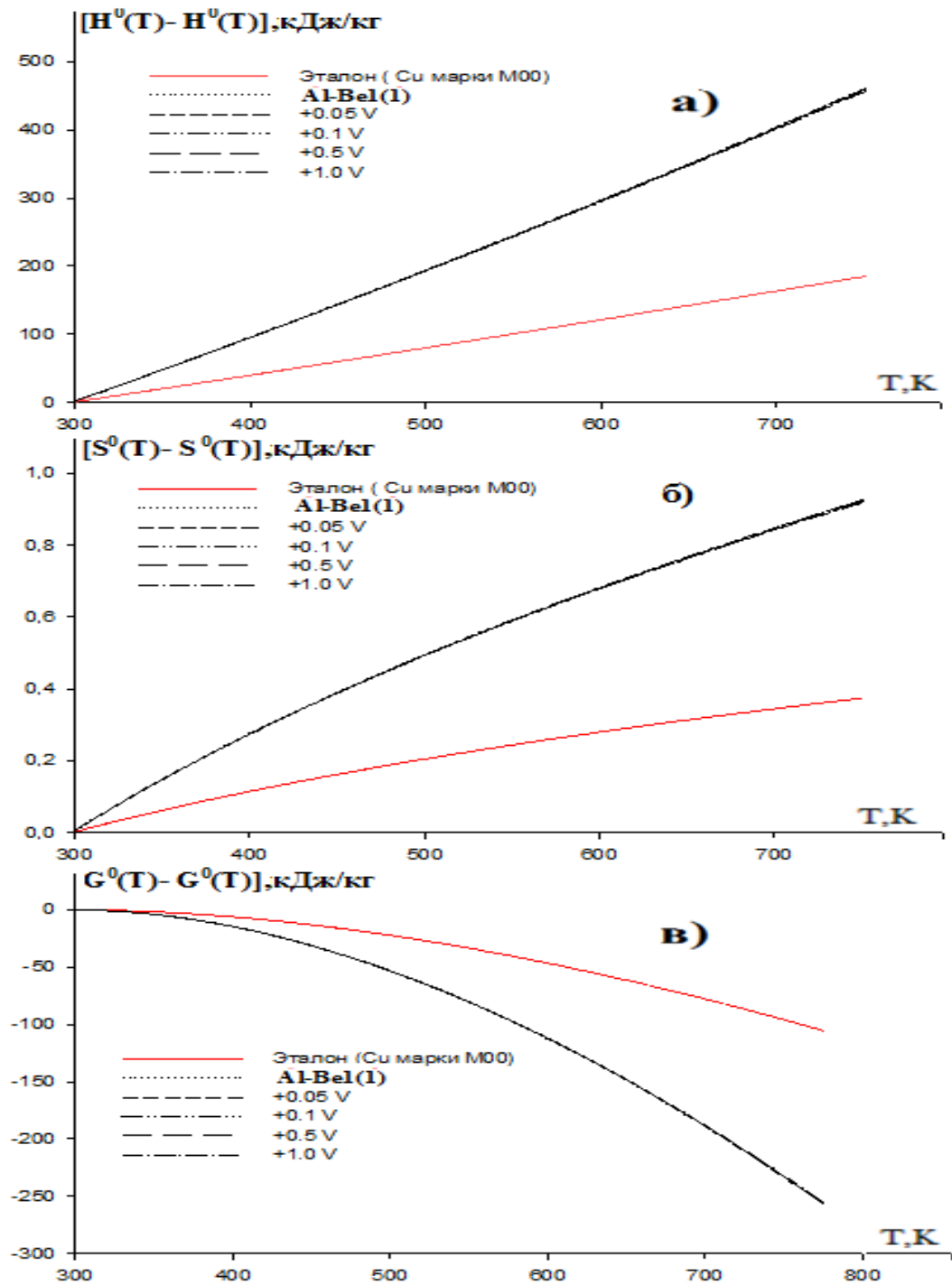


Рисунок 2.21 – Изменения термодинамических функций: энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного ванадием, в сравнении с эталонным медным образцом (Cu марки M00) в зависимости от температуры

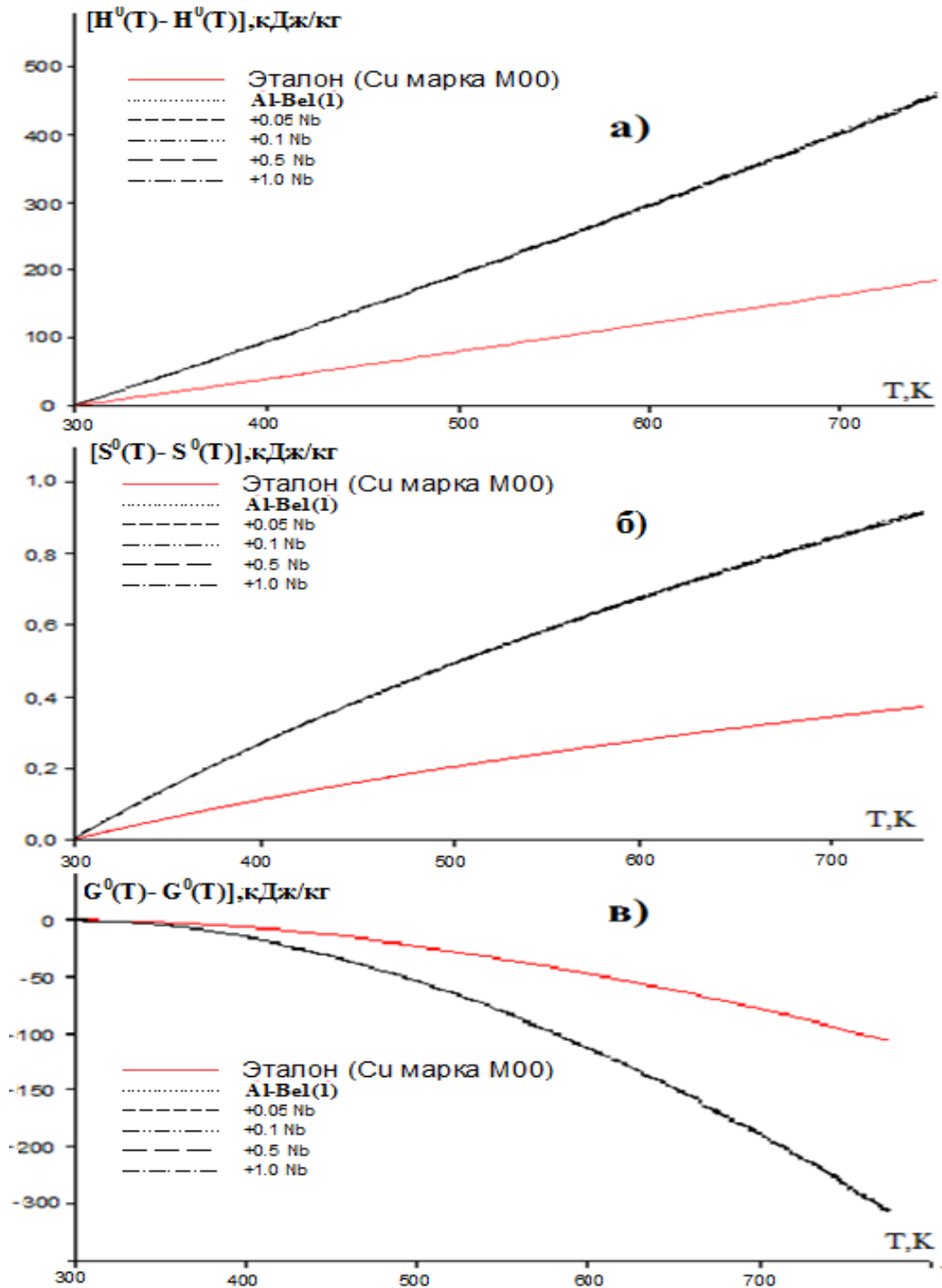


Рисунок 2.22 – Зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного ниобием, в сравнении с эталонным образцом из меди (марка Cu M00)

Таблица 2.19

Значения изменения энтальпии (кДж/кг) в зависимости от температуры для сплава AlBe1, модифицированного Ti, V, Nb, а также для эталонного образца из меди (Cu марка М00)

Содержание Ti, V, Nb в сплаве, мас. %	Т. К, кДж/кг для сплавов				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	1.6878	95.5632	194.0141	296.7896	404.5205
(1)+0.05% Ti	1.6876	95.5588	194.0055	296.7766	404.5033
(1)+0.10% Ti	1.6867	95.3523	193.4788	295.9084	403.1189
(1)+0.50% Ti	1.6839	95.2074	193.2487	295.6474	402.8119
(1)+1.00% Ti	1.6810	95.1390	193.1355	295.2406	401.5423
(1)+0.05% V	1.6876	95.5544	193.9968	296.7637	404.4860
(1)+0.10% V	1.6867	95.3480	193.4703	295.8957	403.1020
(1)+0.50% V	1.6839	95.2074	193.2487	295.6474	402.8119
(1)+1.00% V	1.6803	95.0990	193.0542	295.1160	401.3724
(1)+0.05% Nb	1.6874	95.5051	193.8448	296.2213	402.6818
(1)+0.10% Nb	1.6867	95.3204	193.2951	295.2344	401.2387
(1)+0.50% Nb	1.6823	95.0963	192.8860	294.6780	400.5757
(1)+1.00% Nb	1.6757	94.7078	192.1673	293.7705	399.6193
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190

Итого, в режиме охлаждения теплоёмкость модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия была определена на основе теплоёмкости эталонного медного образца и экспериментальных данных по скорости охлаждения и массе образцов. Температурная зависимость теплоёмкости сплавов описана четырёхчленным полиномом.

Анализ показал, что с повышением температуры увеличиваются теплоёмкость, энтальпия и энтропия, тогда как энергия Гиббса снижается. В исследуемом диапазоне концентраций (0.05–1.0 мас. %) легирующие элементы вызывают рост теплоёмкости сплава, при этом энтальпия и энтропия уменьшаются с увеличением содержания добавок, а энергия Гиббса возрастает. Эти изменения обусловлены измельчением зерен и повышением гетерогенности структуры, что влияет на физико-химические свойства и устойчивость сплава.

Таблица 2.20

Изменения удельной энтропии (кДж/(кг·К)) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия, ниобия и эталонного медного образца (Cu марки М00) в зависимости от температуры

Содержание титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас.%	[$S^0(T) - S^0(T_0^*)$], кДж/(кг·К) для сплавов				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.8481
(1)+0.05% Ti	0.0056	0.2753	0.4948	0.6820	0.8481
(1)+0.10% Ti	0.0056	0.2747	0.4935	0.6802	0.8453
(1)+0.50% Ti	0.0056	0.2744	0.4929	0.6795	0.8446
(1)+1.00% Ti	0.0056	0.2741	0.4926	0.6787	0.8425
(1)+0.05% V	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.8481
(1)+0.10% V	0.0056	0.2753	0.4948	0.6820	0.8480
(1)+0.50% V	0.0056	0.2747	0.4935	0.6801	0.8453
(1)+1.00% V	0.0056	0.2744	0.4929	0.6795	0.8446
(1)+0.05% Nb	0.0056	0.2751	0.4944	0.6810	0.8450
(1)+0.10% Nb	0.0056	0.2746	0.4931	0.6788	0.8422
(1)+0.50% Nb	0.0056	0.2740	0.4921	0.6776	0.8407
(1)+1.00% Nb	0.0056	0.2729	0.4902	0.6753	0.8384
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449

Таблица 2.21

Значения изменений энергии Гиббса (кДж/кг) в зависимости от температуры для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими элементами: титаном, ванадием, ниобием, а также для эталонного медного образца

Содержание титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас.%	[$G^0(T) - G^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1	-0.00522	-14.5817	-53.4216	-112.488	-189.141
(1)+0.05% Ti	-0.00522	-14.5811	-53.4191	-112.483	-189.132
(1)+0.10% Ti	-0.00522	-14.5564	-53.3001	-112.204	-188.625
(1)+0.50% Ti	-0.00521	-14.5331	-53.2234	-112.062	-188.414
(1)+1.00% Ti	-0.00520	-14.5183	-53.1848	-111.972	-188.184
(1)+0.05% V	-0.00522	-14.5804	-53.4167	-112.478	-189.124
(1)+0.10% V	-0.00522	-14.5558	-53.2978	-112.199	-188.617
(1)+0.50% V	-0.00521	-14.5331	-53.2234	-112.062	-188.414
(1)+1.00% V	-0.00520	-14.5122	-53.1625	-111.925	-188.104
(1)+0.05% Nb	-0.0052	-14.5742	-53.387	-112.384	-188.842
(1)+0.10% Nb	-0.0052	-14.5533	-53.2748	-112.099	-188.309
(1)+0.50% Nb	-0.0052	-14.5178	-53.1522	-111.855	-187.923
(1)+1.00% Nb	-0.0051	-14.4586	-52.9406	-111.437	-187.279
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021

2.6. Выводы по второй главе

Теплоёмкость и термодинамические параметры вещества играют ключевую роль в проведении термодинамических расчётов, анализе теплового баланса и оценке физических свойств металлов и сплавов под влиянием внешних факторов. Определение теплоёмкости при различных температурах остаётся актуальной и сложной задачей.

Одним из эффективных способов является метод сравнения скорости охлаждения исследуемого образца с эталоном на основе закона Ньютона-Рихмана. В рамках исследования была модернизирована установка для измерения удельной теплоёмкости твёрдых тел в режиме охлаждения, позволяющая одновременно и с высокой точностью измерять теплоёмкость нескольких образцов в широком температурном диапазоне. Обобщённый анализ теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевых сплавов системы AlBe1 выявил недостаток систематизированных данных в литературе. Полученные результаты представлены в таблицах 2.22–2.25.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов AlBe1 и их модификаций с добавками лития, натрия и калия была определена методом сравнения скорости охлаждения исследуемого материала и медного эталона марки М00. Анализ показал монотонное изменение скорости охлаждения с температурой.

На основе теплоёмкости эталонного образца были рассчитаны теплоёмкость и коэффициенты теплоотдачи для алюминиевых сплавов AlBe1 с добавками Li, Na и K. По данным таблицы 2.22, теплоёмкость сплавов AlBe1 с 1.0 мас.% Ti, V и Nb увеличивается с температурой, при этом минимальные значения теплоёмкости наблюдаются у сплавов с 1.0 мас.% лития, а максимальные – у образцов с 1.0 мас.% магния.

Следует отметить, что по величине удельной теплоёмкости сплавы двойных систем уступают алюминиевому сплаву AlBe1 (см. табл. 2.22).

Таблица 2.22

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавлением 1.0 мас.% легирующего элемента и эталонного образца меди (марка Cu M00)

Содержание ЩМ в сплаве, мас%	Т, К				
	300	400	500	600	700
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10
Сплав AlBe1	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
1.0%Li	796.20	879.10	1.1348	1387.60	1461.50
1.0%Na	803.00	855.00	0.9860	1136.00	1242.00
1.0%K	911.40	962.10	1.0038	1049.30	1103.90
1.0%Mg	914.20	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
1.0%Ti	909.15	958.42	1000.79	1041.45	1085.58
1.0% V	908.77	958.01	1000.37	1041.01	1085.12
1.0%Nb	906.27	953.25	995.46	1036.76	1081.01

Видно, что по мере перехода от алюминиевых сплавов AlBe1, легированных литием, к аналогичным сплавам, содержащим натрий и калий, наблюдается уменьшение удельной теплоёмкости (табл. 2.22). Это можно объяснить увеличением атомного радиуса и массы щелочных металлов в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$, что приводит к снижению колебательной подвижности атомов алюминиевой решётки и уменьшению фонной плотности состояний, ответственной за теплоёмкость.

Сравнение экспериментально полученных температурных зависимостей теплоёмкости алюминия марки А995 с табличными данными из справочников [18, 22] продемонстрировало высокую степень совпадения, что подтверждает надёжность и точность применённой методики измерений.

В ходе анализа были выведены полиномиальные модели, описывающие температурную динамику удельной теплоёмкости и основных термодинамических функций – энтальпии, энтропии и энергии Гиббса – для модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами (ЩМ), щёлочноземельными металлами (ЩЗМ), а также

переходными элементами: титаном, ванадием и ниобием в диапазоне температур от 300 до 700 К.

Полученные зависимости демонстрируют закономерное увеличение энтальпии и энтропии с ростом температуры, в то время как энергия Гиббса демонстрирует тенденцию к снижению. Это соответствует общим термодинамическим закономерностям для твёрдых тел (табл. 2.23–2.25).

В таблице 2.23 представлены расчётные значения энтропии при различных температурах (в диапазоне 300–700 К с шагом 100 К), полученные на основе экспериментально определённых теплоёмкостей и интегрирования уравнения (2.8). Эти данные позволяют проследить термодинамические особенности легированных сплавов AlBe1 по сравнению с эталоном и выявить влияние разных классов легирующих элементов на рост энтропии при нагревании.

Таблица 2.23

Изменение удельной энтальпии (кДж/кг) в зависимости от температуры для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками: ЦМ (Li, Na, K), ЦЗМ (Mg, Zn, Cd), титаном (Ti), ванадием (V), ниобием (Nb) и эталонного образца (медь марки М00)

Содержание компоненты в сплаве, мас.%	[$H^0(T) - H^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	400	500	600	700
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
0.00	1.6878	95.5632	194.0141	296.7896	404.5205
1.0%Li	1.1340	80.4797	189.8605	320.6103	463.2350
1.0%Na	1.4860	83.4650	175.1240	281.3220	400.7980
1.0%K	1.9925	120.8863	252.0301	384.9139	514.2476
1.0%Mg	1.6903	95.7025	194.2901	297.2023	405.0699
1.0% Zn	1.6785	95.0550	193.0070	295.2834	402.5154
1.0% Cd	1.6756	94.8941	192.6880	294.8065	401.8805
1.0 Ti	1.6810	95.1390	193.1355	295.2406	401.5423
1.0 V	1.6803	95.0990	193.0542	295.1106	401.3724
1.0 Nb	1.6757	94.7078	192.1673	293.7705	399.6193

Таблица 2.24

Температурная зависимость изменения энтропии (кДж/(кг·К)) для модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ЩМ (Li, Na, K), ЩМЗ (Mg, Zn, Cd) металлами, а также переходными элементами (Ti, V, Nb) и эталона (Cu марки М00)

Содержание компоненты в сплаве, мас. %	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
	Т, К				
	300	400	500	600	700
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
0.00	0.0056	0.2754	0.4949	0.6821	0.8481
1.0%Li	0.0038	0.2297	0.4727	0.7106	0.9303
1.0%Na	0.0050	0.2400	0.4440	0.6380	0.8220
1.0%K	0.0067	0.3474	0.6398	0.8821	1.0815
1.0%Mg	0.0057	0.2758	0.4956	0.6831	0.8493
1.0% Zn	0.0056	0.2739	0.4923	0.6786	0.8438
1.0% Cd	0.0056	0.2734	0.4915	0.6775	0.8425
1.0 Ti	0.0056	0.2741	0.4926	0.6787	0.8425
1.0 V	0.0056	0.2740	0.4924	0.6784	0.8421
1.0 Nb	0.0056	0.2729	0.4902	0.6753	0.8384

Дополнительно установлено:

- Для сплавов AlBe1, легированных литием, натрием и калием, с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Это связано с лёгкой массой атомов и слабым межатомным взаимодействием, способствующим высокому уровню колебательной энергии решётки.

- В сплавах AlBe1 с добавками магния, цинка и кадмия также отмечается повышение теплоёмкости, энтальпии и энтропии при увеличении температуры. Однако, в отличие от легированных щелочными металлами систем, энергия Гиббса в этих сплавах демонстрирует тенденцию к росту. Это свидетельствует о возможных изменениях в термодинамической устойчивости материала, что может быть связано с усилением локальных межатомных взаимодействий или формированием более стабильных фазовых структур.

- При переходе от легирования титаном к ванадию и ниобию прослеживается тенденция к снижению теплоёмкости, энтальпии и энтропии, что обусловлено увеличением прочности и жёсткости кристаллической решётки из-за внедрения более тяжёлых и химически активных атомов переходных металлов. Одновременно с этим наблюдается рост значения энергии Гиббса, что свидетельствует о снижении вероятности самопроизвольных термических реакций и повышении термодинамической стабильности данных сплавов.

Значения энергии Гиббса рассчитаны в температурном диапазоне 300–700 К (с шагом 100 К) на основе уравнения (2.9) с использованием интегралов от экспериментально полученных полиномов теплоёмкости. Расчёты выполнены с учётом вкладов в энтальпию и энтропию. Согласно данным таблицы 2.25, с ростом температуры значение энергии Гиббса для всех сплавов уменьшается, что соответствует термодинамическому принципу повышения самопроизвольности процессов при нагревании.

При этом характер снижения ΔG различается в зависимости от природы легирующего элемента:

- Для сплавов AlBe1 с добавками лития, натрия и калия характерно более заметное снижение энергии Гиббса, что может указывать на возрастание структурной неупорядоченности и повышенную подвижность атомов с ростом температуры.

- У сплавов с Mg, Zn, Cd уменьшение ΔG менее выражено, что обусловлено большей плотностью упаковки и менее выраженным влиянием на энтропийный вклад.

- В случае легирования Ti, V, Nb, наоборот, наблюдается тенденция к увеличению энергии Гиббса при росте температуры по сравнению с исходным AlBe1. Это указывает на снижение термодинамической устойчивости, что может быть связано с повышением структурной упорядоченности или формированием устойчивых фаз.

Таким образом, таблица 2.25 наглядно демонстрирует влияние типа легирующего элемента на энергетическую стабильность алюминиево-бериллиевого сплава в условиях нагревания. Таблица 2.25 демонстрирует температурные изменения энергии Гиббса (ΔG , кДж/кг) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легированием различными элементами: щелочными металлами (Li, Na, K), щелочноземельными (Mg, Zn, Cd), переходными металлами (Ti, V, Nb), а также эталонным образцом — медью марки М00. Представленные данные позволяют проследить влияние легирующих добавок на термодинамическую устойчивость сплавов в исследуемом температурном диапазоне.

Таблица 2.25

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/кг) в зависимости от температуры для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами (Li, Na, K), щелочноземельными элементами (Mg, Zn, Cd), переходными металлами (Ti, V, Nb) и эталоном — медью марки М00

Содержание компоненты в сплаве, мас.%	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	400	500	600	700
Эталон	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.584	-77.902
0.00	-0.0052	-14.5817	-53.4216	-112.4880	-189.1410
1.0%Li	-0.0036	-11.4869	-46.1985	-104.1517	-184.0069
1.0%Na	-0.0050	-12.7150	-47.0930	-101.2610	-174.3210
1.0%K	-0.0062	-18.0611	-67.8468	-144.3343	-242.8297
1.0%Mg	-0.0052	-14.6032	-53.4990	-112.6490	-189.4080
1.0% Zn	-0.0052	-14.5034	-53.1389	-111.9000	-188.1650
1.0% Cd	-0.0052	-14.4786	-53.0493	-111.7140	-187.8560
1.0 Ti	-0.0052	-14.5183	-53.1848	-111.9720	-188.1840
1.0 V	-0.0052	-14.5122	-53.2625	-111.9250	-188.1040
1.0 Nb	-0.0051	-14.4586	-52.9406	-111.4370	-187.2790

При переходе от исходного алюминиевого сплава AlBe1 к сплавам, содержащим до 1.0 мас.% легирующих компонентов, наблюдается уменьшение теплоемкости, энтальпии и энтропии. Особенно чётко эта тенденция прослеживается при легировании щелочными металлами (ЩМ – Li, Na, K) и переходными металлами (ПМ-Ti, V, Nb). При этом изменения энергии Гиббса демонстрируют противоположную зависимость – её значения увеличиваются, что может свидетельствовать о снижении термодинамической устойчивости легированных сплавов при повышении температуры. Анализ температурной зависимости термодинамических функций показывает схожие закономерности для всех групп легирующих элементов.

С повышением температуры во всех случаях наблюдается увеличение теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии, что связано с усилением ангармоничности атомных колебаний в кристаллической решётке. Вместе с тем, заметный рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием может объясняться усложнением электронной структуры и снижением энтропийного вклада, вызванного повышенной структурной упорядоченностью.

Теплоёмкость является характеристикой, чувствительной к химическому составу и агрегатному состоянию вещества. В рамках классической теории, основанной на модели гармонических колебаний атомов вокруг узлов кристаллической решетки, изменение теплоемкости при малых добавках (0.5–1.0 мас.%) легирующих элементов объясняется преимущественно ангармоническими эффектами. Структура внешнего электронного слоя легирующих элементов, в том числе наличие d- и f-электронов, влияет на жесткость связей и, следовательно, на тепловые колебания в решетке, что отражается на значениях C_p , ΔH , ΔS и ΔG .

Таким образом, несмотря на незначительные концентрации легирующих добавок, их влияние на термодинамические характеристики проявляется на фоне структурных изменений в сплаве — таких как степень гетерогенности, плотность упаковки, распределение фаз и электронное взаимодействие

компонентов. Это позволяет утверждать, что термодинамические функции являются чувствительным индикатором микроструктурных изменений, обусловленных легированием.

Исследуемые алюминиевые сплавы системы AlBe1, легированные разными элементами – литий, натрий, калий, магний, цинк, кадмий, титан, ванадий и ниобий – демонстрируют характерные закономерности в зависимости теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры и химического состава. Эти закономерности можно объяснить через общие физико-химические характеристики сплавов и взаимодействия легирующих элементов с алюминиевой матрицей.

1. Влияние атомной массы и размера легирующих атомов. Легирующие элементы отличаются по атомной массе, радиусу и электронному строению, что определяет их влияние на колебательные свойства решётки сплава. Элементы с меньшей атомной массой (например, литий) повышают частоту колебаний атомов в кристалле, что приводит к уменьшению теплоемкости. По мере замены легирующих элементов на более тяжёлые (натрий, калий, магний и т.д.) теплоёмкость возрастает за счёт усиления колебательной амплитуды и плотности состояний фононов.

2. Влияние химического характера и типа межатомных связей. Легирующие элементы формируют с алюминием различные типы химических связей: от более металлических (Mg, Zn) до переходных металлов с выраженной ковалентной составляющей (Ti, V, Nb). Более сильные межатомные связи увеличивают энергетические барьеры для возбуждения тепловых колебаний, что проявляется в уменьшении теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии и энтропии) при повышении концентрации этих элементов.

3. Структурные эффекты – измельчение и гетерогенность. Добавки легирующих компонентов влияют на микроструктуру сплавов, вызывая измельчение зерен и рост степени гетерогенности. Увеличение гетерогенности приводит к неравномерному распределению напряжений и локальных

энергетических состояний, что отражается на значениях энтальпии и энтропии. При этом энергия Гиббса изменяется противоположно: увеличение энергии Гиббса связано с повышением термодинамической стабильности за счёт снижения вероятности фазовых переходов и структурных изменений.

4. Температурные зависимости свойств и кинетика процессов.

Повышение температуры вызывает увеличение амплитуды колебаний атомов, что приводит к росту теплоемкости, энтальпии и энтропии — универсальное явление, характерное для металлов и сплавов. Одновременно с этим энергия Гиббса снижается, что свидетельствует о возрастании термодинамической возможности протекания различных процессов, например, диффузии или фазовых превращений.

5. Сравнение влияния различных легирующих элементов

- Легирование литием, натрием и калием приводит к уменьшению теплоемкости и увеличению энергии Гиббса, что связано с их низкой атомной массой и малой электронной плотностью, способствующей более свободному колебательному движению атомов алюминия.

- Легирование магнием, цинком и кадмием способствует увеличению теплоемкости и энергии Гиббса, что отражает усиление межатомных взаимодействий и повышенную структурную сложность.

- Переходные металлы (Ti, V, Nb) способствуют снижению теплоёмкости, энтальпии и энтропии, одновременно вызывая увеличение энергии Гиббса. Это обусловлено образованием более жёсткой и термоустойчивой кристаллической решётки.

Обобщая, влияние легирующих элементов на теплофизические и термодинамические свойства алюминиевых сплавов AlBe1 можно свести к их способности модифицировать атомно-молекулярную структуру сплава через изменение массы, типа химических связей, структурной гетерогенности и кинетики атомных процессов. Эти факторы совместно определяют наблюдаемую температурную зависимость теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Данные закономерности не только объясняют

экспериментальные результаты, но и позволяют прогнозировать свойства сплавов при различных составах, что важно для разработки материалов с заданными теплофизическими характеристиками для инженерных применений.

Итого, проведённые экспериментальные исследования позволили получить полиномиальные зависимости, с высокой степенью корреляции ($R^2 = 0.997-0.999$), описывающие температурную зависимость теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для модельного эвтектического сплава AlBe1 с различными легирующими элементами. Эти зависимости представляют практическую ценность для прогноза термодинамического поведения данных материалов в условиях эксплуатации при переменных температурах.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

3.1. Аппаратура и методика исследования окисления металлов и сплавов

Изучение кинетики окисления металлов и сплавов в газовой фазе кислорода является одной из ключевых задач современной материаловедческой науки и инженерии. Этот процесс оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики материалов, особенно в условиях высоких температур и агрессивных сред. Для полного понимания процессов окисления необходимо определить механизм взаимодействия металла с кислородом, а также количественно охарактеризовать кинетические параметры, такие как скорость роста окисной пленки, порядок реакции и энергия активации. Полученные данные позволяют не только прогнозировать долговечность материалов, но и разрабатывать методы повышения их коррозионной стойкости, что особенно важно для ответственных отраслей промышленности — авиации, энергетики, машиностроения и др. [124, 170-176].

Изучение кинетики процесса окисления металлов и их сплавов осуществлялось с применением термогравиметрического метода анализа. Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования и методических подходов, подробно описанных в работах [22, 38, 173–188], а также представленных на рисунке 3.1.

На параметры кинетики окисления оказывает влияние целый ряд факторов, которые необходимо учитывать при разработке экспериментальных условий. В частности, повышение температуры значительно изменяет физико-химические характеристики металлов и сплавов, что, в свою очередь, сказывается на механизмах и скорости протекания окислительных процессов.

При высоких температурах происходит деградация состава и структуры сплавов, применяемых в технике и технологических процессах [67]. В связи с этим проблема высокотемпературного окисления, особенно алюминиевых сплавов, привлекает значительное внимание как со стороны научного сообщества, так и практических специалистов, занимающихся эксплуатацией данных материалов.

Для анализа процессов высокотемпературного окисления металлов и их сплавов часто применяется метод, основанный на непрерывной регистрации изменения массы образцов во времени [155]. Этот способ позволяет получить достоверные количественные данные, характеризующие кинетические закономерности окислительных процессов, что является необходимым условием для расчёта основных параметров кинетики. Методика отличается возможностью работы при высокотемпературных режимах и не требует сложной экспериментальной установки, что обеспечивает её широкое применение в лабораторной практике. Метод непрерывного взвешивания обладает рядом преимуществ и широко применяется в данной области [156].

Экспериментальную установку для исследования кинетики окисления металлов и сплавов разработали Лепинских Б.М. и Белоусов А.А. [173]. Схематическое изображение установки представлено на приложения 2 и работы авторов [174-198]. Изменение массы образца регистрируется с использованием катетометра КМ-8, функционирующего на принципе измерения деформации пружины.

Эксперименты проводились с использованием установки на базе печи Таммана, оснащённой герметичным алюмооксидным чехлом, термопарой, системой подачи газа и подвесом для тигля с образцом. Измерение массы осуществлялось с помощью катетометра КМ-8, фиксирующего деформацию калиброванной пружины, на которой подвешивался тигель с образцом.

Для снижения погрешностей от внешних воздействий использовались виброразвязка, тепловая защита и система охлаждения. Нагрев проводился в

воздушной атмосфере со скоростью 2–3 К/мин. Контроль массы осуществлялся непрерывно в изотермической зоне.

В случае применения аргона он очищался через систему, включающую сосуд Дрекселя с H_2SO_4 , склянки с КОН и низкотемпературную ловушку [158–183]. Температурный режим поддерживался тиристорным регулятором с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, а регистрация значений осуществлялась потенциометром ПП-63. После завершения эксперимента и охлаждения системы реакционная поверхность образцов определялась методом прямого взвешивания тигля с содержимым.

Оксидная плёнка, сформировавшаяся в ходе окисления, снималась с поверхности образца и анализировалась методами рентгенофазового анализа для определения её фазового состава и структурных характеристик. Погрешность определения константы скорости окисления (K) рассчитывалась на основе базового уравнения с учётом как метрологических, так и систематических составляющих ошибок.

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

где g - вес металла, s – поверхность металла, t – время.

Погрешность метода составляет 9,62%.

Относительная ошибка при определении константы скорости окисления рассчитывалась как сумма отдельных составляющих относительных погрешностей, согласно следующему выражению:

$$\Delta K/K = \Delta g/g + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (3.2)$$

где $\Delta K/K$ – абсолютная погрешность значения константы скорости окисления, $\Delta g/g$ – погрешность определения массы, $\Delta s/s$ — погрешность определения реакционной поверхности образца, $\Delta t/t$ — погрешность измерения времени.

Рассмотрим отдельно каждое слагаемое в уравнении (3.2).

Точность взвешивания определялась по формуле:

$$\Delta g / g = \Delta G / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{мс}} / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}} / 100 + \Delta L. \quad (3.3)$$

Где: величина $0.0001_{\text{ТВ}}$ – представляет собой ошибку взвешивания образца до и после проведения эксперимента на аналитических весах; Δg – масса тигля с навеской.

Значение Δg – также включает погрешность, возникающую при регистрации изменения массы в процессе эксперимента с использованием пружинных весов. Чувствительность весов определялась посредством предварительной комплексной калибровки, включающей подвеску, платиновую нить и тигель с образцом. Дополнительно проверялась стабильность упругих свойств измерительной пружины, в частности, постоянство её деформационных характеристик. Пружина состояла из 20 витков ($W = 20$), что обеспечивало требуемую точность и воспроизводимость результатов.

Схема калибровки: $m + a$

$$\left. \begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a - k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na - k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где: m – масса всей измерительной системы; k – постоянная поправка, учитывающая массу подвески и конструкции, равная $(0.020 \cdot 10^{-3} \text{ кг})$,

Δh – удлинение пружины, фиксируемое с помощью катетометра КМ-8, ценой деления которого составляет $0.10 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Отсчёт производился по перемещению указателя, закреплённого на нижнем конце пружины. Чувствительность отградуированных весов, использованных в эксперименте, при нагрузках до $15 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ составляла $\Delta G = 0.0001 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$.

Дополнительную составляющую погрешности вносила ошибка (ΔL), обусловленная возможным испарением металла в процессе эксперимента. Для её оценки образец металла предварительно нагревался до заданной температуры и выдерживался в атмосфере инертного газа, очищенного от

кислорода и водяных паров. Потеря массы определялась по разности между значениями массы образца до и после нагрева.

Вычисление площади реакционной поверхности образца осуществлялось с использованием катетометра КМ-8, обладающего диапазоном измерений 0.0–0.5 м. При точности измерений ± 0.000030 м и с учётом поверхностной шероховатости относительная погрешность определения площади составила $\pm 1,9$ %.

Следующее слагаемое в уравнении (3.2), характеризующее относительную погрешность измерения времени ($\Delta t/t$), мало по величине и не оказывает существенного влияния на общую ошибку определения константы скорости окисления. Благодаря стабильности температурного режима и высокой точности измерения временных интервалов влияние данного фактора становится пренебрежимо малым и может быть исключено из последующих расчетов.

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

По завершении эксперимента система подвергалась охлаждению до комнатной температуры. После этого тигель с образцом извлекался из печи и взвешивался с целью определения массы, а также вычисления площади реакционной поверхности. Образовавшаяся в процессе окисления оксидная плёнка аккуратно удалялась с поверхности образца для последующего анализа. Исследование её фазового состава и структуры проводилось с применением методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА), что позволяло получить информацию о химической природе и кристаллическом состоянии продуктов окисления.

Температурный контроль во время эксперимента выполнялся с помощью платино-платинородиевой термопары, горячий спай которой располагался непосредственно на уровне поверхности исследуемого сплава, что обеспечивало максимально точное измерение температуры в зоне реакции. Погрешность измерений температуры оценивалась как ± 20 °С, исходя из

характеристик используемого датчика и условий проведения опытов. Относительная ошибка измерения температуры рассчитывалась по формуле:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (3.8)$$

Общая относительная ошибка эксперимента, определённая на основе уравнения (3.2), составила:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%. \quad (3.9)$$

Для анализа фазового состава оксидных плёнок, сформированных на поверхности образцов при высокотемпературном окислении, применялись методы инфракрасной спектроскопии (ИКС) и рентгенофазового анализа (РФА).

Инфракрасная спектроскопия основана на способности молекул вещества поглощать электромагнитное излучение в инфракрасной области спектра, при этом поглощение происходит на определённых частотах, соответствующих энергиями колебательных переходов, характерных для определённых химических связей. Каждое соединение обладает уникальным ИК-спектром, что позволяет проводить его идентификацию и анализ состава. Съёмка ИК-спектров проводилась на двулучевом инфракрасном спектрофотометре типа UR-20 в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, что охватывает область характерных колебаний большинства оксидных соединений, формирующихся на поверхности исследуемых металлов и сплавов.

Перед проведением спектроскопического анализа оксидную плёнку аккуратно измельчали в вибрационном измельчителе до состояния мелкодисперсного порошка. Навеску массой $0,002 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$ тщательно перемешивали с калием бромистым (KBr) марки «ОСЧ», который служил матрицей, прозрачной в инфракрасной области. Полученную смесь прессовали в таблетку диаметром $2 \cdot 10^{-2}\text{ м}$ с помощью вакуумной пресс-формы под давлением $1500 \cdot 10^{-4}\text{ кг/м}^2$, при этом воздух непрерывно откачивался для устранения газовых включений и повышения оптической однородности образца.

Готовую таблетку помещали вместе с ячейкой в кювету инфракрасного спектрофотометра. Полученные ИК-спектры сравнивались со спектрами эталонных веществ, что позволило идентифицировать фазы оксидной плёнки и установить её химический состав.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ базируется на регистрации дифракционной картины, возникающей при взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллической решёткой исследуемого материала. Главная задача метода – определить фазовый состав образца, анализируя межплоскостные расстояния, углы отражения и интенсивности дифракционных пиков. В данном исследовании применялась методика порошковой рентгеновской дифракции.

Для экспериментов использовался дифрактометр ДРОН-2.0 с медным анодом, генерирующим излучение $\text{Cu K}\alpha$ с длиной волны $1,5406 \text{ \AA}$ [120].

Порошкообразные образцы подготавливались путём тщательного измельчения исследуемых оксидных плёнок в агатовой ступке до состояния тонкодисперсного порошка. Для регистрации дифрактограмм порошок равномерным тонким слоем наносился на поверхность вращающейся каретки.

Фазовый состав продуктов окисления определялся путём сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний (d), углов дифракции (2θ по Бреггу) и относительных интенсивностей с данными, приведёнными в справочной литературе и каталогах порошковых дифрактограмм (PDF-2, JCPDS).

Получение исследуемых сплавов. В качестве исходных материалов при приготовлении сплавов использовались: алюминий марки А995 (по ГОСТ 9498–79), бериллий марки ХЧ (по ГОСТ 4459–78), а также легирующие элементы I, II и V подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева в виде металлов высокой чистоты (марка ХЧ, ГОСТ 4459-78).

Предварительно в вакуумной печи сопротивления осуществляли получение лигатуры алюминия с содержанием бериллия 1 мас.%. На её основе синтезировали сплавы с введением различных количеств легирующих добавок

(0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%) элементов указанных подгрупп. Синтез выполнялся в шахтной электрической печи сопротивления типа СШОЛ при температурах от 750 до 850 °С. В качестве посуды использовались корундовые тигли из оксида алюминия (Al_2O_3), обладающие высокой термостойкостью и химической инертностью. Компоненты шихты взвешивали с помощью лабораторных аналитических весов АРВ-200 с точностью до 0.1×10^{-4} кг согласно заданным рецептурам.

Химический состав полученных сплавов контролировался методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием современного электронного микроскопа типа SEM, оснащённого системой энергодисперсионного анализа.

3.2. Кинетика окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием

Образование на поверхности алюминиевых сплавов плотной и адгезионно прочной оксидной плёнки обеспечивает их высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах. Плёнка выполняет функцию пассивирующего барьера, замедляя диффузию кислорода, влаги и ионов коррозионно-активных веществ. Высокая плотность и монолитность плёнки определяют её механическую устойчивость и долговечность.

Указанные свойства обуславливают широкое применение алюминиевых сплавов в промышленности: при строительстве линий электропередачи, в вагоно-, автомобиле- и авиастроении, а также в пищевой промышленности. Сплавы также используются в архитектурно-отделочных материалах, осветительных отражателях и кабелепроводах [173, 174].

Для изучения кинетики окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами (литием, натрием и калием), на основании анализа диаграмм состояния соответствующих бинарных систем были синтезированы серии сплавов на основе сплава AlBe1. В качестве легирующих добавок использовались литий, натрий и калий в концентрациях

0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Состав полученных сплавов определяли методами качественного и количественного спектрального анализа [189-191].

Результаты качественного анализа представлены на рисунке 3.1 и охватывают следующие образцы: исходный сплав AlBe1 (а); сплавы, содержащие 0.5 мас.% (б) и 1.0 мас.% (в) лития; а также образцы с добавками 0.5 мас.% (г) и 1.0 мас.% (д) натрия.

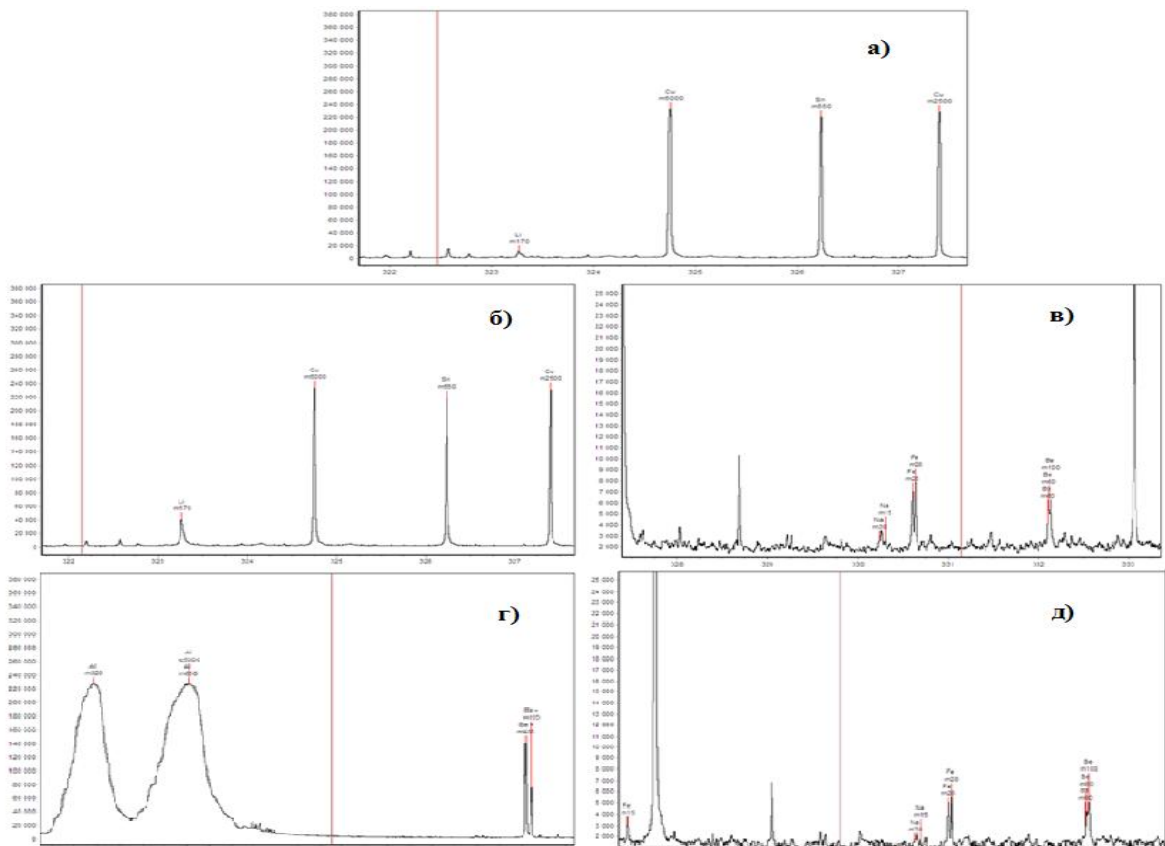


Рисунок 3.1 - Качественный анализ модельного алюминиевого сплава AlBe1 (Al +1% Be) (а), с 0.5 мас% (б) и 1.0 мас% литием (в) и с добавками 0.5 мас% (г) 1.0 мас.% натрия (д)

Соответствие между заданным составом шихты и фактическим составом полученных сплавов подтверждается сравнением интенсивностей дифракционных линий, полученных по результатам качественного фазового анализа. На рисунке 3.2 представлены дифрактограммы сплавов с добавками бериллия (а), лития и натрия (б, в), а также калия (в, г), что позволяет визуально оценить наличие и распределение легирующих элементов.

Для дальнейших исследований отбирались образцы, масса которых после плавки отличалась от исходной массы не более чем на 2% (относительно), что свидетельствует о достаточной стабильности и воспроизводимости процесса легирования.

На рисунках 3.2-3.14 и в таблицах 3.1–3.2 приведены кинетические и энергетические параметры процесса окисления модельного сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, при температурах 723, 773 и 823 К.

Система AlBe1-Li. На рисунке 3.2 представлены кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0.05 мас.% лития (б) при температурах 723, 773 и 823 К. Из данных видно, что процесс окисления имеет степенной характер: в первые 10–20 минут масса быстро растёт, затем скорость замедляется из-за формирования защитной оксидной пленки.

Повышение температуры и содержания лития увеличивает скорость окисления. Так, истинная скорость окисления исходного сплава при 723 К равна $3,67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при 773 К – $3,89 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 823 К достигает $4,28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [189, 191].

Согласно таблице 3.1, энергия активации окисления сплава составляет 118,5 кДж/моль, что соответствует диффузионному механизму роста оксидной пленки. Добавление малых количеств лития (0.05 мас.%) в алюминиевый сплав AlBe1 приводит к незначительному увеличению скорости окисления по сравнению с исходным составом, что свидетельствует о сохранении защитной способности формирующейся оксидной пленки. При этом с увеличением толщины оксидного слоя наблюдается снижение скорости окисления, указывающее на переход процесса в диффузионно-ограниченную стадию.

Тоже, при температурах 723, 773 и 823 К в твердом состоянии проводилось окисление сплава AlBe1, легированного 0.05 мас.% лития. Кинетические зависимости приведены на рисунке 3.2(б). Из анализа полученных кривых следует, что повышение температуры сопровождается незначительным увеличением скорости окисления, особенно в начальный

период (первые 20–30 минут), после чего наблюдается выход процесса на квазистационарный уровень. Так, при температуре 823 К удельное приращение массы достигает стационарного значения, равного $13.5 \cdot 10^{-2}$ кг/м², к 20–30-й минуте.

Расчёт на основе температурной зависимости скорости окисления показал, что величина кажущейся энергии активации для данного состава равна 114.0 кДж/моль (см. табл. 3.1), что согласуется с диффузионным (параболическим) механизмом роста оксидной пленки.

На рисунке 3.3 представлены кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% лития. Анализ полученных данных (рис. 3.3а, б) показывает, что при увеличении содержания лития до 0.1 и 0.5 мас.% наблюдается некоторое повышение истинной скорости окисления по сравнению с исходным составом. При этом кинетические кривые сохраняют характер, типичный для диффузионного (параболического) механизма – с начальной интенсивной стадией и последующим замедлением скорости процесса.

Для сплава, содержащего 1.0 мас.% лития, зафиксировано снижение энергии активации процесса окисления, что может свидетельствовать о модификации механизма переноса через оксидную пленку или изменении её структуры и состава.

Анализ значений энергии активации показал, что для сплава с 0.05 мас.% лития она равна 114.0 кДж/моль. В диапазоне температур 723–823 К истинная скорость окисления изменяется от $3.70 \cdot 10^{-4}$ до $4.33 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, что указывает на термически активируемый характер протекающего процесса.

В случае сплава AlBe1 с добавкой 0.1 мас.% лития при тех же температурах скорость окисления составляет $3.74 \cdot 10^{-4}$ и $4.37 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ соответственно. Расчёт кажущейся энергии активации, основанный на температурной зависимости скорости, дал значение 108,3 кДж/моль [189].

При дальнейшем увеличении литиевого легирования до 0.5 мас.% наблюдается рост скорости окисления — $3.79 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 723 К и

$4.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 823 К. Одновременно энергия активации снижается до 102.1 кДж/моль (см. табл. 3.1), что может свидетельствовать о возрастании кинетической подвижности реакции окисления и возможных изменениях в структуре и плотности образующейся оксидной плёнки.

Кривые кинетики, показанные на рисунках 3.3(а, б), иллюстрируют быстрое увеличение массы в первые 5–20 минут, характерное для поверхностно ограниченных процессов и формирования начального оксидного слоя. По мере утолщения плёнки наблюдается снижение скорости окисления, что отражает переход к диффузионно-ограниченной стадии.

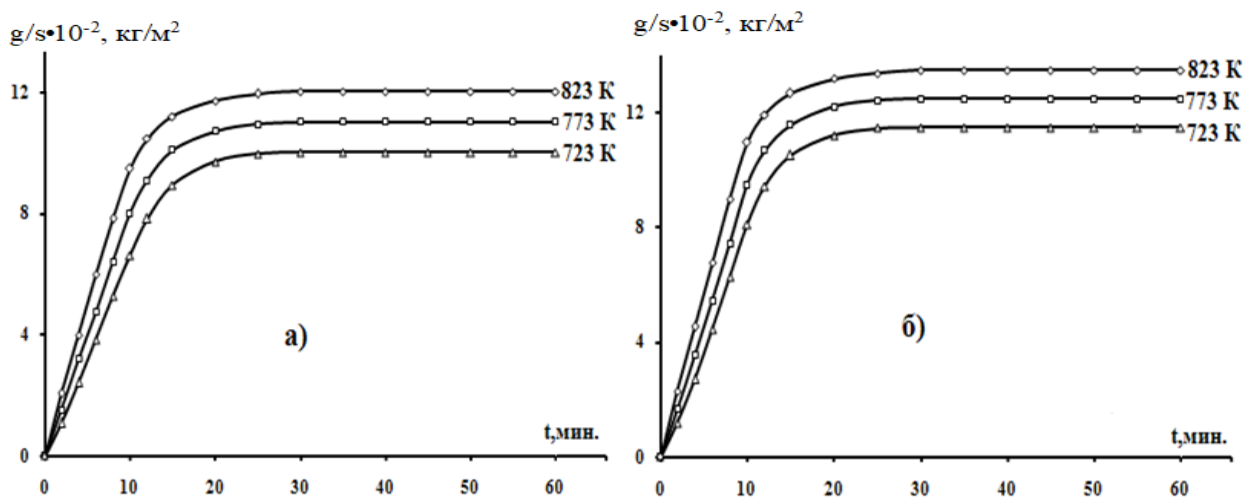


Рисунок 3.2 - Кривые изменения массы при окислении модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и модифицированного литиевой добавкой 0.05 мас.% (б) в температурном диапазоне 723–823 К

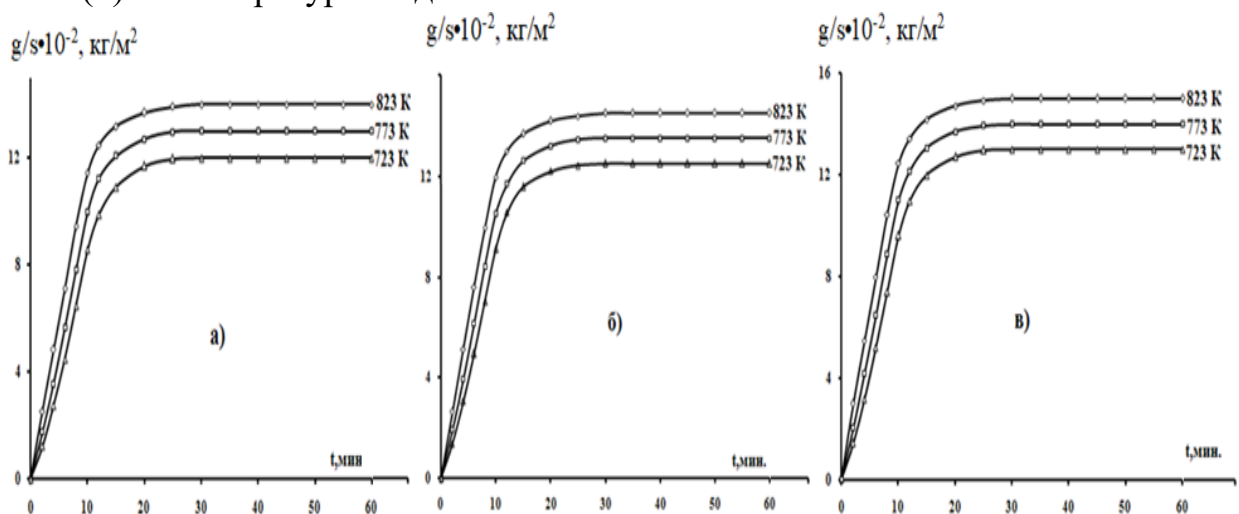


Рисунок 3.3 - Кривые кинетики окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием в концентрациях: 0.1 мас.% (а); 0.5 мас.% (б); 1.0 мас.% (в)

На начальной стадии процесса окисления образующаяся оксидная плёнка, по всей видимости, ещё не обладает достаточной плотностью и целостностью, чтобы эффективно препятствовать диффузии кислорода и металла. Это объясняет повышенную скорость окисления в первые минуты, характерную для большинства металлов и сплавов при высокотемпературном воздействии.

Интенсивный рост удельной массы образцов свидетельствует о высокой активности процесса на ранних этапах, что подтверждается характером кинетических кривых для алюминиевого сплава AlBe1 с добавкой 1.0 мас.% лития (рис. 3.3в).

Истинные скорости окисления данного сплава в температурном диапазоне 723-823 К варьируются от $3,83 \cdot 10^{-4}$ до $4,46 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Расчёт кажущейся энергии активации показал её снижение до 93,9 кДж/моль (см. таблицу 3.1), что свидетельствует о заметном влиянии литиевого легирования на кинетику окислительного процесса и возможных изменениях механизма формирования оксидного слоя [191].

Квадратичные, или параболические, кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавлением лития в концентрациях 0.1 (рис. 3.4а), 0.5 (рис. 3.4б) и 1.0 мас.% (рис.к 3.4в), отчетливо отличаются по форме и наклону от кривых для нелегированного сплава и сплава с 0.05 мас.% лития. Эти отличия проявляются в увеличенной начальной скорости окисления и более выраженном квадратичном характере изменения удельной массы с течением времени, что свидетельствует об усилении диффузионного контроля на поздних стадиях процесса.

По мере увеличения содержания лития наблюдается систематическое снижение энергии активации (табл. 3.1), сопровождающееся усилением интенсивности окисления, что отражено в увеличении кривизны графиков. Это свидетельствует о том, что литий может не только ускорять формирование оксидной плёнки, но и изменять её физико-химические характеристики —

снижать плотность, нарушать сплошность или увеличивать ионную проводимость, что, в свою очередь, влияет на общий механизм окисления.

Таким образом, анализ графических данных, представленных на рисунках 3.5(а), подтверждает, что литиевое легирование оказывает значительное влияние как на кинетику, так и на механизм окисления сплава AlBe1. Переход от почти линейного к параболическому характеру роста массы с увеличением содержания лития указывает на смену лимитирующей стадии с поверхностной реакции на диффузионный перенос через оксидную пленку.

Видимо, окисление сплава AlBe1 и его модификаций протекает по параболическому закону, что указывает на диффузионно-ограниченный механизм роста оксидной пленки. На начальной стадии возможно кратковременное линейное поведение, обусловленное формированием начального слоя оксида, после чего формируется плотная барьерная пленка, замедляющая дальнейшее окисление.

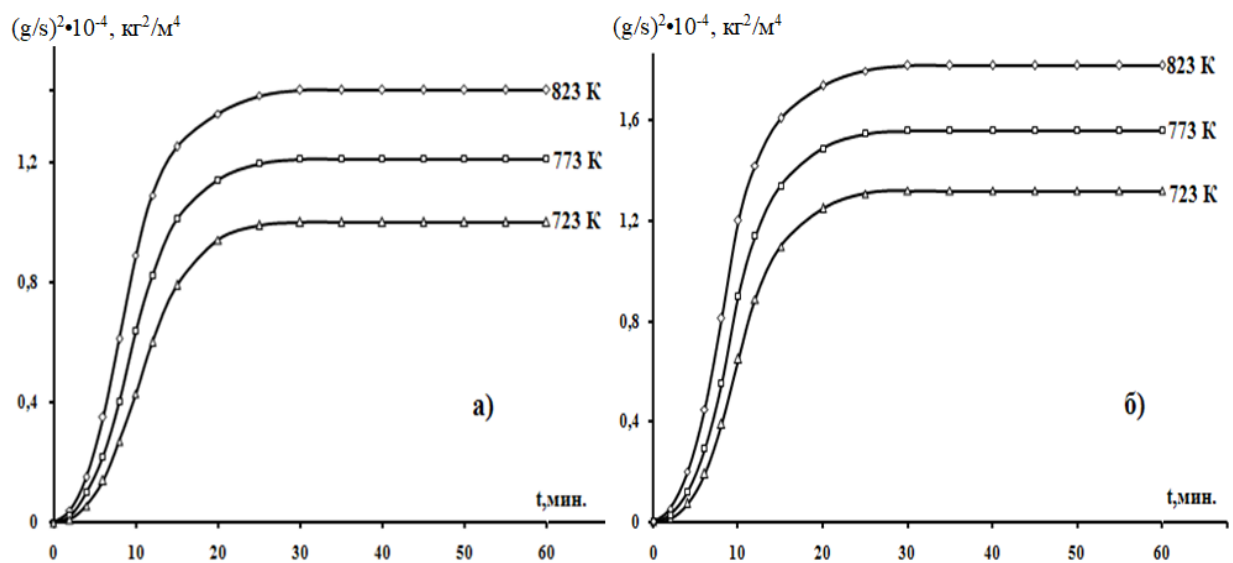


Рисунок 3.4 - Параболические (квадратичные) зависимости массы от времени при окислении модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и его модификации с добавлением 0.05 мас.% лития (б)

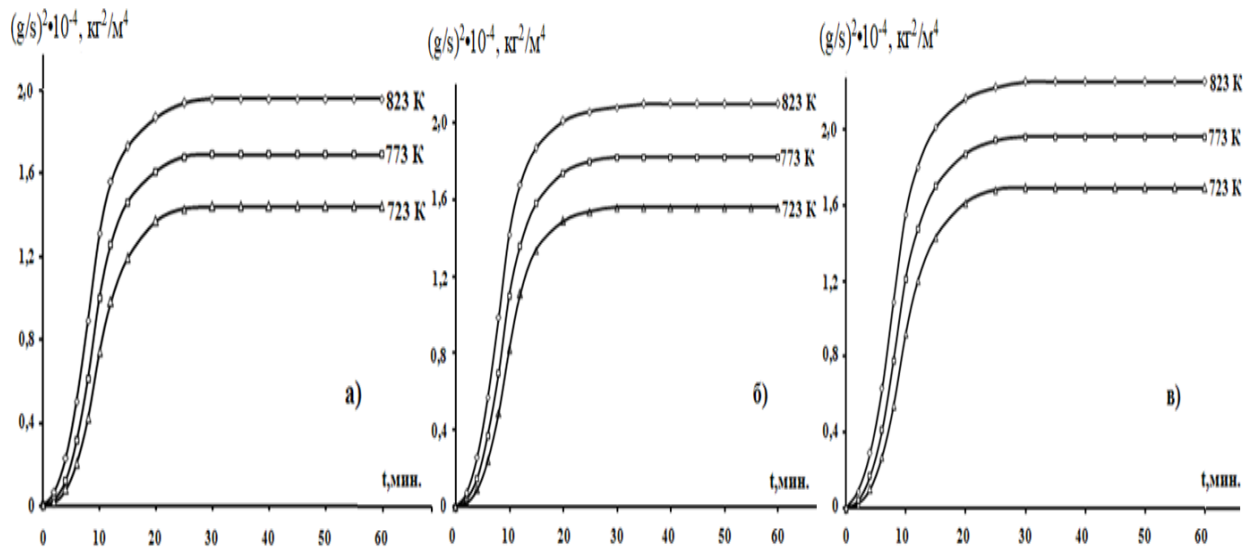


Рисунок 3.5 – Параболические (квадратичные) кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием в концентрациях: 0.1 мас.% (а); 0.5 мас.% (б); 1.0 мас.% (в)

Система AlBe1 – Na. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, модифицированного натрием в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%, демонстрируют схожий характер зависимости массы от времени. Результаты исследования кинетики окисления данных составов приведены на рисунках 3.6–3.7. Кривые кинетики демонстрируют резкое увеличение удельной массы образцов на начальной стадии процесса (в течение первых 15–20 минут), после чего наблюдается стабилизация, указывающая на замедление темпов окисления. На интервале 20–60 минут масса практически не изменяется, что свидетельствует о достижении квазистационарного режима, вероятно, обусловленного формированием сплошной и относительно устойчивой оксидной пленки.

Сравнение с нелегированным сплавом AlBe1 показывает, что введение 0.05 мас.% натрия приводит к повышенной склонности к окислению. Это выражается в увеличении скорости накопления оксидного слоя и более раннем выходе на плато. Повышенная окисляемость сопровождается снижением кажущейся энергии активации: для сплава с 0.05 мас.% Na она составляет

110.1 кДж/моль, тогда как для исходного состава – 118,5 кДж/моль (таблица 3.1). Уменьшение энергетического барьера указывает на снижение термодинамических затрат на процесс окисления при легировании натрием.

Видно, что легирование AlBe1 малыми добавками натрия способствует ускорению процесса окисления за счёт повышения реакционной способности поверхности и, возможно, модификации структуры оксидной плёнки.

Более растянутый по времени процесс формирования оксидного слоя на начальной стадии окисления наблюдается у алюминиевого сплава AlBe1, легированного 0.1 и 0.5 мас.% натрия (рис. 3.6 а,б). Это проявляется в замедленном росте массы на ранних стадиях по сравнению с чистыми или менее легированными сплавами.

С увеличением продолжительности эксперимента и температуры наблюдается немного повышение скорости окисления, однако общий характер процесса по-прежнему соответствует модели с диффузионным ограничением.

Для определения истинной скорости окисления сплава AlBe1 с 0.1 мас.% натрия при температурах 723, 773 и 823 К использовался метод построения касательных, проведённых от начала координат к начальному линейному участку кривой прироста массы. Расчёт выполнялся по следующему выражению:

$$K = s/g \cdot \Delta t$$

где: K – истинная скорость окисления, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; g/s – массовый прирост в единицу площади; Δt – промежуток времени.

Эти расчёты показали следующие значения константы скорости окисления:

- при 723 К — $K = 3,78 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
- при 773 К — $K = 3,98 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
- при 823 К — $K = 4,38 \times 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$

Расчёт кажущейся энергии активации окислительного процесса дал значение 103,9 кДж/моль (см. рис. 3.7 б и табл. 3.1). На ранней стадии окисления (первые ~15 минут) наблюдается формирование неполной, разреженной оксидной плёнки, при этом масса образца возрастает в

соответствии с линейной зависимостью. По мере наращивания плотности и целостности оксидного слоя, диффузия реагентов через плёнку затрудняется, и процесс переходит в стадию, подчиняющуюся параболическому кинетическому закону.

Процесс высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlBe1 с содержанием 0.5 мас.% натрия характеризуется увеличением скорости окисления с ростом температуры (рис. 3.76). Уже спустя 10 минут с начала окислительного процесса при температуре 723 К фиксируется минимальная скорость накопления массы, составляющая $11.04 \cdot 10^{-2}$ кг/м². В то же время при температуре 823 К достигается её максимальное значение – $12.83 \cdot 10^{-2}$ кг/м². Расчёт кажущейся энергии активации окисления для данного состава даёт значение 96.0 кДж/моль (см. табл. 3.1).

Согласно результатам, представленным на рисунке 3.7 (в), образец сплава AlBe1, содержащий 1.0 мас.% натрия, демонстрирует наиболее высокую истинную скорость окисления, а также наименьшее значение эффективной энергии активации – 87.6 кДж/моль. Это указывает на то, что повышение содержания натрия до 1.0 мас.% существенно интенсифицирует окисление, вероятно, за счёт усиления ионной подвижности или изменения морфологии оксидной плёнки, способствующей ускоренной диффузии реагентов.

Таким образом, алюминиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% Na отличается наиболее интенсивным протеканием окислительных процессов среди исследованных композиций.

Сравнение кинетических и энергетических характеристик (рис. 3.6, 37 и табл. 3.1) показывает, что с увеличением температуры истинная скорость окисления возрастает, независимо от концентрации натрия. Однако, при этом, энергетические затраты на окисление уменьшаются, а удельная масса оксидного слоя возрастает при увеличении содержания натрия в диапазоне от 0.05 до 1.0 мас.% [54, 163].

Нужно сказать, что легированные более 0.5 мас.% натрия к сплавам способствует быстрому повышению скорости окисления, что подтверждается как кинетическими, так и термодинамическими характеристиками процесса (табл. 3.1). Это указывает на каталитическую роль натрия в процессе формирования оксидной плёнки на поверхности алюминиево-бериллиевых сплавов.

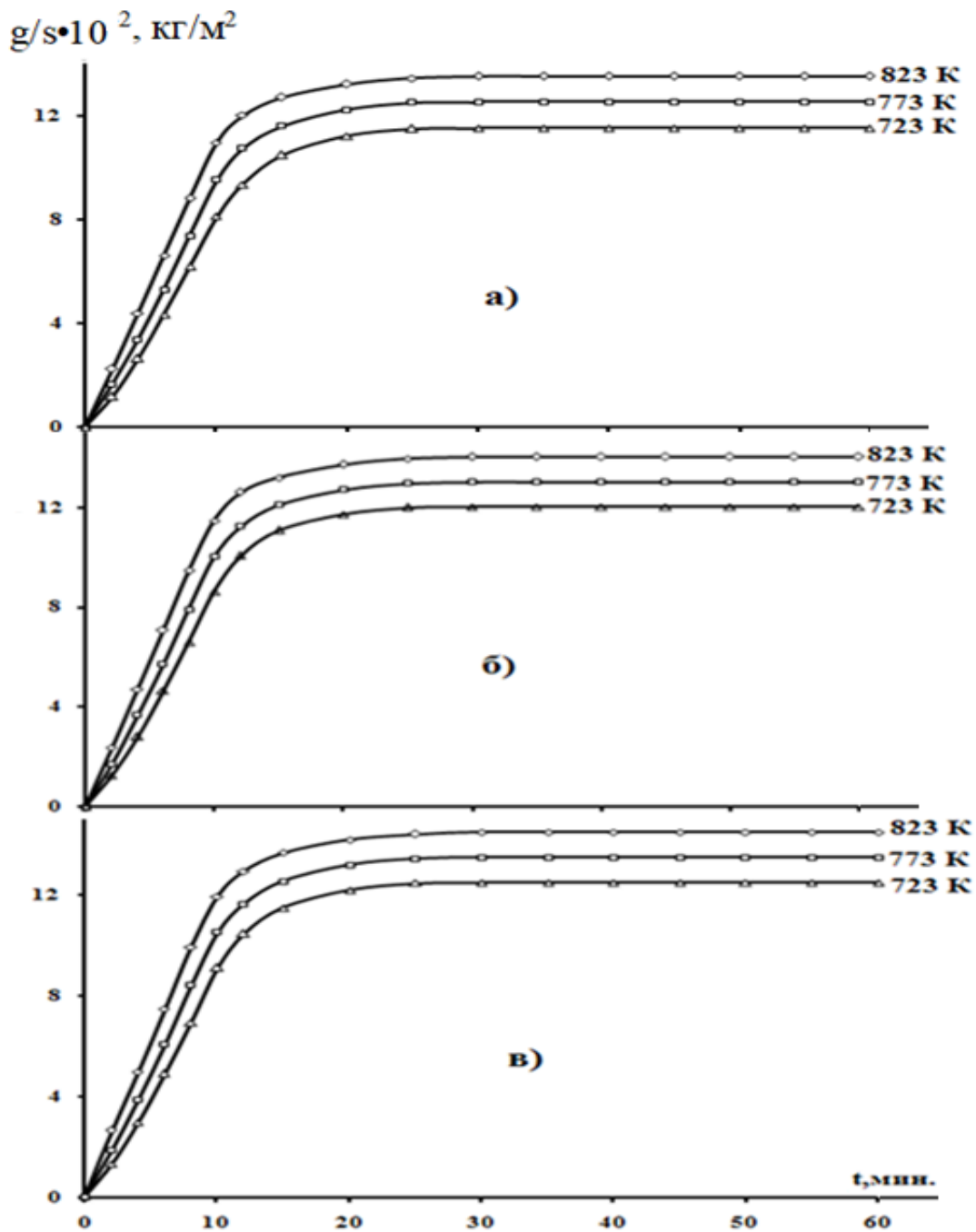


Рисунок 3.6 - Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с натрием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

Для оценки закономерностей и механизма окисления были построены квадратичные кинетические кривые (рис. 3.7), отражающие поведение сплавов AlBe1 с различным содержанием натрия в условиях высокотемпературного окисления.

Процесс окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного 0.1 (а), 0.5 (б) и 1.0 (в) мас.% натрия, описывается гиперболическим законом (табл. 3.2), что подтверждается аппроксимацией экспериментальных кинетических кривых.

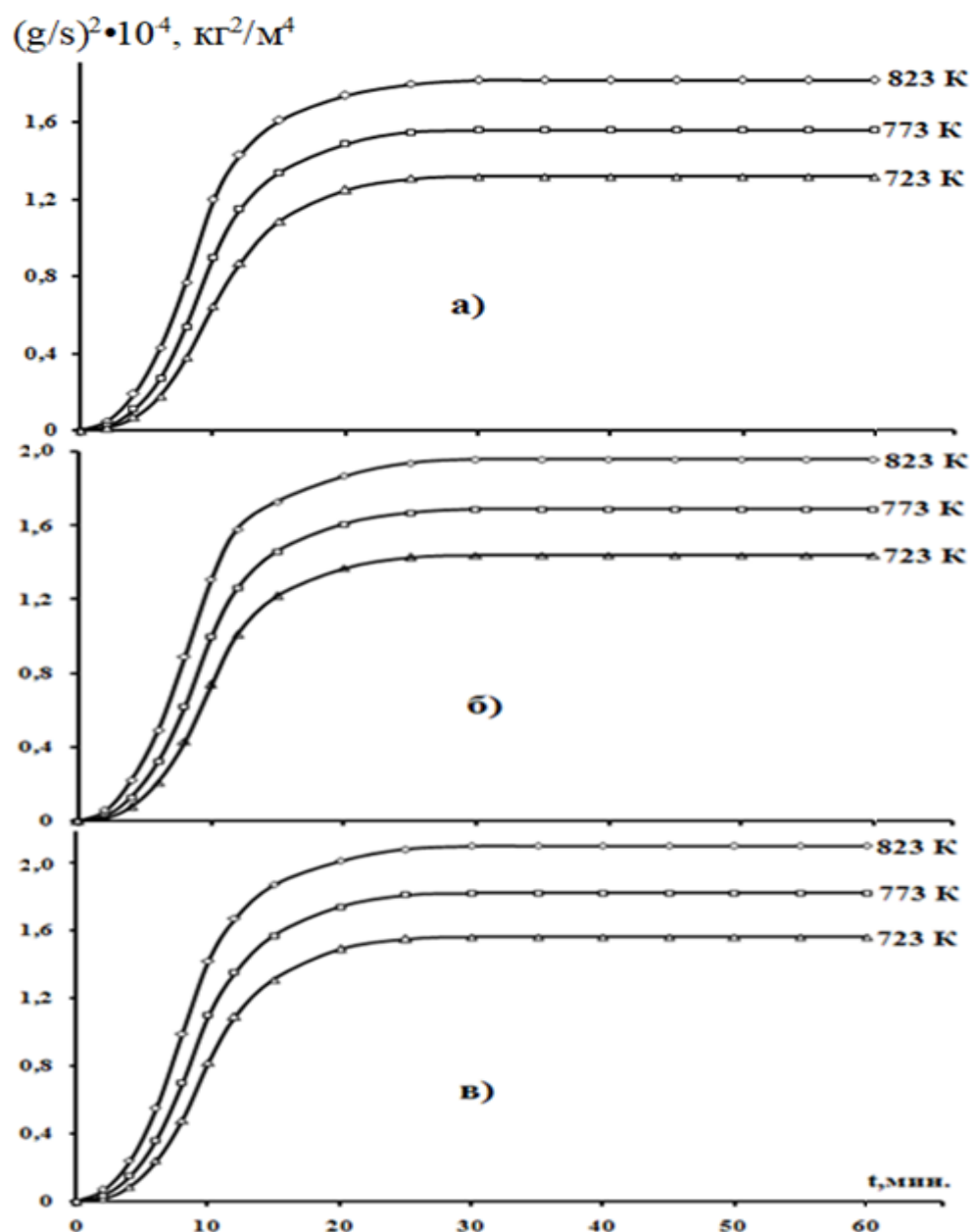


Рисунок 3.7 - Квадратические кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с натрием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

Проведённый анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что на начальном этапе окислительного процесса формирующийся оксидный слой ещё не обеспечивает надёжного барьерного эффекта, что обуславливает сохранение высокой скорости окисления.

Анализ полученных данных показывает, что на начальной стадии образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными защитными свойствами, в результате чего скорость окисления остаётся высокой.

По мере увеличения времени наблюдается постепенное замедление процесса, обусловленное формированием более плотного и сплошного оксидного слоя. Нарастание толщины плёнки приводит к снижению диффузионной проницаемости, что ограничивает дальнейшее поступление кислорода к границе металл/оксид. В большинстве случаев к 25-й минуте процесс практически прекращается, что указывает на стабилизацию оксидной пленки и достижение пассивации поверхности.

Скорость окисления закономерно возрастает с повышением температуры, однако с увеличением толщины оксидного слоя наблюдается её резкое снижение, что соответствует переходу от химической к диффузионной кинетике. Оценка параметров уравнения степени вида $y = k \cdot x^n$ показала, что значение показателя степени n изменяется в пределах от 2 до 4, что указывает на гиперболическую зависимость между временем и приростом массы оксидного слоя (табл. 3.2). Это подтверждает наличие сложного многостадийного механизма, включающего как поверхностные реакции, так и процессы ограниченной диффузии сквозь формирующуюся оксидную плёнку.

На рисунке 3.8 представлены изохронные зависимости окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различным содержанием лития. Анализ этих изохрон показывает, что с увеличением концентрации легирующего элемента наблюдается заметное повышение скорости окисления сплава. Данные наблюдения подтверждают, что введение лития оказывает заметное влияние на кинетические характеристики процесса окисления, ускоряя образование оксидного слоя. При этом по мере увеличения

концентрации лития до 1.0 мас.% прослеживается устойчивая тенденция к снижению значения кажущейся энергии активации, что может указывать на изменение механизма взаимодействия и повышение подвижности ионов в оксидной фазе.

Такое снижение энергетического барьера указывает на изменение механизма процесса: возможно, легирование литием способствует повышению дефектности или ионной подвижности в образующемся оксидном слое, что облегчает диффузионные процессы, лимитирующие скорость окисления.

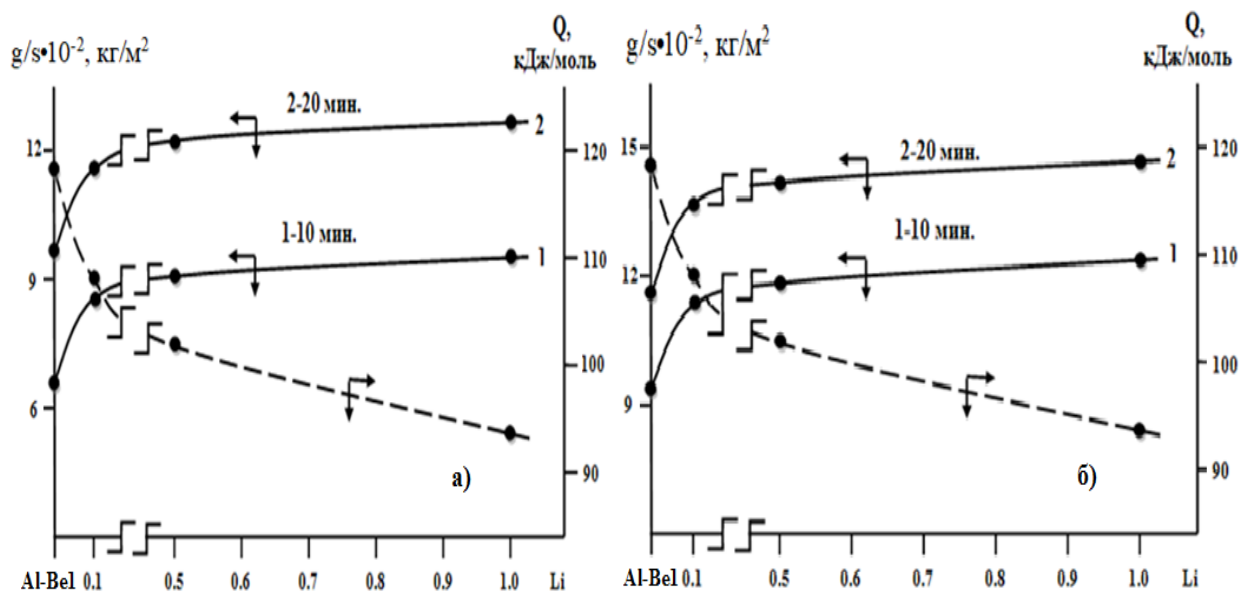


Рисунок 3.8 – Изохронные зависимости массы от содержания лития в алюминиевом сплаве AlBe1 при температурах 723 К (а) и 823 К (б)

Кроме того, уменьшение энергии активации может свидетельствовать о модификации химической природы интерфейса металл/оксид, снижении прочности связи в пленке или изменении её структуры, что облегчает адсорбцию и диффузию кислорода. В совокупности эти факторы приводят к усилению реакционной способности поверхности сплава и ускорению процесса окисления.

Таким образом, легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 литием оказывает многостороннее воздействие на процесс окисления,

способствуя как увеличению его скорости, так и снижению энергетических барьеров. Эти изменения свидетельствуют о модификации механизма окисления и открывают возможности для целенаправленного регулирования коррозионной стойкости и эксплуатационных свойств материала.

Система AlBe1 – К. С целью изучения влияния калия как добавок на кинетику окисления твёрдых сплавов системы алюминий–бериллий была синтезирована серия образцов на основе алюминиевого сплава AlBe1, содержащих калий в диапазоне 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас. %.

Кинетика окисления исследованных образцов изучалась термогравиметрическим методом на воздухе в зависимости от температуры (723 К, 773 К, 823 К) и времени (в течение 1 часа) протекания высокотемпературного окисления.

Кинетические кривые окисления модельных алюминиево–бериллиевых сплавов, легированных калием (рис. 3.9), показывают, что с увеличением температуры и концентрации калия до 1.0 мас. % наблюдается существенный рост скорости окисления. Такая закономерность, вероятно, связана с высокой химической активностью щелочного металла – калия.

Легирование калием оказывает значительное влияние на окисляемость сплава AlBe1 в исследованном диапазоне составов. При температуре 723 К минимальное увеличение массы сплава составляет около 10.15 мг/см², тогда как при 823 К этот показатель достигает $12.01 \cdot 10^{-2}$ кг/м².

Повышение температуры приводит к закономерному росту скорости окисления. Так, для исходного сплава AlBe1 данный показатель увеличивается с $3.67 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 723 К до $4.28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 823 К. В случае модифицированного состава с добавлением 0.05 мас. % калия истинная скорость окисления при 723 К достигает $3.76 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. При этом расчёт кажущейся энергии активации показал значение 105.9 кДж/моль (см. табл.3.1), что свидетельствует о незначительном влиянии указанной концентрации калия на энергетические характеристики процесса.

Введение малых количеств калия в модельный алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 приводит к незначительному, но заметному увеличению его окисляемости, что подтверждается кинетическими кривыми окисления, представленными на рисунке 3.9 (а) для сплава с 0.1 мас.% калия. Результаты расчётов, выполненных по касательным, проведённым из начала координат к начальному участку кинетических кривых, демонстрируют, что скорости окисления легированных сплавов лежат в диапазоне порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Такие значения указывают на высокую реакционную активность поверхности на раннем этапе окисления.

Кинетические зависимости окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различной концентрацией калия (0.1; 0.5 и 1.0 мас.%) представлены на рисунках 3.9 (а, в). Введение 0.1 мас.% калия приводит к снижению энергетического барьера окисления: соответствующее значение кажущейся энергии активации составляет 98.0 кДж/моль. При этом минимальная зарегистрированная скорость окисления при 723 К достигает $3.81 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹.

Увеличение содержания калия до 0.5 мас.% сопровождается умеренным ростом скорости окисления: при 723 К она составляет $3.84 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, а при 823 К – $4.46 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Данные результаты указывают на усиление кинетической активности на начальной стадии, что может быть связано с влиянием калия на структуру образующейся оксидной фазы. Параллельно фиксируется снижение значения кажущейся энергии активации до 91,8 кДж/моль, что свидетельствует о повышенной термодинамической доступности процесса.

Кривые окисления сплава AlBe1, модифицированного 1.0 мас.% калия (рис. 3.9 в), указывают на формирование неравномерной и неполной оксидной пленки в течение первых 15 минут. На этом этапе процесс описывается линейной кинетикой, типичной для режимов, ограниченных поверхностной реакцией, а не диффузионными процессами. По мере дальнейшего нарастания плотной оксидной пленки наблюдается замедление процесса, обусловленное

диффузионными ограничениями, что проявляется в переходе кинетики окисления к параболическому закону.

Видно, что легирование сплава 1.0 мас.% калия способствует увеличению скорости окисления, что подтверждается значениями удельной массы оксидного слоя: минимальное значение ($10.19 \cdot 10^{-2}$ кг/м²) фиксируется через 10 минут при температуре 723 К, а максимальное ($12.03 \cdot 10^{-2}$ кг/м²) — при 823 К (рис. 3.9в). Согласно данным таблицы 3.1, кажущаяся энергия активации для данного сплава достигает минимального значения 83.5 кДж/моль, что свидетельствует о снижении энергетического барьера для протекания окислительного процесса при увеличении концентрации калия.

Квадратичные (параболические) кинетические зависимости окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, модифицированного различными концентрациями калия, приведены на рисунке 3.10. Построенные по экспериментальным данным кривые для образцов, содержащих 0.1 (а), 0.5 (б) и 1.0 мас.% (в) калия, демонстрируют, что процесс окисления в указанных условиях подчиняется квадратичному (гиперболическому) закону зависимости. Это подтверждает диффузионно-ограниченный характер взаимодействия и соответствует расчётным значениям кинетических параметров, представленным в таблице 3.2.

На рисунке 3.11 представлены полулогарифмические графики зависимости $-\lg K$ от величины, обратной температуре ($1/T$), построенные для алюминиевого сплава AlBe1, легированного различными щелочными металлами: литием (а), натрием (б) и калием (в). Эти зависимости отражают температурное поведение скорости окисления и позволяют определить значения энергии активации для каждого из легирующих элементов, а также сделать выводы о характере протекания окислительных процессов при различных температурных режимах.

Данные графики демонстрируют тенденцию увеличения скорости окисления с ростом концентрации легирующих элементов при заданных

температурах, что свидетельствует о значительном влиянии модифицирующих добавок на кинетику окисления.

Для сплавов с литиевым и натриевым легированием (рис. 3.11а и 3.11б) зависимости $-\lg K$ от $1/T$ линейны, что указывает на гиперболическую кинетику окисления, а не на классическую параболическую зависимость. Аналогично, для калиевых добавок (рис. 3.11в) наблюдается прямолинейный характер полулогарифмической зависимости, при этом кривые для легированных сплавов располагаются выше кривой для исходного сплава, что подтверждает более высокую скорость окисления и снижение энергетического барьера.

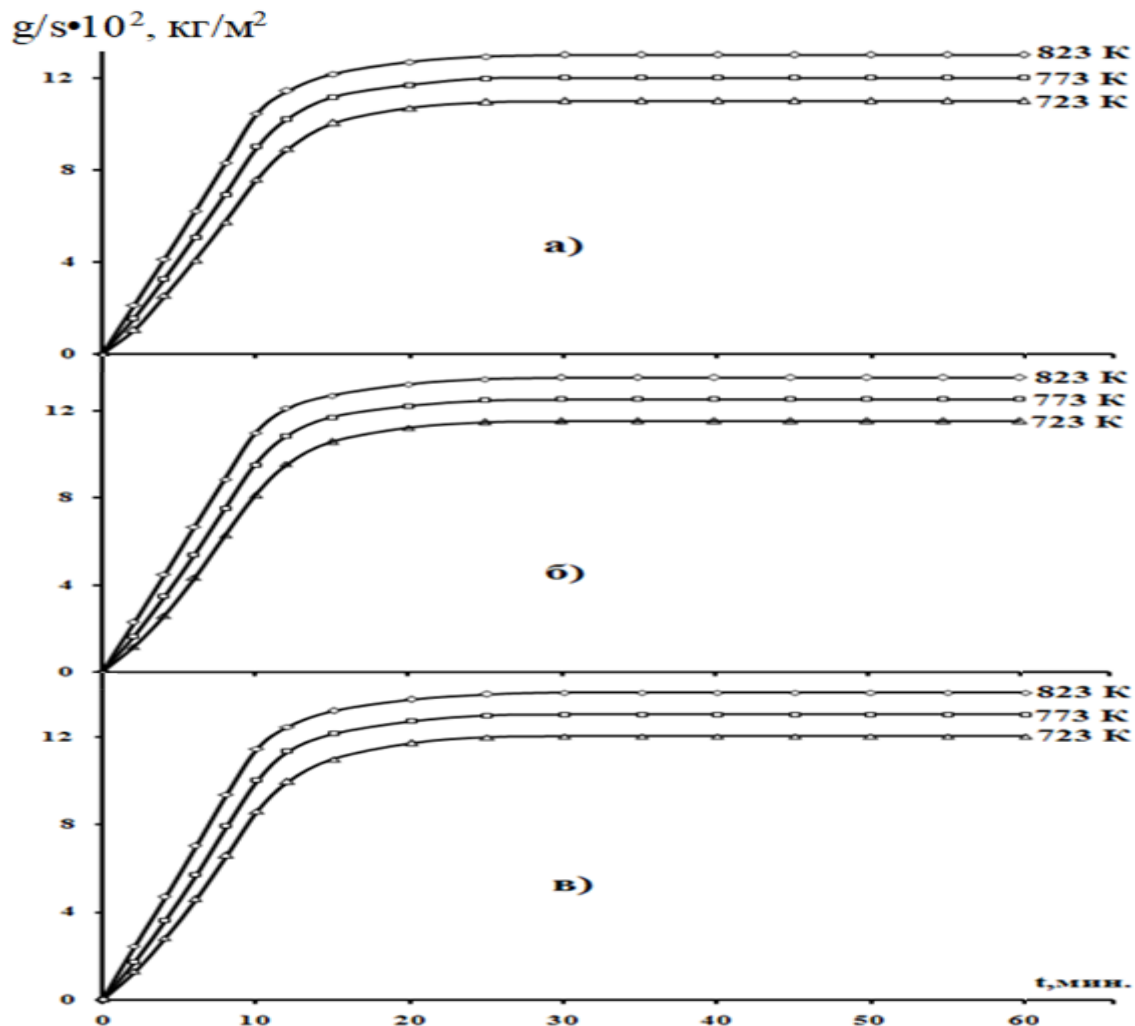


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с калием, мас.‰: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

Таким образом, увеличение содержания калия в алюминиево-бериллиевом сплаве AlBe1 приводит к существенному изменению механизма окисления, проявляющемуся в ускорении кинетики процесса и снижении активационных энергий, что обусловлено модификацией структуры и свойств оксидного слоя.

В таблице 3.2 приведены результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, в твёрдом состоянии.

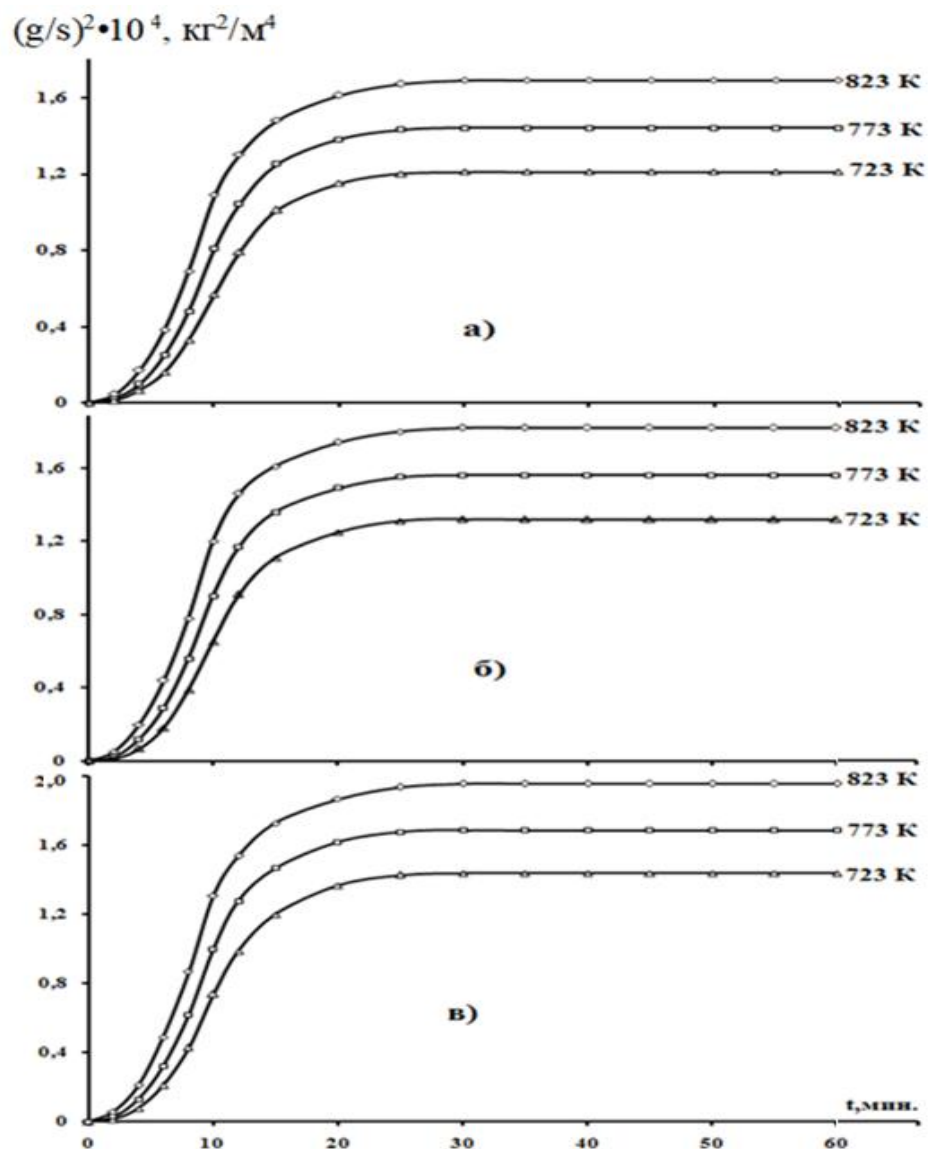


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с разной концентрацией калия (мас.%): 0.1 (а), 0.5 (б) и 1.0 (в)

Обработка производилась в координатах $(g/s)^2-\tau$ для сплавов, содержащих от 0.05 до 1.0 мас.% лития при температурах 723, 773 и 823 К. Установлено, что экспериментальные зависимости удовлетворительно аппроксимируются степенным уравнением вида $y=kx^n$, где показатель степени n варьируется в диапазоне от 2 до 5. Это указывает на гиперболический характер кинетики окисления, отличающийся от классических параболических или линейных зависимостей.

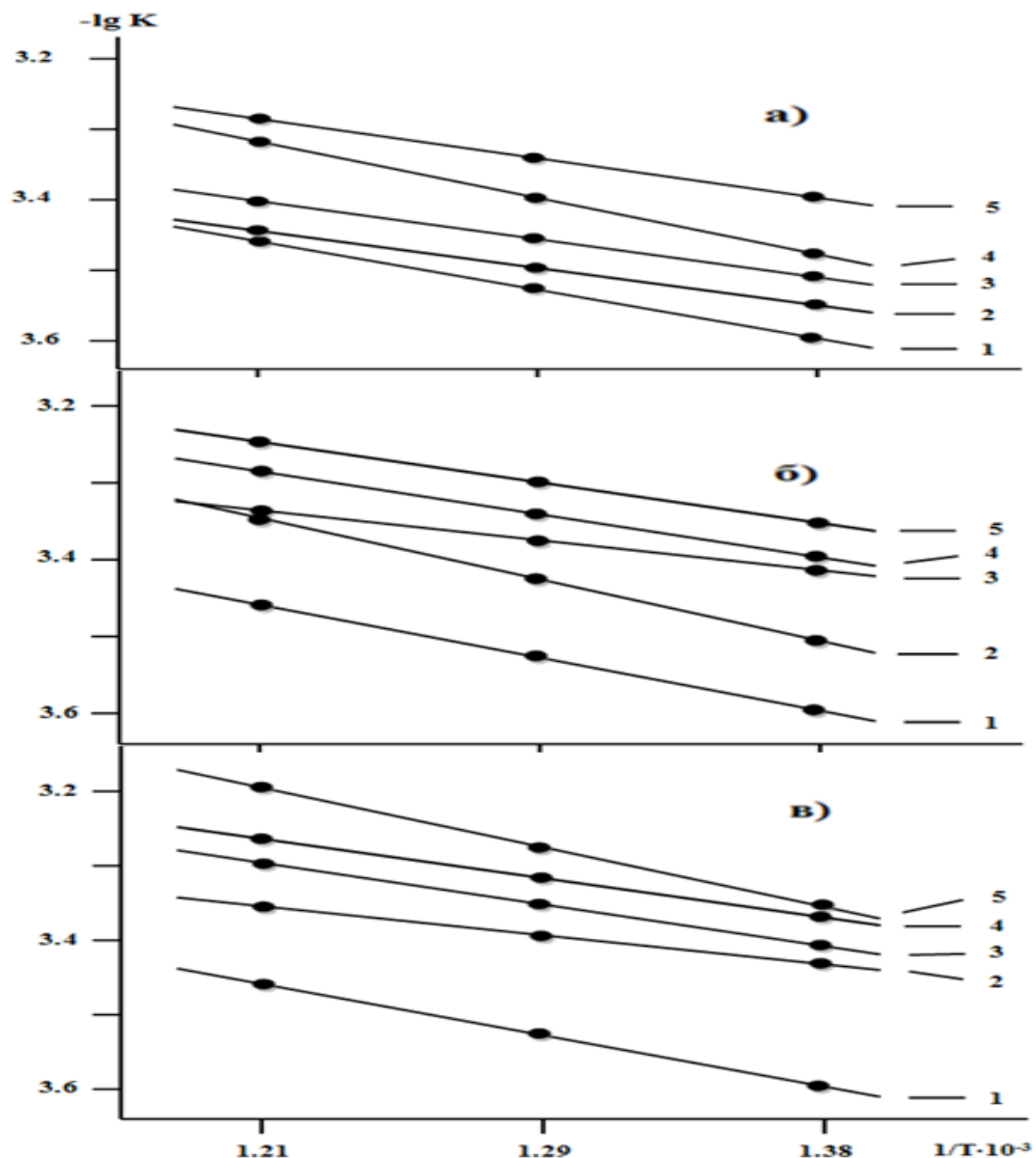


Рисунок 3.11 – Полулогарифмическая зависимость $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного различными концентрациями лития (а), натрия (б) и калия (в) в мас. %: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5)

На рисунке 3.12 представлены изохроны окисления сплавов AlBe1, легированных натрием и калием. Анализ изохрон подтверждает, что с увеличением концентрации легирующих элементов скорость окисления сплавов возрастает, а соответствующие значения кажущейся энергии активации последовательно уменьшаются, особенно при повышении содержания натрия до 1.0 мас. %.

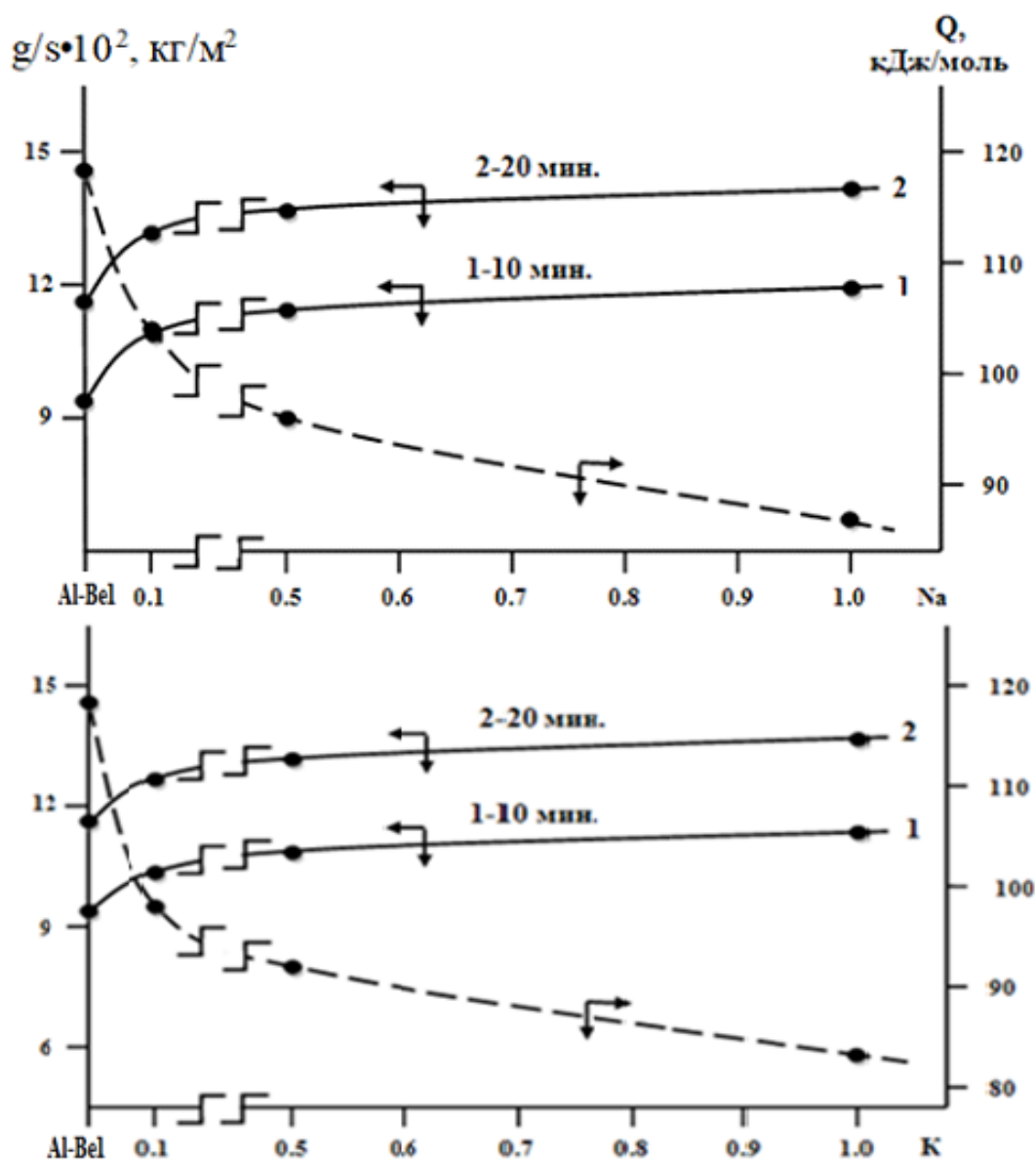


Рисунок 3.12 - Изохронны окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с натрием (а) и калием (б) при 823 К

Основные кинетические и энергетические характеристики процесса окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами — литием, натрием и калием, в твёрдом состоянии

Содержание Li, Na, K в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723/773/823	3.67/3.89/4.28	118.5
0.05	723/773/823	3.70/3.92/4.33(Li)	114.0 (Li)
		3.73/3.94/4.35(Na)	110.1 (Na)
		3.76/3.96/4.37(K)	105.9 (K)
0.1	723/773/823	3.74/3.96/4.37(Li)	108.3 (Li)
		3.78/3.98/4.38 (Na)	103.9 (Na)
		3.81/4.01/4.42 (K)	98.0 (K)
0.5	723/773/823	3.79/4.00/4.42(Li)	102.1(Li)
		3.81/4.03/4.43 (Na)	96.8 (Na)
		3.84/4.05/4.42 (K)	91.8 (K)
1.0	723/773/823	3.83/4.05/4.46(Li)	93.9 (Li)
		3.86/4.10/4.49(Na)	87.6 (Na)
		3.90/4.13/4.52(K)	83.5 (K)

Дополнительные сведения о механизмах и кинетике окисления могут быть получены при детальном анализе характеристик оксидной пленки, образующейся на поверхности сплава. Формирующаяся при термическом воздействии оксидная фаза существенно влияет на химическую активность металлической основы и отличается вариабельностью по структуре и толщине. В зависимости от своих параметров оксидные пленки подразделяются на тонкие (толщиной до 40 нм), средние (в диапазоне 40–500 нм) и толстые (превышающие 500 нм).

Математические выражения полиномы квадратичных кинетических кривых окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками лития, натрия и калия в твёрдой фазе

Содержание Li, Na, K в сплаве, мас. %	Температура окисления	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0.001x^3 + 0.005x^2 + 0.689x$	0.994
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.016x^2 + 0.964x$	0.994
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.001x^3 - 0.045x^2 + 1.302x$	0.994
0.1 Li	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.006x^2 + 0.855x$	0.989
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0.001x^3 - 0.020x^2 + 1.176x$	0.989
	823	$y = -0.7x^4 \cdot 10^{-9} + 0.001x^3 - 0.061x^2 + 1.608x$	0.993
0.5 Li	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 - 0.001x^2 + 0.972x$	0.988
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.030x^2 + 1.301x$	0.991
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-5} + 0.001x^3 - 0.070x^2 + 1.719x$	0.993
1.0 Li	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 - 0.002x^2 + 1.023x$	0.988
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.035x^2 + 1.384x$	0.991
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.001x^3 - 0.078x^2 + 1.829x$	0.994
0.1 Na	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.006x^2 + 0.810x$	0.990
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0.001x^3 - 0.015x^2 + 1.092x$	0.989
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-7} + 0.002x^3 - 0.048x^2 + 1.463x$	0.991
0.5 Na	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.004x^2 + 0.885x$	0.989
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.022x^2 + 1.196x$	0.990
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.000x^3 - 0.058x^2 + 1.588x$	0.992
1.0 Na	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.001x^2 + 0.944x$	0.989
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.028x^2 + 1.284x$	0.990
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-2} + 0.001x^3 - 0.066x^2 + 1.688x$	0.993
0.1 K	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.009x^2 + 0.75x$	0.990
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0.001x^3 - 0.013x^2 + 1.035x$	0.990
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-9} + 0.002x^3 - 0.042x^2 + 1.367x$	0.991
0.5 K	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.007x^2 + 0.817x$	0.989
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.018x^2 + 1.124x$	0.989
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-5} + 0.002x^3 - 0.051x^2 + 1.486x$	0.991
1.0 K	723	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0.001x^3 + 0.004x^2 + 0.880x$	0.989
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-2} - 0.001x^3 - 0.021x^2 + 1.192x$	0.989
	823	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.002x^3 - 0.057x^2 + 1.571x$	0.992

Важным критерием оценки сплошности и защитных свойств оксидной плёнки служит правило Пиллинга – Бедворта, согласно которому оксид будет сплошным и защитным, если отношение молярных объёмов оксида и исходного металла удовлетворяет неравенству $V_{\text{окс}}/V_{\text{мет}} > 1$. При этом в реальных условиях, с учётом внутренних напряжений, возникающих при росте оксидной фазы, оптимальное значение этого отношения должно находиться в пределах: $1 < V_{\text{окс}}/V_{\text{мет}} < 2,5$

Если данное условие не выполняется, образующаяся плёнка, как правило, оказывается несплошной, склонной к растрескиванию или отслаиванию, и не обеспечивает эффективную защиту от дальнейшего окисления [69-70].

Таким образом, совокупный анализ кинетических закономерностей, математического моделирования, изохронных зависимостей и физико-химических свойств оксидной плёнки позволяет глубже понять влияние легирующих элементов на процесс высокотемпературного окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

Состав и структура продуктов окисления являются ключевыми факторами, определяющими термостойкость и поведение алюминиевых сплавов при воздействии высоких температур. Это подтверждается как характером кинетических кривых, так и результатами рентгенофазового анализа продуктов окисления.

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены дифрактограммы продуктов окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 и его легированных аналогов с содержанием 1.0 мас.% лития, натрия и калия. Анализ полученных спектров показал, что оксидная плёнка, сформировавшаяся на поверхности исходного сплава AlBe1, состоит из алюминиевых оксидов (Al_2O_3), гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), оксида бериллия (BeO), а также сложного оксида с формулой $\text{Al}_{21.333}\text{O}_{32}$, который образуется вследствие взаимодействия компонентов сплава с кислородом при повышенных температурах (см. рис. 3.13а).

Рентгенофазовый анализ, выполненный на установке ДРОН-3, показал, что окисление сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% лития, приводит к формированию более сложного состава продуктов. Помимо Al_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, в оксидной пленке присутствуют литийсодержащие фазы, в том числе:

- комплексный оксид $(\text{Li}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$;
- гидроксоалюминат лития $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$
- гидрид лития и бериллия Li_2BeH_4

Данные фазы были идентифицированы по характерным пикам на штрих-дифрактограмме исследуемого образца (рис. 3.13б). Формирование подобных соединений указывает на высокую реакционную способность лития при взаимодействии с компонентами сплава и атмосферным кислородом, а также на возможность образования фаз с высокой дефектностью и влагосодержанием, что может оказывать влияние на термическую стабильность и адгезию оксидной плёнки.

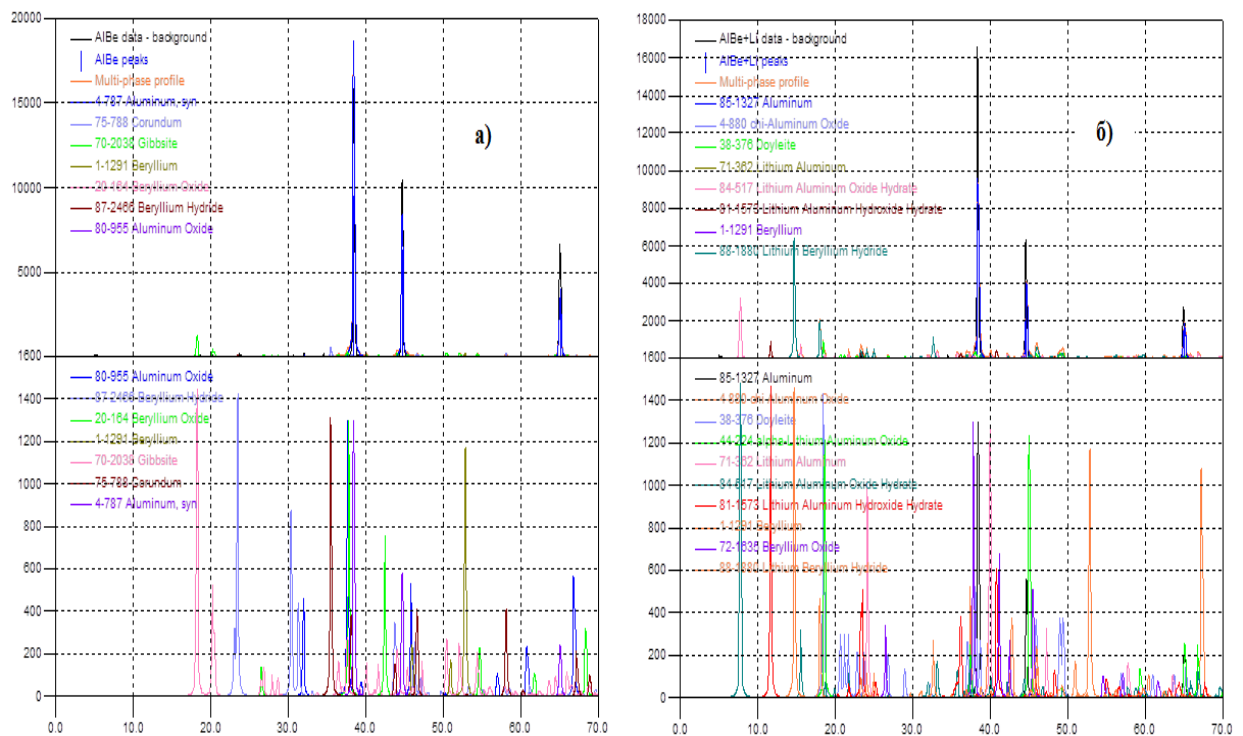


Рисунок 3.13 - Дифракционные спектры оксидных продуктов, образованных на поверхности модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и его модификации с 1.0 мас.% лития (б)

Таким образом, модифицирующие добавки (в частности, литий) существенно изменяют состав и структуру продуктов окисления, что необходимо учитывать при разработке сплавов, предназначенных для эксплуатации в окислительных средах при повышенных температурах.

Результаты дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% натрия, выявил формирование комплексного состава окислительных фаз. Согласно полученным данным, в структуре оксидного слоя присутствуют как традиционные окислы, так и щелочные соединения:

- оксид алюминия (Al_2O_3),
- оксигидроксид алюминия (AlOOH),
- оксид бериллия (BeO),
- комплексный алюминат натрия $\text{Na}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$,
- а также натриевые соединения NaO_3 и NaOH .

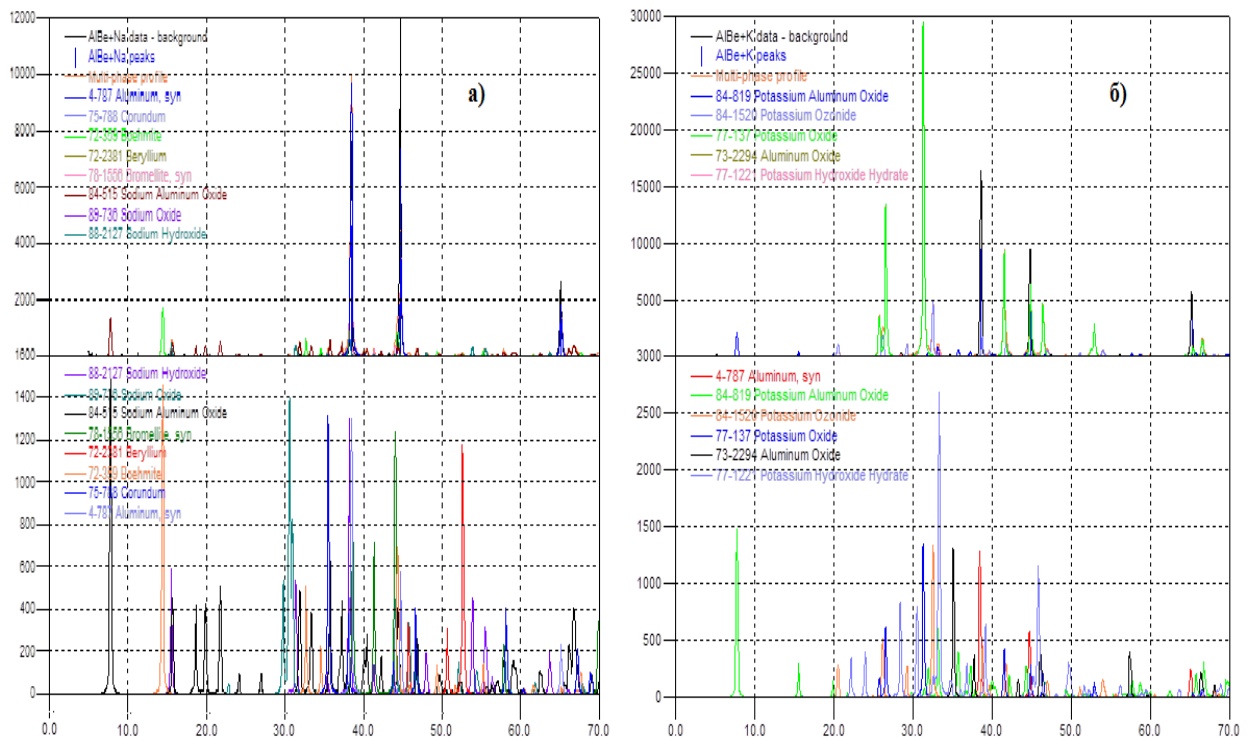


Рисунок 3.14 - Дифрактограммы оксидных продуктов, образовавшихся на поверхности модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавлением 1.0 мас.% натрия (а) и 1.0 мас.% калия (б)

Эти соединения были идентифицированы по соответствующим пикам на дифрактограммы продуктов окисления (рис.3.14а). Присутствие натриевых соединений указывает на активное участие щелочного элемента в окислительных процессах и его взаимодействие с продуктами окисления алюминия и бериллия. Образование фаз типа $\text{Na}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$ подтверждает образование термодинамически устойчивых алюминатов натрия, характерных для высокотемпературной обработки в окислительной среде.

Аналогично, рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплава AlBe1 , содержащего 1.0 мас.% калия, показал наличие следующих фаз на рисунок 3.14(б):

- оксид алюминия (Al_2O_3),
- калий-алюминат $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$,
- супероксид калия (KO_2),
- триоксид калия (KO_3),
- а также гидроксо-гидратированная фаза калия $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$.

Наличие таких соединений указывает на высокую химическую активность калия в условиях окисления и на его способность образовывать устойчивые смешанные оксиды с алюминием. Присутствие супероксидных и гидроксодержащих фаз предполагает участие влаги и, возможно, продуктов термического разложения, что также может влиять на морфологию и защитные свойства оксидного слоя.

Таким образом, легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 щелочными металлами, такими как натрий и калий, приводит к образованию сложных оксидно-гидроксидных фаз, обладающих различной термической и химической стабильностью. Состав этих фаз оказывает существенное влияние на структуру, адгезию и защитные свойства оксидной пленки, а следовательно — и на кинетику высокотемпературного окисления исследуемых сплавов.

Данное поведение можно интерпретировать как результат модификации структуры и морфологии оксидной пленки под воздействием литий, калия и натрия, способствующего повышению дефектности или ионной подвижности в оксидном слое. Это приводит к облегчению диффузии кислорода и

алюминиевых ионов через пленку, ускоряя тем самым процесс окисления. В совокупности, введение щелочные металлы оказывает существенное влияние на кинетические и термодинамические параметры окисления сплава AlBe1, что важно учитывать при разработке материалов с заданными коррозионными свойствами.

3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с щелочноземельными металлами

3.3.1. Окисление сплавов системы алюминий-бериллий

Для исследования высокотемпературного окисления твёрдых алюминиево-бериллиевых сплавов была синтезирована серия образцов, охватывающая полный концентрационный интервал по бериллию. Состав исследованных сплавов, а также результаты термогравиметрических экспериментов представлены на рисунках 3.15–3.17 и в таблицах 3.3 и 3.4.

Процесс окисления исследуемых сплавов осуществлялся в воздушной атмосфере при температурах в диапазоне 823–1473 К, что соответствует условиям, предусмотренным фазовой диаграммой системы Al-Be. Для сравнительного анализа также проводились эксперименты с чистым алюминием, подвергавшимся окислению при температурах 873 и 923 К, то есть ниже температуры его плавления. На начальной стадии окисления образуется тонкая оксидная плёнка, обладающая определённой пассивирующей способностью. Это приводит к существенному замедлению процесса окисления. В результате, по прошествии 25–30 минут, дальнейшего прироста удельной массы не наблюдается.

Установленные при указанных температурах значения скорости окисления составляют $2,38 \cdot 10^{-4}$ и $3,17 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ соответственно. На основе полученных данных была рассчитана кажущаяся энергия активации окислительного процесса, которая составила 147,5 кДж/моль (см. табл. 3.3) [83].

На рисунке 3.15 представлены кинетические кривые окисления сплавов системы Al–Be, полученные при температуре 873 К. Характер изменения массы указывает на активное взаимодействие поверхности сплава с кислородом в начальной стадии процесса: в течение первых 10 минут наблюдается резкое увеличение удельной массы. Однако уже к 20-й минуте рост массы практически прекращается, что свидетельствует о формировании плотного и стабильного оксидного слоя.

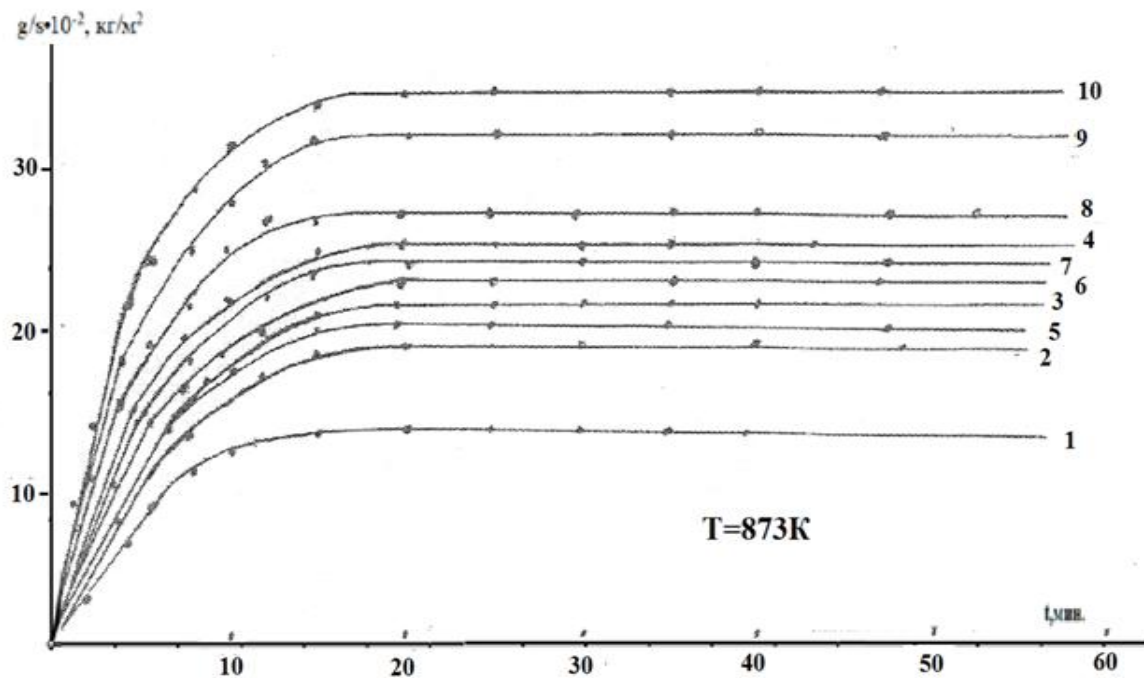


Рисунок 3.15 - Кинетические зависимости окисления алюминиево-бериллиевых сплавов при температуре 873 К в зависимости от содержания бериллия (мас. %): 1-0.0; 2-0.03; 3-0.1; 4-0.8; 5-5.0; 6-20.0; 7-40.0; 8-60.0; 9-80.0; 10-100.0

Такой слой эффективно ограничивает дальнейшее проникновение кислорода к поверхности металла, выступая в роли диффузионного барьера и существенно снижая последующую скорость окисления. Линейный характер зависимостей в координатах $(g/s)^2-t$ указывает на параболическую кинетику процесса окисления, что подтверждает диффузионно-лимитированный механизм роста оксидной плёнки (рис. 3.16).

Небольшие добавки бериллия (менее 0.8 мас.%) практически не оказывают существенного влияния на окисляемость алюминия при фиксированной температуре. При дальнейшем увеличении содержания бериллия наблюдается заметное возрастание скорости окисления, что подтверждается результатами, представленными в таблице 3.3. Минимальные значения прироста массы, определённые по кинетическим кривым, построенным в координатах $(g/s)^2-t$, зафиксированы для сплавов с эвтектическим или околоэвтектическим составом, преимущественно при концентрации бериллия в диапазоне от 0.03 до 5.0 мас.%.

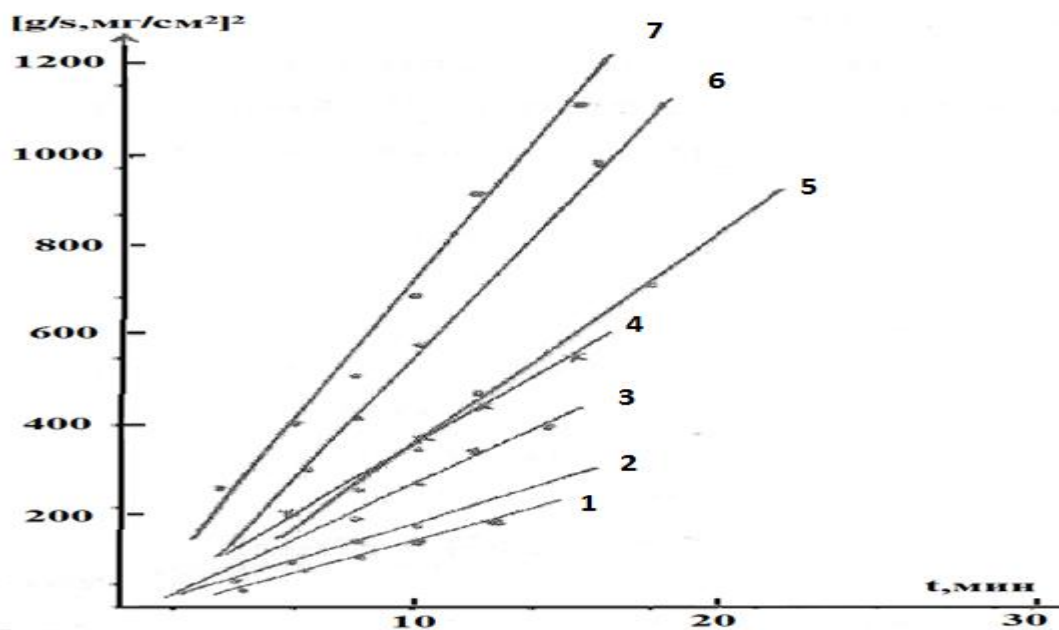


Рисунок 3.16 - Временные зависимости прироста массы алюминиево-бериллиевых сплавов при различных содержаниях бериллия, мас. %: 1-0.0; 2-0.03; 3-0.1; 4-0.8; 5-5.0; 6-20.0; 7-40.0

Небольшие добавки бериллия (менее 0.8 мас.%) практически не оказывают существенного влияния на окисляемость алюминия при фиксированной температуре. При дальнейшем увеличении содержания бериллия наблюдается заметное возрастание скорости окисления, что подтверждается результатами, представленными в таблице 3.3. Минимальные значения прироста массы, определённые по кинетическим кривым, построенным в координатах $(g/s)^2-t$, зафиксированы для сплавов с

эвтектическим или околоэвтектическим составом, преимущественно при концентрации бериллия в диапазоне от 0.03 до 5.0 мас. %.

При температуре 873 К истинная скорость окисления алюминиево-бериллиевых сплавов варьируется в зависимости от химического состава в пределах от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $5.23 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Соответствующее удельное изменение массы составляет от 18 до 33 $\text{мг}/\text{см}^2$, что указывает на существенное влияние концентрации бериллия на окислительную стабильность и кинетику формирования оксидного слоя.

Общей особенностью кинетики окисления исследованных сплавов является линейный характер начального участка зависимости массы от времени, особенно выраженный при повышенных температурах. Это свидетельствует о том, что на ранних стадиях процесс контролируется преимущественно поверхностными реакциями. По мере роста температуры наблюдается существенное ускорение окисления, что обусловлено повышением диффузионной подвижности компонентов в оксидной плёнке и увеличением её проницаемости для кислорода.

Истинная скорость окисления алюминиево-бериллиевых сплавов в исследуемом температурном интервале изменяется в пределах от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $6.25 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Результаты расчёта значения кажущейся энергии активации, выполненный по наклону прямых в координатах $-\lg K - 1/T$, показал, что данный параметр варьируется от 71.89 до 179.3 кДж/моль.

Фиксируемые локальные отклонения (флуктуации) в величинах скорости окисления и энергии активации, наблюдаемые для отдельных сплавов, вероятно, связаны с особенностями микроструктуры металлической матрицы и морфологии формирующейся оксидной плёнки. Эти особенности могут влиять как на диффузионную проницаемость плёнки, так и на её защитные свойства.

Изохронные зависимости массы от состава при температуре 873 К наглядно демонстрируют указанные отклонения и подтверждают влияние структуры сплава на кинетические характеристики процесса окисления.

Таблица 3.3

Кинетические характеристики окисления алюминиево-бериллиевых сплавов
в твёрдой фазе

Содержания бериллия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^{-4}$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	873/ 923	2.38 /3.17	147.50
0.03	823/ 873	2.22/ 2.73	132.00
0.10	823/ 873	2.5 /3.17	110.85
0.80	823 /873	2.76/ 3.33	104.29
5.00	823 /1073	3.12 /4.16	179.32
20.00	823 /1223	3.41 /4.76	152.96
40.00	823 / 1273	3.59/ 5.00	143.45
60.00	873 /1373	4.15 /5.17	95.63
80.00	873/ 1373	4.92 /5.83	76.66
100.00	873 /1473	5.23/6.25	71.89

При содержании бериллия до 0.8 мас.% в системе алюминий-бериллий отмечается усиление склонности сплавов к окислению. Это проявляется в снижении значений кажущейся энергии активации, указывающей на облегчение протекания процесса. При дальнейшем росте содержания бериллия до 5.0 мас.% наблюдается незначительное повышение энергии активации, что, вероятно, обусловлено упорядочиванием структуры формирующейся оксидной плёнки и усилением её защитных свойств.

Предположительно, механизм наблюдаемого поведения объясняется присутствием в сплаве эвтектики ($\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Be}$), обладающей пониженной температурой плавления. Вблизи температуры плавления возможно формирование дефектов и нарушений в кристаллической структуре оксидной плёнки, возникающей на поверхности сплава. Такие структурные несовершенства способствуют активизации процессов диффузии кислорода из окружающей газовой среды, даже при относительно умеренных температурах. При дальнейшем увеличении концентрации бериллия, превышающем 60 мас.%, вновь фиксируется рост интенсивности окисления. Это связано с формированием избытка β -фазы бериллия, обладающей повышенной химической активностью по отношению к кислороду, обладающей более

высокой химической активностью по сравнению с алюминиевой фазой α -Al [4, 83].

Для получения полного представления о механизме высокотемпературного окисления наряду с кинетическими исследованиями была проведена фазовая идентификация продуктов окисления. Состав оксидных плёнок, формирующихся на поверхности сплавов системы Al-Be, изучали методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) и рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты РФА свидетельствуют, что основной состав плёнки включает γ -Al₂O₃ и BeO (табл. 3.4, рис. 3.17).

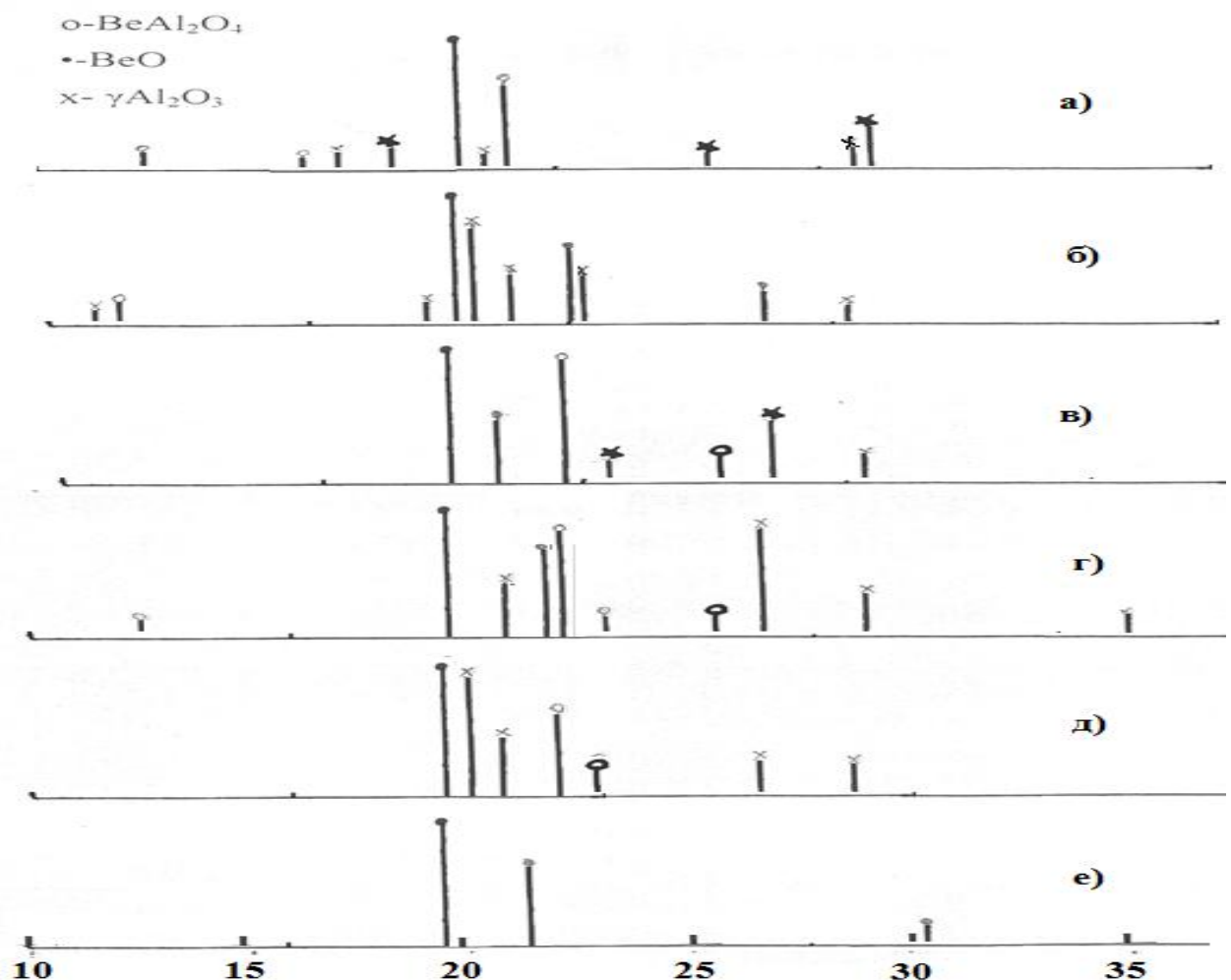


Рисунок 3.17 - Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы Al-Be: а) 5.0; б) 20.0; в) 40.0; г) 60.0; д) 80.0; е) 100 мас.% Be

Сложные оксиды типа $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (BeAl_2O_4) идентифицированы преимущественно в сплавах с содержанием бериллия более 20 мас.%, при этом основную фазу по-прежнему составляет BeO .

Полученные результаты рентгенофазового анализа подтверждаются ИК-спектроскопией (табл. 3.4). Для сплавов с высоким содержанием бериллия характерны полосы поглощения, соответствующие BeO , с максимумами при 520, 580, 800 и 1410 см^{-1} . Полосы при 445, 470, 610, 980, 1640 и 1680 см^{-1} , вероятно, соответствуют вибрациям в структуре сложных оксидов типа $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.4

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы алюминий-бериллий, в твердом состоянии

Содержание бериллия в сплаве, мас. %	Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления, см^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА
0.00	427,465,615,650.775, 1100	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
0.10	460.615,660.780, 520.580.710.750.765, 1010.1410.1640	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
5.00	455,615,655, 515,560.580.760.1000, 1410.1640,	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
20.00	435;445;480; 620, 775;830;890;950;1580;1680 520;560;760;1010; 1400;1640	$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
40.00	445;470;610;660;780, 990;1700, 151;570;645;770;1400	$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
60.00	430;440;445;470;550; 680;870;980;1620;1680; 525;580;630;725;1410	$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
80.00	460;475;520;605;770; 850;980;1640;1730; 790;1420	$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ BeO

3.3.2. Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий- кальций

Легирование сплавов элементами, способствующими формированию плотной оксидной плёнки, является эффективным способом повышения их оксидной стойкости. Бериллий применяется для улучшения защитных свойств, особенно в магниевых сплавах. Кальций в алюминиевых сплавах используется как раскислитель, модификатор и компонент лигатур [4, 91].

Высокая химическая активность кальция и алюминия по отношению к кислороду обуславливает их склонность к интенсивному окислению, особенно при повышенных температурах и в жидком состоянии [192–195].

В настоящем исследовании была изучена кинетика высокотемпературного окисления жидких и твёрдых сплавов тройной системы Al-Be-Ca в воздушной атмосфере. Экспериментальная часть включала синтез сплавов по двум различным сечениям фазовой диаграммы:

- при фиксированном содержании кальция (2,5 мас.%) и варьируемой концентрации бериллия (0.005; 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%;)
- при фиксированном содержании бериллия (1.0 мас.%) и изменяемом содержании кальция (0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%).

На основе проведённых экспериментов удалось выявить закономерности, характеризующие влияние добавок кальция и бериллия на кинетические особенности процесса окисления. Полученные результаты нашли отражение как в графическом формате (рис. 3.18-3.23), так и в табличной форме (табл. 3.5 и 3.6), что позволило провести комплексный анализ.

В частности, на рисунке 3.18 представлены кривые, демонстрирующие динамику окисления алюминиево-кальциевых сплавов с различной массовой долей бериллия – 0.0; 0.005 и 0.01 %. Изучение представленных данных позволяет сделать вывод о степенном характере протекания данного процесса.

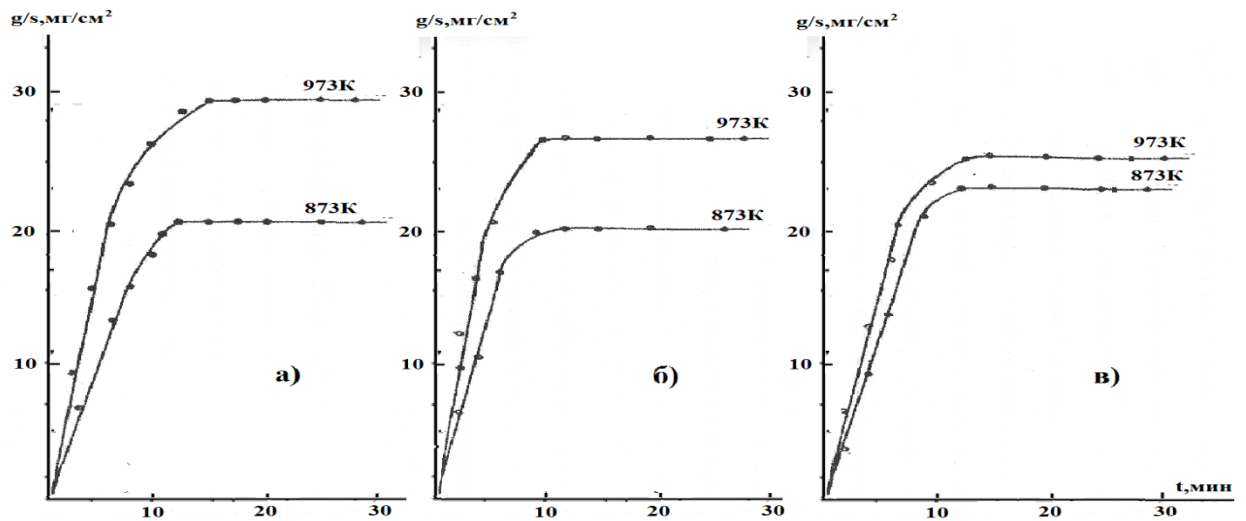


Рисунок 3.18 - Кинетические кривые окисления жидкого алюминиево-кальциевого (2.5 мас.%) сплава, легированного бериллием, мас.‰: 0.0 (а); 0.05(б); 0.01(в), в жидком состоянии

На начальной стадии (примерно в течение первых 10 минут) наблюдается интенсивное увеличение степени окисления, после чего скорость реакции постепенно снижается, что указывает на замедление кинетики по мере образования оксидной плёнки. С повышением температуры окисления скорость процесса возрастает, что согласуется с температурной чувствительностью химических реакций на границе металл-газ.

Добавление бериллия в небольших количествах оказывает сдерживающее влияние на скорость окисления, однако данное замедление становится выраженным лишь на более поздних стадиях процесса, когда толщина оксидной плёнки достигает значительных величин. Это может быть обусловлено частичной стабилизацией структуры оксида или его уплотнением, затрудняющим дальнейшую диффузию. В условиях исследуемых температур при повышении содержания бериллия от 0 до 0.01 мас.‰ фиксируется снижение истинной скорости окисления с $5.83 \cdot 10^{-4}$ до $3.98 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Параллельно с этим наблюдается рост кажущейся энергии активации – от 48.6 до 78,2 кДж/моль (см. табл. 3.5), что свидетельствует о повышении энергетических барьеров, ограничивающих как процессы диффузии, так и химическое взаимодействие на поверхности сплава.

Аналогичная тенденция сохраняется и при дальнейшем повышении содержания бериллия до 0.5 мас.%. Для оценки влияния кальция на кинетику окисления были изучены сплавы второго разреза тройной системы Al–Be–Ca, содержащие фиксированное количество бериллия (1.0 мас.%) и варьируемое содержание кальция (0.01–0.5 мас.%). Кинетические кривые окисления этих сплавов представлены на рисунке 3.19. Как видно, процесс формирования оксидной плёнки в этих сплавах начинается на более ранней стадии по сравнению со сплавами первого разреза, что может свидетельствовать о более высокой реакционной способности кальцийсодержащих поверхностей и их ускоренном взаимодействии с кислородом атмосферы [4].

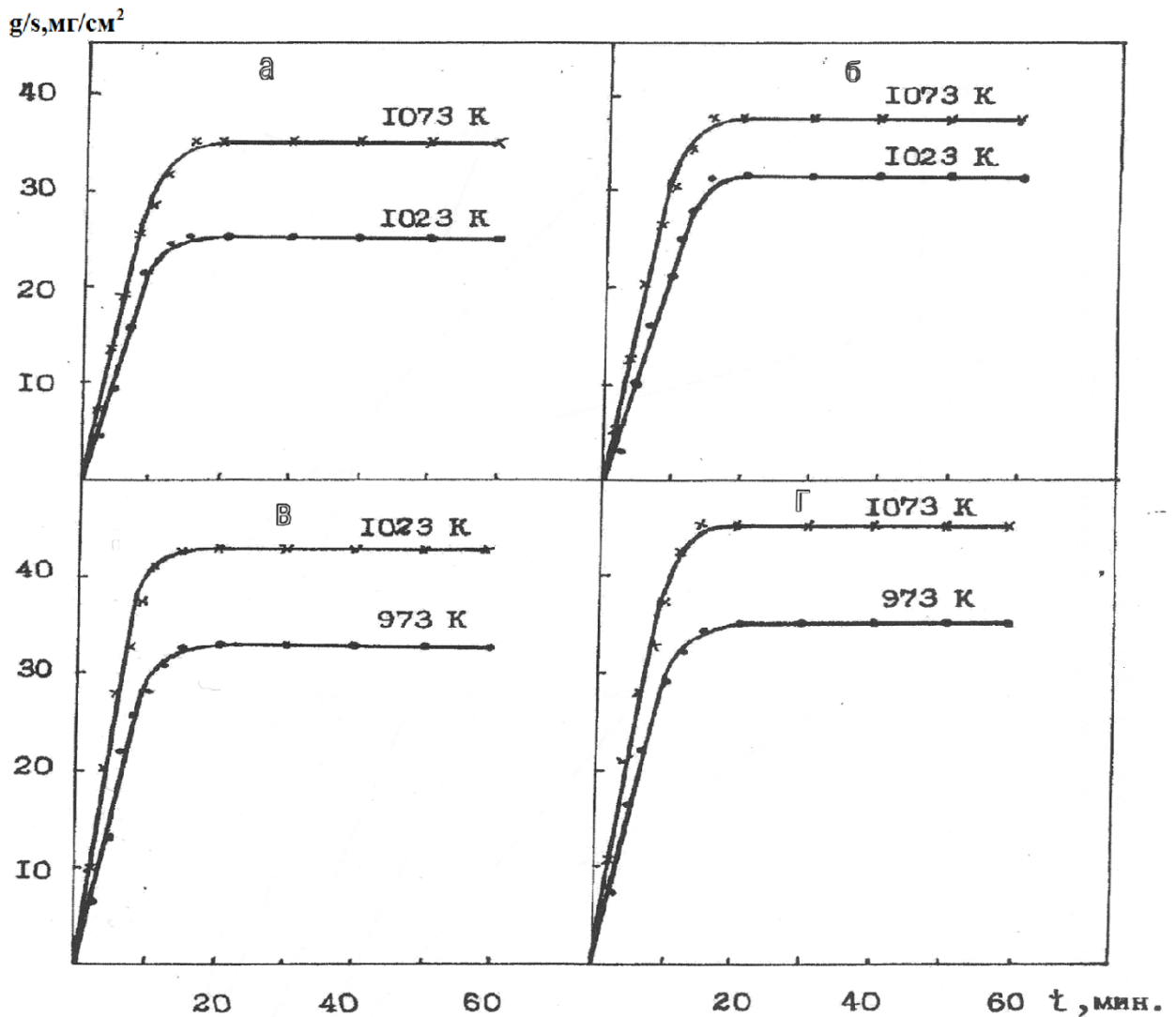


Рисунок 3.19 - Кинетические кривые окисления жидких модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного кальцием, мас. %: а) 0.0; б) 0.01; в) 0.05; г) 0.1, в жидком состоянии

Формирование оксидной плёнки на поверхности расплава не обеспечивает полной пассивации, что позволяет кислороду продолжать взаимодействие с металлической фазой.

Об этом свидетельствует характер изменения массы образцов, а также момент, при котором наблюдается замедление процесса окисления. Если, для алюминиево-бериллиевого сплава, содержащего 0.01 мас.% кальция при температуре 1073 К, прирост массы за 15 минут составляет $38 \cdot 10^{-2}$ кг/м². Для сплава с 0.1 мас.% кальция при аналогичных условиях привес увеличивается до 42.5 мг/см², что указывает на более интенсивное окисление на ранних стадиях.

С увеличением температуры и содержания кальция наблюдается незначительное, но устойчивое возрастание скорости окисления, что сопровождается снижением кажущейся энергии активации (табл. 3.5). Данный факт указывает на облегчение кинетических условий протекания окислительных реакций, что может быть связано с влиянием кальция на структуру и проницаемость оксидной плёнки.

Температурные зависимости скорости окисления жидких сплавов в двух разрезах, представленные в координатах $-\lg K - 1/T$ (рис. 3.20), имеют линейный характер, соответствующий уравнению Аррениуса.

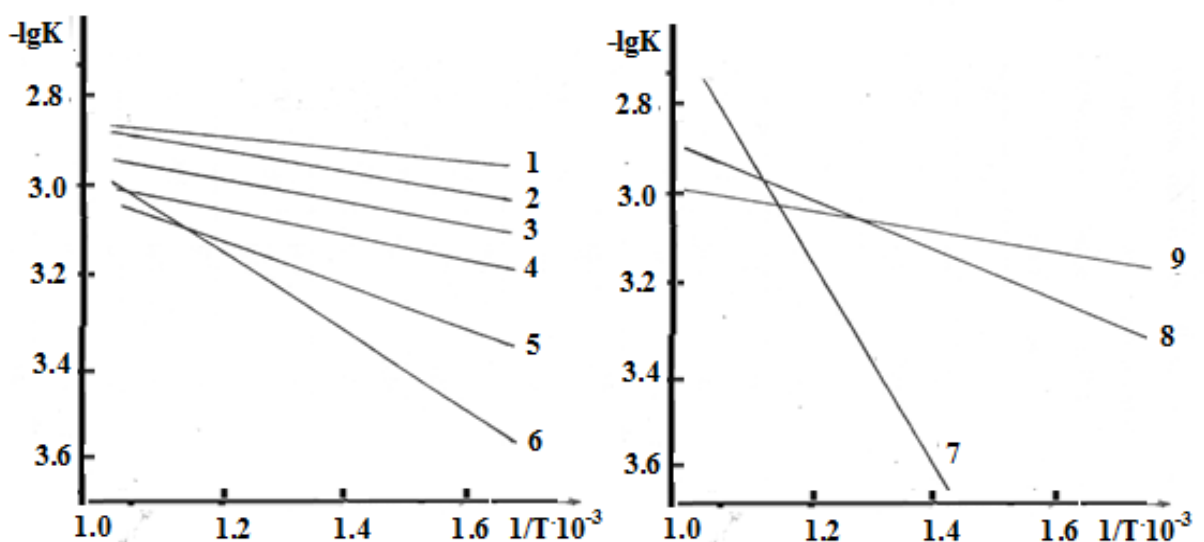


Рисунок 3.20 - Зависимость скорости окисления жидких сплавов системы Al-Be-Ca от температуры, в жидком состоянии (состав сплавов приведены в табл. 3.5)

Таблица 3.5

Кинетико-энергетические параметры окисления сплавов системы Al-Be-Ca в жидком состоянии

Содержание компонентов в Al, мас. %			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К } 10^{-4}, \text{ кг.см}^2\text{-сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
№	Be	Ca			
1	--	2.5	873 / 973	5.0/5.83	48.60
2	0.005	2.5	923 / 973	4.16/5.0	63.80
3	0.01	2.5	973 / 1073	3.98/4.83	78.20
4	0.05	2.5	1023 / 1073	3.83/4.66	95.80
5	0.1	2.5	1023 / 1073	3.75/4.16	119.20
6	0.5	2.5	1023 / 1073	3.35/4.00	137.20
7	1.0	—	1023 / 1073	4.16/5.00	198.30
8	1.0.	0.01	1023 / 1073	5.00/6.25	174.00
9	1.0	0.05	973 / 1073	5.50/6.66	155.65
10	1.0	0.1	973 / 1073	5.66/6.83	95.50
11	1.0	0.5	973 / 1073	5.83/7.08	63.00

По углам наклона данных прямолинейных участков определены значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя, характеризующего интенсивность диффузионных и поверхностных процессов в системе.

Изохронные зависимости окисления сплавов системы Al-Be-Ca, построенные при температуре 1073 К (рис. 3.21), демонстрируют закономерное увеличение удельного прироста массы (g/s , мг/см^2) с повышением содержания кальция. Параллельно фиксируется снижение энергетического барьера окисления, что указывает на повышение реакционной способности системы и, вероятно, изменение морфологии оксидной плёнки [4].

При анализе кинетических кривых окисления сплавов необходимо учитывать комплекс факторов, определяющих поведение материалов при воздействии высоких температур. Одним из ключевых факторов, влияющих на скорость и механизм окисления, является фазовый состав и структура

оксидных продуктов, формирующихся на поверхности сплавов в процессе термоокислительной обработки.

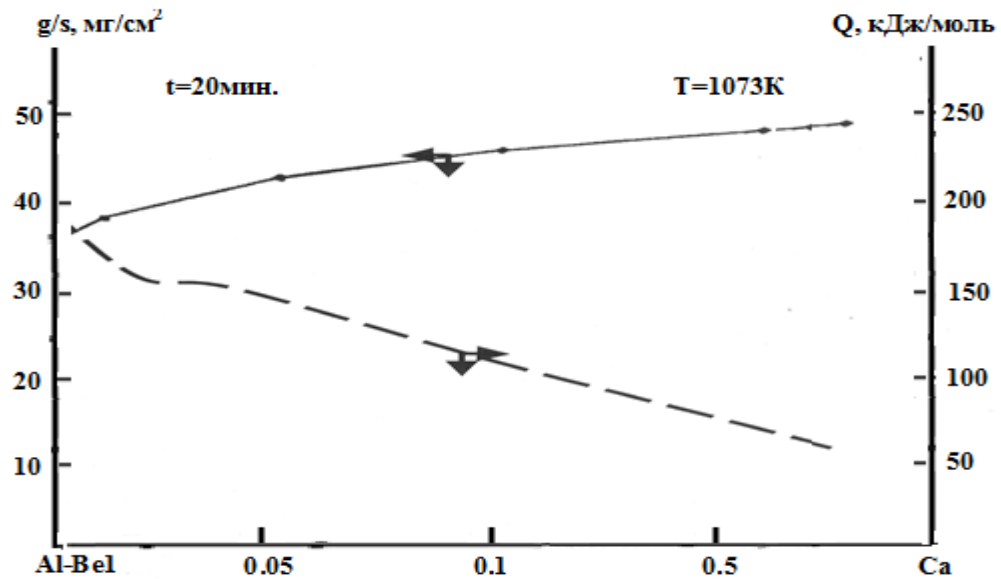


Рисунок 3.21 - Изохронны окисления сплавов системы Al-Be-Ca

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления показал, что на поверхности сплавов системы Al-Be-Ca формируется многокомпонентная оксидная плёнка, в состав которой входят $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также сложные оксидные соединения типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Эти соединения обладают различной термодинамической стабильностью и, следовательно, по-разному влияют на защитные свойства формирующихся плёнок. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.22.

Кроме жидкофазных систем, была проведена оценка поведения твёрдых сплавов тройной системы Al-Be-Ca при температурах 723 и 793 К. Кинетические данные, полученные в ходе эксперимента, отражают особенности термоокислительной устойчивости сплавов с различным содержанием кальция и бериллия. Результаты исследований приведены на рисунках 3.23 и 3.24, а также систематизированы в таблице 3.6.

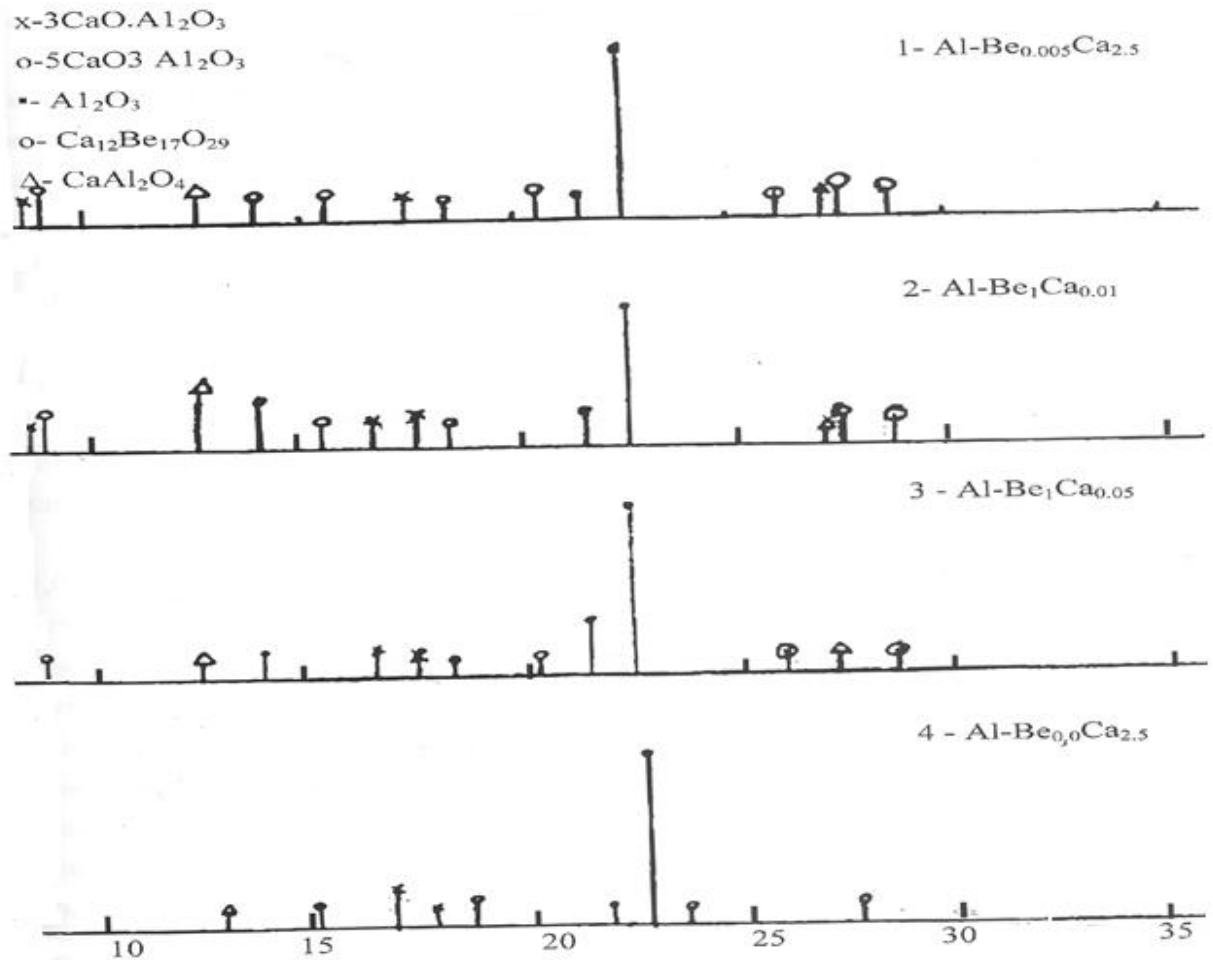


Рисунок 3.22 - Штрих – дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы Al-Be-Ca

На рисунке 3.23 приведены кинетические зависимости процесса окисления твёрдых алюминиево-кальциевых сплавов, легированных различными количествами бериллия (0.0; 0.005; 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%), при температурах 723 и 793 К. Для сплавов с концентрацией бериллия в диапазоне 0.005–0.05 мас.% характерно быстрое увеличение массы образцов в течение первых 5–10 минут окисления, за которым следует резкое замедление кинетики процесса. Данная динамика обусловлена тем, что формирующаяся в начальной стадии окисления оксидная пленка обладает недостаточными барьерными свойствами, которые проявляются лишь при достижении определённой толщины и структурной целостности.

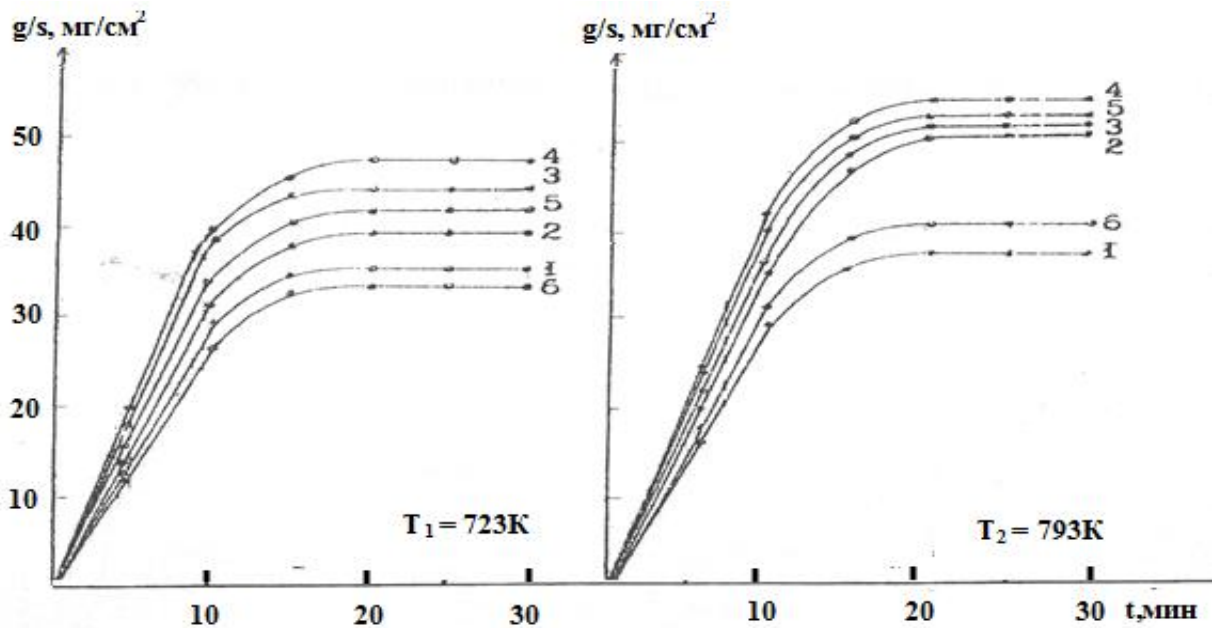


Рисунок 3.23 – Кинетические зависимости окисления твёрдых алюминиево-кальциевых сплавов с содержанием кальция 2,5 мас.% и различной массовой долей бериллия: 1 – 0.0; 2 – 0.005; 3- 0.01; 4 - 0.05; 5 - 0.1; 6 - 0.5 мас.%.

Кинетические зависимости окисления твердых сплавов с составом 97.0 мас.% Al, 2.5 мас.% Ca и 0.5 мас.% Be (рис. 3.23) демонстрируют более протяжённый индукционный период, свидетельствующий о более раннем формировании защитных свойств оксидной пленки по сравнению с образцами с меньшим содержанием бериллия. Повышение температуры приводит к увеличению скорости окисления во всех исследованных составах, что соответствует общим закономерностям термического окисления.

Проведённый комплексный анализ кинетических кривых показал, что добавление бериллия в концентрациях до 0.05 мас.% практически не оказывает значимого влияния на окислительную устойчивость алюминиево-кальциевых сплавов. Однако при содержании бериллия выше указанного порогового значения наблюдается устойчивая тенденция к замедлению процессов окисления. Подобное поведение, вероятно, обусловлено изменением морфологии формирующегося оксидного слоя и повышением его защитных свойств.

Выявленные закономерности находят подтверждение в численных значениях кинетических и энергетических характеристик, приведённых в таблице 3.6, где отражены параметры окисления твёрдых алюминиево-кальциевых сплавов с различной концентрацией бериллия.

На рисунке 3.24 представлена зависимость $-\lg K$ от величины, обратной температуре ($1/T$), построенная для сплавов, содержащих различные количества бериллия.

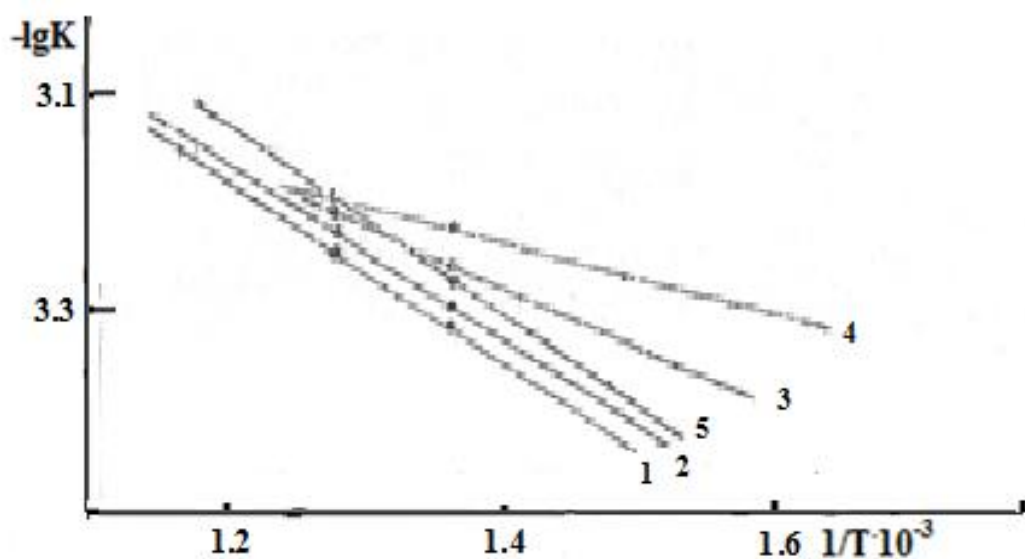


Рисунок 3.24 - Зависимость $\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для алюминиево-кальциевых сплавов с содержанием кальция 2,5 мас.% и различной массовой долей бериллия: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1 мас.%.

Расчёт значений кажущейся энергии активации осуществлялся по углу наклона прямолинейных участков полученных аппроксимированных зависимостей. Кинетические исследования процесса окисления твёрдых сплавов второго среза тройной системы Al-Be-Ca проводились при температурах 723 и 793 К в условиях воздушной атмосферы. На рисунках 3.25(а,б) представлены кинетические кривые окисления твердых алюминиевых сплавов состава: 99,00 мас.% Al и 1,0 мас.% Be (без добавок кальция), а также 98,99 мас.% Al, 1,0 мас.% Be и 0,01 мас.% Ca соответственно.

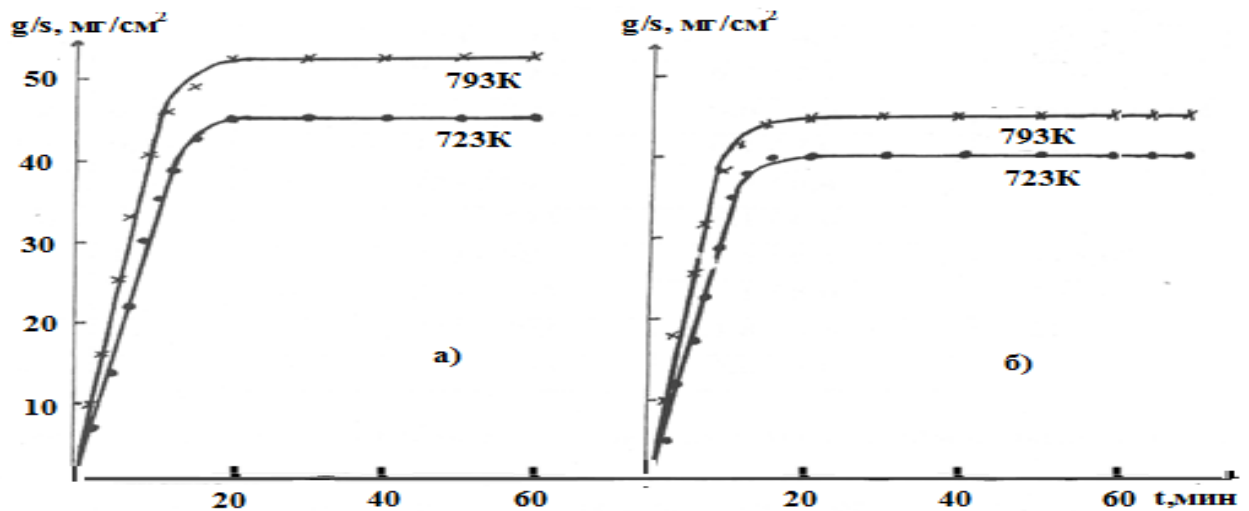


Рисунок 3.25- Кинетические кривые окисления твердых сплавов системы Al-Be (1.0 мас.%), легированных кальцием, мас.‰: а) 0.0; б) 0.01, в твердом состоянии

Результаты анализа кинетических кривых свидетельствуют о том, что процесс окисления следует параболическому закону, характерному для диффузионно-ограниченных реакций. Значения констант скорости, определённые по начальному участку кривых, варьируются в пределах $(5.5-6.1) \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом величина кажущейся энергии активации составляет 84.65 кДж/моль для сплавов, не содержащих кальций, и возрастает до 105.63 кДж/моль при его добавлении (см. табл. 3.6), что указывает на изменение энергетических характеристик процесса в зависимости от состава сплава.

Видно, что увеличение энергии активации при добавлении кальция обусловлено формированием более плотной и стабильной оксидной плёнки. Кальций способствует образованию тугоплавких оксидов, которые снижают пористость и проницаемость оксидного слоя, ограничивая диффузию кислорода. Это повышает энергетические барьеры и замедляет процесс окисления, усиливая защитные свойства поверхности сплава.

Отмечается закономерное повышение скорости окисления с увеличением температуры. На рисунке 3.26 показаны кинетические зависимости окисления твёрдых алюминиево-бериллиевых сплавов с различными концентрациями кальция: 0.01; 0.05 и 0.5 мас.‰.

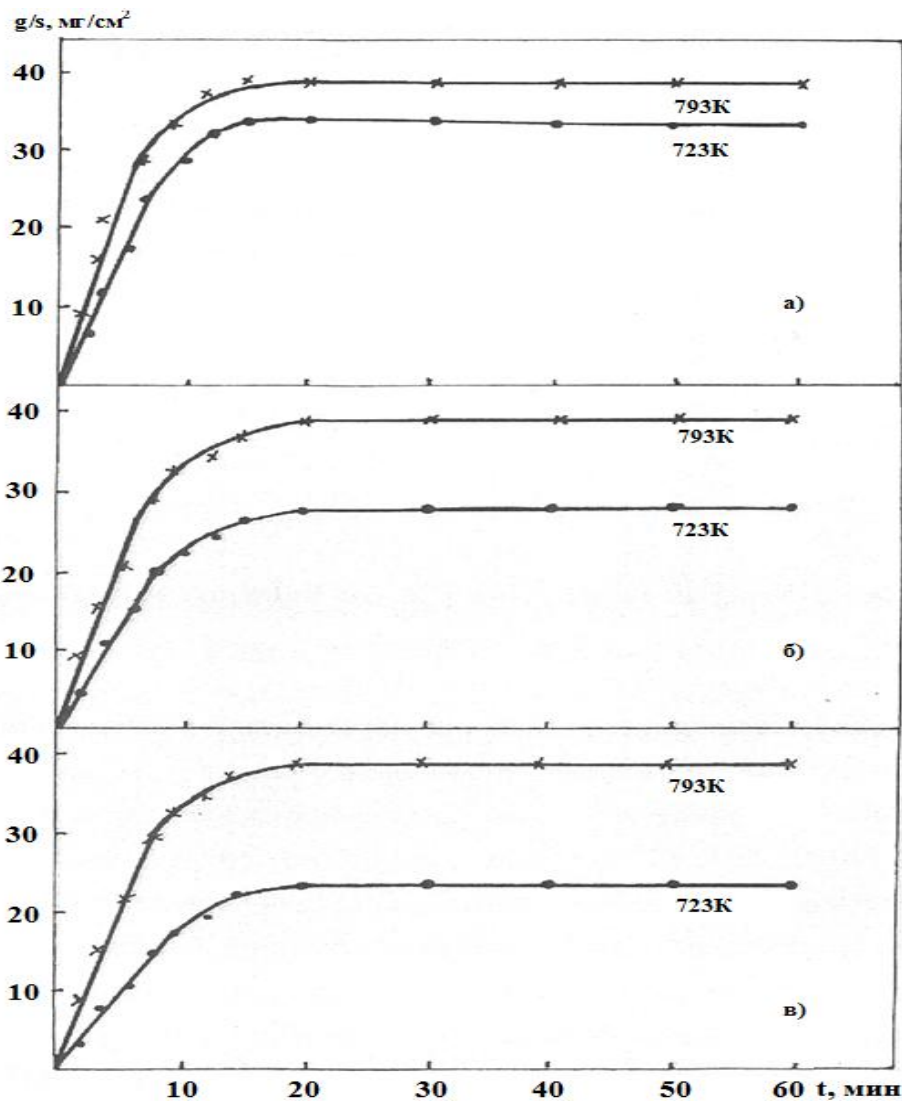


Рисунок 3.26 - Кинетические кривые окисления твёрдого модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного кальцием, мас. %: 0.05 (а); 0.01 (б); 0.05 (в)

Для большинства исследованных образцов начальный этап формирования оксидной пленки характеризуется значительным приростом массы, что свидетельствует о высокой интенсивности первоначального этапа окисления. Вероятно, образующаяся оксидная плёнка характеризуется недостаточной защитной способностью, что объясняет высокую скорость окисления на начальном этапе процесса. Кинетические и энергетические параметры окисления твёрдых сплавов системы Al-Be-Sa представлены в таблице 3.6.

Легирование модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 кальцием способствует снижению истинной скорости окисления и,

соответственно, увеличению кажущейся энергии активации процесса. Истинная скорость окисления изменяется в диапазоне от 6.1 до $2.6 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как значения кажущейся энергии активации колеблются от 84.65 до 282.55 кДж/моль. Исследования продуктов окисления методом ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) выявили присутствие следующих оксидных фаз: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления твёрдых сплавов системы Al–Be–Ca в твёрдом состоянии

Содержание сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущая энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Ca			
97.50	--	2.5	723/793	5.4/6.6	173.88
97.49	0.01	2.5	723/793	6.2/7.1	114.39
97.45	0.05	2.5	723/793	6.6/7.5	102.06
97.40	0.1	2.5	723/793	6.1/7.0	120.22
97.00	0.5	2.5	723/793	5.4/6.4	175.51
99.00	1.0	-	723/793	6.1/6.6	84.65
98.99	1.0	0.01	723/793	5.5/6.1	105.63
98.95	1.0	0.05	723/793	4.1/5.0	153.02
98.90	1.0	0.1	723/793	3.8/4.6	228.14
98.50	1.0	0.5	723/793	2.6/3.8	282.55

3.3.3. Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-стронций

Были изучены процессы окисления твердых алюминиево-стронциевых лигатур, содержащих 2.5 мас.% стронция и легированных бериллием. Окисление исследуемых сплавов проводилось в воздушной атмосфере с использованием метода термогравиметрии, описанного ранее. Образцы готовили в двух сериях: первая – при фиксированном содержании стронция (2.5 мас.%) и изменяющейся концентрации бериллия (0.005; 0.05; 0.5 мас.%), вторая – при постоянном уровне бериллия (1.0 мас.%) с варьированием содержания кальция (0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.%) [194]. На рисунке 3.27

представлены кинетические кривые изменения удельной массы образцов первой серии сплавов в зависимости от времени взаимодействия с кислородом и температуры окисления. При температуре 773 К (рис.3.27а) процесс окисления характеризуется параболическим поведением.

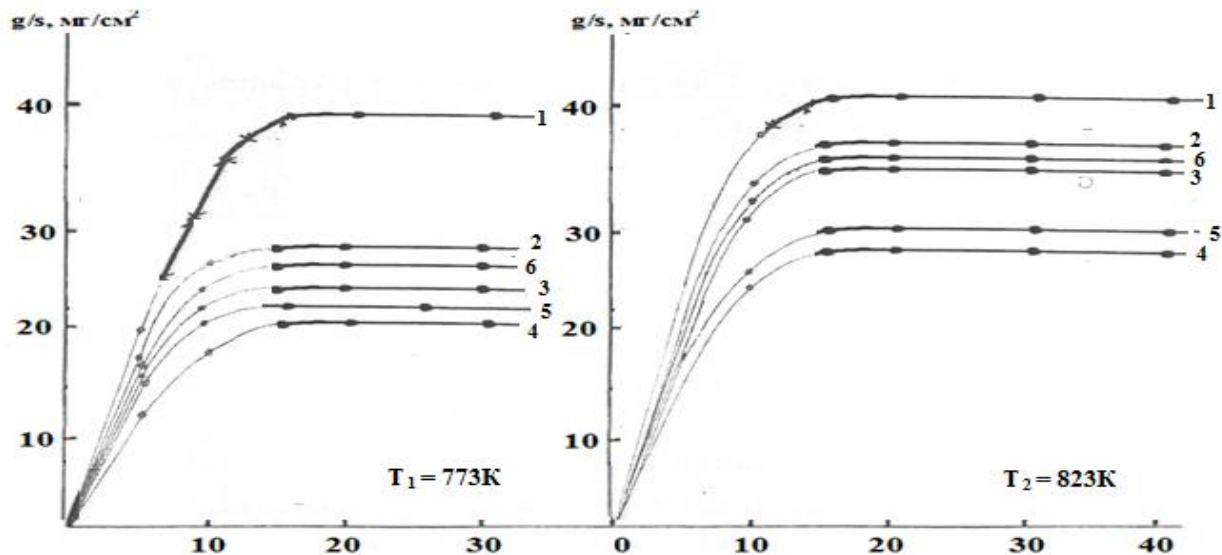


Рисунок 3.27 - Кинетические кривые окисления твёрдого алюминиево-стронциевого сплава (2.5 мас.%), легированного бериллием в следующих концентрациях, мас.‰: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05; 5-0.1; 6-0.5

Для нелегированного сплава начальный участок кривой имеет линейный характер, сохраняющийся в течение первых 10 минут. По мере образования плотной оксидной плёнки кинетика переходит в параболическую фазу, что указывает на замедление скорости окисления и завершение формирования защитного слоя в интервале 20–30 минут.

Данная закономерность связана с активностью стронция, который окисляется более активно, чем алюминий. Оксид стронция обладает пористой структурой, тогда как защитные свойства формируемой пленки обеспечиваются главным образом оксидом алюминия. Вероятно, в ходе формирования оксидной плёнки образуются также сложные оксиды на основе Al_2O_3 . Максимальный удельный прирост массы (g/S) при окислении данного сплава достигает 44 мг/см², минимальный – 42 мг/см². Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 136.70 кДж/моль. При температуре

823 К (рис. 3.27б) процесс окисления протекает по схожему механизму, однако наблюдается некоторое увеличение удельной массы образцов вне зависимости от их химического состава.

Кинетические кривые окисления адекватно описываются параболическим законом, что подтверждается линейной зависимостью в координатах $(g/S)^2$ — t , указывающей на диффузионный характер ограничивающего этапа окисления в сплавов системе Al-Sr-Be (рис. 3.28).

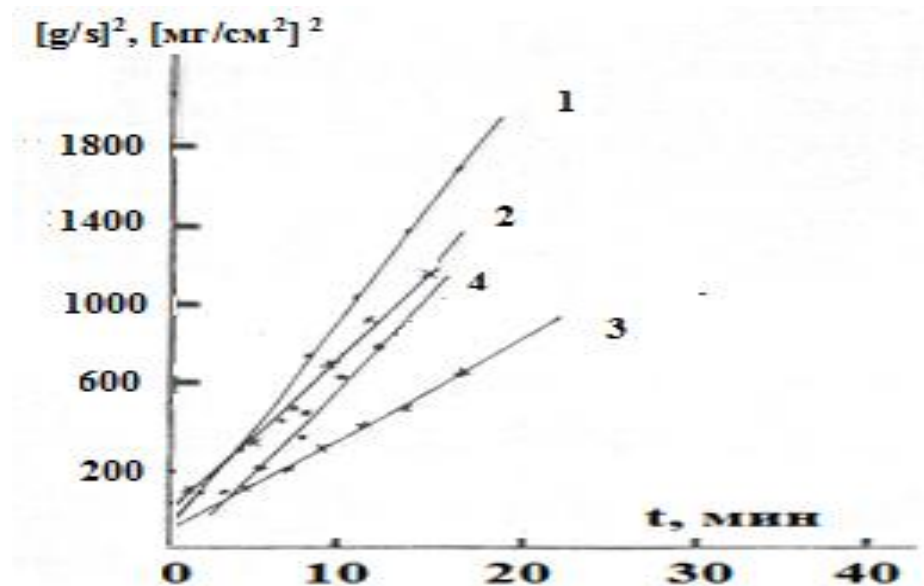


Рисунок 3.28 - Кинетические кривые изменения удельной массы твёрдого алюминиево-стронциевого сплава (2.5 мас.%), легированного бериллием в концентрациях, мас.‰: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05, в зависимости от времени

Исследование процесса окисления алюминиево-стронциевого сплава с добавкой 0.005 мас.% бериллия проводилось при температурах 773 и 823 К. Окисление протекает с низкой скоростью и подчиняется параболическому закону, где лимитирующим этапом является диффузия кислорода через сформировавшуюся оксидную плёнку.

Энергия активации реакции окисления исследуемого сплава составляет 136.77 кДж/моль (см. табл. 3.7). Константы скорости окисления алюминиево-стронциевого сплава с 0,005 мас.% бериллия при температурах 723 и 793 К составляют $8.8 \cdot 10^{-4}$ и $10.5 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ соответственно.

Таблица 3.7

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления твёрдых сплавов системы Al-Be-Sr в твёрдом состоянии

Содержание сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $(K \cdot 10^{-4})$ $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Sr			
97.50	--	2.5	723/793	9.1 /10.8	136.70
97.495	0.005	2.5	723/793	8.8/10.5	136.77
97.49	0.01	2.5	723/793	8.3/10.0	191.44
97.45	0.05	2.5	723/793	7.8/9.6	305.80
97.40	0.1	2.5	723/793	8.0/10.1	282.90
97.00	0.5	2.5	723/793	8.5/10.4	185.30
99.00	1.0	-	723/793	3.5/4.2	561.50
98.99	1.0	0.01	723/793	3.6/5.1	510.60
98.95	1.0	0.05	723/793	4.4/6.6	440.70
98.90	1.0	0.1	723/793	4.7/78,3	382.80
98.50	1.0	0.5	723/793	5.6/9.7	143.58

Кинетика окисления сплавов системы алюминий–стронций с содержанием бериллия 0.01 и 0.05 мас.% также изучалась при 773 и 823 К. Анализ кинетических кривых показывает, что процесс протекает согласно параболическому закону. Значения констант скорости окисления при этих температурах варьируются в пределах от $8.3 \cdot 10^{-4}$ до $10.0 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ и от $7.8 \cdot 10^{-4}$ до $9.6 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ соответственно.

Значения кажущейся энергии активации процесса окисления данных сплавов колеблются в диапазоне от 191.44 до 305,80 кДж/моль (см. табл. 3.7). При увеличении содержания бериллия до 0.05 мас.% наблюдается снижение удельного прироста массы (g/S) до примерно 20 мг/см² [4].

«Окисление твёрдого алюминиево-стронциевого сплава с 0.1 мас.% бериллия сопровождается заметными диффузионными ограничениями. Прирост массы образцов происходит медленно: максимальный удельный

прирост достигает 37 мг/см^2 при 823 К , а минимальный — 22.5 мг/см^2 при 773 К . Кажущаяся энергия активации процесса составляет 282.9 кДж/моль .

Снижение константы скорости окисления наблюдается при увеличении содержания бериллия до $0.05 \text{ мас.}\%$. Однако дальнейшее повышение концентрации приводит к росту удельного прироста массы. На начальных этапах окисления формирующаяся оксидная плёнка демонстрирует выраженные защитные свойства» [4].

Истинная скорость окисления сплава с $0.5 \text{ мас.}\%$ бериллия находится в диапазоне от $8.50 \cdot 10^{-4}$ до $10.4 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а кажущаяся энергия активации составляет 185.3 кДж/моль . При температуре 823 К (рис. 3.28) процесс окисления протекает быстрее, чем при 773 К , что подтверждается более значительным увеличением удельной массы за одинаковый промежуток времени. Анализ кинетических и энергетических параметров окисления сплавов системы, приведённых в таблице 3.7, указывает на то, что сплав с $0.05 \text{ мас.}\%$ бериллия обладает минимальной скоростью окисления и максимальной энергией активации.

Эти закономерности также хорошо видны на изохронных кривых (рис. 3.29). Рост температуры ведёт к повышению скорости окисления вне зависимости от концентрации бериллия. При увеличении содержания бериллия до $0.05 \text{ мас.}\%$ отмечается снижение скорости окисления, сопровождаемое увеличением энергии активации. Дальнейшее повышение количества бериллия приводит к незначительному ускорению процесса окисления алюминиево-стронциевого сплава [4].

В настоящем исследовании были еще изучены кинетические характеристики окисления твердых алюминиево-бериллиевых сплавов системы Al-Be (второго разреза), легированных стронцием в концентрациях 0.01 и $0.05 \text{ мас.}\%$ (рис. 3.30). Экспериментальные данные получены при температурах 773 и 823 К . Кинетические кривые изменения удельной массы образцов в зависимости от времени окисления продемонстрировали параболический характер процесса для всех исследованных образцов.

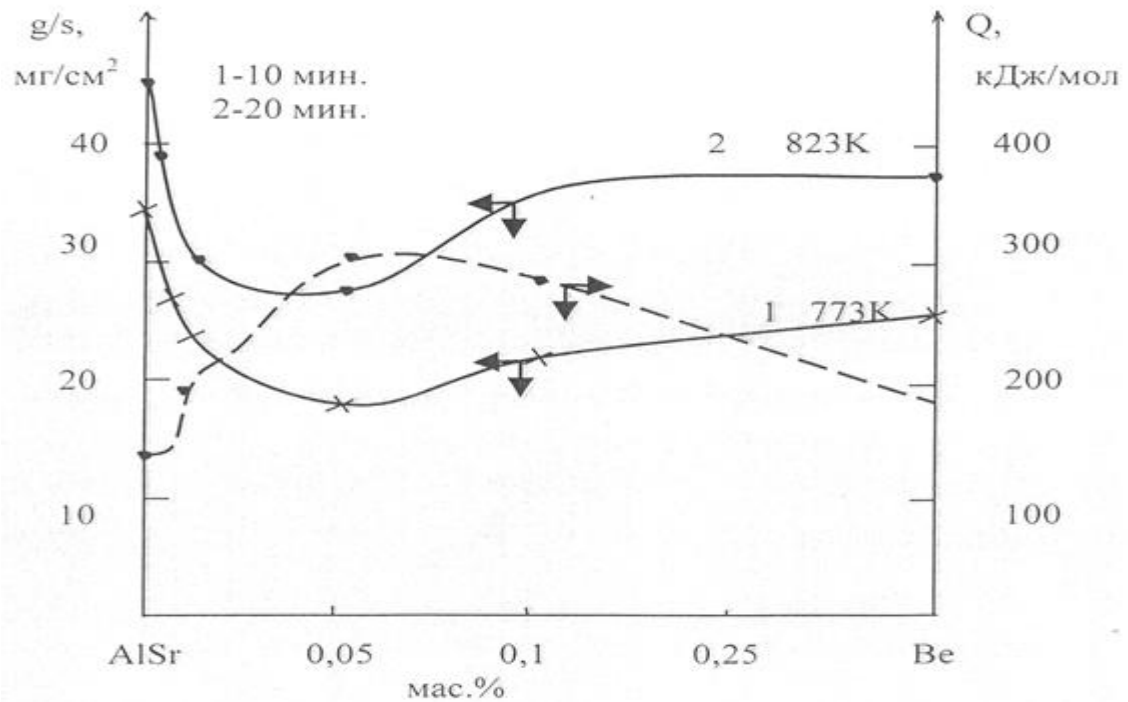


Рисунок 3.29 – Изохронны сплавов системы алюминий-бериллий – стронций

С увеличением содержания стронция в сплаве наблюдается стабильное повышение скорости окисления – от $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 0.01 мас.% Sr до $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 0.05 мас.% Sr. Одновременно с этим существенно снижается кажущаяся энергия активации реакции – с 561.50 кДж/моль до 143.58 кДж/моль. Такая зависимость свидетельствует о значительном влиянии стронция на механизмы окисления и характеристики формирующейся оксидной пленки.

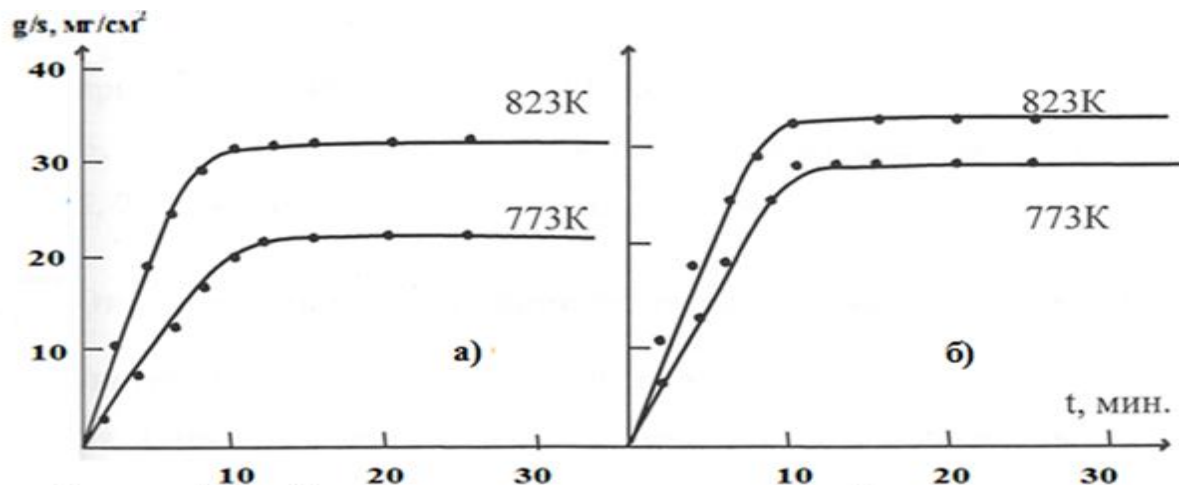


Рисунок 3.30 - Кинетические кривые окисления твёрдого модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различным содержанием стронция: 0.01 мас.% (а) и 0.05 мас.% (б)

Повышение температуры приводит к увеличению скорости окисления сплавов при всех изученных концентрациях легирующего компонента. Например, при температуре 773 К фиксируется заметное различие в приросте массы за одинаковый временной интервал: для сплава с 0.01 мас.% Sr прирост составляет 18 мг/см² за 10 минут, тогда как для сплава с 0.05 мас.% Sr – 26 мг/см², что подтверждает ускорение процесса с ростом содержания стронция.

Полученные результаты указывают, что окисление происходит посредством формирования толстых оксидных пленок. На начальной стадии формирования пленка имеет пористую структуру, которая обеспечивает свободный диффузионный путь для кислорода к поверхности сплава. Это приводит к интенсивному первоначальному наращиванию оксидного слоя. С увеличением толщины пленки ее защитные свойства возрастают, что замедляет последующее окисление, что и отражается в параболической кинетике.

Таким образом, легирование алюминиево-бериллиевых сплавов стронцием оказывает двоякое воздействие на процесс окисления: увеличение концентрации Sr ускоряет начальную скорость окисления за счет пористости оксидной пленки, но одновременно снижает энергию активации процесса, способствуя изменению механизма диффузионных процессов в оксидном слое. Продукты окисления исследовались с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа; результаты представлены на рисунке 3.31 и в таблице 3.8.

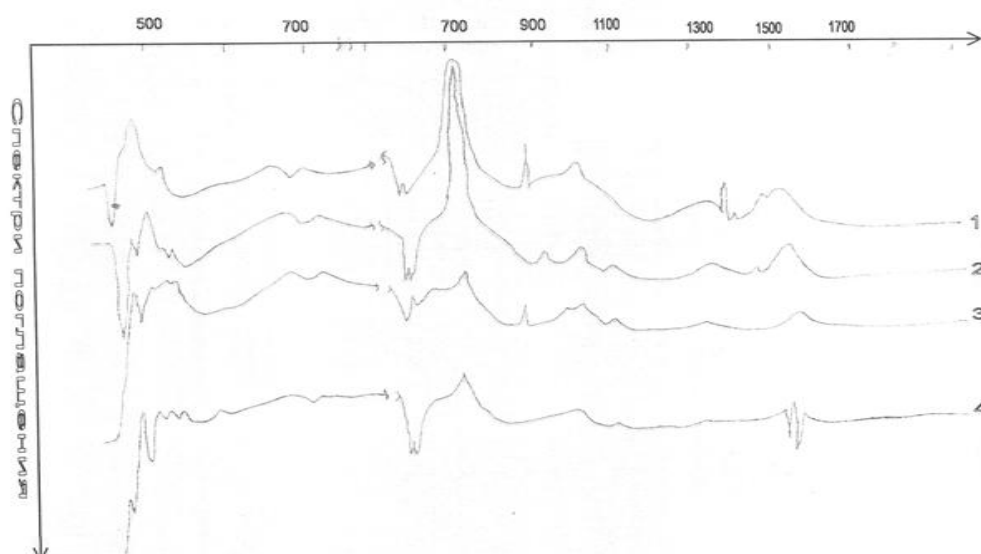


Рисунок 3.31 – ИК-спектры продуктов окисления сплавов системы Al–Be–Sr с составами: 1) Al + 0,005 % Be + 2,5 % Sr; 2) Al + 0.1 % Be + 2,5 % Sr; 3) Al + 1.0 % Be + 0.01 % Sr; 4) Al + 1.0 % Be + 0.05 % Sr

Таблица 3.8

Фазовый состав продуктов окисления твердых сплавов системы Al–Be–Sr по данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа

Состав сплавов, мас.%			Частота, см ⁻¹	Фазовый состав
Al	Be	Sr		
97.495	0.005	2.5	425, 460, 680, 640, 685, 790 877, 788, 690, 498, 450 465, 805, 785, 646, 614	γ - Al ₂ O ₃ ·3SrO Al ₂ O ₃ ·SrO Al ₂ O ₃
97.40	0.1	2.5	425, 455, 680, 645, 790 677, 788, 775, 450 785, 646, 614, 465-400	γ - Al ₂ O ₃ ·3SrO Al ₂ O ₃ ·SrO Al ₂ O ₃
98.99	1.0	0.01	435, 460, 640 677, 788, 809, 450 805, 785, 646, 614, 463	γ - Al ₂ O ₃ ·3SrO Al ₂ O ₃ ·SrO Al ₂ O ₃
98.95	1.0	0.05	425, 460, 640, 610 400, 450, 788, 690, 515, 478 805, 785, 646, 614, 465, 400	γ - Al ₂ O ₃ ·3SrO Al ₂ O ₃ ·SrO Al ₂ O ₃

В продуктах окисления исследованных алюминиево-стронциевых сплавов были выявлены характерные полосы поглощения в ИК-спектрах, соответствующие различным оксидным фазам. Полосы с волновыми числами 425, 455, 460, 610, 640, 680, 685 и 790 см⁻¹ соответствуют γ -оксиду алюминия (γ -Al₂O₃). В то же время, пики на 450, 515, 677, 690, 788 и 877 см⁻¹ указывают на наличие сложного оксида с составом 3SrO·Al₂O₃. Дополнительно обнаружены полосы на 400, 463, 614, 646, 785 и 805 см⁻¹, относящиеся к оксиду SrO·Al₂O₃ (табл. 3.8 и рис. 3.31).

Данные спектральные характеристики подтверждают образование многокомпонентных оксидных пленок, состоящих из фаз алюминиевого оксида и стронциевых оксидов с различным стехиометрическим составом, что оказывает существенное влияние на кинетику и механизм окисления исследуемых сплавов.

3.3.4. Окисления сплавов тройной системы алюминий -бериллий-барий

Синтезированные алюминиево-бериллиевые сплавы с содержанием 1.0 мас.% Be и добавками бария, а также алюминиево-бариевый сплав (2.5 мас.% Ba), легированный бериллием, подвергались окислению как в жидком, так и в твёрдом состояниях при воздушной атмосфере. Результаты изучения кинетики и термодинамики процессов окисления жидких сплавов при температурах 723, 793, 1023 и 1073 К представлены в таблицах 3.9–3.10 и на рисунках 3.32–3.39.

Кинетические кривые окисления жидких алюминиево-бариевых сплавов с добавлением бериллия (рис. 3.32) свидетельствуют о соблюдении параболического закона окисления. С повышением температуры и увеличением содержания бериллия до 0.1 мас.% отмечается незначительный рост скорости окисления. Такая тенденция, вероятно, связана с влиянием концентрации и активности бария. В пределах исследованных концентраций легирование бериллием практически не оказывает существенного эффекта на скорость окисления алюминиево-бариевого сплава. При температуре 1073 К максимальный прирост массы достигает 24 мг/см², а минимальный — 17 мг/см² (см. рис. 3.32).

Увеличение скорости окисления с $2.5 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ для нелегированного сплава до $5.0 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ для сплава с 0.5 мас.% Be сопровождается снижением кажущейся энергии активации с 79.86 до 51.3 кДж/моль (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов системы Al-Be-Ba в жидком состоянии

Содержание компонентов в Al, мас. %		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления. К·10 ⁻⁴ , кг·см ² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Be	Ba			
--	2.5	1023 / 1073	2.5/3.3	79.86
0.005	2.5	1023 / 1073	2.7/4.2	76.57
0.01	2.5	1023 / 1073	3.0/4.5	71.79
0.05	2.5	1023 / 1073	3.2/4.8	54.69
0.1	2.5	1023 / 1073	3.5/5.0	51.30
0.5	2.5	1023 / 1073	3.3/4.3	63.81
1.0	—	1023 / 1073	4.2/5.10	76.57
1.0	0.01	1023 / 1073	3.7/4.10	83.88
1.0	0.05	1023 / 1073	3.4/3.89	89.43
1.0	0.10	1023 / 1073	3.2/3.56	92.86
1.0	0.50	1023 / 1073	4.1/4.60	73.34

Анализ кинетических кривых окисления жидких алюминиево-бериллиевых сплавов второго разреза (рис. 3.33) показывает, что введение бария в концентрации до 0.1 мас.% несколько снижает скорость окисления модельного сплава AlBe1. Исключением является сплав с 0.5 мас.% Ва, для которого наблюдается небольшое повышение скорости окисления по сравнению с остальными образцами. Начальный этап формирования оксидной пленки характеризуется повышенной скоростью окисления. Оценка начальных скоростей, выполненная по касательным, проведённым от начала координат к кривым, показывает, что значения находятся в пределах порядка $10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Минимальная скорость зафиксирована для сплава с 0.1 мас.% Ва, у которого кажущаяся энергия активации равна 92.86 кДж/моль [193].

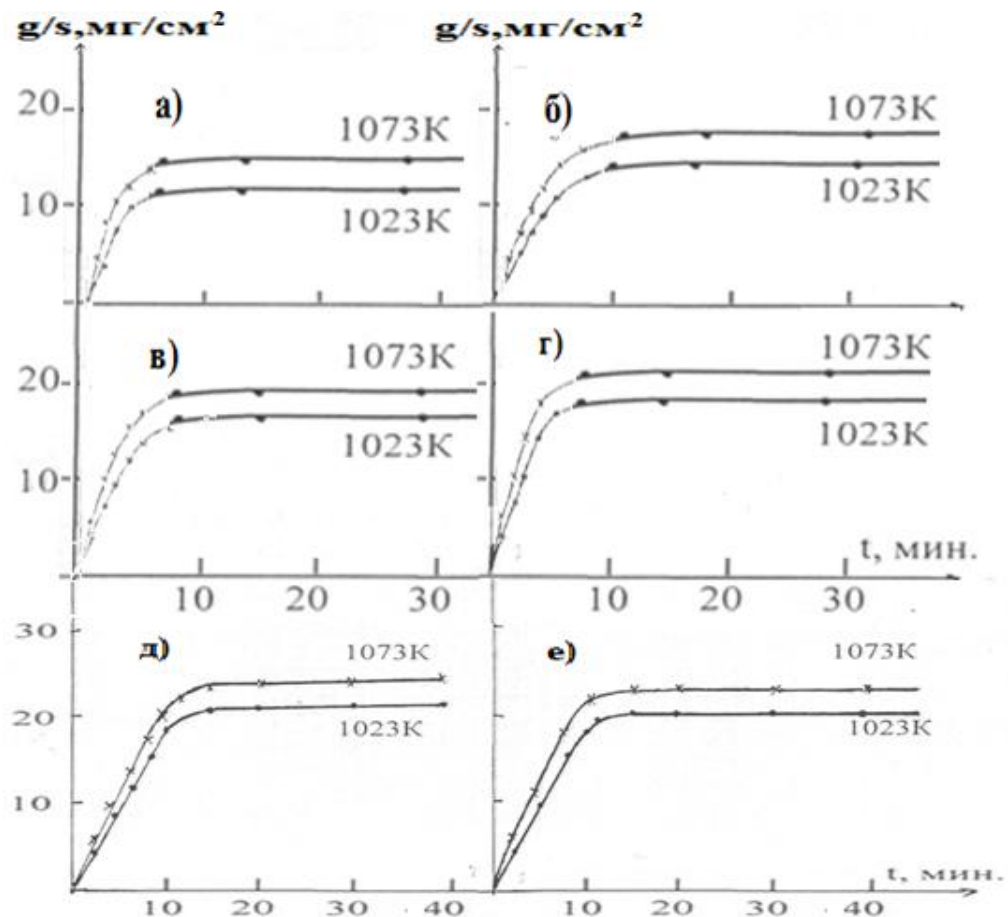


Рисунок 3.32 – Кинетические кривые окисления жидких сплавов Al-Ba (2.5 мас.%), легированных бериллием, мас.‰: а) 0.0; б) 0.005; в) 0.01; г) 0.05; д) 0.1; е) 0.5, в жидком состоянии

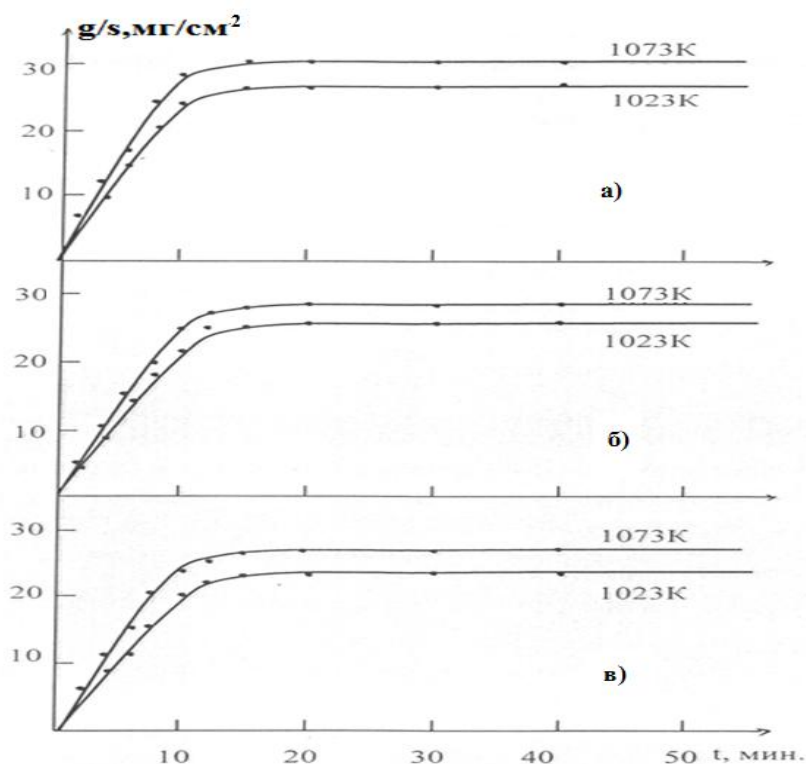


Рисунок 3.33 - Кинетические кривые окисления жидкого модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различным содержанием бария: 0,0 мас.% (а); 0,01 мас.% (б); 0,05 мас.% (в), полученные при окислении в жидком состоянии

Изохронные диаграммы зависимости скорости окисления от состава при различных выдержках для сплавов системы Al–Be–Ba представлены на рисунке 3.34. Во всех рассмотренных случаях наблюдается закономерность: максимальные значения скорости окисления соответствуют минимальным значениям кажущейся энергии активации. Легирование сплава Al + 2,5 мас.% Ba бериллием в пределах до 0,5 мас.% способствует незначительному снижению окисляемости. В то же время увеличение содержания бария выше 0,1 мас.% в алюминиево-бериллиевом сплаве AlBe1 приводит к росту массы за счёт активизации процесса окисления.

Кинетические кривые окисления алюминиево-бариевого сплава, легированного бериллием, демонстрируют характерную двухстадийную зависимость: на начальном этапе фиксируется высокая скорость окисления, сменяющаяся заметным замедлением процесса на последующих стадиях. Повышение температуры сопровождается существенным увеличением массы

оксидного слоя, что указывает на интенсификацию окислительных процессов при переходе к более высоким термическим режимам.

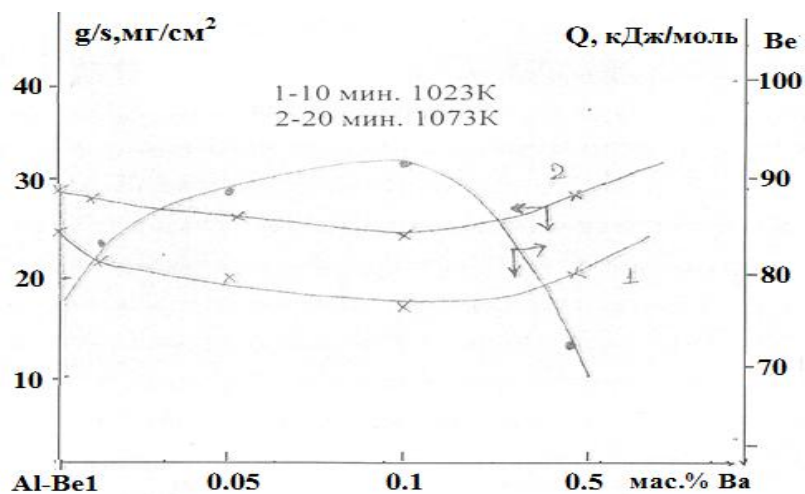


Рисунок 3.34 - Изохронные зависимости процесса окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легированием барием в концентрациях 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% в жидком состоянии

Добавление бериллия оказывает незначительное влияние на кинетику окисления: при увеличении его концентрации наблюдается лишь слабое возрастание скорости. Несмотря на известную способность бериллия к формированию защитных оксидных плёнок, в исследуемых условиях данное легирующее влияние не проявляется в виде значительного торможения окисления. Вероятно, данный эффект нивелируется активным участием бария, обладающего высокой химической реакционной способностью и влияющего на морфологию и структуру оксидного слоя.

Одним из факторов, определяющих низкую защитную способность образующегося оксидного покрытия, является соотношение MeO/Me для бария, которое составляет величину менее единицы. Это свидетельствует о высокой пористости оксидного слоя, который недостаточно эффективно препятствует дальнейшему проникновению кислорода к поверхности металла. Вероятно, ускорение окислительного процесса связано с формированием аморфных фаз, обладающих повышенной проницаемостью для кислорода.

Окисление твёрдой фазы сплавов системы Al–Be–Ba проводилось в воздушной атмосфере при температурах 723 и 793 К. Химический состав

исследуемых образцов и результаты термогравиметрических измерений приведены в таблице 3.10.

Рост скорости окисления с $5.0 \cdot 10^{-4}$ до $8.3 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ сопровождается снижением кажущейся энергии активации с 195.21 до 98.5 кДж/моль (табл. 3.10), что указывает на переход к более энергоэффективному механизму взаимодействия с кислородом при увеличении содержания активных легирующих компонентов.

Таблица 3.10

Параметры кинетики и энергетики процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be-Ba

Содержание сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, (К·10 ⁻⁴) кгм ⁻² сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Ba			
97.50	--	2.5	723/793	5.0/6.8	195.21
97.495	0.005	2.5	723/793	5.1/7.1	183.62
97.49	0.01	2.5	723/793	5.4/7.3	174.70
97.45	0.05	2.5	723/793	5.6/7.7	154.89
97.40	0.1	2.5	723/793	7.0 / 8.4	119.63
97.00	0.5	2.5	723/793	8.3 / 9.2	98.50
99.00	1.0	-	723/793	4.6/6.3	289.50
98.99	1.0	0.01	723/793	5.8/7.7	258.91
98.95	1.0	0.05	723/793	6.1/8.9	241.23

Окисление твердых сплавов второго разреза, включая алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 с бариевым легированием в концентрациях 0.01; 0.05 и 0.1 мас.%, изучалось при температурах 723 и 793 К в воздушной среде. Полученные кинетические кривые отражают тенденции, сходные с процессами, наблюдаемыми для сплавов первого разреза, что свидетельствует о сходстве механизмов образования оксидных пленок. Исключение составляет бинарный сплав алюминия с бериллием, для которого характерно формирование оксидной плёнки с выраженными защитными свойствами уже на начальных стадиях окисления. Это указывает на способность оксида

бериллия к образованию плотного и малопроницаемого барьерного слоя. В отличие от него, окисление остальных исследуемых сплавов, содержащих барий, протекает по механизму формирования толстых (массовых) оксидных плёнок, обладающих низкой защитной эффективностью.

3.4. Кинетика окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием

Посредством добавок металлов к алюминию улучшается структура, повышается жидкотекучесть и прочность материала. Введение магния также позволяет получать более прочные сплавы с уменьшенным размером зерен. С помощью марганца или циркония увеличивается коррозионная стойкость алюминиево-магниевых сплавов [195-198].

Для изучения кинетики окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, была создана серия сплавов на основе AlBe1 с содержанием бериллия до 1.0 мас.% на основе диаграмм состояния соответствующих бинарных систем с алюминием. В состав данных сплавов вводили легирующие добавки указанных металлов в количестве 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Состав исследуемых образцов уточняли с использованием методов качественного и количественного анализа.

Соответствие расчётного и фактического состава шихты проверяли путём сопоставления интенсивностей дифракционных линий бериллия и легирующих элементов в полученных сплавах. Для дальнейших исследований отбирались сплавы с относительной потерей массы после сплавления не более 2%.

Система AlBe1–Mg. Кинетические и энергетические параметры окисления сплавов системы AlBe1–Mg приведены в таблицах 3.11 и 3.12, а также на рисунках 3.35–3.46. Эксперименты выполнялись при температурах 723, 773 и 823 К.

На рисунке 3.35 приведены кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплавов, легированных 0.05 (б), 0.5 (в) и 1.0

мас.% магния (г). Из графиков видно, что все кинетические кривые имеют степенной (псевдопараболический) характер: в первые 20 минут происходит быстрый прирост массы за счёт высокой скорости окисления, после чего процесс замедляется, что, вероятно, связано с образованием пассивирующего оксидного слоя. Повышение температуры и увеличение концентрации магния способствуют ускорению окисления. Например, для исходного алюминиевого сплава AlBe1 истинная скорость окисления составляет:

- при 723 К — $3.67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
- при 773 К — $3.89 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
- при 823 К — $4.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На основании данных таблицы 3.11 установлено, что кажущаяся энергия активации для сплава AlBe1 составляет 118,5 кДж/моль. Это позволяет заключить, что введение магния в малых концентрациях практически не оказывает заметного влияния на кинетику окисления по сравнению с исходным составом.

Окислительное поведение сплава AlBe1, содержащего 0.05 мас.% магния, дополнительно исследовалось в твёрдом состоянии при температурах 723, 773 и 823 К. Кривые изменения массы приведены на рисунке 3.35 (б). По результатам эксперимента зафиксировано незначительное увеличение скорости окисления по сравнению с немодифицированным сплавом.

- при 723 К — $3.70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
- при 773 К — $3.92 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
- при 823 К — $4.33 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Насыщение массы исследуемого образца наблюдается в течение 20–30 минут, при этом максимальный прирост достигает примерно $14,0 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$ при температуре 823 К. Энергия активации окислительного процесса для данного состава составляет 114,2 кДж/моль. Как следует из таблицы 3.11, для сплава AlBe1, содержащего 0.5 мас.% магния, значения истинной скорости окисления находятся в следующем диапазоне:

- при 723 К — $3.79 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,

- при 773 К — $4.00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,
- при 823 К — $4.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

При этом наблюдается дальнейшее снижение кажущейся энергии активации до 102,1 кДж/моль, что указывает на интенсификацию диффузионных процессов при увеличении концентрации магния.

Интенсивное увеличение удельной массы образцов в первые 5–10 минут наблюдается для алюминиевого сплава AlBe1, легированного 0.5 и 1.0 мас.% магния (рис. 3.35 в, г). Подобная динамика свидетельствует о высокой начальной скорости окисления на ранних стадиях, что подтверждается характером кинетических кривых, особенно выраженным в случае сплава, содержащего 1.0 мас.% Mg. Очевидно, что на данном этапе формирующаяся оксидная плёнка ещё не обладает достаточной плотностью и сплошностью, чтобы эффективно ограничивать доступ кислорода к металлической поверхности.

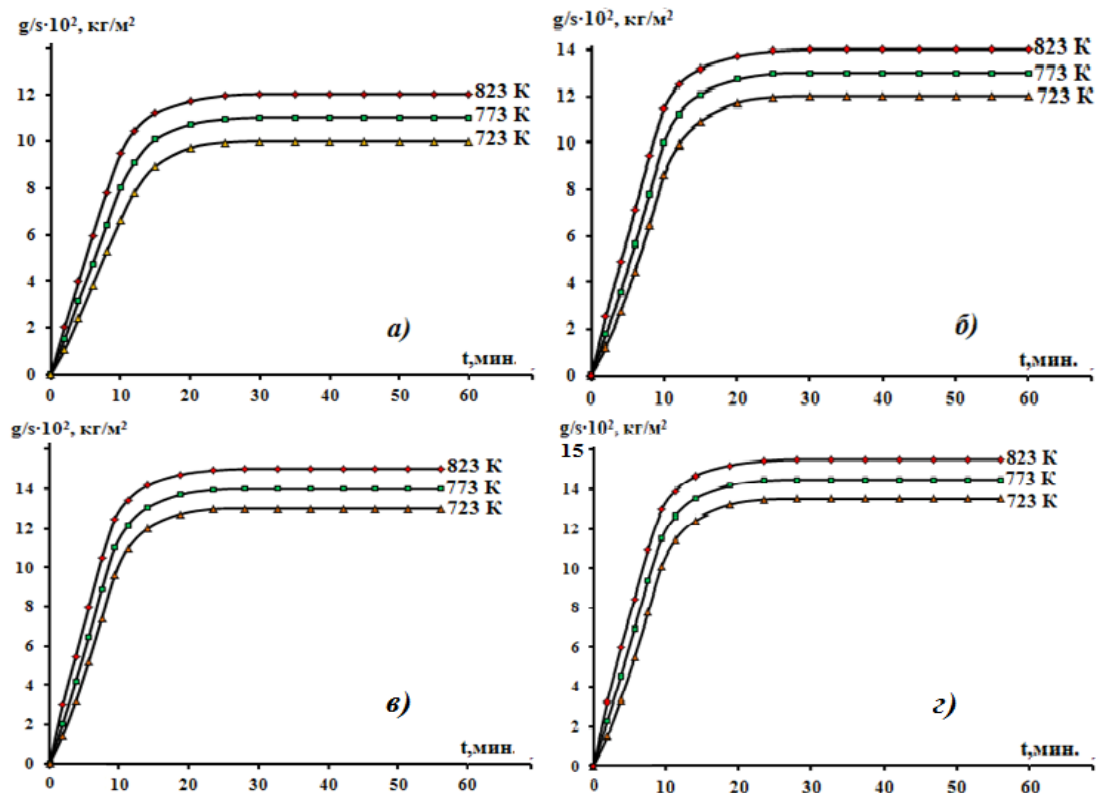


Рисунок 3.35 - Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1(a), легированного магнием, мас.‰: 0.05(б); 0.5(в); 1.0(г) при температурах 723, 773 и 823К

Для сплава AlBe1, модифицированного 1.0 мас.% магния, значения истинной скорости окисления при температурах 723, 773 и 823 К составляют соответственно $3.83 \cdot 10^{-4}$, $4.05 \cdot 10^{-4}$ и $4.46 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ (см. табл. 3.11). При этом наблюдается снижение кажущейся энергии активации до 93.9 кДж/моль, что указывает на облегчение окислительных процессов при повышенных концентрациях магния [196]. По мере формирования плотного оксидного слоя на поверхности образцов процесс окисления стабилизируется и практически прекращается к 40–60 минуте выдержки, что отчётливо прослеживается на кривой, представленной на рисунке 3.35(г).

Квадратичные (параболические) кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а), а также сплавов, легированных 0.05 (б), 0.5 (в) и 1.0 мас.% магния (г), представлены на рисунке 3.36. Как видно, параболическая форма кривых сохраняется для всех составов, включая легированные, что свидетельствует о сохранении общего механизма окисления — диффузионного роста оксидной плёнки.

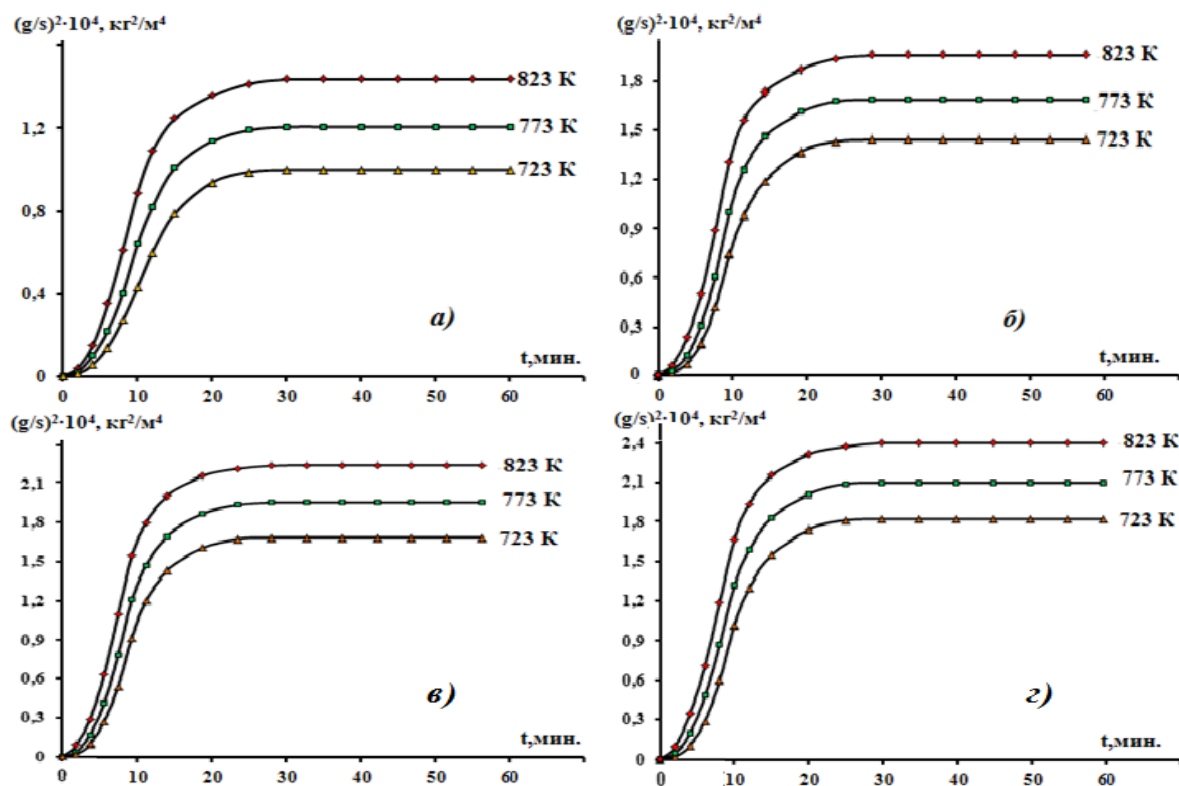


Рисунок 3.36- Квадратичные кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1(а), легированного магнием, мас. %: 0.05 (б); 0.5(в); 1.0(г)

Результаты математической обработки кривых в координатах $(g/s)^2-\tau$, отражающих квадратичную зависимость прироста массы от времени, приведены в таблице 3.12 для температур 723 и 823 К. Анализ показал, что зависимости удовлетворительно аппроксимируются уравнением вида $y=kx^n$, где показатель степени находится в пределах от $n=1\div 4$. На основе полученных данных можно сделать вывод, что механизм окисления исследуемых сплавов подчиняется обобщённой степенной (гиперболической) зависимости. Это указывает на то, что скорость процесса определяется одновременно как химическими реакциями на поверхности, так и диффузией через формирующуюся оксидную плёнку.

Система AlBe1–Zn. Для изучения высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlBe1 были разработаны модельные составы, включающие цинк в количестве от 0.05 до 1.0 мас.%. Составы сплавов, а также результаты термогравиметрического анализа приведены в таблицах 3.11 и 3.12 и визуализированы на рисунках 3.37 и 3.38. Эксперименты проводились по стандартной методике с применением термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха.

Окислению подвергались сплавы AlBe1, легированные цинком в количествах 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Все образцы были проанализированы методами качественного и количественного анализа с целью подтверждения соответствия фактического состава заявленным значениям.

Анализ полученных данных показал, что добавление 0.05 мас.% цинка в состав сплава AlBe1 приводит к увеличению его склонности к окислению по сравнению с исходным сплавом. Это подтверждается снижением значения кажущейся энергии активации: для легированного цинком состава она составляет 113.9 кДж/моль, тогда как для базового сплава AlBe1 данный показатель равен 118.5 кДж/моль. Значения истинной скорости окисления при температурах 723, 773 и 823 К составляют $3.71\cdot 10^{-4}$, $3.93\cdot 10^{-4}$ и $4.34\cdot 10^{-4}$ $кг\cdot м^{-2}\cdot с^{-1}$ соответственно (см. табл. 3.11 и рис. 3.37a).

Для сплавов с более высоким содержанием цинка (0.1; 0.5; 1.0 мас.%) характерна более выраженная начальная стадия окисления, сопровождающаяся замедленным формированием защитной оксидной плёнки. На раннем этапе (до 15 минут) процесс протекает по линейному закону, что указывает на образование несформированной или пористой оксидной фазы. По мере роста оксидного слоя наблюдается переход к параболическому режиму, что подтверждает ограниченность процесса диффузией (рис. 3.37 б, в, г).

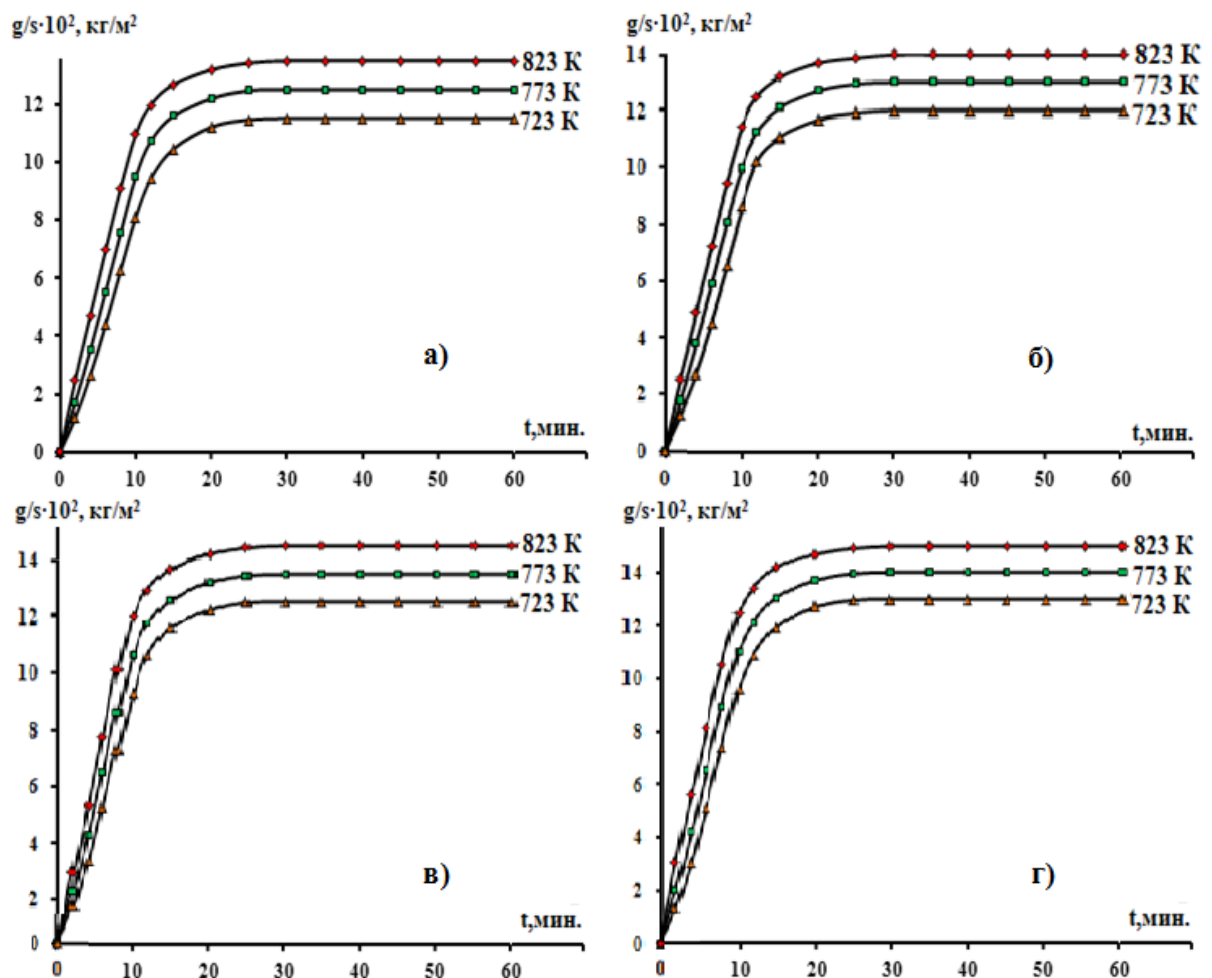


Рисунок 3.37 - Кривые, иллюстрирующие кинетику окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного цинком в различных концентрациях мас.%): 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в); 1.0 (г), при окислении в твёрдом состоянии

Для сплава AlBe1 с содержанием 0.1 мас.% цинка значения истинной скорости окисления при температурах 723, 773 и 823 К составляют

соответственно: $3.75 \cdot 10^{-4}$, $3.97 \cdot 10^{-4}$ и $4.38 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а кажущаяся энергия активации – 108,0 кДж/моль. Это подтверждает тенденцию снижения энергетических затрат при повышении содержания цинка, несмотря на рост окислительной активности сплава.

Наибольшие значения истинной скорости окисления, а также минимальная величина кажущейся энергии активации (93.8 кДж/моль) были зарегистрированы для сплава AlBe1, модифицированного 1.0 мас.% цинка. Данный сплав демонстрирует наибольшую чувствительность к воздействию кислорода в условиях высокотемпературного окисления, что обусловлено как повышенной термодинамической активностью, так и возможным образованием дефектной оксидной фазы, способствующей ускоренному диффузионному переносу кислорода (рис. 3.37 (г) и табл. 3.11). Для уточнения механизма окисления были построены квадратичные кинетические кривые в координатах $(\text{г/с})^2 - \tau$ (рис. 3.38) для сплавов AlBe1–Zn с содержанием 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в) и 1.0 мас.% Zn (г).

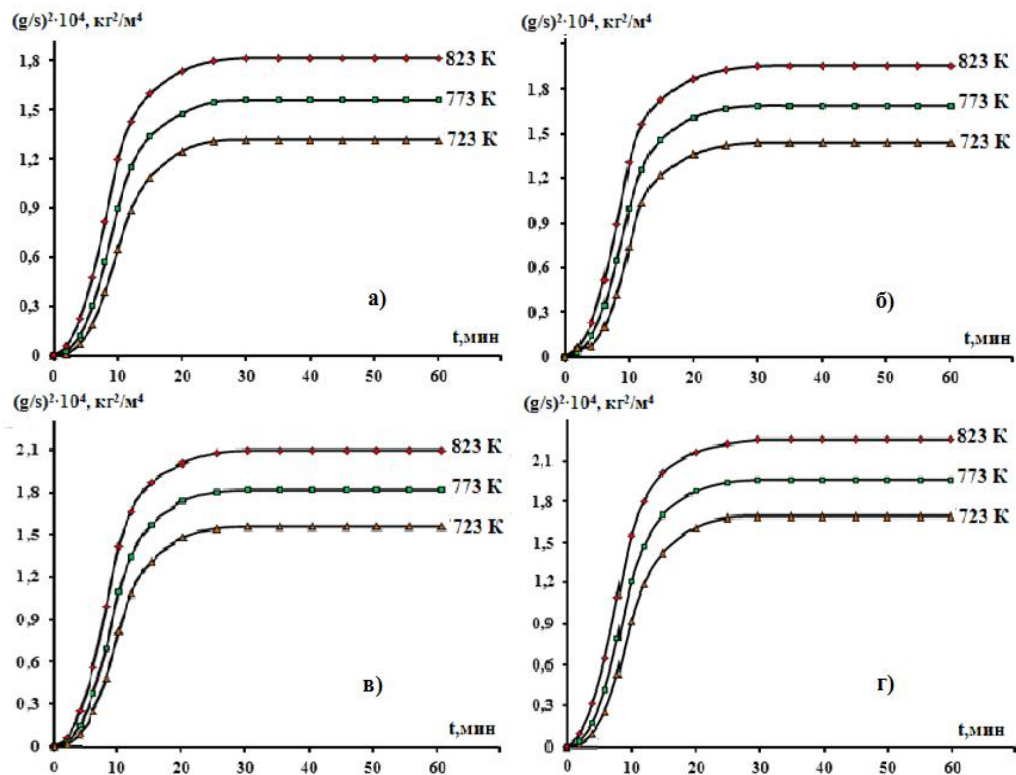


Рисунок 3.38 - Квадратические кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного Zn, мас.‰: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

В таблице 3.12 представлены уравнения полиномиальной аппроксимации, описывающие квадратичный характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного цинком, в твёрдом состоянии. Обработка экспериментальных результатов показала, что поведение исследуемых сплавов при окислении подчиняется обобщённой степенной зависимости следующего вида:

$$y=kx^n,$$

где y – квадратичная функция удельного прироста массы $((g/s)^2)$, x — время окисления, k – кинетическая константа, n – показатель степени.

Значения показателя степени n , определённые при аппроксимации экспериментальных кривых, варьируются в пределах от 1 до 4, что свидетельствует о гиперболическом характере протекания процесса окисления. Такая зависимость может указывать на смену механизмов контроля: от реакционно-ограниченного окисления на ранних стадиях до диффузионного режима при дальнейшем росте оксидного слоя.

Таким образом, цинк в концентрациях до 1.0 мас.% оказывает активирующее влияние на процесс окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, способствуя снижению энергетических барьеров и увеличению окислительной способности сплавов.

Системы AlBe1-Cd. В данном разделе исследования в качестве легирующего элемента для алюминиевого сплава AlBe1 был выбран кадмий. Его применение обусловлено способностью существенно ускорять образование пересыщенных твёрдых растворов при кристаллизации, что обеспечивает более равномерное распределение компонентов в матрице. Кроме того, кадмий эффективно действует как модификатор структуры, предотвращая образование грубых включений интерметаллических фаз, которые оказывают отрицательное влияние на прочностные характеристики сплава.

Для изучения влияния кадмия на кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава была проведена серия экспериментов с образцами, содержащими Cd в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Процесс окисления осуществлялся в воздушной атмосфере в твёрдом состоянии при

температурах 723, 773 и 823 К в течение одного часа. Для оценки кинетики использовался метод термогравиметрии. На рисунке 3.39 представлены кинетические зависимости изменения массы для сплавов AlBe1, легированных кадмием. Результаты показывают, что с ростом температуры и увеличением содержания Cd до 1.0 мас.% наблюдается повышение скорости окисления: при 823 К данный параметр изменяется от $4.28 \cdot 10^{-4}$ до $4.51 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Это свидетельствует о значительном влиянии кадмия на окисляемость алюминиево-бериллиевой системы в рассматриваемом диапазоне концентраций. Для сплава с 0.05 мас.% Cd минимальный прирост массы при 723 К за 20 минут составляет около 10.5 мг/см², а при 823 К — достигает $12.50 \cdot 10^{-2}$ кг/м² (рис. 3.39 а). Истинная скорость окисления при этом возрастает с $3.74 \cdot 10^{-4}$ до $4.38 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ по мере повышения температуры от 723 до 823 К.

Для сравнения, аналогичные параметры для исходного сплава AlBe1 составляют $3.67 \cdot 10^{-4}$ и $4.28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при тех же температурных условиях.

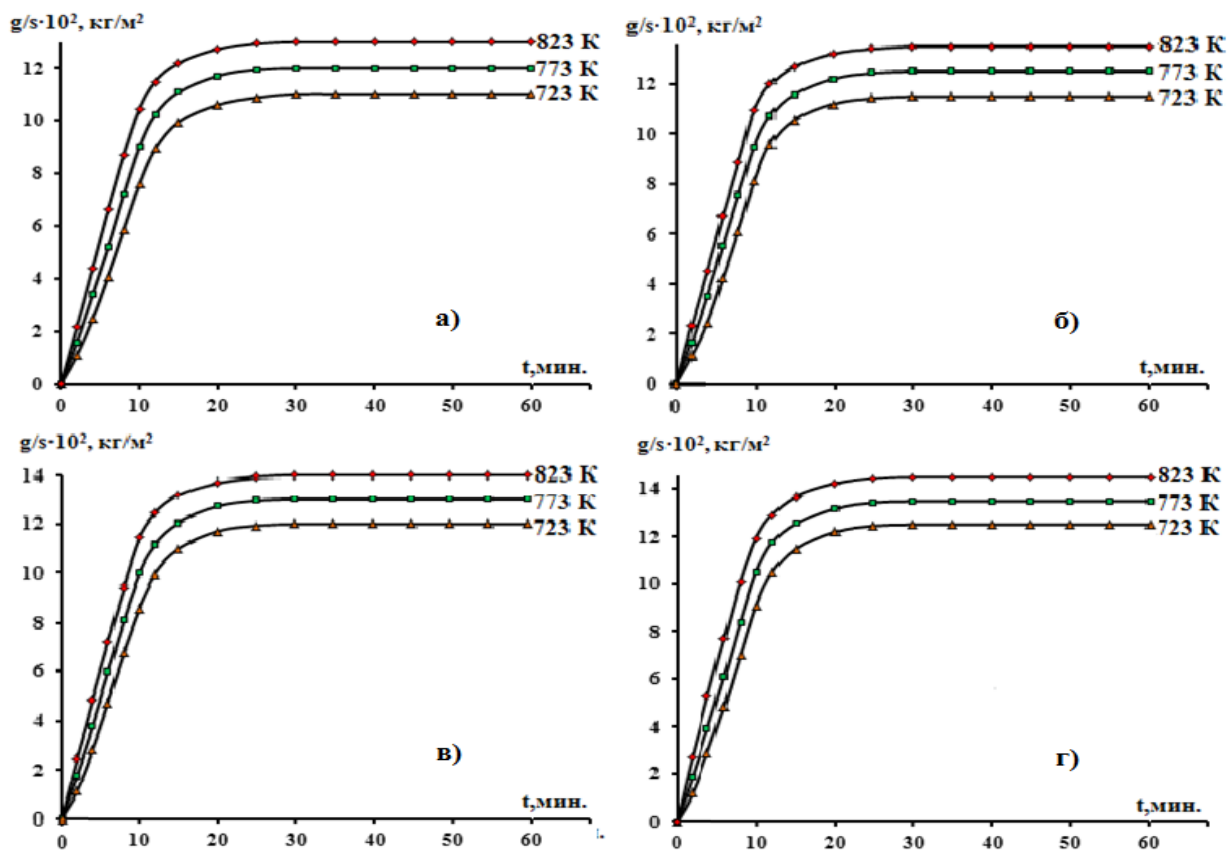


Рисунок 3.39- Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного кадмием, мас.‰: 0.05 (а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

Добавки кадмия даже в небольших количествах приводит к увеличению окисляемости сплава, что, вероятно, связано с изменением структуры оксидной плёнки и механизмов диффузии кислорода через неё.

Для сплава AlBe1, легированного 0.05 мас.% кадмия, значение кажущейся энергии активации составляет 110.9 кДж/моль (табл. 3.11). Как следует из кинетических кривых окисления (рис. 3.39 б), введение кадмия в количестве 0.1 мас.% приводит к незначительному снижению окисляемости модельного алюминиево-бериллиевого сплава, что проявляется в умеренном снижении прироста массы и стабилизации скорости окисления.

Однако при увеличении содержания кадмия до 1.0 мас.% наблюдается существенное усиление процесса окисления, особенно на начальной стадии. На рисунке 3.39(г) отражены кинетические кривые, демонстрирующие интенсивный прирост массы: минимальное значение удельного прироста массы составляет $8.5 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при температуре 723 К спустя 10 минут от начала процесса, тогда как максимальное значение достигает $12.2 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при 823 К. Согласно данным таблицы 3.11, данному составу соответствует минимальное значение кажущейся энергии активации — 90.3 кДж/моль, что подтверждает рост термодинамической восприимчивости материала к окислению при повышении температуры.

Квадратичные кинетические кривые окисления сплавов AlBe1 с добавками кадмия имеют квадратичную форму, аналогичную зависимостям, наблюдаемым для сплавов, легированных магнием и цинком. Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод, что кинетика окисления всех рассмотренных сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Данное заключение подтверждается графиками зависимости $-\lg K$ от обратной температуры ($1/T$), представленными на рисунке 3.40. Для сплавов AlBe1 с легирующими элементами Mg, Zn и Cd данные кривые имеют линейный вид, что свидетельствует о соответствии кинетики процесса уравнению Аррениуса.

Однако характер расположения линий и форма кинетических кривых указывают на отклонение от классической параболической модели в сторону

гиперболической зависимости, типичной для процессов с переменным механизмом диффузии.

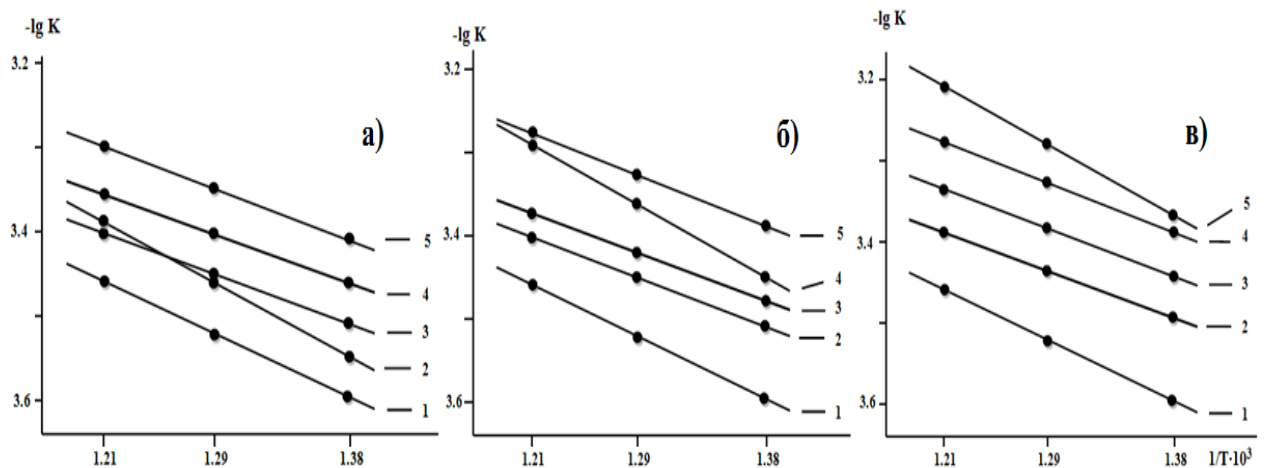


Рисунок 3.40 - Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для модельного алюминиевого сплавов AlBe1 (1), легированного 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) мас.% магнием(а), цинком (б) и кадмием (в)

Таблица 3.11

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка и кадмия в твёрдом состоянии

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723/773/823	3.67/3.89/4.28	118.5
0.05 Mg	723/773/823	3.68/3.90/4.31	116.2
0.1 Mg	723/773/823	3.72/3.94/4.35	110.5
0.5 Mg	723/773/823	3.81/3.98/4.39	104.3
1.0 Mg	723/773/823	3.85/4.03/4.44	96.0
0.05 Zn	723/773/823	3.71/3.93/4.34	113.9
0.1 Zn	723/773/823	3.75/3.97/4.38	108.0
0.5 Zn	723/773/823	3.84/4.01/4.42	101.5
1.0 Zn	723/773/823	3.86/4.07/4.47	93.8
0.05 Cd	723/773/823	3.74/3.97/4.38	110.1
0.1 Cd	723/773/823	3.79/4.01/4.42	104.9
0.5 Cd	723/773/823	3.88/4.06/4.46	98.6
1.0 Cd	723/773/823	3.87/4.10/4.51	90.3

В таблице 3.12 представлены результаты математической обработки экспериментальных данных в виде полиномиальных уравнений, аппроксимирующих квадратичные кинетические кривые окисления твёрдых сплавов системы AlBe1 с легированием магнием, цинком и кадмием.

Полученные модели обеспечивают высокую степень аппроксимации экспериментальных кривых и позволяют более точно интерпретировать особенности термического окисления данных материалов.

Анализ полиномиальных уравнений, аппроксимирующих квадратичные кинетические кривые окисления, показал, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов описывается гиперболической зависимости, подтверждается формой уравнения вида $y=kx^n$, где k и n — константы, характеризующие скорость и характер кинетики реакции. Степень показателя n изменяется в диапазоне от 1 до 4, что свидетельствует о варьирующемся механизме окисления в зависимости от состава и температуры. На рисунках 3.41 и 3.42 показаны изохронные зависимости скорости окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, модифицированного магнием, цинком и кадмием, при разных временах выдержки. Анализ полученных данных выявляет очевидную закономерность: с увеличением концентрации легирующих элементов наблюдается заметный рост скорости окисления. Особенно отчётливо эта зависимость проявляется при концентрациях до 1.0 мас. %.

Параллельно с ростом скорости окисления наблюдается снижение кажущейся энергии активации, что указывает на повышение реакционной способности сплавов с увеличением содержания легирующих компонентов. Данная закономерность может быть обусловлена изменением структуры и проницаемости оксидной плёнки, а также усилением диффузионных процессов на границе раздела фаз «металл-оксид».

Таблица 3.12

Аппроксимационные полиномиальные уравнения квадратичных кинетических кривых окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими элементами магнием, цинком и кадмием в твёрдом состоянии

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
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
0.1 Mg	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 Mg	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 Mg	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
0.1 Zn	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 Zn	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 Zn	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
0.1 Cd	723	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.3 \cdot 10^{-2}x^3 - 3.02 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0321x$	0.979
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-2}x^3 - 4.67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.2943x$	0.988
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.11 \cdot 10^{-2}x^3 - 6.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.5544x$	0.992
0.5 Cd	723	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-2}x^3 - 3.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1216x$	0.983
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5.09 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.3752x$	0.989
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.12 \cdot 10^{-2}x^3 - 6.78 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.6456x$	0.993
1.0 Cd	723	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3.67 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1709x$	0.981
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-2}x^3 - 5.35 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.438x$	0.988
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0.13 \cdot 10^{-2}x^3 - 7.41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.7518x$	0.994

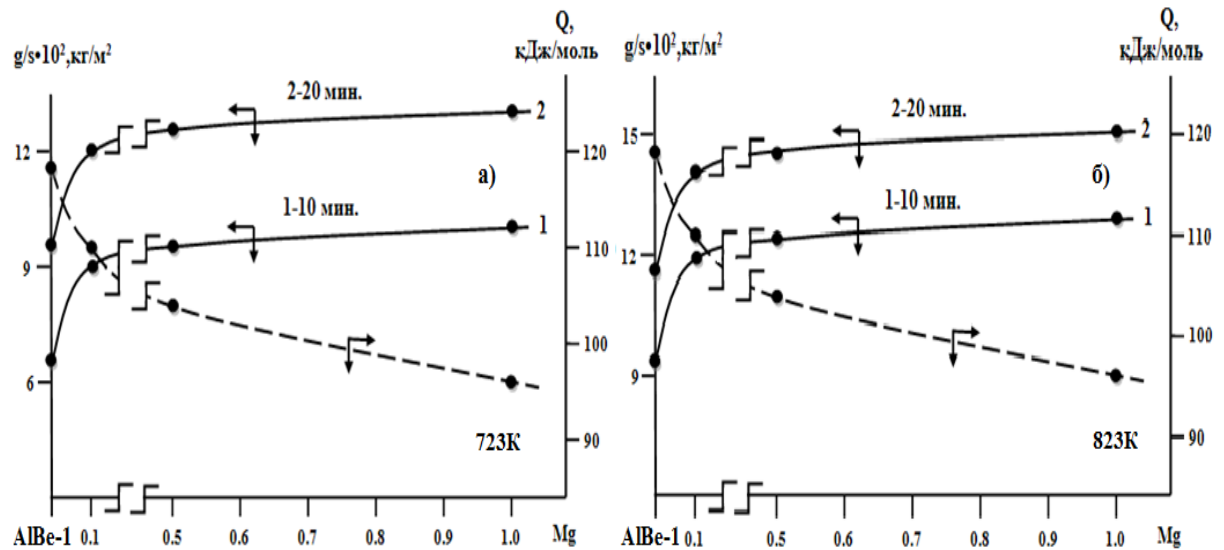


Рисунок 3.41 - Изохронные кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного магнием, при температурах 723 К (а) и 823 К (б)

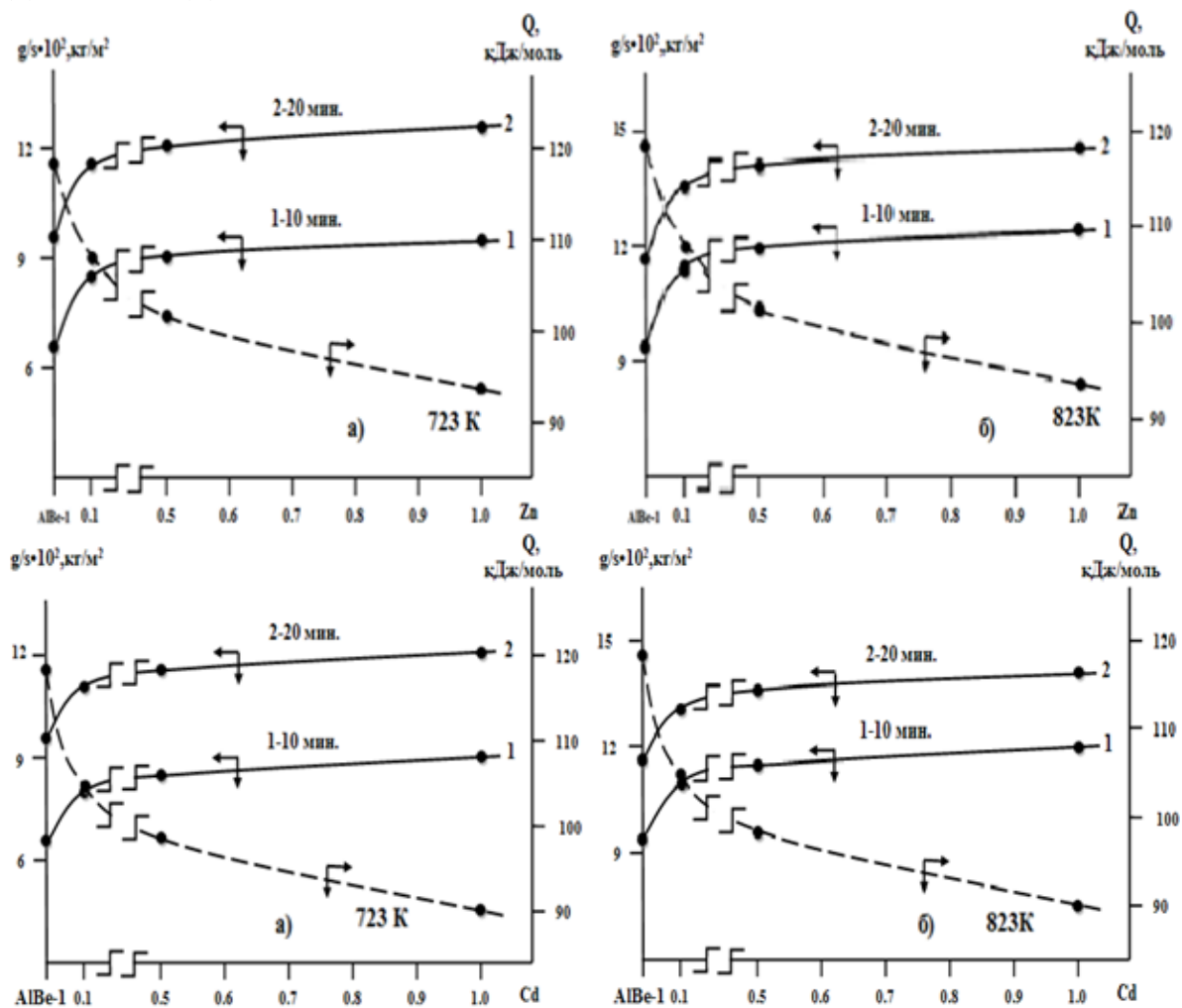


Рисунок 3.42 – График изохронны окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с цинком (а, б) и кадмием (в, г) при 723 К (а) и 823 К (б)

Одним из наиболее значимых факторов, определяющих кинетические характеристики и механизмы окисления алюминиевых сплавов при повышенных температурах, является состав и структура оксидных продуктов, формирующихся на их поверхности в ходе термоокислительной деградации. Формирование защитных или, напротив, проницаемых оксидных плёнок существенно влияет на скорость диффузии кислорода и устойчивость материала к высокотемпературной коррозии. Для качественного анализа фазового состава продуктов окисления эффективным и информативным методом является инфракрасная (ИК) спектроскопия, позволяющая идентифицировать оксидные и гидроксидные соединения по их характеристическим полосам поглощения.

На рисунках 3.43 и 3.44 представлены дифрактограммы и спектры продуктов окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (рис. 3.43), а также его аналогов, легированных 1.0 мас.% магния, цинка и кадмия (рис. 3.44). Анализ спектров выявил, что оксидные пленки, образовавшиеся в ходе окисления, содержат следующие соединения:

- металлический бериллий (характерные полосы поглощения в диапазоне $71\text{--}257\text{ см}^{-1}$),
- оксид бериллия BeO (диапазон полос: $75\text{--}1543\text{ см}^{-1}$),
- оксид алюминия AlO ($75\text{--}278\text{ см}^{-1}$),
- оксид алюминия Al₂O₃ (широкие полосы в диапазоне $75\text{--}782\text{ см}^{-1}$),
- сложный оксид алюминия Al_{21.333}O₃₂,
- гидроксид алюминия Al(OH)₃, что свидетельствует о взаимодействии поверхности сплава с атмосферной влагой.

Формирование вышеуказанных фаз указывает на многокомпонентный характер окислительных процессов и подтверждает наличие комплексных реакций между легирующими элементами и кислородом. Появление гидроксидных соединений, в частности Al(OH)₃, указывает на возможность образования оксидно-гидроксидных пленок при присутствии влаги, особенно на ранних стадиях окисления.

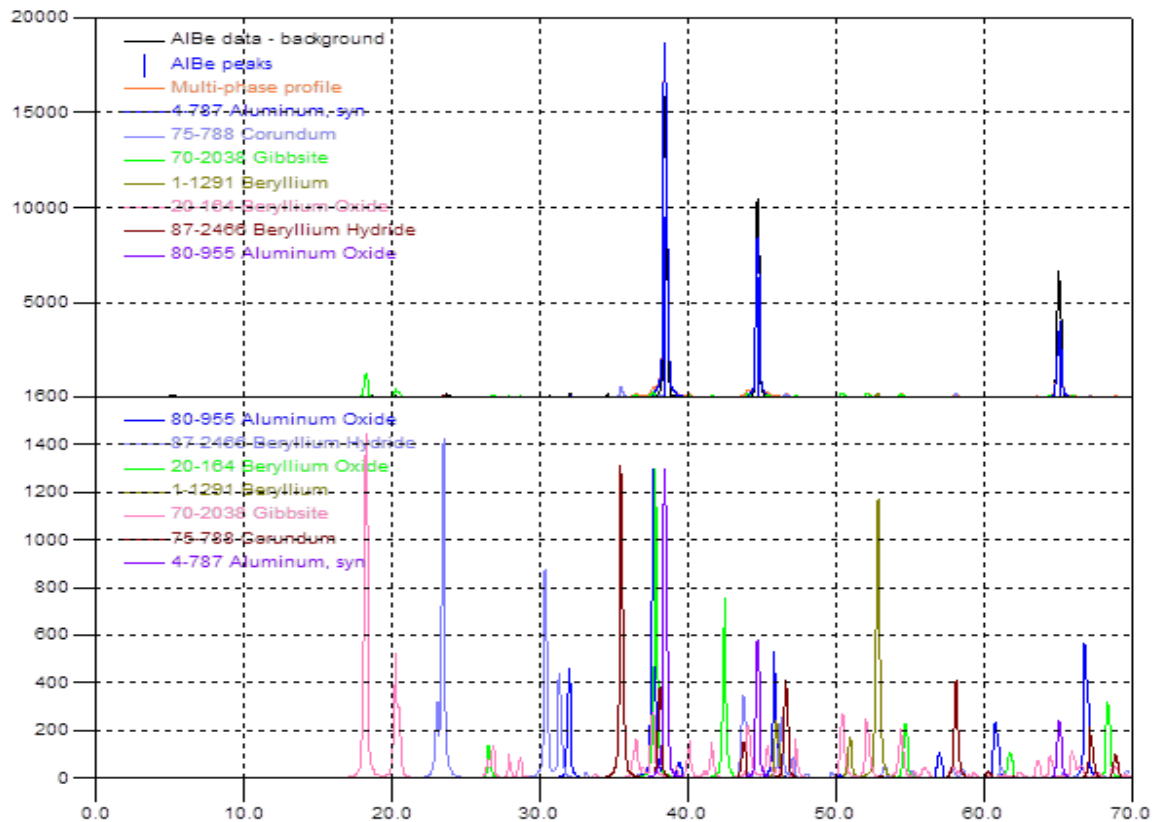


Рисунок 3.43 - ИК-спектры продуктов окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1

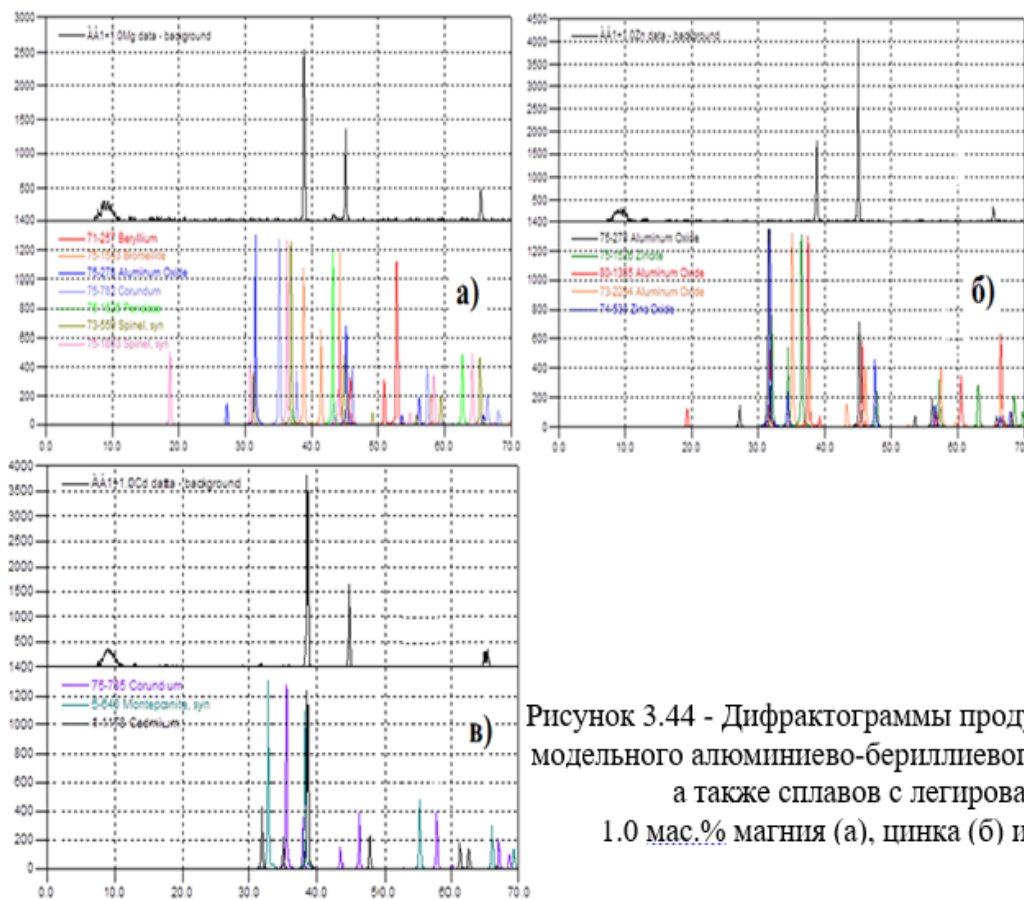


Рисунок 3.44 - Дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминево-бериллиевого сплава AlBe1, а также сплавов с легированием 1.0 мас. % магния (а), цинка (б) и кадмия (в)

Дополнительное легирование сплавов элементами Mg, Zn и Cd приводит к варьированию интенсивности отдельных полос поглощения, что свидетельствует об их участии в формировании новых фазовых составляющих оксидных плёнок. Это может влиять на морфологию, плотность и защитные свойства образующихся оксидных слоёв, а, следовательно, и на общую кинетику окисления.

Рентгенофазовый анализ оксидных плёнок, образующихся на поверхности алюминиево-бериллиевых сплавов AlBe1 с легированием 1.0 мас.% магния и цинка, позволил выявить состав и структурные особенности продуктов окисления, что является ключевым для понимания кинетики и механизма процесса окисления.

Для сплава AlBe1 с 1.0 мас.% магния установлено образование следующих фаз: Be (области $71\text{-}257\text{см}^{-3}$), 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$ (рисунок 3.44а).

Наличие комплексных оксидов свидетельствует о взаимодействии компонентов сплава в процессе окисления, что может привести к формированию более стабильных и плотных защитных плёнок. Гидроксидные фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаруженные в пленках, указывают на частичное гидратирование поверхностных слоев, что типично для процессов высокотемпературного окисления в воздухе.

Комплексные шпинелевые оксиды, обладая хорошей термической стабильностью и низкой диффузионной проницаемостью, играют важную роль в замедлении диффузии кислорода и металлических ионов, тем самым снижая скорость дальнейшего окисления сплава. Таким образом, легирование магнием способствует улучшению защитных свойств оксидного слоя за счёт формирования более устойчивых фаз.

Для сплава AlBe1 с 1.0 мас.% цинка выявлено образование оксидов цинка ZnO наряду с алюминиевыми оксидами Al_2O_3 и сложными фазами типа

AlO ($75\text{--}278\text{ см}^3$), ZnO ($75\text{--}1526\text{ см}^3$), BeO, Al_2O_3 ($73\text{--}2294\text{ см}^3$), $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ ($80\text{--}1385\text{ см}^3$), $\text{Zn}_{2.66}\text{O}$ ($74\text{--}534\text{ см}^3$), AlOOH, а также оксигидроксидов AlOOH (рис. 3.44 б). Образование этих фаз указывает на активное участие цинка в формировании оксидного слоя, однако присутствие гидроксидов и не полностью уплотнённого оксидного слоя может свидетельствовать о меньшей плотности и защитных свойствах пленки по сравнению с аналогичным сплавом, легированным магнием.

Отсутствие или минимальное присутствие шпинелевых комплексных фаз, характерных для магниевых добавок, может объяснять более высокую скорость окисления и меньшую термическую стабильность пленок с цинком. Кроме того, ZnO обладает сравнительно высокой диффузионной проницаемостью, что способствует ускоренному проникновению кислорода внутрь металла и, как следствие, увеличению скорости окисления.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавкой 1.0 мас.% кадмия, показал формирование комплексного набора оксидных фаз, включающих Al_2O_3 ($75\text{--}785\text{ см}^3$), AlO, BeO, а также оксиды кадмия — Cd ($1\text{--}1178\text{ см}^3$), CdO ($5\text{--}640\text{ см}^3$), CdO₂ и сложный оксид $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ (рис. 3.44в).

Наблюдаемое формирование тугоплавких и химически устойчивых оксидов кадмия обусловлено его высокой склонностью к образованию плотных и адгезивных защитных слоев. Введение кадмия в состав сплава способствует формированию оксидных продуктов с улучшенными барьерными свойствами, что повышает сопротивляемость материала высокотемпературному окислению.

Особое значение имеет появление сложного оксида $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, который, вероятно, образует прочный и стабильный фазовый компонент оксидной плёнки, способствующий замедлению диффузии кислорода и металлических ионов. Таким образом, легирование кадмием в исследуемом диапазоне концентраций положительно влияет на структуру и устойчивость

оксидного слоя, что отражается на повышенной коррозионной стойкости алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 при высоких температурах.

Это объясняется, что добавление кадмия к алюминиевому сплаву AlBe1 приводят к образованию химически прочных и тугоплавких оксидов, что способствуют повышению устойчивости сплавов к окислению.

Таким образом, полученные дифрактограммы позволяют сделать вывод, что легирующие добавки в алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 изменяют не только кинетику, но и термодинамически обусловленный состав продуктов окисления, что необходимо учитывать при разработке термостойких материалов.

3.5. Исследование кинетики окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 при легировании титаном, ванадием и ниобием

Для улучшения прочностных характеристик сплавы системы Al-Be легируют хромом, марганцем, титаном, кремнием, ванадием или титаном [199-202]. Поэтому, для синтеза алюминиевого сплава AlBe1 с легирующих добавками в качестве исходных компонентов применялись алюминий (Al), бериллий (Be), титан (Ti), ванадий (V) и ниобий (Nb), соответствующие требованиям ГОСТ, указанным в разделе 2.1.

На первом этапе в вакуумной печи сопротивления была получена лигатура алюминия с бериллием с содержанием 1.0 мас.% Be. Далее на её основе синтезировали сплавы с добавками переходных металлов (Ti, V, Nb) в количестве 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Образцы исследуемых сплавов подвергались синтезу в корундовых тиглях шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ при температурном интервале 750–850 °С. Массовые соотношения исходных компонентов взвешивались с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг на весах марки АРВ-200.

Для изучения кинетики окисления на основе анализа диаграмм состояния систем Al-Be-Ti, Al-Be-V и Al-Be-Nb была подготовлена серия образцов сплавов на основе модельного алюминиево-бериллиевого сплава

AlBe1 с различным содержанием легирующих элементов — титана, ванадия и ниобия.

Качественный и количественный состав сплавов контролировался методами спектрального и рентгенофазового анализа. Соответствие состава шихты и полученных сплавов подтверждалось сопоставлением интенсивностей дифракционных линий бериллия и легирующих компонентов. Для последующих исследований отбирались образцы, у которых относительная потеря массы после плавки не превышала 2%.

Системы AlBe1-Ti. На рисунках 3.45–3.46 и в таблицах 3.13 и 3.14 представлены кинетические и энергетические характеристики процессов окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, при температурах 723, 773 и 823 К.

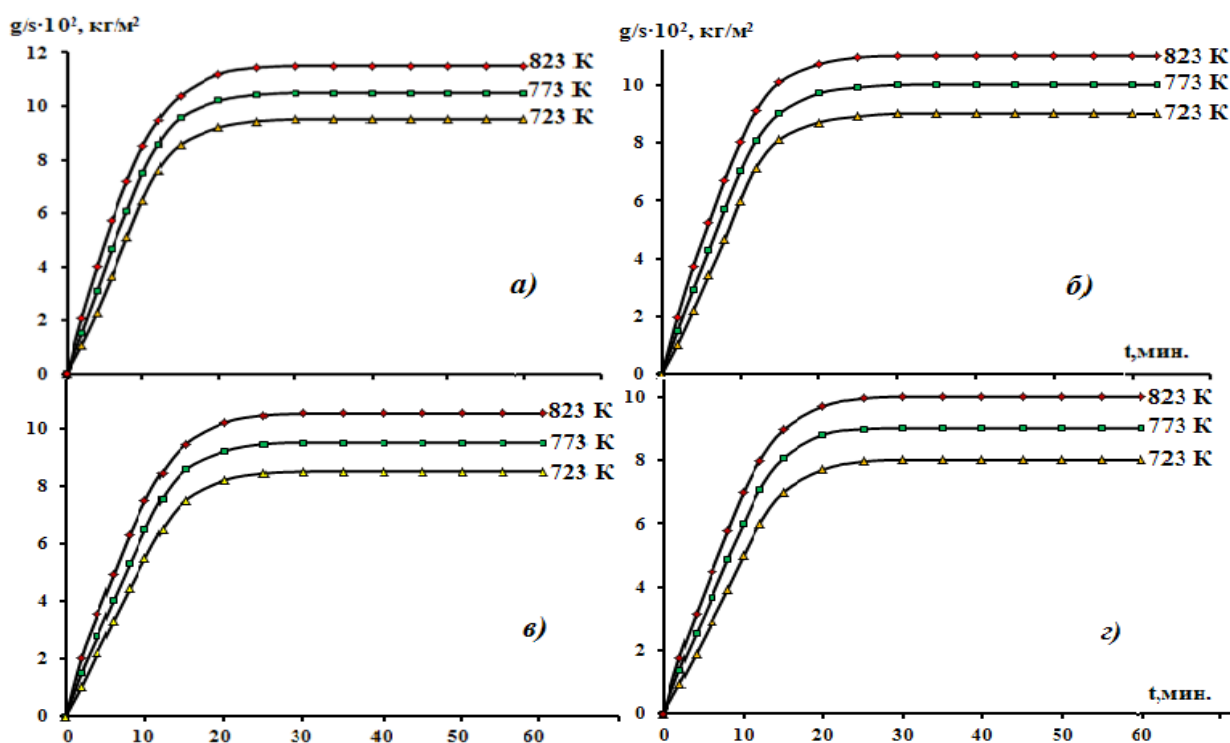


Рисунок 3.45 - Кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном в концентрациях, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в); 1.0 (г)

В таблицах представлены значения истинных скоростей окисления при разных температурах, а также рассчитанные кажущиеся энергии активации

для каждого варианта сплава. Анализ полученных кинетических кривых свидетельствует о том, что процесс окисления протекает по степенному закону с выраженной интенсивной фазой в первые 20 минут, после которой наблюдается заметное замедление скорости окисления. Установлено, что увеличение концентрации титана и температуры способствует росту скорости окисления. Так, для исходного сплава AlBe1 истинные скорости окисления составляют $3.67 \cdot 10^{-4}$, $3.89 \cdot 10^{-4}$ и $4.28 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723, 773 и 823 К соответственно.

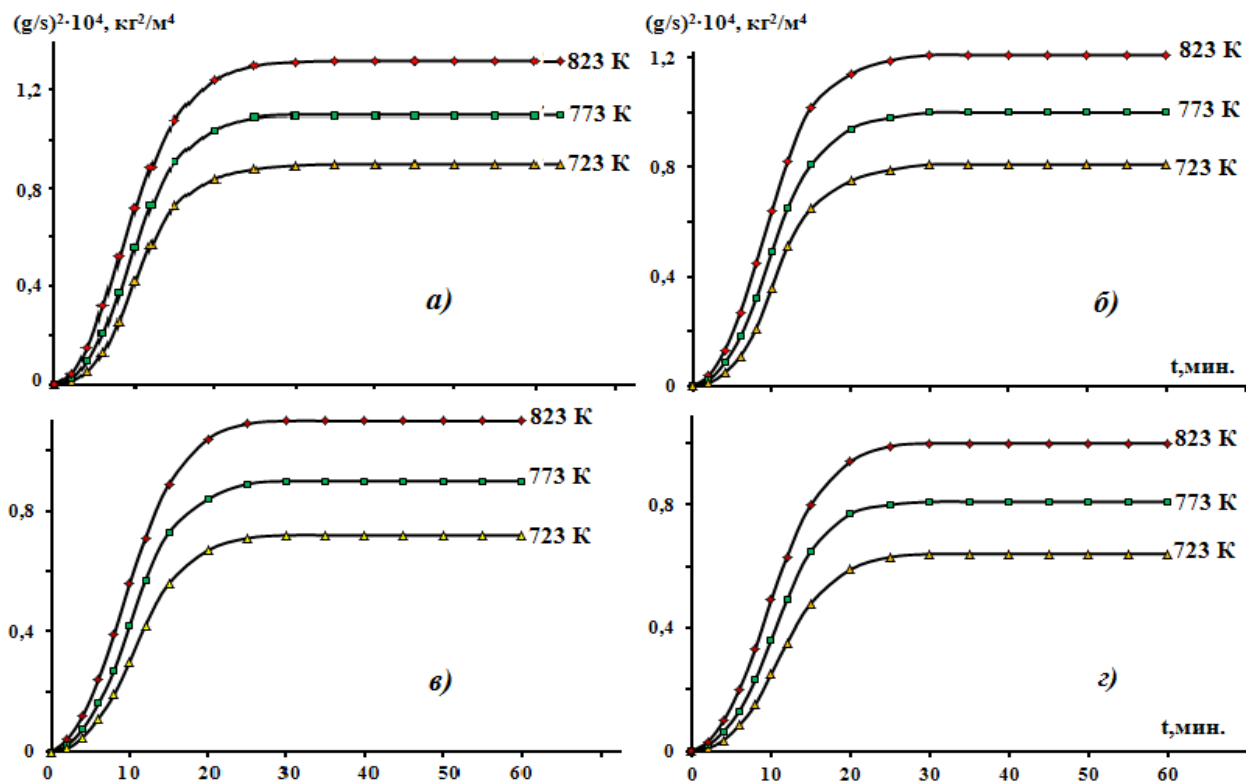


Рисунок 3.46 - Квадратические кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

Согласно данным таблицы 3.13, введение небольших количеств титана приводит к незначительному изменению кинетических параметров окисления. Для сплава AlBe1, легированного 0.05 мас. % титана, наблюдается следующая зависимость истинной скорости окисления: при 723 К скорость составляет $3.63 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при 773 К — $3.85 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 823 К — $4.24 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

$\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом к 20–30 минутам процесса окисления достигается стационарное значение удельной массы оксидной пленки, составляющее $11,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$ при температуре 823 К. Снижение скорости окисления, наблюдаемое при добавках титана в концентрациях 0.1 и 0.5 мас.%, свидетельствует о его положительном влиянии на повышение устойчивости оксидной пленки.

В то же время при увеличении содержания титана до 1.0 мас.% происходит рост как скорости окисления, так и кажущейся энергии активации процесса, что может свидетельствовать о смене механизма окисления и формировании термодинамически более стабильных фаз в структуре оксидного слоя.

Системы AlBe1-V. На рисунке 3.47 -3.48 представлены кинетические и квадратичные кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ванадием в концентрациях 0.05 (а), 0.1 (б), 0.5 (в) и 1.0 (г) мас.%. Анализ полученных данных свидетельствует о схожести закономерностей окисления с ранее исследованными легированными системами.

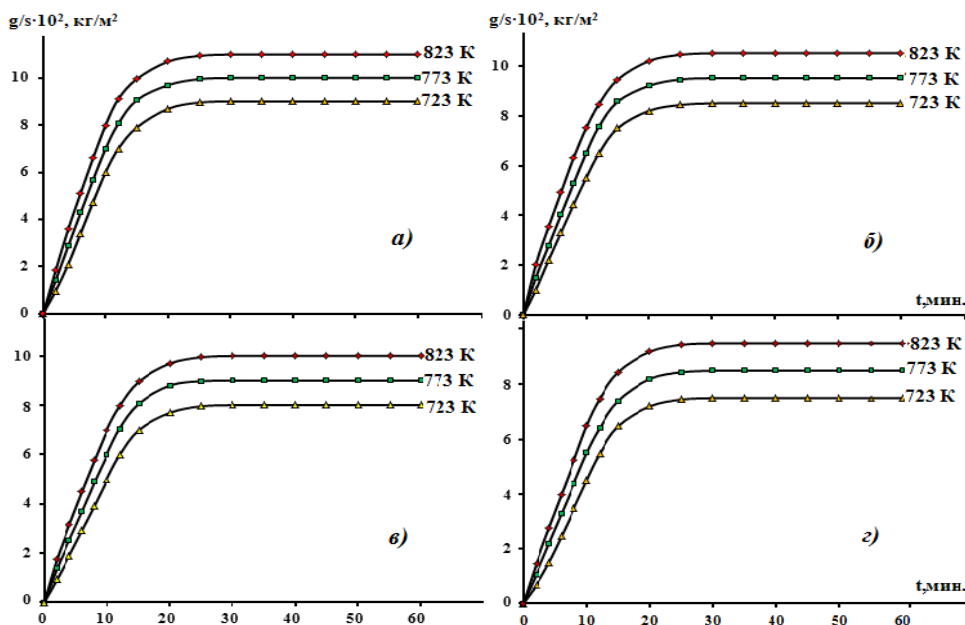


Рисунок 3.47 — Кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различным содержанием ванадия: 0.05 мас.% (а), 0.1 мас.% (б), 0.5 мас.% (в) и 1.0 мас.% (г)

Для сплавов с концентрациями ванадия 0.05 и 0.1 мас.% (рис. 3.47 а, б) кинетические кривые, построенные при температурах 723, 773 и 823 К, демонстрируют, что в начальный период (приблизительно 15 минут) процесс окисления протекает в соответствии с линейным законом, что свидетельствует о доминировании поверхностных реакций. По мере развития процесса наблюдается переход к параболическому кинетическому режиму, обусловленному замедлением диффузионных процессов вследствие формирования сплошного оксидного слоя.

В сплаве с содержанием 0.5 мас.% ванадия (рис. 3.47в) наблюдается заметная температурная зависимость скорости окисления: минимальное значение скорости составляет $3.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723 К, а максимальное достигает $4.12 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 823 К. Согласно данным таблицы 3.13, кажущаяся энергия активации для этого сплава равна 132.1 кДж/моль.

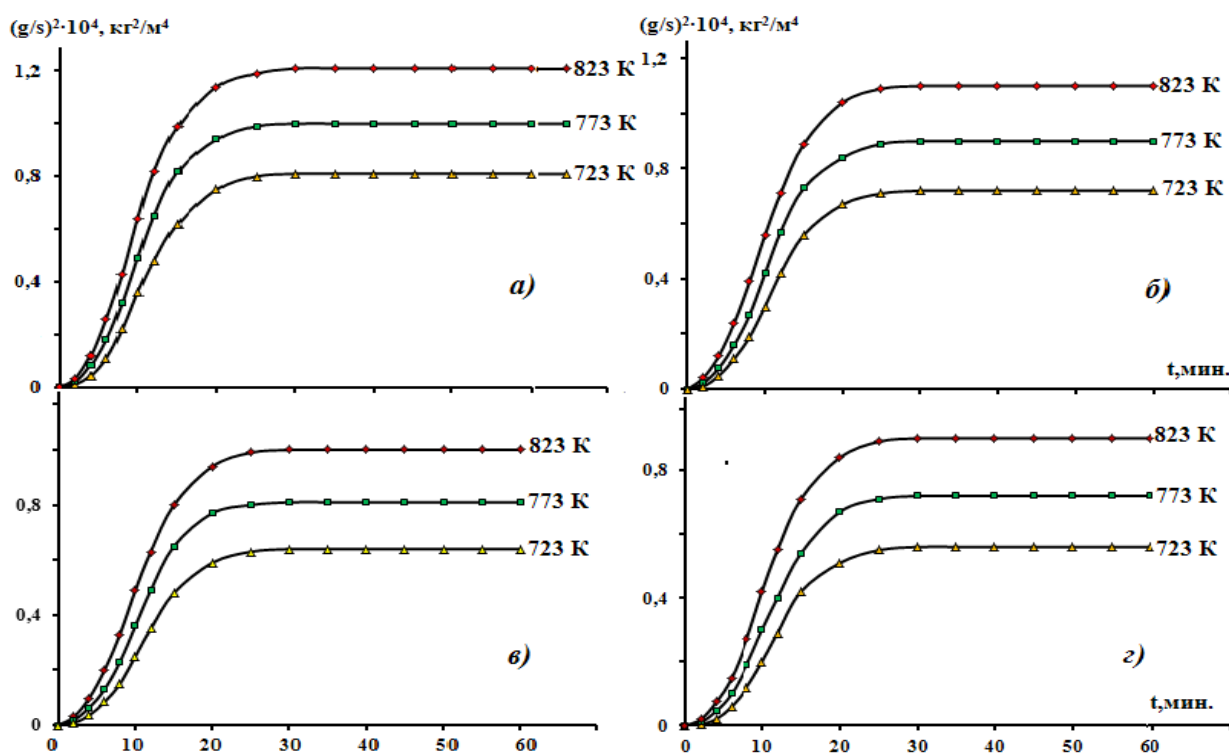


Рисунок 3.48 - Квадратичные кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различным содержанием ванадия: 0.05 мас.% (а), 0.1 мас.% (б), 0.5 мас.% (в) и 1.0 мас.% (г)

Исходный сплав и сплав с 1.0 мас.% ванадия характеризуются наименьшими значениями скорости окисления и наибольшими эффективными энергиями активации – 135.9 кДж·моль, что свидетельствует о существенном ингибирующем влиянии ванадия на кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1. Введение ванадия в концентрации 1.0 мас.% способствует значительному снижению окисляемости сплава (табл. 3.13). При этом, с ростом температуры наблюдается закономерное увеличение истинной скорости окисления. Повышение энергетических затрат на процесс окисления, а также увеличение удельной массы оксидного слоя (рис. 3.47 и 3.48, табл. 3.13) коррелируют с увеличением концентрации ванадия в диапазоне от 0.05 до 1.0 мас.%.

Для установления закономерностей и механизма протекания высокотемпературного окисления исследованных сплавов были построены квадратичные кинетические кривые для AlBe1 с 0.1 (а), 0.5 (б) и 1.0 (в) мас.% ванадия (рис. 3.48). Математический анализ кинетических данных показал, что процесс окисления изучаемых сплавов описывается гиперболической зависимостью, что подтверждается варьированием степени n в уравнении вида $y = kx^n$ в диапазоне от 1 до 4 (табл. 3.14).

Системы AlBe1-Nb. Приведённые на рисунке 3.49 кинетические кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ниобием в концентрациях 0.05 (а), 0.1 (б), 0.5 (в) и 1.0 (г) мас.%, демонстрируют характерный двухэтапный процесс окисления. В течение первых 15 минут окисление протекает по линейному закону с формированием неполной оксидной пленки, после чего, по мере образования плотного оксидного слоя, процесс замедляется вследствие диффузионных ограничений и переходит к параболическому закону кинетики.

Анализ кинетических кривых, изображённых на рисунке 3.49, показал, что при повышении температуры в диапазоне от 723 до 823 К наблюдается увеличение скорости окисления. Вместе с тем, рост содержания ниобия до 1.0 мас.% приводит к снижению истинной скорости окисления с $4.28 \cdot 10^{-4}$ до

$4.01 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Это свидетельствует о значительном влиянии легирующего компонента — ниобия — на окисляемость сплава AlBe1 в исследуемом диапазоне концентраций.

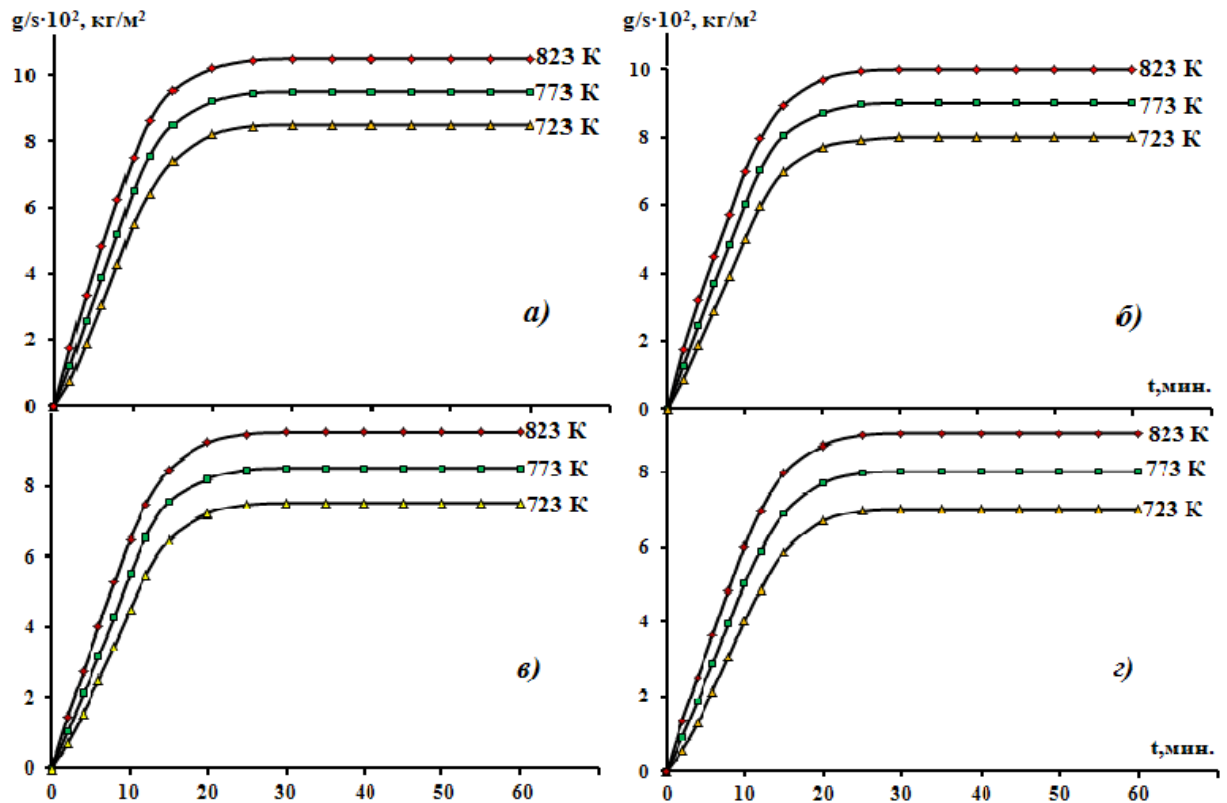


Рисунок 3.49 — Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием ниобия, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в); 1.0 (г)

Минимальное увеличение массы оксидного слоя при 723 К за 20 минут окисления составляет около 10.15 мг/см^2 , тогда как при 823 К эта величина достигает $12.01 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$. Для исходного сплава AlBe1 наблюдается рост скорости окисления с $3.67 \cdot 10^{-4}$ до $4.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при повышении температуры от 723 до 823 К.

Для сплава, содержащего 0.05 мас. % ниобия, истинная скорость окисления составляет $3.55 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723 К и увеличивается до $4.14 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 823 К, при этом кажущаяся энергия активации равна 121.9 кДж/моль (см. табл. 3.13). Небольшое добавление ниобия в количестве 0.1 мас. % приводит к незначительному снижению окисляемости сплава, что

подтверждается кинетическими кривыми на рисунке 3.49(а). Скорости окисления, рассчитанные по касательным, проведённым от начала координат, находятся в пределах порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Для сплава с 0.1 мас.% ниобия максимальная скорость окисления достигает $4.10 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 823 К, а кажущаяся энергия активации составляет 125.5 кДж/моль. В случае образца с 0.5 мас.% ниобия наблюдаются скорости окисления $3.44 \cdot 10^{-4}$ и $4.05 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ при 723 и 823 К соответственно (рис. 3.49 в). Этот сплав отличается минимальными значениями скорости на начальном этапе окисления, с кажущейся энергией активации 129.9 кДж/моль.

Кинетические кривые для сплава с 1.0 мас.% ниобия (рис. 3.49г) также подтверждают двухфазный характер окисления – от линейного к параболическому. При этом процесс окисления усиливается с увеличением температуры: минимальное значение удельной массы оксидного слоя составляет $4.6 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при 10 мин окисления при 723 К, а максимальное – $7.03 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при 823 К. Максимальная кажущаяся энергия активации, равная 133.0 кДж/моль, относится именно к этому составу. Скорости окисления при 723, 773 и 823 К составляют $3.41 \cdot 10^{-4}$, $3.62 \cdot 10^{-4}$ и $4.01 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ соответственно.

Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием (рис. 3.50), построенные по результатам эксперимента, указывают на гиперболический характер кинетики, что подтверждается изменением показателя степени n в уравнении $y = kx^n$ в диапазоне от 1 до 4 (табл. 3.14).

Сравнительный анализ кривых окисления сплавов AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия (рис. 3.45, 3.47, 3.49 и табл. 3.14) свидетельствует о том, что во всех случаях кинетика окисления подчиняется гиперболической зависимости, причём закономерности и механизмы протекания процесса остаются сходными для исследуемых легирующих компонентов. Рост концентрации ниобия в диапазоне 0.05-1.0 мас.% в модельном алюминиевом сплаве AlBe1 способствует снижению удельной массы продуктов окисления,

что свидетельствует о формировании более плотного и устойчивого оксидного слоя.

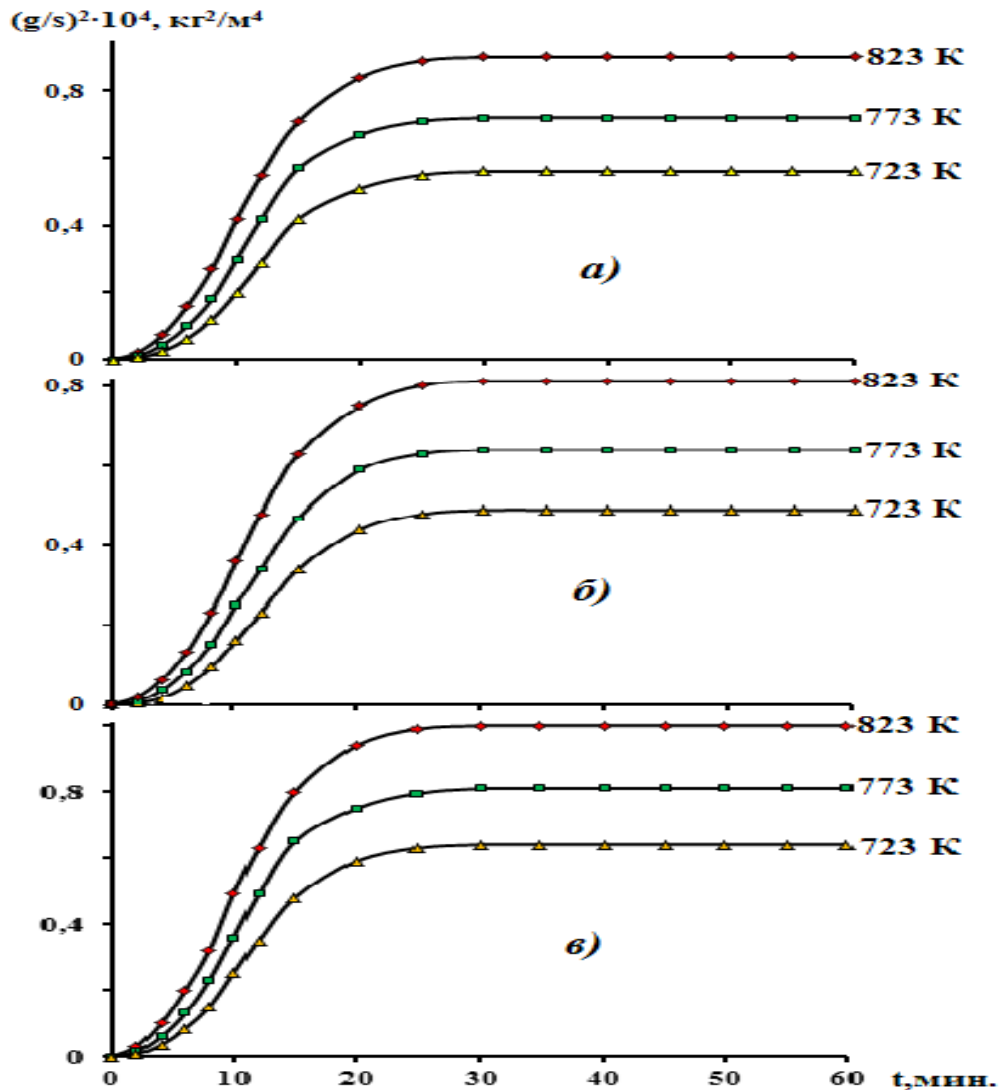


Рисунок 3.50 – Квадратические кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием ниобия, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в); 1.0 (г)

Это связано с тем, что ниобий, обладая высокой термостойкостью и склонностью к образованию тугоплавких оксидов (например, Nb_2O_5), способствует формированию защитного барьера, препятствующего дальнейшему диффузионному проникновению кислорода в металл. Анализ кинетических и энергетических параметров процесса окисления показывает, что легирующие добавки титана, ванадия и ниобия оказывают существенное

влияние на замедление скорости окисления исходного сплава. Это обусловлено улучшением структуры и фазового состава оксидной пленки, которая становится более сплошной и менее проницаемой для диффузии кислорода, и металлов, что подтверждается увеличением кажущейся энергии активации процесса окисления (табл. 3.13).

Увеличение энергии активации указывает на необходимость больших энергетических затрат для протекания окислительных реакций, что напрямую коррелирует с повышенной термической стабильностью и коррозионной стойкостью сплавов, легированных указанными элементами.

Таблица 3.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, в твёрдом состоянии

Содерж. Ti, V и Nb в сплаве AlBe1, мас. %	T, K	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг/(м ² ·с)				Эффективная энергия активации, кДж/моль			
		Сплав AlBe1	Ti	V	Nb	Сплав AlBe1	Ti	V	Nb
AlBe1 (1)	723	3.67	-	-	-		-	-	-
	773	3.89	-	-	-	118.5	-	-	-
	823	4.28	-	-	-		-	-	-
(1)+0.05	723	-	3.63	3.59	3.55	-	126.1	124.0	121.9
	773	-	3.85	3.81	3.76	-			
	823	-	4.24	4.20	4.14	-			
(1)+0.1	723	-	3.59	3.55	3.50	-	130.0	128.6	125.5
	773	-	3.81	3.77	3.71	-			
	823	-	4.20	4.16	4.10	-			
(1)+0.5	723	-	3.55	3.50	3.44	-	133.9	132.1	129.9
	773	-	3.77	3.73	3.68	-			
	823	-	4.16	4.12	4.05	-			
(1)+1.0	723	-	3.51	3.47	3.41	-	137.5	135.9	133.0
	773	-	3.73	3.68	3.62	-			
	823	-	4.11	4.07	4.01	-			

Видно, введение ниобия и других легирующих компонентов улучшает окислительную стойкость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 за счёт формирования более прочной и барьерной оксидной пленки, что способствует снижению скорости коррозионных процессов и увеличению срока службы материалов при высокотемпературном воздействии.

В таблице 3.14 приведены уравнения полиномов квадратичных кинетических кривых окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различными концентрациями легирующих элементов – титана, ванадия и ниобия – в твёрдом состоянии. Полученные уравнения описывают зависимость массы нарастающего оксидного слоя от времени в процессе высокотемпературного окисления.

Анализ полиномиальных зависимостей позволяет выявить характер протекания процесса окисления, который подчиняется гиперболической кинетике с изменением степенного показателя от 1 до 4, что свидетельствует о комплексном механизме формирования оксидных пленок. Такие зависимости указывают на начальный линейный этап, связанный с образованием не сплошной оксидной пленки, и последующий параболический этап, обусловленный диффузионными ограничениями в плотном оксидном слое.

Сравнительный анализ коэффициентов уравнений для различных легирующих добавок позволяет оценить влияние концентрации титана, ванадия и ниобия на скорость и механизм окисления, а также на изменение кинетических параметров процесса. В частности, увеличение концентрации легирующих элементов сопровождается увеличением степени полинома, что отражает усложнение кинетики окисления и повышение устойчивости оксидных пленок.

Таким образом, полиномы в таблице 3.14 являются количественным отражением закономерностей высокотемпературного окисления алюминиево-бериллиевых сплавов и служат основой для оценки влияния легирования на кинетику и механизмы окислительных процессов.

Таблица 3.14

Полиномиальные уравнения квадратичных кинетических кривых окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, в твёрдом состоянии

Содерж. Ti, V и Nb в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R, %
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
0.1 Ti	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0.6 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.810x$	0.989
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 15 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.092x$	0.990
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.2 \cdot 10^{-2}x^3 - 48 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.463x$	0.991
0.5 Ti	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0.4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.885x$	0.989
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 22 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.196x$	0.990
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.2 \cdot 10^{-2}x^3 - 58 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.588x$	0.992
1.0 Ti	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-4}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 + 0.3x^2 + 0.944x$	0.989
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.284x$	0.990
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 66 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.688x$	0.993
0.1 V	723	$y = -0.7 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.2 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.1 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7336x$	0.992
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.97 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9017x$	0.995
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-2}x^3 - 4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0845x$	0.998
0.5 V	723	$y = -0.9 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 1.62 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6459x$	0.990
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.56 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8238x$	0.994
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3.44 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9871x$	0.997
1.0 V	723	$y = -0.7 \cdot 10^{-8}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-2}x^3 - 1.1 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.5526x$	0.988
	773	$y = -0.7 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.2 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7228x$	0.993
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.87 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8877x$	0.995
0.1 Nb	723	$y = -0.8 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 1.63 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6459x$	0.990
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8174x$	0.993
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3.44 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9868x$	0.997
0.5 Nb	723	$y = -0.7 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1.16 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.5597x$	0.988
	773	$y = -0.7 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.2 \cdot 10^{-2}x^3 - 1.98 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.721x$	0.990
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.92 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8934x$	0.995
1.0 Nb	723	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 - 0.5 \cdot 10^{-2}x^3 - 0.71 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.4722x$	0.987
	773	$y = -0.8 \cdot 10^{-9}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-2}x^3 - 1.57 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6385x$	0.991
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2.49 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8118x$	0.994

В начальной фазе окисления сформировавшаяся оксидная плёнка, скорее всего, не обеспечивает должной защиты, что обуславливает сравнительно высокую скорость окисления.

Быстрый рост массы образцов на первых этапах указывает на активное протекание окислительных процессов, что хорошо согласуется с характером кинетических кривых окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% добавок.

Рисунок 3.51 демонстрирует зависимость $-\lg K$ от обратной температуры ($1/T$) для модельного алюминиевого сплава AlBe1 без добавок (кривая 1) и с различным содержанием легирующих элементов – 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5) мас.% титана (а), ванадия (б) и ниобия (в). Анализ представленных данных позволяет оценить влияние концентрации этих элементов на кинетику окисления при различных температурах. Прямая форма полулогарифмической зависимости подтверждает соблюдение закона Аррениуса и даёт возможность определить эффективную энергию активации процесса окисления. При этом наблюдается, что кривая, соответствующая исходному сплаву, находится выше аналогичных графиков для сплавов с легирующими добавками. Это указывает на более высокую скорость окисления базового материала и демонстрирует положительное влияние легирования на улучшение термостойкости и замедление кинетики окислительного процесса.

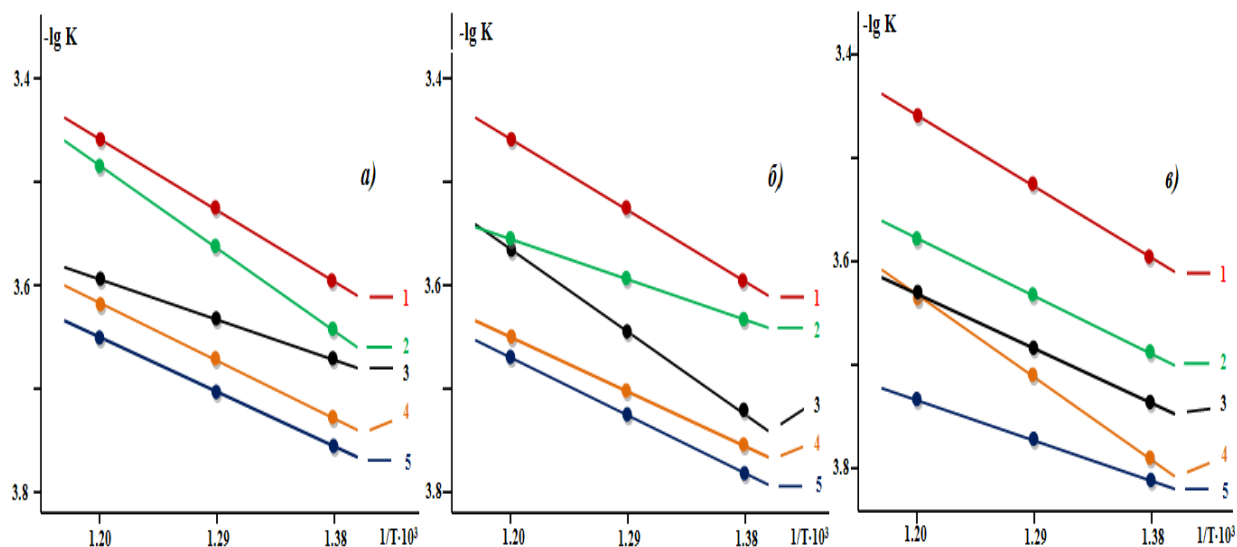


Рисунок 3.51 - Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1) и при легировании титаном (а), ванадием (б) и ниобием (в) в количестве 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) мас. %

На рисунках 3.52 и 3.53 представлены изохронные зависимости скорости окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия. Анализ полученных данных показывает, что с ростом температуры и увеличением концентрации легирующих элементов наблюдается устойчивое снижение скорости окисления как при выдержке в течение 10 минут (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2).

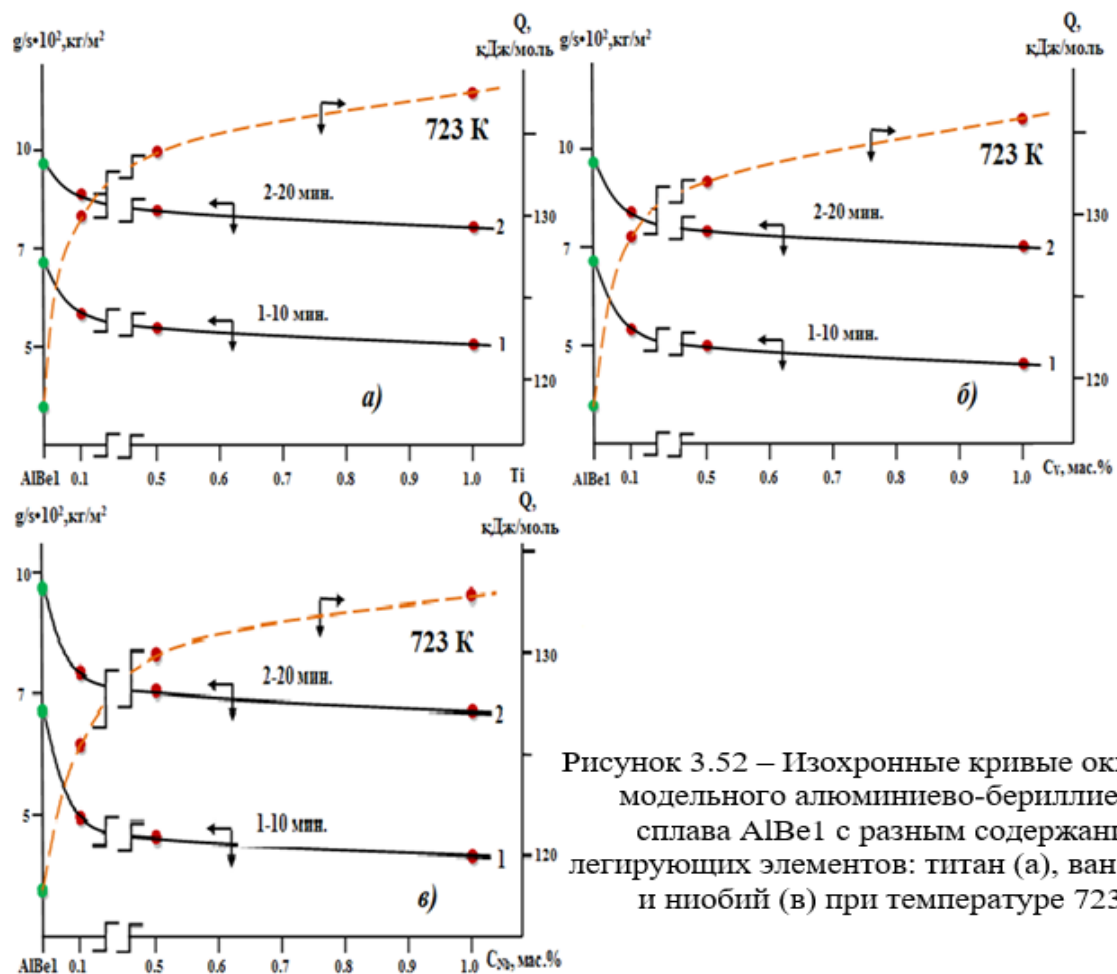


Рисунок 3.52 – Изохронные кривые окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с разным содержанием легирующих элементов: титан (а), ванадий (б) и ниобий (в) при температуре 723 К

Кроме того, с увеличением содержания Ti, V и Nb фиксируется повышение кажущейся энергии активации процесса окисления, что свидетельствует о повышении термодинамической стабильности оксидных пленок и затруднении диффузионных процессов при исследуемых температурах.

Это означает, что в случае модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия, снижение скорости

окисления при повышении концентрации легирующих элементов объясняется улучшением структуры и защитных свойств образующихся оксидных пленок. Легирующие элементы способствуют формированию более плотных, химически устойчивых и термодинамически стабильных оксидных фаз, что приводит к снижению проницаемости оксидного слоя для диффундирующих частиц кислорода и металлов.

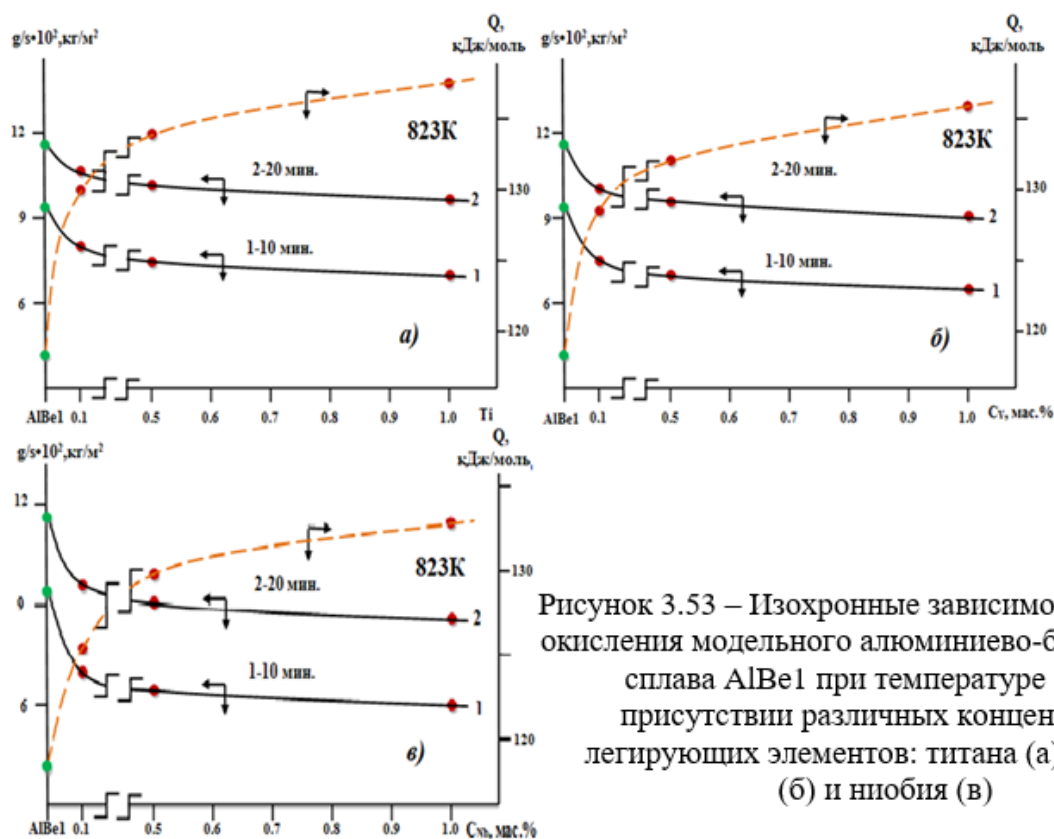


Рисунок 3.53 – Изохронные зависимости скорости окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 при температуре 823 К в присутствии различных концентраций легирующих элементов: титана (а), ванадия (б) и ниобия (в)

Рост кажущейся энергии активации с увеличением содержания легирующих компонентов подтверждает усиление барьеров для диффузии, что приводит к замедлению реакции окисления. Это свидетельствует о том, что механизм окисления меняется с преобладания кинетики химической реакции на контролируемый диффузией процесс, обусловленный образованием защитного слоя.

Таким образом, анализ изохронных кривых позволяет количественно оценить влияние температуры и состава сплава на кинетику и механизм окисления, демонстрируя роль легирующих добавок в повышении устойчивости алюминиево-бериллиевых сплавов к высокотемпературному окислению.

Увеличение содержания легирующих компонентов – титана, ванадия и ниобия – в интервале 0.05-1.0 мас.% в составе алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 сопровождается уменьшением прироста удельной массы продуктов окисления. Согласно данным таблицы 3.13, введение указанных элементов оказывает выраженное тормозящее воздействие на процессы окисления, что проявляется в снижении скорости реакции по сравнению с исходным сплавом без добавок.

Это обусловлено образованием более устойчивых и плотных оксидных пленок на поверхности сплавов, которые эффективно препятствуют дальнейшему диффузионному проникновению кислорода и ионов металла.

Ключевую роль в процессе окисления играют структура и свойства оксидной пленки, формирующейся на поверхности образцов в ходе термической обработки. Такие пленки могут иметь сплошной или прерывистый характер и классифицируются по толщине на тонкие (до 40 нм), средние (40–500 нм) и толстые (>500 нм) [71]. Согласно критерию Бедвортса и Пиллинга, для образования сплошной оксидной пленки необходимо выполнение условия, при котором отношение молярного объема оксида к молярному объему металла $V_{ок}/V_{ме} > 1$. В случае нарушения этого соотношения формируется не сплошная пленка, что снижает защитные свойства. Учитывая внутренние механические напряжения в пленке, практическое оптимальное значение находится в диапазоне $1 < V_{ок}/V_{ме} < 2.5$ [71].

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления алюминиевого сплава AlBe1 и его модификаций с 1.0 мас.% титана, ванадия и ниобия (рис. 3.55) выявил фазовый состав оксидных пленок. Для исходного сплава характерно образование оксидов Al_2O_3 , BeO и $Al_{21.333}O_{32}$, а также гидроксидов $Al(OH)_3$. В случае сплава, легированного 1.0 мас.% титана, установлено формирование комплексных продуктов окисления, включающих оксиды Al_2O_3 , Ti_2O , TiO_2 , Ti_3O , гидроксид $Al(OH)_3$ и сложные оксиды $Ti_2(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$ и $TiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$ (рис. 3.54a). Наличие таких фаз свидетельствует о

повышенной химической стойкости и термической стабильности защитного слоя, что обуславливает снижение кинетики окисления.

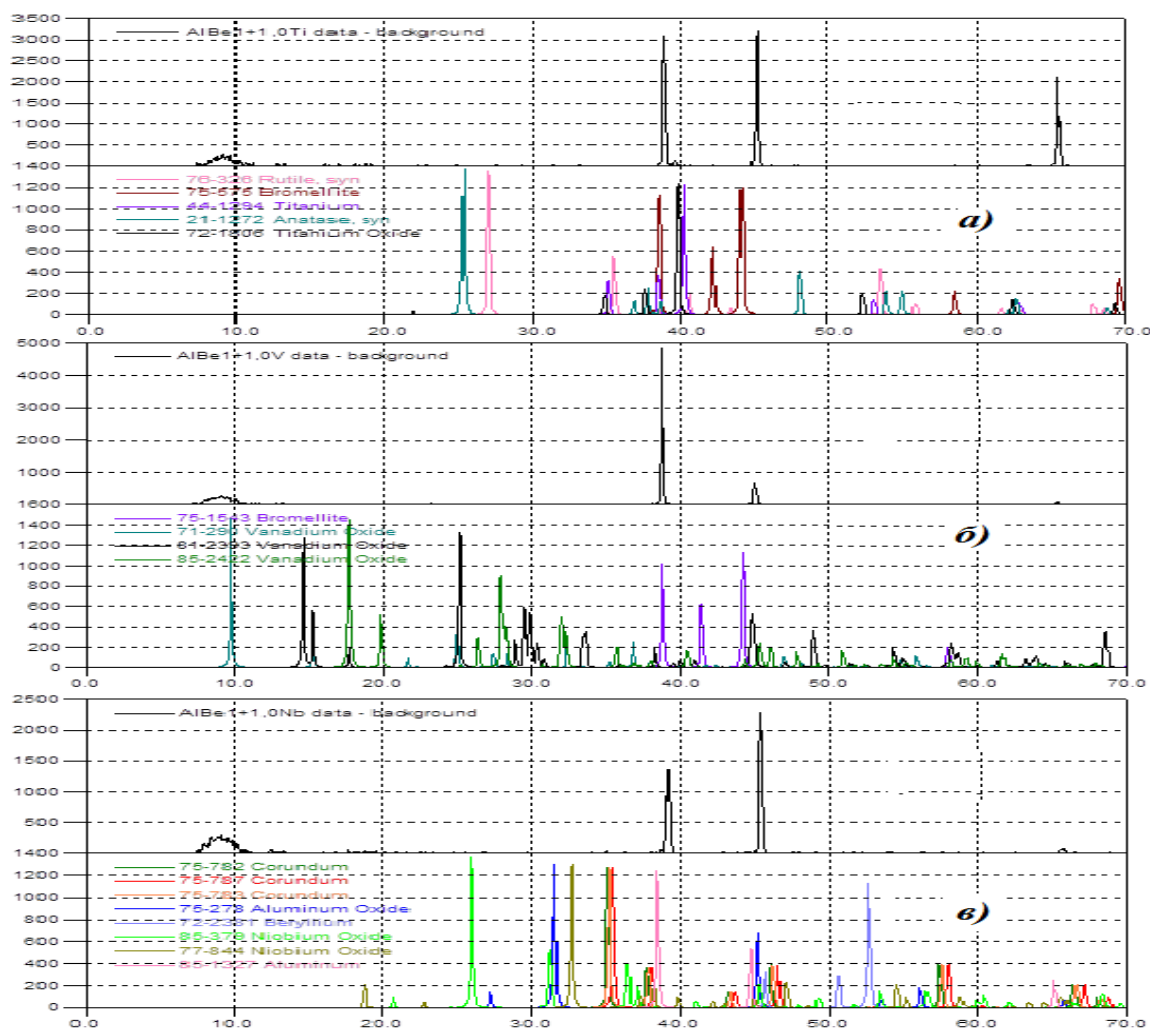


Рисунок 3.54 – Дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 добавками 1.0 мас.% титаном (а); ванадием (б) и ниобием (в)

При окислении алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% ванадия, образуются продукты окисления, включающие оксиды и гидроксиды: Al_2O_3 , AlOOH , BeO , а также сложные ванадий-алюминиевые оксиды $\text{V}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$, VO_2 и V_2O_5 , что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 3.54б). Формирование данных фаз свидетельствует о взаимодействии ванадия с основными компонентами сплава и о формировании защитного оксидного слоя, обладающего высокой термической стабильностью и повышенной химической стойкостью.

В случае сплава AlBe1 с 1.0 мас.% ниобия в результате окисления формируются оксидные фазы Al_2O_3 , AlO , BeO , NbO_2 , Nb_4O_5 и сложный алюминиево-ниобиевый оксид $\text{Nb}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ (рис. 3.54в). Дополнительно фиксируются отдельные полосы поглощения в инфракрасной спектроскопии при 515, 677, 788, 826, 850, 875, 1080 и 1221 см^{-1} , что указывает на присутствие оксидов сложного состава. Образование таких тугоплавких и химически устойчивых оксидов обусловлено введением ниобия, который способствует формированию плотного и стабильного оксидного слоя. Это значительно повышает сопротивление сплава к высокотемпературному окислению за счет замедления диффузии кислорода и ионов металлов через оксидную пленку.

Повышение концентрации легирующих элементов – титана, ванадия и ниобия – в диапазоне от 0.05 до 1.0 мас.% в алюминиево-бериллиевом сплаве AlBe1 приводит к снижению прироста удельной массы образующихся окислов. Как следует из таблицы 3.13, введение данных добавок существенно замедляет процессы окисления, о чём свидетельствует снижение скорости реакции по сравнению с исходным сплавом, не содержащим легирующих компонентов.

3.6. Выводы по третьей главе

Представляет значительный практический и теоретический интерес изучение кинетики высокотемпературного окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 , модифицированного щелочными элементами, компонентами II группы, а также переходными металлами – титаном, ванадием, ниобием и кадмием – в условиях кислородсодержащей газовой среды. В таблице 3.15 приведены обобщённые сведения о кинетических характеристиках процессов окисления сплавов AlBe1 , содержащих различные количества легирующих добавок (0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%). Отмечается устойчивая тенденция к увеличению истинной скорости окисления при одновременном снижении кажущейся энергии активации с 137.0 до 83.5 кДж/моль.

При переходе от легирования лития к натрию и калию, а также от магния к цинку и кадмию, и в ряду переходных металлов – от титана к ванадию и ниобию, что соответствует закономерностям, наблюдаемым для элементов в пределах подгруппы периодической таблицы, скорость окисления сплавов незначительно увеличивается. Это подтверждается снижением величины кажущейся энергии активации, указывающей на облегченное протекание окислительных процессов.

Таблица 3.15

Изменение кажущейся энергии активации окисления сплава AlBe1 при введении ЦМ, элементов II группы и переходных металлов

Содержание легирующих компонентов в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
Li	118.5	114.0	108.3	102.1	93.9
Na		110.1	103.9	96.0	87.6
K		105.9	98.0	91.8	83.5
Ca	84.65 (723/793)	153.02	228.14	282.55	-
Sr	561.50	440.70	382.80	143.58	-
Ba	289.50	241.23	-	-	-
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
Ti	118.5	126.1	130.0	133.9	137.5
V		124.0	128.6	132.1	135.9
Nb		121.9	125.5	129.9	133.0

При анализе кинетических кривых окисления необходимо учитывать влияние состава и структуры образующихся продуктов на термическую стабильность сплавов. Исследования оксидных пленок методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа показали, что фазовый состав оксидных покрытий представлен преимущественно γ -окислом алюминия (γ -

Al_2O_3), обладающим высокой термической и химической стойкостью. Наличие данной фазы способствует формированию плотного и защитного слоя, который замедляет диффузионные процессы и снижает скорость окисления сплава.

Таким образом, комплексный анализ кинетики и фазового состава продуктов окисления позволяет глубже понять механизмы устойчивости алюминиевых сплавов при высокотемпературном воздействии и оптимизировать состав легирующих добавок для повышения их эксплуатационных характеристик.

Изучение кинетики окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 , легированного элементами различных групп Периодической таблицы, позволило выявить закономерности влияния химического состава на окислительную стойкость сплава как в твёрдом, так и в жидком состоянии.

Установлено, что при переходе от лития к натрию и калию в системе легированных алюминиево-бериллиевых сплавов AlBe1 наблюдается увеличение окисляемости, что проявляется в снижении величины кажущейся энергии активации процесса окисления (табл. 3.15). Данная тенденция согласуется с общими свойствами щелочных металлов в пределах подгруппы: увеличение атомного радиуса и снижение электроотрицательности способствует образованию менее стойких оксидных плёнок.

Продукты окисления исследованных сплавов преимущественно содержат оксид алюминия (Al_2O_3), что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Характерные полосы поглощения, соответствующие Al_2O_3 , наблюдаются в диапазоне 427, 465, 615–670 и 775–1100 см^{-1} . В сплавах с повышенным содержанием легирующих щелочных компонентов (1.0 мас.%) дополнительно выявлены полосы, относящиеся к оксидам самих щелочных металлов: K_2O (858 см^{-1}), Li_2O (402, 693, 860, 1060 см^{-1}), а также BeO (460, 475, 520–605, 770–1420 см^{-1}).

Наряду с простыми оксидами, обнаружены полосы поглощения, соответствующие сложным оксидным соединениям, включая

$(\text{Li}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$, $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, Li_2BeH_4 , $\text{Na}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$, NaO_3 , $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ и $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$, что подтверждает возможность образования комплексных фаз при высокотемпературном окислении.

Установлено, что при легировании алюминиевого сплава AlBe1 щелочными металлами наблюдается увеличение скорости окисления, сопровождающееся снижением кажущейся энергии активации. Наибольшая окисляемость зафиксирована у сплава с калием, наименьшая — с литием.

Сплав с натрием занимает промежуточное положение по показателю окисляемости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что щелочные металлы существенно увеличивают склонность алюминиевого сплава AlBe1 к высокотемпературному окислению за счёт образования менее защитных оксидных плёнок.

Итого, легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 щелочными металлами (Li, Na, K) приводит к значительному снижению термостойкости сплава. В связи с этим, данные композиции не рекомендуется использовать для изготовления конструкционных материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных температур.

Изучение кинетики окисления жидкого модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1.0 мас.%), легированного кальцием и барием, показало, что кальций способствует снижению, а барий — увеличению скорости окисления основного сплава. Легирование алюминиево-кальциевого сплава (2.5 мас.%) бериллием приводит к заметному снижению скорости окисления как в твёрдом, так и в жидком состоянии.

Кинетические и энергетические параметры окисления сплавов системы Al-Be-Ca (Sr, Ba) были изучены в твёрдом состоянии. Установлено, что введение небольших количеств бериллия (до 0.05 мас.%) в сплав Al-Sr существенно снижает его окисляемость.

По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления жидких и твёрдых сплавов систем Al-Be и Al-Ba-Ca (Sr, Ba). В сплавах системы Al-Be продукты окисления

представлены γ - Al_2O_3 , BeO , а также сложными оксидами типа $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При содержании бериллия выше 20 мас.% доминирующей фазой в продуктах окисления становится оксид бериллия (BeO).

Продукты окисления сплавов систем $\text{Al}-\text{Ba}-\text{Ca}$ и $\text{Al}-\text{Ba}-\text{Sr}$ включают следующие фазовые компоненты: Ca-содержащие: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и γ - Al_2O_3 ; Sr-содержащие: $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и γ - Al_2O_3 .

Таким образом, легирующие элементы II группы (Ca , Sr , Ba) в сочетании с бериллием формируют термодинамически устойчивые оксидные фазы, влияющие на кинетику окисления. При этом кальций и стронций обладают ингибирующим действием, тогда как барий, напротив, ускоряет окисление.

Продукты окисления алюминиевого сплава AlBe1 , легированного магнием, цинком и кадмием, преимущественно представлены оксидом алюминия, что подтверждается характерными полосами поглощения в диапазоне 427, 465, 615–670 и 775–1100 см^{-1} по данным ИК-спектроскопии. При увеличении содержания легирующих элементов до 1.0 мас.% в спектрах обнаружены полосы, соответствующие оксидам этих элементов:

-**для магния** — MgO (полосы в диапазоне 75–1525 см^{-1}), а также оксиды смешанного состава, такие как Al_2MgO_4 (73–559 см^{-1}) и MgAl_2O_4 (75–1803 см^{-1}); -**для цинка** — ZnO (75–1526 см^{-1}), $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ (80–1385 см^{-1}), а также сложные оксиды типа $\text{Zn}_{2.66}\text{O}$ (74–534 см^{-1}); -**для кадмия** — CdO (5–640 см^{-1}), CdO_2 и интерметаллические соединения типа $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$.

Также на спектрах всех сплавов наблюдаются полосы, характерные для оксидов бериллия — BeO и Be_2O_3 , что подтверждает их участие в процессе окисления. Кроме того, присутствуют полосы поглощения в области 515, 677, 788, 826, 850, 875, 1080 и 1221 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии сложных оксидных фаз или гидроксидов, образующихся в результате взаимодействия компонентов сплава с кислородом при высоких температурах.

Добавление легирующих металлов к алюминиевым сплавам способствует формированию химически прочных и тугоплавких интерметаллических соединений, что, в свою очередь, повышает прочность образующихся оксидных пленок. При выборе легирующих компонентов также учитывалось требование к жаропрочности, связанное с формированием гетерогенной структуры сплава. Такая структура характеризуется присутствием упрочняющих интерметаллидных фаз, которые либо не взаимодействуют, либо слабо взаимодействуют с алюминиевой матрицей при повышенных температурах. Это обеспечивает термическую стабильность структуры.

Предполагается, что алюминиевые сплавы, легированные магнием, цинком и кадмием, могут обладать большей жаропрочностью по сравнению с традиционными системами (например, Al-Cd или Al-Mg), поскольку коэффициенты диффузии этих элементов в твёрдом алюминии значительно ниже, что снижает интенсивность диффузионного взаимодействия упрочняющих фаз с матрицей.

Результаты экспериментальных исследований кинетики окисления модельного сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, показали, что наибольшая скорость окисления наблюдается у сплава с магнием, а наименьшая – у сплава с кадмием. Сплав с цинком занимает промежуточное положение. Таким образом, указанные элементы существенно повышают окисляемость алюминиево-бериллиевого сплава.

Учитывая результаты проведённого исследования, можно сделать вывод о том, что сплав AlBe1, легированный такими элементами, как магний, цинк и кадмий, рекомендуется к использованию преимущественно в условиях эксплуатации при пониженных температурах, где высокая устойчивость к окислению не играет решающей роли. В то же время, в сплавах AlBe1, легированных титаном, ванадием и ниобием, в результате термического воздействия формируются продукты окисления, обладающие высокой термостабильностью. Образующиеся оксидные плёнки отличаются

плотностью и защитными свойствами, что способствует повышению сопротивляемости материала к окислению при воздействии высоких температур и агрессивных окислительных сред и преимущественно состоят из оксида алюминия, что подтверждено методом ИК-спектроскопии (характерные полосы поглощения в интервалах 427, 465, 615–670, 775–1100 см^{-1}). В сплавах с повышенным содержанием переходных металлов (1.0 мас.%) наблюдаются дополнительные полосы, соответствующие оксидам легирующих элементов: V_2O (858 см^{-1}), BeO (460, 475, 520–605, 770–1420 см^{-1}), Nb_2O (402, 693, 860, 1060 см^{-1}), а также сложным оксидам и гидроксидам типа Be_2O_3 , $\text{Nb}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ и др.

Физико-химические и кристаллохимические характеристики оксидной плёнки играют ключевую роль в торможении процессов окисления. Если объём образующегося оксида меньше объёма исходного металла, плёнка становится пористой, что способствует проникновению кислорода вглубь материала и ускорению окисления. В противоположность этому, плотные, сплошные и нелетучие оксидные плёнки препятствуют диффузии кислорода, замедляя процесс.

Добавки переходных металлов (Ti, V, Nb) способствуют образованию термически стабильных, тугоплавких интерметаллических соединений и оксидов, обладающих высокой химической стойкостью. Эти соединения, как правило, формируют гетерогенную структуру сплава, в которой интерметаллические фазы слабо взаимодействуют с алюминиевой матрицей при повышенных температурах. Такой подход к легированию повышает жаропрочность материала.

Можно также предположить, что алюминиевые сплавы, легированные переходными металлами, обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с традиционными алюминиевыми системами (например, Al-Cu или Al-Mg), поскольку коэффициенты диффузии для элементов группы Ti-V-Nb в твёрдом алюминии значительно ниже.

Проведённые исследования подтвердили высокую эффективность использования указанных легирующих элементов для защиты алюминиевых сплавов от газовой коррозии. Полученные в ходе экспериментов данные указывают на формирование сплавов, обладающих повышенной термической стабильностью, а также улучшенными показателями механической прочности.

Сопоставительный анализ результатов термостойких испытаний, проведённых для оценки кинетики окисления алюминиевых сплавов марки AlBe1, легированных щелочными (ЩМ), щёлочноземельными (ЩЗМ) и переходными металлами (ПМ) в твёрдофазном состоянии, позволил сформулировать следующие положения:

- Окислительные процессы в легированных алюминиево-бериллиевых материалах протекают согласно линейно-параболическим либо гиперболическим кинетическим зависимостям, при этом средняя скорость окисления составляет около 10^{-4} кг/(м²·с).
- Минимальные значения скорости окисления наблюдаются у образцов, содержащих 1.0 мас.% таких элементов, как литий, кадмий, ниобий и титан.
- Добавки щелочных металлов значительно ухудшают окислительную стойкость сплава AlBe1, ограничивая его применение при высоких температурах.
- Легирование переходными металлами обеспечивает формирование тугоплавких и плотных оксидов, повышая жаропрочность и химическую стабильность сплава, что делает такие материалы перспективными для эксплуатации в агрессивных окислительных средах.

Рекомендация: Модельный сплав AlBe1, легированный переходными металлами (Ti, V, Nb), целесообразно использовать для изготовления изделий, работающих при повышенных температурах, тогда как сплавы с щелочными металлами и Mg, Zn, Cd предпочтительно применять в условиях пониженных температур, где повышенная окисляемость не критична.

ГЛАВА IV. АНАЛИЗ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ AlBe1, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ, В СРЕДЕ РАСТВОРА NaCl

4.1. Методика оценки электрохимических характеристик алюминиевых сплавов

Потенциодинамические методы давно используются для изучения коррозии металлов и позволяют количественно оценить влияние электродного потенциала на пассивацию и пассивное состояние сплавов. Зависимость скорости анодного растворения от потенциала является важной характеристикой, которая помогает прогнозировать коррозионную стойкость и выбирать эффективные методы защиты материалов в разных условиях [203–224].

Электрохимические исследования алюминиевых бериллиевых сплавов систем AlBe1+ЩЗ (Li, Na, K), AlBe1+ЩЗМ (Ca, Sr, Ba); AlBe1+2.5 мас.% ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), AlBe1+ Mg (Zn, Cd), AlBe1+Ti (V, Nb), проводили на потенциостате ПИ-50-1.1[195-199].

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований изготавливали в шахтном сопротивлении печи типа СШОЛ с применением алюминиевых лигатур, что позволяло снизить потери легирующих элементов и проводить плавку при относительно низких температурах. Полученные образцы отливали в графитовые изложницы в виде цилиндров диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Для стандартизации поверхности нижнюю часть стержней покрывали защитным слоем смолы (смесь канифоли и парафина). Перед экспериментом торцевую часть шлифовали, полировали, обезжиривали, травили 10%-ным раствором NaOH, промывали спиртом и погружали в электролит – водный раствор NaCl.

Температура электролитического раствора поддерживалась на уровне $20 \pm 0,2$ °C с помощью термостата U-10. Электрохимические измерения выполняли на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью

развертки потенциала 2 мВ/с. В качестве программатора использовали прибор ПР-8, а для регистрации зависимостей «потенциал – ток» применялся автоматический самописец ЛКД-4. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый.

Исследования включали поляризацию образцов в положительном направлении от стационарного потенциала до плотности тока 2 А/м², затем обратную поляризацию до –1.800 В для растворения оксидной пленки. После этого анодную кривую записывали повторно для определения пассивной области и потенциала пробоя [4, 186]. Последовательность снятия кривых представлена на рис. 3.1 для высокочистого алюминия (рис. 3.1а) и модельного сплава AlBe1 с 1.0 мас.% Be в 3.0%-ном растворе NaCl (рис. 3.1б).

Из потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические параметры:

$E_{ст.}$ ($E_{св.кор.}$) - стационарный коррозионный потенциал; $E_{реп.}$ - потенциал репассивации; $E_{п.о.}$ - потенциал питтингообразования после катодной поляризации; $E_{кор.}$ - коррозионный потенциал; $E_{н.п.}$ - потенциал начала пассивации; $E_{п.п.}$ - потенциал полной пассивации; $i_{кор.}$ - плотность тока коррозии.

Также рассчитывались: ширина пассивной области $\Delta E_{пас.}$; характеристика питтингостойкости $\Delta E_{п.о.} = (E_{п.о.} - E_{св.кор.}^1)$

Ток коррозии вычислялся графическим методом по катодной ветви с учётом тафельского наклона $b_k = 0.12$ В, что связано с контролем процесса питтинговой коррозии катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде [160]. Скорость коррозии K рассчитывали по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0.335$ г/(А·ч) — коэффициент для алюминия.

Сопоставление потенциалов свободной коррозии и питтингообразования позволяет количественно оценить склонность алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии в одинаковых условиях [163–168, 199].

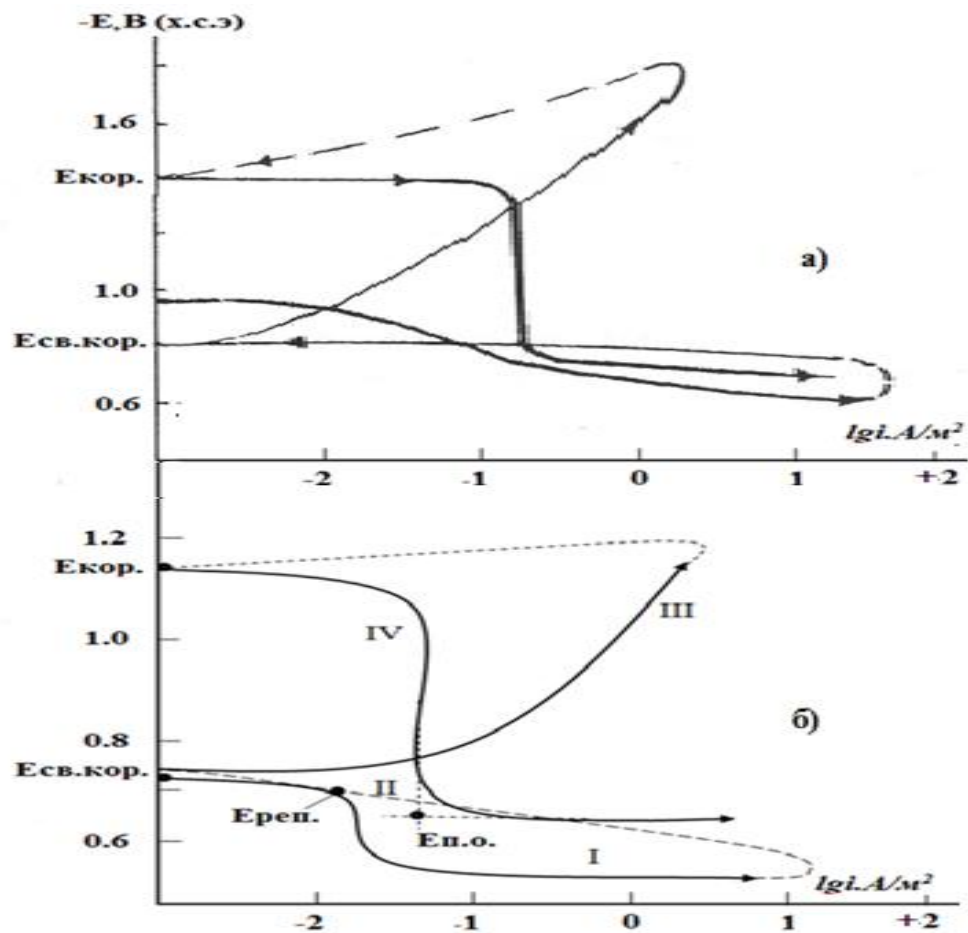


Рисунок 4.1 — Полные потенциодинамические кривые (скорость развертки 2 мВ/с) для высокочистого алюминия (а) и модельного алюминиевого сплава AlBe1 (б) в 3.0 %-ном растворе NaCl

4.2. Анодное поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием в среде раствора NaCl

Введение различных легирующих элементов в алюминий приводит к изменению его свойств и появлению новых специфических характеристик. Особый интерес вызывают алюминиево-бериллиевые сплавы, отличающиеся низкой плотностью, высокой прочностью, термостойкостью и коррозионной устойчивостью [21, 163–165].

В рамках исследования был получен модельный сплав AlBe1, легированный литием, натрием и калием в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Состав сплавов подтверждён как качественным, так и количественным анализом [204-207].

Анодное поведение AlBe1 с щелочными металлами изучалось методом потенциодинамической поляризации в 3.0%-ном растворе NaCl. Также оценивали влияние концентрации хлорид-ионов на коррозионную стойкость при 10- и 100-кратном разбавлении раствора (0.3% и 0.03% NaCl соответственно).

На рисунке 4.2 представлена полная потенциодинамическая кривая (скорость развертки 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 в 3.0 %-ном растворе NaCl.

Оценка коррозионной стойкости сплавов производилась по результатам полученных полных потенциодинамических кривых в соответствии с методикой, описанной в разделе 4.1. Рассчитывались ключевые электрохимические параметры: потенциал коррозии ($E_{кор.}$), потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$) и потенциал репассивации ($E_{реп.}$). Значения этих характеристик представлены в таблице 4.1.

Перед проведением электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе до установления стабильного потенциала. Потенциал свободной коррозии определяли по зависимости потенциала (E , мВ) от времени (t , мин.) [204].

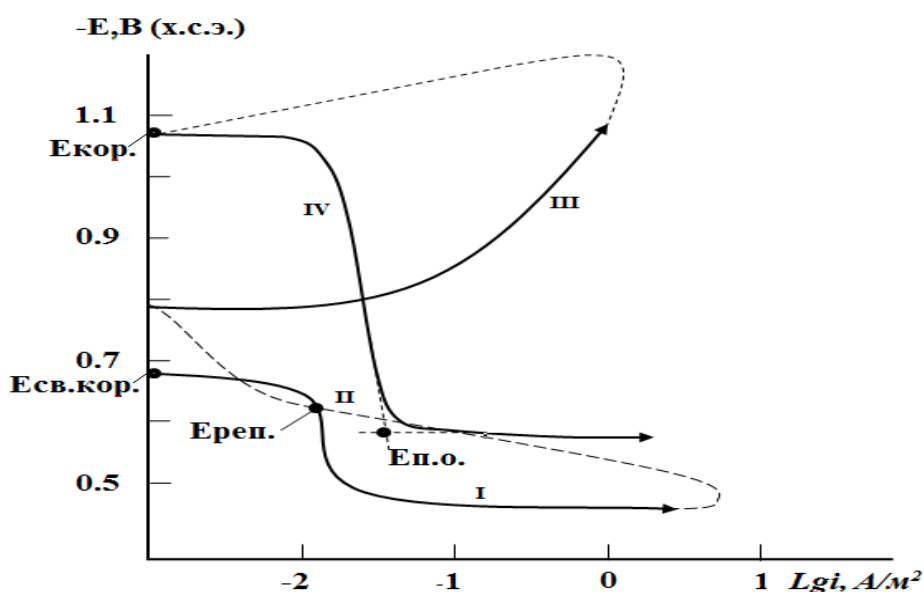


Рисунок 4.2 - Потенциодинамическая характеристика модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% Li, в 3.0%-ном растворе NaCl при скорости 2 мВ/с

На рисунках 4.3-4.5 представлены временные зависимости потенциала свободной коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками лития, натрия и калия в растворах NaCl разных концентраций. Данные показывают, что в течение первого часа потенциалы сплавов стабилизируются, а затем остаются практически постоянными в течение трёх суток.

Для исходного и легированных щелочными металлами (Li, Na, K) сплавов наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в положительную сторону с течением времени, при этом динамика изменений схожа для всех исследуемых концентраций раствора.

Поляризационные испытания образцов проводили после установления стационарного потенциала.

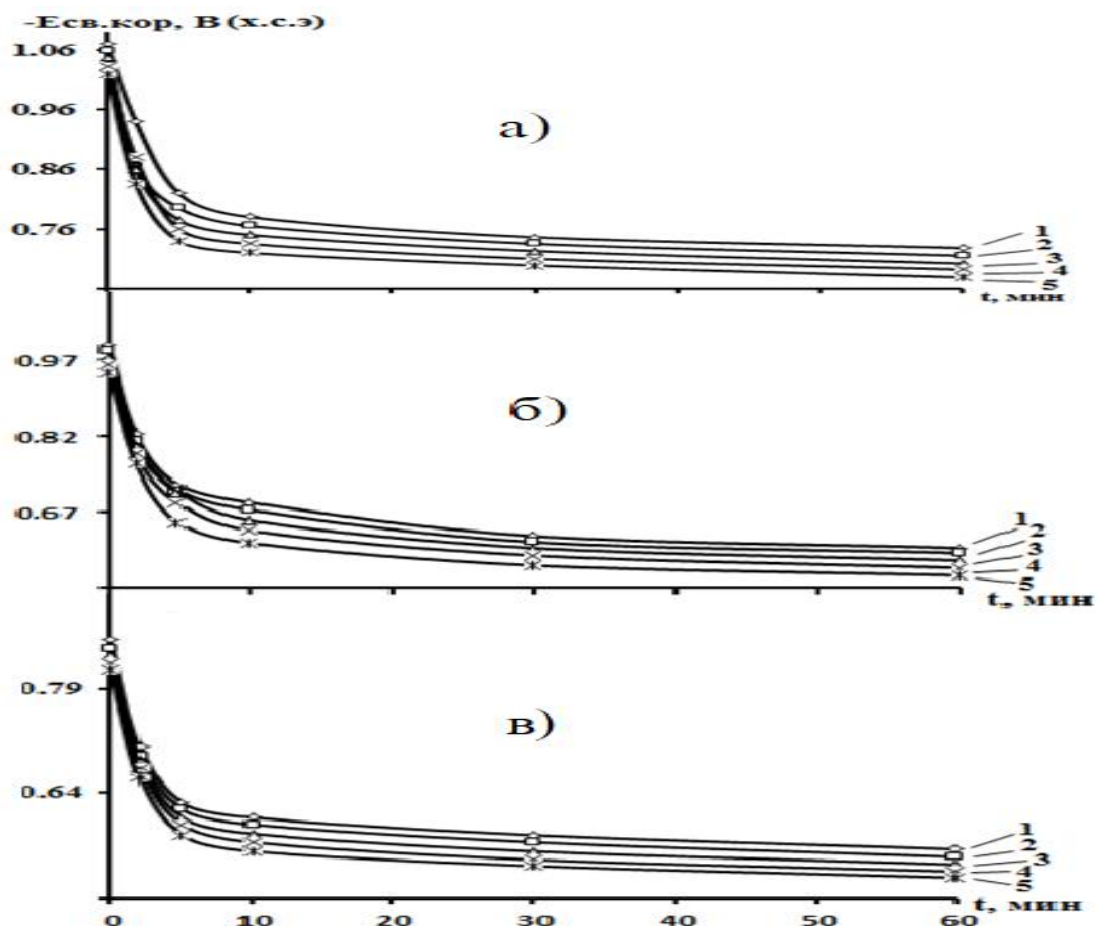


Рисунок 4.3 - Потенциал свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) модельного сплава AlBe1 с разным содержанием лития (мас.%): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) во времени при различных концентрациях раствора NaCl: 3.0% (а); 0.3% (б); 0.03% (в)

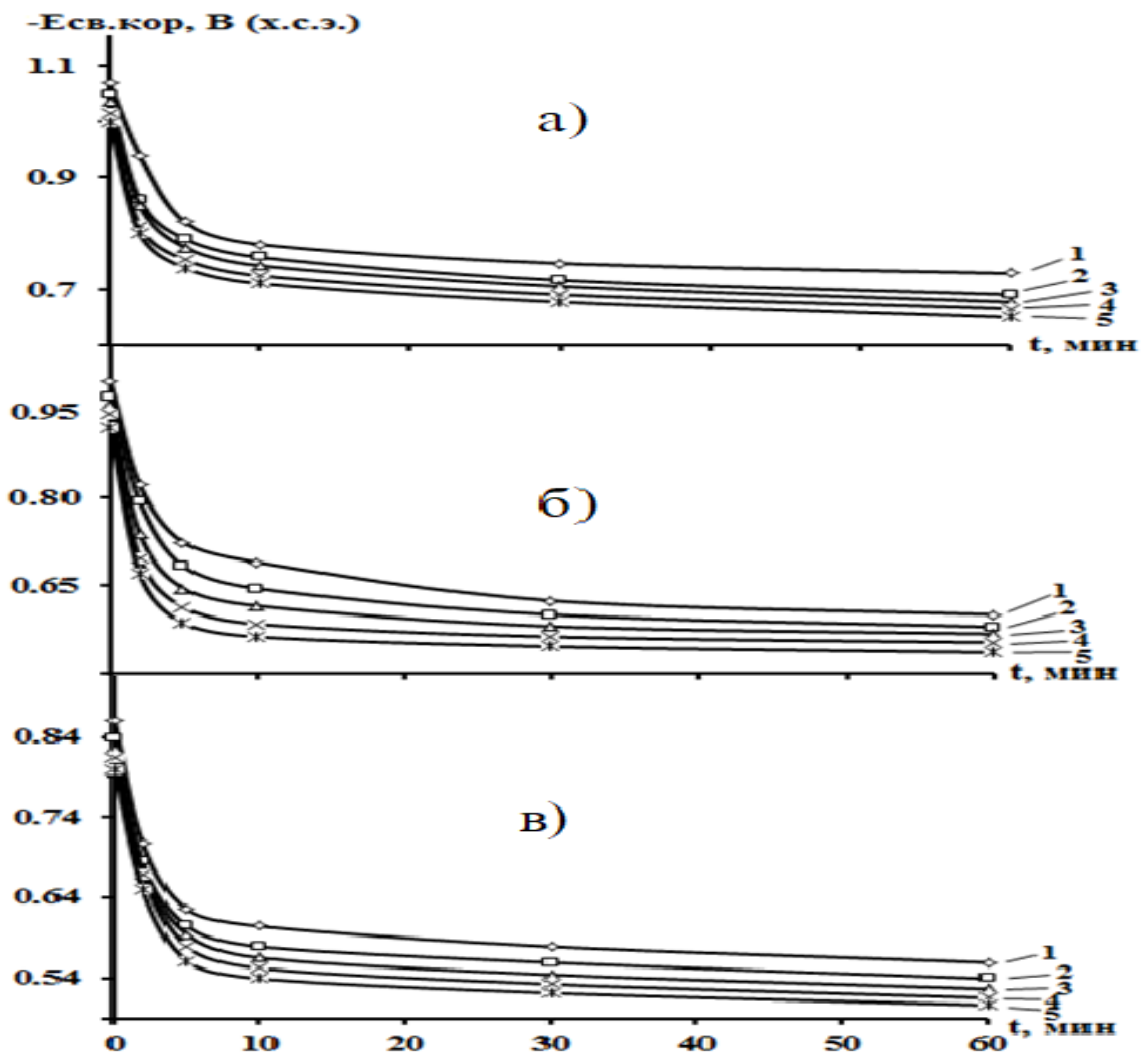


Рисунок 4.4 - Потенциал свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) модельного сплава AlBe1 с разным содержанием натрия (мас.%): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) во времени при различных концентрациях раствора NaCl: 3.0% (а); 0.3% (б); 0.03% (в)

На рисунках 4.6-4.8 представлены анодные потенциодинамические кривые (2 мВ/с) для сплава AlBe1 с содержанием калия 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% в растворах NaCl разной концентрации. Анализ показывает, что добавки калия в этих концентрациях вызывают смещение потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации (см. табл. 4.1) в более положительную область во всех изученных растворах.

Скорость коррозии исходного алюминиевого сплава AlBe1 примерно в 1.5 раза выше по сравнению со сплавами, содержащими 0.05–1.0 мас.% лития,

натрия или калия (табл. 4.1). Это свидетельствует об эффективности легирования щелочными металлами в повышении коррозионной стойкости.

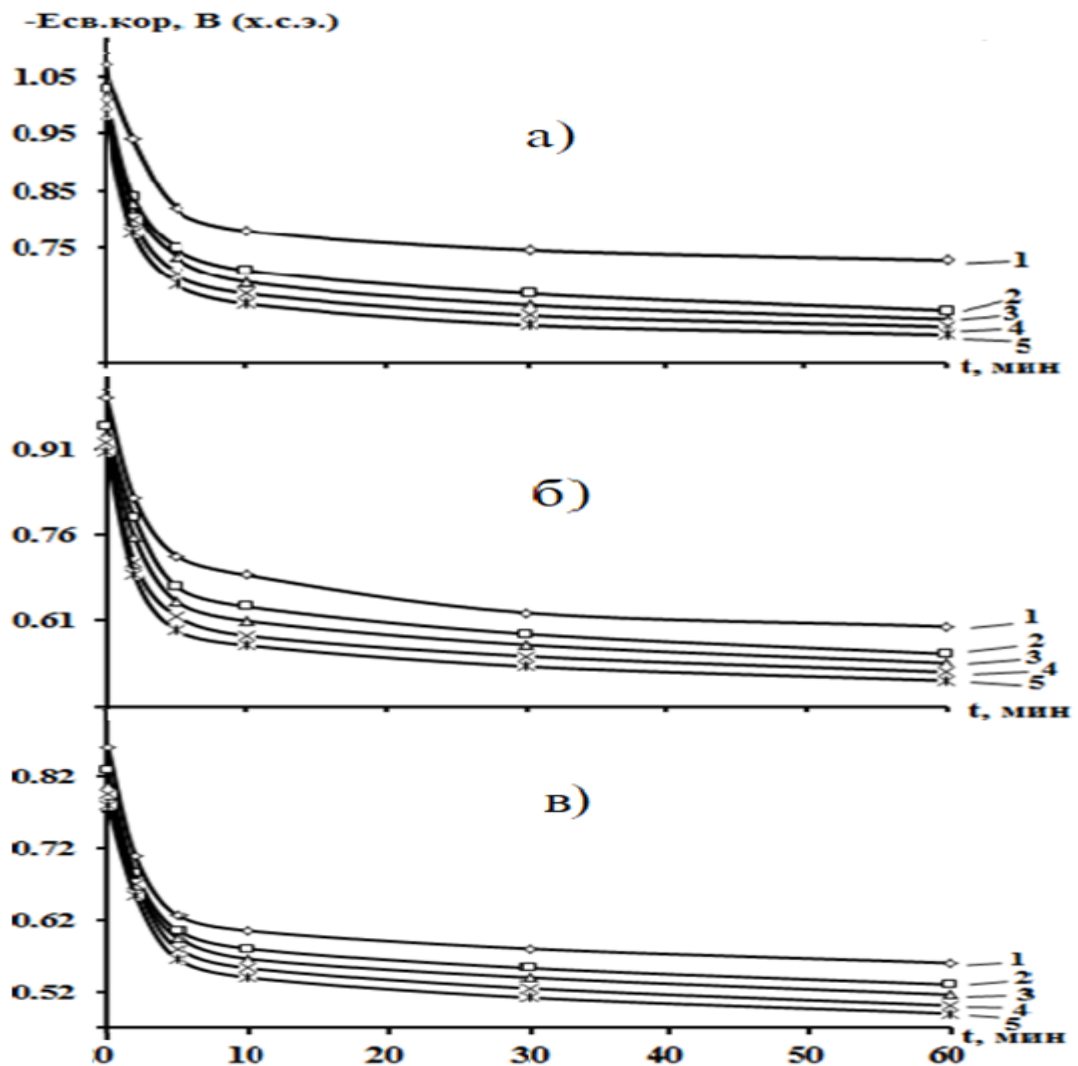


Рисунок 4.5 – Потенциал свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) модельного сплава AlBe1 с разным содержанием калия (мас.%): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) во времени при различных концентрациях раствора NaCl: 3.0% (а); 0.3% (б); 0.03% (в)

Коррозионно-электрохимическая характеристика модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками щелочных металлов (Li, Na, K) изучены в растворе хлорида натрия. Результаты представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.6-4.8.

Выявлено, что при легировании литием (0.05-1.0 мас.%) в 3.0%-ном растворе NaCl потенциал свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) смещается в положительную область (см. табл. 4.1).

С увеличением содержания лития потенциал репассивации изменяется от -0.700 до -0.621 В, а потенциал питтингообразования от -0.670 до -0.580 В. Рост этих параметров свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов. Минимальная плотность тока коррозии (0.034 А/м²) зафиксирована у сплава с 1.0 мас.% лития, что на 37% ниже, чем у исходного сплава [4, 54].

Анодные поляризационные кривые (рис. 4.6) показывают сдвиг потенциалов в более положительную сторону при легировании алюминиевого сплава AlBe1 литием, что свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии. При любом содержании лития отмечается положительное смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации. Однако с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl скорость коррозии увеличивается.

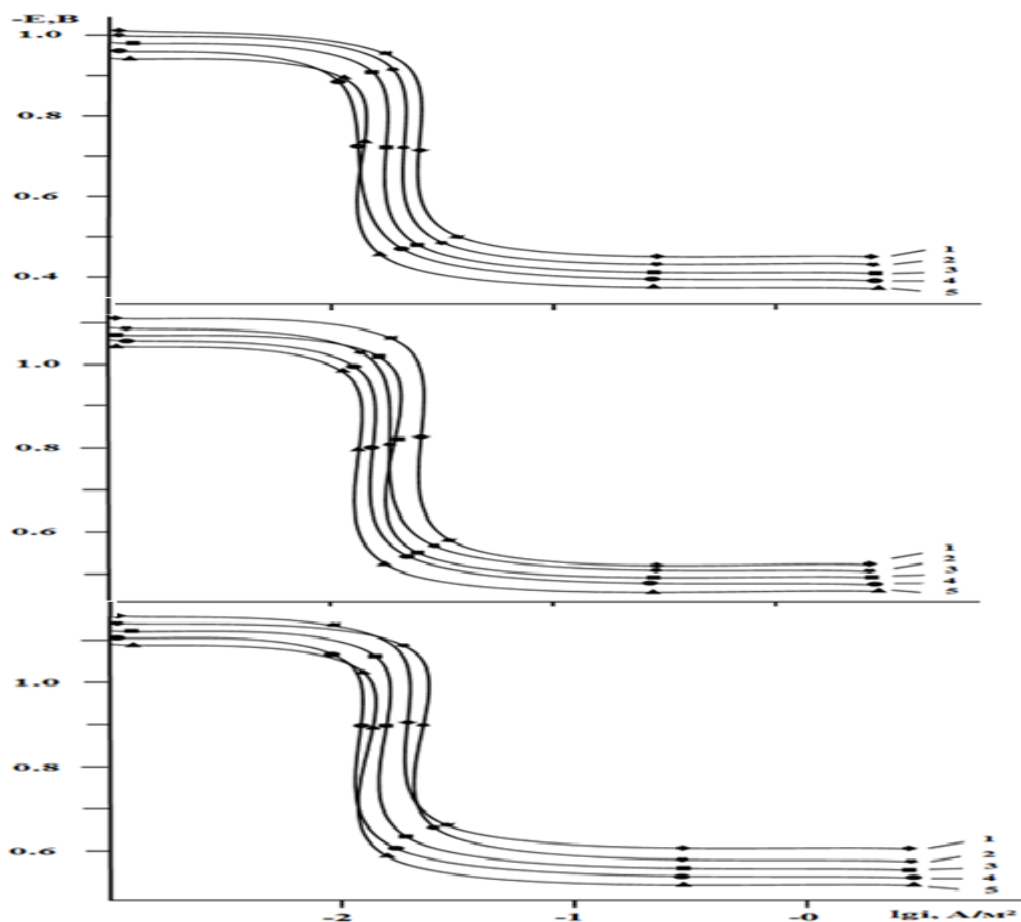


Рисунок 4.6 – Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развертки 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1), легированного литием в количестве, мас. %: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl с различной концентрацией: 0.03% (а); 0.3% (б); 3.0% (в)

Например, у исходного сплава AlBe1 потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$) составляет -0.490 В в 0.03% NaCl, -0.560 В в 0.3% NaCl и -0.670 В в 3.0% NaCl. Аналогично изменяются потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$). Добавки натрия (0.05 – 1.0 мас.%) также способствуют смещению $E_{св.кор.}$, $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$ в положительную область (табл. 4.1). Скорость коррозии сплавов с натрием оказывается в среднем в 1.5 раза ниже по сравнению с исходным сплавом AlBe1.

Таким образом, введение щелочных металлов в состав алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 значительно повышает его коррозионную стойкость, особенно в условиях воздействия хлоридсодержащих сред.

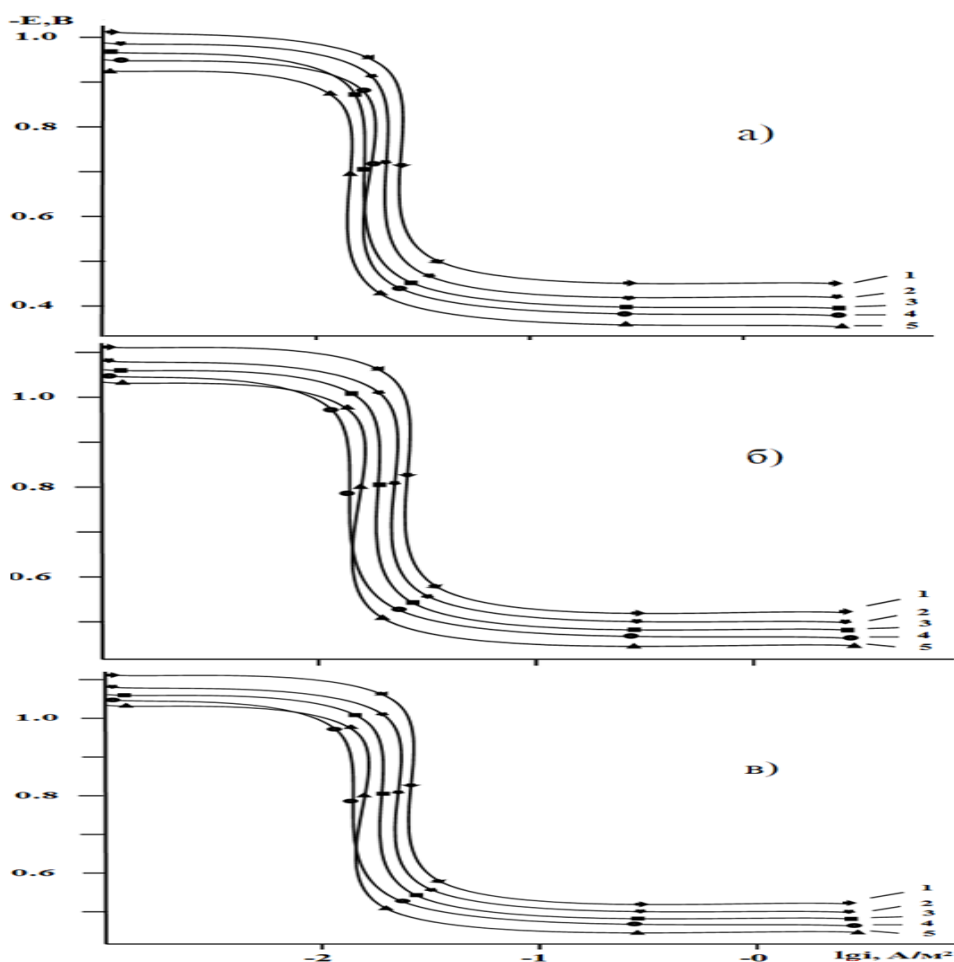


Рисунок 4.7 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развертки 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1), легированного натрием в количестве, мас.‰: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl с различной концентрацией: 0.03% (а); 0.3% (б); 3.0% (в)

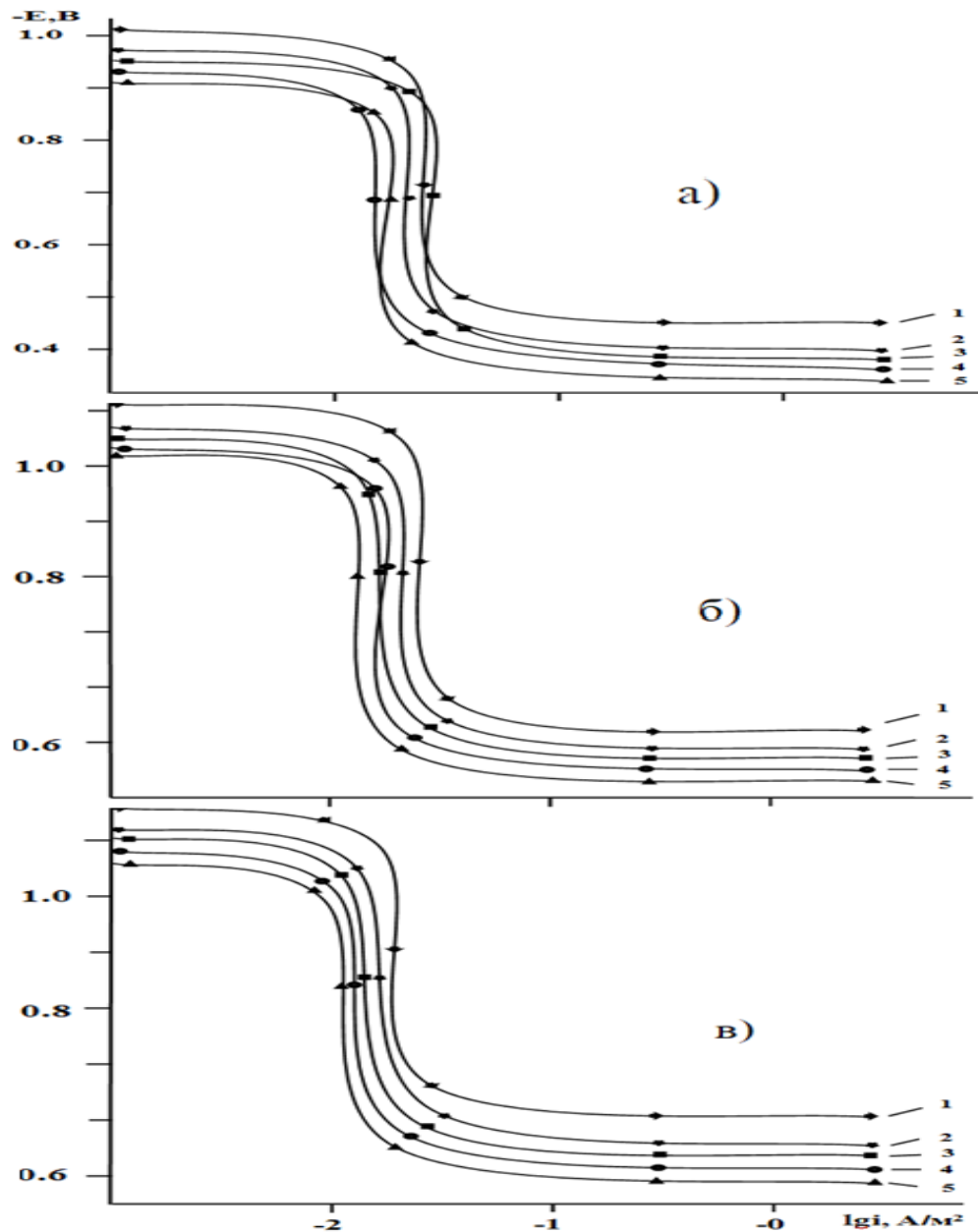


Рисунок 4.8 – Потенциодинамические анодные кривые (скорость 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1), легированного калием в концентрациях 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) мас.%, в растворах NaCl с концентрациями 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0% (в)

Коррозионно-электрохимические свойства модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного калием, исследованы в средах растворах хлорида натрия с концентрацией 0.03%, 0.3% и 3.0%. Основные результаты представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.8–4.10.

Данные показывают, что с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе увеличивается скорость коррозии вне зависимости от содержания

калия. При этом наблюдается смещение электрохимических параметров, в частности потенциалов коррозии ($E_{кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) – в положительную область, что свидетельствует о повышении устойчивости сплава к локальной коррозии.

Так, в растворе 0.03% NaCl потенциал репассивации у исходного сплава составляет -0.540 В, тогда как у образца, содержащего 1.0 мас.% калия, он достигает -0.470 В. В среде 3.0% NaCl аналогичная тенденция сохраняется: при легировании сплава калием на уровне 1.0 мас.% значение потенциалы репассивации ($E_{реп.}$) изменяется от -0.700 В до -0.600 В.

Анализ плотности тока коррозии ($i_{кор}$) показал, что с увеличением концентрации калия происходит снижение этого параметра. Так, в среде 0.03% NaCl плотность тока коррозии уменьшается от $0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м² (исходный сплав) до $0.021 \cdot 10^{-2}$ А/м² при содержании калия 1.0 мас.%. Таким образом, при легировании алюминиевого сплава AlBe1 калием наблюдается снижение скорости анодной коррозии на 20–25% по сравнению с нелегированным сплавом.

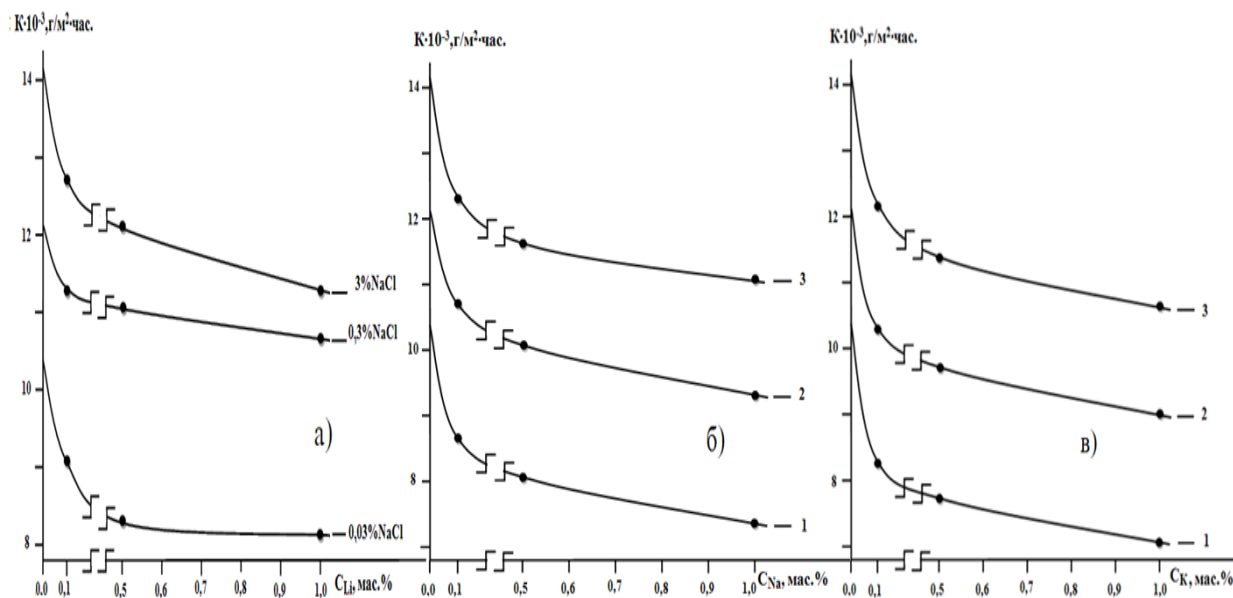


Рисунок 4.9 – Зависимость скорости коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1 от содержания лития (а), натрия (б) и калия (в) при различных концентрациях раствора NaCl: 0.03% (1); 0.3% (2); 3.0% (3)

Графические зависимости изменения скорости коррозии и плотности тока коррозии в зависимости от содержания калия и концентрации хлорид-ионов приведены на рисунках 4.9 (в) и 4.10 (в). Во всех исследованных концентрациях NaCl характер зависимости плотности тока коррозии от содержания калия имеет экстремальный вид: при увеличении содержания калия до 1.0 мас.% наблюдается выраженное снижение плотности тока, что свидетельствует об оптимизации анодных процессов.

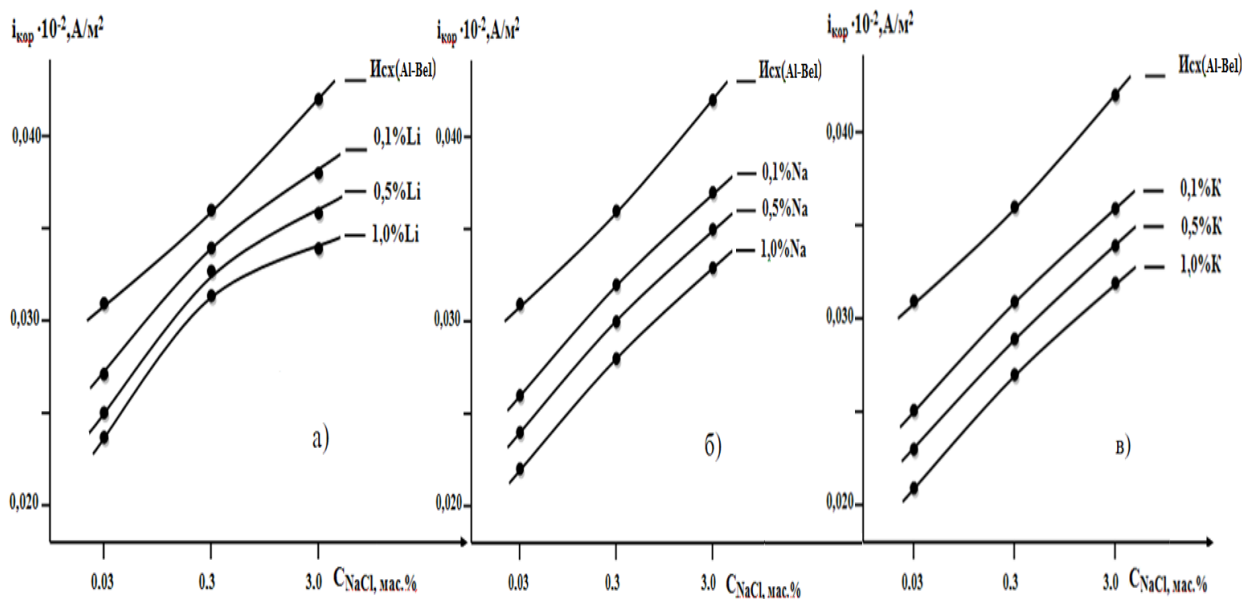


Рисунок 4.10 - Зависимость плотности тока коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием (а), натрием (б) и калием (в) от концентрации NaCl

Следует отметить, что сплав AlBe1 с добавкой 1.0 мас.% калия характеризуется наименьшими значениями скоростью коррозии ($i_{кор.}$) и соответственно, минимальной скоростью коррозии, что позволяет рекомендовать данный состав в качестве оптимального по критерию коррозионной стойкости среди исследованных вариантов легирования щелочными металлами.

Таблица 4.1

Коррозионно-электрохимические параметры модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками щелочных металлов (Li, Na, K) в растворе NaCl

Среда NaCl, мас. %.	Содержание ЦМ в сплаве, мас. %.	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о}	-E _{р.п.}	$i_{\text{кор}} \cdot 10^2$, А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² · час
0.03	0.0	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05Li	0.549	1.000	0.480	0.527	0.029	9.71
	0.1 Li	0.538	0.984	0.466	0.512	0.027	9.04
	0.5 Li	0.528	0.962	0.448	0.500	0.025	8.37
	1.0 Li	0.519	0.948	0.434	0.490	0.024	8.04
	0.05Na	0.540	0.989	0.471	0.517	0.028	9.38
	0.1Na	0.527	0.973	0.447	0.506	0.026	8.71
	0.5Na	0.516	0.954	0.430	0.491	0.024	8.04
	1.0Na	0.507	0.935	0.423	0.480	0.022	7.37
	0.05K	0.530	0.978	0.461	0.510	0.027	9.04
	0.1 K	0.516	0.962	0.437	0.495	0.025	8.37
	0.5 K	0.501	0.945	0.420	0.484	0.023	7.70
	1.0 K	0.490	0.925	0.407	0.470	0.021	7.03
0.30	0.0	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05 Li	0.590	1.095	0.545	0.565	0.035	11.72
	0.1 Li	0.575	1.072	0.531	0.653	0.034	11.39
	0.5 Li	0.560	1.060	0.512	0.537	0.033	11.05
	1.0 Li	0.545	1.047	0.500	0.521	0.032	10.72
	0.05Na	0.579	1.086	0.537	0.554	0.034	11.39
	0.1Na	0.567	1.066	0.524	0.645	0.032	10.72
	0.5Na	0.552	1.051	0.510	0.527	0.030	10.05
	1.0Na	0.535	1.040	0.495	0.512	0.028	9.36
	0.05 K	0.552	1.075	0.528	0.545	0.033	11.05
	0.1 K	0.536	1.056	0.515	0.633	0.031	10.38
	0.5 K	0.520	1.042	0.500	0.520	0.029	9.71
	1.0 K	0.505	1.031	0.488	0.507	0.027	9.04
3.00	0.0	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Li	0.715	1.148	0.640	0.685	0.040	13.40
	0.1 Li	0.702	1.127	0.612	0.663	0.038	12.73
	0.5 Li	0.692	1.105	0.590	0.637	0.036	12.06
	1.0 Li	0.679	1.090	0.580	0.621	0.034	11.39
	0.05Na	0.690	1.137	0.631	0.674	0.039	13.06
	0.1Na	0.677	1.118	0.602	0.655	0.037	12.39
	0.5Na	0.665	1.095	0.581	0.627	0.035	11.72
	1.0Na	0.650	1.075	0.570	0.613	0.033	11.05
	0.05 K	0.640	1.126	0.618	0.663	0.038	12.73
	0.1 K	0.625	1.107	0.590	0.644	0.036	12.06
	0.5 K	0.612	1.081	0.572	0.616	0.034	11.39
	1.0 K	0.598	1.063	0.560	0.600	0.032	10.72

4.3. Влияние легирования щелочноземельными металлами на электрохимические свойства модельного алюминиевого сплава AlBe1 в растворах NaCl

На основе предыдущих исследований сплавов тройной системы Al-Be-Sa была подготовлена серия образцов, сформированных по двум экспериментальным направлениям. В первом варианте концентрация кальция оставалась постоянной — 2.5 мас.%, а содержание бериллия изменялось в пределах от 0.005 до 0.5 мас.%. Во втором случае бериллий стабилизировался на уровне 1.0 мас.%, при этом доля кальция варьировалась от 0.01 до 0.1 мас.% [4, 208-215].

Снятие последовательности полной потенциодинамической кривой (2мВ/сек) модельного алюминиевого сплава Al-Sa (2.5мас.%), легированного 0.5мас.%Be приведено на рисунке 4.11.

На основании полученных потенциодинамических кривых, в соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.1, для оценки коррозионной стойкости сплавов определялись следующие электрохимические характеристики: потенциал коррозии ($E_{кор.}$), потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$), потенциал репассивации ($E_{реп.}$) и другие параметры.

Перед началом электрохимических исследований образцы выдерживали в среде раствора до достижения стабильного (стационарного) потенциала. Значения потенциала свободной коррозии определяли по зависимости потенциала ($E_{св. кор.}$, мВ) от времени (t , мин). В таблице 4.2 приведены данные о временной динамике потенциала свободной коррозии алюминиево-кальциевых сплавов с добавками бериллия.

Из представленных результатов видно, что в течение первого часа выдержки в 3.0%-ном растворе хлористого натрия потенциалы исследуемых сплавов достигают стабилизации. При продолжительной выдержке (от 1 до 3 суток) значения потенциалов остаются практически постоянными, что свидетельствует о наступлении электрохимического равновесия.

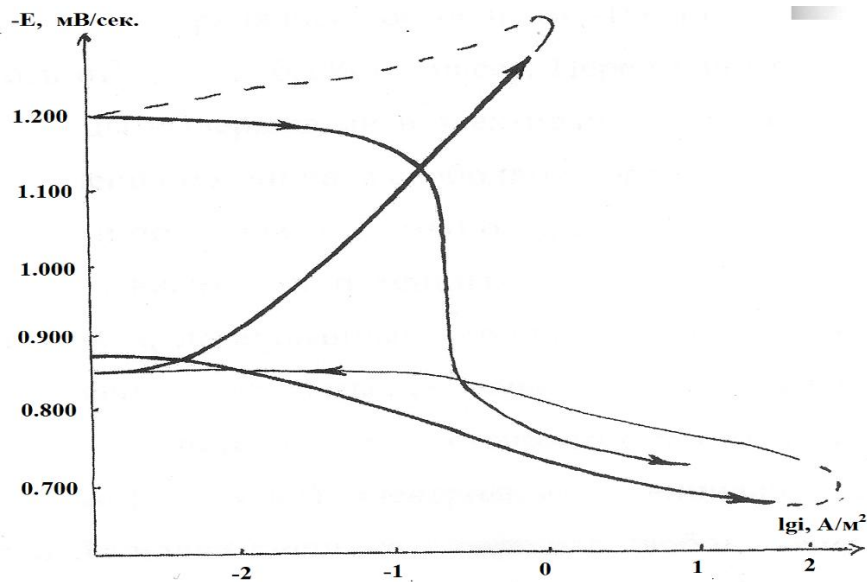


Рисунок 4.11 – Полная потенциодинамическая кривая (2 мВ/сек) алюминиевого сплава Al-Ca (2.5 мас.%), легированных 0.5 мас.% Be

Таблица 4.2

Изменение потенциала свободной коррозии ($-E$, В) сплава Al с 2.5 мас.% Ca в зависимости от концентрации бериллия

Время выдержки, мин.	Содержание бериллия в сплаве, мас.%					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0.0	1.153	1.126	1.098	0.999	0.995	0.992
0.25	1.140	1.098	1.085	0.997	0.990	0.987
0.5	1.136	1.088	1.075	0.995	0.985	0.981
0.75	1.131	1.083	1.065	0.993	0.976	0.974
1.0	1.126	1.078	1.055	0.990	0.966	0.968
2.0	1.110	1.065	1.032	0.980	0.954	0.954
3.0	1.091	1.056	1.010	0.969	0.946	0.943
4.0	1.078	1.046	1.001	0.960	0.938	0.935
5.0	1.064	1.030	0.991	0.950	0.925	0.924
10	1.018	1.009	0.956	0.920	0.908	0.892
15	0.970	0.990	0.925	0.897	0.885	0.873
20	0.969	0.980	0.915	0.880	0.870	0.862
25	0.964	0.972	0.910	0.869	0.860	0.847
30	0.953	0.963	0.905	0.865	0.855	0.840
40	0.950	0.950	0.900	0.860	0.850	0.830
50	0.950	0.950	0.900	0.860	0.850	0.830
60	0.950	0.950	0.900	0.860	0.850	0.830

Введение бериллия способствует сдвигу потенциала свободной коррозии в положительную сторону, что указывает на улучшение коррозионной устойчивости сплавов. После фиксации стационарного

потенциала образцы подвергали анодной поляризации для дальнейшего анализа электрохимических свойств [4, 210].

Результаты анализа влияния бериллия на электрохимическое поведение алюминиево-кальциевого сплава ($\text{Al}+2.5\text{мас.}\%\text{Ca}$) и модельного алюминиевого сплава AlBe1 (с $1.0\text{ мас.}\%\text{ Be}$), легированных кальцием, в 3.0% -ном растворе NaCl (скорость потенциодинамической развертки 2 мВ/с) представлены на рисунках 4.12 и 4.13. Увеличение содержания бериллия в сплавах системы Al-Be-Ca вызывает смещение потенциала коррозии в положительную сторону, что свидетельствует о повышении их коррозионной устойчивости. При этом значения потенциалов репассивации и питтингообразования остаются практически неизменными, указывая на сохранение механизма пассивации и устойчивость к локальной коррозии.

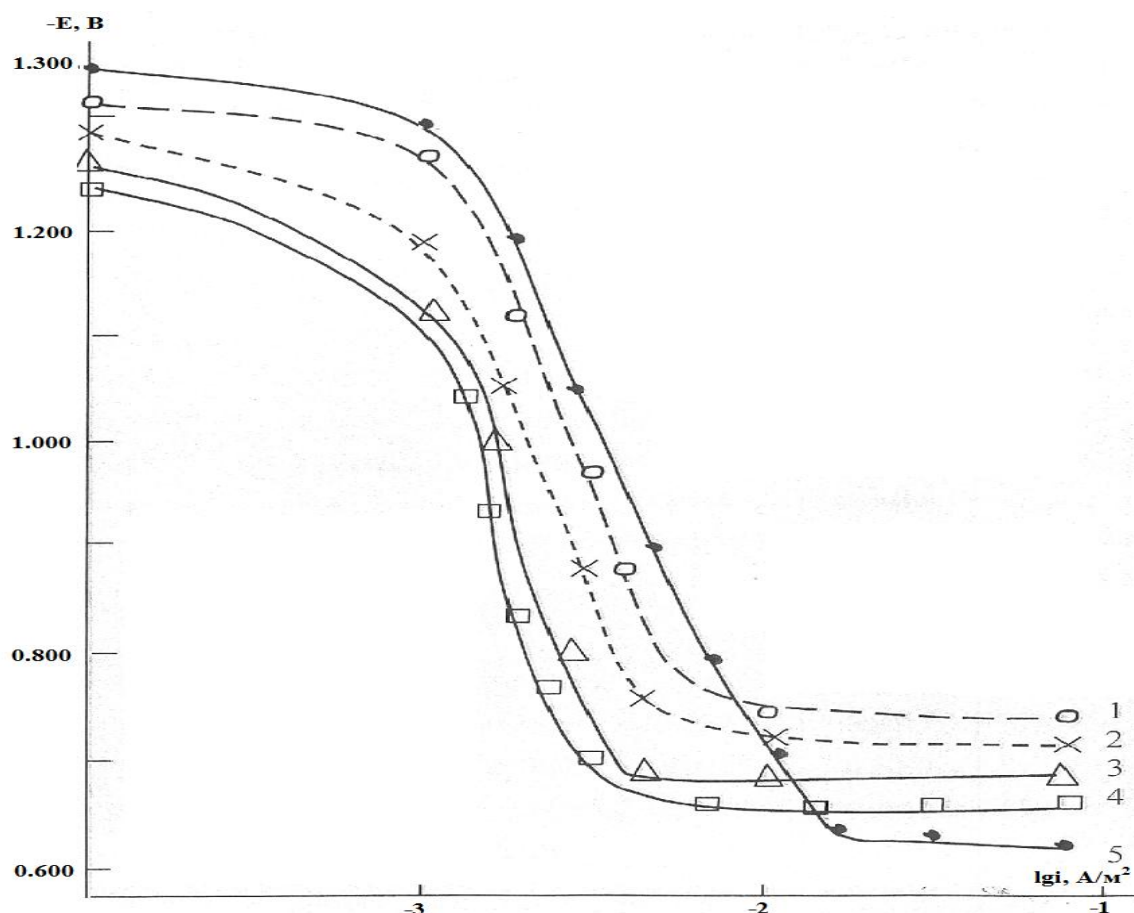


Рисунок 4.12 - Анодные потенциодинамические кривые (скорость 2 мВ/с) сплава Al-Ca ($2.5\text{ мас.}\%$), легированного бериллием в следующих концентрациях, мас. %: 1 – 0.0 ; 2 – 0.005 ; 3 – 0.01 ; 4 – 0.05 ; 5 – 0.1

При увеличении концентрации бериллия до 0.05 мас.% наблюдается уменьшение плотности тока коррозии с 0.020 до 0.016 А/м². Однако дальнейшее увеличение содержания бериллия приводит к росту этого показателя. Для сплавов с содержанием бериллия выше 0.1 мас.% плотность тока коррозии становится выше, чем у нелегированного сплава (см. табл. 4.3).

На рисунке 4.13 графически показана зависимость между потенциалом свободной коррозии и плотностью тока коррозии алюминиево-кальциевого сплава с добавками бериллия. График демонстрирует экстремальный характер этой зависимости: с ростом содержания бериллия до 0.05 мас.% плотность тока снижается, а при дальнейшем увеличении концентрации бериллия достигает максимума – 0.026 А/м² (для сплава с 0.5 мас.% Ве).

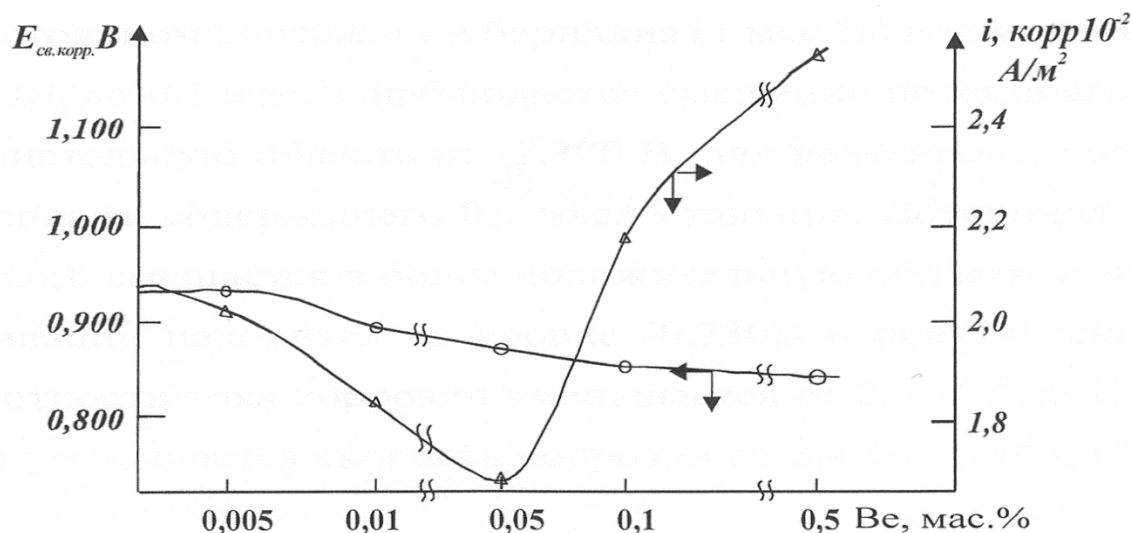


Рисунок 4.13 - Влияние содержания бериллия на потенциал свободной коррозии и плотность тока коррозии в сплаве Al + 2.5 мас.% Ca

Увеличение концентрации бериллия в системе сплавов Al–Ca–Ве приводит к сдвигу потенциала свободной коррозии в положительную сторону — от –0.950 В у нелегированного сплава до –0.830 В у образца с 0.5 мас.% Ве. Оптимальным считается легирование алюминиево-кальциевого сплава бериллием в пределах до 0.05 мас.%, поскольку такие сплавы демонстрируют минимальные показатели коррозионной активности.

По данным таблицы 4.4, при фиксированном содержании бериллия (1.0 мас.%) и варьировании концентрации кальция от 0.01 до 0.1 мас.% отмечается

сдвиг коррозионного потенциала ($-E_{\text{корр.}}$) в более отрицательную область — от $-1,300$ В у нелегированного образца до $-1,390$ В у сплава с максимальным содержанием кальция. Потенциал питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) сдвигается в положительном направлении, а потенциал репассивации остается практически неизменным на уровне около -0.730 В.

Плотность тока коррозии снижается с $2.5 \cdot 10^{-2}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ А/м², что сопровождается снижением скорости коррозии с $8.4 \cdot 10^{-2}$ до $3.4 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч) (см. табл. 4.4).

На рисунке 4.14 представлены анодные потенциодинамические кривые алюминиево-стронциевого сплава с 2.5 мас.% Sr, легированного различными концентрациями бериллия. Измерения выполнены при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в 3.0%-ном растворе NaCl.

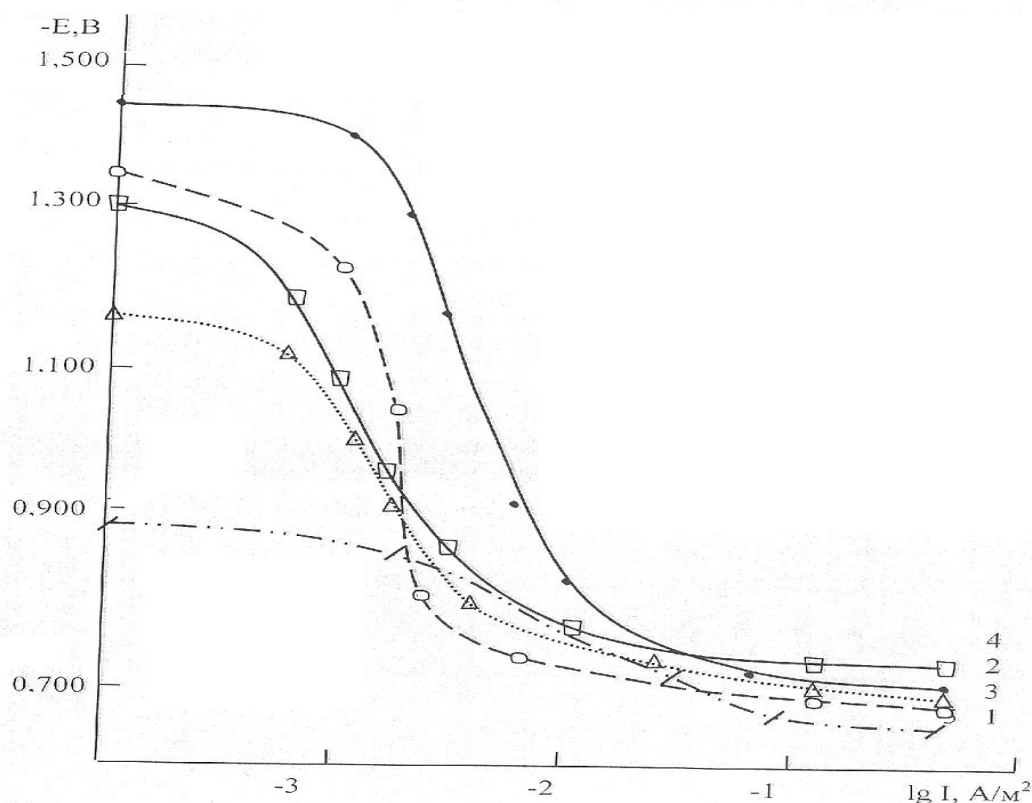


Рисунок 4.14 – Анодные потенциодинамические кривые алюминиево-стронциевого сплава (Al–Sr, 2,5 мас.%), легированного бериллием в различных концентрациях, мас.‰: 1 – 0.0; 2 – 0.005; 3 – 0.01; 4 – 0.05; 5 – 0.1 при скорости изменения потенциала 2 мВ/с

Изменение потенциала свободной коррозии алюминиево-стронциевого сплава с 2.5 мас.% Sr, легированного различными концентрациями бериллия, демонстрирует смещение потенциала в положительную область для как исходного, так и легированных сплавов. В частности, при содержании бериллия до 0.05 мас.% наблюдается увеличение потенциала свободной коррозии с -1.312 В (без легирования) до -1.110 В (с 0.05 мас.% Be). Однако при дальнейшем увеличении концентрации бериллия выше 0.05 мас.% фиксируется обратное смещение потенциала в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости.

В таблице 4.4 представлены основные электрохимические параметры сплавов системы AlBe1 с добавлением стронция (2.5 мас.%) при исследовании в 3.0%-ном растворе NaCl со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. Введение бериллия способствует смещению потенциала коррозии в положительную область. При этом потенциал репассивации остаётся примерно постоянным и составляет около -0.760 В. Потенциал питтингообразования уменьшается с увеличением концентрации бериллия, что сопровождается повышением коррозионной стойкости. Максимальное значение плотности тока коррозии ($0,024$ А/м²) наблюдается у сплава с 0.1 мас.% бериллия.

Сплав с 0.05 мас.% бериллия отличается наименьшими значениями плотности тока и скорости коррозии. Добавление стронция в алюминиево-бериллиевый сплав (1.0 мас.%) вызывает смещение потенциала коррозии в отрицательную область. Тем не менее, при концентрациях стронция в диапазоне 0.01–0.1 мас.% потенциал коррозии остаётся выше по сравнению с нелегированным сплавом. При концентрациях стронция более 0.1 мас.% потенциал коррозии снижается.

Также легирование стронцием ведёт к некоторому смещению потенциала питтингообразования в отрицательную область. Основные показатели коррозии – плотность тока и скорость коррозии – уменьшаются с увеличением содержания стронция.

На рисунке 4.15 представлена зависимость потенциала свободной коррозии и скорости коррозии от содержания бериллия в алюминиево-стронциевых сплавах, что подтверждает ранее описанные тенденции изменения электрохимических характеристик данных систем при легировании бериллием.

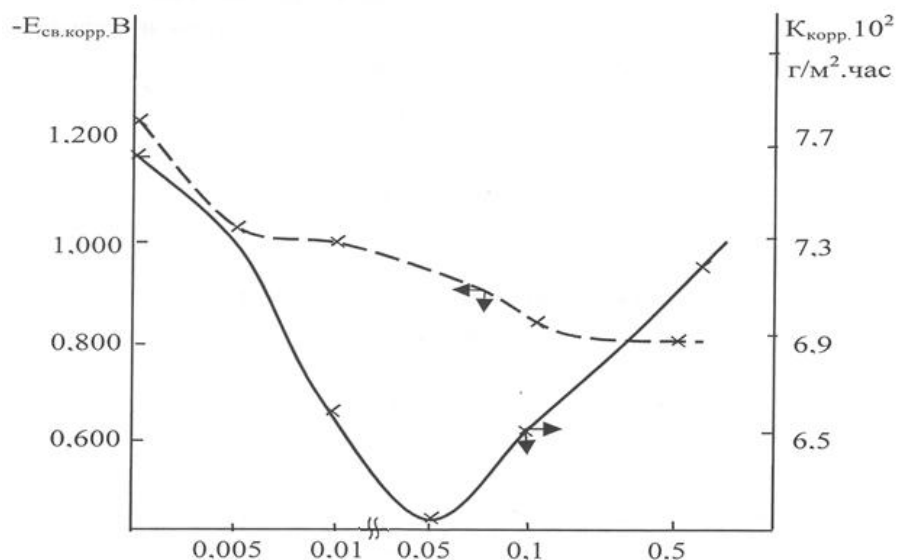


Рисунок 4.15 – Влияние содержания бериллия на потенциал свободной коррозии и скорость коррозии сплава Al + 2.5% Sr

В таблице 4.3 приведены результаты временного изменения потенциала свободной коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного барием. Увеличение содержания бария сопровождается постепенным и устойчивым смещением потенциала в более положительную сторону, что контрастирует с поведением алюминиево-бариевого сплава с добавлением бериллия. Независимо от химического состава, потенциалы свободной коррозии стабилизируются спустя 30-40 минут экспозиции.

Для образцов с концентрацией бериллия до 0.01 мас.% наблюдается положительное смещение потенциала свободной коррозии, однако при дальнейшем увеличении содержания Be выше этого уровня тенденция меняется: потенциал сдвигается в отрицательную область, но при этом остается выше уровня нелегированного сплава. Общая временная динамика потенциала демонстрирует смещение в положительную сторону.

На рисунке 4.16 представлены анодные потенциодинамические кривые алюминиево-бариевых сплавов (2.5 мас.%), легированных различным количеством бериллия. Добавление Be приводит к плавному сдвигу потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительном направлении, что свидетельствует о положительном влиянии легирования на электрохимическую стабильность.

Анализ основных электрохимических параметров, полученных при скорости потенциодинамической развертки 2 мВ/с (табл. 4.3 и 4.4), выявил характер и тенденции изменений коррозионных свойств системы Al-Be-Ba. В частности, при содержании бериллия до 0.05 мас.% наблюдается выраженное положительное смещение потенциала коррозии, при этом потенциалы питтингообразования и репассивации остаются практически без изменений (табл. 4.3).

Параллельно с этим уменьшается плотность тока коррозии с 0.024 А/м² до 0,020 А/м² (табл. 4.3), что указывает на снижение скорости коррозионного процесса. Дальнейшее повышение концентрации Be вызывает увеличение значений ключевых коррозионных характеристик, что свидетельствует о снижении коррозионной устойчивости. Оптимальным с точки зрения коррозионной стойкости считается сплав с 0.05 мас.% бериллия, легированный алюминиево-бариевый сплав (табл. 4.3).

Электрохимическое поведение сплавов системы AlBe1, содержащих фиксированное количество бериллия (1.0 мас.%) и варьирующих содержание бария, исследовано во втором экспериментальном разрезе.

Установлено, что при введении бария в концентрациях до 0.5 мас.% происходит сдвиг потенциала коррозии в более положительную область, что свидетельствует о повышении коррозионной устойчивости данных сплавов. С дальнейшим увеличением концентрации бария потенциал коррозии продолжает плавно смещаться в положительную сторону. При этом значения потенциалов репассивации и питтингообразования остаются практически неизменными в пределах погрешности эксперимента (табл. 4.4.).

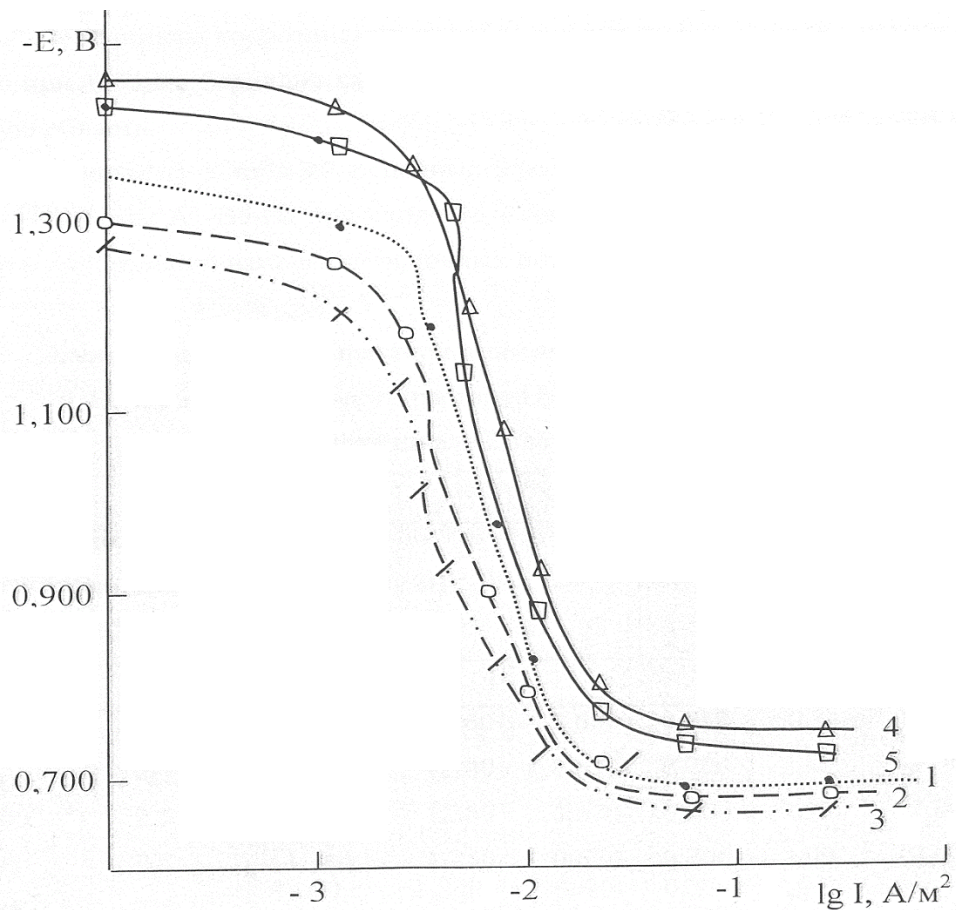


Рисунок 4.16 – Анодные потенциодинамические кривые (скорость развертки 2 мВ/с) сплава Al-Ba (2.5 мас.%), легированного бериллием, мас.:%: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05; 5-0.1

Основные коррозионные параметры – плотность тока коррозии и скорость коррозии – снижаются с ростом содержания бария. Легирование модельного алюминиево-бериллиевого сплава барием в диапазоне 0.1–0.5 мас.% можно считать оптимальным, поскольку данные сплавы демонстрируют минимальные значения скорости коррозии (см. табл. 4.4).

На рисунке 4.17 представлена зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов системы Al с щелочноземельными металлами (2.5 мас.%), легированных бериллием (AlBe1 с 1.0 мас.% Be), от концентрации вводимого легирующего элемента. Влияние бериллия на коррозионные характеристики сплавов с кальцием, стронцием и барием (см. рис. 4.17a) проявляется в снижении скорости коррозии при увеличении содержания

бериллия до 0.05 мас.%. При дальнейшем росте концентрации бериллия наблюдается тенденция к возрастанию скорости коррозионных процессов.

Таблица 4.3

Электрохимические параметры сплавов системы Al–ЦМ (2,5 мас.%), легированных бериллием, исследованных в 3%-ном растворе NaCl при скорости потенциодинамической развертки 2 мВ/с

Содержание Be и ЦМ в алюминии, мас.%		Электрохимические характеристики, В (х.с.э.)				Скорость коррозии		
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	E _{п.о.}	E _{реп.}	ΔE	i _{кор} •10 ⁻² А/м ²	K•10 ³ , г/м ² ·час
Be	ЦМ							
—	—	0.950	0.960	0.680	0.750	0.270	0.3	1.0
—	2.5Ca	0.950	1.350	0.750	0.760	0.200	2.0	7.0
0.005	2.5Ca	0.950	1.340	0.750	0.760	0.200	2.0	6.7
0.01	2.5Ca	0.900	1.320	0.750	0.760	0.150	1.8	6.0
0.05	2.5Ca	0.860	1.315	0.745	0.760	0.115	1.6	5.4
0.1	2.5Ca	0.850	1.310	0.745	0.760	0.105	2.3	7.7
0.5	2.5Ca	0.830	1.290	0.740	0.760	0.090	2.6	7.8
—	2.5 Sr	1.250	1.340	0.635	0.760	0.625	2.3	7.70
0.005	2.5 Sr	1.040	1.320	0.675	0.760	0.365	2.2	7.40
0.01	2.5 Sr	1.010	1.200	0.680	0.760	0.330	2.0	6.60
0.05	2.5 Sr	0.950	1.190	0.680	0.760	0.270	2.0	6.20
0.1	2.5 Sr	0.850	1.180	0.680	0.760	0.170	2.4	6.50
0.5	2.5 Sr	0.840	1.250	0.680	0.760	0.080	2.0	7.24
—	2.5 Ba	1.306	1.300	0.670	0.700		2.40	8.04
0.005	2.5 Ba	1.319	1.300	0.670	0.700		2.33	7.80
0.01	2.5 Ba	1.166	1.250	0.670	0.700		2.09	7.00
0.05	2.5 Ba	1.200	1.240	0.670	0.700		2.00	6.70
0.1	2.5 Ba	1.275	1.240	0.670	0.700		2.38	7.98

Таблица 4.4

Электрохимические параметры модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легированием щелочноземельными металлами, исследованные в 3.0%-ном растворе NaCl при скорости потенциодинамической развертки 2 мВ/с

Содержание Be и ЦЗМ в алюминии, мас. %		Электрохимические характеристики, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	E _{п.о.}	E _{реп.}	I _{кор.} ·10 ⁻² , А/м ²	K _{кор.} ·10 ⁻³ , г/м·час
Be	ЦЗМ						
1.0	-	0.840	1.300	0.680	0.730	2.5	8.4
1.0	0.01 Ca	0.850	1.340	0.670	0.730	2.3	7.7
1.0	0.05 Ca	0.830	1.380	0.640	0.730	1.6	5.4
1.0	0.10 Ca	0.830	1.390	0.620	0.730	1.0	3.4
1.0	0.01 Sr	0.860	0.990	0.680	0.730	2.65	8.9
1.0	0.05 Sr	0.880	0.900	0.685	0.730	2.00	6.7
1.0	0.10 Sr	0.960	1.100	0.690	0.720	1.32	4.4
1.0	0.50 Sr	1.100	1.420	0.700	0.720	1.30	4.0
1.0	0.01Ba	1.200	1.410	0.700	0.800	3.15	10.6
1.0	0.05Ba	1.080	1.400	0.720	0.820	2.23	7.5
1.0	0.10Ba	0.910	1.380	0.720	0.840	1.24	4.6

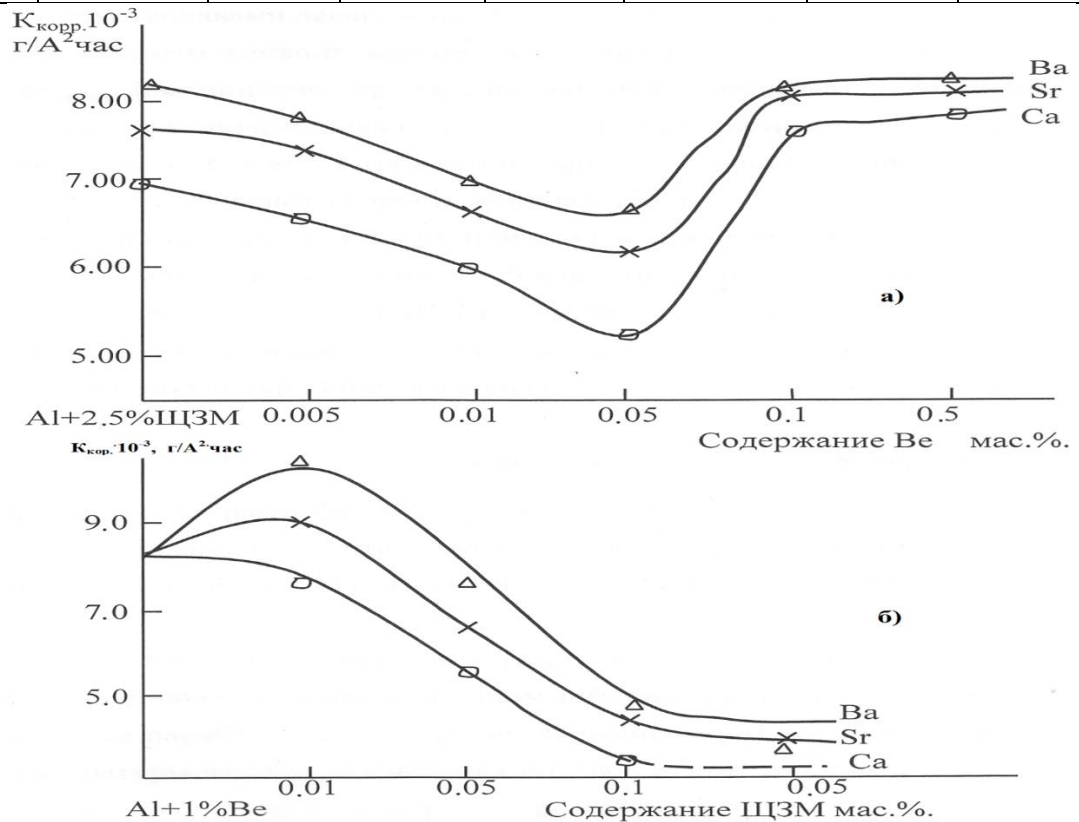


Рисунок 4.17 – Зависимость скорости коррозии сплавов от их состава: а) системы Al с 2.5 мас.% кальция (Ca), стронция (Sr) и бария (Ba), легированных бериллием; б) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1.0 мас.% Be) с добавками Ca, Sr и Ba

Алюминиево-кальциевые сплавы, легированные бериллием, демонстрируют значительно более низкие показатели скорости коррозии по сравнению с аналогичными сплавами, модифицированными стронцием и барием. Исследование влияния щелочноземельных металлов – кальция, стронция и бария – на электрохимические характеристики модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 подтверждает их положительное воздействие на коррозионную стойкость базового сплава (см. рис. 4.176).

Для концентраций стронция и бария на уровне 0.01 мас.% отмечается незначительное увеличение скорости коррозии, однако при дальнейшем увеличении их содержания наблюдается устойчивое снижение данного показателя. В то же время кальций обеспечивает плавное и последовательное уменьшение скорости коррозии во всем диапазоне исследованных концентраций [210-215].

Таким образом, среди изученных щелочноземельных элементов кальций проявляет наиболее выраженное положительное влияние на электрохимическую коррозионную устойчивость модельного алюминиево-бериллиевого сплава.

4.4. Коррозионно-электрохимическое исследование модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием

В данном разделе рассматриваются результаты исследований электрохимических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавками магния, цинка и кадмия. Анализ влияния этих легирующих элементов на коррозионную устойчивость сплава проведён в средах хлоридного раствора с целью выявления закономерностей изменения электрохимического поведения и оценки возможности повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов данной системы. Для экспериментов подготовлены образцы сплава AlBe1 с легирующими элементами Mg, Zn и Cd в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Перед погружением в раствор торцы образцов шлифовали, полировали,

обезжировали, промывали спиртом и погружали в раствор NaCl. Температура раствора поддерживалась на уровне 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

Коррозионные характеристики определяли методом потенциодинамической поляризации с потенциостатом ПИ-50-1.1 при скорости развертки 2 мВ/с (программатор ПР-8). Ток регистрировали на самописце ЛКД-4. В качестве электродов использовали хлоридсеребряный (сравнения) и платиновый (вспомогательный). Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,2$ °С термостатом U-10 [216-220].

Система AlBe1-Mg. На рисунке 4.18 представлена последовательность снятия полной потенциодинамической поляризационной кривой для исходного модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% магния, в 3.0%-ном растворе NaCl. Образцы подвергались потенциодинамической поляризации в анодном направлении — от установившегося при погружении потенциала до резкого роста тока, связанного с началом процесса питтингообразования. Этот этап чётко отражён на кривых, показанных на рисунке 4.18. Данный метод позволяет оценить коррозионную стойкость исследуемых сплавов и провести их электрохимический анализ.

Оценка устойчивости алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии проводилась путем сопоставления значений потенциала свободной коррозии и потенциала питтингообразования, зарегистрированных при одинаковых условиях эксперимента. Влияние концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов изучалось при десятикратном (0.03% NaCl) и стократном (3.0% NaCl) увеличении концентрации коррозионно-активного хлоридного иона в растворе.

Перед проведением электрохимических измерений образцы выдерживались в растворе до установления стационарного потенциала. Значения потенциала свободной коррозии рассчитывались по зависимости потенциала (E , мВ) от времени (t , мин).

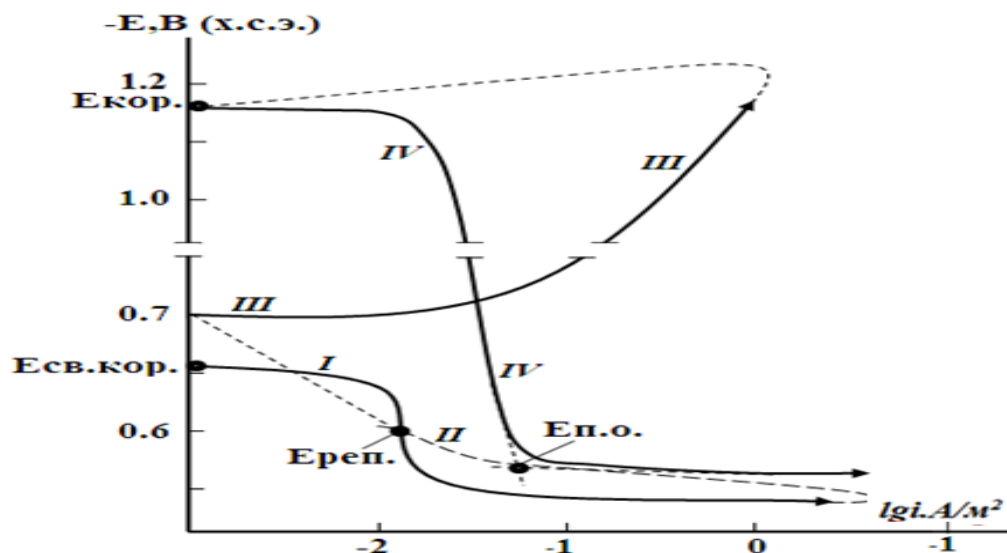


Рисунок 4.18 – Полная потенциодинамическая поляризационная кривая модельного алюминиевого сплава AlBe1 с 1.0 мас.% магния, снятая при скорости развертки 2 мВ/с в 3.0%-ном растворе NaCl

Концентрационные зависимости потенциала свободной коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, в растворе NaCl представлены в таблице 4.5 и на рисунке 4.19. В течение первого часа выдержки в 3%-ном растворе хлористого натрия потенциалы сплавов достигают стабилизации и сохраняют постоянные значения при дальнейшем выдерживании до 3 суток. Для исходного и легированных магнием образцов наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в положительную сторону с течением времени. После установления стационарного потенциала проводили потенциодинамическую поляризацию.

Анодные потенциодинамические кривые (скорость развертки 2 мВ/с) сплавов AlBe1 с содержанием магния 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% в растворах NaCl с концентрациями 0.03%, 0.3% и 3.0% представлены на рисунке 4.20. Для всех образцов наблюдается сдвиг кривых в более положительную область потенциалов независимо от концентрации раствора.

Добавление магния в диапазоне 0.05–1.0 мас.% обеспечивает снижение скорости анодной коррозии примерно на 30% в 0.03%-ном растворе NaCl [219–220].

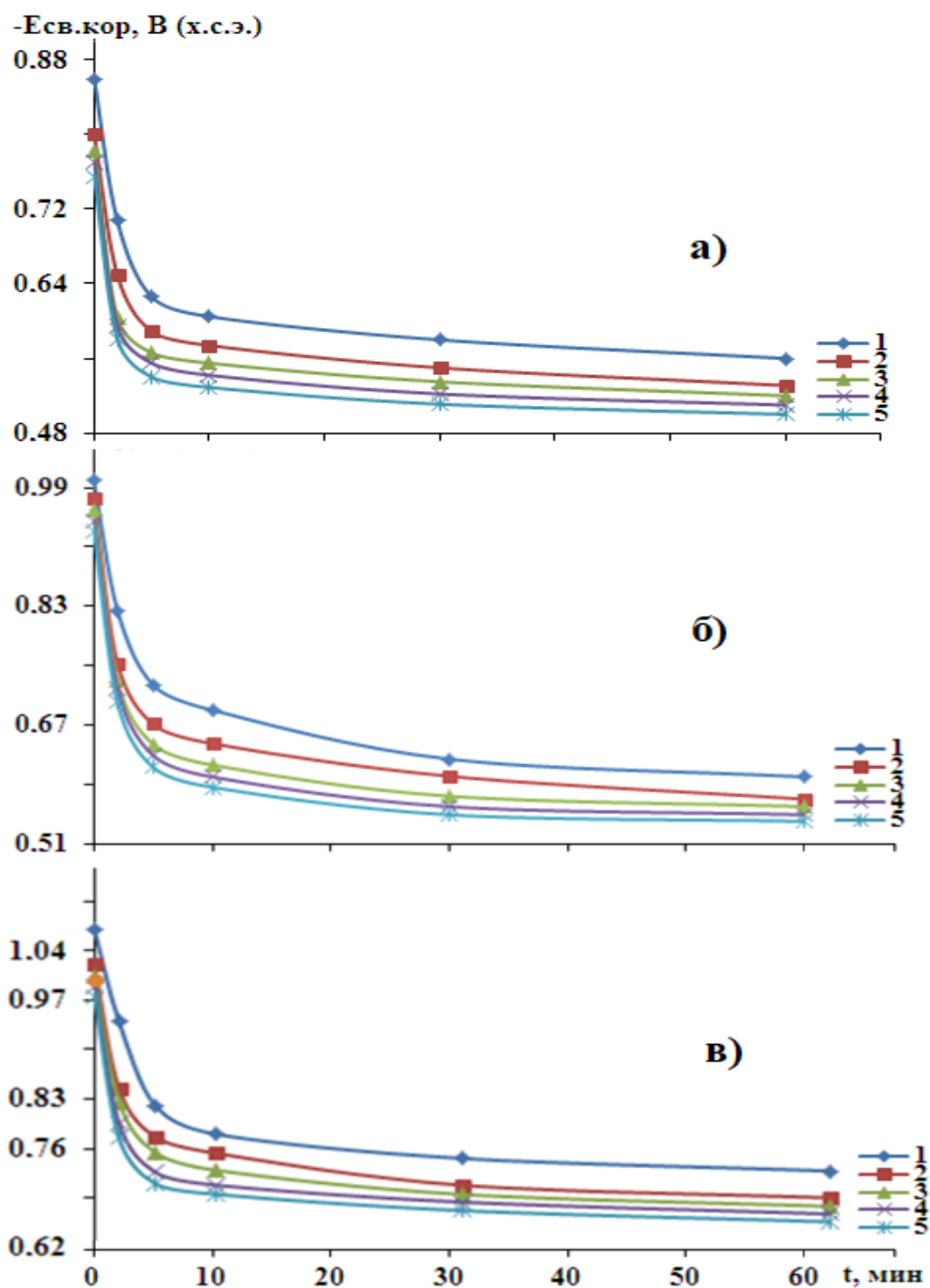


Рисунок 4.19 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с содержанием магния, мас. %: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl концентрацией 0.03 % (а), 0.30 % (б) и 3.00 % (в)

Таблица 4.5

Временная динамика потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием магния, измеренная в растворе NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание магния в сплаве, мас. %	Время выдержки, 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	0.660	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

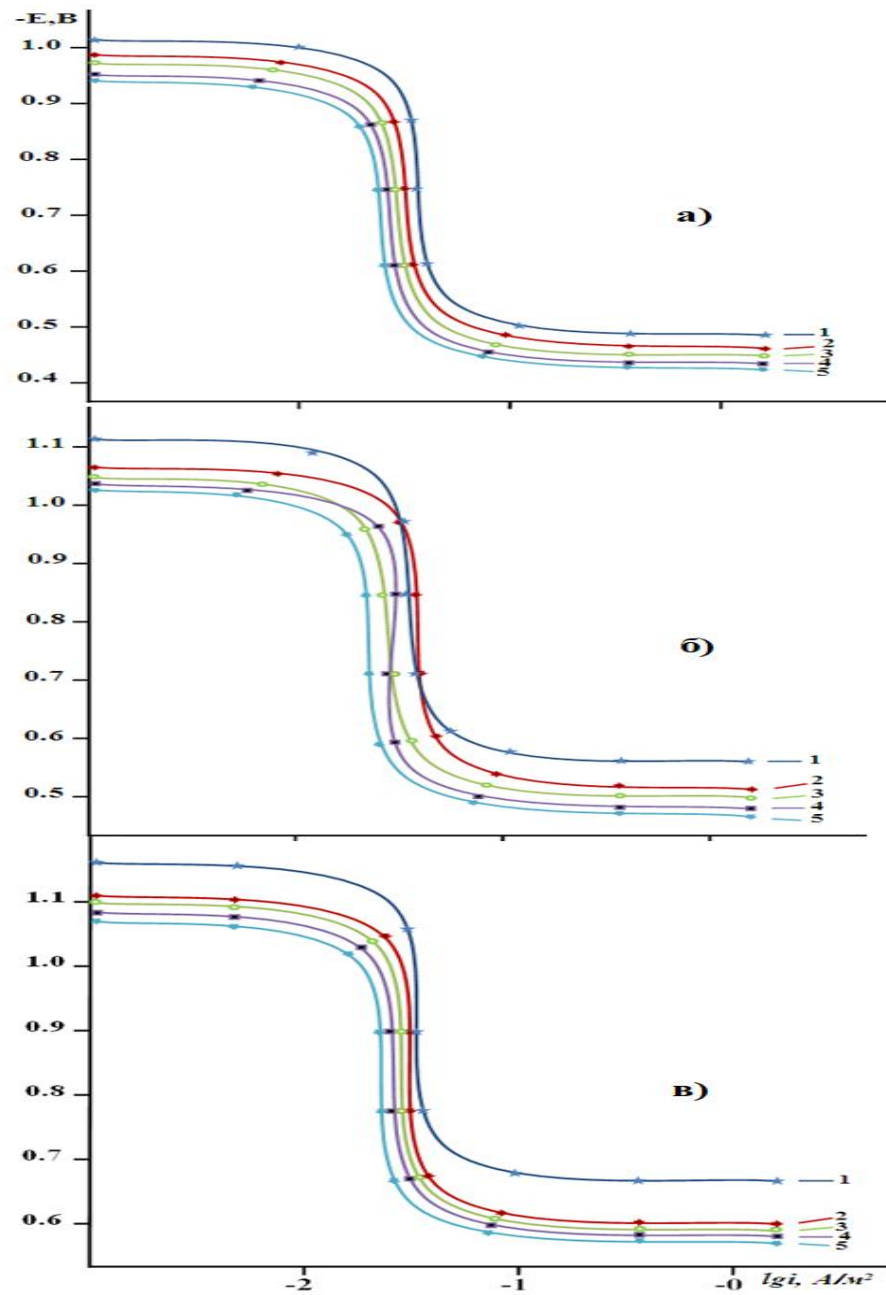


Рисунок 4.20 – Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1) с различным содержанием магния, мас.‰: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в)

При увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе наблюдается рост скорости коррозии, несмотря на положительное смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации, что характерно для всех образцов независимо от содержания магния.

Потенциалы питтингообразования исходного модельного алюминиевого сплава AlBe1 и его легированных вариантов с добавлением магния смещаются в отрицательную область с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе. При увеличении концентрации NaCl в 10 и 100 раз (с 0.03% до 0.3% и 3.0% соответственно) наблюдается значительное снижение потенциала питтингообразования ($E_{п.о.}$). Для примера, у исходного сплава AlBe1 значения $E_{п.о.}$ составляют примерно -0.490 В при 0.03% NaCl, -0.560 В при 0.3% и -0.670 В при 3.0% NaCl.

Аналогичная тенденция фиксируется и для потенциалов свободной коррозии и коррозионных потенциалов, что свидетельствует о возрастании агрессивности среды с повышением концентрации хлорид-ионов. Увеличение содержания ионов Cl^- приводит к существенному усилению процессов питтинговой коррозии, что подтверждается повышением скорости анодной коррозии при электрохимических измерениях.

Согласно данным, представленным в таблице 4.6, скорость коррозии нелегированного сплава AlBe1 в 0.03%-ном растворе NaCl составляет $0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м², при этом она снижается до $0.021 \cdot 10^{-2}$ А/м² при легировании магнием. Аналогично, в среде 0.3% NaCl скорость изменяется от $-0.036 \cdot 10^{-2}$ до $0.027 \cdot 10^{-2}$ А/м², а при 3.0% NaCl – от $-0.042 \cdot 10^{-2}$ до $0.033 \cdot 10^{-2}$ А/м² в зависимости от содержания магния (в пределах 0.05–1.0 мас.%).

Введение магния в диапазоне 0.05–1.0 мас.% способствует снижению скорости коррозии сплава AlBe1 примерно на 30% по сравнению с базовым составом. Это подтверждается смещением анодных поляризационных кривых в более положительную область потенциалов (рис. 4.20). Вместе с тем, повышение концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl вызывает рост скорости коррозии независимо от содержания магния в сплаве. Наименьшие значения плотности тока и скорости коррозии демонстрирует сплав AlBe1, содержащий 1.0 мас.% магния.

Таблица 4.6

Коррозионно-электрохимические параметры модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием магния, исследованного в растворе NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Mg в сплаве, мас. %	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
	0.05Mg	0.549	0.990	0.465	0.501	0.028	9.38
	0.1 Mg	0.538	0.972	0.450	0.490	0.025	8.37
	0.5 Mg	0.528	0.955	0.436	0.478	0.023	7.70
	1.0 Mg	0.519	0.940	0.425	0.470	0.021	7.03
0.30	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05 Mg	0.570	1.070	0.516	0.555	0.033	11.05
	0.1 Mg	0.560	1.055	0.500	0.540	0.031	10.38
	0.5 Mg	0.549	1.042	0.485	0.525	0.029	09.71
	1.0 Mg	0.540	1.030	0.470	0.510	0.027	09.04
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Mg	0.690	1.112	0.614	0.630	0.039	13.06
	0.1 Mg	0.678	1.100	0.600	0.620	0.037	12.39
	0.5 Mg	0.667	1.085	0.582	0.610	0.035	11.72
	1.0 Mg	0.656	1.070	0.570	0.601	0.033	11.05

Полученные данные позволяют сделать вывод, что снижение коррозионной активности связано с благоприятным сдвигом электрохимических потенциалов вследствие легирования магнием, а также с особенностями фазового состава исследуемого сплава, включающего твёрдый раствор на основе α -Al и эвтектические составляющие.

Повышение коррозионной стойкости модельного алюминиевого сплава AlBe1 в агрессивной среде хлоридсодержащего раствора NaCl достигается за счёт легирования магнием. Введение магния способствует измельчению

эвтектической структуры сплава, что приводит к заметному снижению скорости коррозионного разрушения. Эти выводы подтверждаются данными таблицы 4.7, отражающими зависимость скорости коррозии и плотности тока коррозии сплава AlBe1 с разным содержанием магния от концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl.

Экспериментально установлено, что легирование сплава AlBe1 магнием в диапазоне до 1.0 мас.% снижает интенсивность анодной коррозии примерно на 30%. При этом наблюдается положительное смещение потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации с увеличением концентрации магния. В то же время повышение концентрации хлорид-ионов (от 0.03% до 3.00% NaCl) приводит к уменьшению значений коррозионных потенциалов и увеличению скорости коррозионного разрушения, что свидетельствует о возрастании чувствительности сплава к агрессивности среды при высоком содержании Cl^- .

Таким образом, улучшение коррозионной устойчивости сплава AlBe1 при легировании магнием обусловлено как модификацией микроструктуры, так и с благоприятным смещением электрохимических характеристик в сторону термодинамически более стабильного состояния.

Система AlBe1-Zn. Использование лития, бериллия и цинка в качестве легирующих элементов алюминиевых сплавов остаётся актуальным направлением в научных исследованиях и промышленности цветной металлургии [202, 216-217].

Дополнительное легирование алюминиевых сплавов щелочными и щелочноземельными металлами не только варьирует их механические и эксплуатационные свойства, но и позволяет изучать особенности физико-химического взаимодействия компонентов сплавов. Это открывает перспективы для создания новых материалов с заданным комплексом характеристик. Особое внимание при производстве облегчённых алюминиевых сплавов на основе бериллия и цинка уделяется исследованию фазовых равновесий, структурных преобразований, а также физико-

химических и механико-технологических свойств, влияющих на технологичность и коррозионную стойкость [7, 196, 202].

Ввиду недостаточной изученности физико-химических свойств сплавов на основе системы алюминий–бериллий, легированных цинком, в настоящем исследовании был выбран сплав AlBe1, модифицированный цинком, в качестве объекта анализа. Временные зависимости потенциала свободной коррозии модельного сплава AlBe1, легированного цинком, в растворе NaCl представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.21.

Таблица 4.7

Временная зависимость потенциала свободной коррозии (Е_{св.кор.}, В, х.с.э.) модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием цинка в среде раствора NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание цинка в сплаве, мас. %	Время выдержки, 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

Анализ полученных данных показывает, что в течение первого часа выдержки в растворе наблюдается смещение потенциала в положительную область. После достижения стационарного уровня потенциал свободной коррозии сохраняется стабильным в течение последующих 1–3 суток, что указывает на установление устойчивого электрохимического состояния поверхности сплава (рис.4.21).

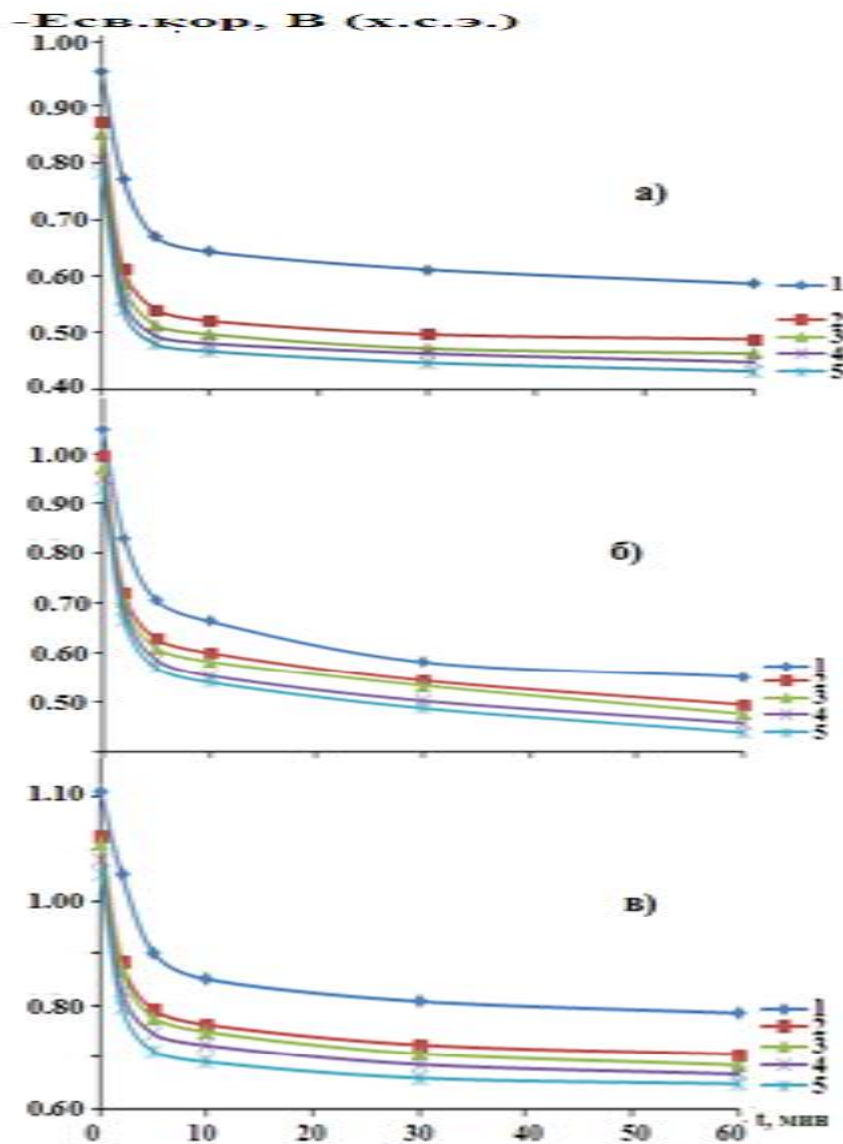


Рисунок 4.21 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (Есв.кор., В) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (кривая 1) и сплавов с содержанием цинка, мас. %: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора NaCl концентрации 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в)

Для исходного сплава AlBe1 и его модификаций с легированием цинком наблюдается тенденция смещения потенциала свободной коррозии в

положительную область по мере увеличения времени выдержки. Для оценки коррозионной стойкости сплавов использовались данные, полученные с помощью полных потенциодинамических кривых. В соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.1, были вычислены значения потенциала коррозии ($E_{\text{корр.}}$), потенциала питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и потенциала репассивации ($E_{\text{реп.}}$). Итоги расчетов приведены в таблице 4.7 - 4.8 и иллюстрированы на рисунке 4.21- 4.22.

Влияние цинковых добавок на анодное поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1 отображено на потенциодинамических анодных поляризационных кривых, представленных на рисунке 4.22.

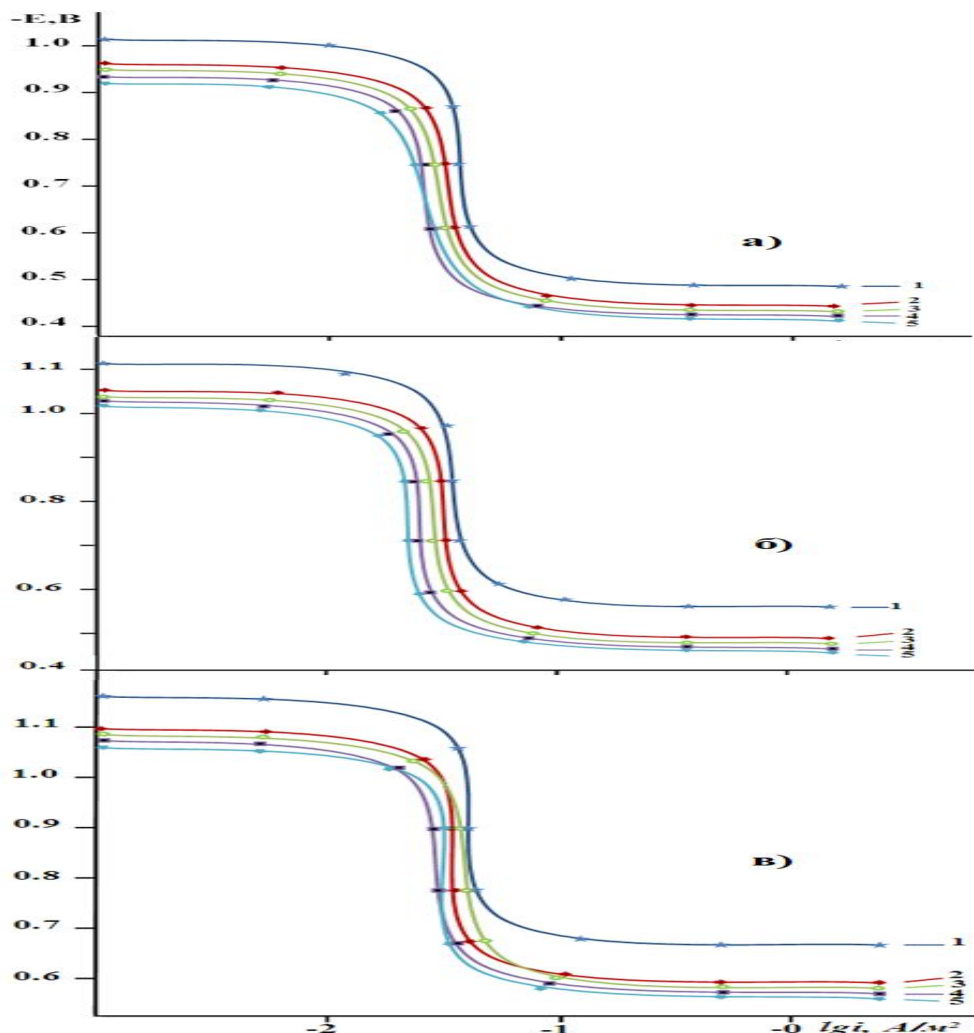


Рисунок 4.22 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (кривая 1) и его модификаций с содержанием цинка (мас.%): 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в растворах NaCl концентраций 0.03 % (а), 0.30 % (б) и 3.00 % (в)

В таблице 4.8 приведены ключевые коррозионно-электрохимические характеристики модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного цинком, в среде раствора NaCl. В частности, приведены значения потенциалов коррозии ($E_{кор.}$), потенциалов питтингообразования ($E_{п.о.}$), потенциалов репассивации ($E_{реп.}$), а также скорости коррозии ($V_{кор.}$) и плотности тока коррозии ($I_{кор.}$).

Таблица 4.8

Коррозионно-электрохимические параметры модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различным содержанием цинка в среде раствора NaCl

Среда NaCl,	Содержание Zn, в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
мас. %		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ 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 Zn	0.480	0.965	0.447	0.491	0.025	8.37
	0.1 Zn	0.460	0.950	0.436	0.480	0.023	7.70
	0.5 Zn	0.448	0.936	0.425	0.470	0.021	7.03
	1.0 Zn	0.435	0.925	0.415	0.460	0.019	6.36
0.30	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05Zn	0.555	1.055	0.492	0.530	0.030	10.05
	0.1 Zn	0.540	1.042	0.480	0.519	0.028	9.38
	0.5 Zn	0.525	1.031	0.466	0.508	0.026	8.71
	1.0 Zn	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 Zn	0.664	1.095	0.590	0.615	0.036	12.06
	0.1 Zn	0.647	1.080	0.580	0.605	0.034	11.39
	0.5 Zn	0.633	1.070	0.570	0.596	0.032	10.72
	1.0 Zn	0.618	1.058	0.561	0.588	0.030	10.05

Из данных таблицы 4.8 следует, что введение цинка в количестве от 0.05 до 1.0 мас.% в модельный алюминиевый сплав AlBe1 при исследовании в

0.03%-ном растворе NaCl вызывает положительное смещение потенциала коррозии. У исходного сплава потенциал репассивации составляет -0.540 В, тогда как при увеличении содержания цинка он возрастает с -0.491 В до -0.460 В, а потенциал питтингообразования с -0.490 В до -0.415 В.

Для сплавов AlBe1, легированных цинком, в более концентрированных растворах NaCl (0.30 и 3.00 %) также отмечается тенденция к смещению потенциалов свободной коррозии в положительную область. Так, потенциал свободной коррозии исходного сплава в 0.30%-ном растворе равен -0.600 В, а при легировании 1.0 мас.% цинка повышается до -0.510 В. Потенциал питтингообразования изменяется с -0.560 В до -0.455 В, потенциал репассивации с -0.580 В до -0.500 В. Аналогичная закономерность сохраняется и при 3.00%-ной концентрации раствора.

Указанные изменения коррелируют с повышением коррозионной стойкости сплавов, что подтверждается уменьшением скорости коррозии и плотности тока коррозии при увеличении содержания цинка. Для сплава с 1.0 мас.% цинка плотность тока коррозии достигает минимального значения — $0.019 \cdot 10^{-2}$ А/м², а скорость коррозии в 0.03%-ном растворе NaCl снижается примерно на 80% по сравнению с исходным составом.

Графическая зависимость (рис. 4.26 б) демонстрирует снижение плотности тока коррозии с увеличением концентрации цинка в сплаве AlBe1.

Таким образом, легирование модельного алюминиевого сплава AlBe1 цинком в пределах до 1.0 мас.% существенно повышает его анодную устойчивость в среде NaCl, сопровождаясь положительным сдвигом потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации, а также значительным снижением скорости коррозионного разрушения.

Система AlBe1-Cd. Выбор кадмия в качестве легирующего компонента объясняется его положительным влиянием на прочность алюминиевых сплавов [170–193].

Координаты основных электрохимических потенциалов — потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$), коррозии ($E_{\text{кор.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и

репассивации ($E_{\text{реп.}}$) – для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с добавкой кадмия приведены в таблице 4.10 [220].

Образцы выдерживали в растворах NaCl различной концентрации до установления стационарного потенциала перед началом потенциодинамической развертки. Значения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) определяли по зависимости потенциала от времени. Временные зависимости потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1, легированного кадмием, в растворах NaCl представлены на рисунке 4.23. Из данных видно, что в течение первого часа выдержки потенциал стабилизируется и сохраняет постоянное значение в последующие 1–3 суток. Для исходного сплава и сплавов с кадмием характерно постепенное смещение потенциала свободной коррозии в положительную область во времени.

Анализ кривых на рисунке 4.23, отражающих зависимость потенциала свободной коррозии от времени для сплавов AlBe1 с кадмием в растворах NaCl концентраций 0.03; 0.30 и 3.0 %, показывает резкое положительное смещение потенциала в первые минуты контакта образца с раствором [220]. При увеличении концентрации хлорид-ионов наблюдается снижение потенциала свободной коррозии, что свидетельствует о понижении коррозионной устойчивости сплавов в более агрессивных средах.

Сравнение потенциалов коррозии ($E_{\text{кор.}}$) показывает, что более положительные значения характерны для сплавов AlBe1 в среде 0.03%-ного NaCl, тогда как более отрицательные — для сплавов в 3.0%-ном растворе NaCl.

Так, после одного часа выдержки в 0.03%-ном растворе NaCl потенциал свободной коррозии исходного алюминиевого сплава AlBe1 составляет -0.560 В, тогда как для сплавов с 0.5 и 1.0 мас.% кадмия значения потенциала равны -0.425 В и -0.410 В соответственно (рис. 4.23б). При увеличении содержания кадмия потенциал свободной коррозии после одного часа выдержки во всех исследованных концентрациях NaCl (0.03; 0.30 и 3.0%) сдвигается в более положительную область.

На рисунке 4.24 представлены потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплавов AlBe1, легированных кадмием, в растворах NaCl с концентрацией 0.03; 0.30 и 3.0%. Кривые сплавов с кадмием (0.01–1.0 мас.%) смещены в область более положительных потенциалов по сравнению с исходным сплавом (1), что указывает на снижение скорости анодной коррозии.

Основные коррозионно-электрохимические параметры модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с кадмием приведены в таблице 4.9. Результаты подтверждают, что добавление кадмия в количестве 0.1–1.0 мас.% способствует положительному сдвигу потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, повышая коррозионную устойчивость сплава [220].

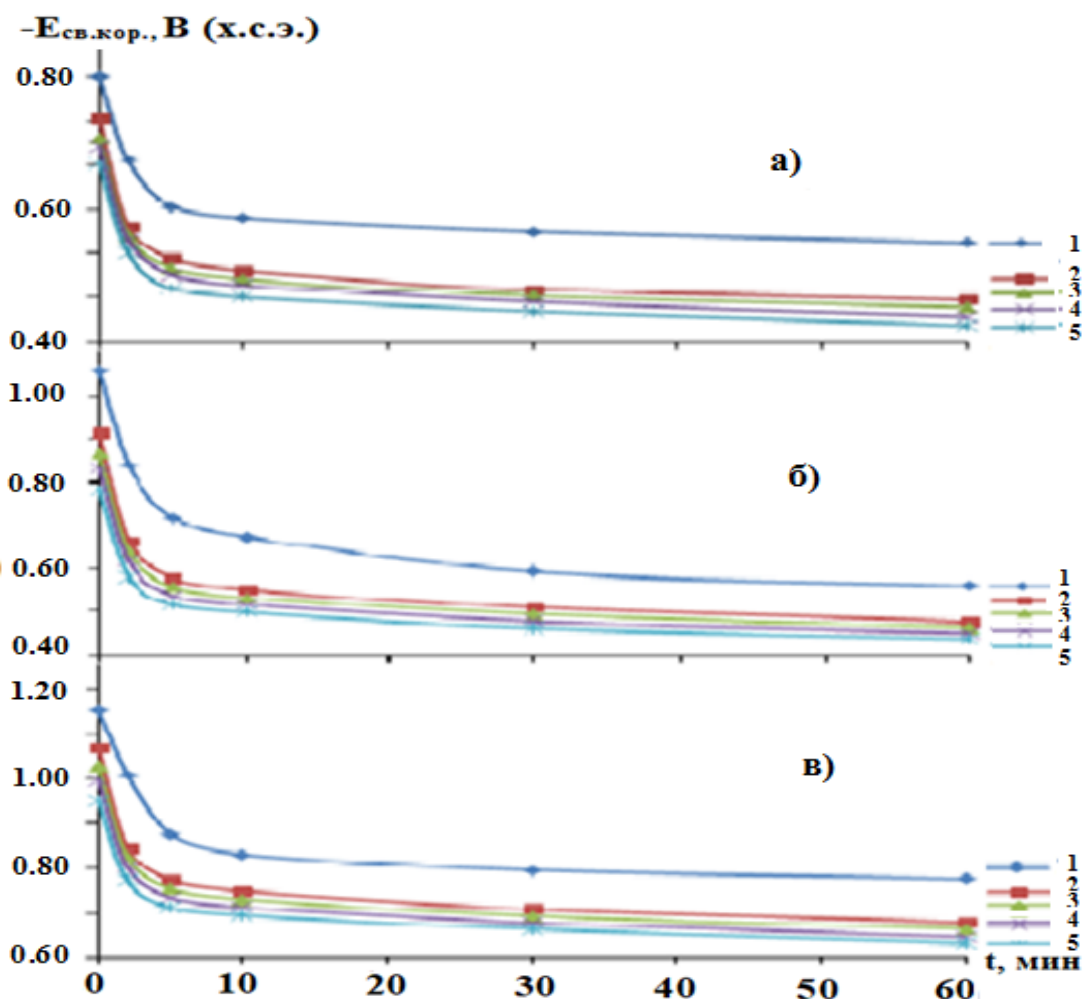


Рисунок 4.23 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1), легированного кадмием, мас.‰: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в растворе NaCl с концентрацией 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в)

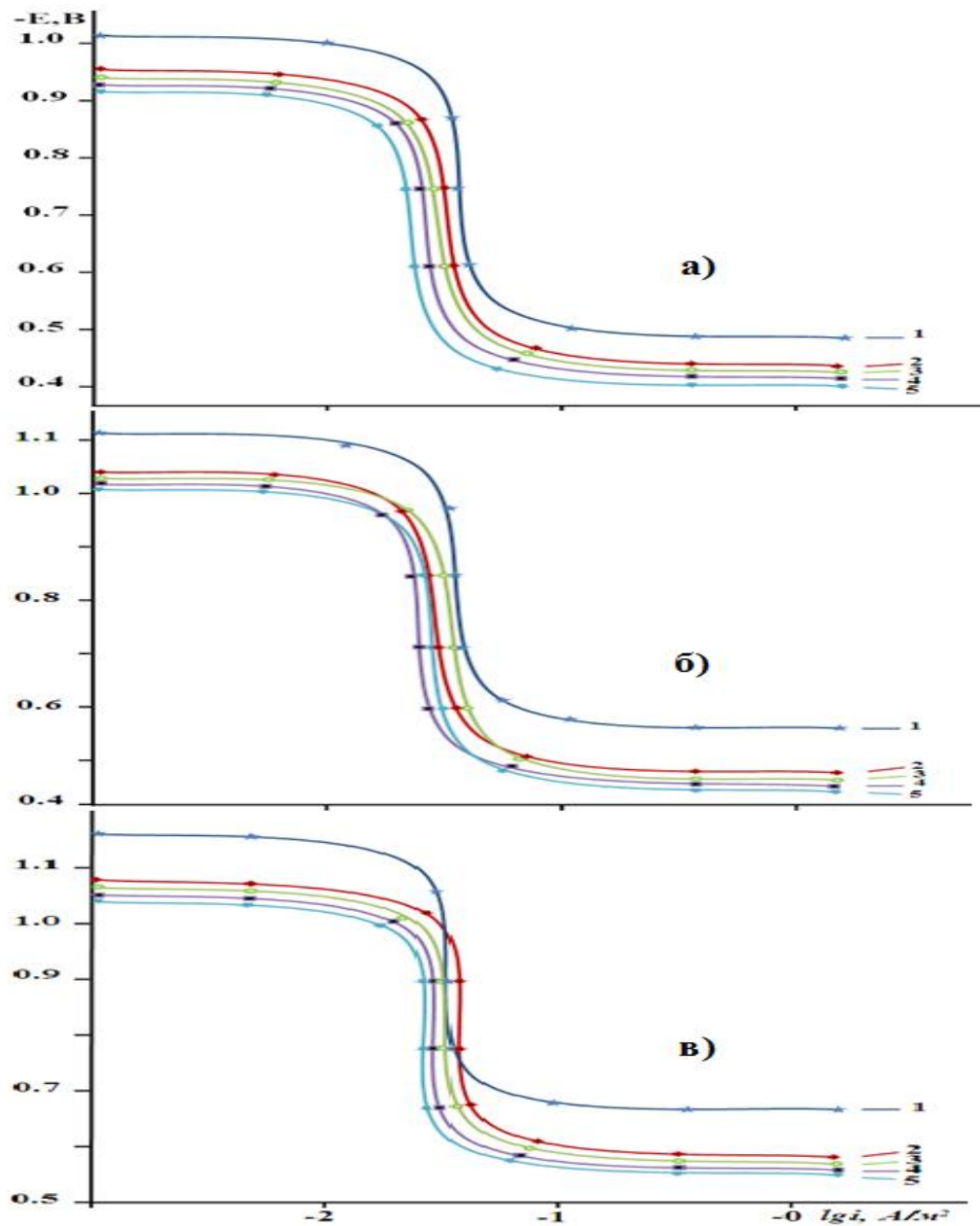


Рисунок 4.24 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) модельного алюминиевого сплава AlBe1 (1), легированного кадмием, мас. %: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в растворе NaCl с концентрацией 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в)

Увеличение концентрации хлорид-ионов в растворах NaCl приводит к росту скорости коррозии алюминиевых сплавов независимо от содержания кадмия. Это сопровождается сдвигом электрохимических потенциалов в более отрицательную область.

Введение кадмия в сплав AlBe1 в пределах до 1.0 мас. % существенно снижает плотность тока коррозии. Так, в 0.03%-ном растворе NaCl плотность

тока уменьшается с 3.1×10^{-4} А/м² у исходного сплава до 1.6×10^{-4} А/м² при содержании 1.0 мас.% кадмия, что соответствует снижению примерно на 50% (см. табл. 4.9). Аналогичная тенденция наблюдается для концентраций кадмия от 0.05 до 1.0 мас.%, при этом скорость коррозии снижается в среднем на 50% по сравнению с нелегированным сплавом [220].

На рисунках 4.25 представлены зависимости скорости коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками магния (а), цинка (б) и кадмия (в) в среде раствора NaCl концентраций 0.03 % (1), 0.3 % (2) и 3.0 % (3). Из представленных графиков видно, что минимальная скорость коррозии наблюдается у сплавов AlBe1, легированных 1.0 мас.% магния, цинка и кадмия. Следовательно, данные составы можно считать оптимальными с точки зрения повышения коррозионной стойкости.

При этом скорость коррозии всех исследованных сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl, независимо от типа и количества легирующего элемента – магния, цинка или кадмия (см. рис. 4.26).

Например, исходный сплав AlBe1 демонстрирует скорость коррозии, превышающую аналогичный показатель у легированных кадмием сплавов на 30–50%. Минимальные значения скорости коррозии и плотности тока соответствуют сплаву, легированному 1.0 мас.% кадмия, что позволяет рассматривать данный состав как оптимальный с точки зрения повышения коррозионной стойкости.

Видно, что увеличение содержания магния, цинка и кадмия в алюминиево-бериллиевом сплаве AlBe1 до 1.0 мас.% эффективно снижает скорость коррозии и плотность тока коррозии в среде раствора NaCl, что свидетельствует о существенном улучшении анодной устойчивости сплава.

Таким образом, было установлено, что легирование модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, с легирующих металлов в количестве до 1.0 мас.% существенно повышает его анодную устойчивость и растворическую стабильность в среде NaCl. Разработанные составы тройных

сплавов могут служить основой для создания новых алюминиевых материалов на базе AlBe1 с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Отмечено, что при легировании магнием, цинком и кадмием в диапазоне 0.05–1.0 мас.% и увеличении концентрации раствора NaCl наблюдается закономерное снижение потенциала свободной коррозии. Эта тенденция указывает на уменьшение коррозионной стойкости сплавов с ростом содержания хлорид-ионов в среде.

Таблица 4.9

Коррозионно-электрохимические параметры модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного кадмием, в растворах NaCl

Среда NaCl	Содержание Cd в сплав	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
	мас. %	-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
	0.05Cd	0.455	0.955	0.437	0.481	0.023	7.70
	0.1 Cd	0.442	0.940	0.425	0.470	0.020	6.70
	0.5 Cd	0.425	0.930	0.416	0.460	0.018	6.03
	1.0 Cd	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 Cd	0.530	1.040	0.480	0.520	0.027	9.04
	0.1 Cd	0.520	1.030	0.468	0.510	0.025	8.37
	0.5 Cd	0.510	1.020	0.457	0.500	0.023	7.70
	1.0 Cd	0.500	1.010	0.450	0.490	0.021	7.03
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Cd	0.642	1.080	0.581	0.600	0.034	11.39
	0.1 Cd	0.628	1.068	0.569	0.590	0.031	10.38
	0.5 Cd	0.612	1.052	0.560	0.580	0.029	9.71
	1.0 Cd	0.600	1.041	0.550	0.570	0.027	9.04

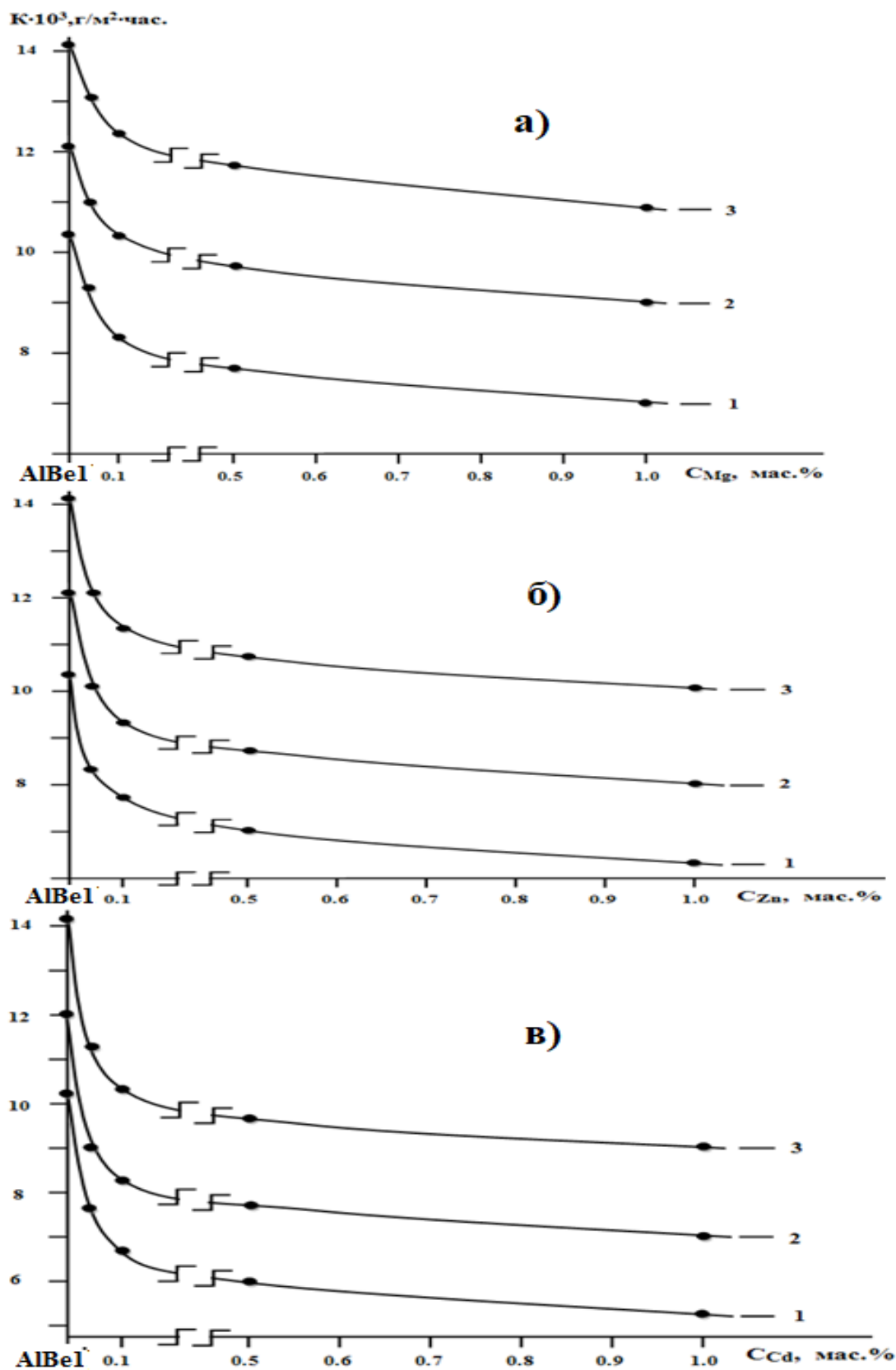


Рисунок 4.25 - Зависимость скорости коррозии модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1, легированного магнием (а), цинком (б) и кадмием (в), в среде раствора NaCl концентраций 0.03 % (1), 0.3 % (2) и 3.0 % (3) [201]

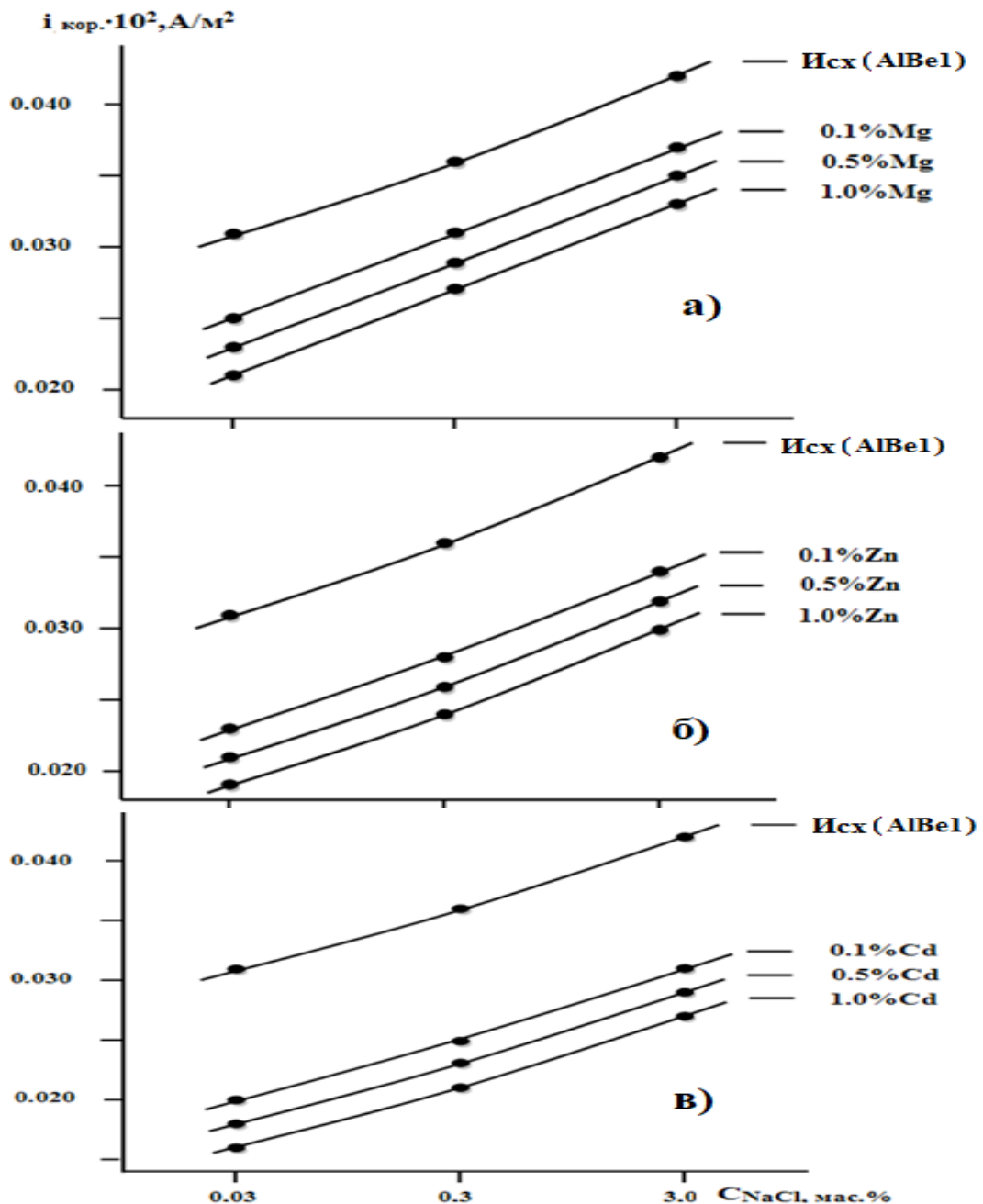


Рисунок 4.26 - Зависимость плотности тока коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного магнием (а), цинком (б) и кадмием (в), от концентрации раствора NaCl

4.5. Влияние титана, ванадия и ниобия на анодную устойчивость модельного алюминиевого сплава AlBe1 в среде раствора NaCl

Разработка и внедрение новых подходов к защите материалов от коррозионного износа играет ключевую роль как в уменьшении экономических убытков, связанных с разрушением конструкций, так и в обеспечении стабильного развития технологий [199]. Одним из эффективных

способов улучшения характеристик алюминиевых сплавов является легирование. Введение даже небольших количеств титана способствует значительному повышению прочностных параметров: возрастает предел упругости, а также увеличивается сопротивление растягивающим нагрузкам.

Наиболее высокими механическими характеристиками обладает алюминиевый сплав с содержанием 2 мас.% титана, у которого сопротивление разрыву превышает аналогичный показатель чистого алюминия примерно в три раза, а упругость приближается к упругости пружинной бронзы [159-160].

В свете вышеизложенного особый интерес в металлургии представляют алюминиевые сплавы, модифицированные добавками бериллия, магния и титана, поскольку они обладают высоким потенциалом для дальнейшего совершенствования эксплуатационных характеристик. На сегодняшний день активно продолжаются исследования, направленные на выявление новых свойств алюминиево-титановых сплавов и расширение сфер их применения. Одним из распространённых методов оценки коррозионной стойкости металлических материалов является анализ зависимости скорости их электрохимического растворения от значения потенциала. Для определения электродного потенциала в условиях пассивного состояния и в процессе пассивации используется потенциостатический подход [200].

В данном разделе представлены результаты экспериментального изучения влияния легирующих элементов – титана, ванадия и ниобия – на коррозионно-электрохимическое поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1 (алюминий с добавлением 1 мас.% бериллия) в растворе NaCl.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы алюминиевого сплава AlBe1, легированные титаном, ванадием и ниобием в концентрациях 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.%. Химический состав контролировался методами качественного и количественного анализа. Отливка проводилась в графитовые изложницы, полученные стержни имели диаметр 8 мм и длину 140 мм. Нерабочая часть изолировалась смесью канифоли и парафина (1:1), а в качестве рабочей поверхности использовался торец образца. Перед

испытаниями торец шлифовали, полировали, обезжиривали и промывали спиртом, после чего образец погружали в раствор NaCl. Коррозионная стойкость оценивалась по потенциодинамическим кривым с расчетом потенциалов: коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп.}}$). Результаты представлены в таблицах 4.10–4.11 и на рисунках 4.27–4.35.

Система AlBe1-Ti. На рисунке 4.27 показана полная анодная поляризационная кривая (скорость развертки — 2 мВ/с) алюминиевого сплава AlBe1 с добавлением 1.0 мас.% титана в 3.0%-ном растворе NaCl. Перед началом поляризации образцы выдерживались в растворе до стабилизации потенциала, что позволяло зафиксировать значение свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$). Поляризация проводилась в анодном направлении — от установившегося потенциала до резкого увеличения тока, указывающего на начало питтингообразования. Этот переход чётко прослеживается на кривой и служит основой для оценки устойчивости сплава к коррозии. $E_{\text{св.кор.}}$ определялся по графику зависимости потенциала (E , мВ) от времени выдержки (t , мин) в растворе. Соответствующие данные представлены в таблице 4.10 и на рисунке 4.27. Как видно, в течение первого часа потенциал стабилизируется, а в дальнейшем (до 3 суток) остаётся практически неизменным, что свидетельствует о формировании устойчивого электрохимического состояния в исследуемой среде [221-223].

На кривой обозначены ключевые потенциалы: $-E_{\text{св.кор.}}$ — потенциал свободной коррозии; $-E_{\text{п.о.}}$ — потенциал питтингообразования; $-E_{\text{реп.}}$ — потенциал репассивации.

Как для исходного сплава AlBe1, так и для его модификаций с добавлением титана, отмечается постепенное смещение потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) в положительную сторону по мере увеличения времени выдержки. Эта тенденция подтверждается результатами, представленными в таблице 4.10 и на рисунке 4.28, где показана временная зависимость $E_{\text{св.кор.}}$ для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с титаном.

После установления стационарного потенциала проводились потенциодинамические измерения.

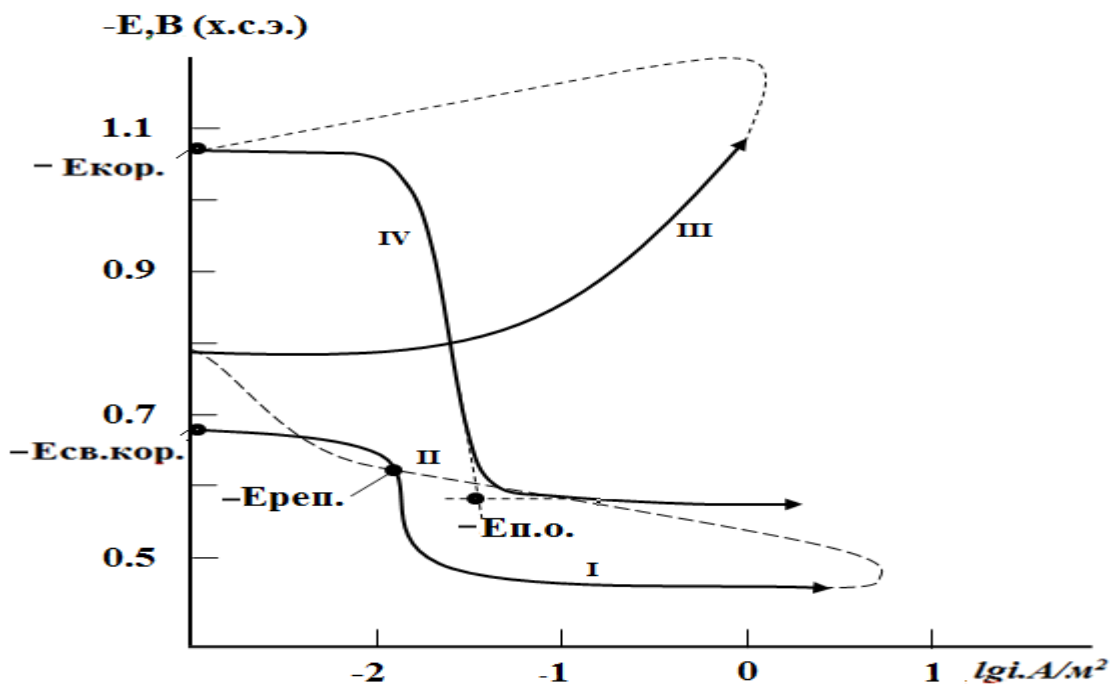


Рисунок 4.27 – Полная поляризационная кривая (скорость развертки 2 мВ/с) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас. % Ti, в среде раствора 3.0%-ного NaCl

«Коррозионная стойкость сплавов оценивалась по полным потенциодинамическим кривым, снятым при анодной поляризации со скоростью развертки 2 мВ/с. В соответствии с методикой исследования определялись основные электрохимические характеристики:

- потенциал коррозии ($E_{кор.}$),
- потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$),
- потенциал репассивации ($E_{реп.}$).

На рисунке 4.29 представлены анодные поляризационные кривые сплава AlBe1 с различным содержанием титана (мас. %): 0.05 (кривая 2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5), в растворах NaCl с концентрацией 0.03%, 0.3% и 3.0%. Результаты экспериментов показывают, что добавление титана вызывает смещение анодных кривых в сторону более положительных потенциалов во всех исследуемых условиях.

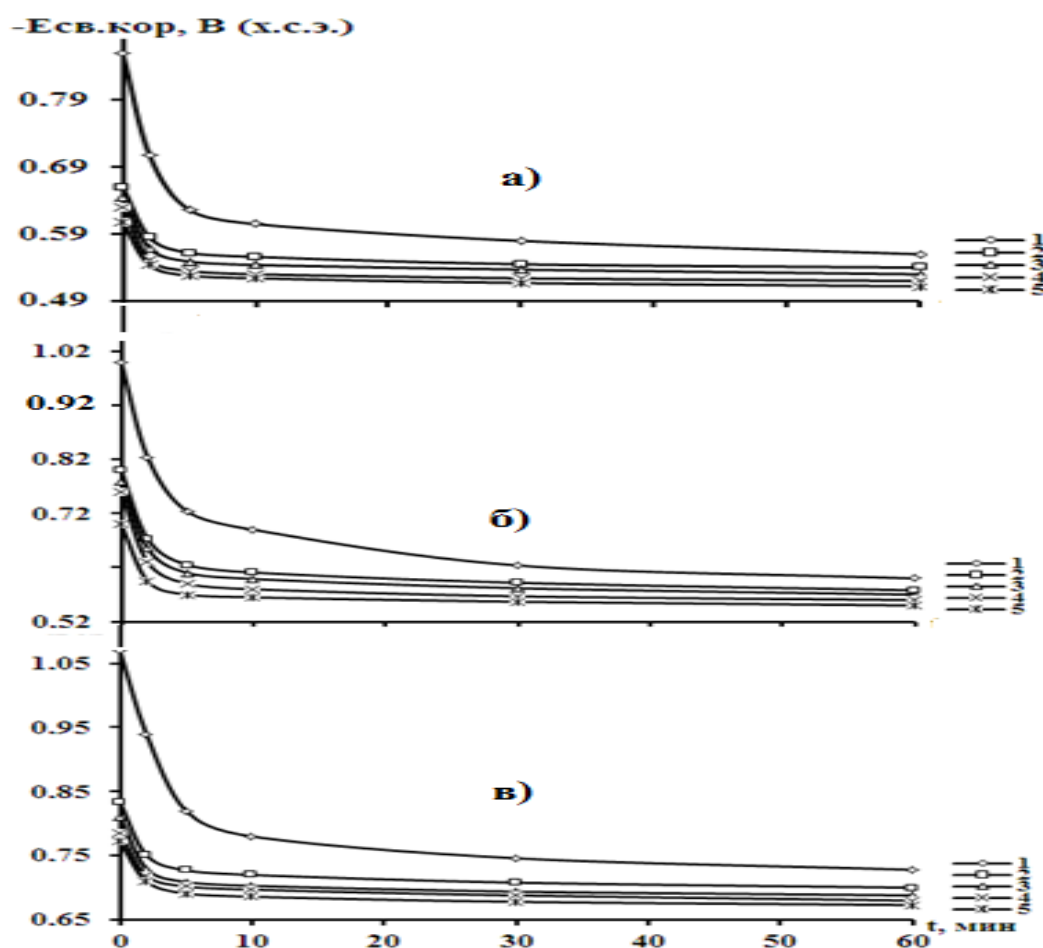


Рисунок 4.28 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1) и сплавов, содержащих титан в количестве (мас. %): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl различной концентрации: а – 0.03%, б – 0.3%, в – 3.0% [204]

Введение титана в концентрациях от 0.005 до 1.0 мас.% позволяет снизить скорость анодной коррозии до 30% по сравнению с немодифицированным сплавом» [222 - 223]. Независимо от содержания титана, наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную сторону, что свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости сплавов.

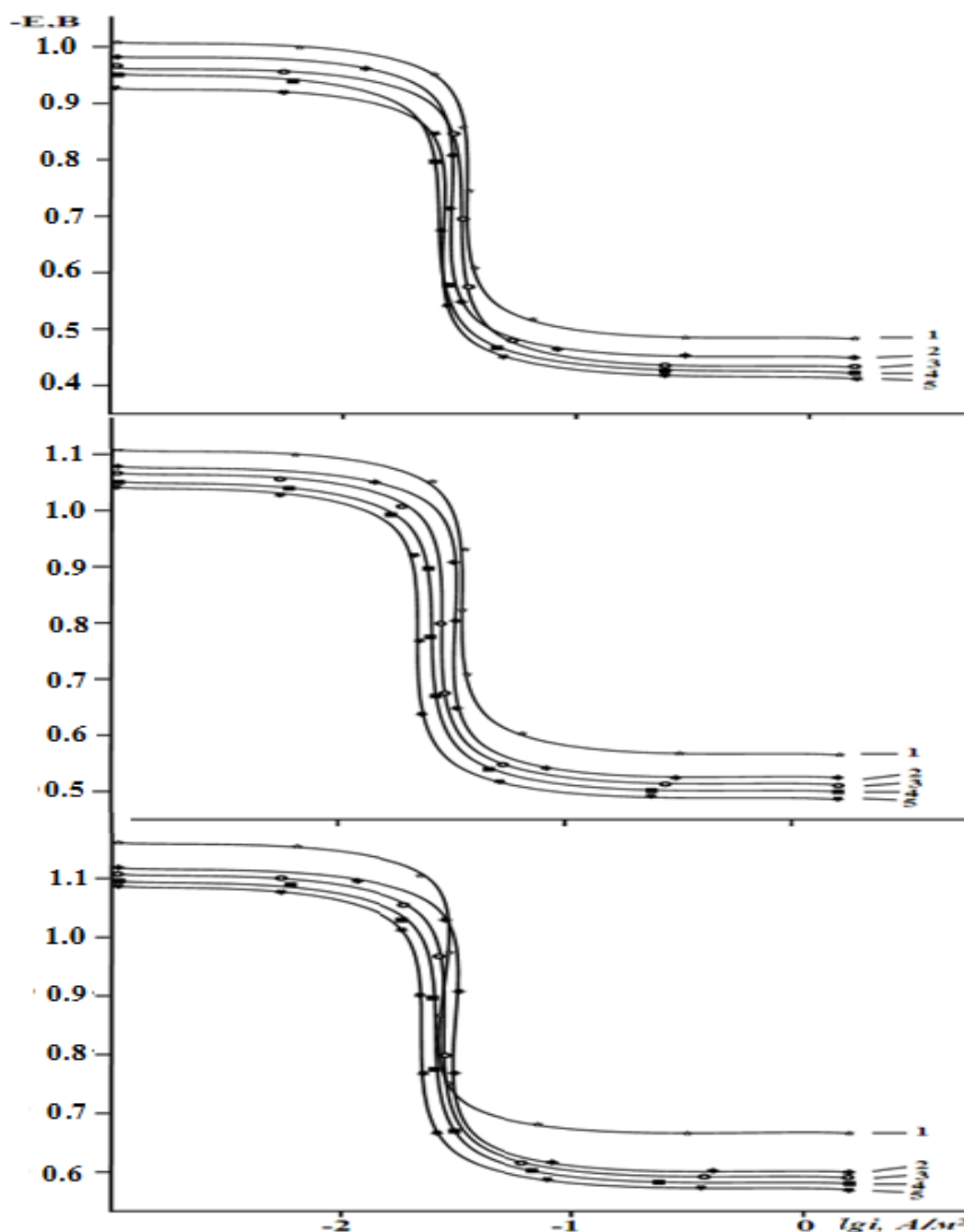


Рисунок 4.29 – Влияние содержания титана на анодные потенциодинамические поляризационные кривые сплава AlBe1 в растворах NaCl различной концентрации (а – 0.03%, б – 0.3%, в – 3.0%), при скорости развертки 2 мВ/с [204]

Однако с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl скорость коррозии возрастает, а указанные потенциалы смещаются в отрицательную область. Для исходного сплава AlBe1 потенциал начала питтингообразования ($E_{п.о.}$) снижается с -0.490 В при 0.03% NaCl до -0.560 В при 0.3% и до -0.670 В при 3.0%. Аналогичная тенденция отмечается и для

потенциалов свободной коррозии и коррозии. Увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к существенному росту питтинговой коррозии, что подтверждается увеличением анодной плотности тока.

Согласно таблице 4.11, скорость коррозии исходного сплава AlBe1 в растворе 0.03% NaCl составляет примерно $-0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м² и снижается до $0,020 \cdot 10^{-2}$ А/м² при легировании титана. В средах с концентрациями 0.3% и 3.0% NaCl значения изменяются от $-0.036 \cdot 10^{-2}$ до $0,026 \cdot 10^{-2}$ А/м² и от $-0,042 \cdot 10^{-2}$ до $0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м² соответственно при содержании титана в диапазоне 0.05–1.0 мас.%. В среднем скорость коррозии алюминийево-бериллиевых сплавов с добавками титана (0.01–1.0 мас.%) снижается примерно на 15% по сравнению с базовым сплавом. Легирование титана способствует уменьшению анодной коррозии, что подтверждается смещением анодных поляризационных кривых в сторону более положительных потенциалов.

Однако рост концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl вызывает увеличение коррозионной активности сплавов вне зависимости от содержания титана. Минимальные значения плотности тока и скорости коррозии отмечены для сплава AlBe1 с 1.0 мас.% титана [221-222]. Снижение коррозионной активности связано с положительным смещением электрохимических потенциалов при легировании титана в различных средах NaCl.

Коррозионная стойкость сплавов также связана с их структурными особенностями. Структура сплава AlBe1 представляет собой эвтектический состав на основе твердого раствора α -Al с включениями интерметаллических фаз. Модифицирование титановыми добавками способствует измельчению структуры эвтектики, что положительно влияет на коррозионную устойчивость в хлоридсодержащей среде.

Установленные зависимости подтверждаются результатами, представленными в таблице 4.11, в которой отражены изменения скорости коррозии и плотности тока коррозии сплавов в зависимости от содержания титана и концентрации раствора NaCl.

По литературным данным, увеличение содержания алюминия в алюминиево-титановых сплавах сопровождается снижением температуры плавления, однако улучшает механические характеристики, в частности повышает прочность до температур порядка 600 °С. С ростом содержания алюминия также увеличивается модуль нормальной упругости и повышается температура разупрочнения сплава.

Проведённые исследования показали, что легирование сплава AlBe1 титаном в количестве до 1.0 мас. % обеспечивает повышение анодной устойчивости в среде NaCl примерно на 30%. С увеличением содержания титана наблюдается положительное смещение потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп.}}$). В то же время повышение концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl вызывает отрицательное смещение этих потенциалов и сопровождается увеличением скорости коррозии. При увеличении концентрации NaCl в 10 и 100 раз (с 0.03% до 0.3% и до 3.0%) потенциалы $E_{\text{п.о.}}$ и $E_{\text{реп.}}$ для сплава AlBe1 с титановыми добавками смещаются в более отрицательную область.

Таким образом, независимо от содержания титана, переход от разбавленного к более концентрированному раствору сопровождается снижением потенциала свободной коррозии. Указанные закономерности характерны для легированных сплавов AlBe1 с содержанием титана в пределах 0.05-1.0 мас. % [221].

Система AlBe1-V. Зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) во времени для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками ванадия приведена в таблице 4.10 и на рисунке 4.30. Данные показывают, что в течение первого часа выдержки в растворах NaCl с концентрациями 0.03%, 0.3% и 3.0% потенциал стабилизируется и сохраняется практически неизменным до 72 часов. Введение ванадия в количестве 0.05-1.0 мас.% способствует смещению $E_{\text{св.кор.}}$ в положительную область, что свидетельствует о стабилизации пассивного состояния поверхности. При этом рост

концентрации хлорид-ионов снижает значения потенциала свободной коррозии, указывая на повышение коррозионной активности среды.

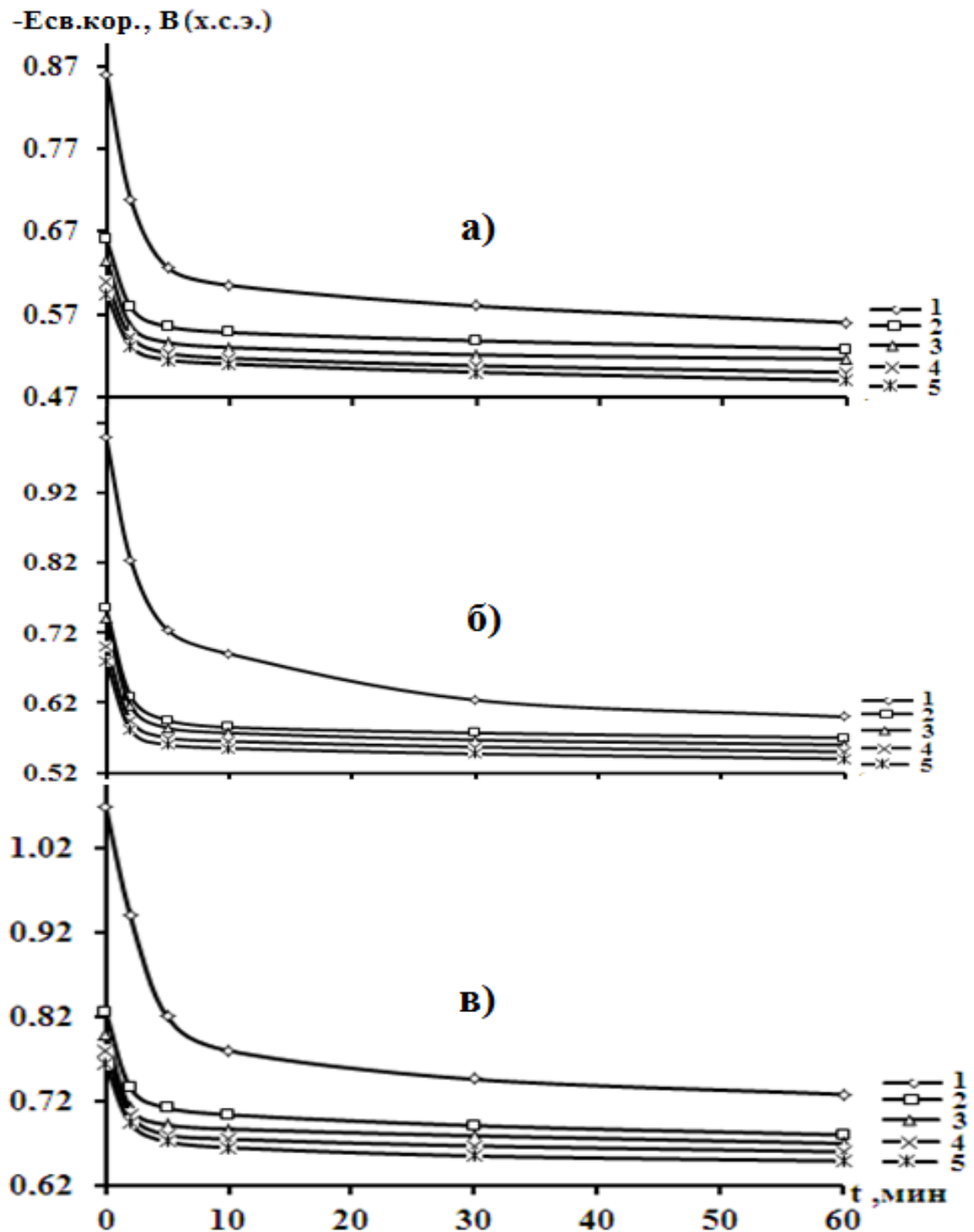


Рисунок 4.30 – Временная динамика потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}, \text{В}$) для модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (кривая 1) и его вариантов с ванадием в концентрациях 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5) мас.% в растворах NaCl с разной концентрацией: а – 0.03%, б – 0.3%, в – 3.0% [205]

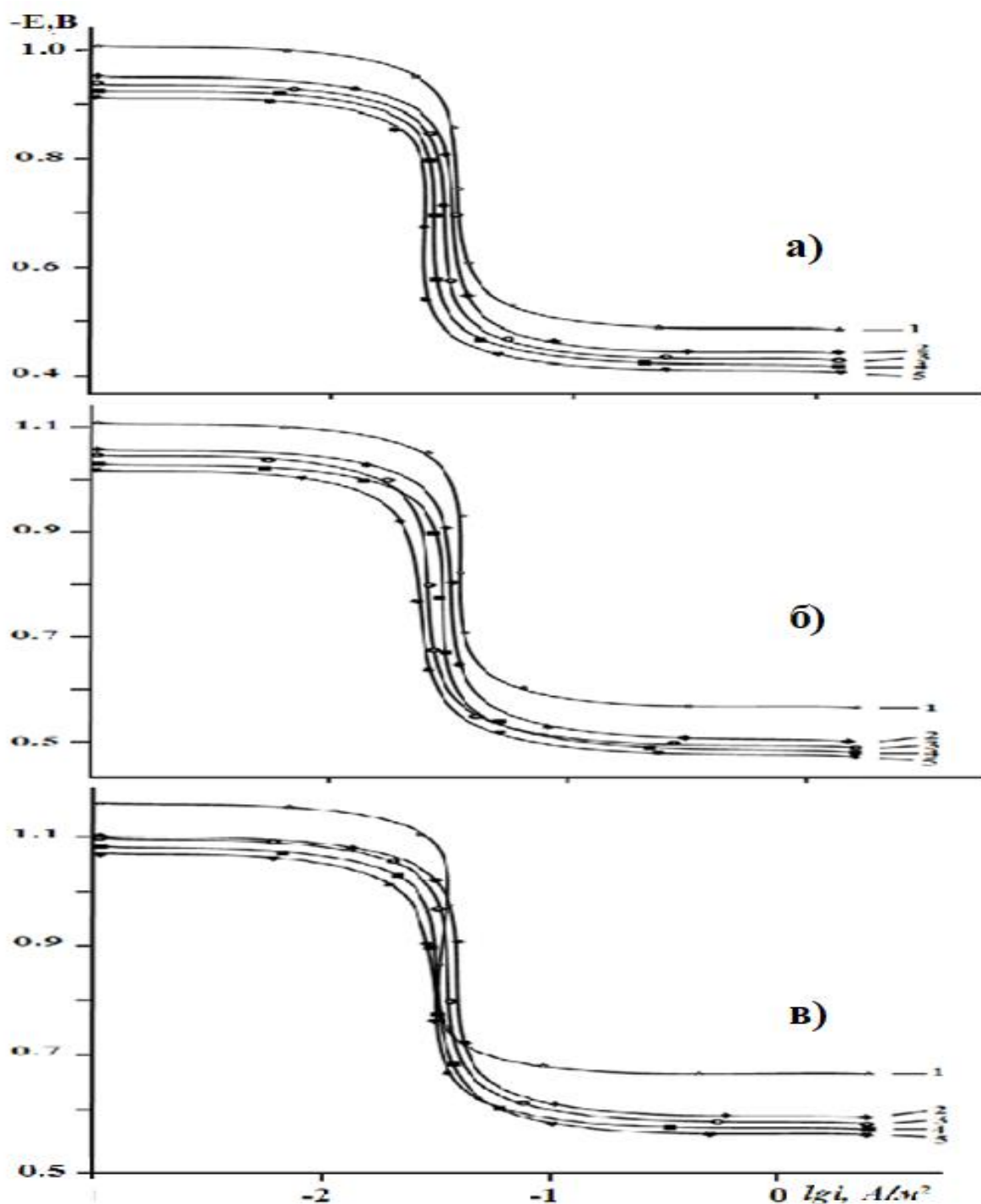


Рисунок 4.31 – Анодные потенциодинамические кривые (скорость развертки 2 мВ/с) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (кривая 1) и сплавов, легированных ванадием в количестве (мас. %): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в растворах NaCl с концентрацией: а – 0.03%, б – 0.3%, в – 3.0% [205]

При любом содержании ванадия повышение концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl вызывает увеличение скорости коррозии, что связано с усилением процессов питтинговой коррозии (см. табл. 4.11). Как известно, в хлоридсодержащих средах алюминий подвержен питтингообразованию. Этот

процесс инициируется адсорбцией хлорид-ионов на поверхности металла с последующим образованием растворимых комплексов алюминия. Местами локального разрушения пассивной плёнки становятся участки с повышенной концентрацией адсорбированных Cl^- -ионов.

Питтинговая коррозия возникает из-за диффузии хлорид-ионов в защитную оксидную плёнку металла. При приближении электродного потенциала к значению $E_{\text{п.о.}}$ хлориды начинают накапливаться в оксидном слое, что приводит к его локальному разрушению и формированию питтингов — очагов коррозионного поражения. По данным электрохимических исследований, хлорид-ион адсорбируется на внешней поверхности пассивной плёнки толщиной 15–20 Å, что способствует её разрушению и локальному растворению металла.

Потенциал питтингообразования у всех образцов алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 , легированного ванадием, снижается с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе, что подтверждают данные таблицы 4.11. Повышение концентрации хлоридов усиливает скорость инициирования питтинговой коррозии.

Легирование ванадием улучшает электрохимические свойства исходного сплава, снижая скорость коррозии в растворах NaCl разной концентрации. Это связано с особенностями структуры сплава — он состоит из включений α -феррита Al (твёрдого раствора) и эвтектики. Добавки ванадия способствует измельчению кристаллов эвтектики, что повышает коррозионную стойкость тройных сплавов в агрессивных хлоридных средах.

Эти выводы подтверждаются зависимостями скорости и плотности тока коррозии модельного сплава AlBe1 с ванадием от концентрации NaCl , представленными в таблице 4.11. При увеличении содержания ванадия плотность тока коррозии и скорость коррозии сплава снижаются примерно на 40%. В то же время значения потенциалов питтингообразования и репассивации возрастают с ростом концентрации ванадия.

Таким образом, результаты исследования электрохимических характеристик модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием свидетельствуют, что введение ванадия в количестве 0.1–1.0 мас. % является оптимальным для достижения минимальной скорости коррозии и повышения коррозионной стойкости сплава.

Система AlBe1-Nb. В данном разделе представлены результаты исследования электрохимических свойств модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ниобием. Согласно литературным данным, добавление ниобия в алюминиевые сплавы оказывает положительное влияние на их структуру и физико-механические свойства, что расширяет возможности их применения в различных отраслях промышленности – включая автомобилестроение, судостроение, авиационно-космическую технику и ракетостроение [199].

Перед началом измерений образцы выдерживались в растворах NaCl различной концентрации (0.003%, 0.3% и 3.0%) до установления стационарного потенциала. Значения потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) определялись по зависимости потенциала (E , мВ) от времени (t , мин). На рисунке 4.32 и в таблице 4.10 показана временная динамика $-E_{\text{св.кор.}}$ для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ниобием в количестве 0.05–1.0 мас.%, в растворах NaCl с концентрациями 0.003%, 0.3% и 3.0%.

Анализ данных свидетельствует, что потенциал свободной коррозии стабилизируется в течение первого часа выдержки во всех образцах (рис. 4.32). Добавки ниобия способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область, что свидетельствует о снижении анодной активности сплава и повышении его коррозионной устойчивости в средах с различной концентрацией хлорид-ионов. Указанные зависимости подтверждают стабилизирующее влияние ниобия на электрохимическое поведение сплава AlBe1 в агрессивных хлоридсодержащих растворах.

Результаты исследования электрохимического поведения модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного ниобием, в растворах хлорида натрия различной концентрации (табл. 4.11) свидетельствуют о резком смещении потенциала свободной коррозии в положительную область уже в первые минуты после погружения образцов в раствор. В течение 40–60 минут у всех исследуемых сплавов с добавками ниобия наблюдается стабилизация потенциала, указывающая на установление стационарного электрохимического состояния.

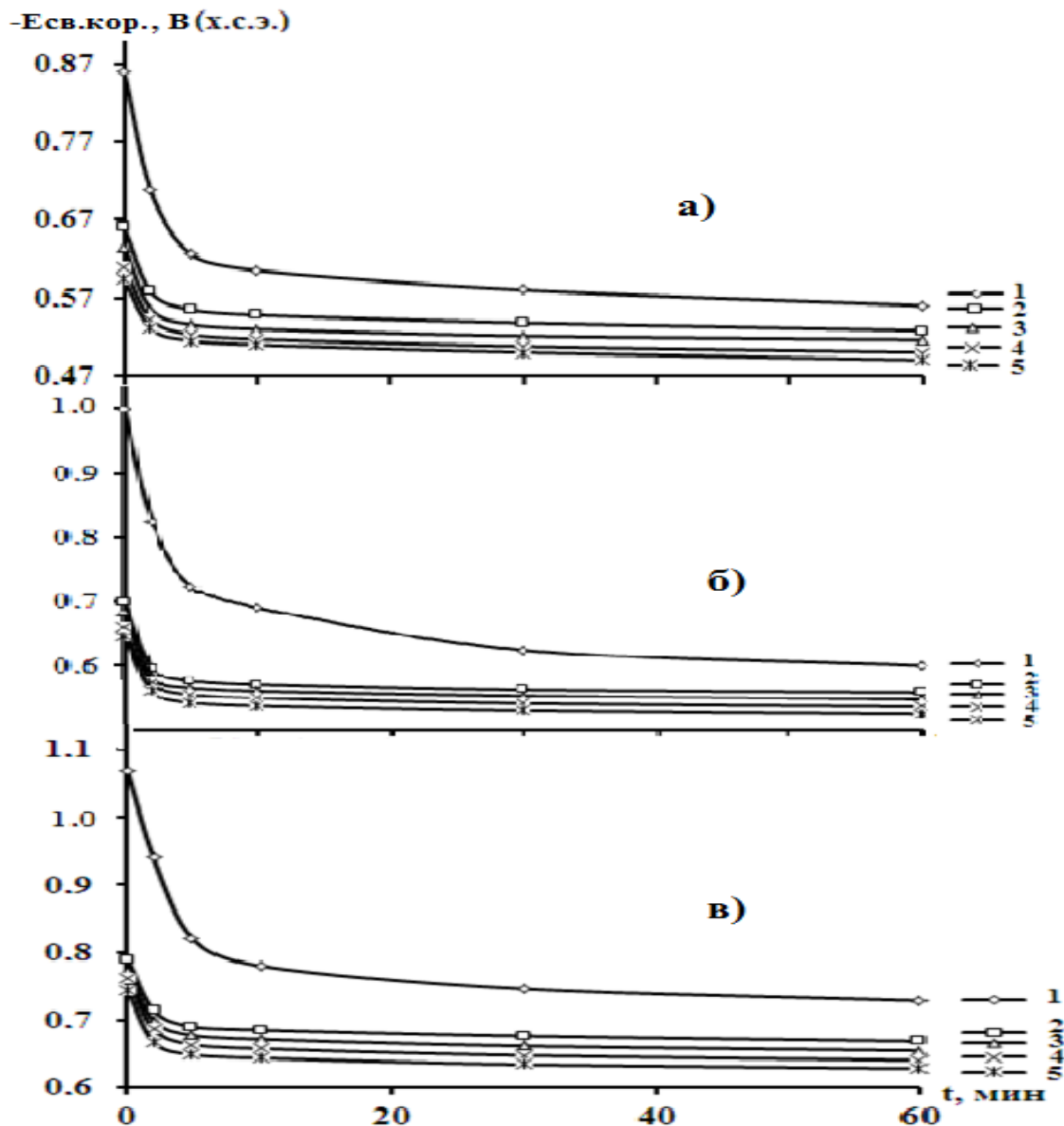


Рисунок 4.32 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}, \text{В}$) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1) и сплавов, легированных ниобием в количестве (мас. %): 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в растворах NaCl с концентрацией: а – 0.03%, б – 0.3%, в – 3.0%

Добавки ниобия в пределах 0.05–0.5 мас. % способствуют облагораживанию потенциала свободной коррозии, то есть его смещению в положительную область. Эта закономерность прослеживается во всех исследованных средах и подтверждается как табличными данными (табл. 4.11), так и графиками на рисунке 4.32.

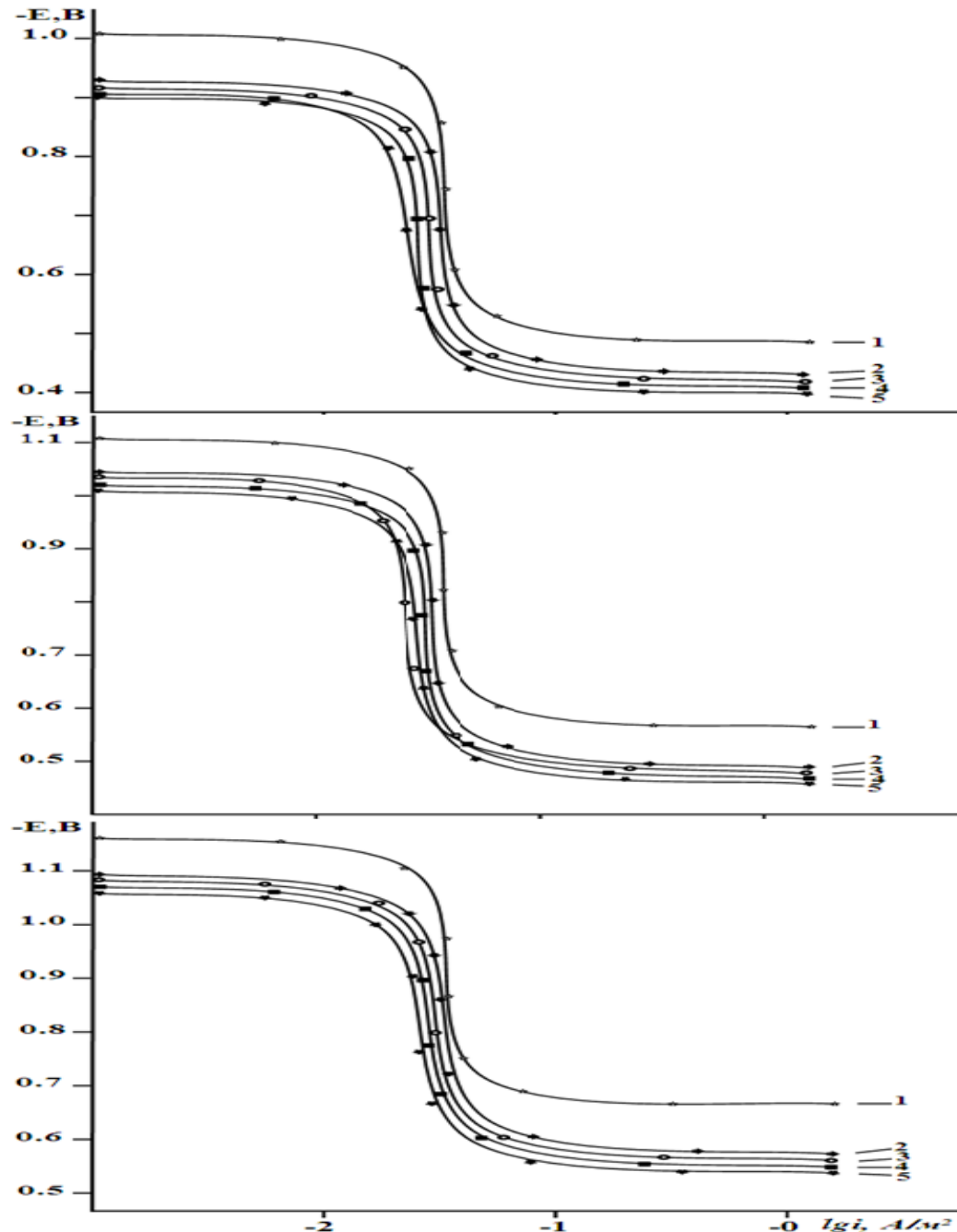


Рисунок 4.33 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), легированного ниобием, мас. %: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в)

Из них видно, что как для исходного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, так и для его модификаций, легированных ниобием, характерно положительное смещение потенциала свободной коррозии с течением времени в средах с различной концентрацией хлорид-ионов.

Смещение потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) в положительную область при добавлении ниобия к алюминиево-бериллиевому сплаву AlBe1 может связано с изменением электрохимических свойств поверхности сплава и её взаимодействием с раствором. Потому, что ниобий относится к активным формирователям пассивных плёнок, и его присутствие способствует ускоренному образованию более устойчивого и плотного пассивного слоя на поверхности сплава. Это уменьшает анодную растворимость алюминиевой матрицы в хлоридсодержащей среде, тем самым смещая потенциал коррозии в более положительную область.

Анодные потенциодинамические кривые (скорость сканирования 2 мВ/с) сплавов AlBe1, содержащих 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас. % ниобия, в растворах NaCl различной концентрации приведены на рисунке 4.33. Из графиков видно, что все легированные сплавы демонстрируют смещение анодных кривых в сторону более положительных потенциалов по сравнению с нелегированным сплавом. Это указывает на снижение скорости анодной (локальной) коррозии при легировании ниобием в диапазоне 0.05–1.0 мас. %.

Согласно анодным потенциодинамическим кривым (рис. 4.33), легированные сплавы демонстрируют снижение плотности анодного тока в активной области, что свидетельствует о торможении анодного растворения металла. Такой эффект может быть обусловлен:

1. Участием ниобия в формировании пассивной плёнки – возможно образование Nb_2O_5 и смешанных Nb–Al–O оксидов, обладающих высокой термодинамической стабильностью и низкой растворимостью в хлоридных растворах.

2. Изменением морфологии и структуры поверхности сплава – ниобий способствует измельчению эвтектических структур, что приводит к более

равномерному распределению коррозионных токов и снижению локализации процессов питтингообразования.

3. Снижением количества дефектов в пассивной плёнке – внедрение ниобия может уменьшать число анодных активных центров (например, вакансий кислорода), что повышает её защитные свойства.

Однако с ростом концентрации хлорид-ионов (например, при переходе от 0.03% к 3.0% NaCl) происходит разрушение пассивной плёнки за счёт адсорбции Cl^- -ионов и образования комплексных соединений с алюминием. Это объясняет наблюдаемое увеличение скорости коррозии при высоких концентрациях NaCl, несмотря на присутствие легирующего элемента.

Таким образом, положительное влияние ниобия на электрохимические свойства сплава AlBe1 объясняется совокупностью физико-химических факторов: улучшением состава пассивной плёнки, её морфологии и стабильности, а также модификацией микроструктуры сплава. Коррозионно-электрохимические характеристики исследуемых сплавов в среде NaCl представлены в таблице 4.11. Независимо от содержания ниобия, с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе наблюдается рост скорости коррозии.

При этом потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости материала благодаря легированию. Также, наблюдаемое повышение потенциалов питтингообразования и репассивации при увеличении содержания ниобия подтверждает улучшение устойчивости пассивной плёнки к локализованной (питтинговой) коррозии. Это особенно важно для алюминиевых сплавов, подверженных разрушению в хлоридных средах. Величина потенциала репассивации в среде 0.03% NaCl для нелегированного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 составляет $E = -0.540$ В, тогда как для сплава с добавками ниобия до 1.0 мас.% значение потенциала составляет $E = -0.458$ В.

Таблица 4.10

Временная динамика потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в зависимости от содержания титана, ванадия и ниобия в растворе NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ПМ в сплаве, мас. %	Время выдержки, 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
	0.05Ti	0.660	0.636	0.603	0.577	0.556	0.545	0.540	0.540
	0.5 Ti	0.630	0.607	0.567	0.546	0.530	0.524	0.521	0.520
	1.0 Ti	0.607	0.578	0.556	0.538	0.524	0.517	0.512	0.512
	0.05V	0.616	0.586	0.578	0.562	0.548	0.542	0.533	0.528
	0.1 V	0.594	0.564	0.556	0.542	0.530	0.525	0.518	0.516
	0.5 V	0.575	0.550	0.543	0.529	0.517	0.512	0.504	0.496
	1.0 V	0.560	0.537	0.531	0.520	0.510	0.505	0.500	0.490
	0.05Nb	0.616	0.586	0.578	0.562	0.548	0.542	0.533	0.528
	0.1 Nb	0.594	0.564	0.556	0.542	0.530	0.525	0.518	0.516
	0.5 Nb	0.575	0.550	0.543	0.529	0.517	0.512	0.504	0.496
	1.0 Nb	0.560	0.537	0.531	0.520	0.510	0.505	0.500	0.490
0.30	-	1.000	0.946	0.882	0.796	0.690	0.624	0.601	0.600
	0.05Ti	0.800	0.769	0.710	0.656	0.611	0.592	0.580	0.578
	0.5 Ti	0.760	0.720	0.660	0.616	0.580	0.567	0.562	0.560
	1.0 Ti	0.700	0.661	0.617	0.586	0.565	0.557	0.550	0.550
	0.05V	0.690	0.640	0.629	0.600	0.585	0.580	0.573	0.570
	0.1 V	0.681	0.632	0.615	0.592	0.577	0.571	0.564	0.560
	0.5 V	0.645	0.605	0.595	0.577	0.565	0.560	0.553	0.550
	1.0 V	0.625	0.590	0.581	0.567	0.555	0.550	0.543	0.540
	0.05Nb	0.690	0.640	0.629	0.600	0.585	0.580	0.573	0.570
	0.1 Nb	0.681	0.632	0.615	0.592	0.577	0.571	0.564	0.560
	0.5 Nb	0.645	0.605	0.595	0.577	0.565	0.560	0.553	0.550
	1.0 Nb	0.625	0.590	0.581	0.567	0.555	0.550	0.543	0.540
3.00	-	1.070	1.060	1.030	0.870	0.780	0.746	0.728	0.728
	0.05Ti	0.833	0.808	0.772	0.743	0.720	0.708	0.701	0.700
	0.5 Ti	0.786	0.759	0.733	0.713	0.697	0.688	0.682	0.680
	1.0 Ti	0.772	0.750	0.725	0.703	0.686	0.678	0.673	0.673
	0.05V	0.777	0.744	0.736	0.720	0.704	0.697	0.687	0.680
	0.1 V	0.753	0.720	0.712	0.698	0.687	0.683	0.676	0.670
	0.5 V	0.741	0.714	0.704	0.687	0.675	0.670	0.664	0.652
	1.0 V	0.730	0.701	0.694	0.679	0.665	0.659	0.660	0.649
	0.05Nb	0.605	0.563	0.555	0.541	0.529	0.524	0.517	0.515
	0.1 Nb	0.580	0.548	0.541	0.529	0.518	0.514	0.509	0.506
	0.5 Nb	0.561	0.538	0.532	0.520	0.508	0.503	0.493	0.493
	1.0 Nb	0.544	0.521	0.514	0.503	0.494	0.490	0.483	0.480

Таблица 4.11

Коррозионно-электрохимические характеристики модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, в среде раствора NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ПМ в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-Е _{св.кор.}	-Е _{кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{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 Ti	0.540	0.980	0.450	0.510	0.026	8.71
	0.1 Ti	0.530	0.965	0.442	0.500	0.024	8.04
	0.5 Ti	0.520	0.950	0.430	0.490	0.022	7.37
	1.0 Ti	0.512	0.935	0.420	0.480	0.020	6.70
	0.05V	0.528	0.951	0.442	0.498	0.025	8.37
	0.1 V	0.516	0.940	0.431	0.487	0.023	7.70
	0.5 V	0.500	0.930	0.420	0.478	0.021	7.03
	1.0 V	0.490	0.920	0.409	0.470	0.019	6.36
	0.05Nb	0.515	0.937	0.431	0.484	0.023	7.70
	0.1 Nb	0.506	0.923	0.419	0.475	0.021	7.03
	0.5 Nb	0.493	0.912	0.410	0.467	0.019	6.30
	1.0 Nb	0.480	0.900	0.400	0.458	0.017	5.69
0.30	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05 Ti	0.578	1.080	0.530	0.548	0.032	10.72
	0.1 Ti	0.570	1.068	0.515	0.632	0.030	10.05
	0.5 Ti	0.560	1.055	0.500	0.516	0.028	9.38
	1.0 Ti	0.550	1.040	0.490	0.501	0.026	8.71
	0.05V	0.570	1.057	0.506	0.518	0.031	10.38
	0.1 V	0.560	1.046	0.495	0.510	0.029	9.71
	0.5 V	0.550	1.037	0.483	0.499	0.027	9.04
	1.0 V	0.540	1.029	0.472	0.490	0.025	8.37
	0.05Nb	0.558	1.047	0.495	0.506	0.029	9.71
	0.1 Nb	0.547	1.038	0.483	0.497	0.027	9.04
	0.5 Nb	0.536	1.027	0.474	0.488	0.025	8.37
	1.0 Nb	0.525	1.016	0.463	0.480	0.023	7.70
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Ti	0.700	1.126	0.600	0.645	0.037	12.39
	0.1 Ti	0.688	1.110	0.588	0.634	0.035	11.72
	0.5 Ti	0.680	1.095	0.576	0.622	0.033	11.05
	1.0 Ti	0.673	1.080	0.570	0.610	0.031	10.38
	0.05V	0.680	1.106	0.581	0.625	0.036	12.06
	0.1 V	0.670	1.095	0.572	0.616	0.034	11.39
	0.5 V	0.660	1.084	0.560	0.608	0.032	10.72
	1.0 V	0.649	1.070	0.550	0.600	0.030	10.05
	0.05Nb	0.668	1.093	0.570	0.617	0.034	11.39
	0.1 Nb	0.654	1.082	0.562	0.606	0.032	10.79
	0.5 Nb	0.640	1.070	0.551	0.597	0.030	10.05
	1.0 Nb	0.628	1.058	0.542	0.589	0.028	9.38

Аналогичная тенденция наблюдается и в более концентрированном растворе 3.0% NaCl: для исходного сплава потенциал репассивации равен $E = -0.700$ В, а для сплава с 1.0 мас.% ниобия — $E = -0.589$ В (табл. 4.11).

По мере увеличения концентрации ниобия до 1.0 мас.% плотность тока коррозии снижается с $0.031 \cdot 10^{-2}$ А/м² до $0.017 \cdot 10^{-2}$ А/м² в 0.03%-ном растворе NaCl. Для сплава с 1.0 мас.% ниобия плотность тока коррозии на 20–25 % ниже, чем у нелегированного аналога (табл. 4.11). Это свидетельствует о значительном повышении коррозионной устойчивости при легировании ниобием.

На рисунках 4.34 и 4.35 представлены графики зависимости скорости коррозии и плотности тока коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легирующими добавками титана, ванадия и ниобия от концентрации NaCl. Независимо от содержания легирующего компонента, скорость коррозии всех исследованных сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе (рис. 4.34).

В хлоридсодержащих растворах алюминий подвергается питтинговой коррозии, сопровождающейся образованием растворимых комплексов металла с адсорбированными Cl⁻-ионами. Адсорбция хлорид-ионов на металлической поверхности ведёт к локализации коррозионных процессов в виде питтингов, которые выступают в роли зародышей коррозии. Адсорбция хлорид-ионов существенно зависит от электродного потенциала. При потенциале коррозии, приближенном к потенциалу питтингообразования, в оксидной пленке толщиной 15–20 Å наблюдается повышение концентрации хлорид-ионов, что способствует ускоренному развитию питтинговой коррозии.

Аналогично изменяются потенциалы свободной коррозии и коррозии в целом. Увеличение концентрации Cl⁻ способствует ускорению процесса питтинговой коррозии, что подтверждается ростом скорости анодной коррозии.

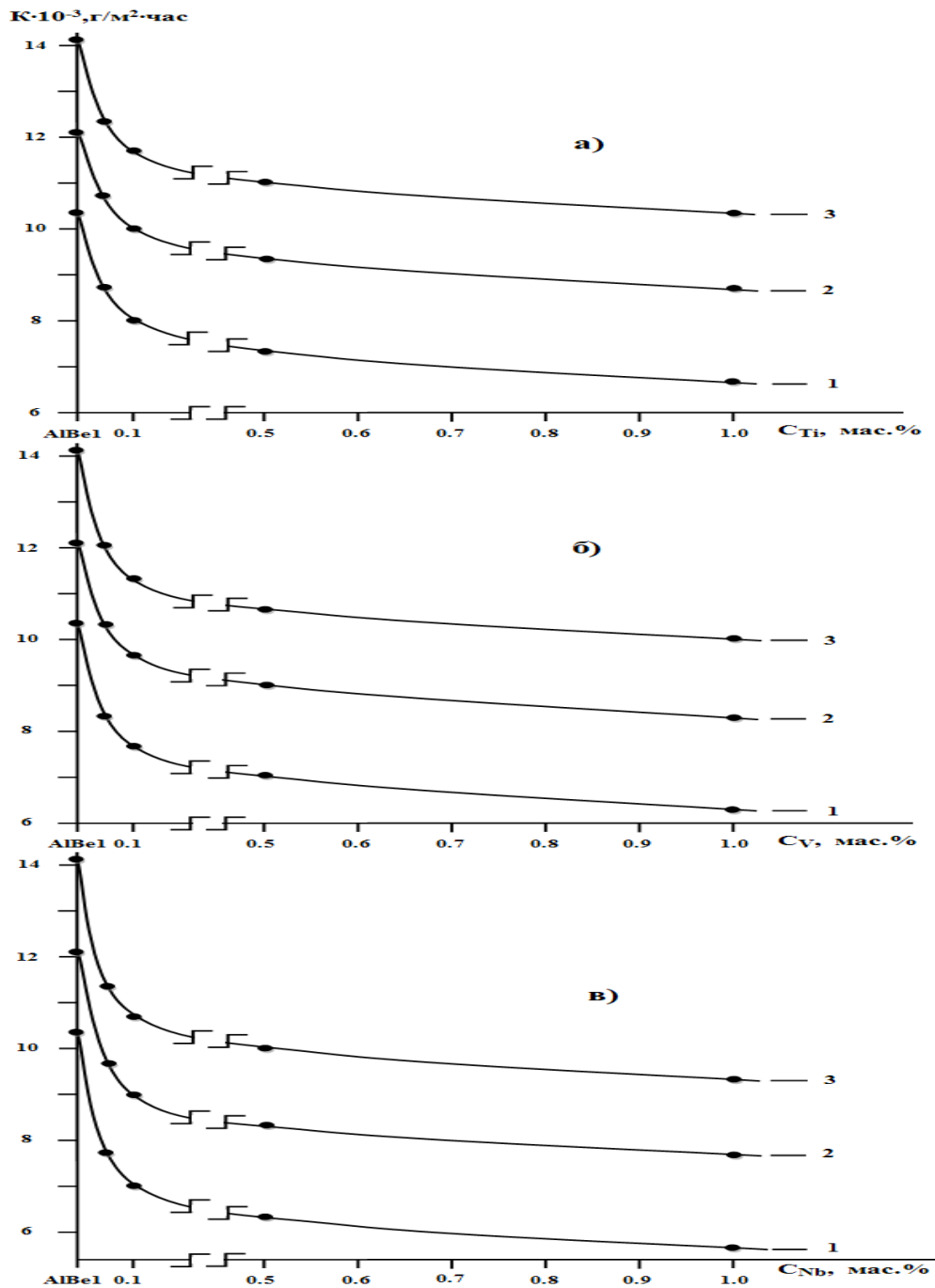


Рисунок 4.34 - Влияние содержания титана (а), ванадия (б) и ниобия (в) на скорость коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в растворах NaCl с разной концентрацией 0.03% (1), 0.3% (2) и 3.0% (3)

Одновременно с этим наблюдается облагораживание электрохимических потенциалов модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 при легировании титаном, ванадием и ниобием, что приводит к снижению скорости коррозии в растворах NaCl различной концентрации. Это связано с микроструктурными особенностями сплава, состоящего из включений α -Al

твердого раствора и эвтектической структуры. Модифицирование сплавов легирующими компонентами способствует измельчению кристаллов эвтектики, что повышает их коррозионную устойчивость в агрессивных средах. Данные зависимости подтверждаются экспериментальными результатами изменения скорости коррозии и плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с легированием титаном, ванадием и ниобием в растворах NaCl различной концентрации (рис. 4.34) [201].

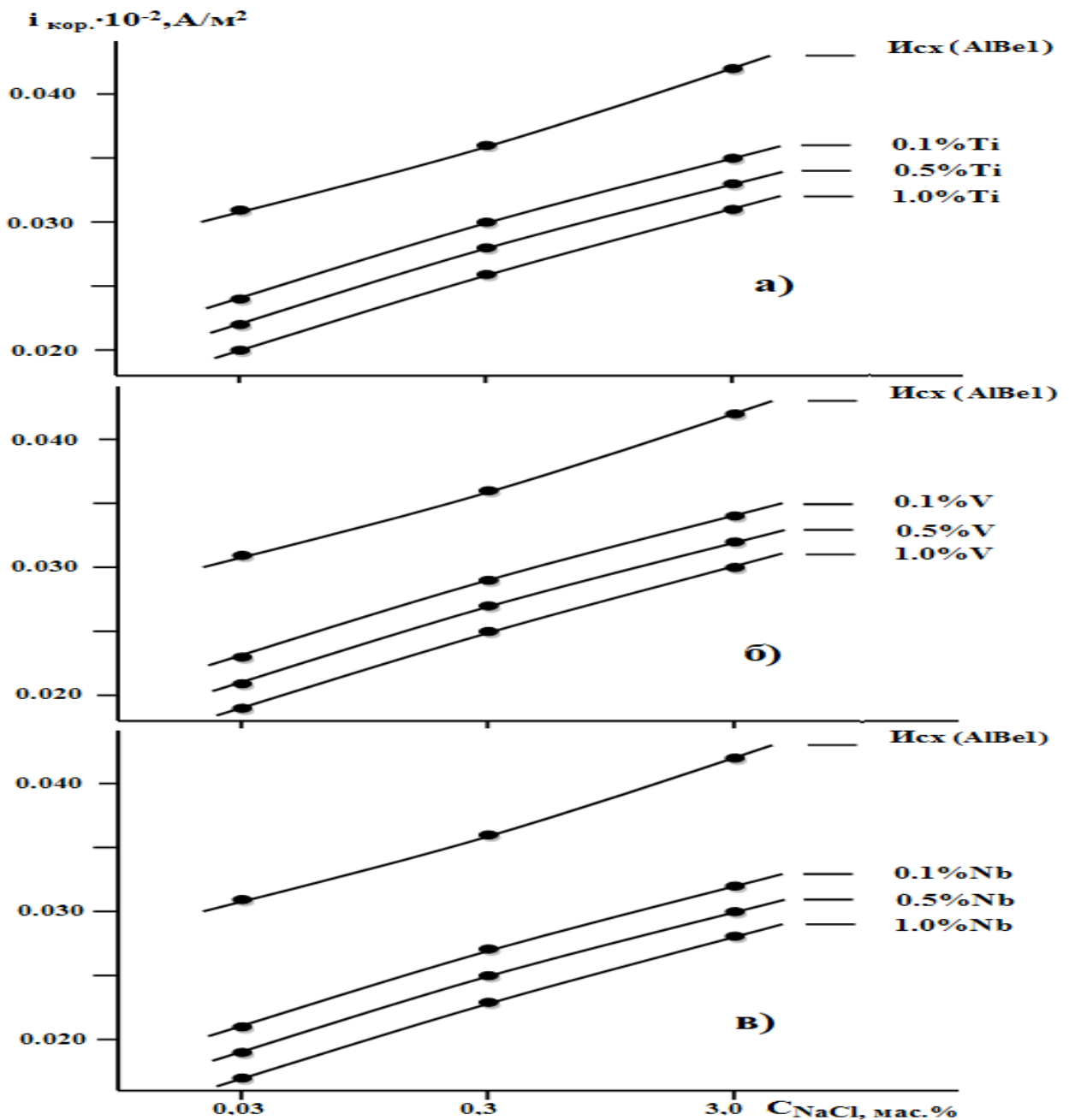


Рисунок 4.35 - Зависимость плотности тока коррозии модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками титана (а), ванадия (б) и ниобия (в) от концентрации раствора NaCl

Установлено, что с ростом содержания ванадия плотность тока коррозии сплава AlBe1 снижается на 40%, а потенциалы питтингообразования и репассивации увеличиваются. В результате легирование титаном, ванадием и ниобием в пределах до 1.0 мас.% повышает анодную устойчивость модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 на 30–50 % в среде раствора NaCl.

В ходе исследований установлено, что при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворах NaCl в 10 и 100 раз (с 0.03% до 0.3% и 3.0% соответственно) потенциалы питтингообразования и репассивации алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими элементами смещаются в отрицательную область. Независимо от содержания добавок, переход к более концентрированному раствору сопровождается снижением потенциала свободной коррозии. Данные зависимости характерны для сплавов AlBe1 с концентрацией легирующих добавок в пределах 0.05–1.0 мас.% [221-225].

Ясно, что современная промышленность предъявляет всё более высокие требования к материалам по прочности, износостойкости, коррозионной устойчивости и технологичности. Поэтому, использование алюминиевых сплавов, легированных бериллием и титаном, считается одним из перспективных направлений развития. Ведутся активные исследования, направленные на выявление новых свойств сплавов на основе алюминия, титана и ванадия, а также расширение их областей применения в современных технологиях.

На сегодняшний день применение алюминиево-бериллиевых сплавов с добавлением титана в авиационной промышленности позволяет снизить массу деталей примерно на 30% и повысить предел прочности до 300 МПа.

Результаты изучения электрохимических характеристик модельного алюминиевого сплава AlBe1 с легированием титана, ванадия и ниобия показывают, что оптимальным диапазоном содержания легирующих элементов является 0.1–1.0 мас.%, что обеспечивает минимальную скорость коррозии данных материалов.

4.6. Выводы по четвертой главе

В таблицах 4.12 и 4.13 приведены обобщённые результаты исследования модельного алюминиевого сплава AlBe1 с различными легирующими компонентами – титаном, ванадием и ниобием. В таблице представлены электрохимические характеристики сплавов AlBe1 с добавками легирующих элементов (титан, ванадий, ниобий) при различных концентрациях NaCl. Значения потенциалов отражают устойчивость сплавов к коррозии и склонность к образованию питтинговых дефектов на поверхности. Отмечается, что с изменением концентрации легирующих компонентов и концентрации раствора наблюдаются закономерные сдвиги потенциалов, свидетельствующие о влиянии химического состава и агрессивности среды на коррозионное поведение сплавов.

Наблюдается тенденция смещения потенциала свободной коррозии в положительную сторону по оси ординат с увеличением концентрации щелочных металлов в сплаве. Например, при снижении концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl с 3.0% до 0.03% потенциал свободной коррозии возрастает от -0.728 В до -0.560 В.

Аналогичная закономерность сохраняется при повышении содержания титана, ванадия и ниобия в сплаве. Независимо от концентрации легирующего компонента, при переходе от разбавленного к более концентрированному раствору наблюдается снижение величины потенциала свободной коррозии. С увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе происходит сдвиг потенциалов питтингообразования и репассивации в более отрицательную сторону. При возрастании содержания легирующего элемента во всех изученных средах, независимо от концентрации хлорид-ионов, наблюдается рост потенциалов питтингообразования и репассивации.

Такая зависимость характерна для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с любым из рассматриваемых легирующих металлов. Сравнение сплавов, легированных щелочными (ЩМ) и переходными металлами (ПМ),

показывает увеличение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, то есть сдвиг в положительную область по оси ординат.

Таблица 4.12

Значения потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и потенциалов питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с различными легирующими элементами в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Me в сплаве	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
мас. %		В					
0.03	0.0	0.560	0.490	0.560	0.490	0.560	0.490
	0.05	0.549 Li	0.480 Li	0.540 Na	0.471 Na	0.530 K	0.461 K
	0.5	0.528 Li	0.448 Li	0.516 Na	0.430 Na	0.501 K	0.420 K
	1.0	0.559 Li	0.423 Li	0.527 Na	0.423 Na	0.490 K	0.407 K
	0.05	0.549 Mg	0.465 Mg	0.480 Zn	0.447 Zn	0.455 Cd	0.437 Cd
	0.5	0.528 Mg	0.436 Mg	0.448 Zn	0.425 Zn	0.425 Cd	0.416 Cd
	1.0	0.519 Mg	0.425 Mg	0.435 Zn	0.415 Zn	0.410 Cd	0.405 Cd
	0.05	0.540 Ti	0.450 Ti	0.528 V	0.442 V	0.515 Nb	0.431 Nb
	0.5	0.520 Ti	0.430 Ti	0.500 V	0.420 V	0.493 Nb	0.410 Nb
	1.0	0.512 Ti	0.420 Ti	0.490 V	0.409 V	0.480 Nb	0.400 Nb
3.00	0.0	0.728	0.670	0.728	0.670	0.728	0.670
	0.05	0.715 Li	0.640 Li	0.690 Na	0.631 Na	0.640 K	0.618 K
	0.5	0.692 Li	0.590 Li	0.665 Na	0.581 Na	0.612 K	0.572 K
	1.0	0.679 Li	0.580 Li	0.650 Na	0.570 Na	0.598 K	0.560 K
	0.05	0.690 Mg	0.614 Mg	0.664 Zn	0.590 Zn	0.642 Cd	0.581 Cd
	0.5	0.667 Mg	0.582 Mg	0.633 Zn	0.570 Zn	0.612 Cd	0.560 Cd
	1.0	0.656 Mg	0.570 Mg	0.618 Zn	0.561 Zn	0.600 Cd	0.550 Cd
	0.05	0.700 Ti	0.600 Ti	0.680 V	0.581 V	0.668 Nb	0.570 Nb
	0.5	0.680 Ti	0.576 Ti	0.660 V	0.560 V	0.640 Nb	0.551 Nb
	1.0	0.673 Ti	0.570 Ti	0.649 V	0.550 V	0.628 Nb	0.542 Nb

Плотность тока и скорость коррозии у алюминиевых сплавов с добавками ЦМ и ПМ снижаются с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе. Эта закономерность сохраняется независимо от состава и физико-

химических свойств легирующего элемента и характерна для всех исследованных алюминиево-бериллиевых сплава AlBe1.

В таблице 4.13 представлены значения скорости коррозии сплавов AlBe1 с различными добавками легирующих элементов при различных концентрациях раствора NaCl. Данные демонстрируют влияние изменения концентрации легирующих компонентов и содержания хлорид-ионов на скорость коррозионного разрушения алюминиевых сплавов. Повышение количества легирующих элементов приводит к снижению скорости коррозии, что указывает на улучшение коррозионной устойчивости материалов. В то же время увеличение концентрации NaCl вызывает рост скорости коррозии, обусловленный повышенной агрессивностью среды.

Стоит отметить, что снижение скорости коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 при легировании не связано напрямую с химическими свойствами щелочных металлов, принадлежащих к одной группе периодической системы. При возрастании концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl наблюдается увеличение скорости коррозионного разрушения (табл. 4.13).

Исследования воздействия щелочноземельных металлов – кальция, стронция и бария на электрохимическую коррозию сплава AlBe1 выявили их благоприятное влияние на коррозионные свойства исходного материала. Добавление стронция и бария в концентрации 0.01 мас.% оказывает незначительное влияние на скорость коррозии. Однако при увеличении концентрации этих элементов происходит заметное снижение скорости коррозионного разрушения. Легирование кальцием сопровождается более плавным, но устойчивым снижением скорости коррозии.

Из всех рассмотренных щелочноземельных металлов кальций проявляет наиболее выраженное положительное воздействие на коррозионную стойкость модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в исследуемой среде.

В результате исследований установлено, что добавление легирующих металлов в количестве до 1.0 мас.% к сплаву AlBe1 обеспечивает увеличение

анодной устойчивости материала на 30–80% в среде раствора NaCl, что значительно улучшает его эксплуатационные свойства.

Таблица 4.13

Влияние содержания легирующих компонентов (титана, ванадия, ниобия) и концентрации раствора NaCl на скорость коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1

Среда NaCl, мас. %	Содержание Me в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10 ³ , г/м ² ·час	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10 ³ , г/м ² ·час
0.03	0.0	0.031	10.38	0.031	10.38	0.031	10.38
	0.05	0.029 Li	9.71 Li	0.028Na	9.38 Na	0.027 K	9.04 K
	0.5	0.025 Li	8.37 Li	0.024Na	8.04 Na	0.023 K	7.70 K
	1.0	0.024 Li	8.04 Li	0.022Na	7.37 Na	0.021 K	7.03 K
	0.05	0.549 Mg	0.465 Mg	0.480 Zn	0.447 Zn	0.455 Cd	0.437 Cd
	0.5	0.528 Mg	0.436 Mg	0.448 Zn	0.425 Zn	0.425 Cd	0.416 Cd
	1.0	0.519 Mg	0.425 Mg	0.435 Zn	0.415 Zn	0.410 Cd	0.405 Cd
	0.05	0.026 Ti	8.71Ti	0.025V	8.37V	0.023Nb	7.70 Nb
	0.5	0.022 Ti	7.37Ti	0.021V	7.03V	0.019Nb	6.30 Nb
	1.0	0.020 Ti	6.70Ti	0.019V	6.36V	0.017Nb	5.69 Nb
3.00	0.0	0.042	14.07	0.042	14.07	0.042	14.07
	0.05	0.040 Li	13.40 Li	0.039 Na	13.06 Na	0.038 K	12.73 K
	0.5	0.036 Li	12.06 Li	0.035 Na	11.72 Na	0.034 K	11.39 K
	1.0	0.034 Li	11.39 Li	0.033 Na	11.05 Na	0.032 K	10.72 K
	0.05	0.690 Mg	0.614 Mg	0.664 Zn	0.590 Zn	0.642 Cd	0.581 Cd
	0.5	0.667 Mg	0.582 Mg	0.633 Zn	0.570 Zn	0.612 Cd	0.560 Cd
	1.0	0.656 Mg	0.570 Mg	0.618 Zn	0.561 Zn	0.600 Cd	0.550 Cd
	0.05	0.037 Ti	12.39 Ti	0.036 V	12.06 V	0.034 Nb	11.39 Nb
	0.5	0.033 Ti	11.05 Ti	0.032 V	10.72 V	0.030 Nb	10.05 Nb
	1.0	0.031 Ti	10.38 Ti	0.030 V	10.05 V	0.028 Nb	9.38 Nb

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработаны методы синтеза алюминиевого сплава AlBe1, легированного элементами Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Ti, V и Nb, а также сплава Al + 2.5 мас.% щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с добавками бериллия с учётом диаграмм состояний этих систем.

2. В режиме «охлаждения» исследованы закономерности измерения удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с легирующего компонента от 0.01 до 1.0 мас.% щелочноземельных металлов, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием в интервале температур 300–700 К. На основании проведённых исследований установлены следующие закономерности температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций сплавов:

- установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего элемента (Li, Na, K) теплоёмкость сплавов увеличивается. При этом при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием наблюдается уменьшение величины теплоёмкости;

- исследования термодинамических функций модельного сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, показали, что с ростом температуры при переходе от литиевых сплавов к калиевым увеличиваются значения энтальпии и энтропии, а энергия Гиббса снижается. При переходе от сплавов с калием к сплавам с натрием энтальпия и энтропия уменьшаются.

- аналогичные исследования для сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием показали, что с ростом температуры при переходе от сплавов с магнием к сплавам с цинком увеличиваются энтальпия и энтропия, а энергия Гиббса снижается. При переходе от сплавов с магнием и цинком к сплавам с кадмием значения энтальпии и энтропии уменьшаются. Также установлено, что с ростом температуры теплоёмкость сплавов увеличивается, а от содержания легирующего компонента и при переходе от магниевых к цинковым и кадмиевым сплавам величина теплоёмкости снижается.

- установлено, тоже температурная зависимость удельной теплоёмкости модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Показано, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов увеличивается, а при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием уменьшается.

- исследованиями термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием показано, что при переходе от алюминиевых сплавов с титаном к сплавам с ниобием с ростом температуры увеличиваются значения энтальпии, энтропии а снижается величина энергии Гиббса. От содержания легирующих добавок энтальпия и энтропия сплавов уменьшается, значение энергии Гиббса – растёт.

3. Методом термогравиметрии исследованы кинетические и энергетические параметры высокотемпературного окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в твердом состоянии, а также алюминиево-кальциевых (бариевых) сплавов, легированных бериллием, в жидком состоянии. Показано, что процесс окисления подчиняется гиперболическому закону, а средняя скорость окисления составляет порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На основании проведённых исследований выявлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

- для твердого модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, установлено, что окисление подчиняется гиперболическому закону. Максимальное значение кажущейся энергии активации характерно для исходного сплава AlBe1, тогда как минимальное – для сплава с калием. Легирующие компоненты (Li, Na, K) в пределах 0.05–1.0 мас.% снижают устойчивость исходного сплава к окислению. При переходе от литиевых сплавов к калиевым скорость окисления возрастает, что подтверждается снижением величины значения кажущейся энергии активации.

- исследование кинетики окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий в полном концентрационном диапазоне показало, что процесс протекает по параболическому закону. Независимо от состава, с повышением температуры скорость окисления увеличивается от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $6.25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при этом кажущаяся энергия активации снижается с 179.32 до 71.89 кДж/моль.

- изучение кинетики окисления жидкого алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками кальция и бария показало, что кальций снижает скорость окисления исходного сплава, тогда как барий её увеличивает. Легирование алюминиево-кальциевого (2.5 мас.%) сплава с бериллием способствует снижению скорости окисления, как в твердом, так и в жидком состояниях. Установлены механизм, кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов систем Al-Be-Ca (Sr, Ba). Добавка бериллия в пределах до 0.05 мас.% к сплаву алюминий-стронций уменьшают его окисляемость.

- исследованием кинетики окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, выявлено, что максимальное значение кажущейся энергии активации соответствует исходному сплаву AlBe1, а минимальные — сплаву с 1.0 мас.% кадмием. Показано, что добавки магния, цинка и кадмия в диапазоне 0.05–1.0 мас.% повышают устойчивость исходного алюминиевого сплава AlBe1 к окислению. При переходе от сплавов с магнием к сплавам с цинком и кадмием наблюдается рост скорости окисления, что подтверждается снижением величины кажущейся энергии активации.

- изучена температурная и концентрационная зависимость скорости окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Установлено, что процесс окисления подчиняется гиперболическому закону. Минимальное значение кажущейся энергии активации относится к исходному сплаву AlBe1, а максимальные — к сплаву с 1.0 мас.% ниобием. Показано, что легирующие

компоненты титан, ванадий и ниобий в пределах 0.05-1.0 мас.% повышают устойчивость исходного модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 к окислению.

4. Методами РФА и ИК-спектроскопии идентифицированы фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов. Определена их роль в процессах окисления. Установлено, что продуктами окисления двойных и тройных сплавов состоят из простых- γ , α – Al_2O_3 ; BeO ; Be_2O_3 ; AlO , Al_2O_3 , $\text{Al}_{21.333}\text{O}_{32}$, Li_2O , K_2O ; Na_2O , MgO , ZnO , $\text{Zn}_{2.66}\text{O}$, CdO , CdO_2 , Ti_2O ; V_2O ; Nb_2O и оксидов сложного состава типа - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{Li}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$; $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$; Li_2BeH_4 ; BeO , $\text{Na}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$, NaO_3 , $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2MgO_4 , MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, AlOOH и $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $(\text{Ti}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$; $\text{TiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{V}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $\text{V}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$, $\text{Nb}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$.

5. Потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде раствора NaCl с концентрацией 0.003%, 0.3% и 3.0% определены основные электрохимические характеристики сплавов систем AlBe1-ЩМ (где Li, Na, K), ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) и ПМ (Mg, Zn, Cd, Ti, V, Nb). Показано, что добавки легирующих компонентов в диапазоне 0.05–1.0 мас.% независимо от скорости развёртки потенциала снижают скорость коррозии сплава AlBe1. Однако дальнейшее легирование переходными металлами приводит к росту скорости коррозии;

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, в среде растворе NaCl. Установлено, что легирование указанными элементами до 1.0 мас.% повышает анодную устойчивость исходного сплава на 30% в данной среде;

- потенциостатическим методом определены основные электрохимические характеристики сплавов систем Al-Be-ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) в

среде растворе 3%-ного NaCl при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавка бериллия до 0.5 мас.% к сплавам системы Al-Ca (Sr, Ba) смещают потенциал коррозии в положительную область, при этом потенциалы питтингообразования и репассивации практически не изменяются. Минимальная скорость коррозии наблюдается у сплавов с содержанием 0.05 мас.% бериллия. Добавки ЩЗМ до 0.1 мас.% снижают скорость коррозии алюминиево-бериллиевых сплавов. Среди ЩЗМ кальций оказывает более выраженное положительное влияние на электрохимическую коррозию по сравнению с стронцием и барием.

- установлено, что легирование магнием, цинком и кадмием модельного алюминиевого сплава AlBe1 в количестве до 1.0 мас.% повышает анодную устойчивость сплава на 30–50% в среде раствора NaCl;

- исследование анодного поведения модельного алюминиево-бериллиевых сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием в среде раствора хлорида натрия, показывает, что легирование указанными металлами алюминиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость на 30%, в среде раствора NaCl.

6. Исследование механических свойств модельного алюминиево-бериллиевых сплава AlBe1 с добавками ЩМ (Li, Na, K) и ПМ (Mg, Zn, Cd, Ti, V, Nb) показало, что перспективным легирующим компонентом является титан. Сплавы, легированные титаном, обладают относительно стабильными и высокими механическими характеристиками, особенно после термической обработки методом закалки.

Проведённые исследования стали теоретической основой для разработки состава новых алюминиевых сплавов на базе сплава AlBe1 с легирующими компонентами. Разработки защищены тремя патентами Республики Таджикистан (№ TJ1002 от 01.03.2019 г., № TJ1123 от 13.04.2020 г., и № TJ1002 от 01.03.2022 г.) и одним актом испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган, Б.И. Бериллий / Б.И. Коган, К.А. Капустинская, Г.А. Топунова // – М.: Наука, -1975. -372 с.
2. Рохлин, Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы / Л.Л. Рохлин // - М.: Наука, 1980. 190 с.
3. Сидоров, А.П., Алюминиевые сплавы: свойства, производство, применение / А.П. Сидоров, В.В. Кузнецов. – СПб.: Лань, 2017. – 368 с.
4. Курбонова, М.З. Окисление алюминиевых сплавов с бериллием и щелочноземельными металлами: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. / М.З. Курбонова //– Душанбе. -2004. - 114 с.
5. Вебестра, Д. Бериллий / Вебестра Д.//- М.: Металлургия. -1986.- 368 с.
6. Назаров, Холмурод Марипович. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щелочноземельные металлы: диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук / Х.М. Назаров // - Душанбе.- 2003. - 231 с.
7. Джураева, Л.Т., Ганиев И.Н. Окисление сплавов системы алюминий – барий в неизотермических условиях / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Известия АН Тадж. ССР. Отд. Физ-мат, хим. и геол. наук. -1986. № 5. -С. 308-311.
8. Ганиев, И.Н. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be) / И.Н. Ганиев, Р.Д. Исмонов, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, М.З.Курбонова //Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. - Т.24.-№2.-С.22-26.
9. Томашов, Н.Ю. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Ю. Томашов // - М.: Изд-во АН СССР. -1959. -591 с.
10. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А.Баннных, П.Б.Будберг, С.П.Алисова // - М.: Металлургия. - 1986 г.

11. Попов, С.И. Термическая обработка и её влияние на структуру Al–Be сплавов / С.И. Попов, А.Н. Беляев // Журнал «Металлургия и материалы», 2018. – №6. – С. 55–63.
12. Аникина, В.И. Структура и свойства алюминиево-магниевого сплава: монография / В.И. Аникина, Т.Р. Гильманшина, В.Н. Баранов.- ISBN 978-5-7638-2637-1. Красноярск: Сибирский Федеральный Университет.- 2012. -112 с.
13. Алюминий и сплавы, алюминиевые деформируемые (по ГОСТ 4784-97) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stal.by/alyuminii-i-splavy-alyuminievye-deformiruemye-po-gost-4784-97>.
14. Черкасов, В.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных Al-Mg-сплавов, легированных скандием / В.В. Черкасов, П.П. Побежимов, Л.П. Нефедова [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. -1996. -№6. -С.30-32. Электронный ресурс: [www/viam.ru/public](http://www.viam.ru/public).
15. Filatov, Yu.A. New Al-Mg-Sc alloys / Yu.A. Filatov, V.I. Yelagin, V.V. Zakharov // Mater. Sci. Eng. – 2000. – V. A280. – P. 97-101.
16. Елагин, В.И. Конструкционные наноструктурные сплавы на алюминиевой основе / В.И. Елагин // Цветные металлы. – 2009. – № 6. -С.103-111.
17. Филатов, Ю.А. Деформируемые сплавы на основе системы Al-Mg-Sc и перспективы их применения в автомобилестроении / Ю.А. Филатов // Цветные металлы. -1997. -№ 2. -С. 60-62.
18. Шеметев, Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение / Г.Ф. Шеметев // Учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов» Часть I. (Электрон. ресурс) Санкт-Петербург 2012. -155 с.
19. Киселев, А.И., Кононенко В. И., Ражабов А.А. Высокотемпературная диаграмма состояния системы Al-Li / А.И. Киселев, В.И. Кононенко, А.А. Ражабов // Журнал Расплавы. -№3.- 2008г. -С.18-24.
20. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко // - М.: Металлургиздат. -1962.- 608с.

- 21.Осинцев, О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавы / О.Е. Осинцев // -М.: Машиностроение. - 2009. -352с.
- 22.Диаграммы состояния двойных металлических систем /под ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 1996-2000 гг.
- 23.Кочеров, П.В. Равновесия газообразного кальция со сплавами Ca-Al. / П.В. Кочеров, П.В. Гельд // Изв. Вузов. Черная металлургия. -1960. -№2.-С.5-9.
- 24.Мурадов, В.Г. Измерение давления насыщенного пара кальция над сплавами в области интерметаллического соединения CaAl / В.Г.Мурадов, Л.В.Кочаров // Уч.зап.Ульяновского Гос.Пед. ин-та.-1964. -Т. 18. -С.78-80.
25. Вол, А.Е. Строения и свойства двойных металлических систем / А.Е.Вол, И.К. Коган // -Т.4.- М.: Наука. -1979.-578 с.
- 26.Елагина, В.И. Алюминиевые сплавы / Под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова //- М.: Металлургия.- 1984. -407 с.
- 27.Хэтч, Дж. Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справочник. Перевод с англ./ Под ред. Дж. Е. Хэтч // -М.: Металлургия.- 1989. -422 с.
- 28.Казакова, Е.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях / Е.Ф. Казакова, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия.-Т.56.-№1.- 2015.-С.41-47.
- 29.Мирзоев, Файзали Муллоджонович. Теплофизические свойства алюминия различной степени чистоты и сплавов системы Al-Si. Автореферат на соискание ученой степени канд. физико-матем. наук. / Ф.М. Мирзоев //- Душанбе. - 2019.-26с.
- 30.Сафаров, Ахрор Мирзоевич. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе. Дисс. на соискание доктора технических наук / А.М. Сафаров // -Душанбе. -2012. -286с.
- 31.Назарова, М.Т. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием. Автореферат на соискание ученой степени

- канд. химических наук / М.Т. Назарова // -Душанбе. - 2021.-27с.
- 32.Taylor, R.E. Conference book / R.E. Taylor, H. Groot, T. Goer, J. Ferrier, D.L. Taulor // 14-th ECTP., September 16-19, Lyon. France. -1996. -P.107.
- 33.Фридляндер, И.Н. Избранные труды: создание, исследование и применение алюминиевых сплавов [Текст]/И.Н. Фридляндер.//-М.: Наука.- 2009.-400 с.
- 34.Макаров, Г.С. Тенденции в применении продукции из алюминия и его сплавов в России / Г.С. Макаров // Цветные металлы. -2007.-№5.-С.82-89.
- 35.Строганов, Г.Б. Алюминиевые сплавы. В кн.: Конструкционные материалы: Справочник [Текст] / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова //- М: Машиностроение. - 1990. -С.234- 271.
- 36.Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера [Текст] / В.М. Белецкий, Г.Н. Кривов // -Киев: КОМИНТЕХ. - 2005. -365 с.
- 37.Алюминиевые сплавы [Текст] / Под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова //- М.: Металлургия. - 1984. -407 с.
- 38.Хэтч, Дж.Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справочник. Перевод с англ. [Текст] / Под ред. Дж.Е. Хэтч //-М.: Металлургия. -1989.-422 с.
- 39.Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учебное справочное пособие для студентов [Текст] / П.Л. Кириллов, М.И. Терентьева, Н.Б. Денискина //. Под общ. ред. П.Л. Кириллова. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Изд Ат.- 2007.- 200 с.
- 40.Сон, Э. Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ (на основе последних публикаций в ТВТ) (Обзор), [Текст]/ Э.Е. Сон/- *TBT*, 51:3 (2013). - С. 392–411; *High Temperature*, 51:3.-2013.-P. 351–368.
- 41.Thermophysical Properties of Matter. V. 12. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys [Text]/ Ed. Touloukian Y. S.N.Y:FI Plenum.-1975.-1366 p.
- 42.Белецкий, В.М., Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология,

- применение) [Текст] / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. Справочник. Под общей ред. Акад. РАН И.Н. Фридляндера// - К.: «Коминтех». -2005. -365 с.
- 43.Бодряков, В.Ю. О механизме плавления поликомпонентных алюминиевых сплавов [Текст]/В. Ю. Бодряков, В. М. Замятин, О. П. Московских, ТВТ, 37:5(1999).-С. 720–724; High Temperature, 37:5.-1999.-Р. 689–694.
- 44.Сингер, В.В. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ [Текст] / В.В. Сингер, И.З. Радовский// -1988.- № 4(72).- С. 3-102.
- 45.Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст] / В.Е. Зиновьев // –М.: Металлургия, 1989. -384 с.
- 46.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.
- 47.Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. III. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Книга 1. Вычисление термодинамических свойств [Текст] . -М.: Наука. - 1981. -472 с.
- 48.Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов [Текст] / Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий // –М.: Металлургия, 1980. -320с.
- 49.Свойства элементов: справочник [Текст] / Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия. - 1985. -671 с.
- 50.Теплофизические измерения и приборы [Текст] / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; Под общ. ред. Е.С. Платунова. -Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд. -1986.- 256 с.
51. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах [Текст] / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др // 3-е изд. перераб. и расшир. –М.: Наука. -1978. -Т.1. Кн. 1. -496 с.-1980. -Т.4, Кн. 2. -560 с.
- 52.Kirby, H.W. Study of the properties of a chromium - nickel - niobium austenitic steel / H.W. Kirby, C. Sykes // Spec, report № 3. Iron and Steel Inst, -London, - 1952. - 42с.
- 53.Крижановский, Р.Е. Теплофизические свойства титана и теплопроводность

- его сплавов с оловом и алюминием / Р.Е. Крижановский // ТВТ, -1964.- Т.2, В.3, -С.392–396.
- 54.Назарова, Мехрубон Толибджонова Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием/ дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук / М.Т. Назарова// -2021. -161с.
- 55.Белоусов В.В., Бокштейн О. Модел быстрой стадии катастрофического окисления металлов / В.В. Белоусов, О. Бокштейн // Защита металлов. - 1998.-Т.34.№1.- С. 36-38.
- 56.Махсудова, Мусалам Солеховна Коррозия низколегированных сплавов на основе систем алюминий - магний - щелочноземельный металл. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук / М.С. Махсудова // - Душанбе. - 2009. - 127 с.
- 57.Солнцев, Ю.П. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебник для Вузов.2-е изд. перераб. и доп / Ю.П.Солнцев, В.А. Веселов, В.П.Демянцевич, А.В. Кузин, Д.И. Чашников // -М.: МИСиС.- 1996. -576 с.
- 58.Курбанова, М.З. Кинетика окисления твёрдых алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами, легированных бериллием / М.З. Курбанова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Назаров // Доклады АН РТ.- Душанбе. -2001.Т.XL.- №1-2.- С.41-45.
- 59.Нарзиев, Б.Ш. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава АМг6, легированного скандием / Б.Ш.Нарзиев, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Доклады АН РТ. - 2008.-Т.50.- №7.-С.541-543.
- 60.Сафаров, А.М. О взаимодействии модельного алюминиево-бериллиевого сплава, легированного церием с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, Б.Б. Эшов, М. Халимова // Доклады АН РТ. - 2010. -Т.53, №7. -С.561-564.
- 61.Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад // -М.: Мир. -1969. -150с.
- 62.Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии. Учебник для машиностроит. сред. учеб. завед. 2-е изд. переработ, и доп. / А.П. Жуков,

- А.И. Малахов // -М.: Высшая школа. -1991. -168 с.
63. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ахсотин, Е.А. Ефимов // -М. Металлургия. -1981. -216 с.
64. Обидов, Зиедулло Рахматович Коррозия алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием. Автореферат дис. на соискание ученой степени к.т.н./ З.Р. Обидов //– Душанбе. - 2009. -22 с.
65. Бирке, Н. Введение и высокотемпературное окисление металлов / Н. Бирке, Дж. Майер // Пер.с англ. Ульянина Е.А. М.: Металлургия. -1987. 184 с.
66. Елютин, В.П. Влияние давления кислорода на окисление алюминия. / В.П. Елютин, В.С. Митин, В.В. Самотейкин //Изв.АН СССР.: Металлы. -1971.- №3.С. 227-230.
67. Сафаров, Амиршо Гоибович Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом.- дис. на соискание ученой степени доктора технических наук./ А.Г. Сафаров // - Душанбе. - 2021. -281 с.
68. Макольников, И.А. Окисления магния и его сплавов при повышенных температурах. / И.А. Макольников // Прикладная химия. -1951.-Т.234. -460 с.
69. L-de Broucere. Oxidation of Aluminum in air. / L-de Broucere //Jn St. Metals. - 1945.-V.71.-P.131-133.
70. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов / Жук Н.П. // -М.: Металлургия. -1976. -472 с.
71. Курдюмов, А.В. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В.Курдюмов, С.В. Инкин, В.С.Чулков, Н.И. Графас // -М.: Металлургия. -1980. -196 с.
72. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления жидкого алюминия / А.Я. Радин // -М.: Труды МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. -1981.-Вып. 49.-С. 73-88.
73. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов / А.Я. Радин // -М.: Наука. -1974.-С.116-122.

- 74.Норова, Муаттар Турдиевна Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М.Т. Норова// - Душанбе.- 2003.- 111 с.
- 75.Иванов, В.Е. Металлокерамические композиции на основе бериллия / В.Е. Иванов, В.Ф.Зелинский, СМ. Жданов и др. // Порошковая металлургия - 1968. -№7. -С.33-36.
- 76.Иванов, В.Е. Металлокерамические композиции на основе бериллия / В.Е.Иванов, В.Ф.Зелинский, В.К. Хоренко и др. //Порошковая металлургия. -1968.-№8.- С.73-77.
- 77.Папилов, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник / Папилов И.И. // -М.: Энергоиздат.-1981. -338 с.
78. Кубашевский, О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б.Гопкинс // -М.: Металлургия. -1965.-428 с.
- 79.Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, М. Максименко // Новое в технологии металлургических процессов. Красноярск. СО АН СССР. - 1973.-С. 15-20.
80. Войтович, Р.О. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р.О. Войтович, Э.И. Головкин // -Киев.: Наукова Думка. -1980.- 285 с.
- 81.Дарвин, Д. Бериллий / Д.Дарвин, И.Баддер // Пер, с. англ. Под ред. М.Б. Рейфмана., -М.: Изд-во иностр. лит. -1962. -215 с.
82. Галахов Р.Я. // Изв. АН СССР. ОХН. / Р.Я. Галахов //-№ 9. -1957. С. 1032-1035.
- 83.Курбонова, М.З., Высокотемпературное окисления сплавов системы алюминий-бериллий / М.З.Курбонова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Назаров //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.
- 84.Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Под ред. Шухардина С.В. М.: Наука.- 1979 г.

85. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление алюминиево-стронциевых лигатур // И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Мухитдинов //Литейное производство. - 2001.- №5. С.16-18.
86. Папилов, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник. -М.: Энергоиздат.-1981. -338 с.
- 87.Ганиев, И.Н Высокотемпературное окисление алюминиево-стронциевых лигатур // И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.М. Мухитдинов //Литейное производство. - 2001.- №5. С.16-18.
- 88.Норова, М.Т. Потенциодинамические исследования алюминиево-стронциевых сплавов, легированных литием, бериллием / М.Т. Норова, М.З.Курбонова, Х.М. Назаров // Мат. юбилейной научно- практ. конф. посвящ. 40-летию химического факультета и 65-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М. «Проблемы современной химической науки и образования».- Душанбе. -1999. - С.20-22.
- 89.Норова, М.Т. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных кальцием / М.Т. Норова, М.З.Курбонова, Х.М. Назаров // Мат. конф. «Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения и технология». - Душанбе. -ТГПУ. -1999. -С.16.
- 90.Нарзиев, Бахтиёр Шамсиевич. Физико-химические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиево-магниевых сплавов / Б.Ш. Нарзиев // Автореф. диссер. на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Душанбе.-2010.- 22 с.
- 91.Назаров, Холмурод Марипович. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Zn-Ca (Sr, Ba) / Х.М. Назаров, // Автореф. диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук. - Душанбе.-1995.-23 с.
- 92.Мондольфо, Л.Ф. Структуры и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо // -М.: Металлургия. -1979. -639 с.
- 93.Норова, М.Т. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами / М.Т.Норова,

- М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров // Доклады АН РТ. -1999. -№ 1-2. -С. 26-30
94. Норова, Муаттар Турдиевна. Физико-химические свойства промышленных алюминиево-магниевого сплавов, с щелочноземельными и редкоземельными металлами / М.Т. Норова // Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук. - Душанбе. - 2022. - 48с.
95. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов с щелочноземельными металлами. Монография / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева. - Германия. LAPLAMBERT Academic Publishing.- 2012. - 93с.
96. Fei Zhang, Jian Shen, Xiao – Dong and others Homogenization heat treatment of 2099 AlLi Alloy // Rare Metals. -2014. -V.33(1). -P. 28-36.
97. Луц, А.Р. Алюминий и его сплавы / Луц А.Р., Суслина А.А.// - Самара. - СГТУ.-2013.-81 с.
98. Кофонова, Н.К. Коррозия и защита металлов / Н.К. Кофонова // -Украина.: Алчевск. -2003. -179с.
99. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. -М.: Наука. -2006. -632 с.
100. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов // - М.: Металлургия. -1987. -115с.
101. Паршин, А.Г. Питтинговая коррозия алюминия в нейтральных хлоридных растворах в условиях теплопередачи / А.Г. Паршин, В.С. Пахомов, А.В. Мещеряков//Защита металлов. -1998.-Т.34.-№4. -С.384-390.
102. Ганиев, И.Н. Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кальцием, стронцием и барием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.Н. Жукова //Деп. ВИНТИ. - Душанбе. -1988.-№ 2.-С.12-14.
103. Fragomeni, J. 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 / J. Fragomeni, R.Wheeler, K.V. Jata // Perform.-2005. -№ 50(1). - P.18.

104. Фирузи, Сулаймони Давлатзода. Свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного титаном, ванадием и ниобием / С.Д. Фирузи // Автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н.- Душанбе.-2021.-57с.
105. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава Al+2,18% Fe, легированного 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.
106. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов// Германия, Берлин.: Изд. LAP LAMBERT Acad. publishing. -2011. -198 с.
107. Курбонова, М.З. Коррозия алюминиево-бериллиевых сплавов с щелочноземельными металлами / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // - Германия, Берлин.:Lap Lambert Academic Publishing.- 2012. -87с.
108. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe, легированного 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.
109. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Душанбе.: Дониш. -2007. -258с.
110. Исмонов, Р.Д. Анодное поведение сплава Al+1%Be, легированного празеодимом и неодимом, в среде электролита 3%-ного NaCl / Р.Д.Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О.Одинаев, А.М. Сафаров // Доклады АН РТ, 2016, Т.59, №1-2.- С.67-72.
111. Курбонова, М.З. Окисление алюминиевых сплавов с бериллием и щелочноземельными металлами / М.З. Курбонова // Автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. – Душанбе. -2004. - 28 с.
112. Крупоткина, Я. М. Гохштейна Влияние ниобия, бериллия и церия на механические свойства и электропроводность алюминия/ Я.М. Крупоткина, М. Б. Гохштейна // «Цветные металлы», -1965 год, -№ 5, С. 82–85.

113. Киндяков, П.С. 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.
114. Ганиев, И.Н. Влияние натриевых добавок на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, И.Рахматуллоев, Б.Б. Эшов // Журнал Защита металлов и физическая химия поверхностей. - 2023.-Т.59.- С.724-728.
115. Умарова, Т.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Al-V и Al-Nb / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев //ЖПХ.№2.-1990. –С.434-436.
116. Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, -1981. – 215 с.
117. Рохлин, Л.Л. Магниево-алюминиевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы / Л.Л. Рохлин // -М.: Наука. -1980. -190 с.
118. Абрамов, А.А. Развитие научных и технологических основ формирования структуры и свойств отливок из высокопрочных алюминиевых сплавов / А.А. Абрамов // Автореф. Дис. докт. техн. наук. СПбГПУ. СПб., 1999. 16 с.
119. 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.
120. Эсанов, Неймат Рузиевич Термодинамические и кинетические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами цериевой подгруппы: диссертация ... канд. тех. наук. - Душанбе, 2021. - 164 с.
121. Давлатов, О.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3МГ1.1Ц4КР3, легированного оловом, в твердом состоянии / О.Ш.Давлатов, И.Н.Ганиев, Х.О. Одиназода, С.С. Раджабалиев // Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). -2021.-№56 (82).-С.17-22.

122. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах [Текст] / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников: Справ. изд. –М.: Машиностроение. - 1975. -216 с.
123. Ganieva, I.N. Influence of lithium on specific heat and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB ISSN 0018-151X, High Temperature. / I.N. Ganieva, M.T. Nazarova, U.Sh. Yakubova, A.G. Safarov, M.Z. Kurbonova //-2020.-V.58.-№1.-PP. 58–63.
124. Рахимова, Нахтия Одинаевна Физико-химические свойства алюминиево – бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием / Н.О. Рахимова // диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.-Душанбе.-2023.-165с.
125. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н.Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. -2018. -Т.16. №1.- С.37-44.
126. Ганиев, И.Н. Влияния калия на теплоемкость и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, С.Р. Олимшоева, У.Ш. Якубов // Известия (Санкт – Петербург) СПбГТИ(ТУ) (раздел химия и технология неорганических веществ) -№63(89). -2022. -С.28-33.
127. Ганиев, И.Н. Температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводного сплава AlTi 0.1 с натрием / И.Н.Ганиев, Г.М.Рахматуллоева, Ф.Ш.Зокиров, Б.Б. Эшов и др. // Вестник Кузбасского Гос. Тех. Университета. - №1.- 2024. - С.34-41.
128. Nazarova, M.T., «Influence of sodium on the specific heat capacity of AlBe1 alloy / Nazarova M.T., M.Z. Kurbonova, N.O. Rakhimova, и I.N. Ganiev // Republican Scientific and Practical Conference 'Innovative development of science' with the participation of international organizations, -2023.- P. 118–120.
129. 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.

130. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba / Н.М.Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б.Эшов // Вестник СПбГТИД. -№2.-2018.-С.69-75.
131. Сафаров, А.М. Физико-химия алюминиевых сплавов с бериллием и редкоземельными металлами/ А.М.Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев //— Душанбе.:Филиала МГУ им. М.Ломоносова в г. Душанбе. -2011. -372 с.
132. Ганиев, И.Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, З. Низомов // Известия Самарского научного центра РАН. -2014.-Т.16.-№ 6.-С.38-42.
133. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / Ганиев И.Н., Алиев Д.Н., Иброхимов Н.Ф. // Доклады АН РТ. -2014. -Т.57.- № 7.-С. 588-593.
134. Лебедев А.В. Фазовые превращения в алюминиевых сплавах / А.В. Лебедев. – М.: Металлургия, 2013. – 324 с.
135. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х.Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. -2018. Т. 16. -№ 1. -С. 37-44.
136. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С.50-58.
137. Ганиев, И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета / И.Н.Ганиев, У.Ш.Якубов, М.М. Сангов // -2018.-Т.21.-№8.-С. 11-15.
138. Гаврилов Ю.С., Физико-химические свойства алюминиевых сплавов / Ю.С. Гаврилов, И.Н. Иванов. – М.: Наука, 2016. – 290 с.
139. Лазарев В.И., Металлургия алюминиевых сплавов / В.И. Лазарев, Ю.А. Смирнов. – М.: Металлургия, 2015. – 432 с

140. Киров, С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения / С.А. Киров, А.В. Козлов, А.М. Салецкий. - М.: ООП МГУ,- 2012. - 23 с.
141. Курбонова, М.З. Влияния магния на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции модельного алюминиевого сплава AlBe1 / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, И.А. Эмомов // Журнал Перспективные материалы. - №1.- 2025. -С.52-61.
142. Кикоин, А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин // -М.: Лань.- 2008. - 480 с.
143. Гулов, С.С. Влияние добавок германия и олова на теплопроводность сплава АК7М2 в зависимости от температуры / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, М.М. Сафаров // Доклады АН РТ.-2016. -Т.59.-№3-4.-С.142-145.
144. Бецофен, С.Я. Состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li / С.Я. Бецофен, В.В. Антипов, М.И. Бецофен и др. // Деформация и разрушение материалов. 2015. №11. С. 10–26.
145. Малеткина, Т.Ю. 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.
146. Никаноров, С.П. Структура и физико-механические свойства Al-Si-сплавов [Текст] /С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов и др.//Журнал технической физики. -2010.-Т.80. –В.4. С.71-76.
147. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminum of high temperatures. Some new correlations [Text] / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol.- 1979. -V.55. –№2. -P.159-162.
148. Глушкова, В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник [Текст] / Под ред. Глушкова В.П. // –М.: Наука. - 1982. -559 с.
149. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Metals Park [Text]/ R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, H.K. Kelley, D.D. Wagman.- Ohio.: Amer. Soc. for Metals.-1973. -P. 1-636.

- 150.Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры [Текст] / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров, А. Вахобов, Ф.У. Обидов // Доклады АН Таджикской ССР. -1990.-Т.33.- №6. -С.380-383.
- 151.Колобнев, И.Ф. Пути повышения прочностных характеристик жаропрочных и высокопрочных литейных алюминиевых сплавов / И.Ф. Колобнев // Сплавы цветных металлов. М.: Наука, 1977. С. 205-210.
- 152.Hu, X.W. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. J. Alloys Compd / X.W. Hu, F.G. Jiang, H. Yan // -2012. P. 538–544.
- 153.Fragomeni, J. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al–Li–Cu alloy AF/C-458. / J. Fragomeni, R. Wheeler, K.V. Jata //J. Mater. Eng. Perform, 2005. Vol.14 (1).- P.18–27.
- 154.Ганиев, И.Н. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 / И.Н.Ганиев, М.Т. Назарова, М.З.Курбонова, У.Ш. Якубов // Известия (Санкт – Петербург) СПбГТИ(ТУ) №51(77) (раздел химия и технология неорганических веществ).- 2019. -С.25-30.
- 155.Багницкий, В.Е. Обратные связи в физических явлениях. (Продолжение книги Новая физика электронных приборов) / В.Е. Багницкий // Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. -196с.
- 156.Киров, С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. Учебное пособие / С.А.Киров, А.В.Козлов, А.М.Салецкий, Д.Э.Харабадзе //- М.: ООП Физический факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, -2022. - 26 с.
- 157.Тарсин, А.В. Определение теплоёмкости металлов методом охлаждения. Лабораторные занятия / А.В. Тарсин, К.С.Костерин // -Ухта: Ухтинский государственный технический университет, 2014. -98 с.

- 158.Рахимова, Н.О. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1 / Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Вестник ТНУ (серия естест. наук).-2020.-№2.-С.187-195.
- 159.Назарова, М.Т. Изучение механических свойств алюминиево-бериллиевого сплава АБ1 с добавками титана/ М.Т.Назарова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова // Мат. Респуб. научно-теор. конф. проф.-преп. состава и сотрудников ТНУ, посвященной «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.
- 160.Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1/ Н.О.Рахимова, М.З.Курбонова, И.Н. Ганиев, С.С. Раджабалиев // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Основы и перспективы развития химической науки в Республике Таджикистан», посвященная 60-летию химического факультета и чествованию памяти д.х.н., профессора, академика АНРТ Нуманова И.У. - Душанбе. -2020.-С.263-265.
- 161.Ганиев, И.Н. Влияние лития на удельную теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 / И.Н.Ганиев, М.Т. Назарова, У.Ш. Якубов, А.Г.Сафаров, М.З. Курбонова // Теплофизика высоких температур. Российская академия наук, объединенный институт высоких температур РАН: -№1.-Т.58.-2020.-С.55-60.
- 162.Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.Т.Назарова, М.З. Курбонова // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. ISSN:2078-6255 Том 75.-№:4.-2019. -С.16-22.
- 163.Назарова, М.Т. Термодинамические функции алюминиевого сплава АБ1 с литием/ Рахимова Н.О., Назарова М.Т., Курбонова М.З., Ганиев И.Н.//

- Мат. IV Межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти д.х.н., профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З. Н. - Душанбе. -2019. -С.177 – 180.
164. Назарова, М.Т. Влияние лития на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АБ1/ М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, М.З. Курбонова, А.М.Сафаров //Мат. Респуб. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». -Душанбе. -2019. -С.64 – 68.
165. Назарова, М.Т. Влияние натрия на удельную теплоемкость алюминиевого сплава АБ1/Назарова М.Т., Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Рахимова Н.О. //Мат.меж. научно-практ. конф. «Proceeding the international symposium on innovative development of science. Research center of innovative technologies Tajikistan National Academy of sciences. -Dushanbe. -2020. -С.119-121.
166. Назарова, М.Т. Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АБ1, легированного калием / М.З. Курбонова, И.Н.Ганиев, М.Т.Назарова, Н.О.Рахимова // Мат. Респуб. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвященной 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. - Душанбе. - 2019.-С.170 -175.
167. Назарова, М.Т. Влияние лития на термодинамические функции алюминиевого сплава АБ1/ М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, М.З.Курбонова, Н.О. Рахимова // Мат. Респуб. научно-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021)» и «400 – летию Миробида Сайидо Насафи». - Душанбе. -2019. -С.88-90.
168. Курбонова, М.З. Влияния магния на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции модельного алюминиевого сплава AlBe1 / М.З.Курбонова, И.Н.Ганиев, И.А. Эмомов // Журнал: Перспективные материалы, -2025,-№1. -С. 52 – 61.

169. Курбонова, М.З. Удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlBe-1 с магнием / М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, И.Н. Ганиев, Д. Курбанова // Сб. мат. межд. научно – прак. конф. на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «20-летия 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.363-367.
170. Kurbonova, M.Z. Anode behavior of aluminum alloy AB1 with magnesium / M.Z. Kurbonova, I.A. Emomov, N.T. Rakhimova, I.N. Ganiev, D.A. Kurbonova, U. M. Norkulov // E3S Web of Conferences 401, 05054 (2023) CONMECHYDRO. – 2023. - <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340105054>. (<https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2023/38/contents/contents.html%D0%A1%D0%B0%D0%BB%D0%BE%D0%BC>)
171. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер // – М.: Металлургия.- 1987.– 184 с.
172. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Металлургия. - 1974.– 472 с.
173. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов.- М.: Наука.- 1979.- 116 с.
174. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше // М: Металлургия. 1984. 400 с.
175. Вайнер, А.С. Справочник по защитно-декоративным покрытиям. / А.С. Вайнер // -М.: Металлургия. 1951.300 с.
176. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова // -М.: Металлургия. -1973. -232 с.
177. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Сe в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Н.А. Курбонова // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1986. –С.198.

178. Пулотов, П.Р. Окисление промышленного сплава $AMg3$ с добавками редкоземельных металлов / П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. - 2017. - №4 (169).- С.85-90
179. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р.Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2018. - Т.61. - №6.- С. 583-587.
180. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава $Zn5Al$, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН РТ. - 2018. - Т.61.- №7-8.- С. 669-673.
181. Зокиров, Ф.Ш. Влияние кальция на кинетику окисления сплава $AK12M2$, в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, М.М. Сангов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 130-138.
182. Джайлоев, Дж.Х. окисления алюминиевого сплава $AJ2.18$ с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 214-220.
183. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н.Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.
184. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№.3 -С.33-38.
185. Ганиев, И.Н., Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Д.Б. Эшова // Металлы. -2018. -№3. -С. 39-47.
186. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава $AMg0.2$ с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института. - 2018.- №44 (70).- С. 35-39.

187. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И.Н.Ганиев, Дж.Т.Ашурматов, С.С. Гулов, А.Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2017.- Т.60.- №10.- С. 552-556.
188. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р.Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№1 (41). -С. 113-119.
189. Курбонова, М.З. Кинетика окисления алюминиевого сплава АБ1 с добавками лития / М.З. Курбонова // Вестник таджикского национального университета (серия естественных наук) -№2. -2022.- С.196- 207.
190. Вазиров, Н.Ш., Влияния церия на кинетику окисления сплава АМг6, в твёрдом состоянии / Н.Ш. Вазиров, М.Т. Норова, И.Н.Ганиев, М.З. Курбонова // Вестник таджикского национального университета (серия естественных наук).-№2. -2018, ISSN2413-452X. -С.156-161.
191. Курбонова, М.З. Исследование кинетика окисления алюминиевого сплава АБ1 с добавками лития / Курбонова, М.З., Назарова М.Т., Эмомов И.А., Ганиев И.Н.// Материалы международной научно-практической конференции, посвященной «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы и государственной целевой программы развития математических, естественных и естественных наук на 2021-2025годы» 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.-С.123-128.
192. Курбонова, М.З. Влияния бериллия на окисления сплава $Al+2,5\% Ba$ / М.З. Курбонова, Б.Б. Эшов, И.Н.Ганиев // Мат. межд. научно-прак. конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты». Душанбе.: АН РТ. 2006. С.65-66.
193. Курбонова, М.З. Кинетика окисления сплава $Al+1\% Ba$, легированного бериллием/ М.З. Курбонова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Научно-прак. конф.

- «Молодёжи и современная наука». – Душанбе.: Академии наук РТ. -2007. С.27-29.
194. Курбонова, М.З. Окисление сплавов системы алюминий-бериллий, легированных стронцием/ М.З.Курбонова, И.Н.Ганиев // Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы» посвященной 60-летию ТГНУ. - Душанбе.- 2008. - С.88-89.
 195. Максудова, М.С. Коррозия сплава Al+0.2% Mg, легированного титаном/ М.С. Максудова, М.Т.Норова, М.З. Курбонова // Научно-прак. конф. «Молодёжи и современная наука». – Душанбе.: АНРТ. -2007 С.25-27.
 196. Эмомов, И.А. Кинетика окисления алюминиевых сплавов АБ1 с магнием / И.А. Эмомов, Н.Т.Рахимова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Мат. респуб. научно-прак. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук. -Душанбе. -2022. -С.140-142
 197. Ганиев, И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев // –Душанбе.: Маориф. -2004. -190 с.
 198. Махсудова, М.С. Кинетика окисления твёрдых сплавов системы Al-Mg-Ca / М.С. Махсудова, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, А.Э. Бердиев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. - №7. -Том 50. -2007. -С.613-617
 199. Березникова М.И. Анализ процесса производства ванадий-алюминиевой лигатуры внепечным алюминотермическим методом / М.И. Березникова // Современные наукоемкие технологии. -№ 8-2. - 2013. - С. 326-326
 200. Захаров, В.В. Технология легких сплавов /Захаров В.В., Елагин В.И., Филатов Ю.А. и др.// -№ 4. -2006. -С. 20.
 201. Коршунов, Б.Г. Скандий / Б.Г.Коршунов, А.М.Резник //-М.-1987.-С.87-95
 202. Bairwa, M.L. Effect of heat treatment on the tensile properties of Al-Li alloys / M.L. Bairwa, P.P. Date // Journal of Materials Processing Technology T.153-154.-2004.-P.603-607.

203. Фрейман, Л.И. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И.Фрейман, В.А.Макаров, И.Е.Брыськин // - М.: Химия. -1972.-240 с.
204. Назарова, М.Т. Влияние лития на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 в среде электролита 3%-ного NaCl / М.Т. Назарова, И.Н.Ганиев, Н.О.Рахимова, М.З. Курбонова // 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.
205. Курбонова, М.З. Изучение электрохимических свойства сплавов Al-Be-Na, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова //Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотrud. ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел» и «400-летию Миробида Саййидо Насафи». - Душанбе. -2019.- С.91-92.
206. Курбонова, М.З. Изучение электрохимических свойств алюминиевого - бериллиевого сплава АБ1, с добавками калия / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова // Респ. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотrud. ТНУ, посвящ. «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.91-92.
207. Назарова, М.Т. Изучение электрохимических свойства сплава АБ1 с литием / М.Т. Назарова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Мат. Респуб. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвященной 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. - Душанбе. - 2019. -С.194-199.
208. Amini R.N. Galfan I. and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Ironi, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental journal of Chemistry.-2014. -V.30.-№.3.-P.969-973.

209. Foley R.T. Localized corrosion of aluminum alloys / R.T. Foley // Corrosion (USA). 1986. № 56.- V.42.- P.277-278.
210. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплавов системы Al-Ca-Be нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Л.Р. Холикова, М.З. Курбонова, М.Т. Назарова // Вестник современных исследований. -Омск.-2018.-С.61-67.
211. Назарова, М.Т. Синтез и изучение электрохимических свойств сплавов Al-Be-Ba в среде 0.03% NaCl / М.Т. Назарова, А.Р. Розиков, М.З. Курбонова // Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудников ТНУ, посвящ. межд. десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел» и «70-ой годовщине со дня создания ТНУ».- Душанбе.- 2018. -С. 103.
212. Курбонова, М.З. Влияние хлорид – ионов на электрохимические свойства алюминиевых сплавов АБ1 со стронцием / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Л.Р. Холикова //Вестник ТНУ (серия естест. наук).-2018.- №1.-С.152-158.
213. Курбонова, М.З. Анодное поведение сплава алюминия с бериллием АБ1 с барием в нейтральной среде NaCl / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова // 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.
214. Курбонова, М.З. Анодное поведения сплавов системы Al-Be-Sr в нейтральной среде / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Л.Р. Холикова // Сб. мат. VI «Межд. научно-прак. конф. «Современные исследования и перспективные направления инновационного развития науки».- Кемерово.: ЦНР «Большая книга».-2018.-С. 25-34.
215. Рахимова, Н.О. Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов АБ1 с барием / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, И.Н. Ганиев, М.З. Курбонова // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. - 2021.- №1-2 (9-10). – С. 135-141

216. Obidov, Z.R. Influence of the Ph of the medium on the anodic behavior of scandium–doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Non –Ferrous Metals. -2013. -V. 54. -№3.-P. 234-238.
217. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали. / А.И.Виткин, И.И. Тейндл // -М.: Металлургия. - 1971. -493 с.
218. Глазунов, С.Г. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслях промышленности / С.Г. Глазунов, К.К. Ясинский // Технология легких сплавов. №7-8.-1993.С.
219. Курбонова, М.З. Влияние магния на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита / М.З.Курбонова, И.А.Эмомов, Н.О.Рахимова, И.Н. Ганиев // VII Меж. научно - прак. конференции "Международный форум: проблемы и научные решения", - 2021. Мельбурне, Австралия. С.603-608.
220. Эмомов, И.А. Анодное поведение алюминиевого сплава AlBe1 с добавками кадмия в среде электролита 0.03%-ного NaCl / И.А. Эмомов, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Вестник Дангинский государственный университет –Дангара, 2023. – С.117-127.
221. Ганиев, И.Н. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова, У.Ш. Якубов // Журнал неорганические материалы.: Москва. - Т.58, -№ 8. -2022. -С. 924–928
222. Рахимова, Н.О. Влияние титана на коррозионно -электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита 0.03%-ного NaCl/ / Н.О. Рахимова / Журнал: Наука и инновация. -№4. -2021. - С.139-146
223. Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 в среде электролита 0.03%-ного NaCl / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // I-ое меж. научно-прак. конф. “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений”, посвящ. памяти профессора Баситовой С.М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., профессора Азизкуловой О.А.-Душанбе.-2022.- С.203-208.

Приложение 1

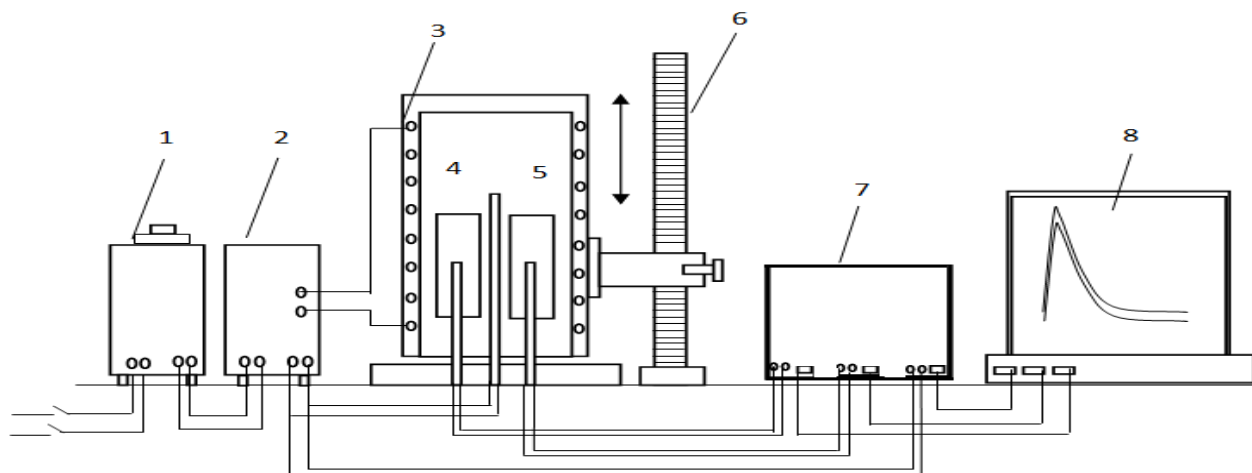


Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – исследуемый образец, 5 – эталонный образец, 6 – опорная стойка печи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – устройство для регистрации данных (компьютер).

Приложение 2

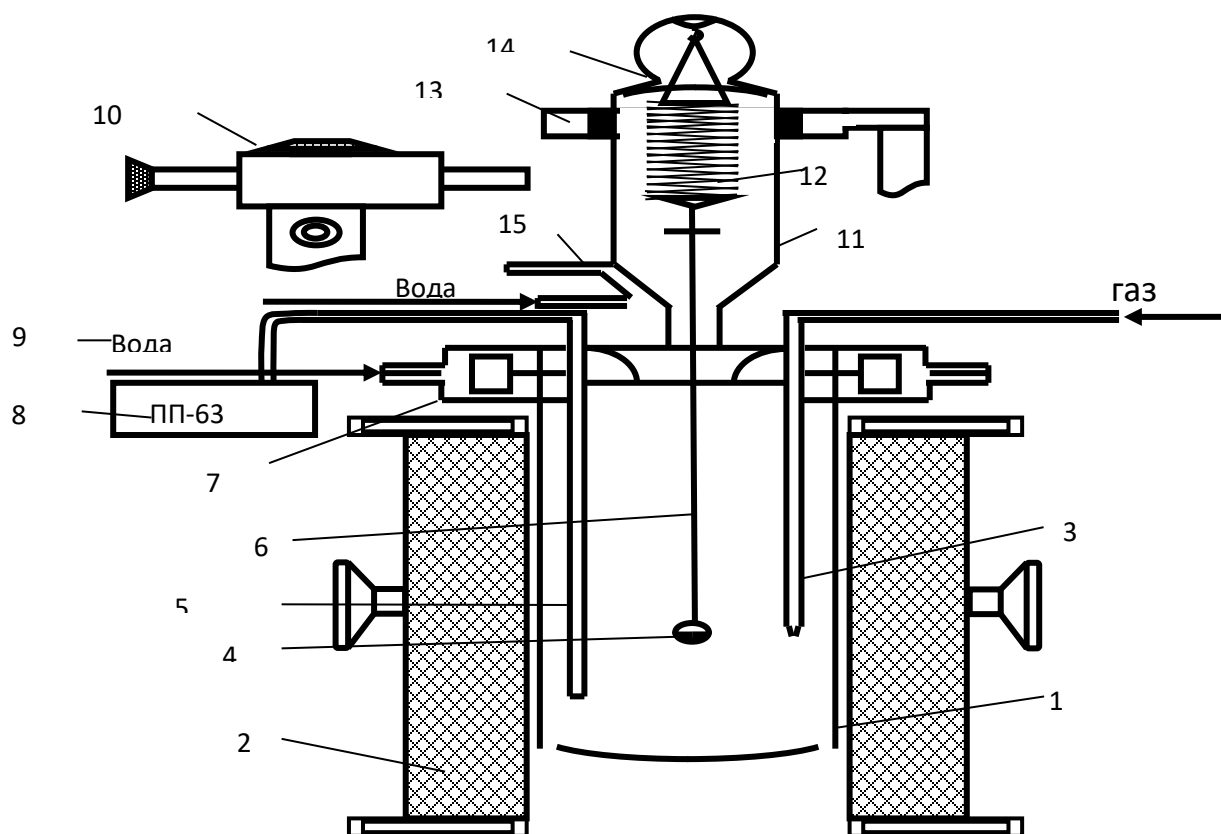


Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов:

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

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН	
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО	
УДОСТОВЕРЕНИЕ	
Гражданин	Курбонова М.З.
Является автором изобретения	Сплав на основе алюминия с бериллием
На изобретение выдан малый патент №ТJ	1002
Патентообладатель	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими
Страна	Республика Таджикистан
Совавторы	Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Сафаров А.М., Исмонов Р.Д., Ганиева Н.И., Азимов Х.Х., Назарова М.Т.
Приоритет изобретения	01.03.2019
Дата подачи заявления	01.03.2019
Заявление №	1901287
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан	14 июня 2019
Малый действителен с	1 марта 2019
Патент	г. по 1 марта 2029 г.
Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством	





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) 1002
(51) МПК А 22 С 21/00**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901287

(22) 01.03.2017

(46) Бюл.149, 2019

(71) Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими (ТJ).

(72) Ганиев И.Н.(ТJ); Одинозода Х.О.(ТJ);

Сафаров А.М.(ТJ); Исмонов Р.Д.(ТJ);

Ганиев Н.И.(ТJ); Азимов Х.Х.(ТJ);

Курбонова М.З.(ТJ); Назарова М.Т.(ТJ).

(73) Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими (ТJ).

(54) Сплав на основе алюминия с бериллием

(56) 1. 1. Патент РТ №ТJ 323 от 30.03.2010 г. С22С21/00

2. «Nischen Steel Techn Rep», 1984, №50

3. Патент РТ №ТJ 322 от 30.03.2010 г. С22С21/00

(57) Изобретение относится к области легких конструкционных сплавов, для которых определяющим фактором является сочетание высоких удельных жесткости и прочности,

высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Целью изобретения является создание сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокой устойчивостью в коррозионно-активных средах.

Сущность изобретения заключается в том, что предложенный сплав содержит алюминия, бериллий и один из элементов группы галлий, индий и таллий при следующем соотношении компонентов, масс, в %:

бериллий	- 0,5 - 1,0
один металл из группы галлий, индий и таллий	- 0,01 - 0,5
алюминий	- остальное

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Курбонова М.З.

Является автором изобретения Алюминиевый сплав с бериллием

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1123

Патентообладатель Таджикский национальный университет

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Назарова М.Т., Исмонов Р.Д.

Приоритет изобретения 13.04.2020

Дата подачи заявления 13.04.2020

Заявление № 2001424

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 16 ноября 2020

Малый действителен с 13 апреля 2020 г. по 13 апреля 2030 г.
Патент

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1123
(51) C22C 21/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001424

(22) 13.04.2020

(46) Бюл. 165, 2020

(71)(73) Таджикский национальный университет (TJ)

(72) Курбонова М.З. (TJ); Ганиев И.Н. (TJ);

Рахимова Н.О. (TJ); Назарова М.Т. (TJ);

Исмонов Р.Д. (TJ)

(54) **Алюминиевый сплав с бериллием**

(56) 1. Патент РТ №ТJ 323 от 30.03.2010 г. C22C21/00

2. «Nischin Steel Techn Rept», 1984, №50

3. Патент РТ №ТJ 322 от 30.03.2010 г.
C22C21/00(57) Изобретение относится к литейным сплавам на
основе алюминия, которые могут использоваться вкачестве конструкционного материала для эффективного
применения их в конструкциях летательных аппаратов.Целью изобретения является создание сплава на
основе алюминия такого химического состава,
который обладает высокой устойчивостью в
коррозионно-активных средах.Сущность изобретения заключается в том, что
предложенный сплав содержит алюминий, бериллий и
один элемент из группы: титан, ванадий и ниобий,
при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

Бериллий	- 0,5-1,5
один из металлов группы	
титан, ванадий, ниобий	- 0,01-1,0
алюминий	- остальное

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Курбонова М.З.

Является автором изобретения Аллюминиево-бериллиевый сплав

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1276

Патентообладатель Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Эмомов И.А., Исмонов Р.Д.,
Якубов У.Ш., Рахимова Н.О., Абуали Э.

Приоритет изобретения 04.02.2022

Дата подачи заявления 04.02.2022

Заявление № 2201633

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 22 июня 2022

Малый действителен с 4 февраля 2022 г. по 4 февраля 2032 г.
Патент

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1276**
(51) **МПК: C22C21/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201633

(22) 04.02.2022

(46) Бюл. 184, 2022

(71)(73) Институт химии им. В.И. Никитина Нацио-
нальной академии наук Таджикистана (TJ)(72) Ганиев И.Н. (TJ); Сафаров А.М. (TJ); Курбонова
М.З. (TJ); Эмомов И.А. (TJ); Исмонов Р.Д. (TJ);
Якубов У.Ш. (TJ); Рахимова Н.О. (TJ); Абуали Э.
(TJ)(54) **АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Патент РТ №TJ 323 от 30.03.2010 г. C22C21/00

2. «Nischin Steel Techn Rep», 1984, №50

3. Патент РТ №TJ 322 от 30.03.2010 г.

(57) Изобретение относится к области легких
конструкционных сплавов, для которых определяю-
щим фактором является сочетание высокой удельной
жесткости и прочности, высокая коррозионная стой-
кость в агрессивных средах.

2

Целью изобретения является создание сплава
на основе алюминия такого химического состава,
который обладает высокой устойчивостью в корро-
зионно-активных средах.Сущность изобретения заключается в том, что
предложенный сплав содержит алюминий, бериллий
и один элемент из группы: магний, цинк, кадмий,
при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бериллий	- 0,5 - 1,5
один из металлов группы:	
магний, цинк, кадмий	- 0,05 - 1,0
алюминий	- остальное.

Приложение 6



«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 № TJ1123 от 13.04.2020 «Алюминиевый сплав с бериллием» и № TJ1002 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. Сафармамадзода

