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

На правах рукописи

РАХИМОВА НАХТИЯ ОДИНАЕВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО – БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

Специальность: 1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Курбонова Мукадас Завайдовна

ДУШАНБЕ -2023

О Г Л А В Л Е Н И Е

		Стр.
	ВВЕДЕНИЕ……	**4**
	ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ……	**6**
ГЛАВА I.	**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ…….**	**12**
1.1.	Диаграммы состояния и свойства сплавов систем Al-Be, Al-Ti, Al-V и Al-Nb……..	12
1.2.	Теплоёмкость алюминия, бериллия, титана, ванадия, ниобия и сплавов алюминия с бериллием……	19
1.3.	Особенности окисления сплавов алюминия с бериллием, титаном, ванадием и ниобием…….	27
1.4.	Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с бериллием, ванадием и ниобием…….	33
1.5.	Выводы по обзору литературы и постановка задач...…….....	37
ГЛАВА II.	**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВО - БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ…….**	**38**
2.1.	Методики исследования и схема установки для изучения теплоёмкости твёрдых тел…….	38
2.2.	Влияние добавок титана на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1……..	41
2.3.	Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием……	49
2.4.	Влияние добавок ниобия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1……..	55
2.5.	Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава AlBe1…….	61
2.6.	Заключение к главе 2……..	68
ГЛАВА III	**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО - БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ…….**	**70**

3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов……. 70
3.2. Кинетика окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном……. 72
3.3. Влияние добавок ванадия на кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1……. 82
3.4. Особенности окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием……..... 92
3.5. Заключение к главе 3……. 102

ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ТИТАНА, ВАНАДИЯ И НИОБИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО - БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl……. 104

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов……. 104
4.2. Влияние титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, в среде электролита NaCl…… 106
4.3. Влияние добавок ванадия на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, в среде электролита NaCl…… 116
4.4. Потенциодинамическое исследование влияние добавок ниобия на анодную устойчивость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в среде электролита NaCl…….. 124
4.5. Заключение к главе 4…….. 133

ВЫВОДЫ…… 136

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ…….. 138

ПРИЛОЖЕНИЕ…… 159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Современные методы защиты от коррозии и рациональная подготовка состава сплавов являются основными путями значительного повышения срока эксплуатации металлических конструкционных материалов. Однако улучшение физико-химических свойств самого металлического сплава остается важнейшим фактором получения новых возможностей современной техники [1,2].

Ценные свойства цветных металлов обусловили их широкое применение в различных областях современного производства. Медь, алюминий, цинк, магний, титан и другие металлы, а также сплавы на их основе являются необходимыми материалами для атомной и космической промышленности, авиастроения и радиоэлектроники, приборостроения и электротехнической промышленности [3].

Сплавы на основе легких и цветных металлов благодаря своим характеристикам могут в значительной степени заменить стали. Другой причиной развития производства цветных сплавов является то, что широко распространенные железные сплавы подвержены сильной коррозии. Так, потери чугуна и стали от коррозии составляют до 30% от их годового производства, что исчисляется миллиардами рублей. Другой недостаток железных сплавов связан с большими затратами на ремонтные работы, особенно на транспорте [4].

По мнению экспертов, в ближайшие 20 лет практически все современные материалы будут заменены принципиально новыми материалами во всех областях техники. В последние десятилетия быстро расширяются виды новой продукции, в основном полимерных материалов, однако металлы и сплавы остаются основными конструкционными материалами в производстве автомобилей, строительных материалов, оборудования, инструментов, строительных конструкций, средств транспорта и связи [3,4,5].

Для обеспечения дальнейшего технического прогресса необходимо

совершенствовать методы и средства борьбы с коррозией, снижать экономические потери от коррозии [5].

В качестве конструкционного материала обычно используется не чистый алюминий, а разные сплавы на его основе, потому что им придают новые специфические свойства [5, 6]. Благодаря широкой сферы использования алюминия и его сплавов в народном хозяйстве, имея положительными физико-химическими и технологическими свойствами, это обосновано также большим запасам сырья алюминия [5].

В настоящее время большое практическое значение имеют сведения об окислении при высоких температурах и электрохимической коррозии, связанные с повышением качества металла и экономией драгоценных материалов [5, 6].

Алюминиевые сплавы на основе бериллия являются перспективными материалами, так как они легкие (2,0–2,4 г/см^3), имеют высокий модуль упругости (140–220 гПа) и прочность (450–600 мПа). Для них характерна пониженная чувствительность к надрезам и повторным нагрузкам [5]. В последние годы алюминиевые сплавы микролегируются другими металлами для улучшения коррозионной стойкости и электрохимических свойств.

Настоящее исследование посвящена изучению влияния титана, ванадия и ниобия в качестве легирующих добавок на теплоемкость, термодинамические функции, кинетику окисления и электрохимическое поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с целью превращения этих сплавов в материалы с особыми свойствами, которые могут быть эффективно использованы в различных отраслях промышленности.

Степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследований. В настоящее время не существует единой теории, удовлетворительно описывающей структуру и свойства сплавов алюминия с бериллием и такими элементами как титан, ванадий и ниобий. Обзор литературы о влиянии элементов второй-пятой подгрупп таблицы Д.И. Менделеева показал, что сведения о влиянии этих металлов на

физико-химические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов отсутствуют. В такой ситуации на первый план выходят именно экспериментальное изучение их термодинамических и кинетических свойств, алюминия различных марок и их сплавов, особенностей окисления и коррозии алюминиевых сплавов с титаном, ванадием и ниобием.

Подобные исследования, несомненно, будут способствовать более широкому практическому применению именно отечественного алюминия для нужд народного хозяйства Таджикистана. До начали настоящей работы в литературе отсутствовали какие-либо сведения о систематических экспериментальных исследованиях зависимостей термодинамических параметров сплавов алюминия с такими элементами как титан, ванадий и ниобий. Поэтому перед нами была поставлена задача, экспериментально определить тепловые и термодинамические свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с указанными металлами, исследовать кинетику окисления сплавов от температуры и их коррозионно-электрохимические свойства в среде хлорида натрия различной концентрации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования заключается в разработке состава высокомодульного легкого алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием, на основе их установления термодинамических, кинетических и анодных свойств.

Задачи исследования заключились:

• Исследование температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием.

• Исследование кинетических и энергетических параметров процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием и определение механизма их окисления в твердом состоянии.

• Определение фазового состава продуктов окисления сплавов и изучение их защитных свойств.

• Экспериментальное определение влияния титана, ванадия и ниобия на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в электролитической среде 0,03; 0,3 и 3,0% NaCl.

• Оптимизация состава тройных сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

Объектом исследования являются сплавы алюминия различных марок в том числе с бериллием эвтектического состава Al+1%Be (мас.%), а также металлическим титаном, ванадием и ниобием.

Предметом исследования являлся алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 на основе технических сортов алюминия, легированного титаном, ванадием и ниобием.

Научная новизна исследования заключается в установлении основных закономерностей температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в зависимости от количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием увеличиваются, а энергия Гиббса-уменьшается. С увеличением доли титана, ванадия и ниобия в алюминиевом сплаве AlBe1 энтропия и энтальпия уменьшается, а энергия Гиббса увеличиваются.

Показано, что скорость окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в твердом состоянии увеличивается с повышением температуры. Константа скорости окисления находится в порядке 10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$. Установлено, что окисление алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием подчиняется гиперболическому закону. Методами рентгенофазового анализа изучены оксидные плёнки,

образующиеся на поверхности сплавов при окислении, идентифицирован их фазовый состав, определена их роль в процессе окисления.

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием изучено в среде 0,03; 0,3 и 3,0% -ного раствора хлорида натрия.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки легирующих элементов до 1,0 мас.% повышают коррозионную стойкость исходного алюминиевого сплава AlBe1 на 30-40%. При этом в зависимости от состава легирующей добавки по оси ординат происходит изменение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в положительную сторону. При переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием наблюдается снижение скорости коррозии.

Теоретическая ценность исследования. В работе излагается теоретические аспекты исследования влияния структуры и состава на температурную зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций, закономерности изменения кинетических и энергетических свойств, коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 легированного титаном, ванадием и ниобием. Установлено влияние концентрации легирующих компонентов и коррозионной среды на коррозионную стойкость и окисляемость исходного сплава AlBe1.

Практическая ценность исследования состоит из определения оптимального состава алюминиевого-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием устойчивого к электрохимической коррозии и окислению для нужд новый техники.

Для повышения коррозионной стойкости исходного алюминиевого сплава AlBe1 и подбора оптимальных концентрации легирующих добавок (титана, ванадия и ниобия) отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах, выполненные исследования позволили выявить

оптимальные составы сплавов.

На основе проведённых исследований отдельные составы алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием защищены малыми патентами Республики Таджикистан (патент РТ №TJ1123. «Алюминиевый сплав с бериллием» от 13.04.2020 г. и патент РТ №TJ1276. «Сплав алюминий с бериллием» от 04.02.2022 г.).

Положения, выносимые на защиту:

• результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием.

• кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием, а также механизм окисления сплавов. Расшифрована продуктов окисления сплавов и выявление их роли в формировании механизма окисления.

• зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием от концентрации легирующего компонента в среде электролита NaCl различной концентрации.

• оптимальные составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью и повышенной коррозионной стойкостью, представляющие интерес в качестве лёгких конструкционных материалов для ракетно-космической техники и авиации.

Достоверность диссертационных результатов при использовании современных экспериментальных методов исследования алюминиевых сплавов в приборах, модернизированных и усовершенствованных установках подтверждена достаточной воспроизводимостью и сравнение результатов с данными других авторов. Достоверность полученных научных результатов подтверждена современными методами исследования ИК-спектроскопией и рентгенофазовым анализом.

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

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты и отдельные положения диссертации обсуждались и доложены на:

Международных*:* IV междун. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З.Н. (Душанбе, 2019); междун. научно-практ. конф. «Proceeding the international symposium on innovative development of science. Research center of innovative technologies Tajikistan National Academy of sciences» (Dushanbe, Tajikistan, 2020), materials of the VII international scientific-practical conference "International forum: Problems and scientific solutions", (Melbourne, Australia, 2021); I - ой междун. научно-прак. конф. “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений”, посвященной 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).

Республиканских: 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); Респуб. научно-прак. конф. (с международным участием) «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в средних общеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019); Респуб. научно-теор. конф. профессорско-преподавательского состава

и сотрудников ТНУ, посвященной 5500-летию выдающегося таджикского поэта Камоли Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)», (Душанбе, 2020); Респуб. научно-прак. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в РТ.», посвящённой 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нумонова И.У. (Душанбе, 2020); Респуб. научно-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 30-летию Государственной независимости РТ, 110-летию со дня рождения Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзаде, 110 летию со дня рождения народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)», (Душанбе, 2021), Респуб. научно-практ. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвященной двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук (Душанбе, 2022); респуб. научно-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития промышленности (2022-2026)» и «Чествованию Мавлоно Джалолиддина Балхи» (Душанбе, 2022).

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликованы 24 научные работы, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 16 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 2 малых патента Республики Таджикистан и имеется один акт внедрения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы из 197 наименований и приложения. Работа изложена на 165 страницах компьютерного набора, включает 60- рисунков и содержит 39 - таблиц.

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ

1.1. Диаграммы состояния и свойства сплавов систем Al-Be, Al-Ti, Al-V и Al-Nb

Значительное число элементов используют в качестве добавок для улучшения свойств алюминиевых сплавов. Большинство металлических элементов сплавляются с алюминием, но только некоторые из них играют роль основных легирующих компонентов в промышленных алюминиевых сплавах [7].

В качестве конструкционного материала обычно используют разные сплавы на основе алюминия. Для улучшения прочностных характеристик сплавы системы Al-Be легируют хромом, марганцем, титаном, кремнием, ванадием или титаном. Попадание в сплавы этой системы меди и железа стараются избегать, поскольку они снижают их коррозионную стойкость и свариваемость.

Химическая свойства самого бериллия зависит от качества и структуры металла и заметно меняются с температурой, механические показатели от чистоты металла, величины зерна и текстуры, определяемой характером обработки. Имеются сплавы с бериллием с низкой пластичностью и хорошей коррозионной стойкостью [6] .

В научно-технической литературе за последние два-три десятилетия уделяется большое внимание титану и его сплавам [7], так как во многих условиях эксплуатация сочетается с физико-механическими свойствами новых конструкционных материалов. Сплавы на основе титана, изготовляемые промышленностью, обладают высокими механическими свойствами по сравнению с нелегированным титаном, но в ряде случаев имеют пониженную коррозионную стойкость [8,9].

Ванадий играет огромную роль в металлургии как легирующий элемент. В связи с этим, за последние годы подробно исследованы механические свойства как самого ванадия и его сплавов разной

степени чистоты, так и его сплавов с различными металлами, изучена их структура, коррозионная устойчивость в различных средах [10].

Применение и производство сплавов с ниобием быстро возрастают, что обусловлено сочетанием таких его свойств, как тугоплавкость, малое сечение захвата тепловых нейтронов, способность образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и др. сплавы, которые обладают коррозионной стойкостью, гетерогенными свойствами, низкой работой выхода электронов, хорошей обрабатываемостью давлением на холоде и свариваемостью [11].

Система алюминий-бериллий. Сплавы системы A1-Be обладают самой лучшей обрабатываемостью, пластичностью и вязкостью. Сплавы этой системы представляют большой практический интерес и относятся к числу подробно изученных двойных систем бериллия из всех изученных сплавов на основе бериллия [7].

Добавки бериллия непрерывно уменьшают плотность алюминия до плотности бериллия 1,85 г/см$^{-3}$, поэтому сплавы A1-Be представляют значительный интерес для промышленности благодаря сочетанию таких ценных свойств, как низкая плотность (плотность Be 1,84) и высокая жесткость (модуль упругости Be 30000 кг/мм). Эти сплавы обладают также высокой теплоемкостью и теплопроводностью, низким коэффициентом линейного расширения, очень низким поперечным сечением поглощения нейтронов [7,12].

Диаграмма состояния системы Al–Be является эвтектического твердого типа. Частицы бериллия равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице, имеют структуру, состоящую из мягкой пластичной эвтектики и твердых хрупких включений первичного бериллия [4].

Диаграмма состояния во всём диапазоне составов по данным термического и микроскопического анализов приведена на рисунке 1.1. Для него характерно существование эвтектики двух ограниченных твердых растворов на основе алюминия и бериллия. Эвтектические координаты и значения растворимости компонентов являются взаимоисключающими [5].

Для эвтектической температуры значения 644-647°С и для количества бериллия в эвтектике 1,5%. (0,5% по массе) - 4,1% (ат.) [1,4% (по массе)] бериллия. Растворимость бериллия в алюминии при температуре 600°С составляет 0,02-0,03% (ат.), при температуре 5000°С — 0,005-0,1% (ат.), а при низких температурах практически равна нулю. Растворимость алюминия в бериллии, по данным локального рентгеноспектрального анализа, составила 0,02% (ат.) [0,05% (по массе)] [5,6].

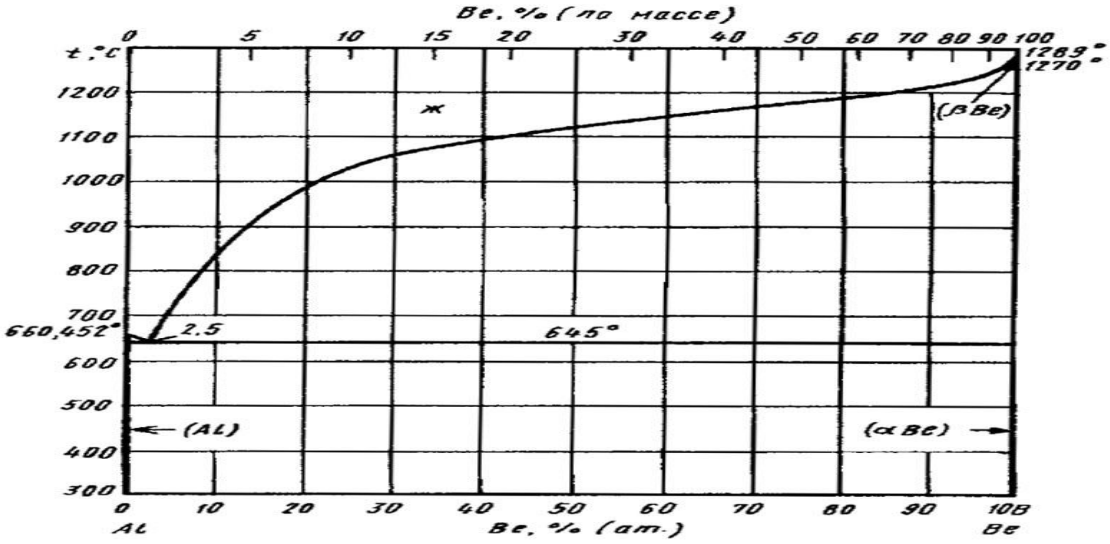


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы A1-Be [4]

Установлено, что в системах сплавов, богатых алюминием, реакция является не эвтектической, а перитектической, что можно записать следующим образом:

$$Ж + (Be) \leftrightarrow (Al).$$

Жидкостная линия имеет минимум 0,6 мас.% бериллия в области твердого раствора алюминия. Растворимость бериллия в твердом алюминии составить 0,25; 0,15; 0,007 мас.% при температурах 630, 600 и 560°С [13].

Кубическая фаза -β-(Be) структурного типа W, пространственная группа lm 3m, существует только при >1227°С и может присутствовать только в сплавах, содержащих 15 мас.% алюминия. Растворимость алюминия в бериллии <1 мас.%. По мере увеличения содержания бериллия период решетки алюминия уменьшается, но значение 0,4047 нм для сплава с 0,04

мас.% Be маловероятно [7,14]. Сведения о фазовом равновесии в системе A1-Be приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Сведения о фазовом равновесии в системе A1-Be [14]

РАВНОВЕСИЕ	Концентрация бериллия в фазе, ат[1].			Температура, °С	Характер равновессия
	1	2	3		
Ж→(AL)+(α-Be)	2,5+0,2	0,3+0,1	99,993	644+1	Эвтектич.
Ж+(β-Be) → (α-Be)	=98	—	99,993	1270	Полиморф.
Ж→ (A1)	—	0	660,5	660,5	—-
Ж→ (β-Be)	—	100	—	1289	—
(β-Be) → (a-Be)	—	100	—	1270	—

[1]в порядке записи равновесия

Введение небольших добавок (0,1-0,5 мас.%) бериллия улучшают жидко текучесть этих сплавов и способствуют измельчению зерна и, что сплав алюминия с 2,5 мас.% бериллия обладает высоким пределом прочности и стойкости против коррозии [15].

Однако, покрытым бериллием алюминия даёт более высокую коррозионную стойкость в каустической соде и морской воде, и поэтому коррозионная стойкость двойных сплавов A1-Be мало отличается от коррозионной стойкости чистого алюминия [7,16].

Система алюминий-титан. Алюминиевые и титановые сплавы являются конструкционными материалами благодаря своей ковкости, пластичности, высокой жаростойкости и коррозионной стойкости. Это делает необходимым изучение характера взаимодействия в многокомпонентных металлических системах на основе алюминия и титана, поскольку диаграммы состояния этих систем являются теоретической базой для разработки и совершенствования процессов получения новых сплавов, отвечающих требованиям современной науки и технологии [4].

Эффективность применения титана во многих назначениях можно значительно повысить легированием и методами термической обработки. Эти направления во многом определяются его полиморфизмом: как известно,

до температуры 882,5°С титан обладает ГПУ-структурой (α-фаза), выше 882,5 °С до температуры плавления - ОЦК-структурой (β -фаза).

На рисунке 1.2. показана фазовая диаграмма A1-Ti, для которой характерно наличие широких областей твердых растворов на основе α и β-Ti и соединения TiA1(γ). Соединение $TiAl_3$ практически не имеет гомогенной области. Вероятным считается наличие соединений Ti_3Al, Ti_2Al, $TiA1_6$ и $TiAl_2$. Однако, более поздние исследования подтвердили существование только двух соединений Ti_3Al, $TiAl_2$, помимо уже известных TiAl, $TiA1_3$ [1, 4]. Долгое время у исследователей не было единого мнения о характере температуры образования соединений Ti_3Al и $TiAl_2$, а также о положении границ фазовых зон (αTi)/(αTi)+$α_2$. По данным рентгеноструктурного, микроструктурного и других анализов соединение Ti_3Al образуется в результате реакции (βTi)↔Ti_3Al при температуре 1125°С.

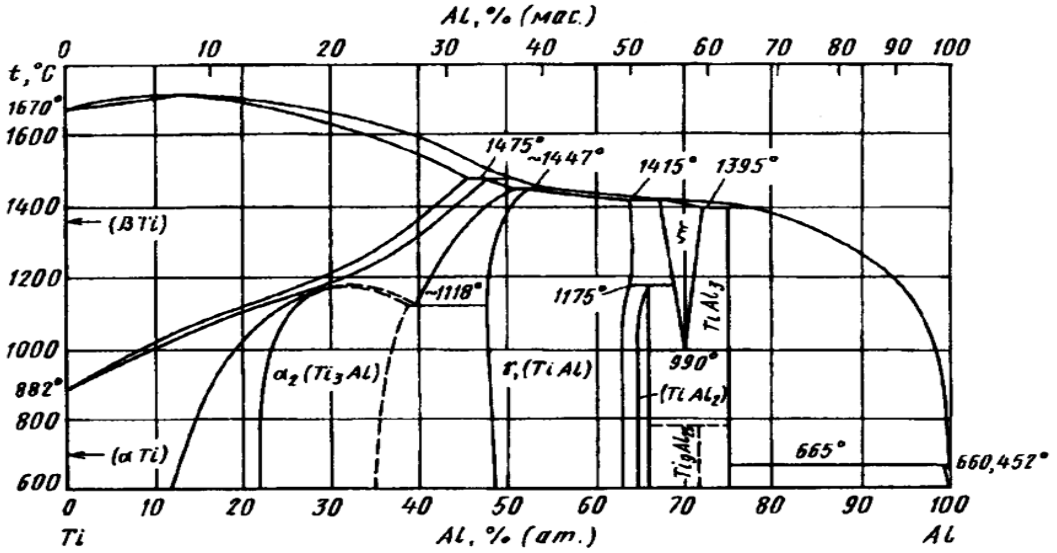


Рисунок 1.2 -Диаграмма состояния системы алюминий – титан [18]

По данным дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализов соединение TiA1 образуется при упорядочении (α-Ti) при температуре 850-1180°С. Согласно работе возможно наличие двух модификаций фазы $TiAl_2$. Высокотемпературная δ-фаза образуется в результате перитектической реакции при температуре более 1400°С и распадается на смесь $TiA1_2$ и $TiAl_3$ с эвтектоидной реакцией при температуре более 1000°С (рисунок 1.2). [18].

Система алюминий-ванадий. Другими наиболее распространенными легирующими элементами являются ванадий и молибден. В системе Al-V, установлены соединения $Al_{21}V_2$, $Al_{45}V_7$, $Al_{23}V_4$, Al_3V, Al_9V_5, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 670, 688, 736, 1360, 1670 °С, соответственно [5,18].

На рисунке 1.3. приведены диаграммы состояния системы алюминий – ванадий. Из рисунка видно, что при температуре 661,9°С имеет место перитектическая реакция Ж + $Al_{21}V_2$ ↔ (Al). Растворимость V в (A1) при температурах 736, 660 и 500°С составляет 0,91; 0,2 и 0,11 % (ат.), соответственно. Растворимость Al в (V) составляет 50,5; 53,5 и 44 % (ат.) при температурах 1670, 980 и 900°С, соответственно. Растворимость Al в (V) при температуре 1000°С равна 45 % (ат.) [18].

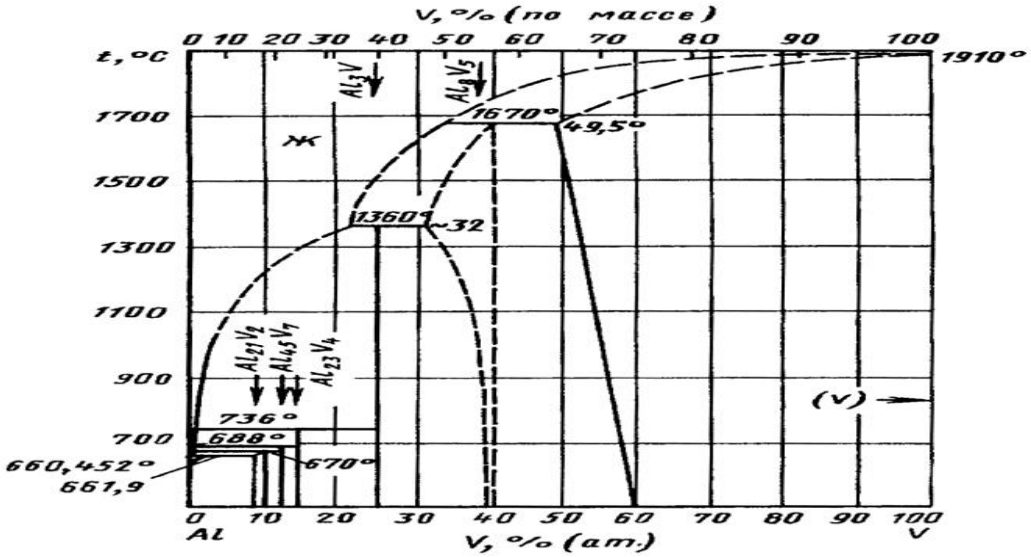


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния алюминий – ванадий [18]

В системе алюминий-ванадий все интерметаллические фазы структурно хорошо охарактеризованы, но диаграмма равновесия еще не определена точно. На стороне, богатой ванадием, высокие температуры плавления затрудняют определение ликвидуса и солидуса, а также достижение равновесия в твердом состоянии. Интерес к возможности того, что «AlV_3» может иметь хорошие сверхпроводящие свойства, привел к многочисленным исследованиям около 75 ат.% V с противоречивыми результатами. На стороне, богатой алюминием, наблюдается каскад вялых перитектических

реакций, и наиболее вероятно, что метастабильные реакции были интерпретированы как стабильные, что привело к противоречивым диаграммам состояния. Оцененная фазовая диаграмма была получена термодинамическим моделированием экспериментальных данных [18-19].

Система алюминий – ниобий. Максимальная растворимость Al в (Nb) при температуре перитектики составляет 23% (ат.) - 21,5% (ат.) . Растворимость Nb в (Al) при температурах 500, 450, 300 и 200°C составляет 0,16% (по массе), 0,14 % (по массе), 0,1% (по массе), 0,08% (по массе), соответственно [1, 18, 19].

Фазовая диаграмма состояния для системы Al–Nb (рисунок 1.4.) основана на работах [18, 20-21]. Система относительно проста и имеет шесть фаз: жидкость L; ОЦК(Nb) твердый раствор до ~21,5 ат.% Al плавится при 2060°C; Nb_3Al с максимальной гомогенностью 18,6 ат.% Al при температуре ниже от 1500°C до 25 ат.% Al. При 1940°C; Nb_2Al с максимальным диапазоном гомогенности от 30 ат.% Al а при температуре ниже 1500°C до 42 ат.% Al при 1590°C; $NbAl_3$ - с узким интервалом однородности шириной ~ 1 ат.%; и твердый раствор с ГЦК (Al) с чрезвычайно ограниченной растворимостью Nb (рисунке 1.4.).

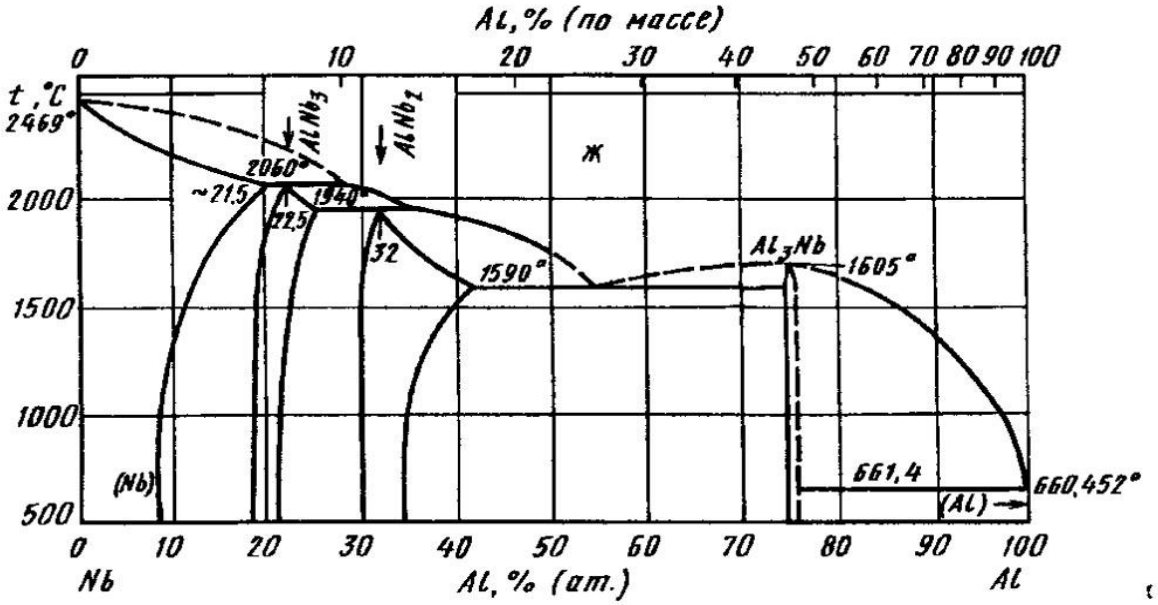


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояние системы алюминий-ниобий [18]

Фаза Nb_3Al представляет собой сверхпроводящее соединение с температурой перехода 18,6К [20, 21]. В результате исследований авторы Е.Ф. Казакова, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев подтвердили наличие в исследуемой системе бинарных интерметаллических соединений: $NbAl_3$, Nb_2Al, $ScAl_3$, $ScAl_2$ и ScAl при 770К [22]. Области гомогенности бинарных фаз, кроме фазы $Nb_2Al(\sigma)$, в тройной системе невелики и не превышают 2,5 ат.%. Фаза Nb_2Al входит в тройную систему в виде широкой области [23].

1.2. Теплоёмкость алюминия, бериллия, титана, ванадия, ниобия и сплавов алюминия с бериллием

Теплофизические свойства алюминиевых сплавов. Исследования теплофизических свойств металлов в широком интервале температуры, представляют важную научную проблему, имеющую большую практическую значимость.

Именно теплофизические свойства алюминия и его сплавов как стратегического материала представляют собой важнейшую часть физики твердых тел от решения актуальных проблем, связанных со многими нерешенными фундаментальными проблемами термодинамики конденсированного состояния, особенно учитывая их исключительную важность с научно-технической точки зрения [24].

В работах [23, 24] представлены результаты экспериментального исследования удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 (Al+1мас.%Be) с редкоземельными металлами в зависимости от температуры. Диапазон измерения температуры 300-700К. Концентрации редкоземельных элементов менялось в пределах от 0,05 до 0,5 мас.%. На основе экспериментальных данных авторами получены эмпирические уравнения, описывающие зависимость удельной теплоемкости C_P^0 от температуры.

Автором работы [24] приведены результаты экспериментально-теоретического исследования теплофизических свойств сплава Al-62%Be-

3%Ni (плотность, удельная теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность и вязкость) в интервале температур 323-1623К. Установлено, что с ростом температуры плотность и теплопроводность исследуемых сплавов уменьшаются, а температуропроводность увеличивается.

Теплоемкость алюминия. Алюминий как парамагнитный металл обладает высокой тепло- и электропроводностью. Он устойчив к воздуху благодаря способности создавать пленки оксида металла, защищающих его поверхность от воздействия внешней среды, а пленка повреждается только под действием щелочных растворов [5, 26]. Одним из основных параметров, определяющих использование металла в технических целях для производства оборудования и конструкций является его удельная теплоемкость [5].

Сведения о теплофизических свойствах алюминия приведены в работах [27-47]. В таблице 1.1 приведены значения некоторых физических параметров алюминия чистотой 99,995 % в диапазоне температур 300-940 К, взятые из [17].

Сведения о теплоемкости алюминия [27, 29] приведены на рисунке 1.5. и в таблице 1.2. Пересекая в области θ^0_D классическое значение $3R$, теплоемкость несколько сильнее, чем у предыдущей подгруппы, растет при приближении температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C^{ж}_p/3R$=1,23[27].

При нормальном давлении до $T_{пл}$=933,61 К [25] алюминий имеет ГЦК структуру решетки с периодом, а=0,40496 нм при 298К [26]. Температурная зависимость алюминия носит обычный для металлов характер с сильной нелинейностью ниже θ_D и более слабым ростом выше нее. При приближении к температуре плавления вновь наблюдается небольшое возрастание α (рисунок 1.5).

Приведенные в таблице 1.2. данные [29] относятся к алюминию чистотой 99,999% и характеризуются погрешностью в 1% ниже 400К, 2% в интервале 400К $\div T_{пл}$ и 3%- в жидком состоянии металла.

Таблица 1.2

Теплофизические свойства особо чистого алюминия [35]

Температура, *K*	Плотность *d, кг/м*^{3}	Удельная теплоёмкость *C, Дж/(кг·K)*	Коэффициент температуропроводности $a\cdot10^6$, *м*^{2}*/с*	Коэффициент теплопроводности *λ,Вт/(м·K)*	Удельное электрическое сопротивление $\rho\cdot10^8$, *Ом·м*	Функция Лоренца *L / L0*
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

В работе [47] измерена удельная теплоемкость алюминия марки ОСЧ методом монотонного нагрева в промышленном приборе ИТС-400 в диапазоне температур от 298 до 673К с шагом температуры 25К. Наблюдалась линейная зависимость теплоемкости Al от температуры: C_P=834,6+0,5T [39-50]. Теплоемкость Al сильно зависит от температуры и значительно выше, чем у других металлов, поэтому такое его свойство, как способность аккумулировать теплоту, делает этот металл необходимым и широко используется в промышленности и отопительной технике [24].

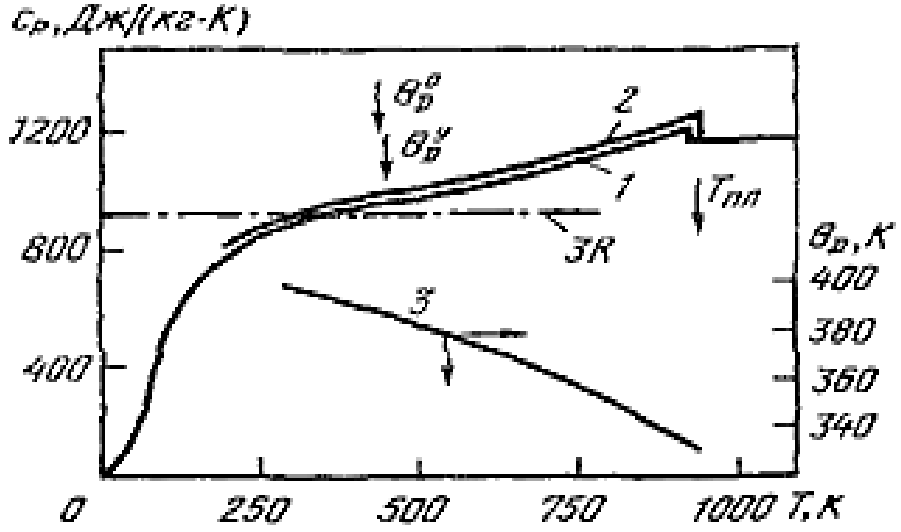


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_P) алюминия: 1-[3], 2-[1]; 3- данные [4] о температуре Дебая (θ_D)

Теплоемкость бериллия. Как простое вещество бериллий при нормальных условиях представляет собой относительно твёрдый, хрупкий металл светло-серого цвета и его молекула одноатомна. Теплоёмкость бериллия - это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо подвести к предмету из бериллия, чтобы его температура возросла на один градус Кельвина. Удельная теплоемкость бериллия равно 1824 Дж/(кг*К). Потенциал ионизации (первый электрон) атома бериллия равен 899,5 кДж/моль (9,322699(7) эВ).

Определенная, калориметрическим методом, теплоемкость бериллия, составляет в среднем 0,45 кал/г-град при комнатной температуре. При этом следует помнить, что теплоемкость при постоянном давлении Ср и объеме Cv имеет небольшую разницу вплоть до температуры около 150К [46]. В определении теплоемкости бериллия разные исследователи обнаруживают несоответствие, которое можно объяснить разным состоянием металла [47]. Уже из атома ясно, что теплоемкость бериллия, определяемая при низкой температуре, не может служить для установления его атомарности.

Однако температура, при которой определяется теплоемкость бериллия, максимально близка при умножении ее на атомный вес бериллия (Be 9^{10}) к значению, требуемому законом Дюлонга и Пти. На этот раз Мейер определенно нашел двухвалентный бериллий с атомным весом, равным 9^{10} [47]. Браунер, пытавшийся отвергнуть периодический закон на основе своих определений теплоемкости бериллия, опирался на очень важную особенность периодической зависимости свойств от атомного веса элементов.

Однако, поскольку значения энтальпии бериллия имеют значительный разброс (в среднем около 1 %), за основу теплоемкости жидкого бериллия с возможной погрешностью 0,2 кал/г.атом-град принимается постоянное значение Ср=71кал/г-атом - град. Теплоемкость бериллия резко возрастает с увеличением степени чистоты. Тепловой коэффициент расширения при 25 - 100^0С примерно в 2 раза меньше, чем у алюминия и магния [48].

Теплоемкость титана. Благодаря низкой плотности и другим уникальным свойствам титан применяется, как при изготовлении ортопедических и стоматологических имплантов, так и самолетов последнего поколения и космических кораблей.

Плотность титана выше плотности алюминия, и поэтому он очень прочный и легкий металл. При одинаковой прочности титановые конструкции легче стальных на 45% и легко сплавляется с алюминием, железом, ванадием, молибденом, образуя прочные и легкие титановые сплавы.

В таблице 1.3 приведены следующие теплофизические свойства титана Ti**:** плотность титана, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность титана, удельное сопротивление, функция Лоренца, коэффициент температурного расширения. Теплопроводность титана при комнатной температуре в среднем составляет величину 18 Вт/(м·град.) и его значение не высока сравнимо с теплопроводностью нержавеющей стали [48-50].

Таблица 1.3

Свойства титана представлены в зависимости от температуры, в интервале от 100 до 2000 К [48]

№	t, °C	d, кг/м^3	C_p,Дж/(кг·К)	$a\cdot10^6$,м^2/с	λ, Вт/(м·К)	$\rho\cdot10^8$, Ом·м
1	100	—	—	—	—	8,3
2	300	4,50	530,8	9,3	22,3	48,3
3	500	4,47	5762	7,6	19,7	81,5
4	700	4,45	626,8	7,1	19,8	116,1
5	900	4,42	647,8	6,9	19,8	143,0
6	1000	4,40	646,9	6,9	19,6	152,1
7	1200	4,37	633,9	7,9	21,9	147,0
8	1400	4,35	663,7	8,3	23,9	151,0
9	1600	4,32	729,1	8,8	27,7	156,0
10	1800	4,29	799,8	9,0	30,9	160,0
11	2000	-	989,2	-	-	170,0

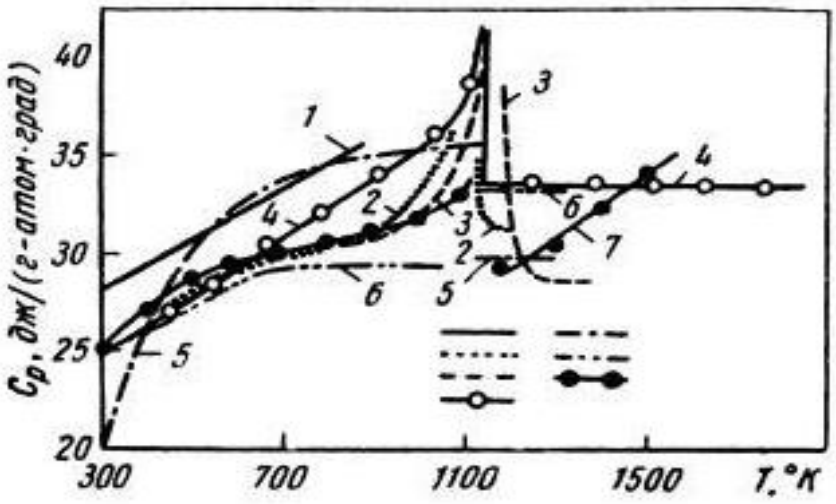


Рисунок 1.6 -Температурные зависимости теплоемкости титана, по данным: 1-Кубашевского; 2-Егера; 3-Бекхерста; 4-Серебренникова; 5-Голутвина; 6-Чиркина; 7-Путинцева [50]

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

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

Для предотвращения окисления образца и уменьшения его теплообмена со средой все эксперименты проводились при разряжении порядка $10^{\sim 4}$-l(h~5мм.рт.ст.) [49]. Точность определения коэффициента теплопроводности порядка 2-3%, а электросопротивления - около 1%. На рисунке 1.6. представлены зависимости теплоемкости титана от температуры [51].

Данные Лоуэна по теплоемкости титана внушают некоторое подозрение из-за большего температурного коэффициента теплоемкости, чем у других исследователей. Подводя итог проведенным исследованиям теплофизических свойств технического титана, следует отметить, что если полученные значения теплоемкости являются обычными для чистых металлов, то физические свойства титана, которые характеризуют тепловую и электрическую проводимости титана (теплопроводность, электропроводность и температуропроводность), являются минимальными для чистых металлов.

Теплоемкость ванадия. Ванадий имеет объемноцентрированную кубическую решетку с периодом, а=3,0282Å. В чистом состоянии ванадий ковок, легко поддается обработке давлением. Плотность 6,11 г/см^3; $t_{пл}$

1900°C, $t_{кип}$=3400°C; удельная теплоемкость (при 20-100°C) 0,120 кал/г·град; термический коэффициент линейного расширения (при 20-1000°C) $10,6 \cdot 10^{-6}$ $град^{-1}$; удельное электрическое сопротивление при 20°C составляет $24,8 \cdot 10^{-8}$ом·м ($24,8 \cdot 10^{-6}$ ом·см); ниже 4,5 К ванадий переходит в состояние сверхпроводимости. Механические свойства ванадия высокой чистоты после отжига: модуль упругости 135,25 н/$м^2$ (13520 кгс/$мм^2$), предел прочности 120 мн/$м^2$ (12 кгс/$мм^2$), относительное удлинение 17%, твердость по Бринеллю 700 мн/$м^2$ (70 кгс/$мм^2$). Примеси газов резко снижают пластичность ванадия, повышают его твердость и хрупкость.

Молярная теплоемкость ванадия (отношение теплоемкости к количеству материала) составляет 24,95 кДж/(К·моль), а величина удельной теплоемкости равна 0,494 кДж/(кг·К).

В таблице 1.4 представлены данные о теплофизических свойствах ванадия, обобщенные в справочнике [52]. Коэффициент электронной теплоемкости ванадия равен γe = -9,82 мДж/(моль·$К^2$).

Таблица 1.4

Теплофизические свойства ванадия [52]

Температура, t, °C	**Плотность *d, кг/м³***	**Удельная теплоёмкость *C, Дж/(кг·К)***	**Коэффициент температуропроводности *a·10⁶, м²/с***	**Коэффициент теплопроводности *λ,Вт/(м·К)***	**Удельное электрическое сопротивление *ρ·10⁸, Ом·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
4000	--	--	--	--	166,8

Ниже представлены обобщённые результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, на примере сплавов, содержащих 1,0 мас.%, легирующего компонента.

Значения теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов от температуры увеличиваются, а величины энергии Гиббса уменьшается с ростом температуры [24, 25]. Следует отметить, что по мере перехода сплавов с литием к сплавам, легированными натрием и калием –удельная теплоёмкость уменьшается (таблица 1.5).

Исследование удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 показали, что добавки лития, натрия и калия в изученном концентрационном интервале (0,05-1,0 мас.%) уменьшают теплоёмкость исходного сплава AlBe1.

Таблица 1.5

Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) от температуры для алюминиевого сплава AlBe1, легированного 1,0 мас.% литием, натрием, калием и эталона (Cu марки М00) [25]

Содержание ЩМ в сплаве, мас.%	Т,К				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1	0,7929	0,9611	1,1185	1,2391	1,2966
+1,0 Li	0,7962	0,8791	1,1348	1,3876	1,4615
+ 1,0 Na	0,8030	0,8550	0,9860	1,1360	1,2420
+ 1,0 K	0,9114	0,9621	1,0038	1,0493	1,1039
Эталон	0,3850	0,3977	0,4080	0,4169	0,4251

Автором работы [53] рассчитаны значения изменения температурных зависимостей энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К) и энергии Гиббса (кДж/кг) для сплава AlBe1 с галлием, которые представлены в таблице 1.6. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплава AlBe1 с галлием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается.

Таблица 1.6

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава AlBe1 с элементами подгруппы галлия (Ga, In, Tl)

T, К	Теплоемкость 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

Впервые Сафаровым А.М. измерены теплофизические свойства (теплопроводность, удельная теплоемкость и температуропроводность) алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных РЗМ (Y, La, Ce, Pr, Nd) [24, 25]. Установлено, что с ростом концентрации легируемых металлов и температуры у сплава Al+1%Be изменяются удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и линейное расширение. Зная концентрации и весовые доли РЗМ, можно вычислить теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность экспериментально неисследованных сплавов Al+1%Be и РЗМ с погрешностью 5% [25].

1.3. Особенности окисления сплавов алюминия с бериллием, титаном, ванадием и ниобием

Высокотемпературное окисление металлов является процессом реакционной диффузии атомов кислорода и металла, диффундирующих встречно через кристаллические решетки твердых фаз, образующих окалину. Плотная оксидная бездефектная пленка, незначительно испаряющаяся при рабочих температурах, сохраняющаяся в процессе эксплуатации, необходимое условие высокой жаростойкости материала, существенно

замедляя диффузию кислорода в металле, значительно снижает скорость окисления сплава [54-57].

Высокими защитными свойствами обладают пленки, образующиеся при низких температурах, а при высоких температурах образуются пленки с небольшими защитными свойствами. Вследствие ускорения диффузии взаимодействующих веществ образуются более толстые и менее прочные пленки, которые в меньшей степени предохраняют металл от окисления при высоких температурах [5, 56].

Окисление алюминия. Алюминию, как одному из самых перспективных металлов для разработки новых конструкционных материалов, посвящено множество научных трудов [57-65]. Кривые окисления алюминия при температурах 800-1500°С имеют параболический характер, как указано в ранних работах, посвященных окислению алюминия. Затем процесс тормозится, вследствие массопереноса, который является определяющим звеном.

Процесс при окислении алюминиевой проволоки в среде сухого кислорода при 173К наблюдались две стадии [66-69]. На первой стадии процесс окисления следует по параболическому, а на второй - по асимптотическому временному закону. При высоких температурах на поверхности алюминия образуется оксидная пленка типа барьерного слоя, которая целиком препятствует дальнейшему окислению алюминия [5, 70-75].

Окисление алюминия в среде воздуха при температурах 773 и 873К и времени выдержки от 8 до 16 часов изучал П.А. Макольки́н [75]. В интервале 1000-1400°С прирост толщины пленки незначителен, а в интервале температур 700-800°С и 1400-1570°С наблюдается интенсивное повышение скорости пленкообразования. Таким образом, рост оксидной пленки происходит за счёт встречной диффузии обоих компонентов оксида при температурах до 1000°С. Так, как возрастает величина коэффициента диффузии алюминия, то прирост температуры вызывает вероятность роста

пленки за счёт переноса иона $A1^{3+}$. Такие факторы, как внутренние электрические поля, структурные дефекты и другие по величине коэффициента диффузии этих компонентов [2] следует учитывать при объяснении роста оксидной пленки [5, 76-85].

Окисление сплавов алюминия с бериллием. Значительное повышение окисляемости алюминия с бериллием происходит в течение тридцати минут при добавке бериллия к алюминию [86-89]. Пленка оксида алюминия относится к полупроводникам, так как в ней имеется избыток катионов. При продолжительном временном интервале окисления наблюдается ограниченная взаимная растворимость оксидов, которая способствует образованию отдельных фаз - простого оксида бериллия и оксида сложного состава $BeO{\cdot}A1_2O_3$, что приводят к снижению окисляемости [90].

При окисление бинарного сплава в системе Al_2O_3-BeO существуют следующие фазы $BeO{\cdot}Al_2O_3$ и $BeO{\cdot}3Al_2O_3$, с малым или умеренным углом оптических осей [90], которые имеют близкие с хризобериллом показатели светопреломления между 1,735 и 1,745 нм. Новое соединение $3BeO{\cdot}Al_2O_3$, которое плавится при 1080 ^{0}C, с разложением на оксид бериллия и жидкость, установил Р.Я. Галахов [91] при изучении системы $BeO\text{-}Al_2O_3$ [2].

Курбоновой М.З. [92] изучено высокотемпературное окисление твердых алюминиево-бериллиевых сплавов в полном концентрационном интервале (от 0,0 до 100 мас. % Be). Окисление сплавов проводились в интервале температур 823-1473К в атмосфере воздуха, согласно диаграмме состояния системы A1-Be. При этом удельный привес к 25-30 минутам не увеличивается, соответственно скорость окисления составляет $2{,}38{\cdot}10^{-4}$ и $3{,}17{\cdot}10^{-4}$ кг$\cdot$м$^{-2}\cdot$сек$^{-1}$с кажущейся энергией активации 147,5 кДж/моль при исследованных температурах [93]. Процесс окисления приводит к замедлению процесса в результате образования тонкой оксидной пленки в начальном этапе [94].

Окисление сплавов алюминия с титаном. В настоящее время имеется несколько работ [95–97], посвященных низкоиндексным поверхностям

сплавов Ti-Al и их взаимодействию с кислородом, в то время наиболее изученным остается сплав γ-TiAl. Исследована адсорбция кислорода на поверхности γ-TiAl. Показано, что обогащенные титаном центры более предпочтительны для адсорбции кислорода, а образование связей металл-кислород приводит к ослаблению металлической связи в сплаве [58].

Окисление сплавов алюминия с ванадием. В сплавах как, сталях ванадий образует мелкодисперсные карбиды VC, что повышает механические свойства и стабильность структуры [98]. Определена температура рекристаллизации всех исследованных ванадиевых сплавов и все легирующие элементы повышают температуру рекристаллизации. В литературе нет сведений о глубоком легировании ванадия Mo, W, Ta и другими металлами, которые могут быть использованы при получении сплавов ванадия для химического аппаратостроения. Цветная металлургия применяет ванадий в производстве сплавов на нежелезной основе (медно-ванадиевые сплавы, ванадиевые бронзы).

В литературе упоминается применение ванадия как материала для оболочек ядерных реакторов и для покрытия топливных элементов. Около 83% V расходуется в виде феррованадия и нового ванадиевого сплава (83—86% V, 10—13% C, 1—3% Re). Тантал повышает устойчивость стали к окислению. Сплавы с добавками ванадия обладают уникальными магнитными свойствами [99].

Основным недостатком ванадия и сплавов на его основе является чувствительность свойств к неметаллическим примесям (кислороду, углероду, азоту), содержащимся в жидких щелочных металлах. Из примесей наиболее опасен кислород, что обусловлено высокой растворимостью кислорода в натрии и его диффузионной подвижностью в ванадии [97-100].

Окисление сплавов алюминия с ниобием. Чистый ниобий легко окисляется при низких температурах (600–700°C) с образованием порошкообразного оксида Nb_2O_5 [101]. Большую проблему представляет изменение решетки ниобия и его сплавов при окислении, что приводит к

очень быстрому разрушению защитного покрытия и выходу из строя детали [102-103]

Широко используются алюминиевые сплавы с ниобием в микроэлектронике, где данные металлы благодаря своим специфическим свойствам применяются для изготовления тонкопленочных элементов. Ниобий обладает малой температурной подвижностью атомов в узлах решетки и ее слабыми тепловыми колебаниями, что повышает стабильность параметров этих пленок.

Однако анализ изменения концентрации и подвижности анионных вакансий в алюминий при легировании титаном, ванадием и хромом показывает, что в связи с высокой концентрацией дефектов, отличающейся лишь на два порядка от концентрации свободных электронов в металлах, и возможным изменением подвижности при изменении их концентрации подход к жаростойкому легированию ниобия с позиции теории Вагнера неприменим.

При образовании однофазной окалины легировании ниобия металлами, образующими ионы меньшего, чем размер иона Nb, может привести к сжатию ячейки на основе Nb_3O_2, снижению объемного отношения и торможению диффузии ионов кислорода в оксиде.

Автором работы [25] исследованы физико-химические свойства алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием. Результаты данного исследования показывают, что при легировании алюминиевого сплава AlBe1 с щелочными металлами (0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.%) наблюдается рост истинной скорости окисления сплавов, при этом кажущаяся энергия активации уменьшается (таблица 1.7.). Видно, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием, в соответствии со свойствами щелочных металлов в пределах подгруппы, окисление растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов [5].

Кинетика окисления алюминиевых сплава AlBe1, легированного элементами подгруппы галлия, изучено в твердом состоянии термогравиметрическим методом при температурах 773К, 823К и 873К. Константы скорости окисления (истинная скорость окисления), увеличиваются от $3.67.10^{-4}$ до $4.65.10^{-4}$ кг.м$^{-2}$.сек$^{-1}$ при повышении концентрации галлия в сплаве от 0.01 до 0.5 мас.% [53].

Таблица 1.7

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 от содержания лития, натрия и калия, в твердом состоянии [25]

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

В таблице 1.8. обобщены результаты зависимости кажущейся энергии активации сплава AlBe1, легированного элементами подгруппы галлия.

Таблица 1.8

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава AlBe1 легированного элементами подгруппы галлия, от их порядкового номера [53]

Легирующий элемент сплава ALBE1	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавок 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

Среди перечисленных легирующих компонентов наиболее устойчивыми к окислению, судя по величине энергии активации, следует считать сплавы, содержащие 0,1-0,5 мас.% Ga, In и Tl, у которых энергия активации почти в 2 раза больше чем исходного сплава AlBe1 [53].

1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с бериллием, ванадием и ниобием

Важной и актуальной проблемой в настоящее время является определение уровня коррозионных свойств алюминиевых сплавов, выпускаемых промышленностью. Повысились требования к качеству деталей в связи с широким применением алюминиевых сплавов в различных отраслях промышленности [93]. В последнее время при широком использовании коррозионностойких алюминиево-бериллиевых сплавов возрастает практическое применение с легирующми компонентами, так как требования к коррозионной стойкости металлических конструкционных сплавов становятся все более высокими [21, 103].

Система алюминий-бериллий как легирующий элемент. При выдержке бериллия во влажном воздухе часто наблюдается питтинговая коррозия [5,105]. Гидролиз включений Be_2C оказывает влияние на питтинговую коррозию. Стойкость бериллия к питтинговой коррозии незначительно увеличивается при легировании бериллия элементами, активно взаимодействующими с Be_2C (Ni, Zn, Ti). Нанесение покрытий или анодирование, также устраняют питтинговую коррозию [5, 106-108].

Основные электрохимические характеристики алюминиевых сплавов систем Al-Be-ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), в среде 3,0%-ного раствора NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/сек, определены потенциостатическим методом [2]. Смещение потенциала коррозии в положительную область наблюдается при добавках бериллия до 0,5 мас.% к сплавам систем Al-Sr (Ca, Ba). При этом, практически не меняются потенциалы питтингообразования и репассивации. Сплавы, содержащие 0,05 мас.% бериллия, обладают минимальной скоростью коррозии. Снижение скорости коррозии алюминиево-бериллиевых сплавов наблюдается при добавках ЩЗМ до 0,1 мас.%. [109].

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных празеодимом и неодимом в среде 3,0%-ного раствора

NaCl, то есть в имитате морской воды исследованы с учетом влияния хлорид-ионов [110, 111]. К 40-60 минутам потенциал свободной коррозии всех сплавов приобретает постоянное значение независимо от состава сплавов. Потенциал свободной коррозии нелегированного сплава равняется (-0,926В), а у сплава, содержащего 0,5% Pr, он составляет (-0,826В) после 1ч выдержки в 3,0%-ном растворе NaCl [5, 24].

Система алюминий-бериллий. Литературные данные о коррозионной стойкости алюминиево-бериллиевых сплавов отсутствует, а имеющаяся ограниченный информация несколько противоречиво. Например, М. Крупоткин сообщает, что коррозионная стойкость двойных сплавов Al-Be мало отличается от коррозионной стойкости чистого алюминия. По J. Laissus покрытий бериллием алюминий имеет более высокую коррозионную стойкость в морской воды и в каустической соде. Бериллий достаточно стоек к коррозии, а лишь при температуре выше 700°С появляется заметные признаки коррозии, при более 1200°С металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок оксида бериллия [24,112]

Система двойных алюминиево-бериллиевых сплавов с добавками щелочных, щелочноземельных и редкоземельных изучены многими авторами. В работах Назарова М.Т. показано исследование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием. Из результатов видно, что с ростом концентрации щелочного металла в положительном направлении по оси ординат сдвигается потенциал свободной коррозии сплава AlBe1 [24]. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1 увеличивается от -0,728В до -0,560В с уменьшением концентрации Cl^- в электролите хлорида натрия от 3,0 %- ного в до 0,03%.

При переходе от алюминиевых сплавов с литием к сплавам с натрием потенциалы свободной коррозии и питтингообразования растут, т.е. изменяются в положительном направлении оси ординат [5,7]. Установлено, что легирование сплава AlBe1 до 1,0 мас.% щелочными металлами повышает

его анодную устойчивость на 30% в среде электролита NaCl [113,114].

Исследования влияния кальция, стронция и бария на электрохимическую коррозию алюминиево-бериллиевых сплавов показывают, что щелочноземельные металлы положительно влияют на коррозионные характеристики исходного сплава AlBe1. Стронций и барий при концентрации 0,01 мас.% незначительно увеличивают скорость коррозии [7].

Потенциодинамическим методом анодное поведение сплава Al+1% Be, легированного празеодимом и неодимом в среде электролита NaCl исследовано авторами работ [112, 113]. При этом, установлены основные электрохимические характеристики сплавов и показано, что добавки редкоземельных металлов снижают скорость анодной коррозии в 2.0-2.5 раза по сравнению с исходным сплавом [114].

Система алюминий – титан. Титановые сплавы имеют более высокую коррозионную устойчивость по сравнению с технически чистым титаном. В титановых сплавах содержатся элементы, образующие с основным металлом многокомпонентные однофазные системы.

Автором работы [112] электрохимическое исследование сплавов системы Al-Ti проводили в потенциодинамическом режиме в среде 3%-ного раствора NaCl со скоростью развертки потенциала 20мВ/с. Результаты показывают, что при увеличение концентрации титана потенциалы свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$) критический ($-E_{кр.п.}$) и начало пассивации ($E_{н.п.}$) закономерно смешаются в более положительную область значений, но пассивная область, при этом, не увеличивается, напротив, сплавы с содержанием максимального значения легирующего элемента (Al-5,0%Ti) соответствует минимальная пассивная область порядка 0,45±0,50В.

Результаты исследований электрохимических свойств сплавов АМг2 с титаном свидетельствуют о том, что добавки от 0.01 и до 0.5 мас.% титана к исходному в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и

одновременно с этим повышается стойкость сплавов к питтинговой коррозии [97].

Система алюминий-ванадий. Применять ванадий в металлургии в качестве легирующих добавок стали еще в конце девятнадцатого столетия. Возможность использования самого металла и сплавов на его основе появилась значительно позднее – после освоения производства чистого металла. Примерно 8% ванадия применяют в цветной металлургии в виде алюминиеого-ванадиевых сплавов для легирования конструкционных материалов на основе титана, применяемых в авиастроении и космической технике [115, 116]. Коррозионно-электрохимические результаты систем Al-V исследованы в потенциодинамическом режиме в среде 3%-ного раствора NaCl со скоростью развертки потенциала 2мВ/с. Значения стационарных потенциалов для этих сплавов находится в пассивной области [111, 112].

Система алюминий-ниобий. Существенное положительное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов оказывает легирование ниобием и скандием [23,117].

Именно легирование алюминия до 0,05% ниобия не влияет на коррозионную стойкость, т.к. значение скорости коррозии ($i_{корр.}$) не меняется. Дальнейшее увеличение концентрации ниобия до 5,0% приводит к росту тока коррозии до значения 0,008 А/м^2 [118].

Результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов системы АМг2 свидетельствуют о том, что добавки ниобия от 0,01 до 0,5 мас.% к исходному сплаву АМг2 в среде электролита NaCl сдвигают потенциалы репассивации, коррозии и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышают коррозионную стойкость исходного сплава АМг2 [97].

1.5. ВЫВОДЫ по обзору литературы и постановка задачи:

К сожалению, до настоящего времени не существует единой теории, удовлетворительно описывающей структуру и свойства сплавов алюминия с бериллием и элементами IV и V подгруппы периодической таблицы элементов. Выполненный обзор литературы показал, что отсутствуют сведения о влиянии указанных металлов на физико-химические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов. В такой ситуации именно экспериментальное исследование их теплофизических и физико-химических, кинетических свойств, их особенностей окисления и коррозионных свойств с добавками титана, ванадия и ниобия выходит на первый план.

В литературе также отсутствуют какие-либо сведения о систематических экспериментальных исследованиях зависимостей теплофизических параметров сплавов алюминия с элементами четвёртый (титан) и пятый (ванадий и ниобий) подгруппы периодической таблицы на момент начала настоящей работы.

Поэтому перед нами была поставлена задача изучить влияние титана, ванадия и ниобия на физико-химические свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, экспериментально определить тепловые и теплофизические свойства сплавов; исследовать кинетику окисления сплавов от температуры и их коррозионно-электрохимические свойства в среде электролита хлорида натрия различной концентрации.

Подобные исследования, несомненно, будут способствовать более широкому практическому применению отечественного алюминия для нужд народного хозяйства Таджикистана, для реализации «Программы быстрой индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы».

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

2.1. Методики исследования и схема установки для изучения теплоёмкости твердых тел

В современном мире прогресс во многих областях науки, техники и особенно технологии практически невозможен без необходимых достоверных данных, используемых при постановке задач по исследованию, проектированию и эксплуатации материалов и изделий. В связи с этим, особую актуальность приобретают производство и использование алюминия и его сплавов, обладающих высокой механической прочностью и пластичностью, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и рядом других свойств [39, 118].

Теплофизические и механические свойства сплавов на основе алюминия как теплоемкость, линейное расширение, плотность, теплопроводность, температуропроводность являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения этих материалов при различных внешних воздействиях [119-122].

Исследования в высокотемпературной области необходимы для создания новых композиционных материалов на основе переходных металлов с лучшими или принципиально новыми физическими свойствами. Исходя из вышеизложенного, исследование теплофизических и термодинамических свойств сплавов алюминия в зависимости от температуры представляет актуальную научную проблему, имеющую большую практическую значимость [118].

Данная глава работы посвящена исследованию температурной зависимости теплоемкости и измений термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием.

Для измерения удельной теплоемкости сплавов в работе применяли за

основу закон охлаждения Ньютона-Рихмана. Скорость охлаждения любого предмета зависит от коэффициента теплоотдачи, величины теплоемкости тела, если он имеет температуру выше окружающей среды [55, 122-131].

Можно рассчитать теплоемкость любого тела при расчете скорости его охлаждения при сравнении с кривой охлаждения эталона (известны его скорость охлаждения и теплоемкость) [124].

Количество теплоты δQ тела массой m при его охлаждении на dT градусов можно рассчитывать по уравнению [124]:

$$\delta Q = C_P^0 m dT, \tag{2.1}$$

где C^0_p– удельная теплоемкость исследуемого тела.

Количество теплоты δQ_S, теряемое через поверхность тела за промежуток времени dτ, будет пропорционально разности температуре тела T и окружающей среды T_0, площади поверхности S и времени.

$$\delta Q_S = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau . \tag{2.2}$$

Уравнение (2.2.) справедливо в том случае, если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha\left(T - T_0\right) \cdot S d\tau \tag{2.3}$$

Уравнение (2.3) можно записать следующим образом:

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

Для двух образцов, разогретых до равной температуры окружающей среды, полагая, что C_p^0, α, T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, уравнение (2.4) будет иметь следующий вид [125]:

$$C^o_{P\,1} m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C^o_{p\,2} m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 . \tag{2.5}$$

Для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные (S_1=S_2), и их коэффициенты теплоотдачи α_1= α_2, выше указанное равенство будет иметь вид [117, 125]:

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

Из этого уравнения, зная удельную теплоемкость эталона $C_{P_1}^o$, скорость охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ исследуемых образцов и эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, массы образцов m_1 и m_2, можно рассчитать теплоёмкость исследуемого вещества $C_{P_2}^o$.

Обработка результатов испытаний производилась с помощью программы MS Excel. Кривые охлаждения образцов от τ(T=f(τ)) построили с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент корреляции составлял ≤0.998. Авторами работ [125-135] по вышеприведённой методике исследована температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов разного состава, и при этом, получены результаты, хорошо совпадающие с литературными данными [126, 127].

Исследования теплоемкости синтезированных нами сплавов проводились на установке, схема которой приведено в работах [124-136] и в приложения 1.

По показаниям цифровых термометров фиксировали значение начальной температуры. Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записывали показания цифрового термометра на компьютер через каждые 10°C до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C. Таким образом, подобрана такая зависимость, при которой коэффициент регрессии был не ниже 0,998.

Основным методом определения термодинамических характеристик веществ является экспериментальное измерение теплоемкости при различных интервалах температур [123, 128]. Используют интегралы от теплоёмкости при расчетах изменений энтальпии и энтропии веществ в

интервале 0-Т:

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

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

По уравнению (2.9.) определяется величина энергии Гиббса:

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - [S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.9)$$

где: T_0=298,15К.

Тепловой поток, проходящий через среднюю часть теплосчетчика, направляется на разогрев. Образцы сплавов лежат на основе измерения теплоемкости. На основании теплового коэффициента проводимости тепломера и разнице температур на нём, которые определены по независимым [127, 136] калибровочным экспериментам с использованием медного образца, в температурном диапазоне до 400°С, определяется значение теплового потока, поступающего через тепломер [126], с погрешностью не больше 4%.

2.2. Влияние добавок титана на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1

Разработка новых алюминиевых сплавов, совершенствование технологии производства для улучшения их свойств наряду с решением технологических задач определяет развитие фундаментальных научных металлургических исследований в качестве основы. С теоретической точки зрения это привело к построению двойных диаграмм состояний алюминия практически со всеми элементами периодической системы, выяснению характера физико-химических взаимодействий во многих тройных и более сложных системах, установлению закономерностей в структуре и свойствах сплавов [39, 123-130].

Ниже представлены результаты исследования влияние добавок титана на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений

термодинамических функции алюминиевого сплава AlBe1 (Al+1мас.%Be). Сплавы для исследования получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С из алюминия марки А995, алюминиево-бериллиевый лигатуры (1 мас. % Be) и лигатуры на основе алюминия, содержащей 1 мас.% титана. Лигатуры предварительно синтезировались в вакуумной печи сопротивления типа СНВ2.4.2/16**.** Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм [122-128]. Для приготовления сплавов были использованы Al – марки А7 (ГОСТ11069-2001), Be–марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), Ti–марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), V–марки ХЧ (ГОСТ 4459-78), Nb–марки МЧ (ГОСТ 4459-78).

Состав полученных сплавов выборочно контролировали химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. Дальнейшие исследования проводились на сплавах, разница масс которых до и после легирования не превышала 2% (относительно). Определение теплоемкости твердых проводников в режиме «охлаждения» проводили по методике, указанной в работе [130-136].

Кривые охлаждения образцов были построены для определения скорости охлаждения. Они представляют собой зависимость температуры образца от времени его охлаждения на воздухе. На рисунке 2.2 представлены результаты исследования зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) образцов алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном. Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов описываются уравнением вида:

$$T = ae - b\tau + pe - k\tau, \qquad (2.10)$$

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

Теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 с титаном измерялась в режиме «охлаждение». Результаты измерений обрабатывали и строили зависимости с помощью программ MS Excel и Sigma-Plot. Полученные графики зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для

образцов из сплава AlBe1 с титаном, имеют вид наклонных линий, отражающих постоянное снижение температуры образцов и эталона в процессе охлаждения (рисунок 2.1.). На кривых охлаждения не обнаружено термических эффектов, связанных с фазовым переходом.

Дифференциальное уравнение (2.10) относительно τ используется для определения скорости охлаждения сплавов.

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

Скорость охлаждения образцов из сплава алюминия AlBe1 с титаном и эталоном рассчитывали по выражению (2.11).

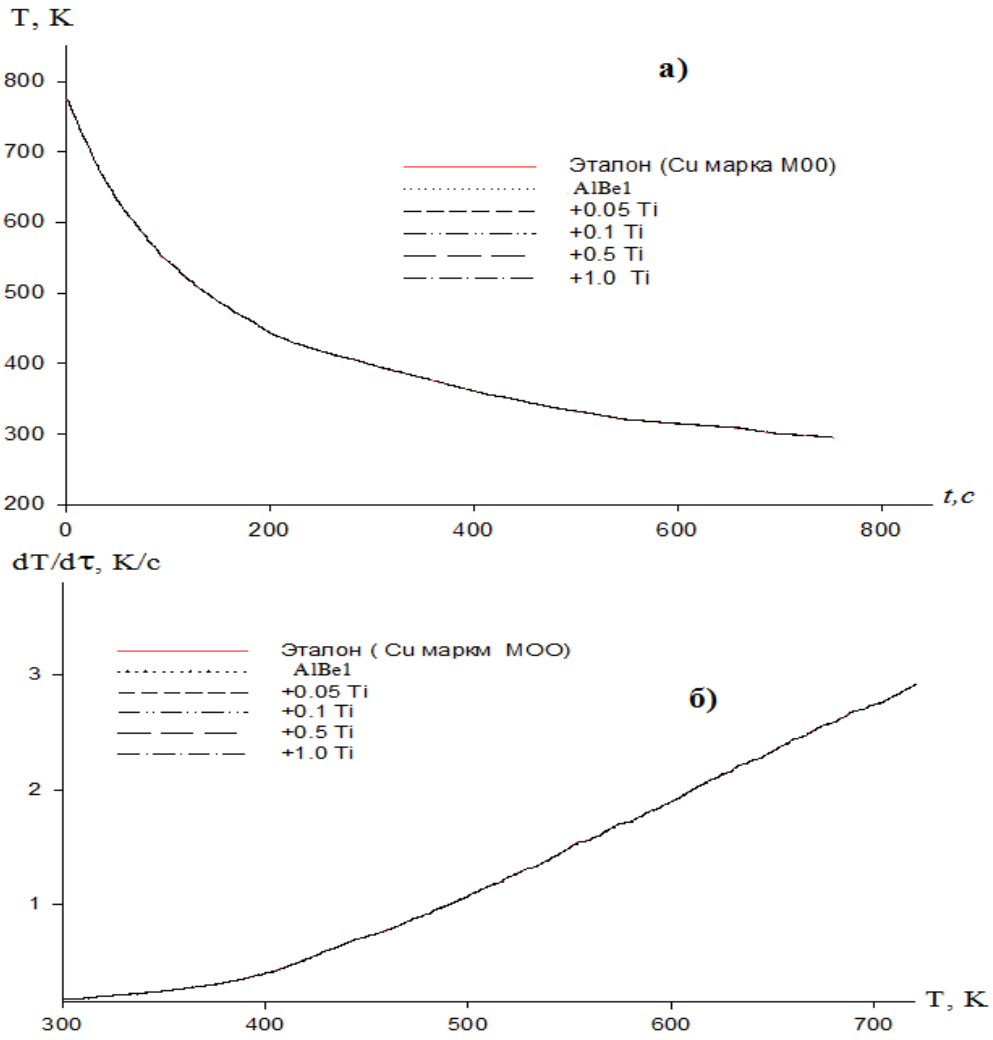


Рисунок 2.1 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) для образцов из алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном и эталона (Cu марки M00)

Кривые скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.2.) получены при обработке данных по уравнению (2.11) Экспериментальные значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* задаются. Они представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Значения коэффициентов *a, b, p, k, ab и pk* в уравнении (2.11) для алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание титана 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	326,87	9,62	447,14	5,78	3,15	2,58
0,10	326,84	9,62	487,18	6,76	3,15	2,58
0,50	326,85	9,62	446,86	5,78	3,15	2,58
1,00	326,87	9,62	447,05	5,78	3,15	2,58
Эталон	326,84	9,62	446,68	5,79	3,15	2,58

Далее, по рассчитанным значениям скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.6.) рассчитана удельная теплоемкость сплава AlBe1, легированного титаном и эталона (Cu марки М00). Путем проведения полиномной регрессии было получено следующее общее уравнение, описывающее температурную зависимость удельной теплоемкости сплава алюминия AlBe1 с титаном:

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

Значения коэффициентов, *a, b, c, d* уравнении (2.12) приведены в таблице 2.2.

Результаты расчета C_P^0 после 100К с использованием выражения (2.12) представлены в таблице 2.3. и на рисунке 2.3(а). Как видно из таблицы, с увеличением концентрации титана теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 снижается в зависимости от температуры.

Таблица 2.2

Значения коэффициентов (*a, b, c, d)* в уравнении (2.12) для алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание титана в сплаве, мас.%	*a, Дж/(кг·К)*	*b, Дж/(кг·К²)*	*c·10⁻³ Дж/(кг·К³)*	*d·10 ⁻⁶, Дж/(кг·К⁴)*	Коэффициент корреляции, R
0,0	633,26	1,43	-2,10	1,470	0,9998
0,05	633,22	1,43	-2,11	1,470	0,9999
0,1	677,51	1,14	-1,51	1,060	0,9998
0,5	683,49	1,08	-1,36	0,948	0,9998
1,0	668,26	1,13	-1,38	0,863	0,9998
Эталон	324,45	0,27	-2,87	0,140	1,0000

Затем, по уравнению (2.13) с использованием значений удельной теплоемкости и экспериментальных значений скорости охлаждения образцов рассчитаны значения коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1 с титаном.

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

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно; S, m-площадь поверхности и масса образца, соответственно. Температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки М00) представлены на рис. 2.4.

Из рисунка видно, что коэффициент теплоотдачи повышается с увеличением температуры и содержания титана в алюминиевом сплаве AlBe1. Для расчета зависимости температуры от изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.7) - (2.9) использовались характеристические удельные тепловые полиномы по равенству (2.12), значения их коэффициентов приведены в таблице (2.2). Результаты расчета термодинамических функций сплавов представлены на рисунках 2.4 - 2.5 а также таблице 2.4.

Таблица 2.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) от температуры алюминиевого сплава AlBe1 с титаном

Содержание титана в сплаве, мас.%	Т,К				
	300	400	500	600	700
0,00	912,83	962,78	1005,81	1050,74	1106,39
0,05	912,79	962,74	1005,77	1050,70	1106,35
0,10	912,23	959,75	1002,51	1046,87	1099,19
0,5	910,68	958,56	1001,99	1046,66	1098,25
1,00	909,15	958,42	1000,79	1041,45	1085,58
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10

Таким образом, в режиме «охлаждения» теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 с титаном определялась по известной теплоемкости эталонного образца меди. С помощью полученных полиномиальных соотношений показано, что с повышением температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки титана в исследованном диапазоне концентраций (0,05 - 1,0 мас.%) повышают теплоемкость исходного сплава AlBe1, а энтальпия и энтропия исходного алюминиевого сплава AlBe1 уменьшаются с увеличением содержания титана, а значение энергии Гиббса увеличивается.

Эти изменения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого эвтектического сплава Al-Be1 при его легировании титаном связаны с улучшением измельченнести и ростом степени гетерогенности его структуры.

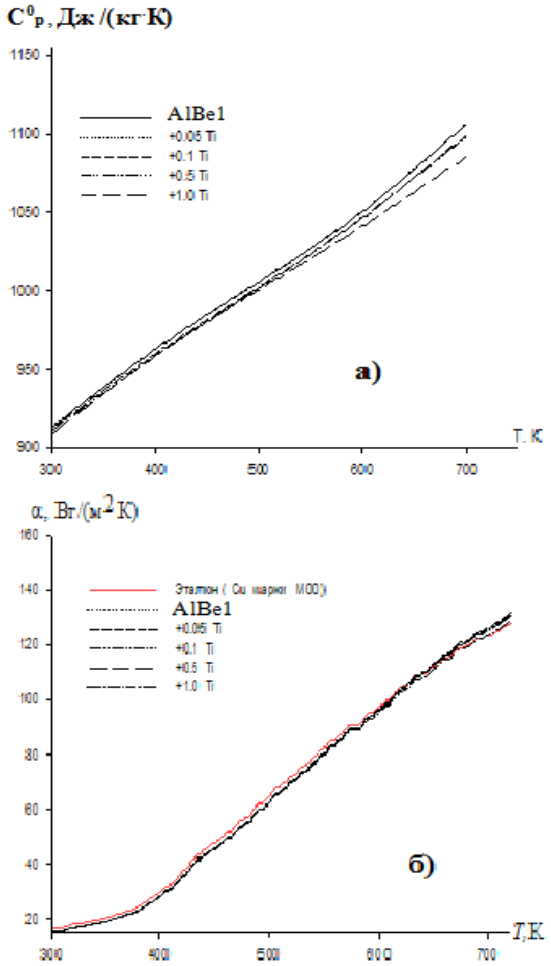


Рисунок 2.2 - Температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlBe1 с титаном

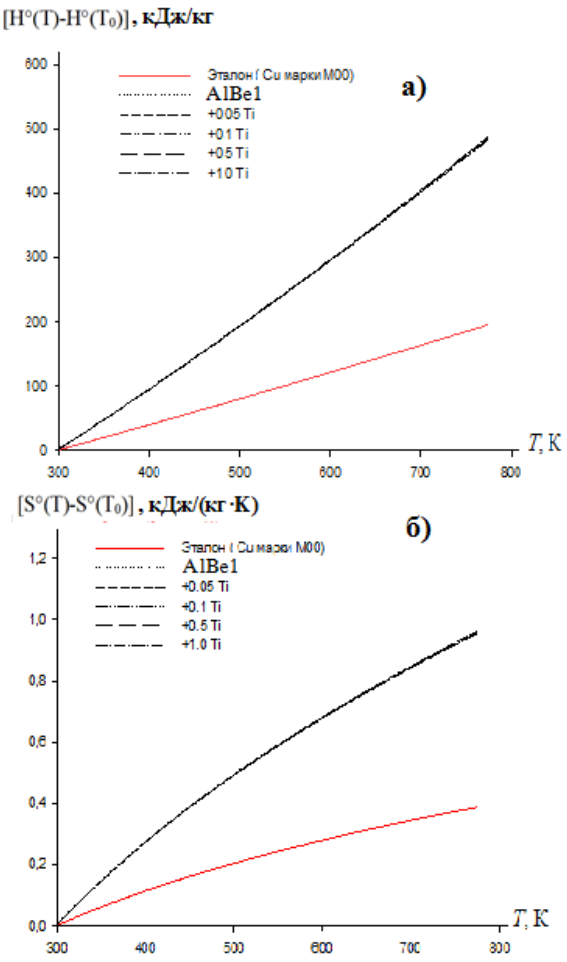


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость изменений энтальпии (а) и энтропии (б) алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки M00)

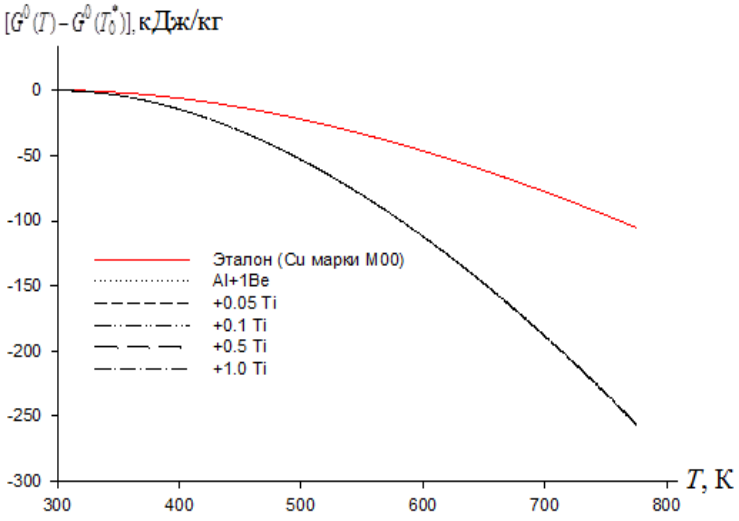


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость изменений энергии Гиббса алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки M00)

Таблица 2.4

Температурная зависимость изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с титаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание титана в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
0,0	1,6878	95,5632	194,0141	296,7896	404,5205
0,05	1,6876	95,5588	194,0055	296,7766	404,5033
0,1	1,6867	95,3523	193,4788	295,9084	403,1189
0,5	1,6839	95,2074	193,2487	295,6474	402,8119
1,0	1,6810	95,1390	193,1355	295,2406	401,5423
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
0,0	0,0056	0,2754	0,4949	0,6821	0,8481
0,05	0,0056	0,2753	0,4948	0,6820	0,8481
0,1	0,0056	0,2747	0,4935	0,6802	0,8453
0,5	0,0056	0,2744	0,4929	0,6795	0,8446
1,0	0,0056	0,2741	0,4926	0,6787	0,8425
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0,0	-0,00522	-14,5817	-53,4216	-112,488	-189,141
0,05	-0,00522	-14,5811	-53,4191	-112,483	-189,132
0,1	-0,00522	-14,5564	-53,3001	-112,204	-188,625
0,5	-0,00521	-14,5331	-53,2234	-112,062	-188,414
1,0	-0,00520	-14,5183	-53,1848	-111,972	-188,184
Эталон	-0,0022	-6,10716	-22,2427	-46,5847	-77,9021

2.3. Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием

Зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций являются одним из важнейших физических свойств твердых тел и описываются изменением состояния вещества при изменении температуры. При этом, изучение теплоемкости является одним из основных методов изучения структурно-фазовых превращений в сплавах. Температурная зависимость теплоемкости может быть использована для определения других физических свойств твердого тела: температуры и типа фазового превращения, температуры Дебая, энергии образования вакансий, коэффициента нагрева электронов и др. [138-146].

Теплофизические и механические свойства алюминиевых сплавов, такие как теплоемкость, линейное расширение, плотность, теплопроводность и термодиффузия являются важнейшими физическими свойствами, определяющими поведение этих материалов при различных внешних воздействиях [147].

К сожалению, на сегодняшний день такая информация неполна даже для компонентов изучаемых алюминиевых сплавов. Имеющаяся информация разрознена и часто противоречива. Таким образом, практически отсутствуют систематические данные, связывающие термодинамические величины с удельной теплоемкостью, плотностью и температуропроводностью. Исходя из изложенного, изучение теплофизических свойств алюминиевых сплавов в зависимости от температуры является одной из актуальных научных задач, имеющих большое практическое значение [130].

Этот раздел работы посвящен изучению влияния ванадия на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1. Все результаты экспериментального исследования как теплоемкости, теплового коэффициента и термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1

представлены и обобщены в данном разделе. Как указывалось, выше, определение теплоемкости сплавов проводилось в режиме «охлаждения», описанной методологии в разделе 2.1.

Результаты исследования температуры охлаждения исследуемых образцов из сплава AlBe1 с ванадием представлены на рисунке 2.6 (а) и в таблице 2.5. Видно, что кривые зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов сплава AlBe1 с ванадием имеют вид наклонных линий, отражающих непрерывное снижение температуры образцов и эталона. На термограммах не обнаружено тепловых эффектов, связанных с фазовыми превращениями или фазовыми переходами. На рисунок 2.5 (б) представлены кривые скорости охлаждения алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталоном в зависимости от температуры.

Путём обработки кривых скорости охлаждения образцов определяют экспериментальные значения коэффициентов-*a, b, p, k, ab, pk* уравнения (2.11), которые представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* уравнения (2.11) для алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	ab, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-1}$, $K \cdot c^{-1}$
0,0	326,86	9,62	446,95	5,78	3,15	2,58
0,05	326,82	9,62	446,49	5,78	3,15	2,58
0,1	326,83	9,62	446,59	5,78	3,15	2,58
0,5	326,81	9,62	446,40	5,79	3,15	2,59
1,0	323,13	9,81	451,75	5,97	3,17	2,70
Эталон	289,17	8,64	487,19	6,76	2,50	3,30

Таблица 2.6

Значения коэффициентов *a, b, c, d* в уравнении (2.12) для сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	*a, Дж/(кг·К)*	*b, Дж/(кг·К^2)*	*c·10^3, Дж/(кг·К^3)*	*d ·10^{-6}, Дж/(кг·К^4)*	Коэффициент корреляции R
0,0	633,26	1,43	-2,106	1,470	0,9998
0,05	633,17	1,43	-2,110	1,470	0,9998
0,1	677,47	1,14	-1,510	1,060	0,9997
0,5	683,43	1,08	-1,360	0,948	0,9997
1,0	667,94	1,13	-1,380	0,863	0,9998
Эталон	324,45	0,27	-2,870	1,420	1,0000

По экспериментально определенным значениям величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.6) была рассчитана удельная теплоемкость сплава алюминия AlBe1 с ванадием. Мы провели полиномную регрессию зависимости температуры от удельной теплоемкости сплавов и получили общее уравнение (2.12). Значения коэффициентов *a, b, c, d* в уравнении (2.12) для сплава AlBe1 с ванадием и эталоном приведены в таблице 2.6.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00) представлены в таблице 2.7 и на рисунке 2.7 (а). Из рисунка видно, что теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 с ростом температуры увеличивается, а от содержания ванадия-уменьшается.

Используя значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения образцов, вычислены коэффициенты теплоотдачи для алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием. Результаты расчёта представлены на рисунке 2.8 (б). Коэффициент теплоотдачи сплавов от температуры растет, от содержания ванадия-уменьшается [140].

Таблица 2.7

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlBe1 легированного ванадием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	400	500	600	700
0,0	912,83	962,78	1005,81	1050,74	1106,39
0,05	912,74	962,69	1005,72	1050,65	1106,30
0,1	912,19	959,71	1002,47	1046,83	1099,15
0,5	910,63	958,51	1001,93	1046,60	1098,20
1,0	908,77	958,01	1000,37	1041,01	1085,12
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,1003

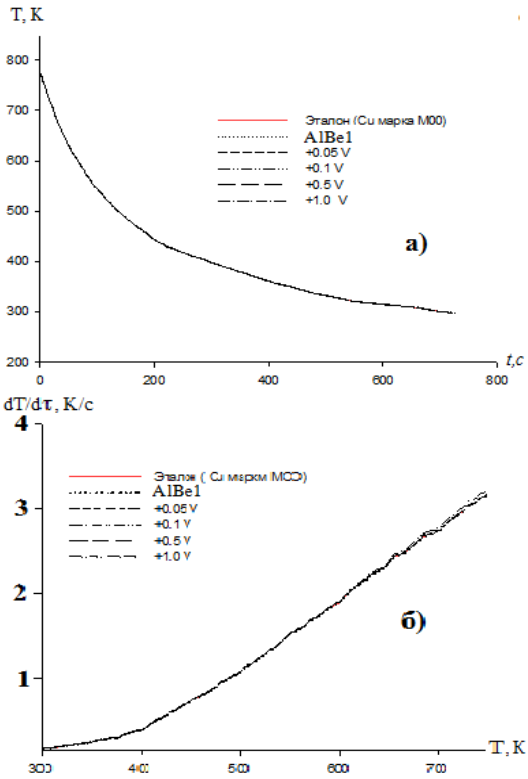


Рисунок 2.5- График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) для образцов из алюминиевого сплава AlBe1, легированного ванадием и эталона (Cu марки М00)

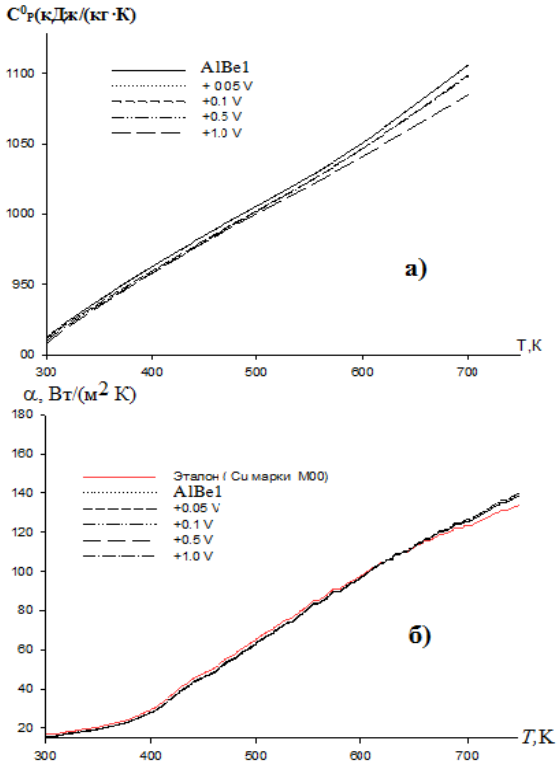


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlBe1, с ванадием и эталона (Cu марки М00)

По уравнениям (2.7) - (2.9) были рассчитаны температурные зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов, которые представлены в таблице 2.8. и на рисунках 2.8-2.9.

Таблица 2.8

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т. К				
	300	400	500	600	700
0,0	1,6878	95,5632	194,0141	296,7896	404,5205
0,05	1,6876	95,5544	193,9968	296,7637	404,4860
0,1	1,6867	95,3480	193,4703	295,8957	403,1020
0,5	1,6839	95,2074	193,2487	295,6474	402,8119
1,0	1,6803	95,0990	193,0542	295,1160	401,3724
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
	$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
0,0	0,0056	0,2754	0,4949	0,6821	0,8481
0,05	0,0056	0,2753	0,4948	0,6820	0,8480
0,1	0,0056	0,2747	0,4935	0,6801	0,8453
0,5	0,0056	0,2744	0,4929	0,6795	0,8446
1,0	0,0056	0,2740	0,4924	0,6784	0,8421
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
	$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0,0	-0,00522	-14,5817	-53,4216	-112,488	-189,141
0,05	-0,00522	-14,5804	-53,4167	-112,478	-189,124
0,1	-0,00522	-14,5558	-53,2978	-112,199	-188,617
0,5	-0,00521	-14,5331	-53,2234	-112,062	-188,414
1,0	-0,00520	-14,5122	-53,1625	-111,925	-188,104
Эталон	-0,00522	-14,5817	-53,4216	-112,488	-189,141

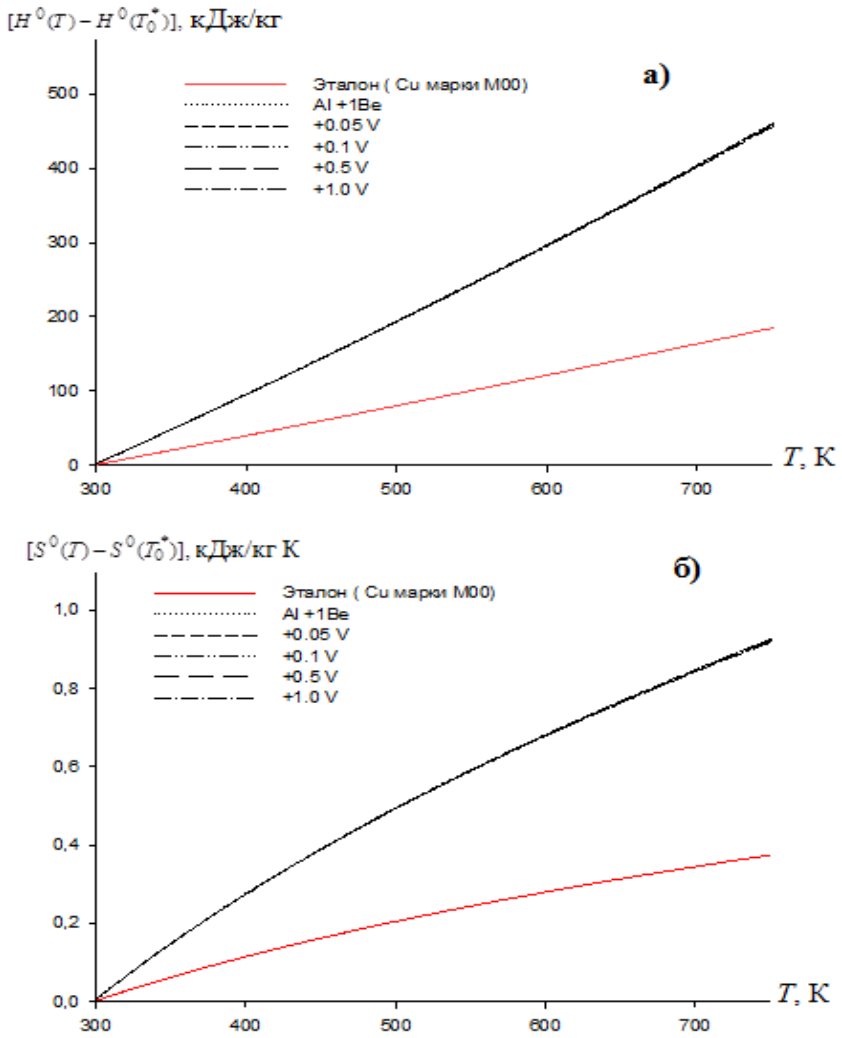


Рисунок 2.7 - Температурная зависимость изменений энтальпии (а) и энтропии (б) алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00)

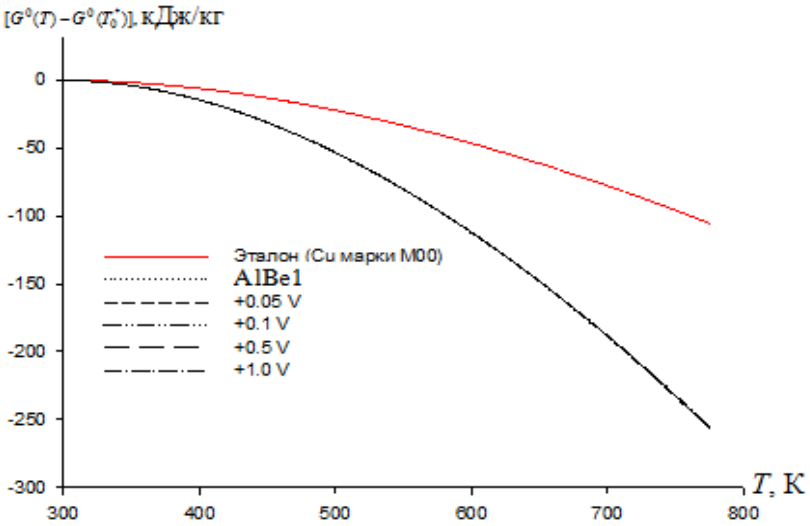


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость изменений энергия Гиббса алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием и эталона (Cu марки М00)

В заключение можно отметить, что в случае «охлаждения» в соответствии с известной теплоемкостью эталонного образца меди и экспериментальными значениями скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием, зная их массы, полиномы установлены температурные зависимости от теплоемкости сплавов, которые определяются четырёхчленным уравнением.

С помощью полученных полиномных соотношений показано, что с повышением температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки ванадия в исследованном диапазоне концентраций (0,05-1,0 мас.%) снижают теплоемкость исходного сплава AlBe1.

Эти изменения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого эвтектического сплава AlBe1 при его легировании ванадием связаны с увеличением степени гетерогенности структуры сплавов.

2.4. Влияние добавок ниобия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1

Широкое применение цветных металлов определило их ценные свойства в различных областях современного производства. В связи с этим, медь, алюминий, цинк, магний, титан, ниобий, другие металлы и сплавы на их основе являются необходимыми материалами для приборостроения и электротехнической промышленности, авиационной и радиоэлектронной, атомной и космической промышленностей [147].

Сплавы на основе легких и цветных металлов благодаря своим характеристикам могут в значительной степени заменить стали. Задачи совершенствования их состава, структуры, технологии изготовления и методов обработки остается актуальной, от этого зависят надежность и долговечность производимых конструкций и механизмов, возможность экономии материальных, энергетических и трудовых ресурсов [148-150].

В этом разделе работы представлены результаты определения теплоемкости и теплофизические свойства алюминиевого сплава AlBe1 (Al+1 мас.% Be) с ниобием по сравнению с известной теплоемкости эталонного образца Cu марки М00. Методики исследования описаны в разделе 2.1.

Экспериментально полученные кривые зависимости изменения температуры от времени охлаждения для образцов сплава AlBe1 с ниобием и эталоном (Cu марка М00) представлены на рисунке 2.10 (а). По уравнению вида (2.10) описываются полученная зависимость температуры от времени охлаждения для образцов сплава алюминия AlBe1 с ниобием.

Зависимость экспериментально полученной температуры от скорости охлаждения образцов из сплава AlBe1 с ниобием и эталоном (Cu марка М00) показаны на рисунке 2.10(б). Скорость охлаждения образцов из алюминиевых сплавов описывается полиномой (2.11). Коэффициенты, уравнения (2.11) определялись путем компьютерной обработки [133-135].

Значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* в уравнения (2.11) для алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием приведены в таблице 2.9. Далее, по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения образцов из сплавов и эталона была рассчитана удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием.

Таблица 2.9

Рассчитанные значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* уравнения (2.11) для алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ниобия в сплаве, мас.%	*a*, K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	ρ, 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	326,90	9,62	447,41	5,77	3,15	2,58
0,10	326,83	9,62	446,59	5,78	3,15	2,58
0,50	326,90	9,62	447,51	5,77	3,15	2,58
1,00	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

Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (меди марки М00) описываются уравнением вида (2.12):

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT.^3$$

Значения коэффициентов *a, b, c, d* полиномы в уравнении (2.12) для алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (Cu марки М00) рассчитаны по программы Sigma Plot, значения приведены в таблице 2.10.

В таблице 2.11 и на рисунке 2.11(а) представлены результаты расчета температурной зависимости от удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием. Для расчета зависимости температуры от изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по равенствам (2.7) - (2.9) использовались интегралы удельной теплоемкости по (2.12), которые представлены на рисунке 2.11 и таблице 2.12.

Экспериментально полученные величины скоростей охлаждения образцов, рассчёты использованы для коэффициентов теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1. При расчётах использованы значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием. Результаты расчета коэффициентов теплоотдачи представлены на рисунке 2.11 (б). Как видно из рисунка коэффициент теплопроводности сплавов от температуры и от содержания ниобия увеличивается.

Таблица 2.10

Значения коэффициентов *a, b, c, d* уравнения (2.12) для алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ниобия в сплаве мас.%	*a, Дж/(кг·К)*	*b, Дж/(кг·К²)*	*c, 10^{-2} Дж/(кг·К³)*	*d, 10^{-6} Дж/(кг·К⁴)*	Коэффициент корреляции R
0,00	633,26	1,43	-2,10	1,47	0,9998
0,05	666,07	1,17	-1,44	8,87	0,9996
0,10	687,05	1,05	-1,26	7,94	0,9998
0,50	683,75	1,06	-1,26	7,95	0,9997
1,00	698,14	0,93	-1,01	6,43	0,9998
Эталон	324,45	0,27	-2,87	0,14	1,0000

Таблица 2.11

Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) от температуры для алюминиевого сплава AlBe1, легированного ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ниобия в сплаве мас.%	Т. К				
	300	400	500	600	700
0,00	912,83	962,78	1005,81	1050,74	1106,39
0,05	912,62	962,03	1003,94	1043,66	1086,51
0,10	912,18	959,06	999,80	1039,15	1081,89
0,50	909,82	957,03	998,13	1037,87	1081,04
1,00	906,27	953,25	995,46	1036,76	1081,01
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10

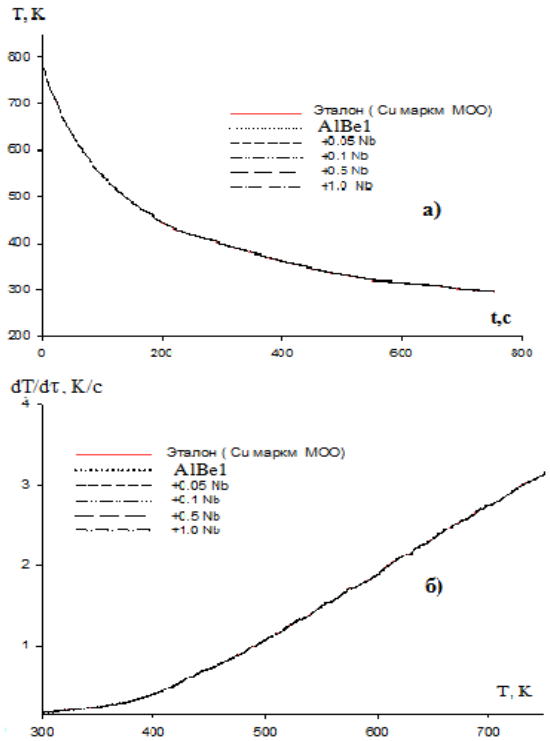


Рисунок 2.9 – Зависимость изменений температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (Cu марки М00)

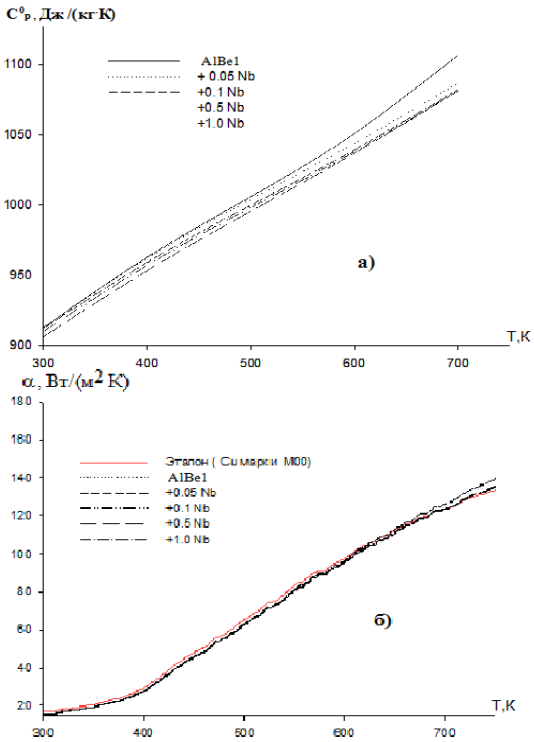


Рисунок 2.10 –Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlBe1, с ниобием и эталона (Cu марки М00)

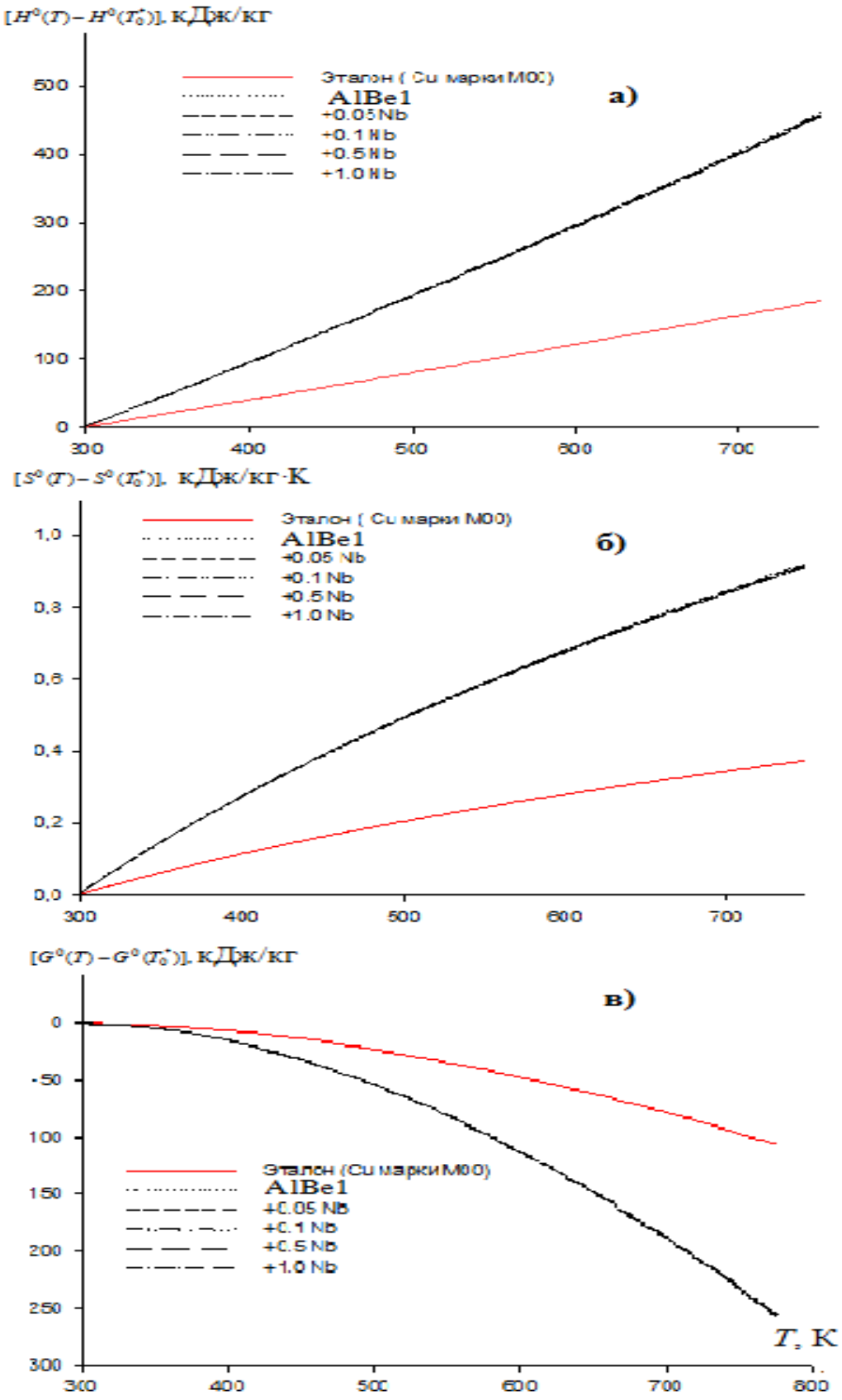


Рисунок 2.11 -Температурная зависимость изменения значений энтальпии, энтальпии и энергии Гиббса алюминиевого сплава AlBe1, с ниобием

Таблица 2.12

Результаты расчета температурной зависимости изменения термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ниобия в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	400	500	600	700
0,0	1,6878	95,5632	194,0141	296,7896	404,5205
0,05	1,6874	95,5051	193,8448	296,2213	402,6818
0,1	1,6867	95,3204	193,2951	295,2344	401,2387
0,5	1,6823	95,0963	192,8860	294,6780	400,5757
1,0	1,6757	94,7078	192,1673	293,7705	399,6193
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
	$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
0,0	0,0056	0,2754	0,4949	0,6821	0,8481
0,05	0,0056	0,2751	0,4944	0,6810	0,8450
0,1	0,0056	0,2746	0,4931	0,6788	0,8422
0,5	0,0056	0,2740	0,4921	0,6776	0,8407
1,0	0,0056	0,2729	0,4902	0,6753	0,8384
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
	$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0,0	-0,0052	-14,5817	-53,4216	-112,488	-189,141
0,05	-0,0052	-14,5742	-53,387	-112,384	-188,842
0,1	-0,0052	-14,5533	-53,2748	-112,099	-188,309
0,5	-0,0052	-14,5178	-53,1522	-111,855	-187,923
1,0	-0,0051	-14,4586	-52,9406	-111,437	-187,279
Эталон	-0,0022	-6,10716	-22,2427	-46,5847	-77,9021

В заключение можно отметить, что в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из Cu марки М00 установлена

температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием в интервале температур 300 -700К.

С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса растет.

2.5. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава AlBe1

Сплавы на основе алюминия, изготовляемые промышленностью обладают высокими механическими свойствами по сравнению с другими сплавами, но в ряде случаев имеют пониженную коррозионную стойкость. В данный момент проблеме создания коррозионностойких сплавов на основе алюминия с бериллием, титаном, ванадием и ниобием уделяется большое внимание. Установлено, что подходящим легированием можно повысить химическую стойкость алюминиевых сплавов [151-152].

В общедоступной научной литературе не имеются сведения о микроструктуре и механических свойствах алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Поэтому получение алюминиевых сплавов, содержащих указанные выше металлы, изучение их микроструктуры и механических свойств сплавов являлис целью нашей задачи. Получение таких сплавов связано с трудностями синтеза из-за высокой химической активности компонентов, входящих в состав алюминия, а также температуры плавления многих двойных и тройных сплавов, которые значительно выше температуры плавления чистого алюминия. Это обусловило необходимость получения лигатур сплавов алюминия с титаном, ванадием и ниобием в вакуумных печах с использованием инертной атмосферы (гелия или аргона) [109, 153].

В данном разделе работы представлены результаты исследования микроструктуры и твердости по Бринеллю алюминиевого сплава AlBe1 с исследуемыми легирующеми элементами в литейном состоянии.

Изучение микроструктуры является одним из основных инструментов исследования алюминиевых сплавов. Это позволяет определить влияние деформации и различных термообработок на свойства готовой алюминиевой продукции и проанализировать причины их брака [154-156].

Исследование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками титана, ванадия и ниобия позволяет наблюдать изменение микроструктуры в зависимости от состава и температуры. Можно точно определить протяженность границы между гомогенными и гетерогенными областями, а также наличие интерметаллических фаз в сплавах. Микроструктуру сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием исследовали с помощью светового микроскопа БИОМЕД-1 (Украина) [157–158].

Для изучения микроструктуры исследуемых образцов из расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Каждый образец предварительно полировали, отшлифовывали, очищали спиртом и погружали в 0,5%-й водный раствор HF; время распыления 50-80 сек. После травления микрошлиф промывали проточной водой и тщательно высушивали, отжимая на чистой фильтровальной бумаге [157].

Микроструктура сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием, представляет собой твердый раствор алюминия с эвтектическими включениями, количество и размеры которых зависят от состава модифицирующего элемента в сплаве. Сплавы с относительно небольшими добавками (0,05%) титана, ванадия и ниобия характеризуются относительно крупнозернистой структурой. Дальнейшее увеличение состава легирующих компонентов измельчает микроструктуру алюминиевого сплава AlBe1, он становится однородным и мелкозернистым (рисунки 2.13-2.15) [159-161].

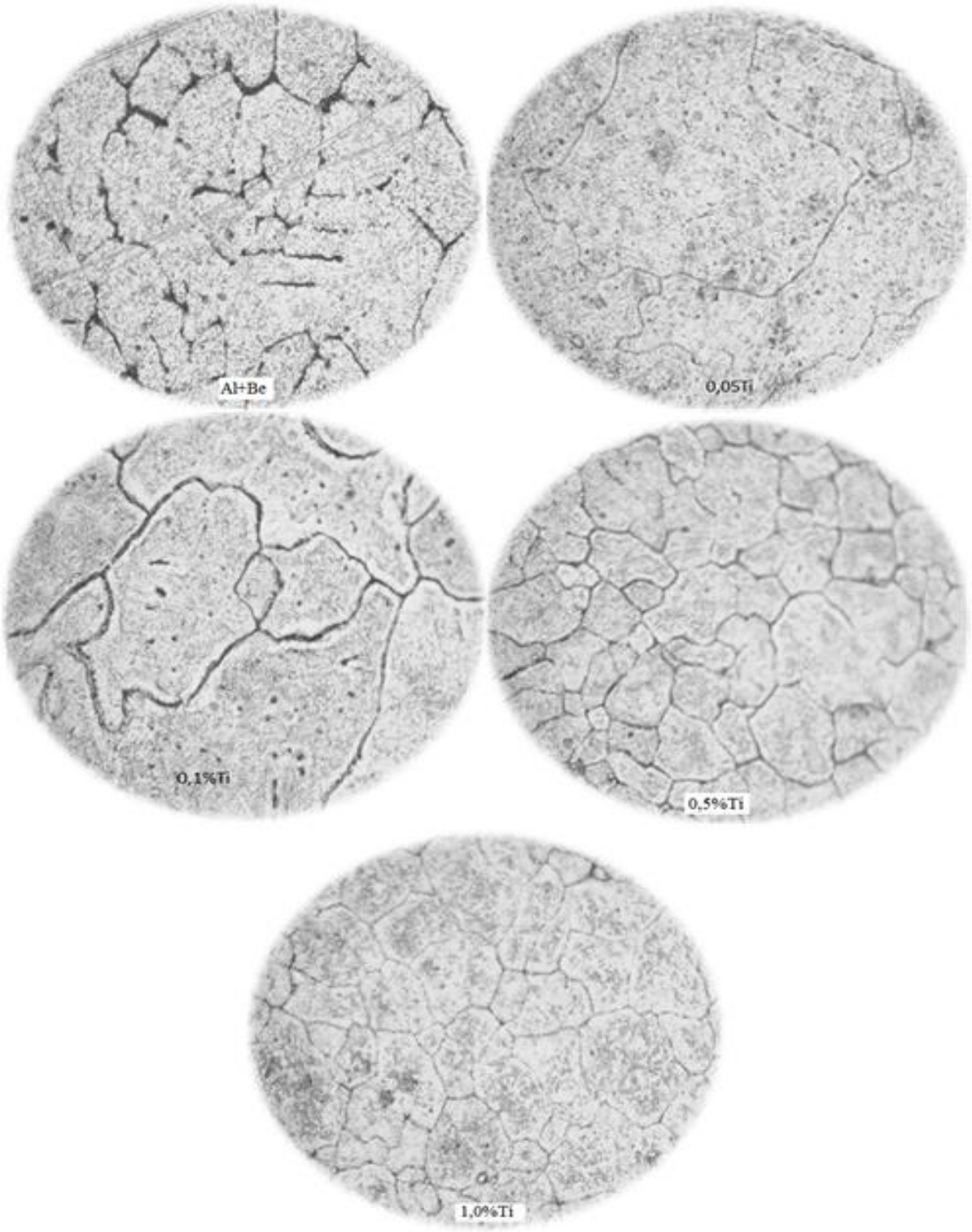


Рисунок 2.12 – Микроструктуры (х500) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном [156]

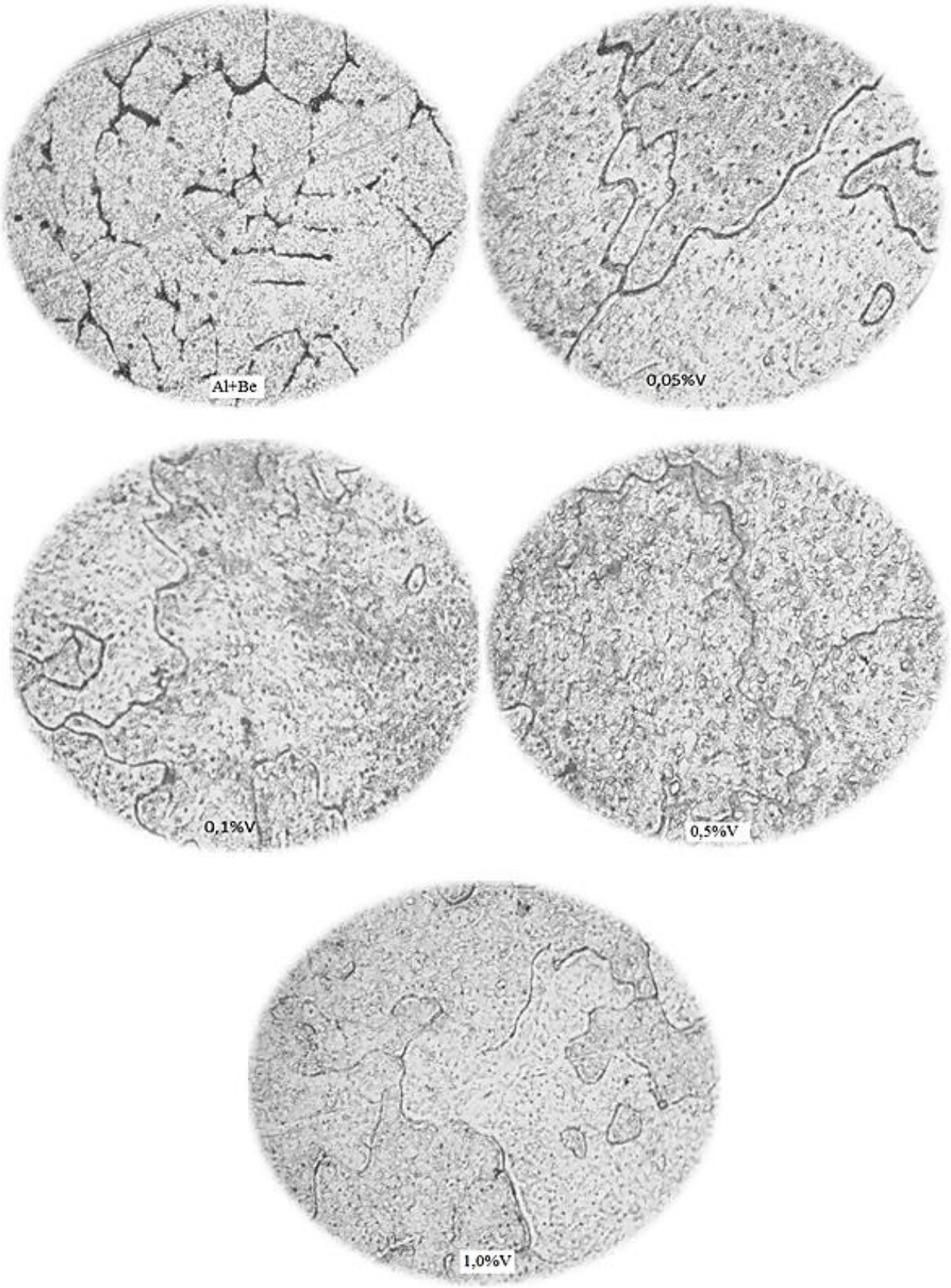


Рисунок 2.13 - Микроструктуры (х500) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием [156]

Рисунок 2.14 - Микроструктуры (х500) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием [156]

Механические и физические свойства сплавов зависят от многих факторов: состава материала, вида пластической деформации, термической обработки. Поэтому, при производстве отдельных деталей необходимо контролировать свойства, особенно механические. Традиционные методы испытаний механических свойств не могут быть использованы на промежуточных стадиях изготовления деталей из-за протяженности и дороговизны производственных образцов, длительности самого процесса испытаний. В этом случае используются методы определения твердости.

Известно, что твердость-это способность материала сопротивляться проникновению в него другого тела. Поэтому, чем больше сопротивление материала пластической деформации, тем меньше показатель проникает нагрузки и тем выше твердость. На основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что наибольшей твердостью обладают металлы и сплавы [156].

В данной работе твердость сплавов измеряли по стандартной методике Бринелля на приборе ТШ-2. Испытывались образцы толщиной 10 мм и диаметром 16 мм [152, 153, 159]. Добавление небольшого количества легирующих элементов (титана, ванадия и ниобия) благотворно влияет на твердость за счет улучшения измельчения микроструктуры сплавов. Титан, ванадий и ниобий являются наиболее эффективными добавками с точки зрения повышения твердости [156].

Существует приблизительная зависимость между твердостью по Бринеллю и пределом прочности металла.

$$\sigma_в = к \cdot НВ, \quad МПа\ (кг/мм^2).$$

Значение $к$ для алюминиевых сплавов равно 0,25. С учётом этого пересчитан значения $\sigma_в$ сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице. Из данных таблицы видно, что в ряду сплавов с титаном, ванадием и ниобием наибольшей стабильностью и твердостью обладают сплавы с добавками титана и ниобия [156].

Таблица 2.13

Твёрдость и прочность алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием [156]

Содержанием титана, ванадия и ниобия в сплаве, мас.%	Твёрдость НВ, кг/мм^2	Расчетная прочность $\sigma_в$, МПа
AlBe-1 (1)	18.35	45,87
(1)+0,05 Ti	21,90	54,75
(1)+0,1 Ti	23,20	58,00
(1)+0,5 Ti	24,43	61.07
(1)+1 Ti	24,90	62,25
(1)+0,05 V	19,10	47,75
(1)+0,1 V	19,75	49,375
(1)+0,5 V	20,45	51,87
(1)+1 V	22,05	55,12
(1)+0,05 Nb	20,2	50,5
(1)+0,1 Nb	20,25	50,6
(1)+0,5 Nb	22,15	55,37
(1)+1 Nb	23,4	58,5

В результате исследований установлено, что микроструктура алюминиевого сплава AlBe1 однотипная и состоит из твердого раствора алюминия с титаном, ванадием и ниобием, и эвтектическими включениями. Наблюдаются частицы интерметаллических фаз, образующихся при первичной кристаллизации сплавов. Увеличение концентрации легирующих компонентов в сплаве AlBe1 приводит к измельчению структуры, она становится однородной и мелкозернистой. Количество и размер частиц второй фазы в конечном счете влияют на механические свойства исходного сплава AlBe1 [156].

Твердость и прочность алюминиевого сплава AlBe1 увеличиваются с увеличением концентрации титана, ванадия и ниобия. Сплавы, содержащие титан и ниобий, характеризуются более высокими уровнями твердости и прочности [156].

2.6. Заключение к главе 2.

Ниже приведены общие результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием на примере сплавов, содержащих 1,0% по массе легирующего компонента (таблицы 2.14.-2.15). Как видно из них значения теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов с повышением температуры увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

В целом, удельная теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 показали, что добавки титана, ванадия и ниобия в исследованном диапазоне концентраций (0,05-1,0 мас. %) снижает теплоемкость исходного сплава AlBe1. Следует отметить, что по мере перехода сплавов с титаном к сплавам, легированными ванадием и ниобием – удельная теплоёмкость уменьшается (таблица 2.15).

Согласно исследованию, видно, что при переходе от сплавов с титаном к сплавам, содержащим ванадий и ниобий, теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются. Значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

Таблица 2.14

Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) от температуры алюминиевого сплава AlBe1, с 1,0 мас.% титаном, ванадием, ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ПМ в сплаве, мас%	T, K				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	912,83	962,78	1005,81	1050,74	1106,39
(1)+1,0 Ti	909,15	958,42	1000,79	1041,45	1085,58
(1)+1,0 V	908,77	958,01	1000,37	1041,01	1085,12
(1)+1,0 Nb	906,27	953,25	995,46	1036,76	1081,01
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10

Таблица 2.15

Зависимость изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса температуры для алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием, ниобием и эталона (Cu марки М00)

Содержание Ti, V, Nb в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	400	500	600	700
0,00	1,6878	95,5632	194,0141	296,7896	404,5205
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
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
0,00	0,0056	0,2754	0,4949	0,6821	0,8481
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
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0,00	-0,0052	-14,5817	-53,4216	-112,488	-189,141
1,0 Ti	-0,0052	-14,5183	-53,1848	-111,972	-188,184
1,0 V	-0,0052	-14,5122	-53,2625	-111,925	-188,104
1,0 Nb	-0,0051	-14,4586	-52,9406	-111,437	-187,279
Эталон	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,584	-77,902

В целом на основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что полученные уравнения являются зависимостью теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры для алюминиево-бериллиевого эвтектического сплава. AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием описывают свойства исследуемых групп сплавов с точностью $R^2_{корр.}$=0.997 ÷ 0.999.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО - БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов

Изучение кинетики и окисления сплавов и твердых металлов с кислородом в газовой фазе представляет большой практический и научный интерес. Получить информацию о процессе окисления можно, определив механизмы и параметры окисления и кинетику процесса [161-174].

Метод непрерывного взвешивания образцов обычно используется для изучения высокотемпературной коррозии металлов и сплавов [162]. Этот метод позволяет определять кинетические параметры окисления сплавов и металлов. Его использование при высоких температурах и относительная простота аппаратуры определяют преимущество этого метода [163].

А.А. Белоусова и Б.М. Лепинских разработали схему установки (рисунок 3.1) для изучения окисления металлов и сплавов [161]. Схемы этой установки составлена на базе печи Таммана. С помощью катетометра КМ-8, по растяжению пружины, регистрируют изменение массы образца. Тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм и диаметром 18-20 мм прокаливают до постоянной массы в окислительной среде при температуре 1000-1200°С. Горячий наконечник платино-платинородиевой термопары касается поверхности исследуемого образца и измеряет его температуру [5].

Нагрузка печи регулируется тиристором для поддержания заданной температуры с точностью ± 2 °С. Для регистрации температуры используется потенциометр ПП-63. Взвешиванием тигля с содержимым после экспериментов и охлаждения системы определяют уровень реакционной поверхности образцов [5].

Погрешность эксперимента рассчитывали по исходной формуле для константы скорости окисления (К):

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

где: g - масса металла, s – поверхность образца, t – время**.** Погрешность метода составляет до 9,62%.

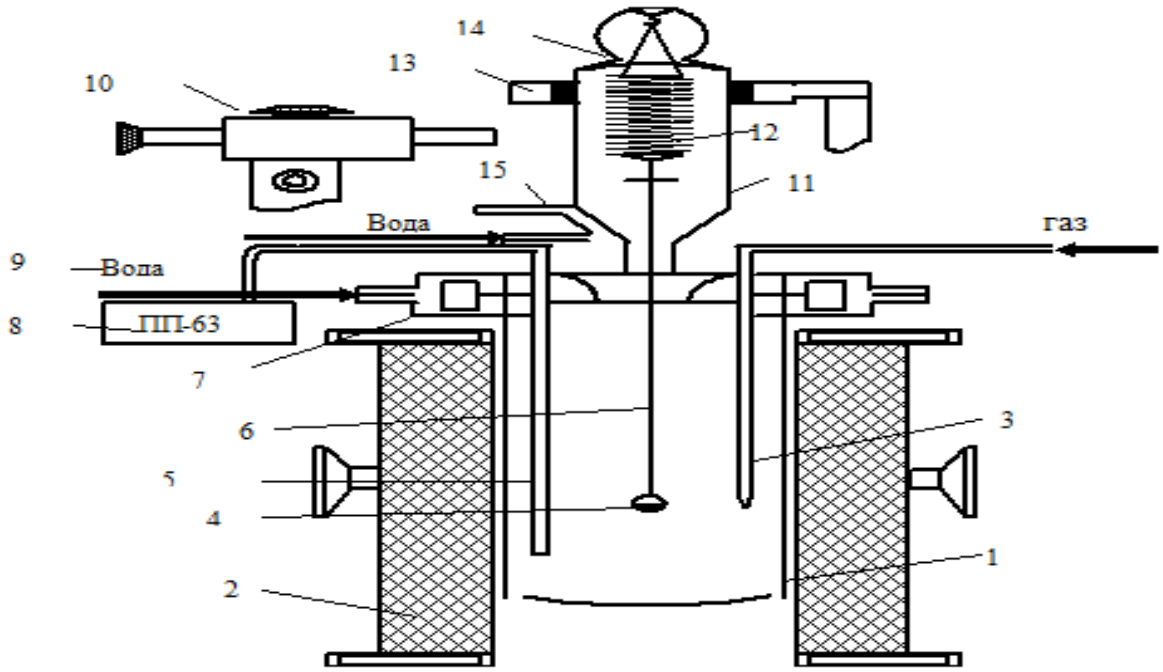


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов:

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

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплавов. Рентгенофазовый анализ продуктах окисления на наличия фаз был проведен на дифрактометре ДРОН-3.0.

Получение и сертификация сплавов. В качестве исходных материалов при получении сплавов применяли Al, Be, Ti, V, Nb (ГОСТы приведены в главе 2.1). Предварительно в вакуумной печи сопротивления получали лигатуру алюминия с бериллием (1 мас.% Be). Затем получали сплавы с добавками в количествах 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.% ПМ (Ti, V, Nb). В шахтной

печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С синтезировали в корундовых тиглях, образцы исследуемых сплавов по методике указанней в работе [5]. На весах марки АРВ-200 с достоверностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг взвешивали шихты из образцов синтезируемых сплавов. В таблице 3.1 приведен химический состав сплавов.

Таблица 3.1

Химический состав сплавов

№	Химический состав сплавов, мас.%		
	Al	Be	ПМ (Ti, V, Nb)
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

На современном приборе марки SEM микрорентгеноспектральным анализом контролировался элементный состав образцов сплавов.

3.2. Кинетика окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном

Алюминиевые сплавы в большинстве агрессивных средах проявляют хорошую коррозионную стойкость благодаря образованию защитной оксидной пленки. Они используются при прокладке высоковольтных линий электропередач, в вагоно-, автомобиле- и самолетостроении, в пищевой промышленности, в качестве архитектурно-отделочных материалов, в производстве осветительных отражателей, технологических и бытовых кабелепроводов [5, 163-164].

Алюминиево-титановые сплавы, благодаря ряду ценных свойств, выгодно выделяются на фоне других конструкционных материалов. Прежде всего, это происходит из-за редкого сочетания таких показателей как удельная прочность, легкость, термоустойчивость и высокая стойкость к

коррозии. Эти качества позволяют использовать их в аэрокосмической отрасли, машино- и судостроении, хирургии, нефтехимической индустрии и производстве для оборудования пищевой промышленности.

Для изучения кинетики окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном на основе диаграмм состояния этих систем была синтезирована серия сплавов на основе сплава AlBe1 (Al+1,0 мас. % Be) с добавками титана. Исследования проводились на сплавах, легированных 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.% титаном. Состав сплавов изучался качественным и количественным анализом.

Соответствие состава шихты и полученных сплавов можно увидеть, сравнивая интенсивности дифракционных линий бериллия и титана. Дальнейшие исследования проводились на сплавах, у которых разница в массе до и после легирования не превышала 2% (отн.).

На рисунках 3.2-3.10 и таблицах 3.2 и 3.3 представлены кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном при температурах 723, 773 и 823К.

На рисунке 3.2 представлены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава, содержащего 0,05 мас. % с титаном (б) при температурах 723, 773 и 823К. Кривые окисления сплавов имеют степенную характеристику с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 20 минут с последующим замедлением. Увеличение скорости окисления наблюдается с увеличением концентрации титана и температуры. Например, если истинная скорость окисления алюминиевого сплава AlBe1 при температуре 723К составляет $3{,}67 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, при температуре 773К, она равняется $3{,}89 \cdot 10^{-4}$ кг·м^{3}·с$^{-1}$ то при температуре 823К скорость окисления будет $4{,}28 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$. Из таблицы 3.2. видно, что кажущаяся энергия активации исходного алюминиевого сплава AlBe1 равна 118,5 кДж/моль. Скорость окисления исходного алюминиевого сплава AlBe1 несколько снижается при введении небольших добавок титана.

В твердом состоянии при температурах 723К, 773К и 823К также,

проводили окисление сплава AlBe1, содержащего 0,05 мас.% титана. Кинетические кривые окисления данного сплава приведены на рисунке 3.2(б). В зависимости от времени и температуры наблюдается небольшое повышение скорости окисления сплава. Для алюминиевого сплава AlBe1, легированного 0,05 мас.% титана, истинная скорость окисления при температуре 723К составляет $3{,}63 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, при температуре 773К будет равно $33{,}85 \cdot 10^{-4}$кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, а при температуре 823К составляет $4{,}24 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$. Постоянное значение удельной массы образца 11,8·10-2 кг/м^2 при температуре 823К для данного сплава приобретает к 20-30 минутам. Кажущаяся энергия активации процесса окисления этого сплава составляет 126,1 кДж/моль (таблица 3.2).

Кинетические линии окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, содержащего 0,1; 0,5 и 1,0 мас.% титана показаны на рисунке 3.3. Некоторое снижение фактической скорости окисления (рисунок 3.3 а, б) происходит при легировании алюминиевого сплава AlBe1 0,1 и 0,5 мас.% титана, а для сплава с 1,0 мас. % титана происходит значительное увеличение энергия активации окисления. При этом, энергия активации сплава, содержащего 0,05 мас.% титана, составляет 126,1 кДж/моль, а значение истинной скорости окисления при температурах 723 К и 823 К изменяется от $3{,}63 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}24 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, соответственно при температурах 723К и 823К.

Для алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0,1 мас.% титана, при тех же температурах скорость окисления характеризуется значениями $3{,}59 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}20 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с кажущейся энергией активации 130,0 кДж/моль. Для сплава AlBe1 с добавкой 0,5 мас.% титана значение кажущейся энергии активации составляет 133,9 кДж/моль, а скорость окисления составляет $3{,}55 \cdot 10^{-4}$; $4{,}16 \cdot 10^{-4}$кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$, при температурах 723К и 823К (таблица 3.2).

На рисунке 3.3 (а, б) представлены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0,1 и 0,5 мас.% титана. Как видно из них в первые 5-10 мин замечается интенсивный рост удельной массы образцов.

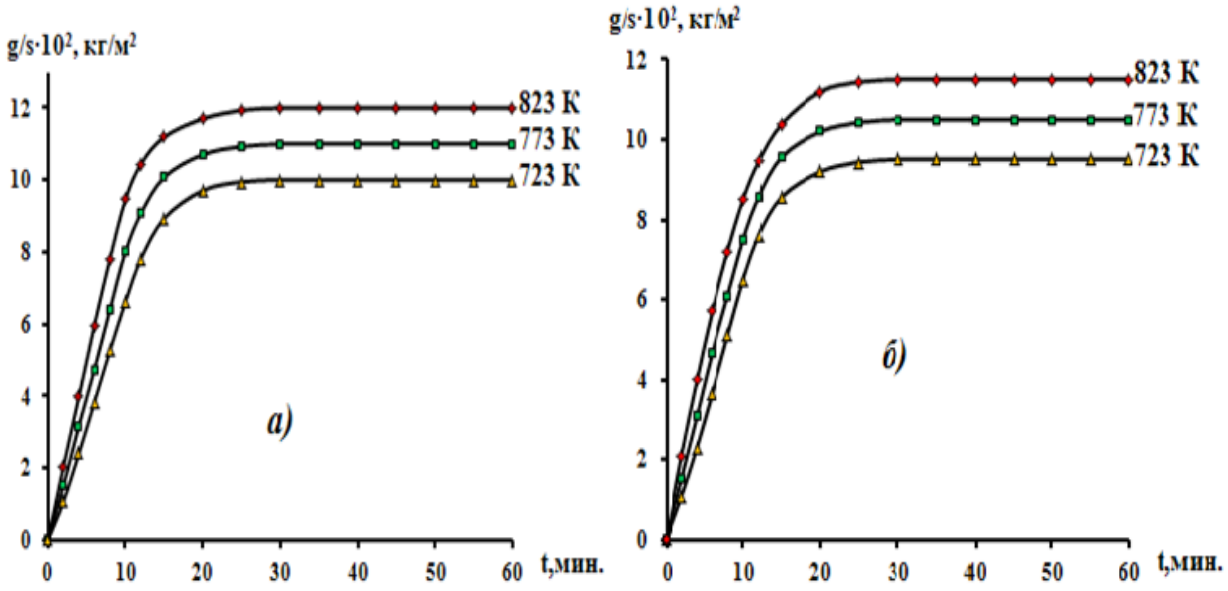


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0,05 мас.% титаном (б) при температурах 723, 773 и 823К

Таблица 3.2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном в твердом состоянии

Содержание титана в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $К \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723 773 823	3.67 3.89 4.28	118.5
0.05	723 773 823	3.63 3.85 4.24	126.1
0.1	723 773 823	3.59 3.81 4.20	130.0
0.5	723 773 823	3.55 3.77 4.16	133.9
1.0	723 773 823	3.51 3.73 4.11	137.5

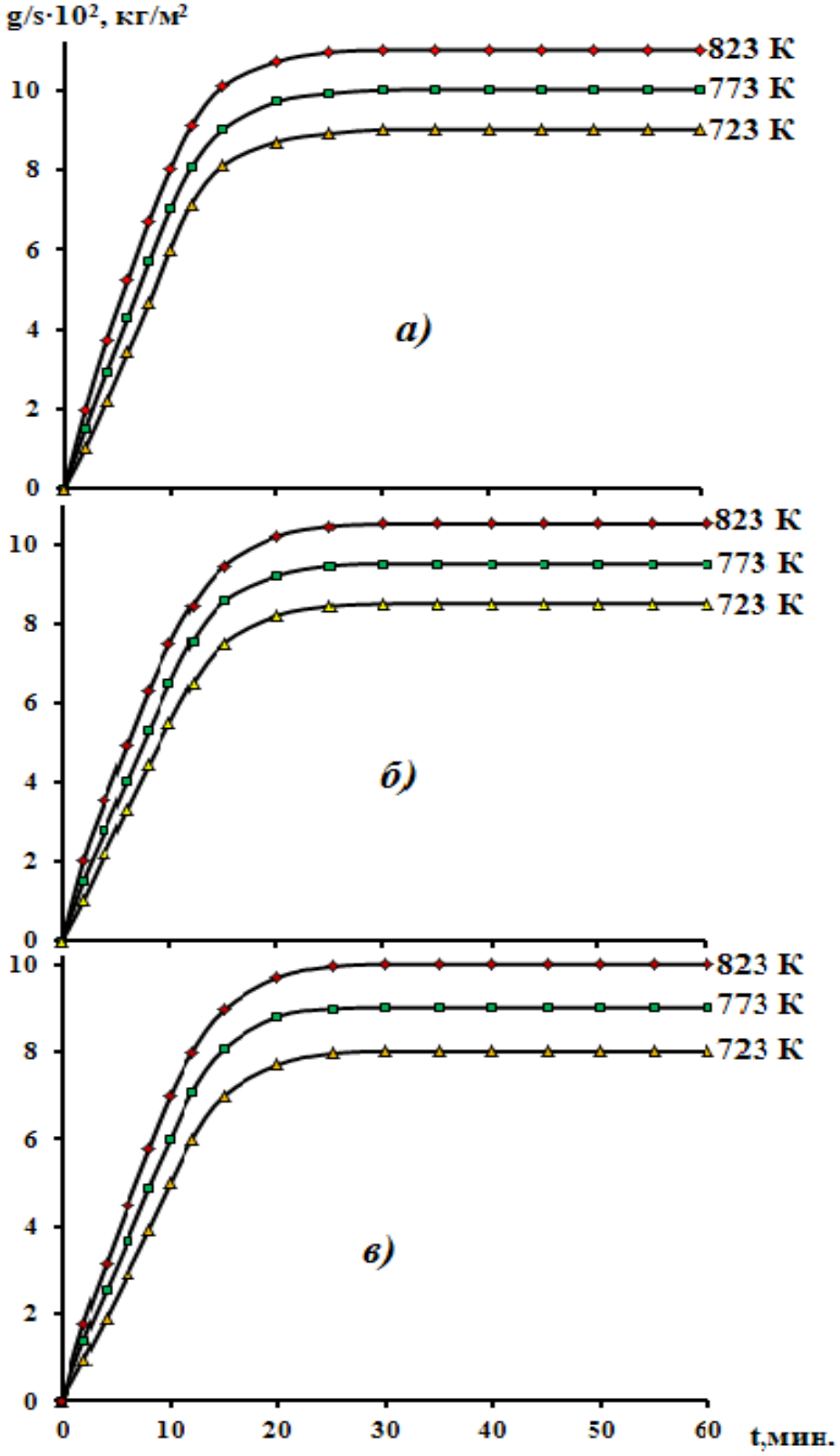


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, мас.%: 0,1(а); 0,5(б); 1,0(в)

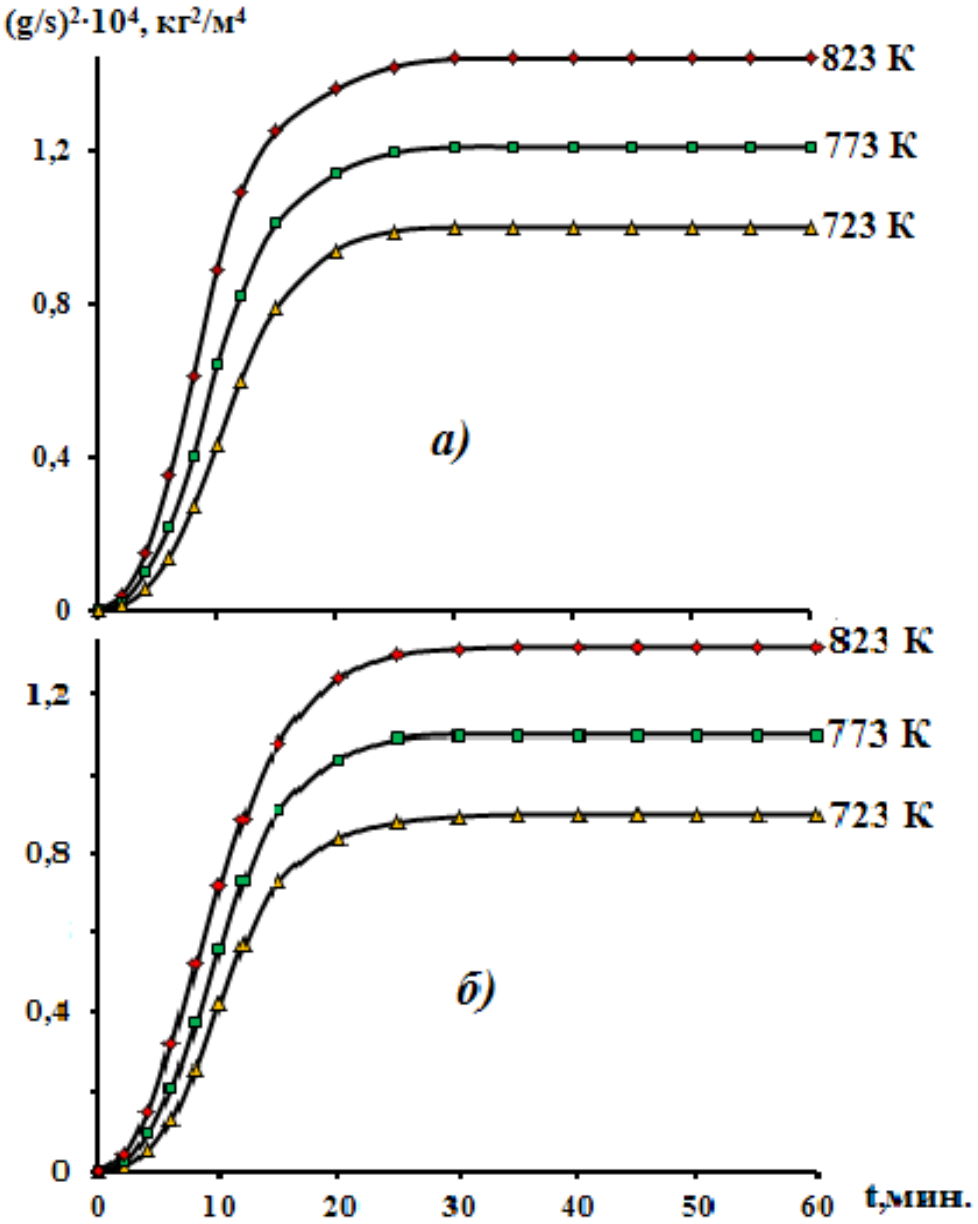


Рисунок 3.4- Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0,05 мас.% титана (б)

По-видимому, на начальном этапе процесса окисления образующаяся оксидная пленка не обладает достаточными и хорошими защитными свойствами для замедления процесса окисления. Затем, после упрочнения защитной оксидной пленки приобретает хорошие защитные свойства и затормаживает процесс окисления.

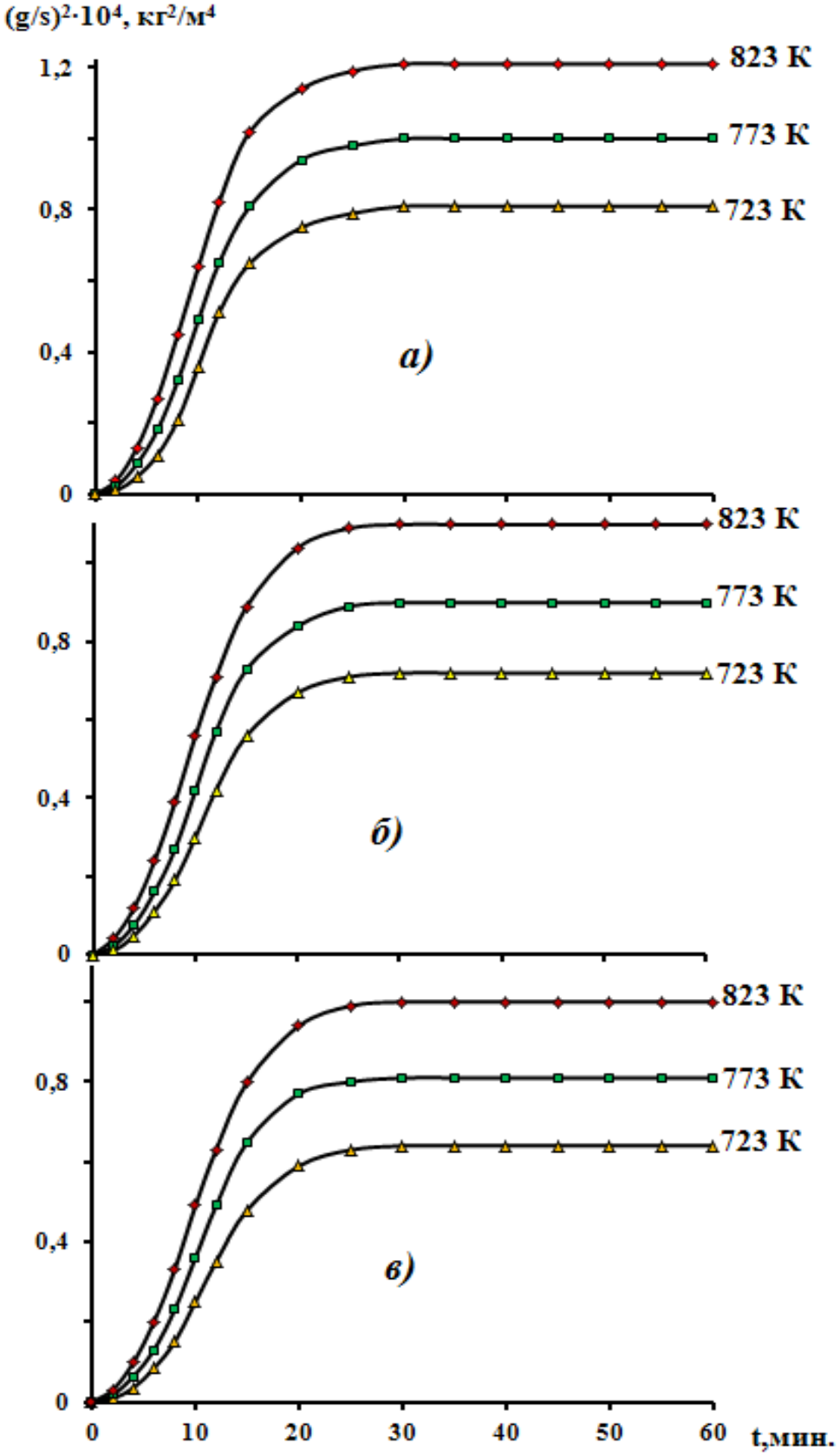


Рисунок 3.5- Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, мас.%: 0,1 (а); 0,5 (б); 1,0 (в)

Характеристика кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с добавкой 1,0 мас.% титана показывает, что процесс окисления протекает интенсивно и быстро на начальных стадиях, что свидетельствует об увеличении удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава AlBe1 с добавкой 1,0 мас.% титана при температурах 723К и 823К, составляет от $3{,}51 \cdot 10^{4}$ до $4{,}11 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ (рисунок 3.3 в). При этом кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 137,5 кДж/моль (таблица 3.2).

Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с добавками 0,05 мас.% титаном (б) (рисунок 3.4) и квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с 0,1; 0,5; 1,0 мас.% титана (рисунок 3.4), не отличаются от исходного сплава.

Зависимость -lgK-1/T, приведенная на рисунке 3.6 для алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, показывает, что при указанной температуре процесс окисления уменьшается с увеличением количества титана в сплаве AlBe1.

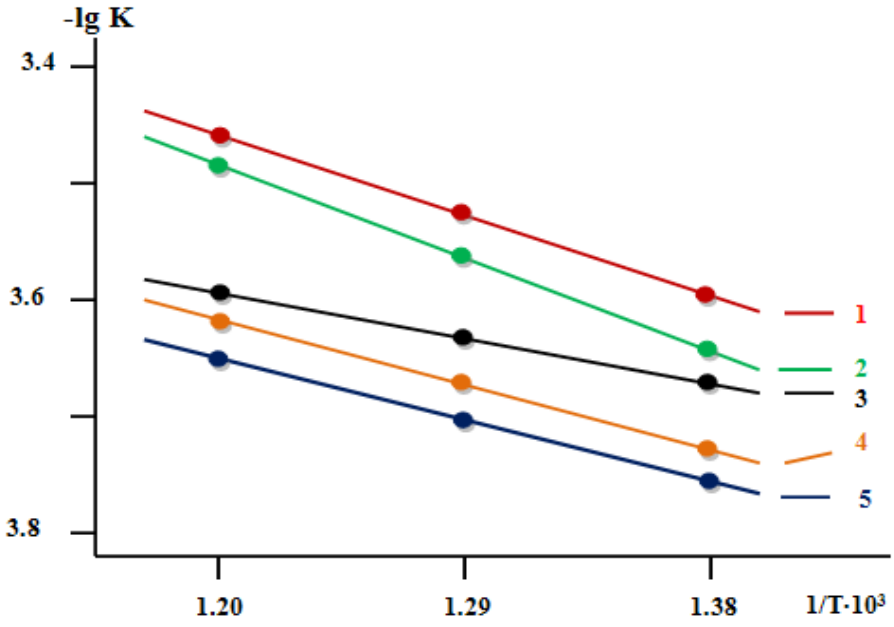


Рисунок 3.6 - Зависимость -lgK от 1/T для алюминиевого сплава AlBe1 (1), с титаном, мас.%: 0,05 (2); 0,1(3); 0,5 (4); 1,0 (5)

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплава AlBe1 с титаном, в твердом состоянии в виде зависимости $(g/s)^2$-τ (рисунки 3.7 и 3.8), при температурах 723К, 773К и 823К

приведены в таблице 3.3. Можно сделать вывод, что характер окисления сплавов в уравнении $y=kx^n$, представляет собой гиперболическую зависимость, следовательно, при значении n=1÷4.Состав и структура продуктов окисления расплавов при анализе кинетических кривых является одним из важных факторов, влияющих на процесс поведения сплавов при высоких температурах.

С использованием метода рентгенофазового анализа, изучено образование оксидной пленки, которая снималась с поверхности образца на дифрактометре ДРОН-3.0. На рисунке 3.9 и 3.10 показаны дифрактограммы продуктов и массовое окисление алюминиевого сплава AlBe1 с добавками 1,0 мас.% титана. Фазовый состав оксидной пленки состоит из оксидов $A1_2O_3$, BeO и $Al_{21.33}O_{32}$, гидроксидов $Al(OH)_3$ образовавшихся при окислении сплава AlBe1.

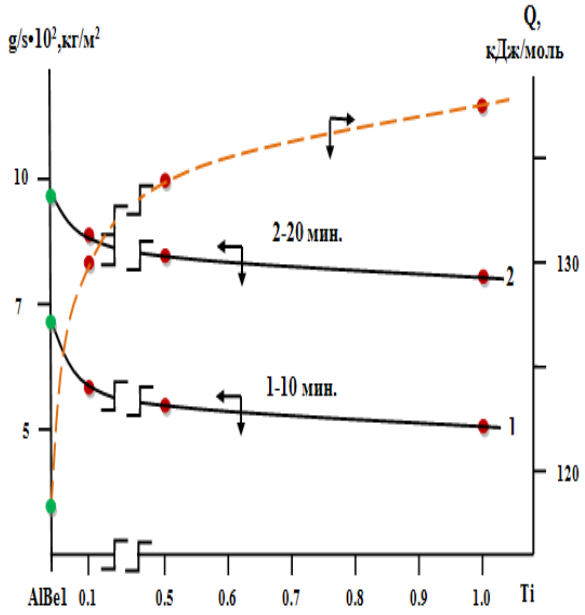


Рисунок 3.7- Изохронны окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном при 723 К

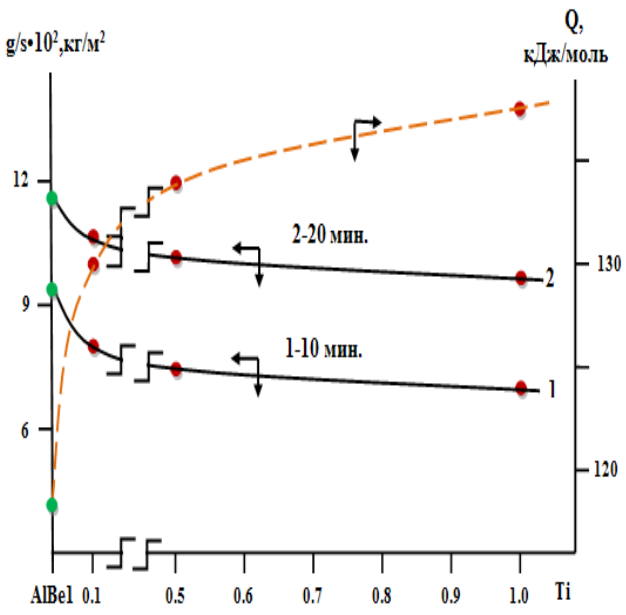


Рисунок 3.8 - Изохронны окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном при 823К

Таблица 3.3

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном в твёрдом состоянии

Содержание титана в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R, %
0.0	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}5\cdot10^{-2}x^2+0{,}689x$	0,993
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-16\cdot10^{-2}x^2+0{,}964x$	0,994
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-45\cdot10^{-2}x^2+1{,}302x$	0,995
0.05	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}7\cdot10^{-2}x^2+0{,}760x$	0,991
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-16\cdot10^{-2}x^2+1{,}059x$	0,992
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-5}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-48\cdot10^{-2}x^2+1{,}415x$	0,993
0.1	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}6\cdot10^{-2}x^2+0{,}810x$	0,989
	773	$y= -0{,}5\cdot10^{-3}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-15\cdot10^{-2}x^2+1{,}092x$	0,990
	823	$y= -0{,}6\cdot10^{-7}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-48\cdot10^{-2}x^2+1{,}463x$	0,991
0.5	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}4\cdot10^{-2}x^2+0{,}885x$	0,989
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-22\cdot10^{-2}x^2+1{,}196x$	0,990
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-58\cdot10^{-2}x^2+1{,}588x$	0,992
1.0	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}3x^2+0{,}944x$	0,989
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-28\cdot10^{-2}x^2+1{,}284x$	0,990
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-66\cdot10^{-2}x^2+1{,}688x$	0,993

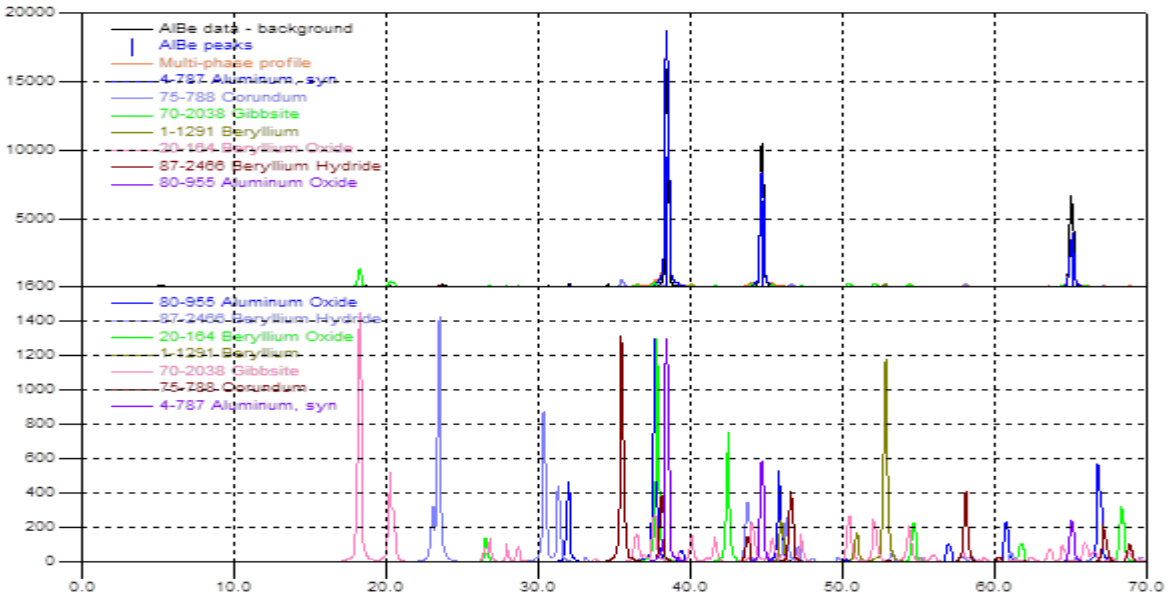


Рисунок 3.9- Штрих дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава Al-Be1

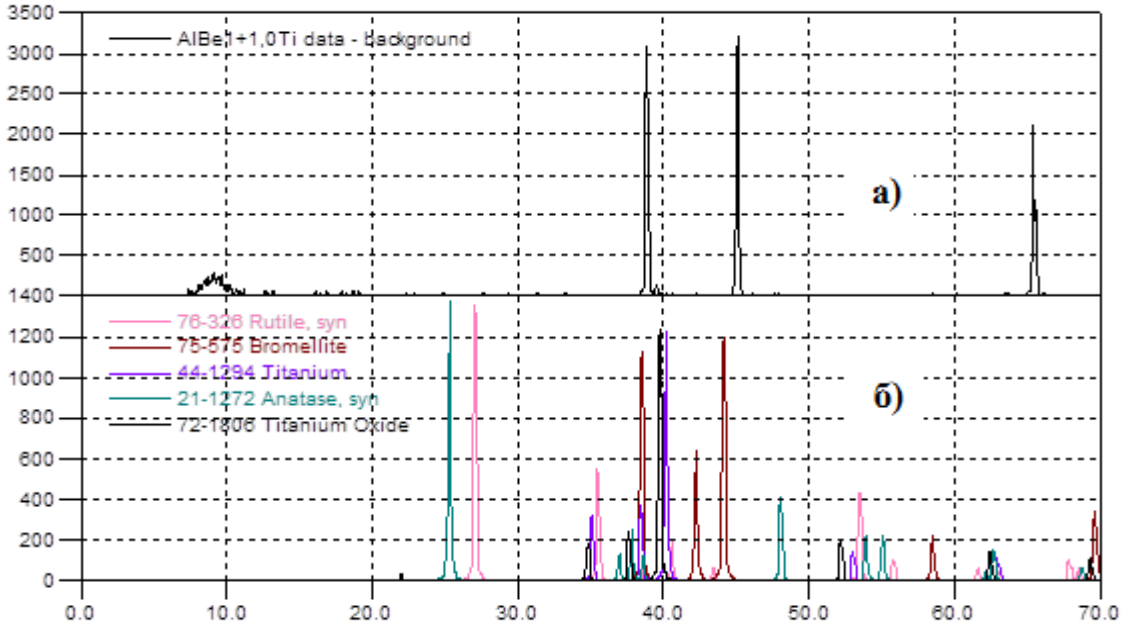


Рисунок 3.10 – Штрих дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с добавками 1,0 мас.% титана (б)

С помощью этого метода в данном приборе установлено, что при окислении сплава AlBe1 с 1,0 мас.% титана образуются продукты окисления, состоящие из оксидов Al_2O_3, Ti_2O, TiO_2, Ti_3O, гидроксида $Al(OH)_3$ и сложных оксидов $Ti_2(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$, $TiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$ (рисунок 3.10).

3.3. Влияние добавок ванадия на кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1

Алюминиевые сплавы с примесью ванадия становятся важными для строительства гидросамолетов и планеров, так как они наряду с легкостью характеризуются прочностью, гибкостью и водонепроницаемостью.

Сплавы и лигатура на основе алюминия и ванадия применяются в черной и цветной металлургии при производстве специальных сталей, чугунов и сплавов. Правильный расчет шихты и теплоты процесса, а также подготовка материалов и количество шихты является основным моментом алюминотермического процесса, позволяющего максимально уменьшить расход основного элемента, получить высокоэффективный качество сплава и безопасность процесса [171].

Сплавы были получены в диапазоне концентраций ванадия 0,05÷1,0 мас.% для исследования процесса окисления алюминия AlBe1 с ванадием. В таблицах 3.3 и 3.4 и на рисунках 3.11-3.18 представлены полный состав сплавов и результаты исследований.

Исследования проводились по методике [5], упомянутой в разделе главе 3.1 выше. Для окисления сплавов этой системы в атмосфере воздуха использовали термогравиметрический метод. Алюминиевый сплав AlBe1 подвергали окислению с ванадием (0,05, 0,1, 0,5 и 1,0% масс.). Сплавы также подвергались качественному и количественному анализу.

На рисунках 3.11-3.12 представлены результаты исследования процесса окисления сплава AlBe1 с ванадием. Резкий рост удельной массы образца на начальной стадии процесса окисления с последующим ее уменьшением показывают кинетические кривые сплава алюминия AlBe1 (рисунок 3.11а), с ванадием. Примерно через 15-20 минут заканчивается значительное изменение массы образцов, а затем, далее, вплоть до 60 минут процесс окисления не изменяется.

По сравнению с исходным сплавом AlBe1 сплав, содержащий 0,05 мас.% ванадия, характеризуется пониженной окисляемостью. Снижение скорости окисления сопровождается увеличением кажущейся энергии активации. Кажущая энергия активации для сплава, легированного 0,05 мас.% ванадием, равна 124,0 кДж/моль, а для исходного сплава AlBe1 этот энергетический параметр составляет 118,5 кДж/моль. При этом, фактическая скорость окисления увеличивается с $3{,}59 \cdot 10^4$ кг $м^{-2}$ $с^{-1}$ при температуре 723К до $4{,}20 \cdot 10^4$ кг$\cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ при 833К. Это означает, что для окисления легированного сплава требуется большие затраты энергии (таблица 3.3).

При окислении алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0,1; 0,5 и 1,0 мас.% ванадия, в начальной стадии окисления наблюдается более растянутый процесс образования оксидной пленки (рисунок 3.12). В зависимости от времени и температуры скорость окисления этих сплавов несколько снижается. Для сплава AlBe1 с добавками 0,1 мас.% ванадия при

температурах 723; 773 и 823К – фактические скорости окисления, вычисленные по тангенсам касательной, проведенной от начала координат к кривым и рассчитанным по следующему уравнению:

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

составляет $3{,}47 \cdot 10^{-4}$, $3{,}68 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}07 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$, а кажущаяся энергия активации окисления равно135,9 кДж/моль (таблица 3.3).

Кинетические линии окисления алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0,5 мас.% ванадия, приведенные на рисунке 3.12 (б, в) выполнены при температуре 723; 773 и 823К. Кривые показывают, что в течение первых 15 минут окисление протекает практически по линейному закону, а затем они приобретают вид параболы. В начале окисления образуется не сплошная плёнка, а затем, процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями по мере образования плотного оксида.

Процесс окисления алюминиевого сплава AlBe1 с 0,5 мас.% ванадия при повешении температуры растёт (рисунок 3.12 б). После 20 минут процесса окисления самая низкая скорость окисления составляет $3{,}50 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2 при 723К, а самая высокая скорость окисления составляет $4{,}12 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2 при 823К. Кажущаяся энергия активации этого сплава равна 132,1 кДж/моль (таблица 3.3).

На рисунке 3.12 (в) показано, что исходный сплав, содержащий 1,0 мас.% ванадия, имеет минимальное значение скорости окисления и максимальную эффективную энергию активации 135,9 кДж/моль. Алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1, содержащий 1,0 мас.% ванадия, характеризуется минимальной истинной скоростью окисления и высокой эффективной энергией активации процесса. Это означает, что введение 1,0 мас.% ванадия в алюминиевый сплав AlBe1 способствует уменьшению его окисляемости (таблица 3.3). Как видно, с ростом температуры истинная скорость окисления сплава растёт.

Увеличение энергетических затрат на окисление и рост удельной массы оксида (рисунки 3.12 и 3.13, таблица 3.3) наблюдается при повышении

концентрации ванадия (0,05-1,0 мас.%) в составе исходного сплава AlBe1. Построены квадратичные кинетические кривые окисления на примере сплава AlBe1, легированного 0,1(а); 0,5(б) и 1,0(в) мас.% ванадием (рисунки 3.14 и 3.15) для выявления закономерностей и механизма протекания процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов.

Установлено, что процесс окисления исследуемых сплавов протекает по гиперболической зависимости, так как в уравнении $y=kx^n$ значение n изменяется от 1 до 4 (таблица 3.4).

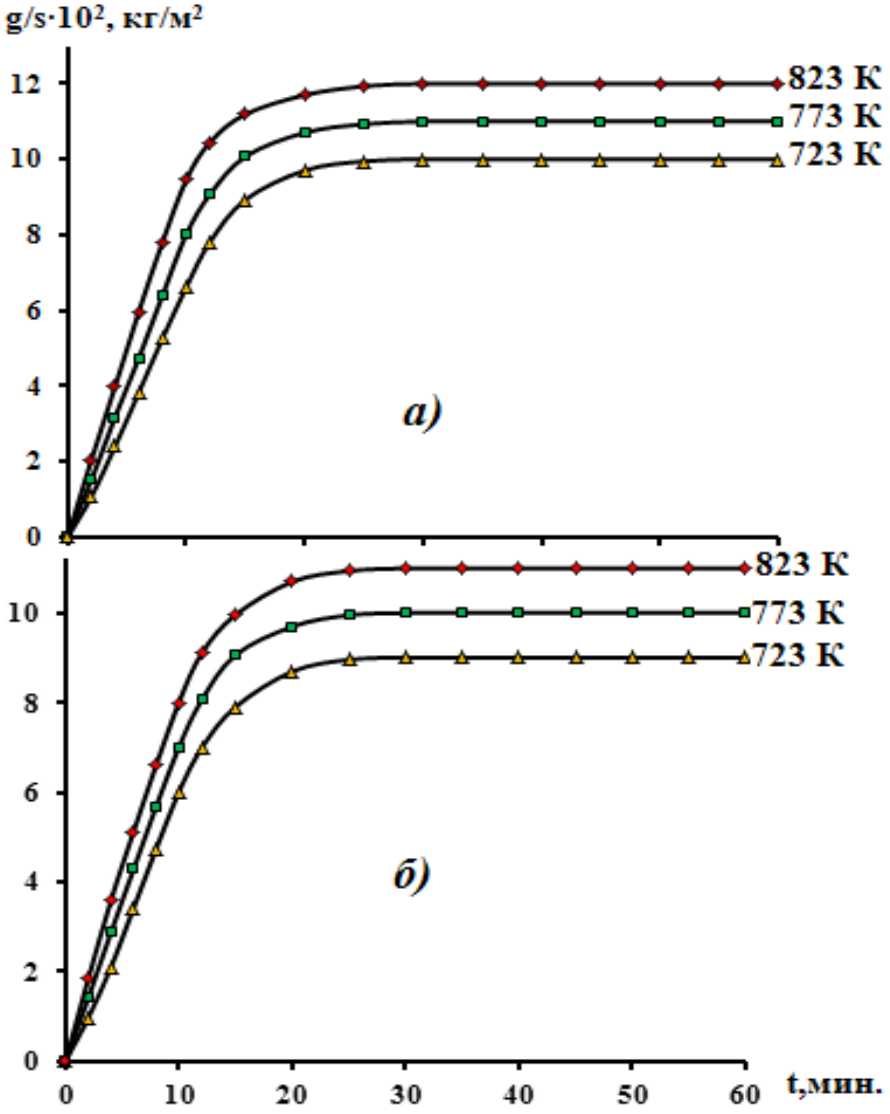


Рисунок 3.11 - Кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (а) с 0,05% ванадием (б)

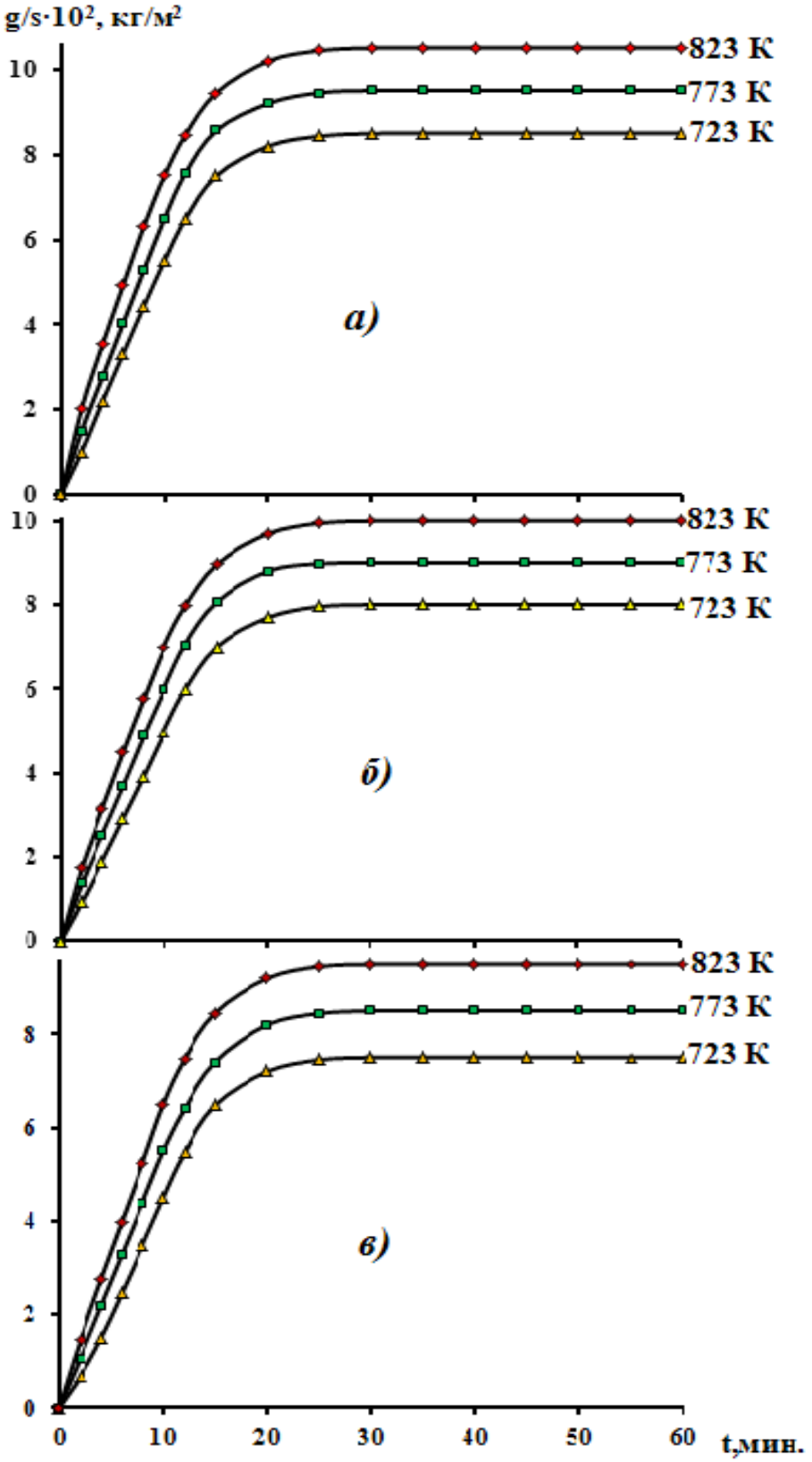


Рисунок 3.12 - Кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

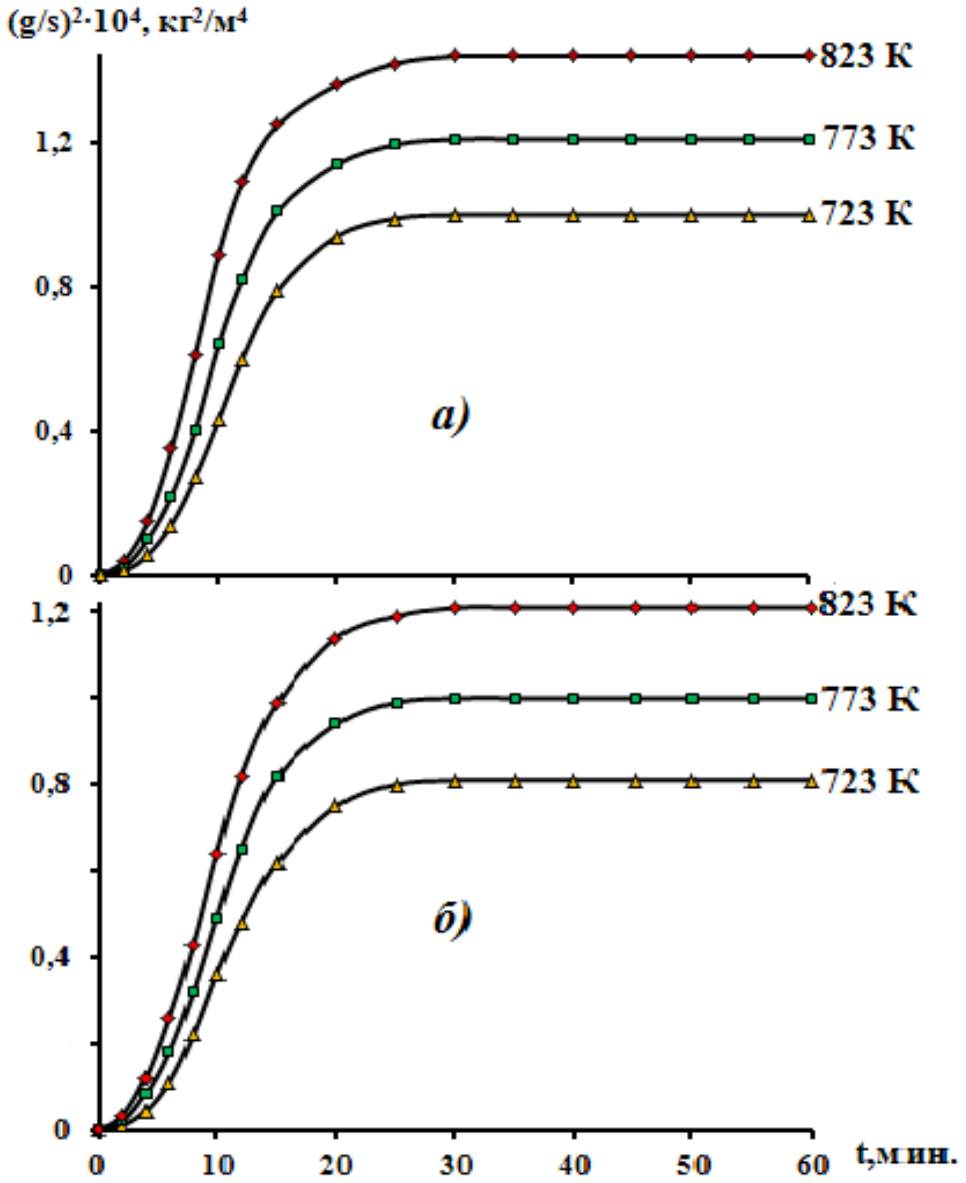


Рисунок 3.13 - Квадратические кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (а) с 0,05 мас.% ванадием (б)

Кривые зависимости -lgK от 1/T для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1(1), легированного 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) мас.% ванадием укладываются на прямые, что свидетельствуют о гиперболической зависимости процесса окисления сплавов (рисунок 3.15).

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием. От содержания легирующего компонента скорость окисления сплавов уменьшается. При этом, отмечается увеличение кажущейся энергии активации окисления сплавов с увеличением концентрации ванадия до 1,0 мас.%.

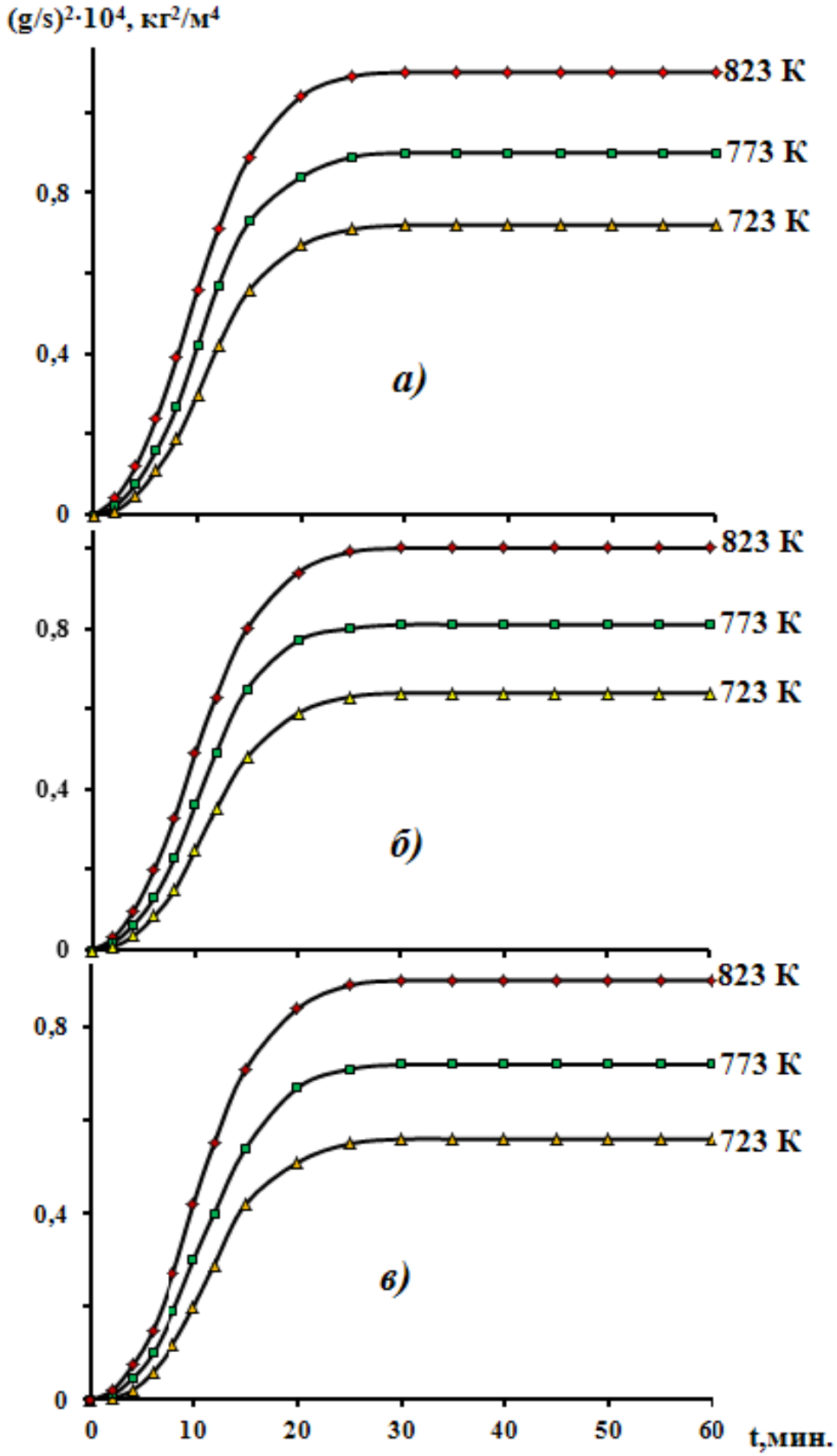


Рисунок 3.14 – Квадратические кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием, мас.%: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Таблица 3.4

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием, в твердом состоянии

Содержание ванадия, в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $К \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·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	3.59 3.81 4.20	124.0
0.1	723 773 823	3.55 3.77 4.16	128.6
0.5	723 773 823	3.50 3.73 4.12	132.1
1.0	723 773 823	3.47 3.68 4.07	135.9

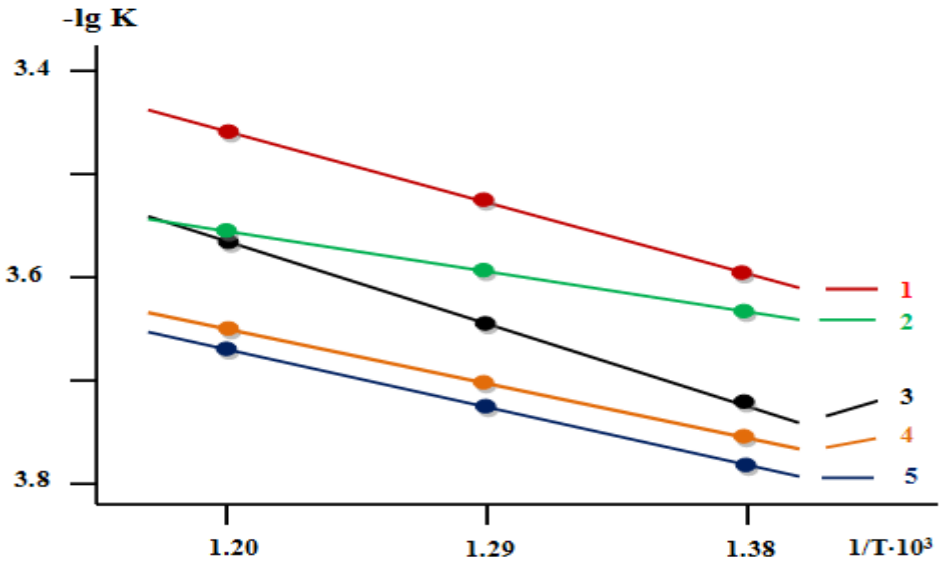


Рисунок 3.15 - Зависимость -lgK от 1/T для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1) с ванадием, мас.%: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5)

Таблица 3.5

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием, в твёрдом состоянии

Содержание ванадия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0,0	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}5\cdot10^{-2}x^2+0{,}689x$	0,993
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-16\cdot10^{-2}x^2+0{,}964x$	0,994
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-45\cdot10^{-2}x^2+1{,}302x$	0,995
0,05	723	$y = -0{,}7\cdot10^{-6}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-2{,}18\cdot10^{-2}x^2+0{,}7744x$	0,989
	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}4\cdot10^{-2}x^3-3{,}22\cdot10^{-2}x^2+0{,}9638x$	0,993
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-4}x^4+0{,}7\cdot10^{-2}x^3-4{,}19\cdot10^{-2}x^2+1{,}1405x$	0,996
0,1	723	$y = -0{,}7\cdot10^{-7}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-2{,}1\cdot10^{-2}x^2+0{,}7336x$	0,992
	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}4\cdot10^{-2}x^3-2{,}97\cdot10^{-2}x^2+0{,}9017x$	0,995
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-4}x^4+0{,}6\cdot10^{-2}x^3-4\cdot10^{-2}x^2+1{,}0845x$	0,998
0,5	723	$y = -0{,}9\cdot10^{-2}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-1{,}62\cdot10^{-2}x^2+0{,}6459x$	0,990
	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-2{,}56\cdot10^{-2}x^2+0{,}8238x$	0,994
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}5\cdot10^{-2}x^3-3{,}44\cdot10^{-2}x^2+0{,}9871x$	0,997
1,0	723	$y = -0{,}7\cdot10^{-8}x^4+0{,}5\cdot10^{-2}x^3-1{,}1\cdot10^{-2}x^2+0{,}5526x$	0,988
	773	$y = -0{,}7\cdot10^{-6}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-2{,}02\cdot10^{-2}x^2+0{,}7228x$	0,993
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}4\cdot10^{-2}x^3-2{,}87\cdot10^{-2}x^2+0{,}8877x$	0,995

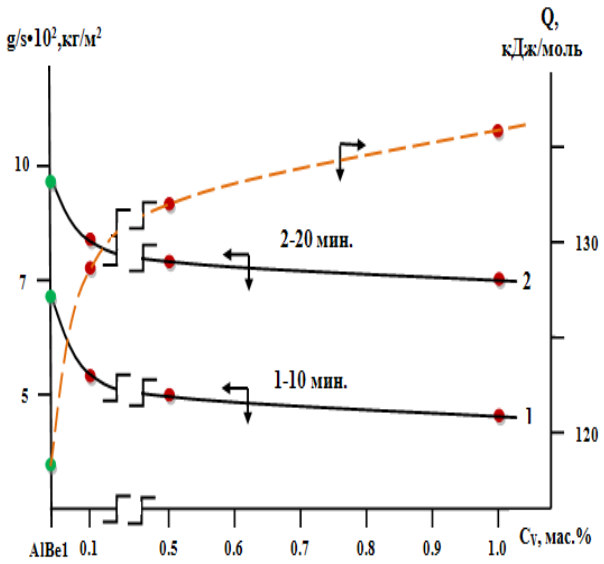


Рисунок 3.16 - Изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием при 723К

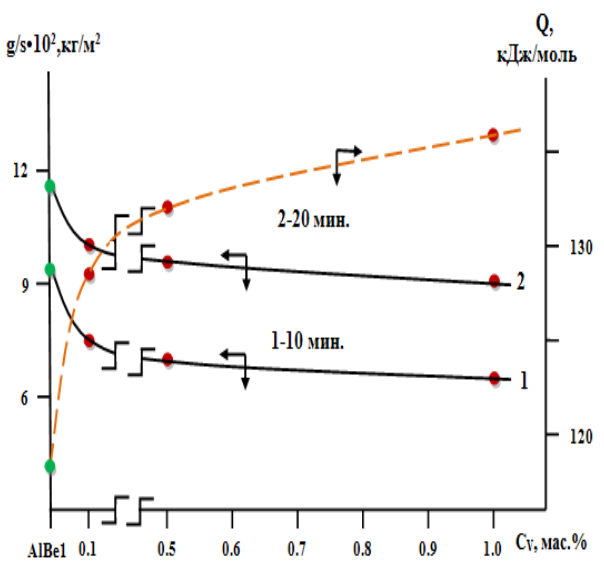


Рисунок 3.17- Изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием при 823К

С помощью метода рентгенофазового анализа установлено, что при окислении сплава AlBe1 с 1,0 мас.% ванадия по массе образуются продукты окисления из химических соединений Al_2O_3, AlOOH, BeO, $V_{2.74}Al_{22}O_{38}$, VO_2 и V_2O_5, что проявляется в штрих дифрактограммы продуктов окисления исследуемых сплавов (рисунок 3.18).

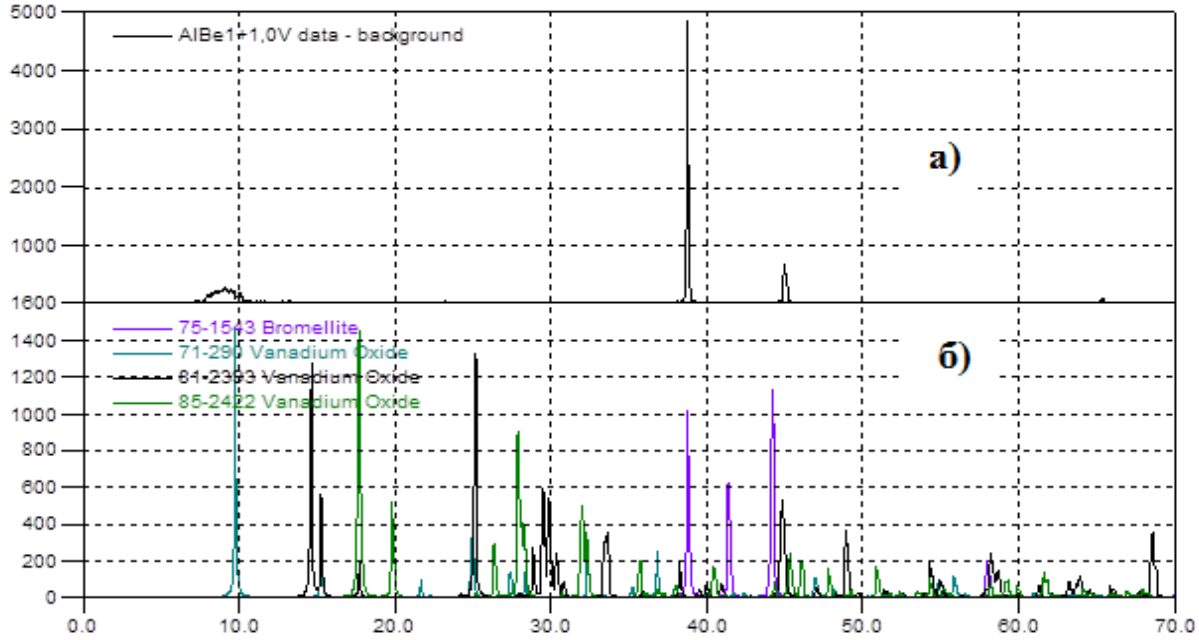


Рисунок 3.18 – Штрих дифрактограммы продуктов окисления алюминиево-бериллиевого сплава Al-Be1(а) и сплава с 1,0 мас.% ванадием (б)

3.4. Особенности окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием

На структуру и свойства алюминиевых сплавов существенное положительное влияние оказывает легирование алюминия с ниобием и скандием. Это открывает широкие перспективы использования таких материалов в различных отраслях промышленности (автомобилестроении, судостроении, космической технике, ракетостроении и др.) [23,174-177].

В данной работе в качестве легирующей добавки к алюминиево-бериллиевому сплаву AlBe1 был выбран ниобий, позволяющий получить пересыщенные твердые растворы алюминия, при сверхбыстрой кристаллизации. Кроме того, ниобий является хорошим модификатором. Это свойство очень важно, так как позволяет избежать нежелательных процессов, связанных с образованием крупнодисперсных интерметаллидных фаз, склонных к коагуляции при распаде чрезмерно твердых растворов алюминия, которые приводят к ухудшению прочностных характеристик алюминиевых сплавов [23].

Для изучения влияния добавок ниобия на кинетику окисления твёрдого алюминиевого-бериллиевого сплава AlBe1 были получены серии сплавов с содержанием ниобия 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.%. При протекании процесса высокотемпературного окисления изучены кинетика окисления исследованных сплавов на воздухе, в зависимости от температуры (723, 773 и 823К) и времени (в течении 1 часа) термогравиметрическим методом.

На рисунках 3.19 и 3.20 приведены кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных ниобием, в твердом состоянии. Из них видно, что с ростом температуры концентрации ниобия до 1,0 мас.% скорость окисления сплавов растёт, а от содержания ниобия уменьшается от $4{,}28\cdot10^{-4}$ до $4{,}01\cdot10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$ при температурах 723К и 823К, соответственно. Сильное влияние на окисляемость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 оказывает легирующий компонент - ниобий в пределах исследованных составов. Для сплава AlBe1 при продолжительности

окисления 20 мин. при температуре 723К минимальное увеличение массы составляет около 10,15 мг/см^2, а при температуре 823К равно 12,01·10^{-2} кг/м^2 (рисунок 3.19а). При повышении температуры от 723 до 823К для исходного сплава увеличение скорости окисления от температуры составляет от 3,67·10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$ до 4,28·10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$.

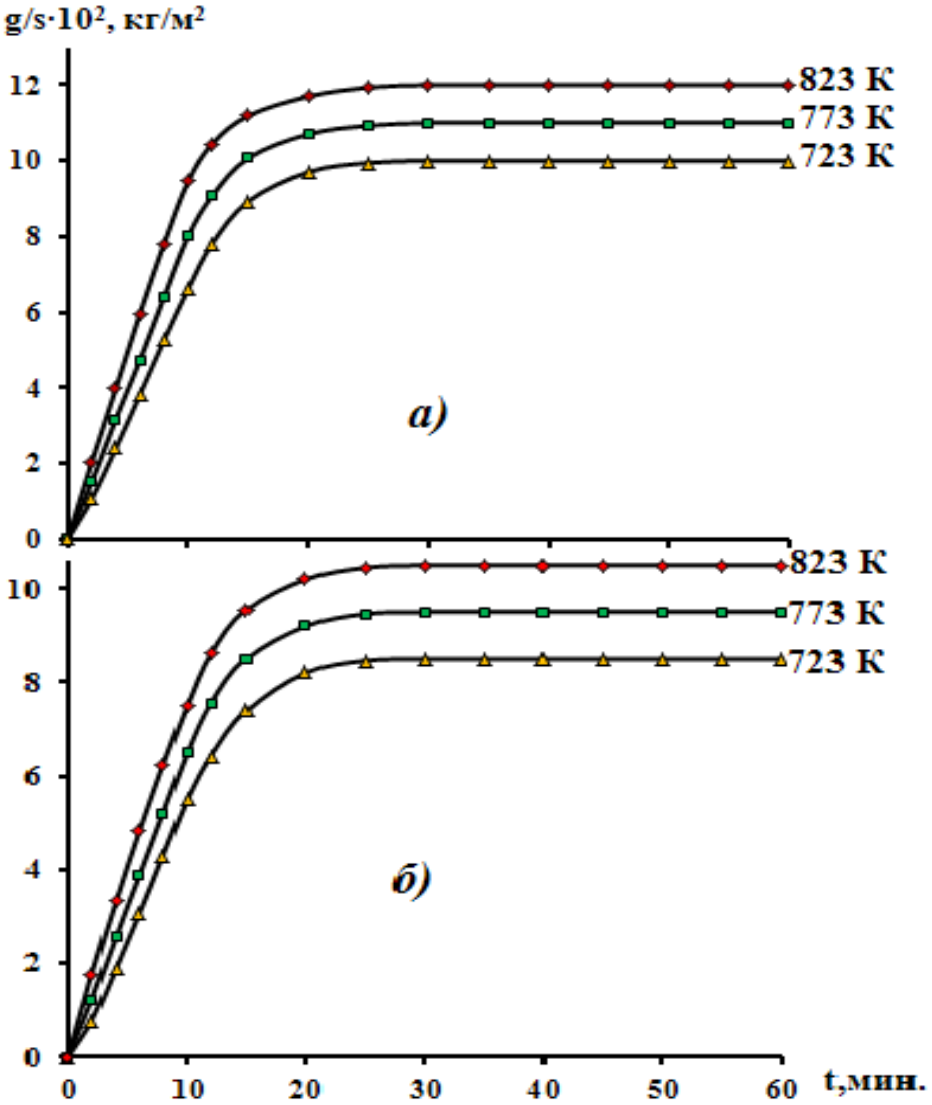


Рисунок 3.19 - Кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0,05 мас% ниобием (б)

Истинная фактическая скорость окисления для сплава, содержащего 0,05 мас.% ниобия при температуре 723К составляет 3,55·10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$, а при температуре 823К -4,14·10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$ с затратом энергии активации 121,9 кДж/моль (таблица 3.6).

Из кинетического кривого окисления алюминиевого сплава AlBe1 с 0,1 мас.% ниобием, приведённым на рисунке 3.20 (а) видно, что небольшие добавки ниобия незначительно уменьшают окисляемость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1. Скорость окисления, рассчитанная по касательным, проведенным от начала координат к кривым, составляет порядка 10^{-4}.

Алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1, содержащий 0,1 мас.% ниобия, имеет максимальную скорость окисления $4{,}100 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ при Т=823К с кажущейся энергией активацией 125,5 кДж/моль. Сплав, содержащий 0,5 мас.% ниобия, имеет скорость окисления $3{,}44 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}05 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$ при температурах 723 и 823К. На начальной стадии окисления этот сплав характеризуется минимальной скоростью окисления. Кажущаяся энергия активации этого сплава составляет 129,9 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 1,0 мас. % ниобия (рисунок 3.20 в) показывает, что первоначальное окисление происходит с образованием тонкой не сплошной пленки в течение 15 мин. и протекает по линейному закону, затем, как только появляется плотная оксидная пленка, процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и подчиняется параболическому закону.

Из рисунка 3.20 (в) видно, что процесс окисления нарастает при легировании алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с 1,0 мас.% ниобием. Наименьшее значение удельной массы равное $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2 при 10 мин процесса окисления и 723К, а наибольшее ее значение равное $7{,}03 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2 приходятся на температуру 823К, соответственно. Из таблицы 3.6. видно, что к данному сплаву относится максимальное значение кажущейся энергии активации, составляющее 133,0 кДж/моль.

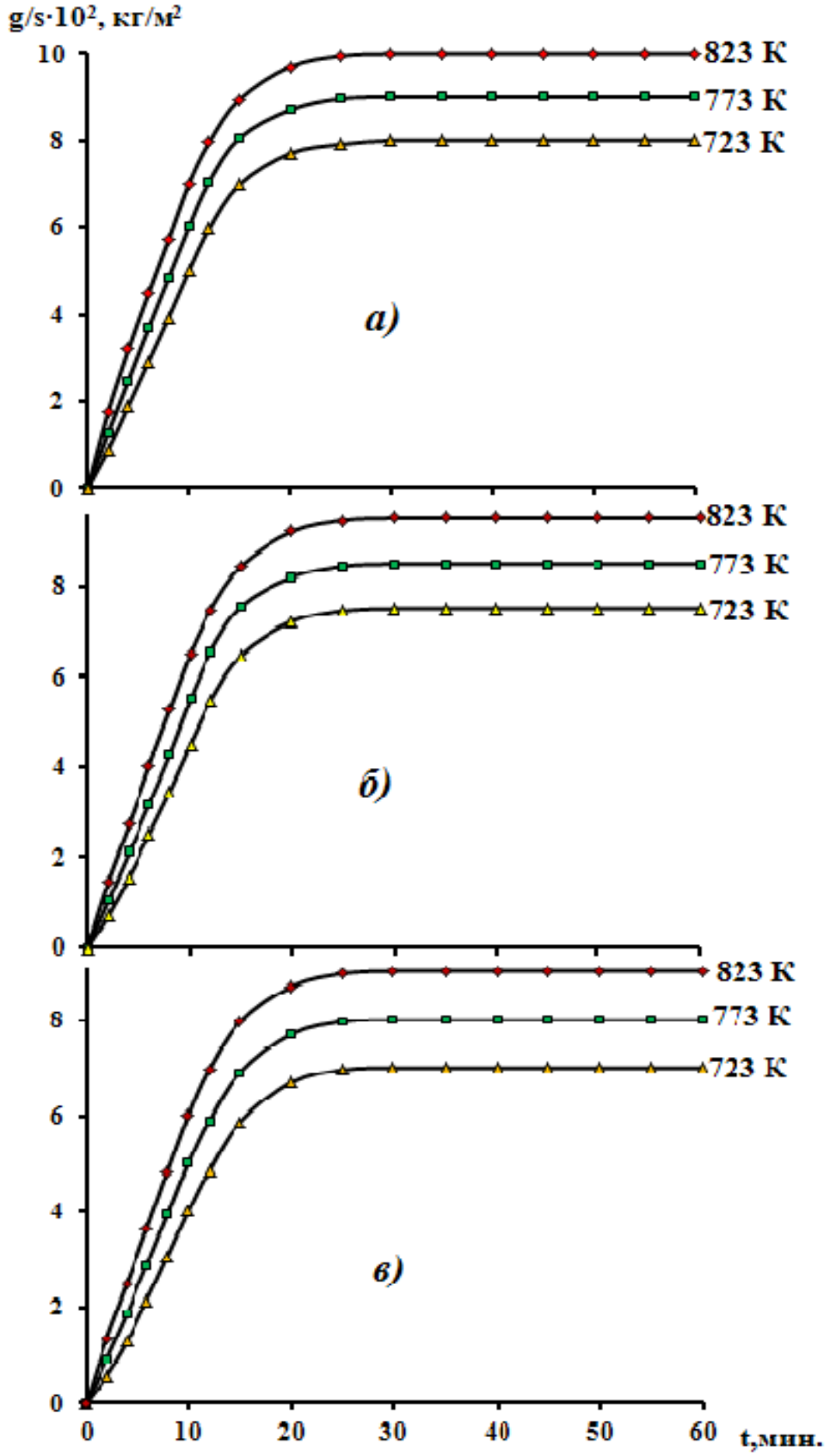


Рисунок 3.20 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием, мас.%: 0,1 (а); 0,5 (б); 1,0 (в)

Соответственно, скорость окисления составляет $3{,}41 \cdot 10^{-4}$; $3{,}62 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}01 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$ при температурах 723, 773 и 823К.

Построены по результатам исследования квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием (рисунки 3.21 и 3.22), показывающие, что окисление сплава AlBe1 с добавками 0,1(а), 0,5(б); 1,0(в) мас.%. ниобия подчиняются гиперболической зависимости, что следует из оценки квадратических кривых окисления (таблица 3.7).

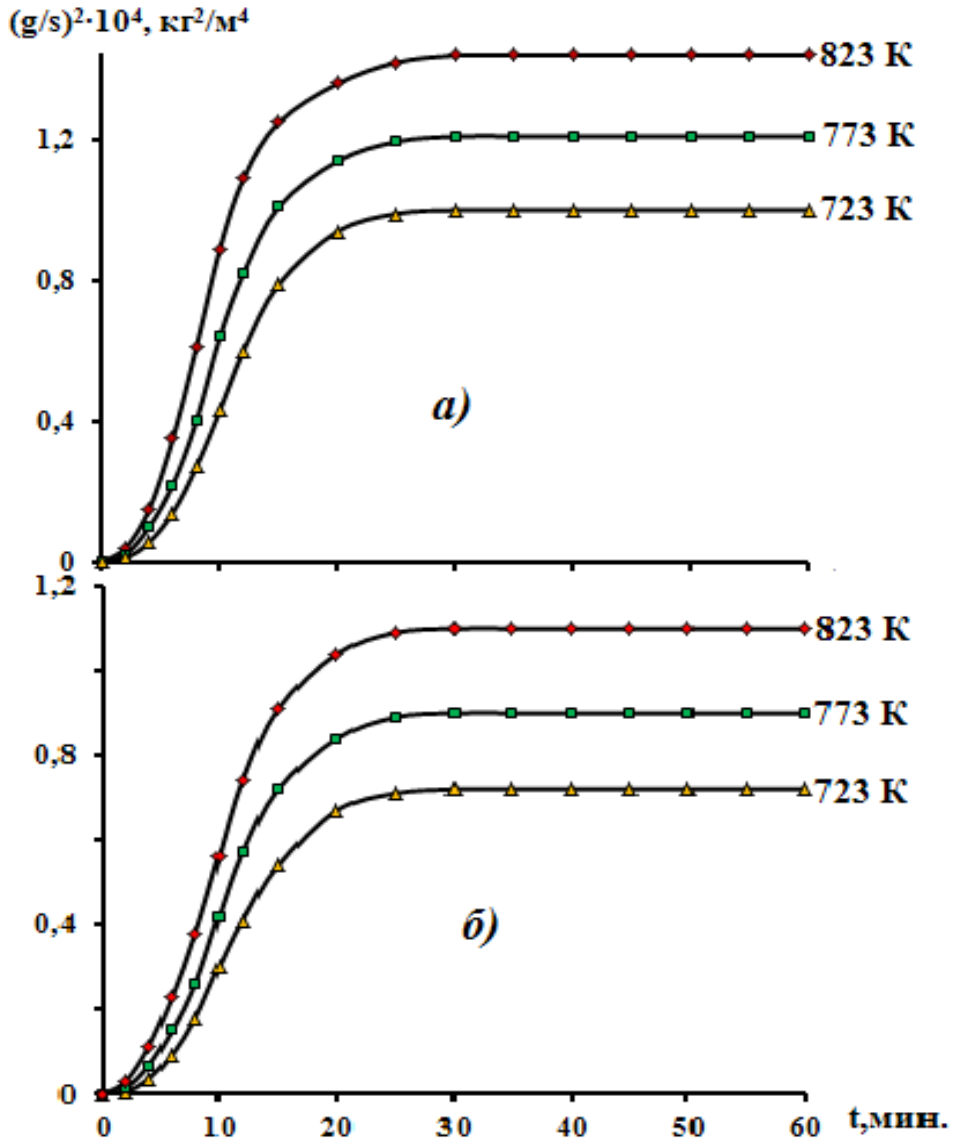


Рисунок 3.21 - Квадратические кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0,05 мас% ниобием (б)

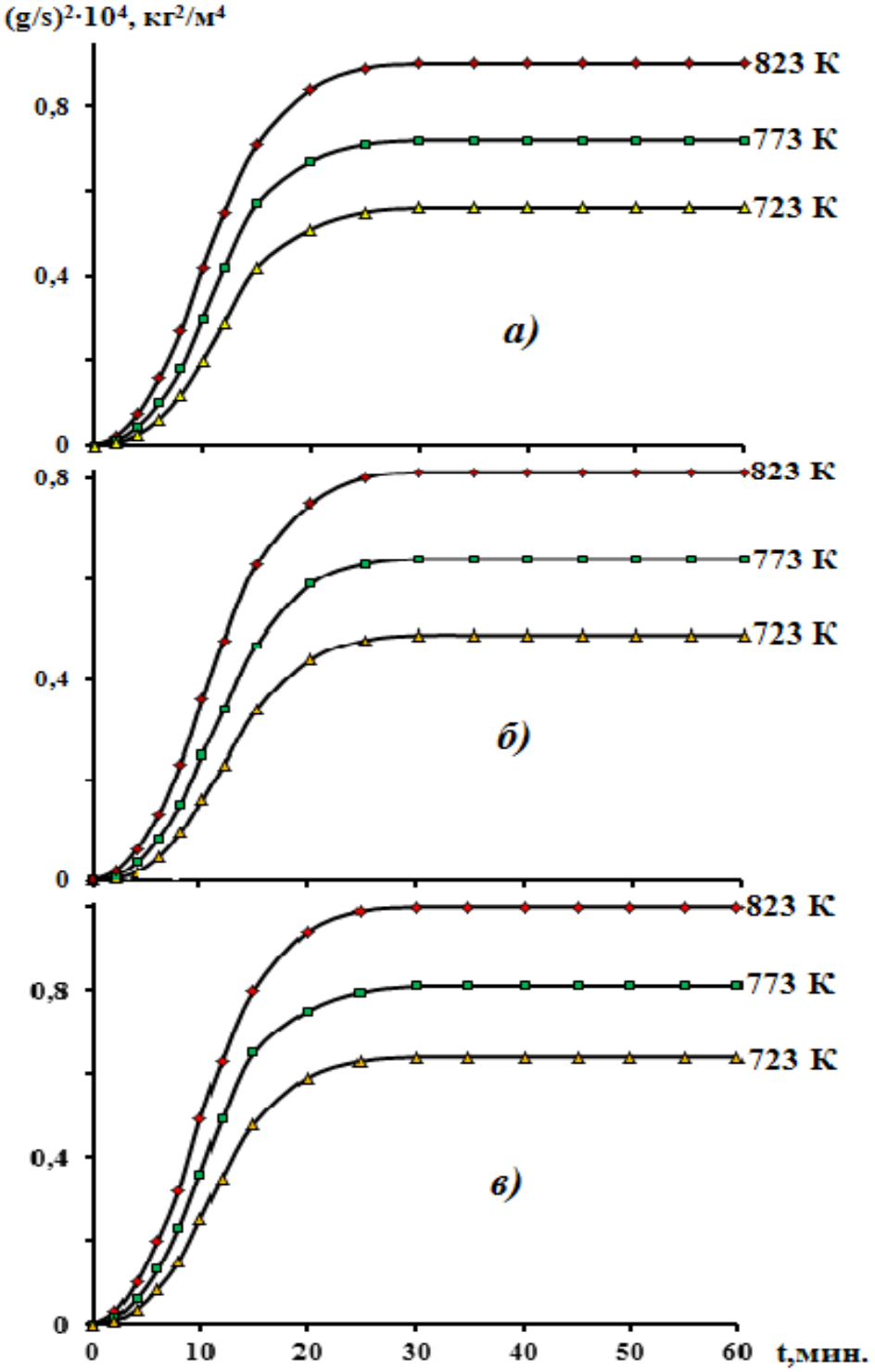


Рисунок 3.22 - Квадратические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием, мас.%: 0.1(а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 легированных ниобием, показаны на рисунках 3.23 и 3.24. Наблюдается монотонное снижение скорости окисления в течение 10 мин в окислительной

атмосфере (кривая 1) и 20 мин (кривая 2) как при повышении температуры, так и при увеличении содержания ниобия. Кажущаяся энергия активации процесса окисления при исследуемой температуре увеличивается с увеличением концентрации ниобия.

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием, в твердом состоянии

Содержание ниобия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $К \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	723 773 823	3,67 3,89 4,28	118,5
0,05	723 773 823	3,55 3,76 4,14	121,9
0,1	723 773 823	3,50 3,71 4,10	125,5
0,5	723 773 823	3,44 3,68 4,05	129,9
1,0	723 773 823	3,41 3,62 4,01	133,0

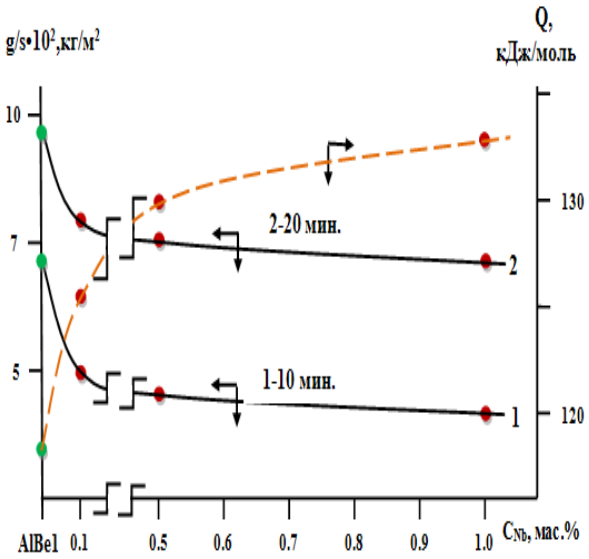


Рисунок 3.23 - Изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием при 723К

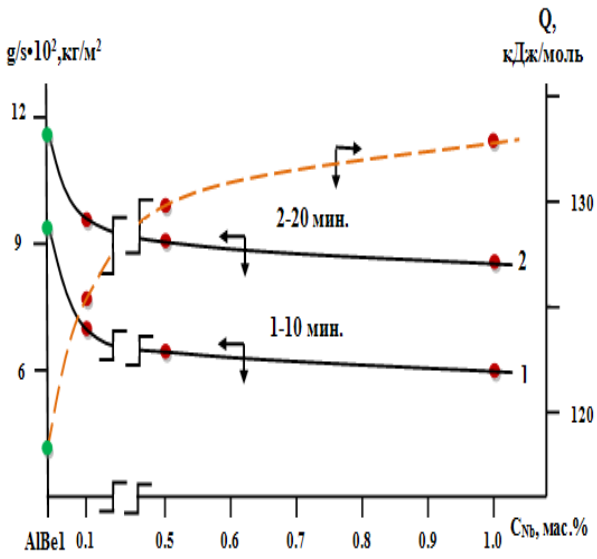


Рисунок 3.24 - Изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием при 823К

Прямолинейный характер имеет полулогарифмическая зависимость -lgK-1/T для алюминиевого сплава AlBe1, содержащего различные добавки ниобия (рисунок 3.25). Как видно, прямая для исходного сплава располагается выше, чем к прямым, относящимся к сплавам с ниобием.

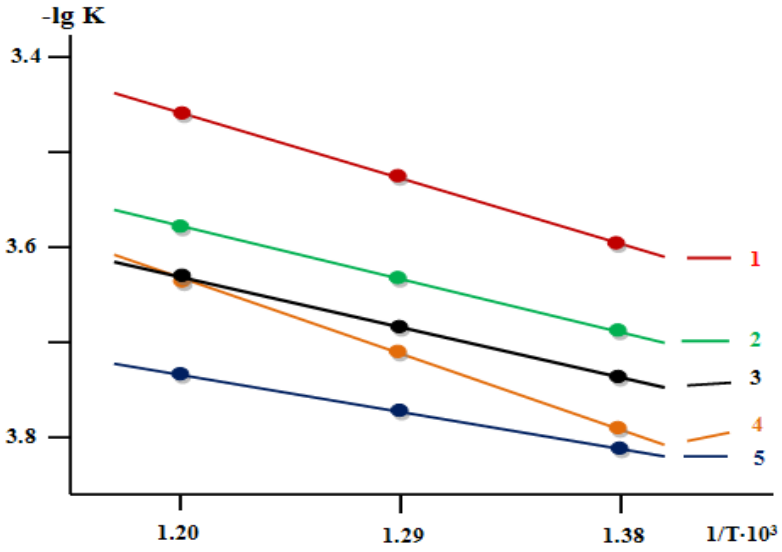


Рисунок 3.25 - Зависимость - lgK от 1/T для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), с ниобием, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5)

В исходном алюминиевом сплаве AlBe1 рост концентрации ниобия (0,05-1,0 мас.%) способствует уменьшению удельной массы продуктов окисления. Видно, что ниобий стимулирует уменьшению скорости окисления

исходного сплава по значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления (таблица 3.7).

Можно получить важную информацию о кинетике окисления сплавов, исследуя продукты окисления сплавов, в частности, оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов и снижает химическую активность металла. На поверхности сплавов образующиеся плёнки могут быть как сплошными, так и не сплошными, и делятся на тонкие (до 40 нм), средние (40-500 нм) и толстые (более 500 нм).

Таблица 3.7

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием, в твёрдом состоянии

Содержание ниобия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R,%
0.0	723	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3+0{,}5\cdot10^{-2}x^2+0{,}689x$	0,993
	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-16\cdot10^{-2}x^2+0{,}964x$	0,994
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-45\cdot10^{-2}x^2+1{,}302x$	0,995
0.05	723	$y = -0{,}9\cdot10^{-9}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-1{,}75\cdot10^{-2}x^2+0{,}6919x$	0,988
	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-2{,}74\cdot10^{-2}x^2+0{,}8744x$	0,992
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}6\cdot10^{-2}x^3-3{,}85\cdot10^{-2}x^2+1{,}0694x$	0,996
0.1	723	$y = -0{,}8\cdot10^{-2}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-1{,}63\cdot10^{-2}x^2+0{,}6459x$	0,990
	773	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-2{,}52\cdot10^{-2}x^2+0{,}8174x$	0,993
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}5\cdot10^{-2}x^3-3{,}44\cdot10^{-2}x^2+0{,}9868x$	0,997
0.5	723	$y = -0{,}7\cdot10^{-7}x^4+0{,}5\cdot10^{-3}x^3-1{,}16\cdot10^{-2}x^2+0{,}5597x$	0,988
	773	$y = -0{,}7\cdot10^{-4}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-1{,}98\cdot10^{-2}x^2+0{,}721x$	0,990
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}4\cdot10^{-2}x^3-2{,}92\cdot10^{-2}x^2+0{,}8934x$	0,995
1.0	723	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4-0{,}5\cdot10^{-2}x^3-0{,}71\cdot10^{-2}x^2+0{,}4722x$	0,987
	773	$y = -0{,}8\cdot10^{-9}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-1{,}57\cdot10^{-2}x^2+0{,}6385x$	0,991
	823	$y = -0{,}6\cdot10^{-1}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-2{,}49\cdot10^{-2}x^2+0{,}8118x$	0,994

По определению Бедворца и Пиллинга условие продолжительности действия пленки состоит в том, чтобы объем металла был меньше молекулярного объема растворенного оксида, а не в образовании одной молекулы оксида, т.е. Vок/Vме>1. Если это правило не соблюдается, непрерывная пленка не будет производиться. С учетом внутреннего натяжения пленки в реальных условиях оптимальное соотношение Vок/Vме должно соответствовать установленным пределам -2,5>Vок/Vме> 1 [71].

Исходя из данной теории, возможно объяснение механизма влияния на окисляемость исходного алюминиевого сплава (AlBe1) легирующего компонента ниобия. Продукты окисления изучены методом рентгенофазового анализа на наличие фаз был проведен на дифрактометре ДРОН-3.0. При окислении алюминиевого сплава AlBe1 с 1,0 мас.% ниобием образуются оксиды Al_2O_3, AlO, BeO, NbO_2, Nb_4O_5 и $Nb_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$ (рисунок 3.26). Это объясняется тем, что добавление ниобия к алюминиевому сплаву AlBe1 приводит к образованию химически прочных и тугоплавких оксидных плёнок, что способствует повышению устойчивости сплавов к окислению.

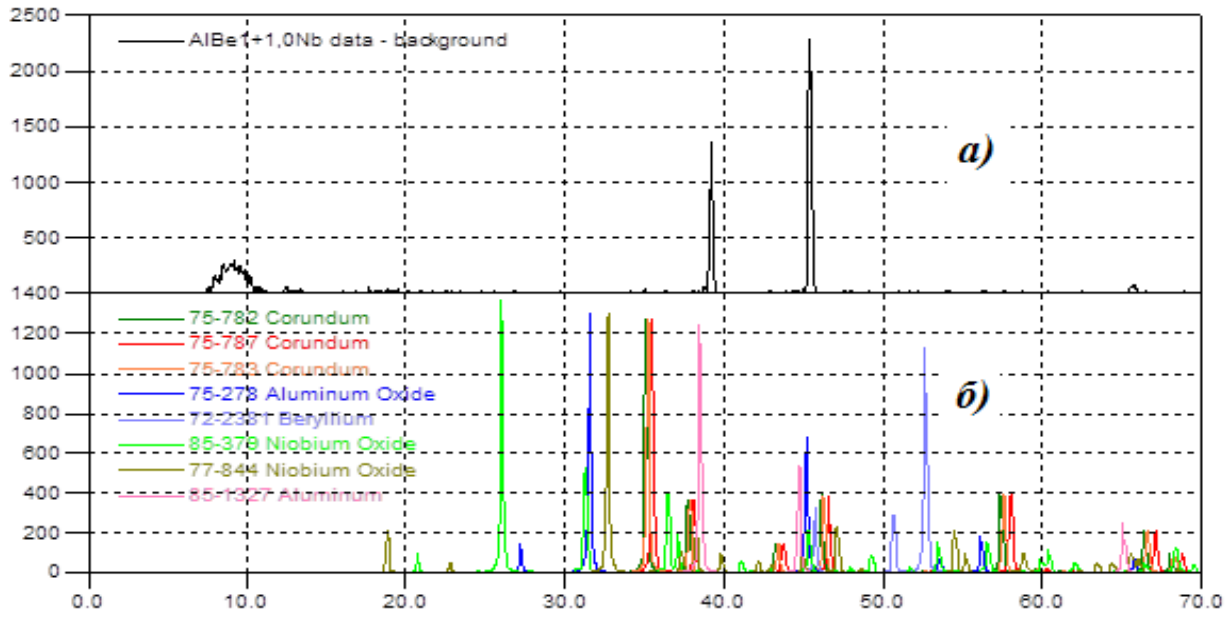


Рисунок 3.26 – Штрих дифрактограммы продуктов окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1(а) и сплава с 1,0 мас.% ниобием (б)

3.5. Заключение по главе 3

Исследование кинетики окисления алюминиевого сплава AlBe1 кислородом газовой фазы представляет научный и практический интерес с переходными металлами. Результаты исследования, легированного титаном, ванадием и ниобием к алюминиевому сплаву AlBe1 в количества (0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас%) обобщены в таблице 3.8. При легировании наблюдается уменьшается истинная скорость окисления сплавов, при этом кажущаяся энергия активации увеличивается.

Видно, что при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием, в соответствии со свойствами переходных металлов в пределах подгруппы, окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации.

Таблица 3.8

Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, с титаном, ванадием и ниобием, в твердом состоянии

Содержание легирующих компонентов в сплаве, мас.%	Содержание добавки в сплаве, мас.%				
	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0
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

Продукты окисления сплавов в основном состоят из оксида алюминия, что подтверждено рентгенофазовым методом (427, 465, 615-670, 775-1100 $см^{-1}$). В сплавах с высоким содержанием ПМ (1,0 мас.%) обнаружены полосы поглощения, относящиеся к оксидам переходных металлов, как: V_2O; (858 $см^{-1}$); BeO (460, 475, 520-605, 770-1420 $см^{-1}$); Nb_2O (402, 693, 860, 1060 $см^{-1}$). На ИК-спектрах сплавов встречаются полосы поглощения, относящиеся к

оксидам бериллия BeO, Be_2O_3. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 515, 788, 875, 1080, 1221см$^{-1}$ и 677, 850, 826 см$^{-1}$ и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава.

Возможно, что добавки переходных металлов в алюминиевые сплавы приводит к образованию химически прочных и огнестойких интерметаллоидных соединений, что способствует повышению долговечности сплавов. Кроме того, при выборе легирующих компонентов учитывается состояние жаропрочности и стойкости сплавов, что обусловлено формированием неоднородной гетерогенной структуры сплава, в которой включения интерметаллоидные упрочняющие фазы со сплавами не взаимодействуют или имеют очень мало влияния с матрицей при высокой температуре. Можно также предположить, что алюминиевые сплавы легированных переходными металлами должны быть более жаростойкими, чем другие сплавы с традиционными компонентами (Cu, Mg), из-за коэффициентов диффузии в твердом алюминии, служащих мерой диффузионного взаимодействия металлов, упрочняющая фаза с матрицей на несколько порядков меньше для переходных металлов.

В целом при экспериментальном исследовании кинетики окисления сплава алюминия AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием было установлено, что наименьшие значения скорости окисления принадлежат сплаву AlBe1 с титаном, а максимальные – сплавам с ниобием. Промежуточное положение занимает алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 с ванадием. Показано, что легирующие элементы значительно снижают окисление исходного алюминиевого сплава AlBe1.

Таким образом, рекомендуется для изготовления изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 с переходными металлами.

ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ТИТАНА, ВАНАДИЯ И НИОБИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО - БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Главным образом по химическому составу, структуре и свойствам определяется основное качество материала. Потому что свойства при оценке материала зависят от структуры и химического состава [178].

Важнейшей особенностью коррозии металлов и сплавов, которую можно использовать как для прогнозирования их коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в данных условиях, является зависимость скорости плавления от потенциала. С помощью потенциостатического метода можно оценить роль электродного потенциала в поведении металла (расплава) при пассивации и пассивном состоянии [179, 180].

Для предсказания коррозионной характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием, электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью потенциала 2 мВ/с с помощью программатора ПР-8.

На автоматическом самописце ЛКД-4 в координатах «потенциал-ток», ток регистрировался отвечающий каждому значению потенциала. Платиновый электрод использовали в качестве вспомогательного, а электрод сравнения для этого служил хлор-серебряный. В ячейке с помощью термостата U-10 с погрешностью + 0,2°С поддерживалась постоянная температура (20°С) раствора.

До значения тока 2А образцы поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, и дальнейшие электрохимические испытания проводили по методике, описанное в работе [181].

Ток коррозии рассчитывали по катодной кривой с учетом тафелевского наклона $в_к$ = 0,12 В, поскольку в нейтральной среде ток коррозии алюминия и

его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода [182, 183]. Скорость коррозии, которая в свою очередь зависит от коррозионных токов, рассчитывали по уравнению:

$$К = i_{кор.} \cdot \mathbf{k},$$

где: **k** = 0,335 г/А· час, электрохимический эквивалент алюминия.

Последовательность получения поляризационных кривых с использованием алюминиевого сплава AlBe1 в качестве образца в среде электролита 3% NaCl представлена на рисунке 4.1.

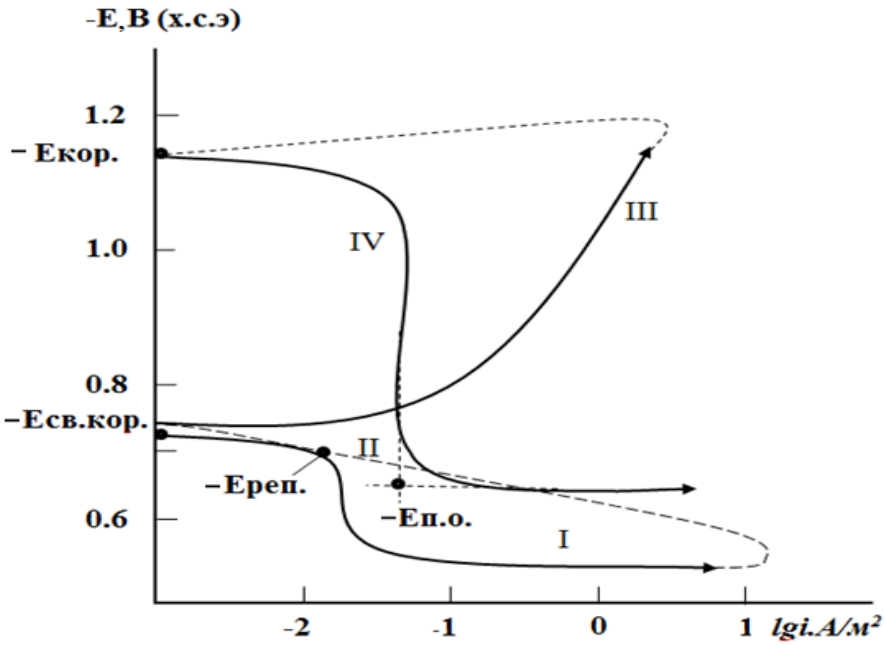


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная (2мВ/с) кривая алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в среде электролита 3%-ного NaCl

Образцы в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, к резкому увеличению тока за счет питтингообразования, как видно из предложенных потенциодинамических кривых, для оценки коррозионной стойкости сплавов и электрохимических исследований показано на (рисунке 4.1, кривая I). По пересечению линии кривых I и II для определения значения потенциала репассивации (рисунок 4.1, кривая II) образцы были поляризованы в противоположном направлении. Для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рисунок 4.1, кривая III) в результате подщелачивания активации поверхности электрода шли в

катодную область до значения потенциала -1,200 В. По анодным кривым определяли основные электрохимические параметры процесса коррозии сплава (рисунок 4.1, кривая IV) в результате поляризации образцов вновь в положительном направлении.

Сравнивая значения потенциала свободной коррозии и потенциала питтингообразования в одинаковых условиях, можно оценить стойкость алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии [162]. Подробная процедура регистрации поляризационных кривых представлена в работах авторов [184-193].

4.2. Влияние титана на коррозионно -электрохимические свойства алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, в среде электролита NaCl

Для обеспечения дальнейшего технического прогресса и возможности снижения экономических потерь от коррозии важно совершенствовать методы и средства борьбы с коррозией [194].

Добавление небольшого количества титана к алюминию значительно улучшает механические свойства последнего. Увеличиваются предел прочности при растяжении и увеличивается предел упругости. Алюминиевый сплав, содержащий 2% титана, обладает превосходными механическими свойствами. Сопротивление его разрыву в три раза выше, чем у алюминия, а его эластичность приближается к эластичности пружинной бронзы. Они наиболее важны в техническом и промышленном отношении [194].

Внедрение алюминия в технический титан в небольшом количестве (до 13%) позволяет увеличить его жаропрочность при одновременном снижении плотности и стоимости. Этот сплав является отличным конструкционным материалом. Поэтому использование алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием и титаном является одним из перспективных направлений.

Зависимость скорости плавления от потенциала может быть

использована для оценки коррозионной стойкости металлов и сплавов. Электродный потенциал сплава при пассивации и в пассивном состоянии можно измерить потенциодинамическим методом [194].

В данном разделе представлены результаты исследования влияния добавок титана на коррозионное и электрохимическое поведение алюминиевого сплава AlBe1 (Al+1 мас. %Be) в среде электролита NaCl.

Для исследования был взят алюминиевый сплав AlBe1 с содержанием титана 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.%. Состав сплавов контролировали качественным и количественным анализом.

Из полученных сплавов в графитовую изложницу заливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Непригодная часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифол + 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищают наждачной бумагой, полируют, обезжиривают, тщательно промывают спиртом, а затем погружают в раствор электролита NaCl.

Рассчитанные значения, потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) приведены в таблице 4.1 и на рисунках 4.2 и 4.3. по полученным полным потенциодинамическим кривым дают оценку коррозионной стойкости сплавов.

На рисунке 4.2. представлена полная поляризационная кривая (2 мВ/с) алюминиевого сплава (AlBe1) с 1 мас.% титана в электролитической среде 3%-ного NaCl. Во-первых, образец алюминиевого сплава (AlBe1) с добавками титана в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении до резкого возрастания тока в результате питтингообразования поляризовали, то есть по предложенным потенциодинамическим кривым с использованием вышеуказанных методов, для оценки коррозионной стойкости сплавов.

Сравнивая значения потенциала свободной коррозии и потенциала питтинговой коррозии в одинаковых условиях, можно оценить стойкость

алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии [195]. В случае 10-кратного (0,03 % NaCl) и 100-кратного (3,0% NaCl) увеличения концентрации коррозионно-активного хлорид-иона в электролите исследовано его влияние на коррозионную стойкость сплавов.

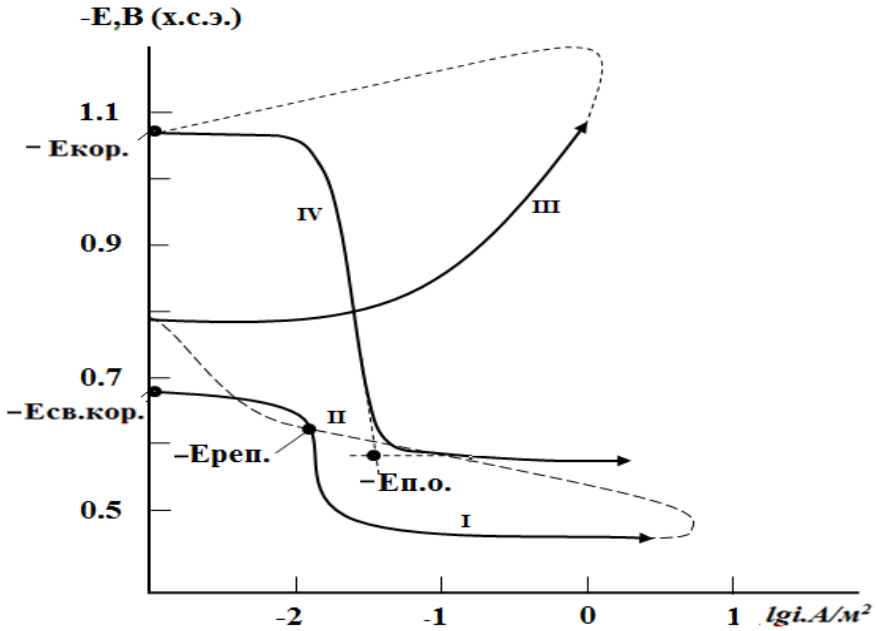


Рисунок 4.2 - Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с 1,0 мас.% Ti в среде электролита 3.0%-ного NaCl: $-E_{св.кор}$ – потенциал свободной коррозии, $-E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования, $-E_{реп.}$ – потенциал репассивации

Образцы выдерживали в электролите до получения постоянного потенциала перед началом электрохимических измерений. На основании зависимости потенциала (Е, мВ) от времени (t, мин.) определяли значения потенциала свободной коррозии. Временная зависимости потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) алюминиевого сплава AlBe1 с титаном в электролитической среде NaCl представлена в таблице 4.1. и на рисунке 4.3. Из них следует, что в течение первого часа выдержки в хлоридно-натриевом электролите электродные потенциалы исследуемых сплавов становятся постоянными.

Значения электродного потенциала не изменяются при более длительном воздействии (1-3 дня). Как для исходного алюминиевого сплава AlBe1, так и для сплава, легированного титаном, потенциал свободной коррозии изменяется со временем в положительную область (таблица 4.1 и

рисунок 4.3). Сплавы подвергали поляризации после установления стационарного потенциала.

Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 от содержания титана, в среде электролита NaCl [194]

Среда NaCl, мас.%	Содержа-ние титана 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	0,636	0,603	0,577	0,556	0,545	0,540	0,540
	0,1	0,645	0,616	0,585	0,562	0,544	0,537	0,532	0,530
	0,5	0,630	0,607	0,567	0,546	0,530	0,524	0,521	0,520
	1,0	0,607	0,578	0,556	0,538	0,524	0,517	0,512	0,512
0,3	-	1,000	0,946	0,882	0,796	0,690	0,624	0,601	0,600
	0,05	0,800	0,769	0,710	0,656	0,611	0,592	0,580	0,578
	0,1	0,780	0,745	0,686	0,640	0,599	0,582	0,571	0,570
	0,5	0,760	0,720	0,660	0,616	0,580	0,567	0,562	0,560
	1,0	0,700	0,661	0,617	0,586	0,565	0,557	0,550	0,550
3,0	-	1,070	1,060	1,030	0,870	0,780	0,746	0,728	0,728
	0,05	0,833	0,808	0,772	0,743	0,720	0,708	0,701	0,700
	0,1	0,811	0,783	0,747	0,722	0,703	0,694	0,688	0,688
	0,5	0,786	0,759	0,733	0,713	0,697	0,688	0,682	0,680
	1,0	0,772	0,750	0,725	0,703	0,686	0,678	0,673	0,673

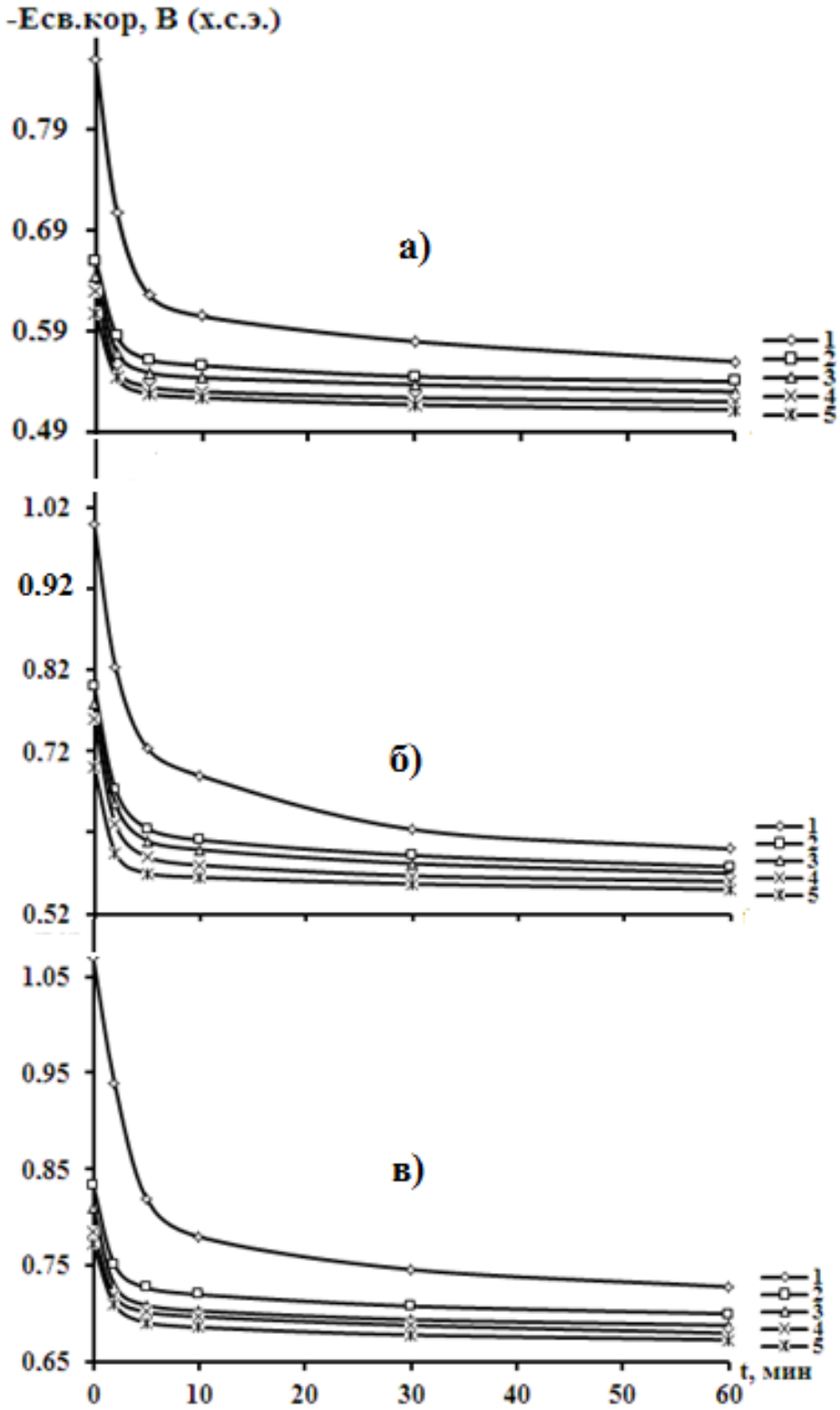


Рисунок 4.3 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В), алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего титан, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в) %- ного NaCl [194]

По полученным полным потенциодинамическими кривыми рассчитаны потенциалы коррозии ($E_{.кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), значения, которые приведены в таблице 4.2. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, в среде электролита NaCl дают полную оценку о коррозионной стойкости**.**

Таблица 4.2

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, в среде электролита NaCl [195]

Среда NaCl, мас.%	Содержание титана 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	К•10^3 г/м^2·час
0,03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.540	0.980	0.450	0.510	0.026	8.71
	0.1	0.530	0.965	0.442	0.500	0.024	8.04
	0.5	0.520	0.950	0.430	0.490	0.022	7.37
	1.0	0.512	0.935	0.420	0.480	0.020	6.70
0,3	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.578	1.080	0.530	0.548	0.032	10.72
	0.1	0.570	1.068	0.515	0.632	0.030	10.05
	0.5	0.560	1.055	0.500	0.516	0.028	9.38
	1.0	0.550	1.040	0.490	0.501	0.026	8.71
3,0	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.700	1.126	0.600	0.645	0.037	12.39
	0.1	0.688	1.110	0.588	0.634	0.035	11.72
	0.5	0.680	1.095	0.576	0.622	0.033	11.05
	1.0	0.673	1.080	0.570	0.610	0.031	10.38

В среде электролита 3,0; 0,3 и 0,03%-ного NaCl на рисунке 4.4 изучены и приведены потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава AlBe1, содержащего 0,05(2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5), мас.% титана.

Как видно из рисунка, линии анодной поляризационной кривой сплавов, легированного титаном смещены в сторону этого положительного типа во всех трех исследованных средах. Переход к положительной область потенциалов наблюдается при добавках 0,005-1,0 мас.%. титана в алюминиевых сплавах AlBe1, который способствует снижению скорости анодной коррозии на 30% [196-197]. Независимо от содержания титана в коррозионных потенциалах можно наблюдать смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную сторону, при этом скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl.

При увеличении концентрации хлорид-ионов в 10 (0,03% и 0,3% NaCl) и 100 (0,03% и 3% NaCl) раз значения потенциалов питтингообразования исходного сплава AlBe1 и сплавов с добавками титана смещаются в отрицательную область. Так, для исходного сплава AlBe1 при прохождении через электролит с концентрацией от 0,03% к 0,3% и 3,0%-ному NaCl потенциал питтингобразования ($E_{п.о.}$) составляет -0,490, -0,560 и -0,670В, соответственно. Потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и потенциалы коррозия изменяются аналогичным одинаковым образом.

Повышение концентрации ионов хлора способствует увеличению питтинговой коррозии сплавов, о чем свидетельствует величина скорости анодной коррозии сплавов.

Из таблицы 4.2 видно, что скорость коррозии при легировании титаном в количествах 0,05÷1,0 мас.% к исходному сплаву AlBe1, в среде 0,03%- ного NaCl составляет $-0{,}031\cdot10^{-2}$ А/м^2 и изменяется до $0{,}020\cdot10^{-2}$ А/м^2, а в среде 0,3%- ного NaCl $-0{,}036\cdot10^{-2}$А/м^2 до $0{,}026\cdot10^{-2}$ А/м^2 и в среде 3,0%-ного NaCl изменяется от $-0{,}042\cdot10^{-2}$А/м^2 до $0{,}031\cdot10^{-2}$ А/м^2.

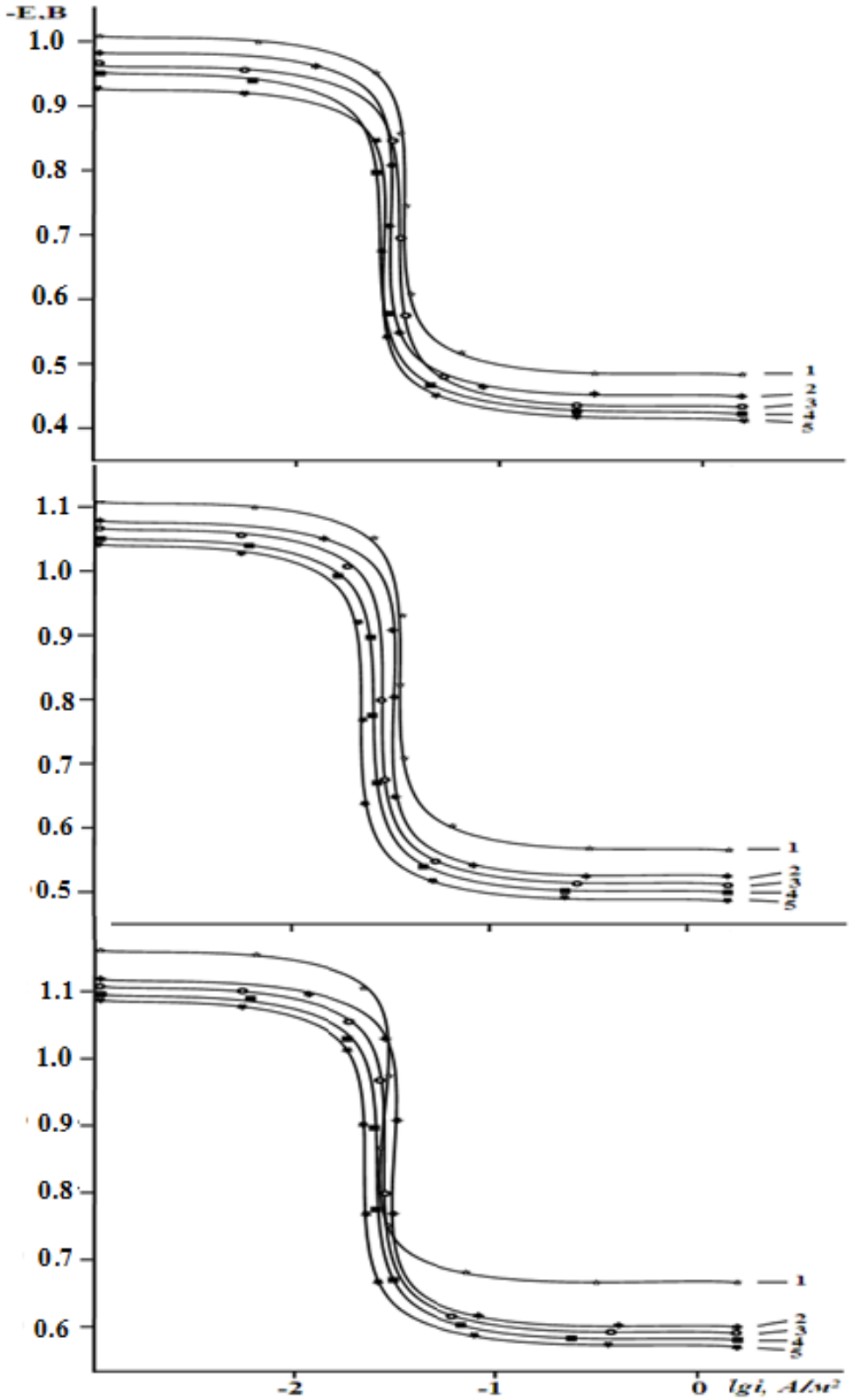


Рисунок 4.4 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего титан, мас.%: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5), в среде электролита 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 %- ного (в) NaCl [195]

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,01÷1,0 % титана, почти на 15% ниже, чем у исходного сплава (таблица 4.2). Добавки титана в сплав AlBe1 способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствуют анодные кривые сплавов в области положительных потенциалов. В то же время по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl скорость коррозии сплавов возрастает независимо от состава легирующего компонента. Алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1, содержащий 1,0 мас. % титана, характеризуется минимальными значениями плотности тока коррозии и скорости коррозии [194-195].

В исследованных электролитах NaCl разной концентрации скорость коррозии снижается за счет облагораживания электрохимических потенциалов исходного сплава AlBe1 с титаном. Структура алюминиевого сплава AlBe1 состоит из включений твердого раствора α-Al твердого раствора и представляет собой эвтектический состав. Коррозионная стойкость тройных сплавов повышается в агрессивной среде электролита NaCl при легировании титана, что способствует измельчению эвтектических кристаллов сплава. Вышеуказанное подтверждено зависимостью скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с титаном в электролитической среде NaCl (рисунок 4.5) и зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с титаном от концентрации NaCl (рисунок 4.6). [196-197].

Из литературы известно, что с увеличением содержания алюминия в алюминиево-титановых сплавах температура их плавления несколько снижается, но значительно улучшаются механические свойства. Высокую прочность эти сплавы сохраняют до 600°C. Температура разупрочнения сплавов повышается по мере увеличения содержания алюминия. Чем больше в сплаве алюминия, тем выше нормальный модуль упругости, а при нагреве он значительно уменьшается.

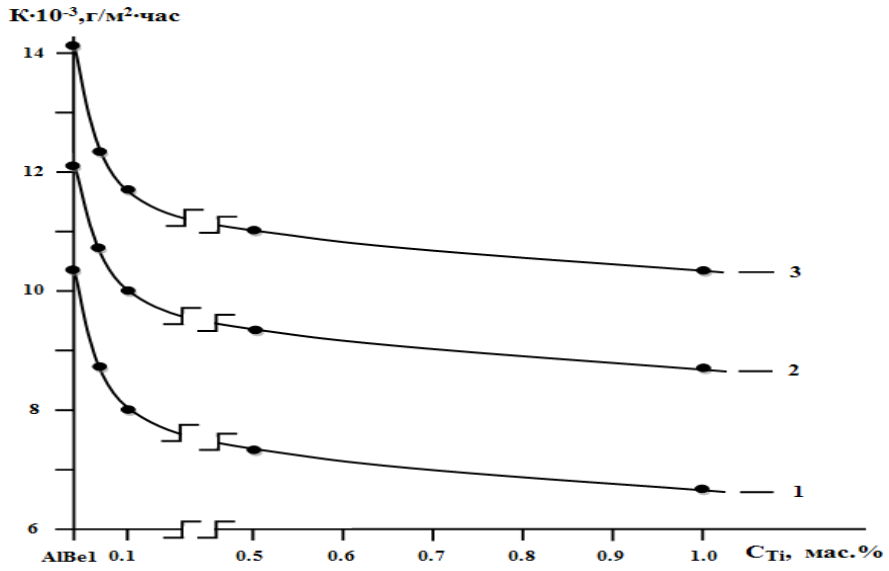


Рисунок 4.5- Зависимость скорости коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2) и 3,0-ного (3) NaCl [194]

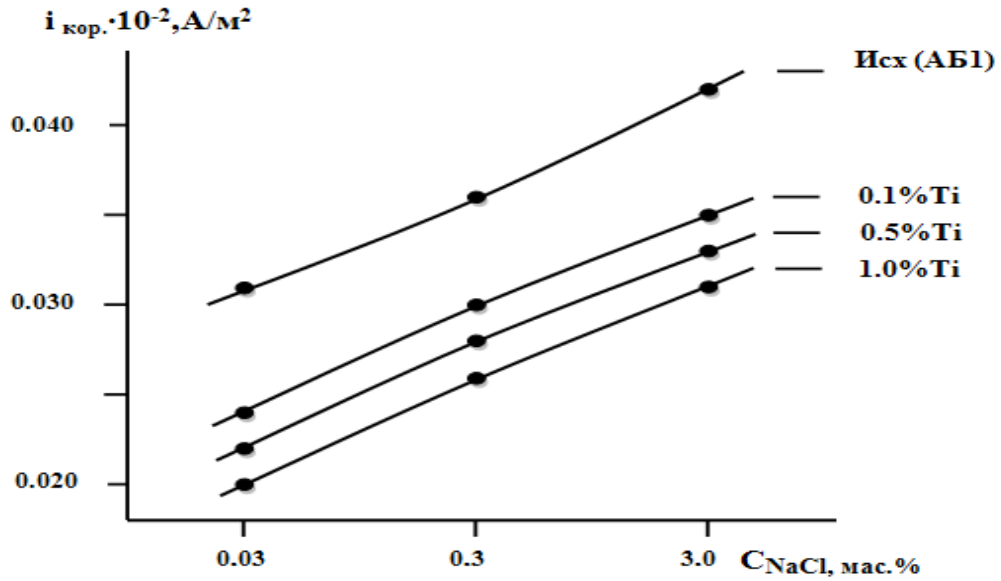


Рисунок 4.6 - Зависимость плотности тока коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном от концентрации NaCl

В наших исследованиях установлено, что легирование титаном до 1,0 мас.% к алюминиевому сплаву AlBe1 повышает его анодную устойчивость в электролитической среде NaCl на 30%. В то же время, с увеличением концентрации титана отмечается увеличение потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивация сплавов. С увеличением

концентрации хлорид-иона в электролите снижается значение потенциалов свободной коррозии, питтинговой и репассивации сплавов, а увеличивается скорость коррозии.

Настоящие исследования показывают, что с ростом концентрации хлорид-иона в 10 (0.03% и 0.3% NaCl) и 100 (0.03% и 3% NaCl) раз, потенциалы питтингообразования и репассивации алюминиевого сплава AlBe1 с титаном смещаются в отрицательную область значений.

Уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от состава легирующего компонента наблюдается при переходе от разбавленного электролита к более концентрированному. Установленная зависимость характерна для алюминиевого сплава AlBe1 с концентрацией легирующей составляющей компонента 0,05÷1,0 мас.% [194].

По прочности, износостойкости, коррозионной стойкости и производительности предъявляется технологичные материалы более востребованы в современной промышленности. Одним из наиболее перспективных направлений в данном направлении является использование алюминиевых сплавов, легированных бериллием и титаном.

4.3. Влияние добавок ванадия на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в среде электролита NaCl

В настоящее время созданы конструкционные алюминиевые сплавы с особыми свойствами, в том числе сверхлегкие сплавы с удельным весом 1,30-1,45 г/см^3, близкие к удельному весу легких пластмасс [36]. Основными способами значительного увеличения срока службы металлоконструкций являются современные способы защиты и рациональное проектирование состава стыков. Важнейшим фактором получения новых возможностей современной техники является улучшение физико-химических свойств самого металлического сплава [2, 196].

В данном разделе представлены результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием.

Выше указанный потенциостатический метод (раздел 4.1) также применяли при исследовании электрохимических свойств алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием. Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите NaCl до достижения постоянного потенциала. Значения потенциала свободной коррозии определяли на основании зависимости потенциала (E, В) от времени (t, мин.). Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием представлена в таблице 4.3 и на рисунке 4.7. Как видно, стационарный потенциал исследованных сплавов в течение первого часа в электролитической среде 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl становится постоянным.

При длительном воздействии (1-3 сутки) электродный потенциал не меняет своего значения. В электролитной среде NaCl с различной концентрацией динамика изменения потенциала свободной коррозии имеет одинаковый характер (таблица 4.3, рисунок 4.7) [196].

В таблице 4.4. приведены основные коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием в электролитической среде NaCl. Как видно из них, добавки ванадия в пределах 0,05÷1,0 мас.% способствуют переходу потенциала свободной коррозии в положительную областью во всех исследуемой средах электролита NaCl.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с показано, что потенциал свободной коррозии (стационарный потенциал) алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием изменяется в положительном направлении оси ординат в электролитической среде при увеличении концентрации легирующей добавки в среде электролита 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl (таблица 4.4). Потенциалы питтингообразования и репассивация также смещаются в положительную областью значении (таблица 4.4) [196].

Таблица 4.3 - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор}$, В) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 от содержания ванадия от времени, в среде электролита NaCl [196]

Среда NaCl, мас.%	Содержание ванадия, мас.%	Время выдержки, минут							
		0.3	0.6	2	4	10	20	40	60
0,03	0,0	0,812	0,734	0,708	0,654	0,605	0,590	0,562	0,560
	0,05	0,616	0,586	0,578	0,562	0,548	0,542	0,533	0,528
	0,1	0,594	0,564	0,556	0,542	0,530	0,525	0,518	0,516
	0,5	0,575	0,550	0,543	0,529	0,517	0,512	0,504	0,496
	1,0	0,560	0,537	0,531	0,520	0,510	0,505	0,500	0,490
0,3	0,0	0,928	0,852	0,824	0,759	0,690	0,656	0,608	0,600
	0,05	0,690	0,640	0,629	0,600	0,585	0,580	0,573	0,570
	0,1	0,681	0,632	0,615	0,592	0,577	0,571	0,564	0,560
	0,5	0,645	0,605	0,595	0,577	0,565	0,560	0,553	0,550
	1,0	0,625	0,590	0,581	0,567	0,555	0,550	0,543	0,540
3,0	0,0	1,056	1,005	0,940	0,858	0,780	0,760	0,730	0,728
	0,05	0,777	0,744	0,736	0,720	0,704	0,697	0,687	0,680
	0,1	0,753	0,720	0,712	0,698	0,687	0,683	0,676	0,670
	0,5	0,741	0,714	0,704	0,687	0,675	0,670	0,664	0,652
	1,0	0,730	0,701	0,694	0,679	0,665	0,659	0,660	0,649

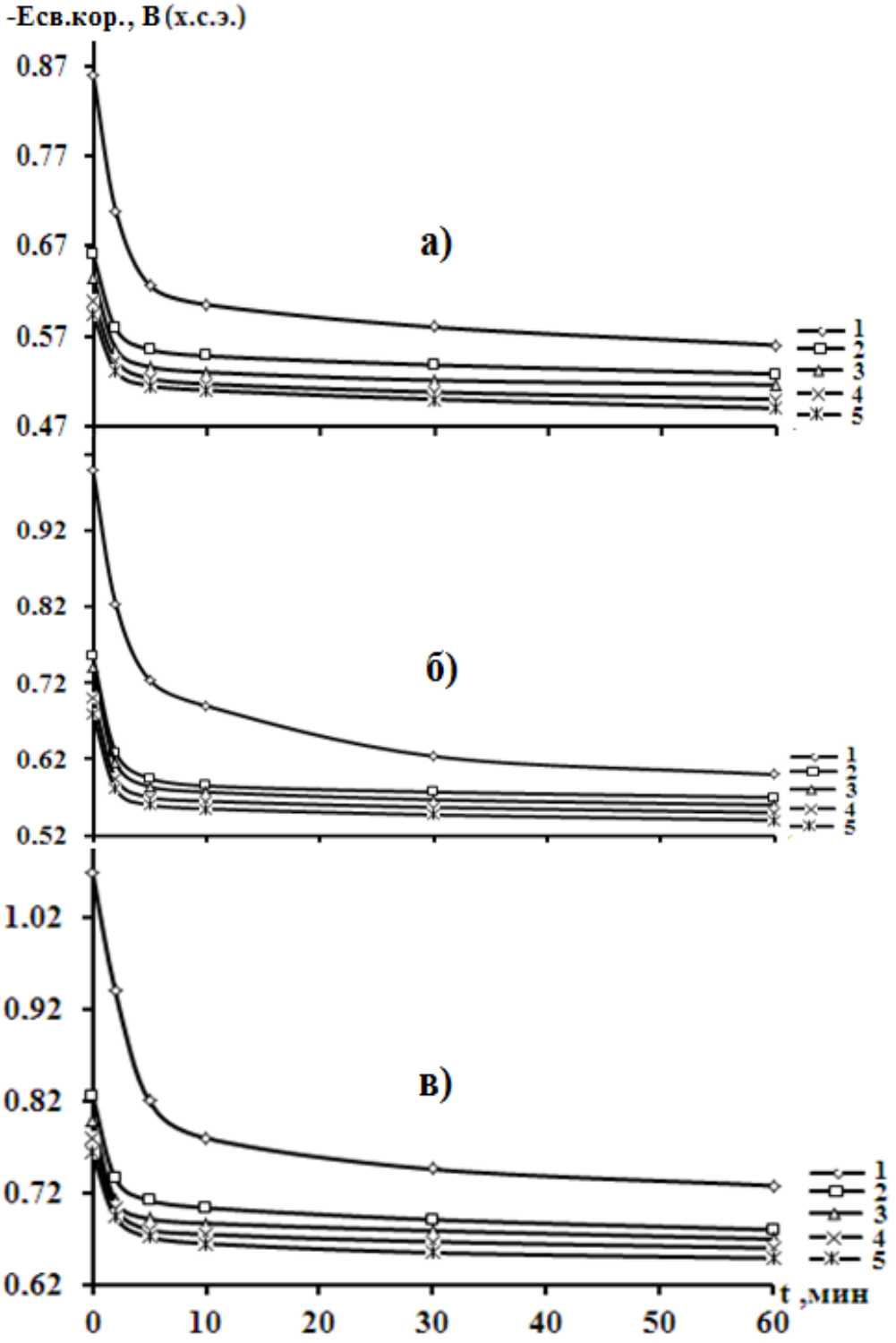


Рисунок 4.7 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В), алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего ванадий, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б), 3,0%-ного NaCl [196]

Таблица 4.4

Основные коррозионно-электрохимические характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием в среде электролита NaCl [196]

Среда NaCl, мас.%	Содержание ванадия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кор}\cdot10^2$, А/м^2	$K\cdot10^3$, г/м^2·час
0,03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.528	0.951	0.442	0.498	0.025	8.37
	0.1	0.516	0.940	0.431	0.487	0.023	7.70
	0.5	0.500	0.930	0.420	0.478	0.021	7.03
	1.0	0.490	0.920	0.409	0.470	0.019	6.36
0,3	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.570	1.057	0.506	0.518	0.031	10.38
	0.1	0.560	1.046	0.495	0.510	0.029	9.71
	0.5	0.550	1.037	0.483	0.499	0.027	9.04
	1.0	0.540	1.029	0.472	0.490	0.025	8.37
3,0	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.680	1.106	0.581	0.625	0.036	12.06
	0.1	0.670	1.095	0.572	0.616	0.034	11.39
	0.5	0.660	1.084	0.560	0.608	0.032	10.72
	1.0	0.649	1.070	0.550	0.600	0.030	10.05

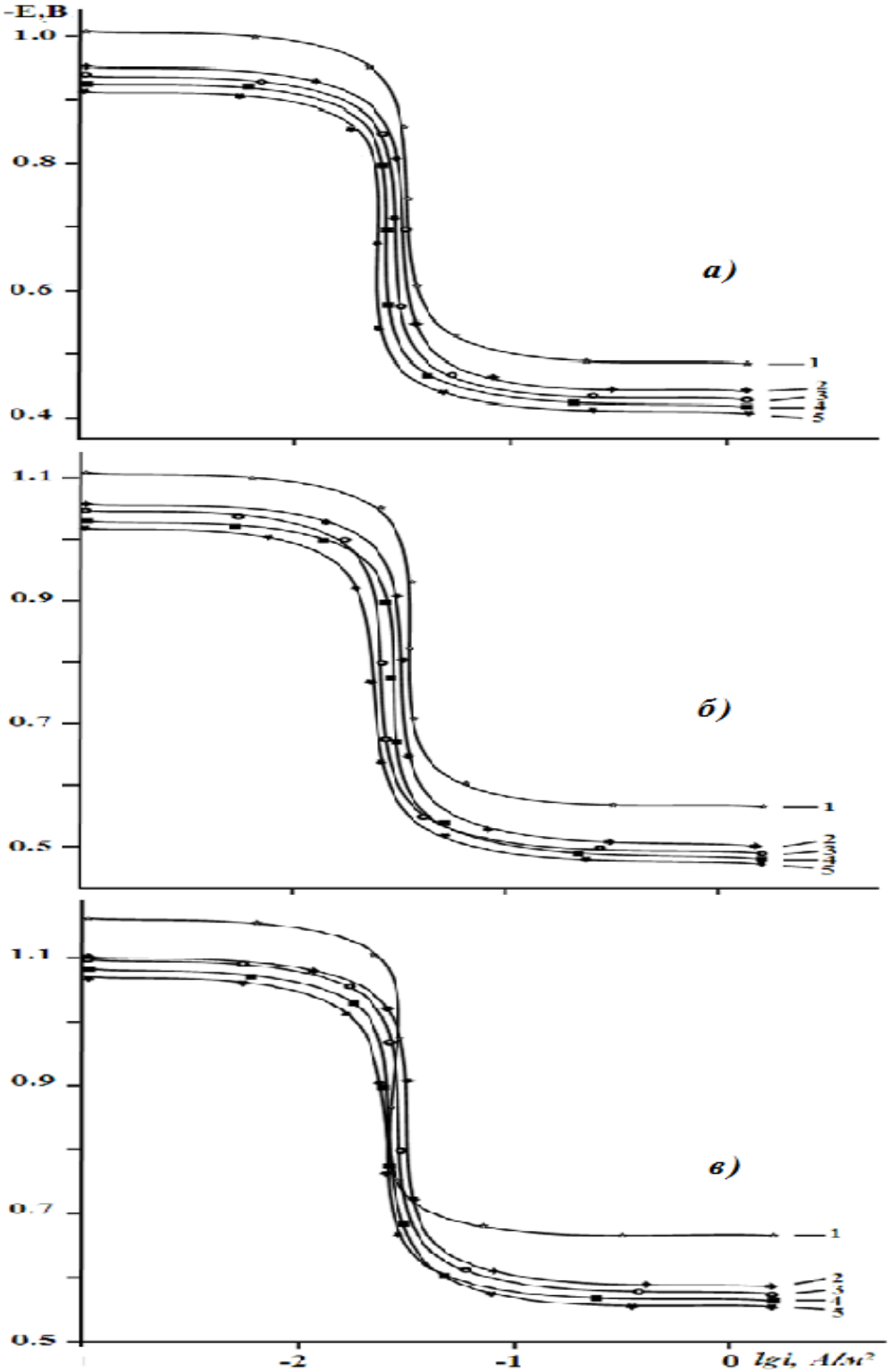


Рисунок 4.8 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего ванадий, мас.%: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 (а); 0,3 (б) и 3,0%-ного (в) NaCl [196]

Скорость коррозии у исходного алюминиевого сплава AlBe1 почти в 1,5 раза повышена, чем скорость коррозии сплавов, содержащих 0,05-1,0%

ванадия (таблица 4.4). Переход анодных кривых легированных сплавов в положительную область значений потенциалов, свидетельствует об уменьшении скорости анодной коррозии при легировании сплава AlBe1 с ванадием (рисунок 4.8) [196].

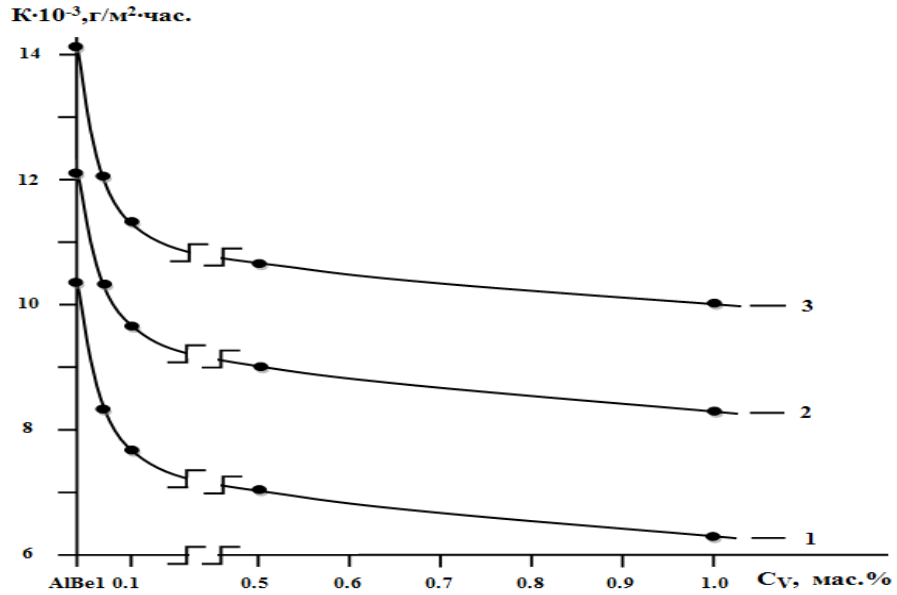


Рисунок 4.9 - Зависимость скорости коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 от концентрации ванадия в среде электролита 0,03 (1); 0.3 (2) и 3,0%-ного NaCl

Несмотря на состав легирующего компонента-ванадия в алюминиевом сплаве AlBe1, по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl скорость коррозии сплавов возрастает (рисунок 4.10). В хлоридсодержащих растворах, как известно, алюминий подвергается питтинговой коррозии. При этом диффундирует в раствор растворимый комплекс металла с адсорбированным Cl^--ионом.

Ионы хлорида адсорбируется в тех местах, которые впоследствии превращаются в глубокие зародыши питтингов. Адсорбция ионов хлорида зависит от потенциала электрода. При коррозионном потенциале, близком к потенциалу питтинговой коррозии, отмечено увеличение концентрации ионов хлора в оксидной пленке. Хлорид-ионы располагаются на внешней поверхности пленки толщиной 15-20 Å.

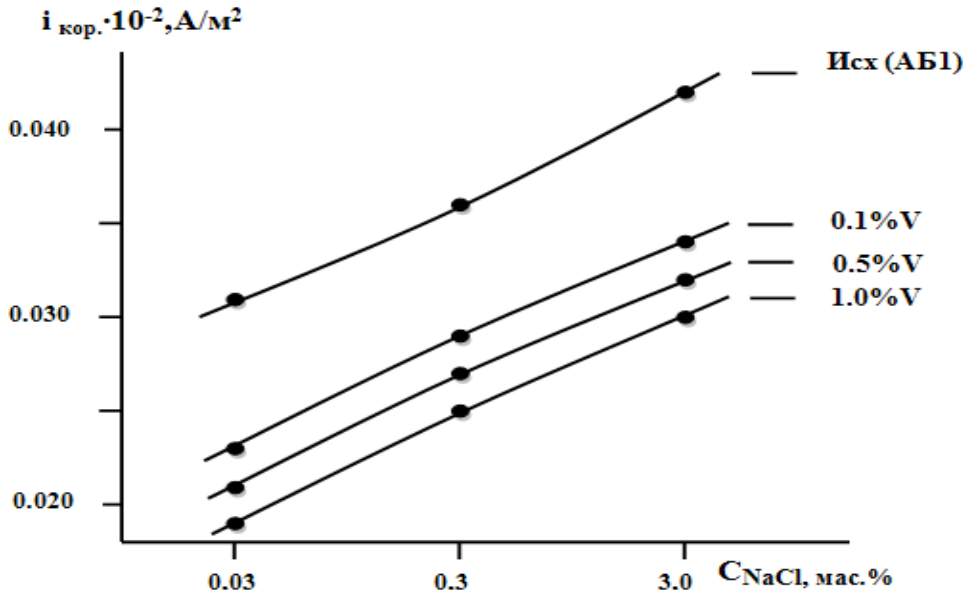


Рисунок 4.10 - Зависимость плотности тока коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ванадием от концентрации NaCl

Потенциал питтингообразования уменьшается для всех сплавов с увеличением концентрации хлорид-иона, что следует из настоящей работы (таблица 4.4.). Скорость инициирования потенциалы питтингов также растёт с ростом концентрации хлорид-иона.

За счет улучшения электрохимических потенциалов исходного сплава AlBe1 с ванадием скорость коррозии в испытанных электролитах NaCl различной концентрации при легировании снижается. Повышение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов AlBe1 с ванадием в агрессивной среде электролита NaCl происходит за счет измельчения кристаллов твердых растворов эвтектики. Приведенные утверждения подтверждают также зависимостью скорости коррозии алюминиевых сплавов AlBe1 с ванадием в электролитической среде NaCl (рисунок 4.9) и зависимостью плотности тока коррозии алюминиевых сплавов AlBe1 с ванадием от концентрации NaCl (рисунок 4.10).

Соответственно плотность тока коррозии и скорость коррозии алюминиевого сплава AlBe1 уменьшаются на 40% при увеличении концентрации ванадия. Значения величин потенциалов питтингооброзования и репассивации сплава AlBe1 с ванадием увеличиваются с ростом

концентрации ванадия в сплаве.

Результаты исследования электрохимических свойств алюминиевого сплава AlBe1 с ванадием показывают, что оптимальным состав сплава можно считать введение легирующего компонента в пределах 0,1-1,0 мас.%, поскольку эти сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии.

4.4. Потенциодинамическое исследование влияние добавок ниобия на анодную устойчивость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в среде электролита NaCl

Из литературах данных исходит, что в большинстве обычных агрессивных средах алюминиевые сплавы проявляют хорошую коррозионную стойкость благодаря образованию защитной оксидной пленки. Обычно в алюминий добавляют металлы для образования прочной защитной оксидной пленки и для улучшения свойств алюминиевого сплава [196, 197].

Для улучшения коррозионной стойкости и электрохимических свойств в последние годы алюминиевые сплавы типа AlBe1 стали легировать щелочноземельными и редкоземельными металлами.

В этом разделе представлены результаты исследования электрохимических свойств алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием. Существенное положительное влияние на их структуру и свойства оказывает легирование сплавов ниобием. Это открывает широкие перспективы использования таких материалов в различных отраслях промышленности (автомобилестроении, судостроении, космической технике, ракетостроении и др.) [196].

Важнейшей коррозионной характеристикой сплавов, является зависимость скорости растворения от потенциала, которая без нее не может быть предсказан коррозионная стойкость их и можно выбирать способы защиты от коррозии. При этом определить роль электродного потенциала в сплаве при пассивации и в пассивном состоянии возможно потенциостатическим методом.

Электрохимические исследования алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием проводили на потенциостате ПИ-50-1.1. в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с с помощью программатора ПР-8, по вышеуказанный методике приведённой в разделе 4.1 [196].

Для этого сначала были получены алюминиевые сплавы AlBe1, в котором содержание ниобия составило 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мас.%. Состав сплавов изучался качественным и количественным анализами.

Образцы выдерживали в электролитах различной концентрации (0,003, 0,3 и 3,0% NaCl) до получения постоянного потенциала перед началом электрохимических измерений. По зависимости потенциала (Е, мВ) от времени (t, мин.) определяли значения потенциала свободной коррозии. Временная зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием в электролитической среде NaCl представлена в таблице 4.5 и рисунке 4.11. Из них следует, что в течение первого часа выдержки в растворе хлорида натрия потенциалы электродов исследуемых сплавов становятся постоянными. Значения электродного потенциала не изменяются при более длительном воздействии (1-3 дня).

Ниже приведены результаты исследования алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием в среде различной концентрации NaCl (рисунок 4.11).

Как показывают результаты исследования (таблица 4.9) резкое смещение потенциала в положительную область происходит в первые минуты погружения сплава в раствор различной концентрации в электрохимическом поведении алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием в среде хлорида натрия

Таблица 4.5 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 от содержания ниобия в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание ванадия, в сплаве мас.%	Время выдержки, минут							
		0,3	0,6	2	4	10	20	40	60
0,03	0,0	0,812	0,734	0,708	0,654	0,605	0,590	0,562	0,560
	0,05	0,616	0,586	0,578	0,562	0,548	0,542	0,533	0,528
	0,1	0,594	0,564	0,556	0,542	0,530	0,525	0,518	0,516
	0,5	0,575	0,550	0,543	0,529	0,517	0,512	0,504	0,496
	1,0	0,560	0,537	0,531	0,520	0,510	0,505	0,500	0,490
0,3	0,0	0,928	0,852	0,824	0,759	0,690	0,656	0,608	0,600
	0,05	0,690	0,640	0,629	0,600	0,585	0,580	0,573	0,570
	0,1	0,681	0,632	0,615	0,592	0,577	0,571	0,564	0,560
	0,5	0,645	0,605	0,595	0,577	0,565	0,560	0,553	0,550
	1,0	0,625	0,590	0,581	0,567	0,555	0,550	0,543	0,540
3,0	0,0	0,834	0,734	0,708	0,654	0,605	0,590	0,562	0,560
	0,05	0,605	0,563	0,555	0,541	0,529	0,524	0,517	0,515
	0,1	0,580	0,548	0,541	0,529	0,518	0,514	0,509	0,506
	0,5	0,561	0,538	0,532	0,520	0,508	0,503	0,493	0,493
	1,0	0,544	0,521	0,514	0,503	0,494	0,490	0,483	0,480

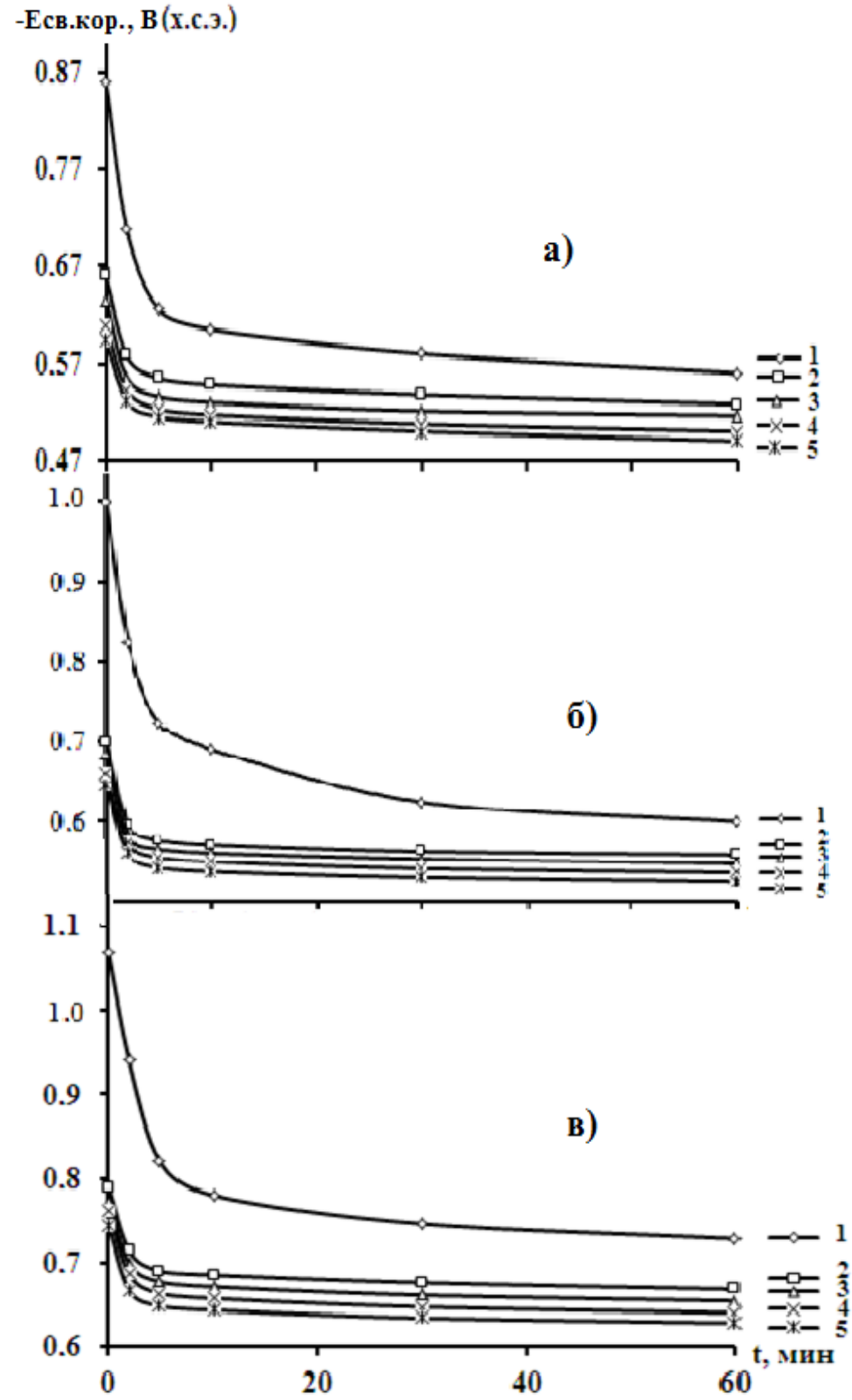


Рисунок 4.11 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В), алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего ниобий, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б), 3,0%- ного NaCl

В сплавах с добавками ниобия в течение 40-60 минут наблюдается стабилизация коррозионного потенциала. Добавки ниобия в пределах 0,05-0,5 мас.% способствуют переходу потенциала свободной коррозии в положительную область в растворе электролита хлорида натрия (таблица 4.9) [196].

Как видно из рисунка 4.11, как для исходного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, так и для сплавов, легированных с ниобием в любой электролитической среде, характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область.

На рисунке 4.12 представлены анодные потенциодинамические (2мВ/с) кривые алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, содержащего 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 мас.% ниобия в растворах с различными концентрациями электролита NaCl. Смещение в более положительную область электрохимических потенциалов на анодных кривых легированных ниобием сплавов и снижение скорости анодной коррозии наблюдаются при добавках 0,05-1,0 мас.% ниобия к алюминиевому сплаву AlBe1 (рисунок 4.12).

Полные результаты исследования коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием в хлоридно-натриевом электролите представлены в таблице 4.6. и рисунках 4.13-4.14. По мере увеличения концентрации хлорид-ионов в хлоридно-натриевом электролите скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от состава легирующего компонента-ниобия, что сопровождается положительным изменением коррозионного потенциала, как питтингообразования, так и репассивации.

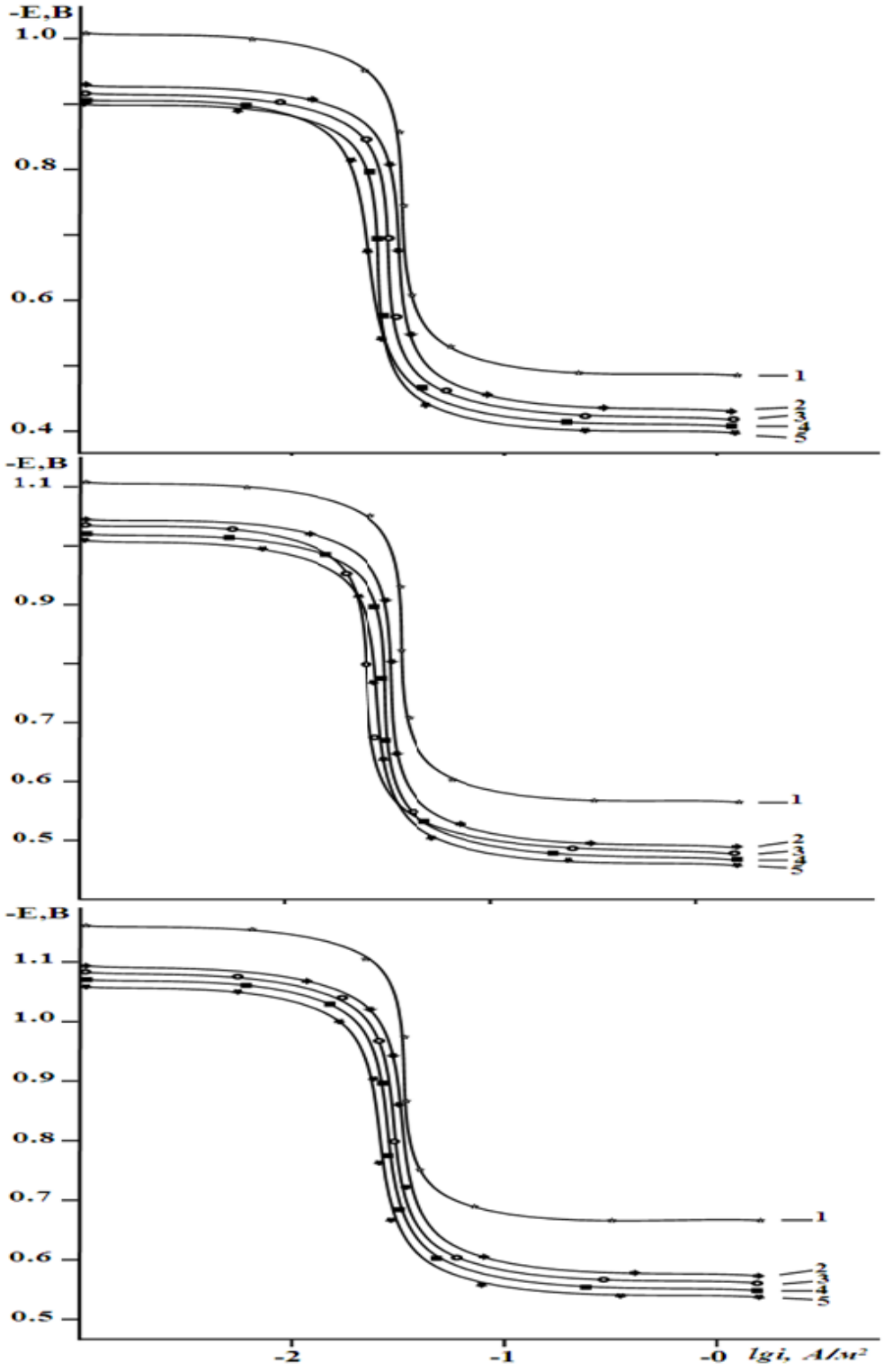


Рисунок 4.12 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 (1), содержащего ниобий, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5), в среде электролита 0,03 (а), 0,3 (б), 3,0%- ного NaCl

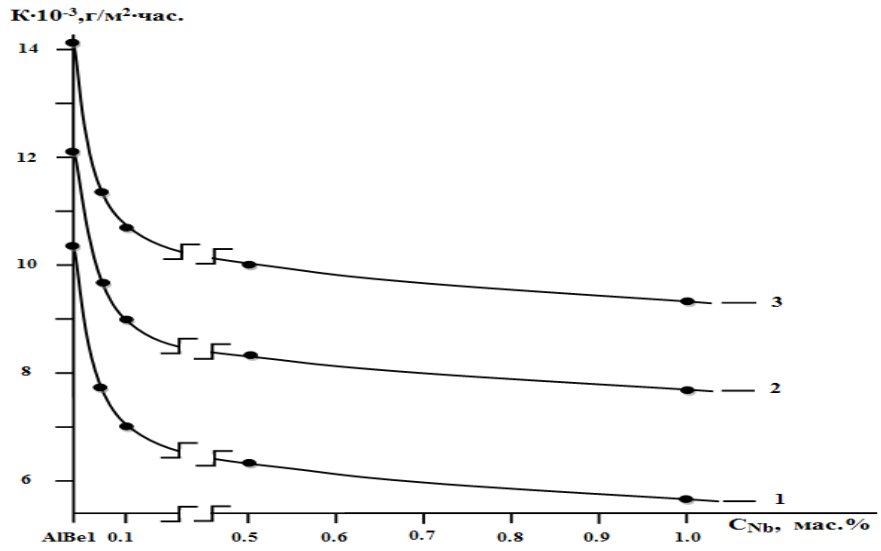


Рисунок 4.13 - Зависимость скорости коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 от содержания ниобия, в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2) и 3,0%-ного (3) NaCl

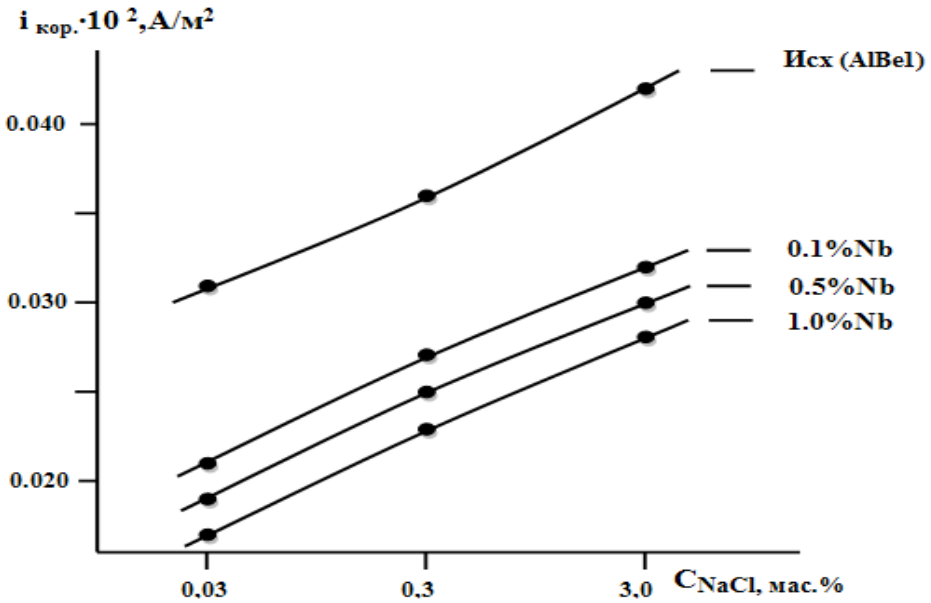


Рисунок 4.14 - Зависимость плотности тока коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием от концентрации NaCl

В среде 0,03%-ного электролита NaCl для нелегированного сплава AlBe1 величина потенциала репассивации составляет -0.540В и для сплава с добавками до 1,0 мас.% ниобия она равняется -0.458В.

Такая тенденция имеет место и в среде электролита 3%-ного NaCl. Если у нелегированного сплава потенциал репассивации в данной среде равняется

-0,700В, то у сплава с добавками 1,0 мас.% ниобия равняется -0,589В (таблица 4.6).

Таблица 4.6

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 легированного ниобием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%.	Содержание ниобия в сплаве, мас.%.	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о}$	$-E_{р.п.}$	$i_{кор}\cdot10^2$ А/м^2	К$\cdot10^3$, г/м$^2\cdot$час
0,03	-	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.515	0.937	0.431	0.484	0.023	7.70
	0.1	0.506	0.923	0.419	0.475	0.021	7.03
	0.5	0.493	0.912	0.410	0.467	0.019	6.30
	1.0	0.480	0.900	0.400	0.458	0.017	5.69
0,3	-	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.558	1.047	0.495	0.506	0.029	9.71
	0.1	0.547	1.038	0.483	0.497	0.027	9.04
	0.5	0.536	1.027	0.474	0.488	0.025	8.37
	1.0	0.525	1.016	0.463	0.480	0.023	7.70
3,0	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.668	1.093	0.570	0.617	0.034	11.39
	0.1	0.654	1.082	0.562	0.606	0.032	10.79
	0.5	0.640	1.070	0.551	0.597	0.030	10.05
	1.0	0.628	1.058	0.542	0.589	0.028	9.38

При увеличении концентрации ниобия до 1,0 мас.% в сплава AlBe1 плотность коррозионного тока снижается от $0{,}031 \cdot 10^{-2}$ А/м^2 до $0{,}017 \cdot 10^{-2}$ А/м^2, в электролитической среде 0,03%-ного NaCl. Для сплава с концентрацией ниобия 1,0 мас. % значение плотности тока коррозии на 20-25% ниже, чем у нелегированного сплава (таблица 4.6).

На рисунках 4.13 и 4.14 для алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ниобием приводятся графические изображения изменения скорости коррозии и зависимости плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с ниобием от различной концентрации электролита NaCl. Независимо от концентрации электролита NaCl плотность тока носит экстремальный характер и снижается с увеличением концентрации ниобия до 1,0 мас.%.

Исходный алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 имеет скорость коррозии на 30% больше, чем сплавы, содержащие 0,05-1,0 мас.% ниобия (таблица 4.6). Минимальной скоростью коррозии характеризуется алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 с ниобием до 1,0 мас.% и поэтому данные сплавы можно считать оптимальными.

Итого, установлено, что легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 до 1,0 мас.% ниобием повышает его анодную устойчивость и стабильность в электролитической среде NaCl.

4.5. Заключение к главе 4

В таблицах 4.7 и 4.8 представлены общие результаты исследования алюминиевого сплава AlBe1 легированного титаном, ванадием и ниобием. При увеличении концентрации переходных металлов в положительном направлении по оси ординат потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1 изменяется.

Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1 увеличивается от - 0,728В до -0,560В с уменьшением концентрации Cl^--иона в электролите хлорида натрия от 3,0%- ного до 0,03%-ного.

Независимо от состава легирующего компонента наблюдается снижение значения потенциала свободной коррозии при переходе от разбавленного электролита к более концентрированному электролиту.

Потенциалы питтингооброзования и репассивации алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с переходными металлами, по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите сдвигается в более отрицательном направлении оси ординат. С увеличением концентрации легирующего компонента во всех средах, независимо от концентрации хлорид-иона, наблюдается рост величины потенциалов питтингообразования и репассивации.

Установленная зависимость для сплава AlBe1 характерна для всех исследованных переходных металлов. При переходе от алюминиевых сплавов, легированных титаном к сплавам с ниобием возрастают потенциалы свободной коррозии и питтингообразования, т.е. изменяются в положительном направлении оси (таблица 4.7.).

Соответственно, плотность тока коррозии и скорость коррозии алюминиевых сплавов с титаном, ванадием и ниобием увеличиваются с ростом концентрации хлорид-ионов. Независимо от состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента такая зависимость характерна для сплава алюминия AlBe1 с переходными металлами.

Со свойствами самих переходных металлов не коррелирует уменьшение

скорости коррозии при переходе от сплава AlBe1 с титаном к сплавам с ванадием и ниобием. С увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl характерно также увеличение скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 (таблица 4.8).

Таблица 4.7

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита NaCl [167, 168, 172]

Среда NaCl, мас.%	Содержание ПМ в сплаве, мас.%	Сплавы с Ti		Сплавы с V		Сплавы с Nb	
		$-E_{св.кор}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$
0,03	0,0	0.560	0.490	0.560	0.490	0.560	0.490
	0,05	0.540	0.450	0.528	0.442	0.515	0.431
	0,1	0.530	0.442	0.516	0.431	0.506	0.419
	0,5	0.520	0.430	0.500	0.420	0.493	0.410
	1,0	0.512	0.420	0.490	0.409	0.480	0.400
0,3	0,0	0.600	0.560	0.560	0.490	0.600	0.560
	0,05	0.578	0.530	0.600	0.560	0.558	0.495
	0,1	0.570	0.515	0.570	0.506	0.547	0.483
	0,5	0.560	0.500	0.560	0.495	0.536	0.474
	1,0	0.550	0.490	0.550	0.483	0.525	0.463
3,0	0,0	0.728	0.640	0.728	0.670	0.728	0.670
	0,05	0.700	0.600	0.680	0.581	0.668	0.570
	0,1	0.688	0.588	0.670	0.572	0.654	0.562
	0,5	0.680	0.576	0.660	0.560	0.640	0.551
	1,0	0.673	0.570	0.649	0.550	0.628	0.542

Таблица 4.8

Зависимость скорости коррозии алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание ПМ в сплаве, мас.%	Сплавы с Ti		Сплавы с V		Сплавы с Nb	
		$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	К 10^3, г/м^2·час	$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	К $\cdot10^3$, г/м^2·час	$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	К 10^3, г/м^2·час
0,03	0,0	0.031	10.38	0.031	10.38	0.031	10.38
	0,05	0.026	8.71	0.025	8.37	0.023	7.70
	0,1	0.024	8.04	0.023	7.70	0.021	7.03
	0,5	0.022	7.37	0.021	7.03	0.019	6.30
	1,0	0.020	6.70	0.019	6.36	0.017	5.69
0,3	0,0	0.036	12.06	0.036	12.06	0.036	12.06
	0,05	0.032	10.72	0.031	10.38	0.029	9.71
	0,1	0.030	10.05	0.029	9.71	0.027	9.04
	0,5	0.028	9.38	0.027	9.04	0.025	8.37
	1,0	0.026	8.71	0.025	8.37	0.023	7.70
3,0	0,0	0.042	14.07	0.042	14.07	0.042	14.07
	0,05	0.037	12.39	0.036	12.06	0.034	11.39
	0,1	0.035	11.72	0.034	11.39	0.032	10.79
	0,5	0.033	11.05	0.032	10.72	0.030	10.05
	1,0	0.031	10.38	0.030	10.05	0.028	9.38

Таким образом, установлено, что алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 до 1,0 мас.% с переходными металлами, такими как Ti, V и Nb в электролитной среде NaCl повышает его анодную устойчивость и стабильность на 30-50%.

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Установлено, 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.

2. Исследованиями термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием показано, что при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ниобием с ростом температуры увеличиваются значения энтальпии, энтропии и снижается величина энергии Гиббса.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4}кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$; выявлено, что минимальное значение кажущейся энергии активации относится к исходному сплаву AlBe1, а максимальные-относятся к сплаву, легированному 1,0 мас.% ниобием. Показано, что легирующие компоненты титан, ванадий и ниобий в пределах 0,05-1,0 мас.% повышает устойчивость исходного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 к окислению.

4. Методом рентгенофазовом анализа исследованы продукты окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием и показано, что они состоят в основном из простых оксидов Al_2O_3; BeO; Be_2O_3; Ti_2O; V_2O; Nb_2O и оксидов сложного состава типа: $Al(OH)_3$, $Al_{21.333}O_{32}$, $(Ti_2O)(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$; $TiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$, $V_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$, $V(H_2O)OH$, $Nb_{2.74}Al_{22}O_{38}$.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и

ниобием, в среде электролита хлорида натрия. Установлено, что легирование указанными металлами алюминиевого сплава AlBe1 до 1,0 мас.% повышает его анодную устойчивость на 30% в среде электролита NaCl.

6. На основе проведенных исследований разработаны составы новых алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных титаном, ванадием и ниобием, которые защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан (Патент №TJ1123 от 13.04.2020г. и Патент № TJ1002 от 01.03.2022г.).

Рекомендации по практическому использованию результатов

1.Установленные физико-химические параметры алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием пополняют страницы соответствующих справочников.

2. Разработанные составы сплавов и способы их получения рекомендуются в качестве материала для использования в авиакосмических конструкциях и изделиях, работающих при высоких температурах.

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

Список использованных источников:

1. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / О. А. Банных [и др.]. М.:Металлургия. -1986. -440 с.
2. Норова, М. Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М. Т. Норова. – Душанбе. -2003. – 111 с.
3. Алексеев, В. С. Материаловедение: учебное пособие / В. С. Алексеев. – 2-е изд. – Саратов.: Научная книга.- 2019. – 159 с.
4. Денисова, Э.И. Прикладное материаловедение: Металлы и сплавы: учебное пособие / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.Н. Рычков. – Екатеринбург.: Изд-во Урал. ун-та.- 2018. - 216 с.
5. Назарова, М. Т. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М. Т. Назарова. – Душанбе.-2021. – 161 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение.- 1996. – 992 с.
7. Курбонова, М.З. Окисление алюминиевых сплавов с бериллием и щелочноземельными металлами: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М.З. Курбонова. – Душанбе. -2004. – 114 с.
8. Бериллий: Наука и технология/Под ред. Д. Вебстера [и др.]. – М. Металлургия.- 1984. – 624 с.
9. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьбы с ней. Введение в коррозионной науку. Пер. с англ. / Улиг Г.Г. Реви Р.У. Под. ред. А.М. Сухотина.-Л.: Химия.- 1986. - 456с.
10. Солнцев, Ю. П. Материаловедение.: учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин; под редакцией Ю. П. Солнцева. – 7-е изд. – Санкт-Петербург .: ХИМИЗДАТ.- 2020. – 783 с.
11. Химическая энциклопедия: в 5 т. / И. Л. Кнунянц. –:Советская энциклопедия. -1992. – Т. 3. Москва.– С. 249. - 639 с.

12. Atomic weights of the elements(IUPAC Technical Report) / Michael E. W, [et. al.] // Pure and Applied Chemistry. - 2013. - V. 85, -№ 5. - P. 1047-1078.
13. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – Ленинград.: «Машиностроение». -1979. – 431с.
14. Назаров, Х.М. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щелочноземельные металлы: Дис. на соискание ученой степени док. хим. наук / Х. М. Назаров. - Душанбе.- 2003. - 231 с.
15. Кочан, Б.Н. Бериллия: учебник / Б.Н. Кочан, К.А. Капустянская, Г.Н. Токунова. -М.: Металлургия. -1984. –186 с.
16. Ганиев, И.Н. Влияние содержание галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава (Al+1%Be) / И.Н. Ганиев, Р. Д. Исмонов, Х.О. Одиназода, [и др.] // Вестник СГИУ-2018.-Т.24.-№2.-С.22-26.
17. Томашов Н.Ю. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Ю. Томашов. – Москва.: Акад. наук СССР.- 1959. - 592 с.
18. Шухардина, С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / Под ред. С.В. Шухардина -М.: Наука.- 1979.-211с
19. Осинцев, О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавы / О.Е. Осинцев. -М.: Машиностроение. - 2009. -352с.
20. Кодесс, Б.Н., Коркин И.В., Столбов С.В., Никифоров И.Я. Исследование электронной структуры сверхпроводящих соединений V3Ge, VaAl со структурой AI5 и сплавов на их основе// ЖЗТФ, 1982, Т.82, №6.-С.1924 - 1935
21. Svechnikov, V.N. «Metallofizika» /V.N. Svechnikov, V.M. Pan.- №2. -1968.- С.54-61
22. V.N. Yeremenko, Ya.V. Natanzon, V.I. Dybkov Interaction of the refractory metals with liquid aluminium// J. Less-Common Met., №50.- 1976. –С.29-48.
23. 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. С. 2. Химия.-Т.56.-№1.-2015.-С.41-47.

24. Мирзоев, Ф. М. 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.
25. Сафаров, А. М. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе: Дисс. на соискание ученой степени док. тех. наук. / А. М. Сафаров -Душанбе. 2012. -286с.
26. Назарова, М.Т. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием: Автор. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / М.Т. Назарова. -Душанбе. 2021.-27с.
27. Taylor, R.E. Conference book / R.E. Taylor, H. Groot, T. Goer, [et. al.] // 14-th ECTP., September 16-19, Lyon. :France.-1996. -P.107.
28. Фридляндер, И.Н. Избранные труды: создание, исследование и применение алюминиевых сплавов / И.Н. Фридляндер, -М.: Наука.-2009.-400 с.
29. Макаров, Г.С. Тенденции в применении продукции из алюминия и его сплавов в России // Цветные металлы.-2007.-№5.-С.82-89.
30. Строганов, Г.Б. Алюминиевые сплавы. В кн.: Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова //- М: Машиностроение. - 1990. - С.234- 271.
31. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера / В.М. Белецкий, Г.Н. Кривов // - Киев: КОМИНТЕХ.- 2005. -365 с.
32. Алюминиевые сплавы / Под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова //- М.: Металлургия.- 1984. -407 с.
33. Хэтч, Дж. Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справочник. // Перевод с англ. Е. Хэтч. -М.: Металлургия.- 1989. -422 с.

34. Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учебное справочное пособие для студентов // Под общ. ред. П.Л. Кириллова. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Изд Ат.- 2007.- 200 с.
35. Сон, Э. Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ (Обзор),/ Э. Е. Сон /- ТВТ, **51**:3 (2013).- С. 392–411; High Temperature, **51**:3.-2013.-P. 351–368
36. Thermophysical Properties of Matter. V. 12. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys / Ed. TouloukianY. S.N.Y:FI Plenum.-1975.-1366 p.
37. Белецкий, В.М., Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. Справочник. /Под общей ред. Акад. РАН И.Н. Фридляндера - К.: «Коминтех».-2005.-365 с.
38. Бодряков, В. Ю. О механизме плавления поликомпонентных алюминиевых сплавов / В. Ю. Бодряков, В. М. Замятин, О. П. Московских, ТВТ, **37**:5(1999).-С.720–724; High Temperature, **37**:5.-1999.-P. 689–694.
39. Сингер, В.В. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ [Текст] / В.В. Сингер, И.З. Радовский. 1988.- № 4(72).- С. 3-102.
40. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. –М.: Металлургия, 1989. -384 с.
41. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. –М.: Энергоатомиздат. - 1991. -323 с.
42. Thermophysical properties of matter: Thermal diffusivity/Text / ed. Y.S. TouIoukian. N.-Y., W: IFI / Plenum.- 1973. -V.10. - 639p.
43. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Т. III. Элементы B, Al, Ga, In, TI, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Книга 1. Вычисление термодинамических свойств. -М.: Наука.- 1981.-472 с.
44. Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов [Текст]/ Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. –М.: Металлургия, 1980. -320с.
45. Свойства элементов: справочник/ Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия. - 1985. -671 с.

46. Никаноров, С.П. Структура и физико-механические свойства Al-Si - сплавов/С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, [и др.] // Журнал технической физики. -2010.-Т.80. -Вып. 4. С.71-76.
47. Гольцев, В.П. Радиационное материаловедение бериллия / Гольцев В.П. [и др.] Минск.: Наука и жизнь. -1997. -С.23-26.
48. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов / Славинский М.П. -М.: Акад. и специальная литература. 1952.- 765 с.
49. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников: Справ. изд. –М.: Машиностроение. - 1975. -216 с.
50. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. М.:Атомиздат. -1968. -484с.
51. Кржижановский, Р.Е. Установка для определения теплопроводности металлов при высоких температурах / Р.Е. Кржижановский. Изд. ВИНИТИ, Т. 39.- №П-59-62/7. -1959.-С.
52. Kirby, H. W. Study of the properties of a cromium - nickel - niobium austenitic steel. Spec, report Iron and Steel Inst / H. W. Kirby, C. Sykes. -London, -№ 3. - 1952. - 42с.
53. Худойбердизода, С. У. Влияние добавок меди и теллура на физико-химические свойства свинца и свинцово-сурьмянного сплава ССу3: Дис. на соиск. ученой степени канд. тех. наук. / С. У. Худойбердизода - Душанбе.- 2022. -163с.
54. 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.
55. Исмонов, Р. Д. Свойства алюминиевого сплава АБ1 с элементами подгруппы галлия: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. Тех. наук. / Исмонов Р. Д. – Душанбе. -2019. -27с.
56. 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.

57. Махсудова, М. С. Коррозия низколегированных сплавов на основе систем алюминий - магний - щелочноземельный металл: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / М. С. Махсудова. - Душанбе. -2009. - 127 с
58. Кузнецова, Е.И. Механизм формирования структуры во время высокотемпературного отжига деформированных под давлением массивных образцов MgB_2 / Е.И. Кузнецова, М.В. Дегтярев, Ю.В. Блинова [и др.] // Физика твердого тела.- В.9.- 2017.- С. 1673-1678
59. Солнцев, Ю.П. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебник для Вузов / Ю.П. Солнцев, В.А. Веселов, В.П. Демянцевич, [и др.] 2-е изд. перераб. и доп. -М.:МИСиС.- 1996. -576 с.
60. Курбанова, М.З. Кинетика окисления твёрдых алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами, легированных бериллием / М.З. Курбанова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Доклады АН РТ.-Душанбе. -2001.- Т.XL.- №1-2.- С.41-45
61. Ганиев, И.Н. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде 3% NaCl / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Т.М. Умарова //Доклады АН РТ.-2003.-Т.46.-№1-2.-С.53-57.
62. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов //Доклады АНРТ.-2010. -Т.54.- №1. -С.53-59.
63. Эшов, Б.Б. Энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов систем алюминий-лантан и алюминий-церий / Б.Б. Эшов, М.Б. Разази, А.Б. Бадалов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол.и техн. Наук.-2012.-№1(146). -С.92-99..
64. Разази, М.Б. Структура и термодинамические свойства алюминиевых сплавов с лантаном / М.Б. Разази, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Доклады АН РТ.-2012.-№4. -С.89-96.

65. Razazi, M.B. Physical-chemical and thermodynamic propertie sofalumi-numalloys-neodymium / M.B. Razazi, B.B. Ishov, A.B. Badalov //J. Materials scienceres earch India.-2012.- №1.-V.9.-P.158-163.
66. Razazi, M.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys-neodymium / M.B. Razazi, B.B. Ishov, A.B. Badalov // J. Innovaciencia (USA).- 2012. -V.4.-P.48-54.
67. Razazi, M.B. Physical-chemical and the rmodynamicproperties of aluminum alloys with cerium, praseodym ium and neodymium / M.B. Razazi, A.B. Badalov // Oriental journal of chemistry (USA).-2012.-№4.V.28.-P.1625-1629.
68. 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.
69. Сафаров, А.М. О взаимодействии 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.
70. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад.-М.:Мир.-1969.-150с.
71. 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.
72. Бирке, Н. Введение и высокотемпературное окисление металлов / Н. Бирке, Дж. Майер Пер.с анг. под ред. Ульянина Е.А. М.:Металлургия. -1987.-184 с.
73. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ахсотин, Е.А. Ефимов -М. Металлургия. -1981.-216 с.
74. Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии / А.П. Жуков, А.И. Малахов. 2-е изд. переработ, и доп.-М.:Выс.школа. -1991.-168 с.
75. Макалькин, И.А. Окисления магния и его сплавов при повышенных температурах / Макалькин И.А. // Прикладная химия. -1951.Т.234. -460 с.

76. L-de Broucere. Oxidation of Aluminum in air. // Jn St. Metals.-1945.-V.71.-P.131-133.
77. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов / -М.:Металлургия. -1976. -472 с.
78. Курдюмов, А.В. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В. Курдюмов, С. В. Инкин, В.С. Чулков. -М.:Металлургия.-1980.-196 с.
79. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления жидкого алюминия / Радин А.Я. // М.:Труды МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. -1981.-Вып. 49.-С. 73-88.
80. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов / Радин А.Я. // -М.:Наука.-1974.-С.116-122.
81. Иванов, В.Е. Металлокерамические компо-зиции на основе бериллия / В.Е. Иванов, В.Ф. Зелинский, С.М. Жданов // Порошковая металлургия.-1968.-№7.-С.33-36.
82. Папиров, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник / И.И. Папиров. -М.: Энергоиздат. -1981. -338 с.
83. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. -М.: Металлургия. -1965. -428 с.
84. Войтович, Р.Ф. Окисление сплавов титан-цирконий / Р.Ф. Войтович, Э.И. Головко, Л.В. Дьяконова // Защита металлов. -№5. -1976.- С.590-596.
85. Войтович, Р.Ф. Высокотемпературное окисление цирконий и гафния на воздухе / Р.Ф. Войтович, Э.И. Головко, Л.В. Дьяконова // Изв. АН. СССР. Металлы. -№1. -1975. С.75-79.
86. Войтович, Р.О. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р.О. Войтович, Э.И. Головко. -Киев.: Наукова Думка. -1980. - 285 с.
87. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / под ред. Н.Ф. Аношкина. - М.: Металлургия. - 1980. - 464 с.
88. Betz, F. Managing Technological Innovation: Competitive Advantage from Change (англ.). / F. Betz .-Wiley-IEEE.- 2003. - P. 158-159.

89. Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник / под ред. А. Т. Туманова и К. И. Портного. - М.- 1967.- 392с.
90. Венецкий, С.И. Рассказы о металлах / С.И. Венецкий. – Москва.: - Металлургия. - 1979. – 240 с.
91. Галахов, Р.Я. // Изв. АН СССР. ОХН. -№ 9. -1957. -С. 1032-1035
92. Курбонова, М.З. Высокотемпературное окисления сплавов системы алюминий-бериллий / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, [и др.] // 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.
93. Сафаров, А. М. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе: Автореф. дисс. на соискание док. тех. Наук / А. М. Сафаров. – Душанбе. -2012. -46с.
94. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди // Под ред. Шухардина С.В. М.: Наука.- 1979 г.
95. H. Li, S. Wang, H. Ye. // J. Mater. Sci. Technol. T. 25.- 2009.-569p.
96. Y. Liu, S. Liu, D. Li, T.M. Drwenski, W. Xue, H. Dang, S. Wang. Phys. Chem. Chem. Phys. T.14. -2012. -11160p.
97. Фирузи, С. Д. Свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного титаном, ванадием и ниобием: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук / С. Д. Фирузи. - Душанбе.-2021.-57с.
98. Arnold, F. HollemanVanadium / Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils. // Lehrbuch der Anorganischen Chemie (нем.). - №91-100. - Walter de Gruyter.-1985. - P. 1071-1075.
99. Кашин, Д.С. Защитные покрытия для жаропрочных чсплавово на основе ниобия / Д.С. Кашин, П.А. Стехов // Труды ВИАМ. -№6, -2016.-С.3-7
100. Захаров, В.В. / Захаров В.В., Елагин В.И., Филатов Ю.А. [и др.] // Технология легких сплавов. - № 4.-2006. -С. 20.

101. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с
102. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов/ -М.: Металлургия. -1987. -115с.
103. 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
104. Ганиев, И.Н. Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кальцием, стронция и барием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.Н. Жукова // Деп. ВИНИТИ. -Душанбе. -1988.-№ 2.-С.12-14.
105. 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. -№ 50(1).-P.18.
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 Academic 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: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М.З. Курбонова. – Душанбе. -2004. - 28 с.
112. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин, [и др.] – М.: Наука, -1981. – 215 с.
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. Добаткин, В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В.И. Добаткин, В.И. Елагин.: М.- 1981. -С.82-88
115. Умарова, Т.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы AI-V и Al-Nb / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // ЖПХ.№2.-1990. –С.434-436.
116. Коган, Б.И. Бериллий / Б.И. Коган, К.А. Капустинская - М.: Наука.-1975.-372 с.
117. Рохлин, Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы / Рохлин Л.Л. -М.: Наука. -1980. -190 с.
118. 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 ТНВ). -2019. -С.25-30.
119. Самиев, К. А. Теплофизические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов с редкоземельными металлами: Дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук / К. А. Самиев. -Душанбе.-2007.-146 с.
120. Дриц, М.Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов / М.Е. Дриц, А.М. Зусман. -М.:Металлургия. -1986. -244 с.
121. Бокиев, Л. А. Физико-химические свойства алюминиевого сплава

Al5Fe10Si с литием, магнием и церием: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук / Л. А. Бокиев. - Душанбе. 2020.-26с.

122. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, С.П. Медведев. Справочное издание под редакцией В.П. Глушко. -Т.1. -Кн.1 / -М.: Наука. - 1978. -496 с.
123. Джайлоев, Д. Х. Физико-химические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с щелочноземельными металлами: Дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук / Д. Х. Джайлоев. -Душанбе.-2019.-139 с.
124. Ganiev, I. N. Influence of lithium on specific heat and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB / I. N. Ganiev, M. T. Nazarova, U. Sh. Yakubov [et. al.] // ISSN 0018-151X, High Temperature.-2020.-V.58.-№1.-PP. 58–63.
125. Курбонова, М.З. Термодинамические функций алюминиевого сплава АВ1 с литием / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова, [и др.] // Мат. IV межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х.М. и Юсуфова З.Н.-Душанбе- 2019.- С.177 - 180.
126. Курбонова, М.З. Влияние лития на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АВ1 / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, [и др.]. // Мат. респ. научно-прак. конф. «Актуальные дифференциальные уравнения, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения».-Душанбе.-2019.-С.64- 68.
127. Назарова, М.Т. Влияние лития на термодинамические функции алюминиевого сплава АБ1 / М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова // Мат. респ. научно-теорет. конф. профес.-препод. состава и сотрудников ТНУ, посвящ.«Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021)» и «400-летию Миробида Саййидо Насафи». - Душанбе.- 2019.-С.88-90
128. Ниёзов, Х.Х. Физико-химические свойства сплавов особо чистого алюминия марок АК1 и АК1М2 с редкоземельными металлами:

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук / Х.Х. Ниёзов. - Душанбе.-2017.-26с.

129. 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.
130. Сафаров, А.М. Физико-химия алюминиевых сплавов с бериллием и редкоземельными металлами / Сафаров А.М., Ганиев И.Н., Одинаев Х.О. // Душанбе.:Филиала МГУ им. М.Ломоносова в г.Душанбе.-2011.-372 с.
131. Ганиев, И.Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Низомов З. // Известия Самарского научного центра РАН.-2014.-Т.16.-№ 6.-С.38-42.
132. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.Ф. Иброхимов // Доклады АН РТ.-2014.-Т.57.- № 7.-С. 588-593.
133. Beryllium-Aluminum Extrusions-Modern Metals. -1970.- № 9. -P. 74-76.
134. 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.
135. 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. -№1. -2019. -С.50-58.
136. Ганиев, И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов // Вестник Казанского технологического университета. -Т.21.-№8. -2018.-С. 11-15.
137. Beryllium-Aluminum Extrusions-Modern Metals. -№ 9. -1970. -P. 74-76.
138. Safarov M.M., Kobuliev Z.V., Zaripova M.A., Muhamadiev M.S. On rheological study of fresh cement paster (Dushanbe power) // Proceedings of

the 7 TPC. –Dundee.- 2005. -P.204-211.

139. 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.
140. Булкин, П.С. Общий физический практикум. Молекулярная физика. / П.С. Булкин, И.И. Попова. - М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 52 - 60.
141. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика / А.Н. Матвеев. - М.: Бином. Лаборатории знаний.- 2010. - 368 с.
142. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. -М.: Физматлит, -2006. - 544 с.
143. Кикоин, А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. - М.:Лань.- 2008.- 480 с.
144. Ниёзов, Х.Х. Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э.Бердиев. – Душанбе.: ЧДММ «Сармад»,-2017.-146 с.
145. 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.
146. 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, [и др.] // Вестник Казанского Гос. Тех. Унив. им. А.Н. Туполева. -2019.-Т.75.-№4.-С.16-22
147. Курбонова, М.З. Изменение температурной зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АБ1 с легированием калием / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова // Мат. респ научно-прак. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева.-Душанбе.-2019.-С.170-175.

148. 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. -№11. - 2015.- С. 10–26.
149. 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.
150. Сафаров, А.М. Сплавы алюминия с бериллием и РЗМ. / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев.– Берлин.:LAP LAMBERT, -2011. – 170 с.
151. Исмонов, Р.Д. Влияние таллия на анодное поведение сплава Al+1%Be / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, [и др.] // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 4 (40). С. 67 – 74.
152. Курбонова, М.З. Сплав на основе алюминия с бериллием / Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О. [и др.] // Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1002. Приоритет изобретения от 14.06.2019.
153. Курбонова, М.З. Сплав алюминия с бериллием / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова // Малый патент Республики Таджикистан №TJ 2001424 от 13.04.2020г. Приоритет изобретения от 13.04.2020г.
154. Рахимова, Н.О. Изучение механические свойства алюминиево-бериллиевых сплава (АБ1) с добавками титана / Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, [и др.]. // Респ. научно-теор. конф. профессорско-препод. состава и сотруд. ТНУ, посвя. «5500-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» - Душанбе. -2020. - С.234-235
155. Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1 / Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // 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

156. Курбонова, М.З. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1 / М.З. Курбонова, Н.О. Рахимова, И.Н. Ганиев, [и др.]. //Вестник ТНУ (серия естественных наук).- №2.-2020.- С. 187-195
157. Назаров, Ш.А. Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №2. С. 63–68.
158. Микроструктура и механические свойства сплавов V-Me(Cr,W)-Zr-(C,N,O) в зависимости от режимов химико-термической обработки/ Тюменцев А.Н., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П. и др.//ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2014, Т.37, вып.1. С. 27-33.
159. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер.– М.: Металлургия.- 1987.– 184 с.
160. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Металлургия. - 1974.– 472 с.
161. Лепинских, Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М.: Наука.- 1979.- 116 с.
162. Резенфельд, И.Л. Исследования анодного растворения алюминия в нейтральных средах / И.Л. Резенфельд, В.П. Перснанцева, В.Е. Зорина // Защита металлов. -1979. Т.15.-№1.-С.89-94.
163. Кеше, Г. Коррозия металлов. М: Металлургия. -1984. -400 с.
164. Назаров, Х. М. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Zn-Ca (Sr, Ba): Автореф. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / Х. М. Назаров. - Душанбе.-1995.-23 с.
165. Мондольфо Л.Ф. Структуры и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф.

Мондольфо. -М.: Металлургия. -1979. -639 с.

166. Норова, М.Т. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами / М.Т. Норова, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев [и др.]. // Доклады АН РТ. -1999. -№ 1-2. -С. 26-30
167. Норова, М. Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами: Автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук / М. Т. Норова. - Душанбе. - 2003. - 22с.
168. Fei Zhang. Xiao – Dong and others Homogenization heat treatment of 2099 AlLi Alloy / Fei Zhang, Jian Shen // Rare Metals. -2014. -V.33(1). -P. 28-36.
169. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. -Самара. - СГТУ.-2013.-81 с.
170. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. -М.: Металлургия. -1987. -115с.
171. Березникова, М.И. Анализ процесса производства ванадий-алюминиевой лигатуры внепечным алюминотермическим методом / М.И. Березникова. Современные наукоемкие технологии. -№ 8-2. - 2013. - С. 326-326
172. Захаров, В.В. Технология легких сплавов / В.В. Захаров, В.И. Елагин, Ю.А. Филатов [и др.] -№ 4. -2006. -С. 20.
173. Коршунов Б.Г., Резник А.М. Скандий. -М.-1987.-С.87-95
174. Паршин, А.Г. Питтинговая коррозия алюминия в нейтральных хлоридных растворах в условиях теплопередачи/ В.С. Пахомов, А.В. Мещеряков // Защита металлов. -1998. Т.34. -№ 4. -С.384-390
175. Ганиев, И.Н. Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кальцием, стронция и барием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.Н. Жукова //Деп. ВИНИТИ. -Душанбе. -1988.-№ 2.-С.12-14.
176. 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. -№ 50(1).-P.18.

177. 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 Academic publishing. -2011. -198 с.
178. 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.
179. Ганиев, И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев. –Душанбе.: Маориф. -2004. -190 с.
180. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова. -М.: Металлургия. -1973. -232 с.
181. 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.
182. Foley, R.T. Localized corrosion of aluminum alloys / R.T. Foley. Corrosion (USA). 1986. № 5б.- V.42.- P.277-278.
183. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплавов системы Al-Ca-Be нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Л.Р. Холикова, М.З. Курбонова, [и др.]. // Вестник современных исследований (науч. центр «Орка»).-Омск.-2018.-С.61-67.
184. Курбонова, М.З. Влияние хлорид – ионов на электрохимические свойства алюминиевых сплавов АБ1 со стронцием / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, [и др.] //Вестник ТНУ (серия естест. наук).-2018.-№1.-С.152-158.
185. Курбонова, М.З. Изучение электрохимических свойств сплавы АБ1 с добавками лития // Респ. научно-прак. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию периодической таблицы химических

элементов Д.Менделеева / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев. -Душанбе.-2019.-С.194-199.

186. Назарова, М.Т. Влияние лития на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 в среде электролита 3%-ного NaCl//Мат. респ. научно-прак. конф. на тему «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», посвящ. 60- летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., академика АН РТ Нуманова И.У. / М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова. - Душанбе. -2020.-С.259-263.
187. Курбонова, М.З. Анодное поведение сплава алюминия с бериллием АБ1 с барием в нейтральной среде NaCl // Респ. научно-прак. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова. -Душанбе. - 2019. -С.165-170.
188. Курбонова, М.З. Изучение электрохимических свойства сплавах Al-Be-Na, в среде электролита 0,3%-ного NaCl //Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудников ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел» и «400- летию Миробида Сайиидо Насафи». / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова. - Душанбе. - 2019.- С.91-92.
189. Курбонова, М.З. Анодное поведения сплавов системы Al-Be-Sr в нейтральной среде // Сб. мат. VI «Межд. научно-прак. конф. «Современные исследования и перспективные направления инновационного развития науки» / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Л.Р. Холикова.- Кемерово.:ЦНР «Большая книга».-2018.-С. 25-34.
190. Курбонова, М.З. Изучение электрохимических свойств алюминиевого - бериллиевого сплава АБ1, с добавками калия//Респ. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотруд. ТНУ, посвящ. «5500-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию

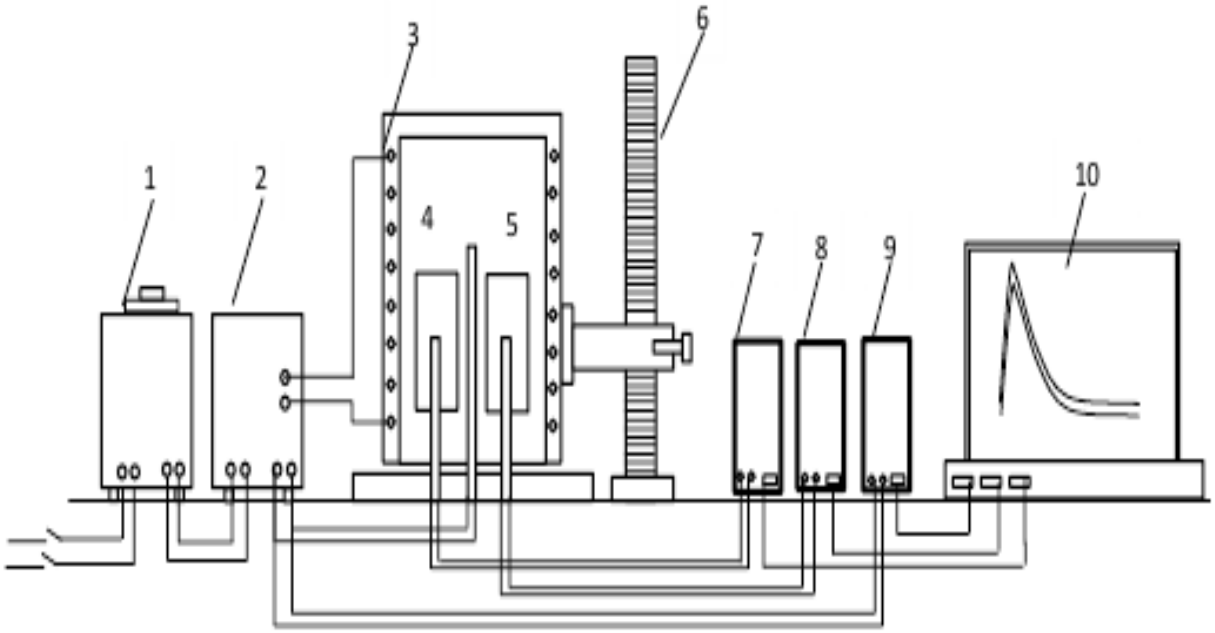
изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» / М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, [и др.]. - Душанбе. -2020.- С.91-92.

191. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. -М.: Металлургия. - 1971. -493 с.
192. 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.
193. Курбонова, М.З. Влияние магния на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита // VII Меж. научно - прак. конференции "Международный форум: проблемы и научные решения" / М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, Н.О. Рахимова [и др.]. -2021. Мельбурне, Австралия. С.603-608.
194. Ганиев, И.Н. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, М.З. Курбонова, [и др.] // Журнал неорганические материалы.: Москва. - Т.58, -№ 8. -2022. -С. 924–928
195. 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
196. Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 в среде электролита 0,03%-ного *NaCI //* 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. / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев -Душанбе.-2022.- С.203-208

197. Рахимова, Н.О. Электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с ниобием среде электролита 0,03%-ного NaCl / Рахимова Н.О., Эмомов И.А., Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Назарова М.Т. // Мат. респуб. научно-практической конференции «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук (27 мая 2022 г.). -Душанбе.-2022.-С.140-142

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1.



УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В РЕЖИМЕ «ОХЛАЖДЕНИЯ» [124-136]

1 - автотрансформатора; 2 - терморегулятора; 3 - электропечи; 4 - измеряемого образца; 5 - эталона; 6 - стопка электропечи; 7 - цифрового термометра измеряемого образца; 8 - цифрового термометра эталона; 9 - цифрового термометра общего назначения; 10 - регистрационного прибора.

Приложение 2.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Раҳимова Н.О.

муаллифи ихтироъ *Хӯлаи алюминию бериллий*

Ба ихтироъ нахустпатенти № TJ 1276 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Институти химияи ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Сафаров А.М., Курбонова М.З., Эмомов И.А., Исмонов Р.Д., Якубов У.Ш., Абуали Э.

Авлавияти ихтироъ 04.02.2022

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 04.02.2022

Аризаи № 2201633

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

22 июни **с.** 2022 **ба қайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 4 феврали **с.** 2022 **то** 4 феврали **с.** 2032

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

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 Национальной 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 Rept», 1984, №50
3. Патент РТ №TJ 322 от 30.03.2010 г.

(57) Изобретение относится к области легких конструкционных сплавов, для которых определяющим фактором является сочетание высокой удельной жесткости и прочности, высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах.

2

Целью изобретения является создание сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокий устойчивостью в коррозионно-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 3.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Қурбонова М.З.

муаллифи ихтирои *Хӯлаи алюминий бо бериллий*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1123 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Раҳимова Н.О., Назарова М.Т., Исмонов Р.Д.

Аввалияти ихтироъ 13.04.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 13.04.2020

Аризаи № 2001424

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
16 ноябри **с.** 2020 **ба қайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 13 апрели **с.** 2020 **то** 13 апрели **с.** 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1123
(51) C22C 21/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) 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 №TJ 323 от 30.03.2010 г. C22C21/00
2. «Nischin Steel Techn Rept», 1984, №50
3. Патент РТ №TJ 322 от 30.03.2010 г. C22C21/00
(57) Изобретение относится к литейным сплавам на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве конструкционного материала для эффективного применения их в конструкциях летательных аппаратов.

Целью изобретения является создание сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокий устойчивостью в коррозионно-активных средах.

Сущность изобретения заключается в том, что предложенный сплав содержит алюминий, бериллий и один элементов 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

Приложение 4.

«Утверждаю»
Генеральный директор
ОАО «ТАлКо»
_____А. Хомидзода
«25» 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 преподавании химии Курбонова М.З., декан химического факультета ТНУ Файзуллозода Э.Ф., к.х.н. ассистент кафедры методика преподавании 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 _____