

На правах рукописи

КУРБОНОВА МУКАДАС ЗАВАЙДОВНА

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

Специальность: 1.4.4 – Физическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

ДУШАНБЕ – 2026

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»

Научный консультант: доктор химических наук, академик НАН Таджикистана, профессор **Ганиев Изатулло Наврузович**

Официальные оппоненты: **Курзина Ирина Александровна** — доктор физико-математических наук, профессор, директор Центра исследований в области материалов и технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Махмадизода Муродали Махмади – доктор технических наук, доцент, начальник учебно-методического отдела Филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов» в г. Душанбе

Раджабов Умарали – доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибн Сино».

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, кафедра «Общая и неорганическая химия»

Защита состоится «21» сентября 2026 года в 9:00 часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.03 на базе государственного научного учреждения «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
Д.Т.Н., доцент

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В ряде высокотехнологичных отраслей промышленности для достижения прогресса активно применяются легкие алюминиевые сплавы. К их ключевым преимуществам относятся низкая плотность, высокая прочность при растяжении, способность сохранять устойчивость при воздействии высоких температур, высокая коррозионная стойкость и эффективная теплопроводность. Это обуславливает их использование в авиационно-космической и ракетной технике, атомной энергетике, электронике и электротехнике.

Алюминиево-бериллиевые сплавы являются перспективными конструкционными материалами для аэрокосмической техники благодаря низкой плотности, высокой пластичности, технологичности и хорошей свариваемости. Разработаны также сверхлегкие сплавы с плотностью 1,30–1,45 г/см³, близкой к плотности легких полимерных материалов.

В качестве легирующих добавок широкое применение получили щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и переходные металлы. Их использование позволяет целенаправленно изменять структуру и физико-химические свойства сплавов, обеспечивая требуемые эксплуатационные характеристики материалов для современной техники и приборостроения.

Из вышеизложенного видно, что исследование характера физико-химического взаимодействия алюминиевых сплавов с бериллием и выше указанных металлов, установление закономерностей строения и свойств соединений, твердых растворов и создания на этой основе новых легких сплавов является актуальной задачей.

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

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

В рамках исследования для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияния температуры и концентрации легирующих компонентов – щелочных металлов, элементов II группы, а также титана (Ti), ванадия (V) и ниобия (Nb) – на изменение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1*;

- выполнять расчёты термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для сплава AlBe1, легированного указанными элементами, при различных температурах и вариациях состава;

- изучить закономерности кинетики и выявлять механизмы процессов окисления исследуемого сплава в твёрдом и жидком состояниях с учётом введения щелочных, щелочноземельных элементов, а также представителей II группы, включая Ti, V и Nb;

– проанализировать влияние продуктов окисления на интенсивность и характер протекания окислительных процессов в легированных алюминий-бериллиевых сплавах;

– осуществить комплекс исследований основных электрохимических характеристик легированных сплавов на основе системы AlBe1 с целью оценки их устойчивости к воздействию агрессивных сред.

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

Научная новизна работы:

– впервые установлены закономерности изменения теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1, легированного щелочными металлами, а также элементами II группы (Mg, Zn, Cd) и переходными металлами (Ti, V, Nb) в зависимости от температуры и количественного состава сплавов.

– установлено отсутствие фазовых превращений и фазовых переходов в исследуемых сплавах в пределах изученного температурного диапазона, что указывает на их структурную стабильность при нагреве.

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

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

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

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

– выявлена функция легирующих компонентов в процессе формирования оксидных слоёв. Установлено, что даже при малом содержании добавки участвуют в образовании защитных оксидных плёнок, входя в состав основного оксида на основе Al и Be. Вторым фазообразующим компонентом выступают металлы щелочной группы (Li, Na, K), элементы II группы (Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd), а также переходные металлы (Ti, V, Nb), которые, помимо комплексных оксидов, формируют и самостоятельные фазы.

– установлена степень влияния различных легирующих элементов на электрохимическую стойкость модельного алюминий-бериллиевого сплава при содержании легирующих добавок до 1.0 мас. %. Показано, что введение

щелочных и переходных металлов способствует повышению коррозионной устойчивости сплавов, что обусловлено особенностями их электронного строения. Кроме того, выявлено, что увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе (на примере раствора NaCl) приводит к росту скорости коррозии вне зависимости от элементного состава сплава.

Практическая значимость работы заключается в:

- разработке новых составов алюминиево-бериллиевых сплавов, содержащих щелочных, элементами II группы и переходных металлов, с определенными физико-химическими характеристиками, которые могут быть рекомендованы для использования в промышленности;
- использовании полученных результатов как научной основы для разработки новых по составу и качеству сплавов;
- разработке состава сплавов на основе алюминия, защищённых патентами Республики Таджикистан: Патент РТ №ТJ1002. «Сплав на основе алюминия с бериллием», от 01.03.2019г.; Патент РТ №ТJ1123. «Алюминиевый сплав с бериллием» от 13.04.2020г.; Патент РТ №ТJ1276. «Сплав алюминий с бериллием» от 04.02.2022г. и акт испытания в ОАО «ТалКо» г. Турсунзаде.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения теплофизических характеристик (скорости охлаждения сплавов от времени, коэффициента теплоотдачи, удельной теплоёмкости) и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированных ЩМ, элементами II группы и титаном, ванадием и ниобием, их корреляционная зависимость от различных факторов;
- закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процессов высокотемпературного окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в твёрдом и жидком состоянии, содержащего щелочные элементы, элементы II группы и переходные металлы, в зависимости от температуры и концентрации легирующих добавок.
- результаты ИК-спектроскопического и РФА продуктов окисления, указанного модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с вышеуказанными металлами при высоких температурах;
- результаты исследования электрохимического поведения модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с ЩМ (Li, Na, K), элементами II группы (Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd) и ПМ (Ti, V, Nb) от концентрации раствора NaCl.

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

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

опубликованы в материалах следующих международных и республиканских научных симпозиумах, семинарах и конференциях:

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

– **республиканские:** Респ. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2018-2026); Респ. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения» (Душанбе, 2019); Респ. научно-практ. конф. на тему «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., проф., акад. АН РТ Нумонова И.У. (Душанбе, 2020); Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук» (Душанбе, 2022); общеунивер. научно-теор. конф. преподавателей и сотрудников ТНУ, посвящ. «30-летию принятия Конституции РТ», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» (Душанбе, 2024).

Публикации. Основные результаты отражены в 60 научных работах, в том числе, 2 монографиях, 15 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и в материалах 41 международных и республиканских конференций, а также получено 3 малых патента Республики Таджикистан и одного акта испытания.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объёмы исследований, обоснован выбор методов, сформулированы цель и изложены основные положения, выносимые на защиту результаты.

В первой главе приведены литературные сведения по структурообразованию и свойствам алюминия, бериллия, щелочных металлов, магния, цинка, кадмия, титана, ванадия, ниобия характеристики и области их использования, о взаимодействии сплавов систем алюминий-бериллий с ЦМ, ЦЗМ и переходными металлами с кислородом, а также по анодному поведению алюминиевых сплавов с этими металлами. В связи с отсутствием в литературе сведений о физико-химических свойствах промышленных алюминий-бериллиевых сплавов AlBe1 с ЦМ, элементами II подгруппы, титаном, ванадием и ниобием сделан вывод о необходимости выполнения исследований по данной теме.

Во второй главе приведены результаты исследования механической, температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций модельного алюминиевого сплавов AlBe1 с щелочными металлами, элементами II подгруппы, титаном, ванадием и ниобием.

Третья глава посвящена исследованию кинетики высокотемпературного окисления модельного алюминиевого сплавов AlBe1 с щелочными металлами, элементами II подгруппы, титаном, ванадием и ниобием.

В четвёртой главе приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения модельного алюминиевого сплава AlBe1 с щелочными металлами, элементами II подгруппы, титаном, ванадием и ниобием, в нейтральной среде раствора NaCl различной концентрации.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

Глава 2. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

Исследования микроструктуры и твердости алюминий-бериллиевого сплава (AlBe1), легированного магнием, цинком, кадмием, титаном, ванадием и ниобием позволяют точно определить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, а также наличие интерметаллидных фаз в сплавах. Микроструктуру сплава AlBe1, при легировании исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1. Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм.

На рисунках 1-3 приведены микроструктуры (x500) модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием. Видно, что сплавы с относительно малыми (0.05%) добавками магния, цинка и кадмия характеризуются довольно крупнозернистой структурой.

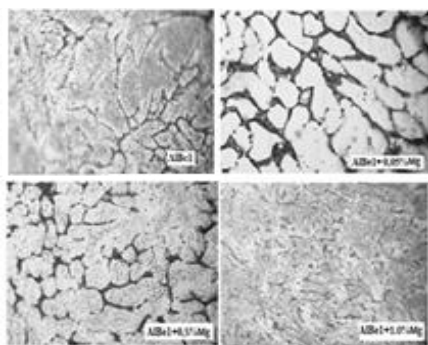


Рисунок 1 – Микроструктуры (х500) алюминиевого сплава AlBe1 легированного магнием, мас. %

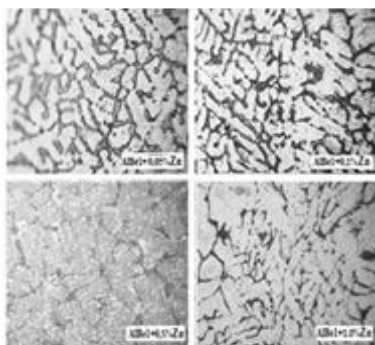


Рисунок 2 – Микроструктуры (х500) алюминиевого сплава AlBe1 легированного цинком

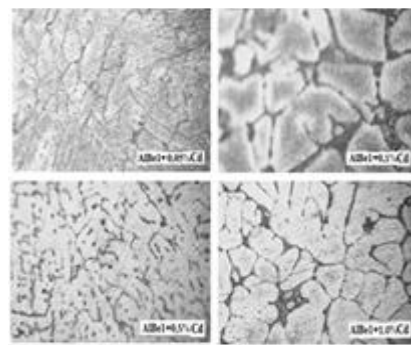


Рисунок 3 – Микроструктуры (х500) алюминиевого сплава AlBe1 легированного кадмием

Дальнейшее повышение содержания легирующего компонента измельчает микроструктуру алюминиевого сплава AlBe1 и она становится однородной и мелкозернистой. Как показывают результаты исследований, эти металлы являются наиболее эффективными добавками в плане увеличения твердости.

Результаты расчетов значений твердости и прочности модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием представлены в таблице 1. В ряду сплавов с магнием, цинком и кадмием наиболее высокую прочность и твердость имеют сплавы с добавками магния и кадмия.

Легированного титана, ванадия и ниобия на микроструктуру алюминиевого сплава AlBe1 оказывает аналогичное влияние как предыдущие элементы. Среда алюминиевых сплавов с титаном, ванадием и ниобием сплавы наиболее высокую прочность и твердость имеют сплавы AlBe1 с добавками титана и ниобия.

Таблица 1 -Твёрдость и прочность модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием

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

Аппаратура и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Изучение теплоёмкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоёмкости можно определить другие физические характеристики твёрдого тела: температуру и тип фазового

превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоёмкости и др.

Точный расчёт численного значения теплоёмкости теоретически невозможен, в связи с чем её находят экспериментальным методом. Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур использовался закон охлаждения Ньютона–Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоёмкости тела.

Если взять два одинаковых по формы металлических образца и охлаждать их в одну температуру, то по кривым охлаждения можно найти теплоёмкость одного образца, зная теплоёмкость другого (эталоны).

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

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (1)$$

где C_p^0 - удельная теплоёмкость металла;

ρ - плотность металла;

T - температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

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

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где dS - элемент поверхности,

T_0 - температура окружающей среды,

α - коэффициент теплоотдачи.

Приравняв выражения (2.1) и (2.2), получим

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha (T - T_0) \cdot dS \quad (3)$$

Полагая, что $C_p^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек объема, а α, T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно записать:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (4)$$

$$\text{или } C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (5)$$

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

Напишем соотношение (5) для двух образцов одинакового размера. В этом случае $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$. Делением одного выражения на другое получим:

$$C_{p1}^0 = C_{p2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{p2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}. \quad (6)$$

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

Для определения теплоемкости строятся кривые охлаждения исследуемых образцов и эталона. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени (термограммы) при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому, это процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть, это релаксационный процесс, который можно описать по времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью).

Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде:

$$\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1},$$

где ΔT – разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 – разность температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений, то есть при $\tau = 0$; τ_1 – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз. Измерение теплоёмкости проводилось на установке, схема которой представлена на диссертации в приложения 1.

Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций модельного алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования влияния добавок лития, натрия и калия на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функции модельного алюминиевого сплава AlBe1. Сплавы для исследования получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ, в интервале температур 750-850°C из алюминия марки А995 (ГОСТ 9498-79) и лигатуры на основе алюминия, содержащей 1.0 мас.% бериллия.

На весах марки АРВ-200 с достоверностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг взвешивали шихты из образцов синтезируемых сплавов. Получали сплавы с добавками в количествах 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% ЦМ (Li, Na, K).

Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.).

Определение теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения». Для определения скорости охлаждения строили кривые охлаждения образцов. Для оценки скорости охлаждения строились кривые зависимости температуры образцов от времени (рис. 4).

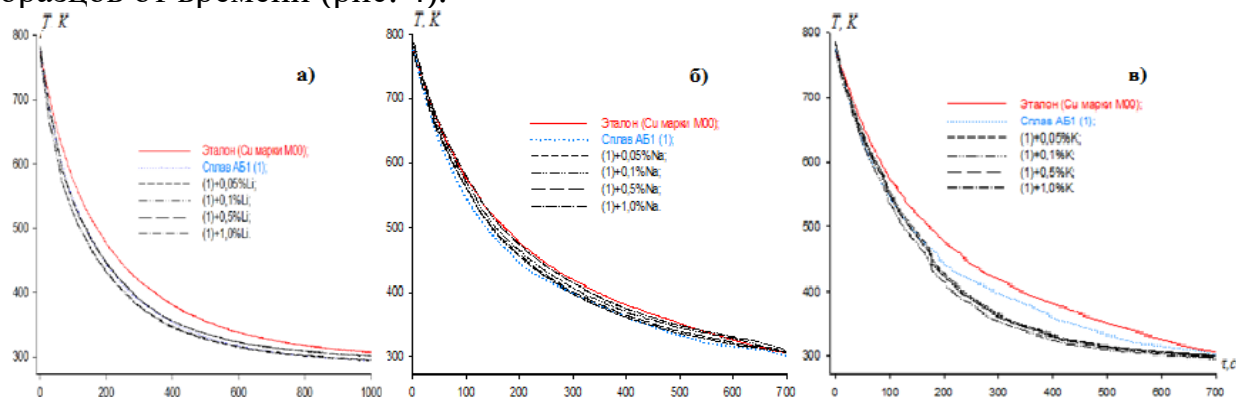


Рисунок 4 – Зависимость температуры (T) от времени охлаждения (τ) образцов модельного сплава AlBe1 с добавками лития (а), натрия (б) и калия (в)

Полученные графики зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава AlBe1 с литием, натрием и калием имеют вид наклонных линий, которые отражают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения (рис. 4).

На кривых охлаждения термические эффекты, связанные с фазовым превращением, не обнаружены. Дифференцируя уравнение:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (7)$$

(где a , b , p , k - постоянные величины для данного образца, τ - время охлаждения) получали уравнение, которое определяли значения скорости охлаждения сплавов.

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (8)$$

Нами были вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlBe1 с щелочными металлами и эталона с использованием выражения (8).

Кривые скорости охлаждения образцов из сплавов представлены на рисунке 5, обработкой которых установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk , которые приведены в таблице 2.

Далее используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов, по уравнению (6) была вычислена удельная теплоёмкость сплава AlBe1 с щелочными металлами и эталона.

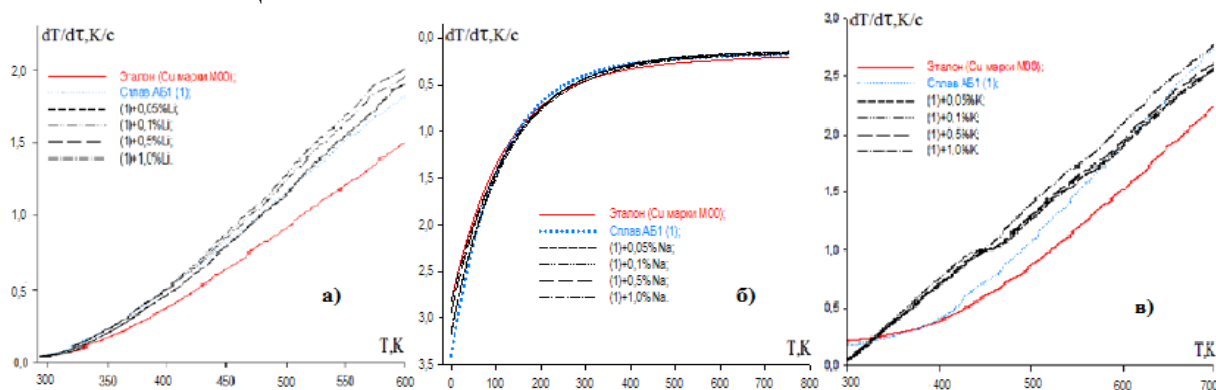


Рисунок 5 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlBe1(1) с литием (а), натрием (б), калием (в) и эталона

Таблица 2- Значения коэффициентов в уравнении (8) для алюминиевого сплава AlBe1 с ЦМ (литием, калием и натрием) и эталона (Cu марки M00)

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

Проводя полиномильную регрессию было получено следующее общее уравнение для описания температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (9)$$

Значения коэффициентов, a, b, c, d уравнении (9) для алюминиевого сплава с литием, натрием калием и эталона приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (9) для алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием, калием и эталона (Cu марки М00)

Содержание Li, Na и K в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции, R
AlBe1(1)	1665.90	-7.00	1.72	11.40	0.9954
(1)+0.05%Li	1846.04	-8.90	2.25	-1.54	0.9672
(1)+0.10%Li	2861.67	-15.71	3.69	-2.50	0.9489
(1)+0.50%Li	3101.95	-17.35	4.04	-2.72	0.9458
(1)+1.00%Li	3342.23	-18.98	4.38	-2.93	0.9426
(1)+0.05%Na	1661.12	-6.84	1.65	-1.08	0.9960
(1)+0.10% Na	1656.32	-6.68	1.58	-1.01	0.9970
(1)+0.50%Na	1672.42	-6.90	1.65	-1.07	0.9970
(1)+1.00%Na	1733.83	-7.04	1.62	-1.02	0.9980
(1)+0.05%K	-781.11	10.33	1.64	8.32	0.9985
(1)+0.10% K	-996.43	10.89	1.65	8.18	0.9969
(1)+0.50% K	-866.98	10.65	1.66	8.33	0.9966
(1)+1.0% K	-806.95	10.60	1.70	8.70	0.9985
Эталон	324.45	0.27	-2.87	0.14	1.000

Результаты расчёта удельной теплоёмкости (C_p^0) через 100 К представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) от температуры алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием, калием и эталона (Cu марки М00)

Содержание ЦМ в сплаве, мас. %	Т, К					Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	
0.0	0.7929	0.9611	1.1185	1.2391	1.2966	63.538
0.05%Li	0.7832	0.8978	1.0927	1.2756	1.3542	72.893
0.10%Li	0.7939	0.8806	1.1053	1.3181	1.3688	72.420
1.00%Li	0.7962	0.8791	1.1348	1.3876	1.4615	83.559
0.05%Na	0.8030	0.8760	1.0200	1.1730	1.2680	-
0.10%Na	0.8010	0.8650	1.0030	1.1540	1.2570	-
1.00%Na	0.8030	0.8550	0.9860	1.1360	1.2420	-
0.05%K	0.9128	0.9635	1.0057	1.0518	1.1070	21.27
0.10%K	0.9127	0.9634	1.0056	1.0517	1.1069	21.26
1.00%K	0.9114	0.9621	1.0038	1.0493	1.1039	21.12
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	10.419

Как видно из таблицы теплоемкость сплава AlBe1 от температуры (за 500К) и при увеличении концентрации лития увеличивается, за исключением температуры 400 К. Затем вычислили коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1 с щелочными металлами по уравнению (10), используя значения удельной теплоемкости и экспериментально полученные значения скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlBe1 с щелочными металлами.

Коэффициент теплоотдачи α – характеризует интенсивность теплообмена между поверхностью тела и окружающей средой.

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (10)$$

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

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и эталона (Cu марки M00) представлена на рисунке 6 (а,б). Видно, что с ростом температуры и содержания щелочных металлов в алюминиевом сплаве AlBe1 коэффициент теплоотдачи увеличивается.

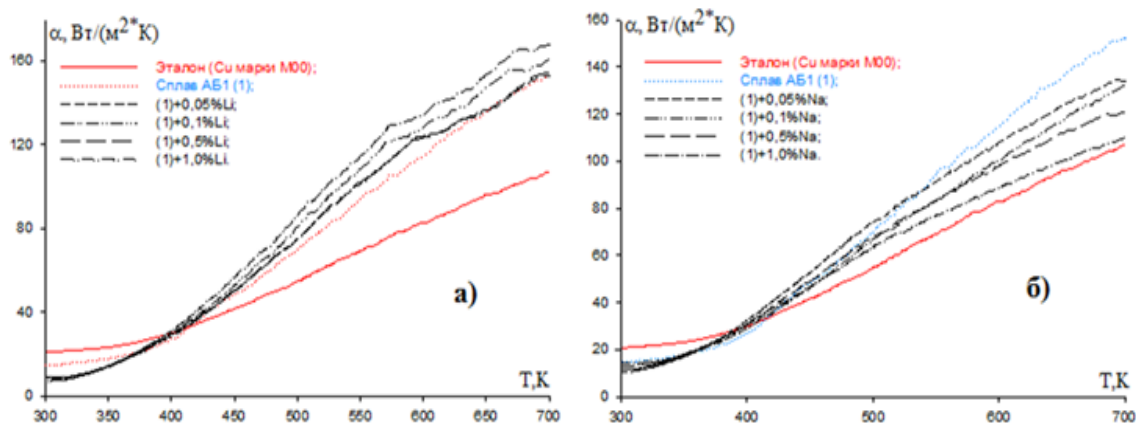


Рисунок 6 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlBe1 с литием (а), натрием (б) и эталона (Cu марки M00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (11) – (13) были использованы полиномы удельной теплоемкости по уравнение (9), значения коэффициентов которых приведены в таблице (5).

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (11)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (12)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (13)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/кг), энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава AlBe1, легированного ЦМ и эталона (Cu марки M00) показано в таблицах 5-7.

С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки лития натрия и калия в изученном концентрационном интервале (0.05 – 1.0 мас. %), до температуры 450К уменьшают теплоемкость исходного сплава AlBe1, выше этой температуры увеличивают.

Энтальпия и энтропия исходного сплава AlBe1 от содержания лития и натрия изменяются таким же образом, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки калия в изученном концентрационном интервале (0.05 – 1.0 мас.%) практически несколько снижают теплоёмкость исходного сплава AlBe1 и незначительно влияют на изменение его термодинамических функций.

Таблица 5 – Температурная зависимость изменение энтальпии (кДж/кг) алюминиевого сплава AlBe1, легированного ЦМ (Li, Na, K) и эталона (Cu марки M00)

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

Таблица 6 – Температурная зависимость изменение энтропии (кДж/кг·К) алюминиевого сплава AlBe1, легированного ЦМ (Li, Na, K) и эталона (Cu марки M00)

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

Видимо, указанные изменения теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого эвтектического сплава AlBe1 при легировании его щелочными металлами связано с измельчением и ростом степени гетерогенности структуры.

Таблица 7 – Температурная зависимость изменение энергия Гиббса (кДж/кг·К) алюминиевого сплава AlBe1, легированного ЦМ (Li, Na, K) и эталона (Cu марки M00)

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

Также изучена влияние добавок магния, цинка и кадмия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1.

Видно, что кривые зависимости температуры от времени охлаждения имеют вид наклонных линий, которые отражают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. Видно, что на термограммах термические эффекты, связанные с фазовым превращением или фазовым переходом не обнаружены.

Далее, вычислены скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава AlBe1 с магнием цинком, кадмием и эталона. Обработкой кривых установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком, кадмием и эталона значение которых приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком, кадмием и эталона (Cu марки М00)

Содержание Mg, Zn и Cd в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^3, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
0.0 (AlBe1)	326.86	9.62	446.96	5.78	3.15	2.58
0.05	326.66	9.63	446.59	5.80	3.15	2.59
0.10Mg	326.67	9.63	446.68	5,80	3.15	2.59
1.00 Mg	326.70	9.63	447.05	5.79	3.15	2.59
0.05Zn	321.98	9.87	453.34	0.06	3.18	2.73
0.10 Zn	322.13	9.86	453.26	0.06	3.18	2.73
1.00 Zn	322.14	9.86	453.35	0.06	3.18	2.73
0.05 Cd	326.98	9.62	448.33	5.75	3.15	2.58
0.10 Cd	326.83	9.63	448.61	5.76	3.15	2.58
1.00 Cd	326.84	9.63	448.70	5.76	3.15	2.58
Эталон	326.84	9.62	446.68	5.79	3.15	2.58

Значения коэффициентов, a , b , c , d для образцов из алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком, кадмием и эталона приведены в таблице 9. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость удельной теплоёмкости сплавов AlBe1 с магнием цинком, кадмием, которые описываются уравнением (9).

Таблица 9 – Значения коэффициентов a , b , c , d для алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком, кадмием и эталона (Cu марки М00)

Содержание Mg, Zn и Cd в сплаве, мас. %	$a, Дж/(кг \cdot K)$	$b, Дж/(кг \cdot K^2)$	$c, 10^{-2} Дж/(кг \cdot K^3)$	$d, 10^{-6} Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции, R^2
0.0 (AlBe1)	633.265	1.43	2.11	1.47	0.995
0.05 Mg	633.483	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10Mg	633.527	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Mg	634.632	1.43	2.11	1.47	0.999
0.05Zn	632.910	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10 Zn	630.850	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Zn	633.270	1.43	2.11	1.47	0.999
0.05 Cd	633.086	1.43	2.11	1.47	0.999
0.10 Cd	632.749	1.43	2.11	1.47	0.999
1.00 Cd	626.695	1.43	2.11	1.47	0.999
Эталон	324.454	0.27	0.028	0.142	1.000

Корреляция скорости охлаждения сплавов от температуры в рамках данной методики измерения характеризуется тем, что в зависимости от

содержания сплавов скорость охлаждения несколько меняется. Добавки магния, цинка и кадмия к алюминиево-бериллиевому сплаву значительного изменения в скорость охлаждения не вносят.

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 100 К показывают, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается.

Видно, что добавки легирующих компонентов в изученном концентрационном интервале (0.05-1.0 мас.%) незначительно увеличивает энтальпию и энтропию исходного сплава AlBe1. Значения энергии Гиббса показывают обратное закономерности и уменьшаются в значении.

Влияние легирующих элементов на теплоемкость сплавов AlBe1 характеризуется тем, что эти добавки приводят к небольшому изменению удельной теплоемкости в сторону меньших значений.

Таблица 10 показывает, результаты исследования теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в зависимости от температуры. С ростом температуры от 300 до 700 К значения теплоемкости модельного сплава AlBe1 с легирующими компонентами увеличивается.

Например, у сплава AlBe1, с добавками 0.05 мас.% титана с ростом температуры в диапазоне 300 до 700 К значения теплоемкости плавно увеличивается от 912.79 до 1106.35 (Дж/(кг·К)). Установлено, что при увеличении концентрации легирующего компонента значение теплоемкости уменьшается. Это закономерность можно наблюдать у сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием.

Таблица 10 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) от температуры алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием

Содержание Ti, V и Nb в сплаве, мас.%	T, К				
	300	400	500	600	700
Сплав AlBe1 (1)	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
0.05 Ti	912.79	962.74	1005.77	1050.70	1106.35
0.10 Ti	912.23	959.75	1002.51	1046.87	1099.19
1.00 Ti	909.15	958.42	1000.79	1041.45	1085.58
0.05 V	912.74	962.69	1005.72	1050.65	1106.30
0,10 V	912.19	959.71	1002.47	1046.83	1099.15
1.00 V	908.77	958.01	1000.37	1041.01	1085.12
0.05 Nb	912.62	962.03	1003.94	1043.66	1086.51
0.10 Nb	912.18	959.06	999.80	1039.15	1081.89
1.00 Nb	906.27	953.25	995.46	1036.76	1081.01
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием, ниобием и эталона были использованы полиномы удельной теплоемкости. Результаты расчета термодинамических функций этих сплавов представлены в таблицах 11-13.

Таблица 11 – Температурная зависимость изменение энтальпии (кДж/кг) алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием, ниобием и эталона (Cu марки М00)

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

Обобщающие результаты исследования теплоемкости, изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевых сплавов систем Al-Be1 представлены нами в таблицах 14-16. Из приведённых результатов измерений можно заключить, что наблюдаемая скорость охлаждения легированных сплавов изменяется с температурой монотонно.

Таблица 12 – Температурная зависимость изменение энтропии кДж/(кг·К) алюминиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием, ниобием и эталона (Cu марки М00)

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

Таблица 13 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием, ниобием и эталона (Cu марки М00)

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

Таблица 14 – Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) от температуры алюминиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% легирующего компонента и эталона (Cu марки М00)

Содержание Me в сплаве, мас%	Т, К				
	300	400	500	600	700
Эталон	384.98	397.66	408.00	416.86	425.10
Сплав AlBe1	912.83	962.78	1005.81	1050.74	1106.39
1.0%Li	796.20	879.10	1.1348	1387.60	1461.50
1.0%Na	803.00	855.00	0.9860	1136.00	1242.00
1.0%K	911.40	962.10	1.0038	1049.30	1103.90
1.0%Mg	914.20	964.15	1007.18	1052.12	1107.76
1.0% Zn	907.85	957.79	1000.83	1045.76	1101.41
1.0% Cd	906.26	956.21	999.24	1044.17	1099.82
1.0%Ti	909.15		1000.79	1041.45	1085.58
1.0% V	908.77	958.01	1000.37	1041.01	1085.12
1.0%Nb	906.27	953.25	995.46	1036.76	1081.01

Из таблицы 14 видно, что значения теплоемкости с ростом температуры для алюминиевых сплавов систем Al-Be (Ti, V, Nb) содержащих по 1.0 мас.% легирующего компонента растёт. Минимальное значение теплоемкости относится к алюминиевым сплавам с 1.0 мас.% лития, а максимальное к сплавам системы Al-Be с 1.0 мас.% магния. По величине удельной теплоёмкости сплавы двойных систем уступают алюминиевому сплаву AlBe1.

Следует отметить, что по мере перехода сплавов с литием к сплавам, легированным натрием и калием – удельная теплоёмкость уменьшается (табл. 14). Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlBe1 с ЩМ, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием в интервале температур 300 К – 700 К.

Таблица 15 – Зависимость изменение энтальпии (кДж/кг) от температуры для алюминиевого сплава AlBe1, с ЩМ, ЩЗМ, титаном, ванадием и ниобием и эталона (Cu марки М00)

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

Таблица 16 – Зависимость изменение энтропии (кДж/(кг·К)) от температуры для алюминиевого сплава AlBe1, с ЦМ, ЦЗМ титаном, ванадием и ниобием и эталона (Cu марки М00)

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

С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры энтальпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются (табл. 15-17).

Сравнительный анализ показывает, что при переходе от исходного алюминиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас.% легирующих компонентов значений теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов уменьшается. Закономерности изменений в значениях термодинамических функций (теплоемкость, энтальпия и энтропия) алюминиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас.% ЦМ (лития, натрия, калия) к сплавам с ПМ (титан, ванадий, ниобий) очень похожий. Изменение энергии Гиббса имеет противоположное значение.

Изменения термодинамических функций алюминиевых сплавов с ЦМ, ЦЗМ и переходными металлами показали увеличение теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов с ростом температуры. Показано высокий рост энергии Гиббса, при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием.

Таблица 17 – Зависимость изменение энергия Гиббса (кДж/кг) от температуры для алюминиевого сплава AlBe1, с ЦМ, ЦЗМ титаном, ванадием и ниобием и эталона

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

Теплоемкость характеризует природу веществ и поэтому зависит от их состава и агрегатного состояния. В классической теории теплоёмкости кристалл рассматривается как совокупность атомов (молекул), совершающих колебания с одной и той же частотой около положения равновесия, совпадающего с узлами кристаллической решётки. В связи с этим добавки до 0.5-1.0 мас. % легирующих компонентов к исходному алюминиевому сплаву AlBe1 практически мало влияют на изменение их термодинамических функций. Это можно связать со структурой вышеуказанных сплавов и влиянием строения внешнего электронного слоя атомов легирующих элементов. В связи с этим, с ростом температуры наблюдается увеличение теплоемкости, которое, как предполагается, обусловлено ангармонизмом колебаний атомов.

В целом, на основе выполненных экспериментальных исследований можно заключить, что полученные уравнения зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) от температуры для эвтектического алюминий-бериллиевого сплава AlBe1 с легирующими компонентами описывают свойства исследованных групп сплавов с точностью $R^2_{\text{корр.}} = 0.997 \div 0.999$.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlBe1 С ЭЛЕМЕНТАМИ I-II-V ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Методика исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

Значительный практический и научный интерес представляет исследование кинетики окисления сплавов и металлов с кислородом в газовых фазах. Информацию о процессе окисления можно получить в результате определения механизма окисления и кинетических параметров процесса.

Термогравиметрическим методом исследовались кинетика процесса окисления металлов и сплавов. Для изучения высокотемпературной коррозии металлов и сплавов обычно используют метод непрерывного взвешивания образцов. Определение кинетических параметров окисления сплавов и металлов дает возможность использовать данный метод. Применение его при высоких температурах и относительная простота аппаратного оформления обуславливают преимущество данного метода.

Кинетика окисления исследовалась на основе уравнения Аррениуса $k = A \cdot e^{-E/RT}$, описывающего зависимость константы скорости от температуры. Эксперименты проводили на термогравиметрической установке с печью угольного сопротивления и чехлом из оксида алюминия. Изменение массы образцов регистрировали с помощью катетометра КМ-8. Использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 мм и высотой 25–26 мм, предварительно прокалённые при 1273–1473 К до постоянной массы. Температуру измеряли платинородиевой термопарой, подключённой к потенциометру ПП-63.

Исследование фазового состава образующихся плёнок нами проводилось методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием. Для исследования кинетики окисления алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием на основании диаграмм состояния указанных систем синтезировали серии сплавов на основе сплава AlBe1, с добавками щелочных металлов. Исследования проводились на сплавах, содержащих: 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% лития, натрия и калия. Состав сплавов исследовали качественным и количественным анализом. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн.).

На рисунках 7-12 и в таблицах 18 и 19 приведены кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием при температурах 723, 773 и 823К.

На рисунке 7 показаны кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0.05 мас.% литием (б) при температурах 723, 773 и 823К. Как видно из них, процесс окисления происходит со степенной интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10-20 минут с последующим замедлением.

Скорость процесса окисления исходного сплава AlBe1 незначительно увеличивается при введении небольших добавок лития. Это означает, что при значительно больших толщинах оксидной пленки начинается замедление скорости окисления. При температурах 723К, 773К и 823К проводили окисление сплава AlBe1, содержащего 0.05 мас.% лития, в твёрдом состоянии (рис. 7б). В зависимости от времени и температуры видно незначительное увеличение скорости окисления данного сплава. Постоянное значение равно $13.5 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при 823К устанавливается к 20-30 минутам. Из таблицы 18 видно, что кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплава составляет 114.0 кДж/моль.

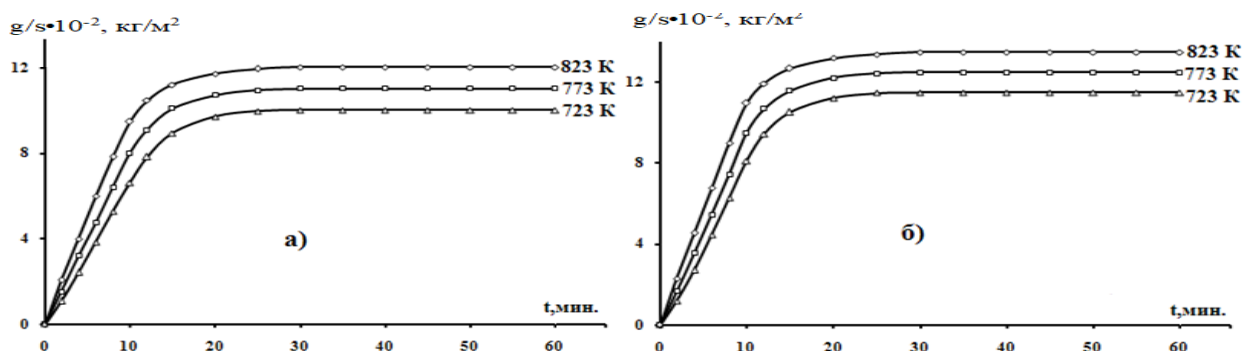


Рисунок 7 – Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0.05 мас.% (б) при температурах 723–823 К

На рисунке 8 приведены кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, содержащего 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% лития. Некоторое увеличение истинной скорости окисления (рис. 8 а,б) происходит при легировании алюминиевого сплава AlBe1 0.1 и 0.5 мас.% литием, а для сплава, содержащего 1.0 мас.% литий отмечено уменьшение энергии активации окисления. При этом энергии активации сплава, содержащего 0.05 мас.% лития, равняется 114.0 кДж/моль, а значение истинной скорости окисления при температурах 723К и 823К изменяется от $3.70 \cdot 10^{-4}$ до $4.33 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

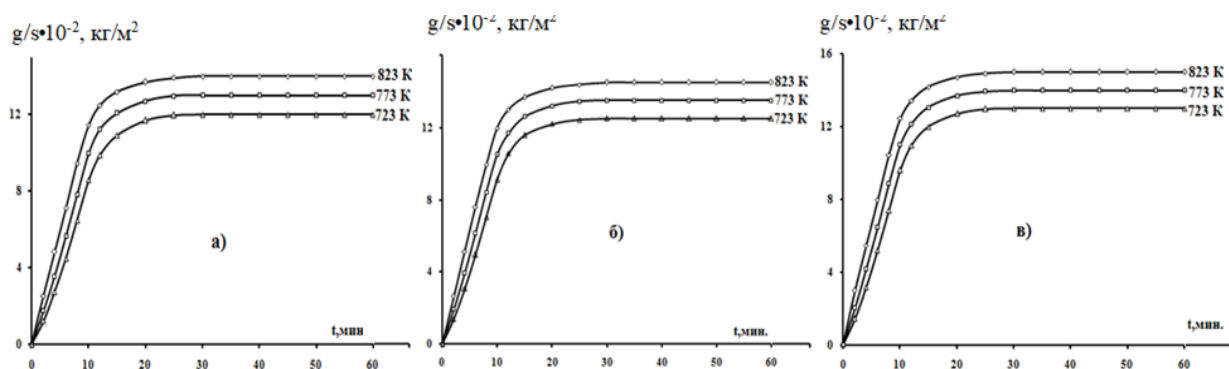


Рисунок 8 – Кинетические кривые окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, мас.‰: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Для сплава AlBe1, содержащего 0.1 мас.% лития, при этих же температурах, скорость окисления характеризуется величинами $3.74 \cdot 10^{-4}$ и $4.37 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, с кажущейся энергией активации 108.3 кДж/моль. Для сплава AlBe1 с добавками 0.5 мас.% лития значение кажущейся энергии активации составляет 102.1 кДж/моль, а скорость окисления равняется $3.79 \cdot 10^{-4}$; $4.42 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно (табл. 18). Интенсивное увеличение величины удельной массы образцов в первые 5-20 минут показывают кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0.1 и 0.5 мас. % лития (рис. 8 а, б).

В начальной стадии процесса окисления (по-видимому), образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными и хорошими защитными свойствами, что затормаживает процесс окисления.

Рост величины удельной массы образцов показывает, что процесс окисления в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с добавками 1.0 мас.% лития. В зависимости от температуры в пределах $3.83 \cdot 10^4$ до $4.46 \cdot 10^4$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (рис. 8 в) изменяется истинная скорость окисления сплава AlBe1 с добавками 1.0 мас.% лития. При этом кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 93.9 кДж/моль (табл. 18).

По результатам исследования построены квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с натрием и калием для выявления закономерностей и механизма протекания процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов. Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с добавками 0.05 мас.% лития (рис. 9а, б) для легированного 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в) мас.%, литием алюминиевого сплава AlBe1, отличаются от нелегированного сплава (рис. 10).

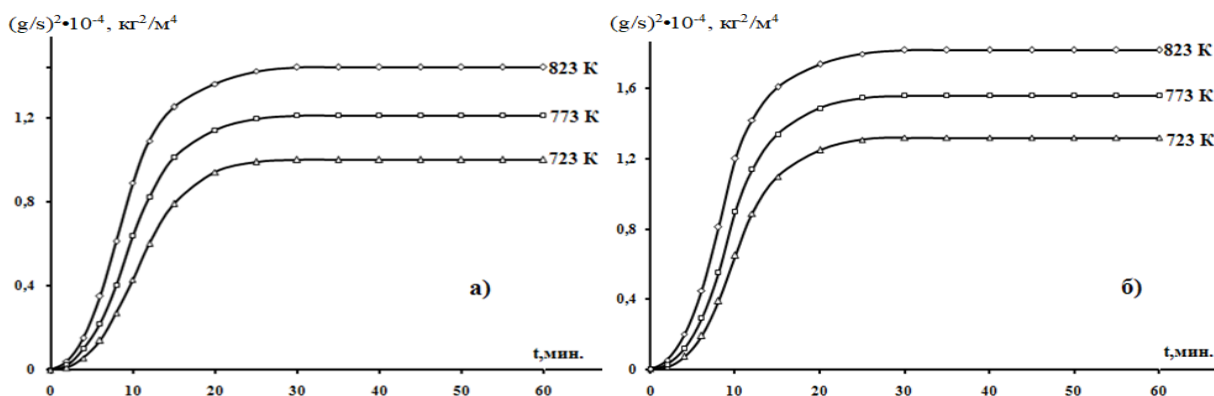


Рисунок 9 – Квадратические кинетические окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и сплава с 0.05 мас.% литием (б)

Аналогичный характер имеют кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 с натрием и калием, мас.%.: 0.05; 0.1; 0.5; 1.0. Резкое увеличение удельного веса образца в начальной стадии процесса окисления с дальнейшим его снижением показывают кинетические кривые сплава AlBe1. Заметное изменение массы образцов заканчивается примерно к 15-20 минутам и далее вплоть до 60 минут процесс окисления не изменяется.

Первоначальное окисление происходит с образованием не сплошной пленки в течение 15 минут и протекает по линейному закону, затем по мере образования плотного оксида процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и подчиняется параболическому закону.

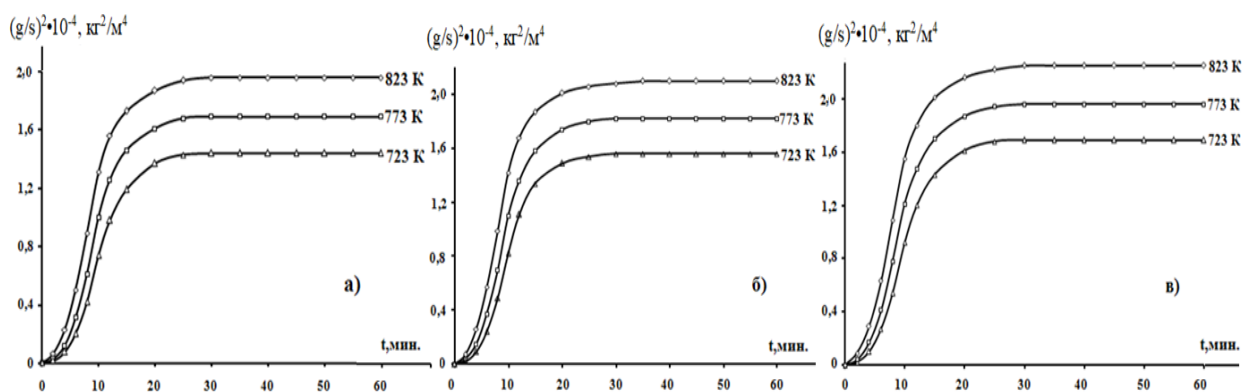


Рисунок 10 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием в концентрациях: 0.1 мас. % (а); 0.5 мас. % (б); 1.0 мас. % (в)

Процесс окисления сплава AlBe1 с добавками 0.1, 0.5; 1.0 мас. % натрия и калия подчиняются гиперболической зависимости (табл. 19), что следует из оценки квадратических кривых окисления. Изохронны окисления алюминий-бериллиевого сплава AlBe1 с литием показывает, что от содержания легирующего компонента скорость окисления алюминиевого сплава AlBe1 увеличивается. При этом уменьшается кажущаяся энергия активации окисления с увеличением концентрации натрия до 1.0 мас. %.

Таблица 18 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием в твердом состоянии

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

В таблице 19 приведены результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплава AlBe1 с литием, натрием и калием в твердом состоянии в виде зависимости $(\text{g/s})^2 - \tau$ (рис. 20) для алюминиевого сплава AlBe1, содержащего от 0.05 до 1.0 мас. % лития при температурах 723K, 773K и 823K. В уравнении $y=kx^n$ значение $n=2 \div 5$, следовательно, можно заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 19 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с литием, натрием и калием в твёрдом состоянии

Содержание Li, Na, K в сплаве, мас.%	Температура окисления,	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-3} - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 0,689x$	0.994
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,016x^2 + 0,964x$	0.994
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-3} + 0,001x^3 - 0,045x^2 + 1,302x$	0.994
0.5 Li	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 - 0,001x^2 + 0,972x$	0.988
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,030x^2 + 1,301x$	0.991
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-5} + 0,001x^3 - 0,070x^2 + 1,719x$	0.993
1.0 Li	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 1,023x$	0.988
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,035x^2 + 1,384x$	0.991
	823	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-1} + 0,001x^3 - 0,078x^2 + 1,829x$	0.994
0.5 Na	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,885x$	0.989
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,022x^2 + 1,196x$	0.990
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-4} + 0,000x^3 - 0,058x^2 + 1,588x$	0.992
1.0 Na	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 + 0,001x^2 + 0,944x$	0.989
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,028x^2 + 1,284x$	0.990
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-2} + 0,001x^3 - 0,066x^2 + 1,688x$	0.993
0.5 K	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 + 0,007x^2 + 0,817x$	0.989
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,018x^2 + 1,124x$	0.989
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-5} + 0,002x^3 - 0,051x^2 + 1,486x$	0.991
1.0 K	723	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,001x^3 + 0,004x^2 + 0,880x$	0.989
	773	$y = -0,5x^4 \cdot 10^{-2} - 0,001x^3 - 0,021x^2 + 1,192x$	0.989
	823	$y = -0,6x^4 \cdot 10^{-3} + 0,002x^3 - 0,057x^2 + 1,571x$	0.992

При этом состав и структура продуктов окисления сплавов являются одним из важных факторов, влияющих на поведение сплавов при высоких температурах, что следует при анализе их кинетических кривых.

На рисунках 11 и 12 приведены дифрактограммы продуктов окисления сплава AlBe1 и сплавов с добавками 1.0 мас.% лития, натрия и калия. Основы фазового состава оксидных пленок исходного алюминиевого сплава AlBe1 состоит из оксидов Al_2O_3 и гидроксида $Al(OH)_3$, BeO и $Al_{21.333}O_{32}$, образовавшихся при окислении сплава (рис. 11a). Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3 определено, что при окислении сплава AlBe1 с 1.0 мас.% литием образуются продукты окисления, состоящие из оксидов и гидроксидов Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ и сложных оксидов $(Li_2O)(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$; $LiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$ и Li_2BeH_4 , что показаны на штрихдифрактограмме исследуемого сплава (рис. 11б).

Методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении сплава AlBe1 с 1.0 мас.% натрием образуются продукты окисления, состоящие из химических соединений Al_2O_3 , $AlOOH$, BeO, $Na_{2.74}Al_{22}O_{38}$, NaO_3 и NaOH, что показано на рисунке 12(a). Образующиеся при окислении сплава AlBe1 с 1.0 мас.% калием продуктов показывают, что при окислении образуются соединения Al_2O_3 , $K_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$, KO_3 , KO_2 и $K(H_2O)OH$ (рис. 12б).

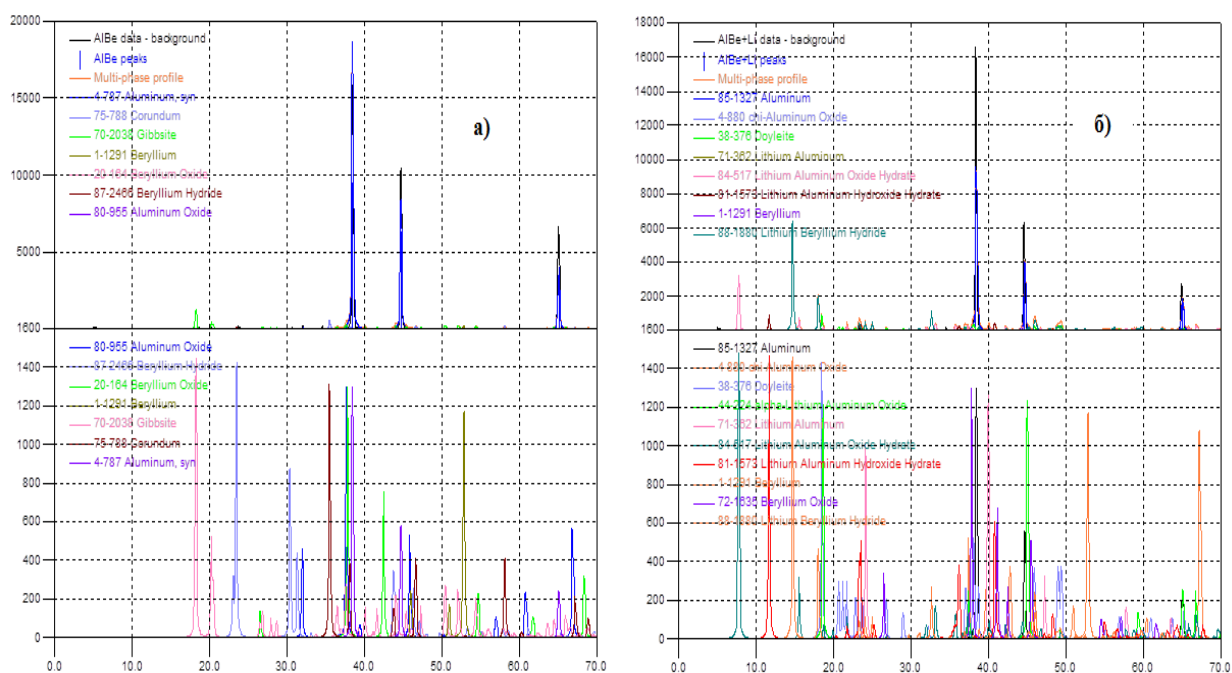


Рисунок 11– Дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а) и с добавками 1.0 мас.% лития (б)

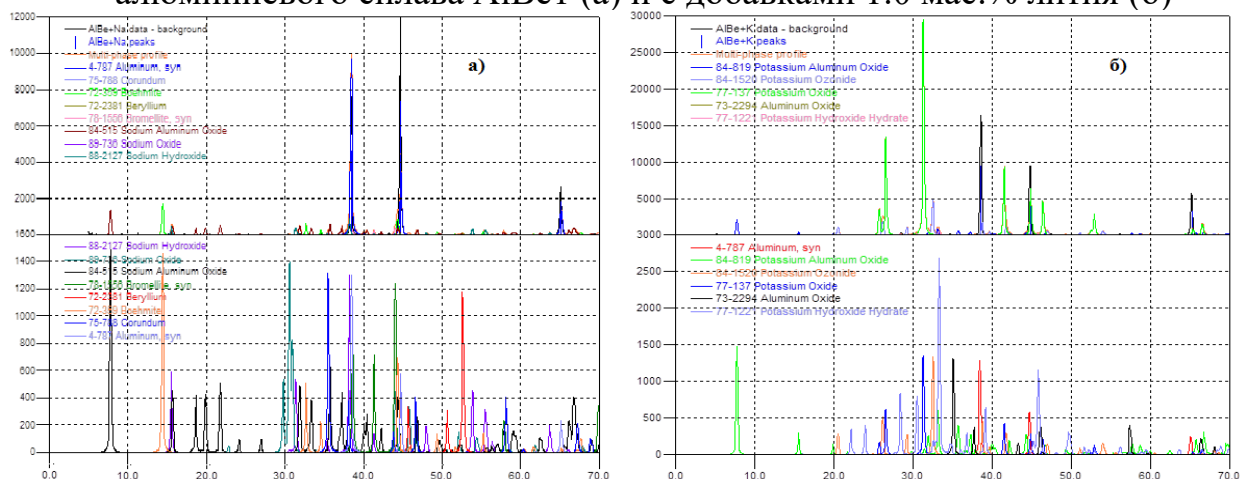


Рисунок 12 – Дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1 (а), с 1.0 мас.% натрием (а) и калия (б)

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с щелочноземельными металлами

Окисление сплавов системы алюминий-бериллий. Для исследования процесса высокотемпературного окисления твердых алюминиево-бериллиевых сплавов нами были синтезированы сплавы в полном концентрационном интервале. Состав сплавов и результаты исследования представлены на таблицах 20 и 21.

Согласно, диаграммы состояния системы Al-Be, окисление сплавов проводили в интервале температур 823-1473 К в атмосфере воздуха. Окисление чистого алюминия проводили при температурах 873 и 923К, не превышающих точку плавления металла. Образовавшаяся тонкая оксидная пленка в начальном этапе окисления приводит к замедлению процесса. В итоге, к 25-30 минутам увеличение удельной массы не наблюдается. Скорость окисления при исследованных температурах составляет $2.38 \cdot 10^{-4}$ и $3.17 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹,

соответственно. Кажущаяся энергия активации составляет 147,5 кДж/моль (табл. 20).

Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-бериллий при 873 К характеризуются увеличением и удельной массы образца в первые 10 минут. После 20 минутной выдержки окисления практически прекращается. В этом случае наглядно проявляется защитная способность плёнки, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Таблица 20 – Кинетические параметры процесса окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий, в твердом состоянии

Содержания бериллия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления (К. 10^{-4}), $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	873/ 923	2.38 /3.17	147.50
0.03	823/ 873	2.22/ 2.73	132.00
0.10	823/ 873	2.5 /3.17	110.85
0.80	823 /873	2.76/ 3.33	104.29
5.00	823 /1073	3.12 /4.16	179.32
20.00	823 /1223	3.41 /4.76	152.96
40.00	823 / 1273	3.59/ 5.00	143.45
60.00	873 /1373	4.15 /5.17	95.63
80.00	873/ 1373	4.92 /5.83	76.66
100.00	873 /1473	5.23/6.25	71.89

Кривые окисления укладываются на прямые в координатах $(\text{g/s})^2\text{-t}$, что отражает параболический характер кинетики окисления сплавов. Для получения полной информации о процессе окисления, кроме кинетики процесса, необходимо было исследование образующихся оксидных пленок. Продукты окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом (РФА). РФА продуктов окисления свидетельствует, что пленка, образующаяся на поверхности сплава, в основном состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и BeO (табл. 21).

Таблица 21 – Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы алюминий-бериллий, в твердом состоянии

Содержание бериллия в сплаве, мас. %	Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления, см^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА
0.00	427,465,615,650,775, 1100	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
0.10	460,615,660,780, 520,580,710,750,765, 1010,1410,1640	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ BeO·3Al ₂ O ₃
20.00	435;445;480; 620, 775;830;890;950;1580;1680 520;560;760;1010; 1400;1640	BeO ·Al ₂ O ₃ ; BeO·3Al ₂ O ₃
40.00	445;470;610;660;780, 990;1700, 151;570;645;770;1400	BeO·Al ₂ O ₃ 3BeO·Al ₂ O ₃
60.00	430;440;445;470;550; 680;870;980;1620;1680; 525;580;630;725;1410	BeO· Al ₂ O ₃ 3BeO·Al ₂ O ₃
80.00	460;475;520;605;770; 850;980;1640;1730; 790;1420	BeO·Al ₂ O ₃ BeO

Сложные оксиды $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (BeAl_2O_3) образуются только над сплавами, содержащими более 20 мас. % бериллия, хотя основной фазой является BeO . Результаты РФА продуктов окисления сплавов системы алюминий-бериллий подтверждались также и данными ИК-спектроскопии (табл. 21). В продуктах окисления сплавов системы Al-Be богатых бериллием, оксид бериллия является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 520, 580, 800, 1410 см^{-1} . Полосы поглощения при 445, 470, 610, 980, 1680, 1640 см^{-1} в ИК-спектрах относятся, по-видимому, к сложному оксиду $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий с щелочноземельными металлами

Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-кальций.

Нами исследовалось кинетика окисления жидких и твердых сплавов тройной системы алюминий-бериллий-ЩЗМ в атмосфере воздуха. Была получена серия сплавов по двум разрезам, т.е. при постоянном содержании кальция (2.5 мас.%) с различными добавками бериллия (0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.%) и при постоянном содержании бериллия (1.0 мас.%) с различными добавками кальция, стронция и бария (0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.%). Результаты исследования представлены на рисунке 13 и в таблицах 22 и 23.

Кинетические кривые окисления жидких алюминиево-кальциевого сплавов содержащих 0.0; 0.005 и 0.01 мас.% бериллия приведены на рисунке 20. Кривые имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10 минут и с последующим замедлением процесса. С увеличением температуры тоже наблюдается рост скорости окисления. Введение небольших добавок бериллия незначительно снижает скорость процесса окисления алюминиевых сплавов. Замедление скорости окисления начинается при значительно больших толщинах пленки.

Рост окисления при исследованных температурах с увеличением концентрации бериллия снижается от $5.83\cdot 10^{-4}$ до $3.98\cdot 10^{-4}\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации при этом увеличивается от 48.6 до 78.2 кДж/моль (табл. 26).

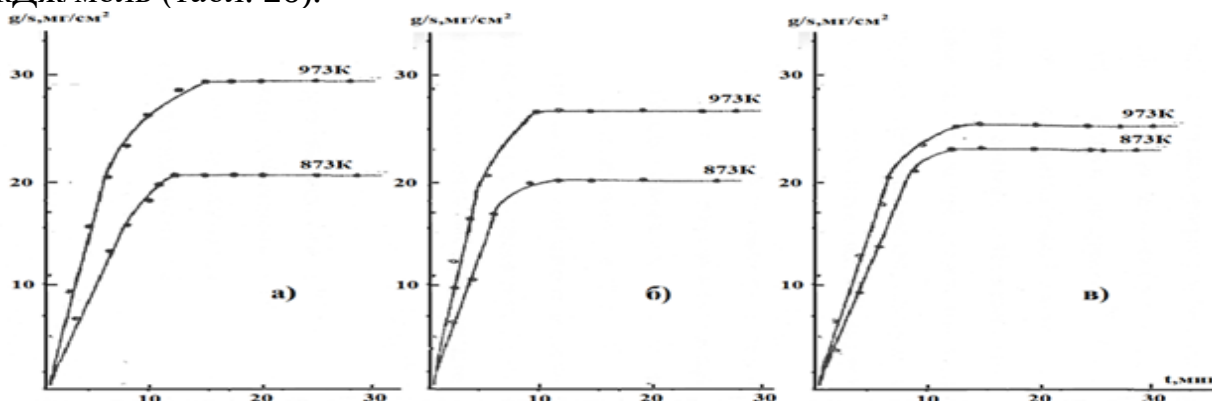


Рисунок 13 – Кинетические кривые окисления жидкого алюминиево-кальциевого (2.5 мас.%) сплава, легированного бериллием, мас.:%: 0.0 (а); 0.05(б); 0.01(в), в жидком состоянии

Такая тенденция наблюдается и при дальнейшем увеличении концентрации бериллия до 0.5 мас.%. Сплавы второго разреза тройной системы Al-Be-Sr были исследованы при постоянном содержании бериллия (1.0 мас.%) с добавками кальция (0.01-0.5 мас.%). Процесс формирования оксидной пленки начинается в более раннем периоде, по сравнению со сплавами первого разреза.

Таблица 22 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Be-Ca, в жидком и твердом состоянии

Содержание компонентов в Al, мас.%		Температура окисления, К (состояние)		Истинная скорость окисления. К 10 ⁻⁴ , кг·см ⁻² ·сек ⁻¹		Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	
Be	Ca	жидкий	твердый	жидкий	твердый	жидкий	Твердый
--	2.5	873 / 973	723/793	5.0/5.83	5.4/6.6	48.6	173.88
0.01	2.5	973 / 1073	723/793	3.98/4.83	6.2/7.1	78,2	114.39
0.05	2.5	1023 / 1073	723/793	3.83/4.66	6.6/7.5	95,8	102.06
0.1	2.5	1023 / 1073	723/793	3.75/4.16	6.1/7.0	119.2	120.22
0.5	2.5	1023 / 1073	723/793	3.35/4.00	5.4/6.4	137.2	175.51
1.0	—	1023 / 1073	723/793	4.16/5.00	6.1/6.6	198.3	84.65
1.0.	0.01	1023 / 1073	723/793	5.00/6.25	5.5/6.1	174.0	105.63
1.0	0.05	973 / 1073	723/793	5.50/6.66	4.1/5.0	155.65	153.02
1.0	0.1	973 / 1073	723/793	5.66/6.83	3.8/4.6	95.50	228.14
1.0	0.5	973 / 1073	723/793	5.83/7.08	2.6/3.8	63.00	282.55

Продукты, образовавшиеся при окислении сплавов, исследованные рентгенофазовым анализом, свидетельствуют, что фазовый состав оксидной пленки состоит из γ -Al₂O₃ и оксидов сложного состава 3CaO·Al₂O₃; 5CaO₃Al₂O₃; Ca₁₂Be₁₇O₂₉ и CaO·Al₂O₃.

Также исследовался процесс окисления твердых сплавов тройной системы Al-Be-Ca, составы которых указывались выше. Сплавы исследовали при температурах 723 и 793К. Результаты исследования тоже представлены в таблице 22.

С ростом температуры наблюдается увеличения скорости окисления для всех исследованных сплавов данного разреза. Анализ кривых показывает, что добавка бериллия до 0.05 мас.% незначительно влияет на окисляемость алюминиево-кальциевых сплавов. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к снижению скорости окисления твердых алюминиево-кальциевых сплавов.

В продуктах окисления данных сплавов исследованным методом ИК-спектроскопии и РФА обнаружены следующие оксиды 5CaO·3Al₂O₃; Ca₁₂Be₁₇O₂₉; 3CaOAl₂O₃ и α-Al₂O₃.

Окисление сплавов тройной системы алюминий-бериллий-стронций.

Окислению подвергались сплавы, полученные вдоль двух разрезах как системы Al-Be-Sr. Кинетические кривые окисления алюминиево-стронциевых сплавов, легированного бериллием при температурах (773 и 823К) имеют параболический вид. Кривые окисления нелегированного сплава имеют линейный характер. Линейная зависимость сохраняется в течение 10 минут, далее по мере образования плотной оксидной пленки, характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной пленки заканчивается к 20-30 минутам.

Такую закономерность можно объяснить активностью второго компонента сплава и его концентрацией, в данном случае стронция. По-видимому, стронций окисляется активнее, чем алюминий, и оксид стронция в чистом виде имеет пористое строение. В дальнейшем в процессе пленкообразования основную роль играет оксид алюминия. Пленка оксида алюминия как обычно имеет хорошие защитные свойства. Здесь возможно образование оксидов сложного состава на основе оксида алюминия. Кривые окисления укладываются на прямые в координатах (g/s)² - t, что свидетельствуют о параболическом характере кинетики окисления сплавов системы Al-Sr-Be.

Характер кинетических кривых показывают, что окисления протекает по параболическому закону. Константы скорости окисления при температурах 723К и 793К составляет от $8.3 \cdot 10^{-4}$ до $7.8 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и от $10.0 \cdot 10^{-4}$ до $9.6 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при добавки 0.01 до 0.05 мас.% бериллия. Кажущаяся энергии активации процесса окисления сплавов изменяется от 191.44 до 305.80 кДж/моль (табл. 23). Увеличение содержания бериллия до 0.05 мас.% приводит к снижению, величины удельной массы (g/s) до 20 мг/см⁻¹.

Таблица 23 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов системы Al-Be-Sr, в твердом состоянии

Содержание сплавов, мас.%			Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, (К·10 ⁻⁴) кг·м ⁻² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Be	Sr			
97.50	--	2.5	723/793	9.1 /10.8	136.70
97.49	0.01	2.5	723/793	8.3/10.0	191.44
97.45	0.05	2.5	723/793	7.8/9.6	305.80
97.40	0.1	2.5	723/793	8.0/10.1	282.90
97.00	0.5	2.5	723/793	8.5/10.4	185.30
99.00	1.0	-	723/793	3.5/4.2	561.50
98.99	1.0	0.01	723/793	3.6/5.1	510.60
98.95	1.0	0.05	723/793	4.4/6.6	440.70
98.90	1.0	0.1	723/793	4.7/78,3	382.80
98.50	1.0	0.5	723/793	5.6/9.7	143.58

Наоборот, окисление твердого сплава системы алюминий-стронций, легированного 0.1 мас.% бериллием, как и следовало ожидать, протекает с большим диффузионным затруднением. Привес массы сплава нарастает медленно, наибольшие его значения равное 37 мг/см², достигается при температуре 823К, а наименьшее -22.5 мг/см² при 773 К. Кажущаяся энергия активации данной реакции составляет 282.9 кДж/моль.

С увеличением концентрации бериллия до 0.05 мас.% наблюдается снижение константы скорости окисления. Дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к росту удельной массы образцов. Образовавшаяся при окислении сплава оксидная пленка проявляет защитные свойства на ранних стадиях процесса окисления.

Продукты окисления исследовали методом ИК – спектроскопии и рентгенофазовым анализом, результаты приведены на таблице 24. В продуктах окисления указанных сплавов, обнаружены полосы поглощения при 425, 455, 460, 610, 640, 680, 685, 790 см⁻¹ относящиеся к γ- Al₂O₃; 450, 515, 677, 690, 788, 877 см⁻¹ к оксиду сложного состава 3SrO·Al₂O₃ и 463, 805, 785, 646, 614, 400 см⁻¹ к оксиду состава SrO·Al₂O₃.

Таблица 24 – Фазовый состав продуктов окисления твердых сплавов системы Al-Be-Sr по данным ИКС и РФА

Состав сплавов, мас.%			Частота, см ⁻¹	Фазовый состав
Al	Be	Sr		
97.40	0.1	2.5	425,455, 645, 680, 790;	γ - Al ₂ O ₃
			450; 677, 788, 775, 877	3SrO·Al ₂ O ₃
			465-400,785, 646, 614, ..	SrO·Al ₂ O ₃
98.99	1.0	0.01	435,460, 640 677, 788, 809;	γ - Al ₂ O ₃
			450, 690, 805,785;	3SrO·Al ₂ O ₃
			646, 614, 463.	SrO·Al ₂ O ₃
98.95	1.0	0.05	425,460, 640,610 400, 450, 788;	γ - Al ₂ O ₃
			690, 515,478 805,785;	3SrO·Al ₂ O ₃
			646, 614, 465, 400	SrO·Al ₂ O ₃

Окисления сплавов тройной системы алюминий – бериллий - барий.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Be-Ba, в жидком и твердом состоянии приведены в таблице 25.

Кинетические кривые окисления жидких и твердых алюминиево-бариевых сплавов, легированных бериллием, показывают, что процесс окисления подчиняется параболическому закону. С ростом температуры и увеличением концентрации бериллия до 0.1 мас. % скорость окисления жидких сплавов растет незначительно.

Такая закономерность, по-видимому, объясняется концентрацией и активностью бария. Легирование бериллием в пределах исследованных составов не оказывает сильное влияние на окисляемость алюминиево-бариевого сплава. Максимальное увеличение массы при температуре 1073 К составляет 24 мг/см², минимальное 17 мг/см².

Исключения составляет сплав, содержащий 0.5 мас.% бария, скорость окисления которого незначительно выше, чем у остальных сплавов. Для всех сплавов начальный участок формирования пленки, характеризуется большими скоростями окисления.

Скорости окисления, вычисленные по касательным, проведенным от начала координат к кривым, имеет порядок 10⁻⁴. Зависимость скорости окисления от состава при различных временах выдержки представлены в виде изохронны для сплавов системы Al-Be-Ba. Для обоих разрезов характерным являются то, что минимуму значений энергии активации соответствует максимум скорости окисления.

Добавка бериллия в пределах 0.5 мас.% к сплаву Al+2.5мас.% Ba незначительно уменьшают окисляемость основного сплава, а увеличение концентрации бария выше 0.1 мас.% приводит к приращению массы основного сплава AlBe1.

Таблица 25 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Al-Be-Ba, в жидком и твердом состоянии

Содержание компонентов в Al, мас.%		Температура окисления, К (состояние)		Истинная скорость окисления. К.10 ⁻⁴ , кг.см ² ·сек ⁻¹		Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	
Be	Ba	жидкий	твердый	жидкий	твердый	жидкий	твердый
--	2.5	1023 / 1073	723/793	2.5/3.3	5.0/6.8	79.86	195.21
0.01	2.5	1023 / 1073	723/793	3.0/4.5	5.4/7.3	71.79	174.70
0.05	2.5	1023 / 1073	723/793	3.2/4.8	5.6/7.7	54.69	154.89
0.1	2.5	1023 / 1073	723/793	3.5/5.0	7.0 / 8.4	51.30	119.63
0.5	2.5	1023 / 1073	723/793	3.3/4.3	8.3 / 9.2	63.81	98.50
1.0	—	1023 / 1073	723/793	4.2/5.10	4.6/6.3	76.57	289.50
1.0	0.01	1023 / 1073	723/793	3.7/4.10	5.8/7.7	83.88	258.91
1.0	0.05	1023 / 1073	723/793	3.4/3.89	6.1/8.9	89.43	241.23
1.0	0.10	1023 / 1073	723/793	3.2/3.56	-	92.86	-
1.0	0.50	1023 / 1073	723/793	4.1/4.60	-	73.34	-

Окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий-барий проводили в атмосфере воздуха при температурах 723 и 793К. Кривые окисления алюминиево-бариевого сплава, легированного бериллием, характеризуются интенсивной начальной скоростью окисления с последующим замедлением процесса. С повышением температуры наблюдается значительное

приращение массы, что указывает на увеличение скорости окисления. С ростом концентрации бериллия наблюдается незначительное увеличение скорости окисления, хотя теоретически добавка бериллия должна уменьшить окисляемость основного металла. В данном случае, по-видимому, основную роль в процессе окисления играет барий (табл. 25).

Что касается окисления твердых сплавов второго разреза, как алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1, легированный барием (0.01; 0.05; 0.1) то они также подвергались окислению при температурах 723 и 793К в атмосфере воздуха. Кинетические кривые окисления показывают аналогичный характер с окислением сплавов первого разреза.

Исключения составляет двойной сплав алюминия с бериллием, у которого защитные свойства оксидной пленки проявляется в ранних стадиях процесса окисления. Окисления остальных сплавов протекают по механизму толстых пленок.

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlBe1 и сплава легированного 0.05; 0.5; 1.0 мас.% магнием при температурах 723, 773 и 823К показывает, что все кривые окисления сплавов имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 20 минут с последующим замедлением. Рост скорости окисления наблюдается с увеличением концентрации магния и температуры.

Например, если у исходного алюминиевого сплава AlBe-1 истинная скорость окисления при температуре 723К равно $3.67 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при температуре 773К она равняется $3.89 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ и при температуре 823К составляет $4.28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Интенсивное увеличение величины удельной массы образцов в первые 5-10 минут, отмечается у алюминиевого сплава AlBe1, содержащего 0.5 и 1.0 мас. % магния (табл. 26).

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окислений алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, в твердом состоянии в виде зависимости (g/s)²-т от содержания магния изучена при температурах 723К и 823К. Кривые изображаются с уравнением $y=kx^n$, при значениях $n=1 \div 4$, поэтому можно сделать вывод, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 26 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием в твердом состоянии

Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К·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 Mg	723/773/823	3.68/3.90/4.31	116.2
0.1 Mg	723/773/823	3.72/3.94/4.35	110.5
1.0 Mg	723/773/823	3.85/4.03/4.44	96.0
0.05 Zn	723/773/823	3.71/3.93/4.34	113.9
0.1 Zn	723/773/823	3.75/3.97/4.38	108.0
1.0 Zn	723/773/823	3.86/4.07/4.47	93.8
0.05 Cd	723/773/823	3.74/3.97/4.38	110.1
0.1 Cd	723/773/823	3.79/4.01/4.42	104.9
1.0 Cd	723/773/823	3.87/4.10/4.51	90.3

По сравнению с исходным сплавом AlBe1 для сплав, содержащий 0.05 мас.% цинка, характеризуется повышенной окисляемостью. Увеличение

скорости окисления сопровождается уменьшением эффективной кажущейся энергии активации. Для сплава, легированного 0.05 мас.% цинка, кажущаяся энергия активации равна 113.9 кДж/моль, а для исходного сплава AlBe1 этот энергетический параметр составляет 118.5 кДж/моль. При этом истинная скорость окисления от $3.71 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 723К, $3.93 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 773К растёт до $4.34 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 833К. Это означает, что меньше затраты энергии требуется на окисление легированного сплава (табл. 26).

Увеличение энергетических затрат на окисление и рост удельной массы оксида (табл. 26) наблюдается при повышении концентрации цинка (0.05-1.0 мас.%) в составе исходного сплава AlBe1. При этом, построены квадратичные кинетические кривые окисления на примере сплава AlBe1, легированного 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% цинком для выявления закономерностей и механизма протекания процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов.

Кинетические кривые окисления алюминиево-бериллиевых сплавов AlBe1, легированных кадмием, в твердом состоянии показано, что с ростом температуры и концентрации кадмия до 1.0 мас.% скорость окисления сплавов растёт, от $4.28 \cdot 10^{-4}$ до $4.51 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах 823К, соответственно. На окисляемость алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 сильное влияние оказывает, легирующий компонент - кадмий в пределах исследованных составов.

Минимальное увеличение массы при температуре 723К для сплава AlBe1, легированного 0.05 мас.% кадмием при продолжительности окисления 20 мин. составляет около 10.5 мг/см^2 , а при $T = 823\text{К}$ будет $12.50 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$. При этом увеличивает скорости окисления для данного сплава от $3.74 \cdot 10^{-4}$ до $4.38 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при повышении температуры 723 до 823К. Это значение выше, чем, у исходного алюминиевого сплава AlBe1 (оно равно $3.67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $4.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах от 723 до 823К).

По зависимость $-\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием показывают, что процесс окисления при вышеуказанных температурах с ростом содержания легирующих компонентов в алюминиевом сплаве AlBe1 растёт. Кривые зависимости логарифмы константа окисления от обратной температуры у алюминиевого сплава AlBe1, с легирующими добавка укладываются на прямые линии, что свидетельствуют о непараболической, а гиперболической зависимости процесса кинетики окисления сплавов.

Выявлено, из полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по гиперболической зависимости, т.к. в уравнении $y = kx^n$ значение n меняется от 1 до 4.

Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3 определено, что при окислении сплава AlBe1, легированного 1.0 мас.% магнием, цинком и кадмием образуются продукты окисления, состоящие из простых оксидов Be (области $71\text{-}257 \text{ см}^{-3}$), BeO ($75\text{-}1543 \text{ см}^{-3}$), AlO ($75\text{-}278 \text{ см}^{-3}$), Al_2O_3 ($75\text{-}782 \text{ см}^{-3}$), $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ ($80\text{-}1385 \text{ см}^{-3}$), MgO ($75\text{-}1525 \text{ см}^{-3}$) (рис.21а), ZnO ($75\text{-}1526 \text{ см}^{-3}$), $\text{Zn}_{2.66}\text{O}$ ($74\text{-}534 \text{ см}^{-3}$) (рис.21.б), Cd ($1\text{-}1178 \text{ см}^{-3}$), CdO ($5\text{-}640 \text{ см}^{-3}$), CdO₂ (рис.21в) и сложных оксидов Al_2MgO_4 ($73\text{-}559 \text{ см}^{-3}$), MgAl_2O_4 ($75\text{-}1803 \text{ см}^{-3}$) и гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, AlOOH, $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$.

Это объясняется, что добавление легирующих компоненты к алюминиевому сплаву AlBe1 приводят к образованию химически прочных и

тугоплавких оксидов, что способствуют повышению устойчивости сплавов к окислению.

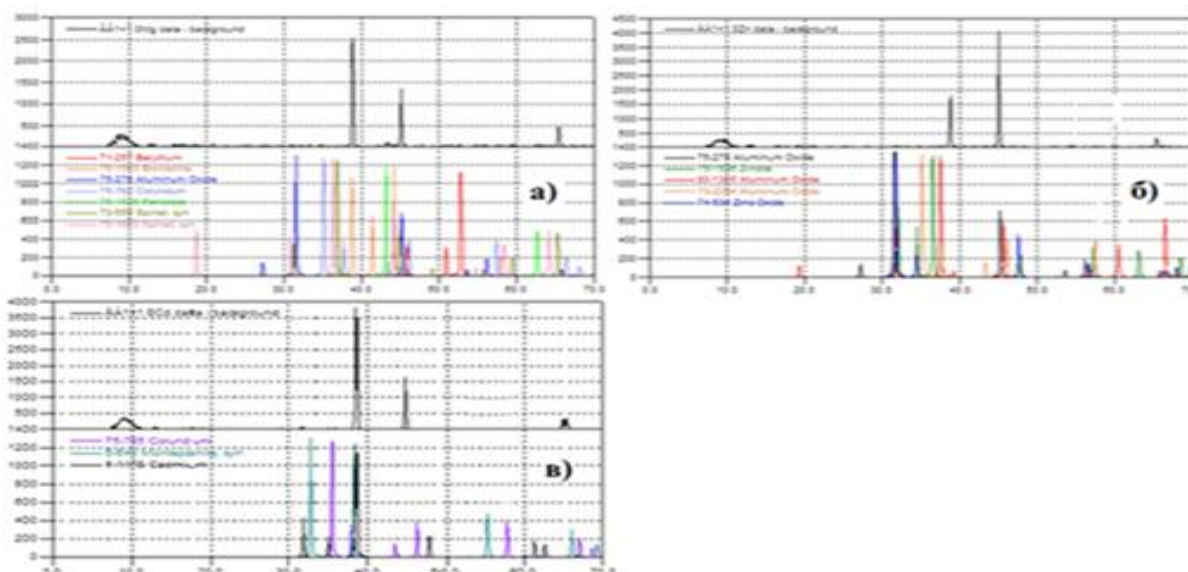


Рисунок 14 – Дифрактограммы продуктов окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного 1.0 мас% магния (а), цинка (б) и кадмия (в)

Кинетика окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием при температурах 723, 773 и 823K приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в твердом состоянии

Содержание Ti, V и Nb в сплаве AlBe1, мас.%	Т, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг/(м ² ·с)				Эффективная энергия активации, кДж/моль			
		Сплав AlBe1	Ti	V	Nb	Сплав AlBe1	Ti	V	Nb
AlBe1 (1)	723	3.67	-	-	-		-	-	-
	773	3.89	-	-	-	118.5	-	-	-
	823	4.28	-	-	-		-	-	-
(1)+0.05	723	-	3.63	3.59	3.55	-	126.1	124.0	121.9
	773	-	3.85	3.81	3.76	-			
	823	-	4.24	4.20	4.14	-			
(1)+0.1	723	-	3.59	3.55	3.50	-	130.0	128.6	125.5
	773	-	3.81	3.77	3.71	-			
	823	-	4.20	4.16	4.10	-			
(1)+0.5	723	-	3.55	3.50	3.44	-	133.9	132.1	129.9
	773	-	3.77	3.73	3.68	-			
	823	-	4.16	4.12	4.05	-			
(1)+1.0	723	-	3.51	3.47	3.41	-	137.5	135.9	133.0
	773	-	3.73	3.68	3.62	-			
	823	-	4.11	4.07	4.01	-			

Рост концентрации легирующих компонентов (0.05-1.0 мас.%) в исходном алюминиевом сплаве AlBe1 способствует уменьшению удельной массы продуктов окисления. По значениям кинетических и энергетических

параметров процесса окисления видно, что легирующие добавки (титан, ванадий и ниобий) стимулируют уменьшению скорости окисления исходного сплава (табл. 27). В начальной стадии процесса окисления (по-видимому), образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными и хорошими защитными свойствами, что плохо затормаживает процесс окисления.

Рост величины удельной массы образцов показывает, что процесс окисления в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlBe1 с добавками 1.0 мас.% легирующих элементов. Приведенная на рисунке 22 зависимость $-\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава AlBe1, с титаном, ванадием и ниобием показывают, что процесс окисления при вышеуказанных температурах с ростом содержания легирующих компонентов в сплаве AlBe1 уменьшается.

Прямолинейный характер полулогарифмической зависимости $-\lg K - 1/T$ имеет для алюминиевого сплава AlBe1, содержащего различные добавки легирующих компонентов (рис. 15). Как видно, прямые линии для исходного сплава располагается выше, чем к кривым, относящимся к сплавам с добавками.

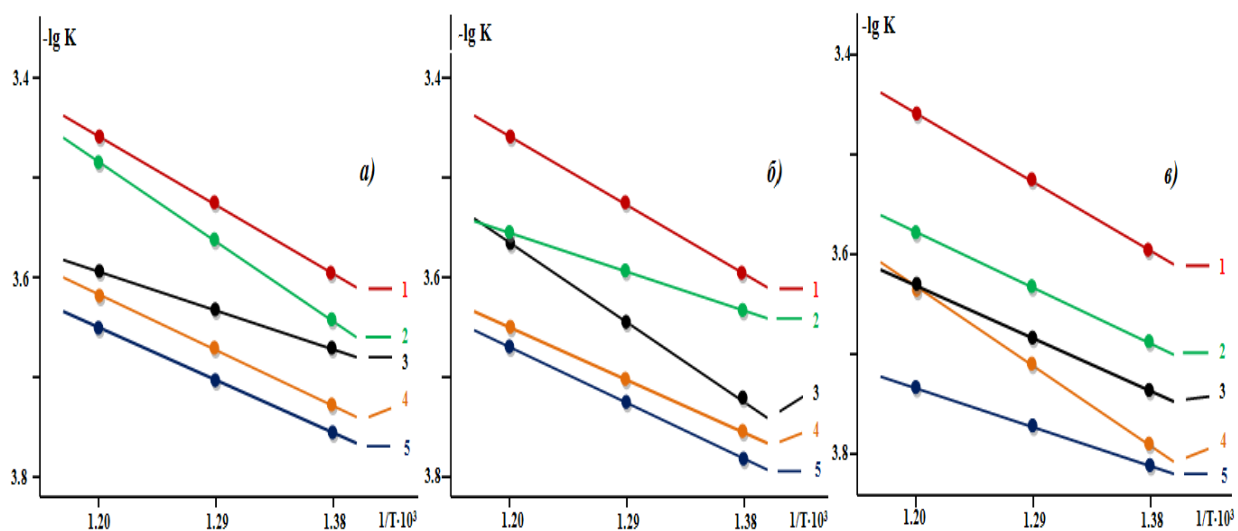


Рисунок 15 – Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава AlBe1 (1), с 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) мас.‰: титаном (а), ванадием (б) и ниобием (в)

На рисунках 16 представлены изохронны окисления алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с легирующими компонентами. Видно, что с ростом температуры и увеличения содержания титана, ванадия и ниобия как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2) наблюдается монотонное уменьшение скорости окисления. С ростом концентрации титана, ванадия и ниобия увеличивается кажущаяся энергия активации процесса окисления при исследованных температурах.

Рост концентрации титана, ванадия и ниобия (0.05-1.0 мас.‰) в исходном алюминиевом сплаве AlBe1 способствует уменьшению удельной массы продуктов окисления. По значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления видно, что эти легирующие элементы стимулируют уменьшению скорости окисления исходного сплава (табл. 28).

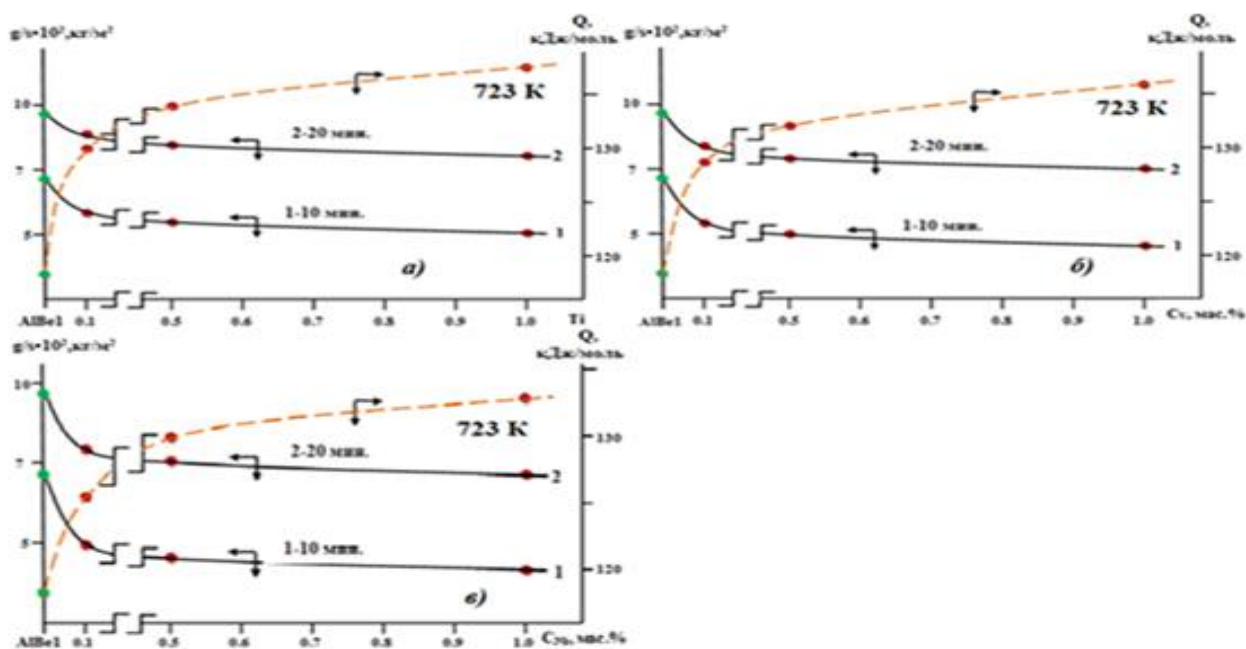


Рисунок 16 – Изохронные кривые окисления для модельного алюминиевого сплава AlBe1 с разным содержанием легирующих элементов: титан (а), ванадий (б) и ниобий (в)

Важную информацию о кинетике окисления сплавов можно получить, исследуя продукты окисления сплавов, в частности, оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов и снижает химическую активность металла.

Образующиеся на поверхности металлов 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). По определению Бедвортса и Пиллинга условие сплошности плёнки, заключается в том, что объём металла, должен быть меньше молекулярного объёма оксида, пошедшего на образование одной молекулы оксида, то есть $V_{ок}/V_{ме} > 1$; не сплошная плёнка образуется, если это правило не соблюдается. Учитывая внутренние напряжения плёнки в реальных условиях оптимальное соотношение $V_{ок}/V_{ме}$ должно соответствовать определённым пределам $-2,5 > V_{ок}/V_{ме} > 1$.

Методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении сплава AlBe1 с 1,0 мас.% титаном, ванадием и ниобием образуются продукты окисления, состоящие из оксидов Al_2O_3 , Ti_2O , TiO_2 , Ti_3O , гидроксида $Al(OH)_3$, $AlOOH$, BeO , VO_2 и V_2O_5 , NbO_2 , Nb_4O_5 и сложных оксидов $Ti_2(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.54}$, $TiAl_2(OH)_7(H_2O)_2$, $V_{2.74}Al_{22}O_{38}$, $Nb_{1.44}Al_{10.88}O_{17.23}$ что определены на дифрактограммах продуктов окисления исследуемых сплавов. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 515, 788, 875, 1080, 1221 $см^{-1}$ и при 677, 850, 826 $см^{-1}$ и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава. Это объясняется, тем что добавление ниобия к алюминиевому сплаву AlBe1 приводит к образованию химически прочных тугоплавких оксидов, что способствуют повышению устойчивости сплавов к окислению.

В таблице 28 обобщены сравнительные результаты исследования, легированного указанными металлами алюминиевого сплава AlBe1, при содержании легирующей добавки (0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас%). Наблюдение увеличение истинной скорости окисления сплавов, при этом кажущаяся энергия активации уменьшается от 137.0 до 83.5 кДж/моль.

Видно, что при переходе от лития к натрию и калию и сплавов с магнием к сплавам с цинком и кадмием, и от титана к ванадию и ниобию в соответствии со свойствами переходных металлов в пределах подгруппы, окисление сплавов незначительно растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов.

Таблица 28 – Зависимость кажущейся энергии активации кДж/моль процесса окисления алюминиевого сплава AlBe-1, легированных ЦМ, элементами II группы металлами и титаном, ванадием, ниобием и кадмием в твердом состоянии

Содержание легирующих компонентов в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
Li	118.5	114.0	108.3	102.1	93.9
Na		110.1	103.9	96.0	87.6
K		105.9	98.0	91.8	83.5
Ca	84.65 (723/793)	153.02	228.14	282.55	-
Sr	561.50	440.70	382.80	143.58	-
Ba	289.50	241.23	-	-	-
Mg	118.5	116.2	110.5	104.3	96.0
Zn		113.9	108.0	101.5	93.8
Cd		110.1	104.9	98.6	90.3
Ti	118.5	126.1	130.0	133.9	137.5
V		124.0	128.6	132.1	135.9
Nb		121.9	125.5	129.9	133.0

Изучением кинетики окисления жидкого алюминиево-бериллиевого (1.0 мас.%) сплава, легированного кальцием и барием установлено, что кальций уменьшает, а барий увеличивает скорость окисления основного сплава. Легирование алюминиево-кальциевого (2.5 мас.%) сплава бериллием способствует снижению скорости окисления, как в твердом, так и в жидком состояниях. Установленные механизм, кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов систем Al-Be-Ca (Sr, Ba) изучена в твердом состоянии. Определено, что добавки бериллия в пределах до 0.05 мас.% к сплаву алюминий-стронций уменьшают их окисляемость.

Проведённые исследования свидетельствуют о перспективности применения изученных легирующих металлов для защиты алюминиевых сплавов от газовой коррозии. Это подтверждает целый ряд полученных составов сплавов, которые обладают повышенной устойчивостью к окислению и улучшенными механическими свойствами. Сравнительная оценка проведённых высокотемпературных исследований кинетики окисления алюминиевых сплавов системы AlBe1, легированных ЦМ, ЦЗМ и ПМ, в твёрдом состоянии позволяет заключить следующее:

- окисление сплавов подчиняется линейно-параболическому и гиперболическому закону со средней скоростью порядка 10^{-4} кг/(м²·с);
- самые минимальные значения скорости окисления имеет алюминиевый сплав AlBe1 с 1.0 мас.% (лития, натрия, калия, магния, цинка, кадмия, титан, ванадия, ниобия).

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВОВ AlBe1 С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЭЛЕМЕНТАМИ II ПОГРУППЫ, ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ В СРЕДЕ РАСТВОРА NaCl

Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Электрохимические методы давно и плодотворно применяют для изучения коррозии металлов, особенно потенциостатические. При помощи этих методов удалось получить информацию столь большой ценности, что ее смело можно отнести к наиболее существенным достижениям коррозионной науки. С применением потенциостатических методов стало возможным оценить роль электродного потенциала в поведении металла (сплава) при пассивации и в пассивном состоянии. Оказалось, что зависимость скорости растворения от потенциала является важнейшей коррозионной характеристикой металла, которая может быть использована как для предсказания его коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в заданных условиях. Электрохимические исследования алюминиевого бериллиевого сплава систем AlBe1+ЩЗ (Li, Na, K), AlBe1+ЩЗМ (Ca, Sr, Ba); AlBe1+2.5 мас.% ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), AlBe1+ Mg (Zn, Cd), AlBe1+Ti (V, Nb), проводили на потенциостате ПИ-50-1.1.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ - 50 - 1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/сек, с использованием программатора ПР - 8. Для оценки коррозионно-электрохимических свойств сплавов из полученного сплава отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный, а вспомогательного – платиновый.

Образцы выдерживали до достижения постоянного потенциала в растворе перед началом электрохимических измерений. На основании зависимости потенциала (E, мВ) от времени (t, мин.) устанавливали значения потенциала свободной коррозии. Из них следует, что в течение первого часа выдержки в растворе хлористого натрия становятся постоянными электродные потенциалы исследуемых сплавов. Значения электродных потенциалов не меняются при более длительной выдержке (1-3 суток). Смещение потенциодинамических анодных поляризационных кривых легированных сплавов в более положительную область потенциалов (рис. 17) наблюдается при добавках лития к сплаву AlBe1, что способствует снижению скорости анодной коррозии.

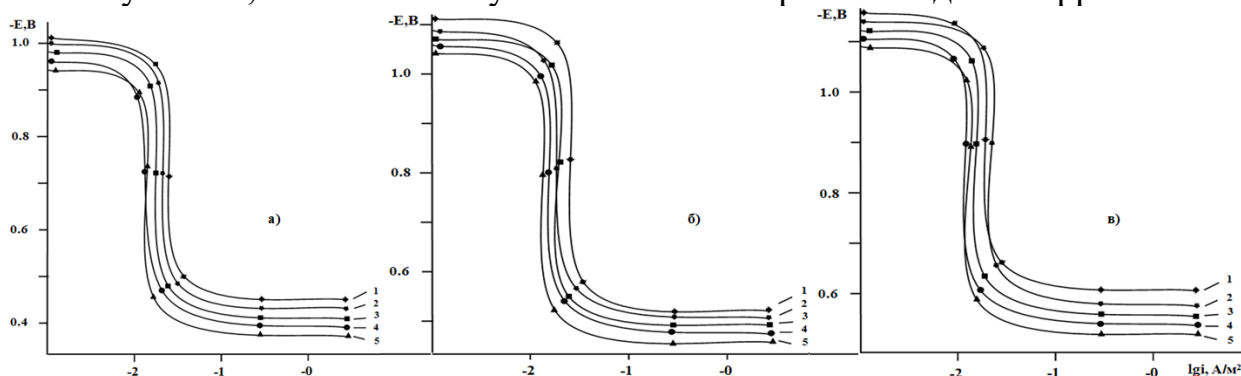


Рисунок 17 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава AlBe1 (1), содержащего литий, мас.%; 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а); 0.3% (б); 3.0% - ного (в) NaCl

Независимо от содержания лития происходит смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область, при этом по мере увеличения концентрации хлорид – иона в растворе NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается. Потенциал питтингообразования исходного сплава AlBe1 и сплавов с добавками лития смещаются в отрицательную область значений с ростом концентрации хлорид – иона в 10 (0.03% и 0.3% NaCl) и 100 (0.03% и 3.0% NaCl) раз. Так, для исходного сплава AlBe1 при переходе от раствора с концентрацией 0.03%, к 0.3% и 3.0%-ному NaCl потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$) составляет соответственно -0.490В, -0.560В и -0.670В. Аналогичным образом изменяются потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и коррозии. Увеличение концентрации хлорид-ионов способствует росту питтинговой коррозии сплавов, о чём свидетельствует величина скорости анодной коррозии сплавов.

Все эти закономерности можно увидеть в зависимости потенциала свободной коррозии от времени для алюминиевого сплава AlBe1 от содержания натрия и калия. Как для исходного алюминиевого сплава AlBe1, так и для сплава, легированного литием, натрием и калием характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область во времени. В среде раствора NaCl различной концентрации одинаковый характер имеет динамика изменения потенциала свободной коррозии. Сплавы подвергались поляризации после установления стационарного потенциала. Смещение анодных кривых легированных сплавов в более положительную область значений потенциалов, что свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии при легировании сплав AlBe1, с щелочными металлами (Li, Na, K).

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, в среде раствора хлорида натрия приведены в таблице 29. Во всех изученных средах раствора NaCl, как показали исследования, смещение потенциала свободной коррозии в положительную область происходят при добавках лития, натрия и калия в пределах 0.05-1.0 мас.%. Также смещаются в положительную область значений потенциалов питтингообразования и репассивации (табл. 30). Скорость коррозии у исходного сплава алюминиевого сплава AlBe1, почти в 1.5 раза больше, чем скорость коррозии сплавов, содержащих 0.05-1.0% натрия. Независимо от концентрации раствора NaCl плотность тока имеет экстремальный характер и с увеличением концентрации калия до 1.0 мас.% плотность тока уменьшается.

На рис. 18 приведены кривые зависимости скорости коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1 от содержания лития, натрия и калия, в среде раствора 0.03; 0.3 и 3.0% - ного NaCl. Как видно исходный алюминиевый сплав AlBe1 имеет скорость коррозии на 30 % больше, чем сплавы, содержащие 0.05-1.0 мас.% калия (табл. 35). Минимальной скоростью коррозии характеризуется алюминиево-бериллиевый сплав AlBe1 с калием до 1.0 мас.% и поэтому данные сплавы можно считать оптимальными.

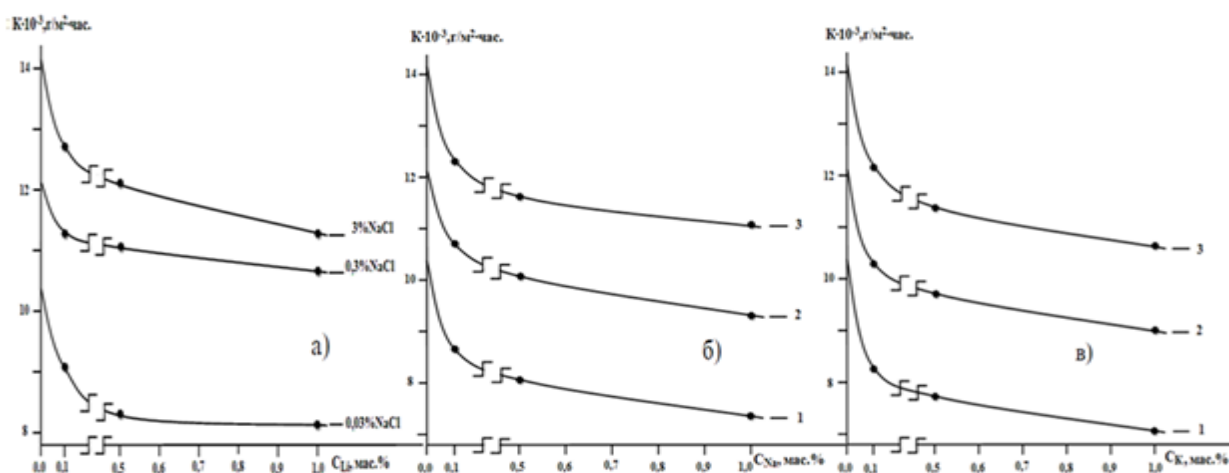


Рисунок 18 – Зависимость скорости коррозии модельного алюминиевого сплава AlBe1 от содержания лития (а), натрия (б) и калия (в) при различных концентрациях раствора NaCl: 0.03% (1); 0.3% (2); 3.0% (3)

Таблица 29 – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe1, легированного ЦМ, в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание ЦМ в сплаве	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
	мас. %.	-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о}	-E _{р.п.}	$i_{кор} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час
0.03	0.0	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05Li	0.549	1.000	0.480	0.527	0.029	9.71
	0.1 Li	0.538	0.984	0.466	0.512	0.027	9.04
	1.0 Li	0.519	0.948	0.434	0.490	0.024	8.04
	0.05Na	0.540	0.989	0.471	0.517	0.028	9.38
	0.1Na	0.527	0.973	0.447	0.506	0.026	8.71
	1.0Na	0.507	0.935	0.423	0.480	0.022	7.37
	0.05K	0.530	0.978	0.461	0.510	0.027	9.04
	0.1 K	0.516	0.962	0.437	0.495	0.025	8.37
	1.0 K	0.490	0.925	0.407	0.470	0.021	7.03
3.00	0.0	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Li	0.715	1.148	0.640	0.685	0.040	13.40
	0.1 Li	0.702	1.127	0.612	0.663	0.038	12.73
	1.0 Li	0.679	1.090	0.580	0.621	0.034	11.39
	0.05Na	0.690	1.137	0.631	0.674	0.039	13.06
	0.1Na	0.677	1.118	0.602	0.655	0.037	12.39
	1.0Na	0.650	1.075	0.570	0.613	0.033	11.05
	0.05 K	0.640	1.126	0.618	0.663	0.038	12.73
	0.1 K	0.625	1.107	0.590	0.644	0.036	12.06
	1.0 K	0.598	1.063	0.560	0.600	0.032	10.72

Во всех исследованных концентрациях NaCl характер зависимости плотности тока коррозии от содержания калия имеет экстремальный вид: при увеличении содержания калия до 1.0 мас.% наблюдается выраженное снижение плотности тока, что свидетельствует об оптимизации анодных процессов (рис.19).

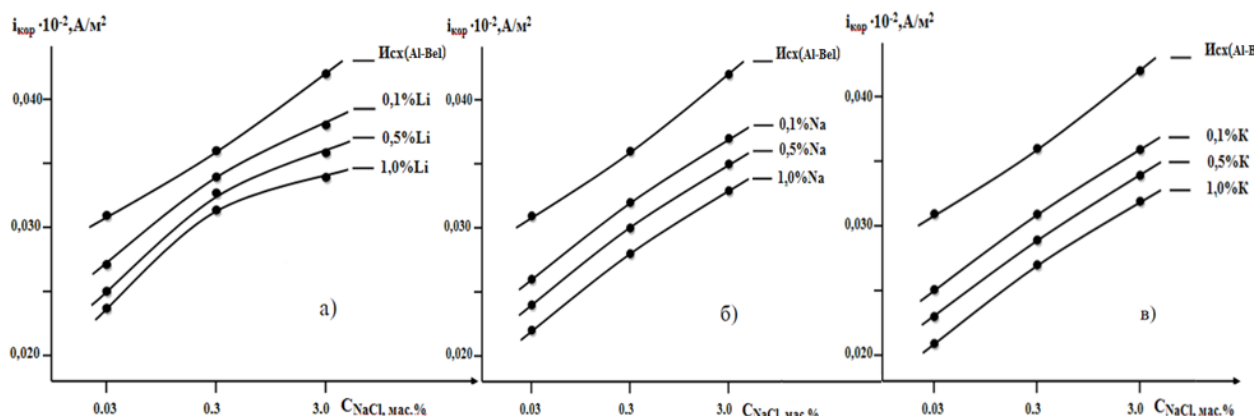


Рисунок 19 – Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с литием (а), натрием (б) и калием (в), в среде раствора 0.03 (1); 0.3(2) и 3.0% – ного (3) NaCl

Влияние добавок щёлочноземельных металлов на электрохимическое поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1, в среде раствора NaCl

Электродные потенциалы исследуемых сплавов тройной системы Al-Be-Sr (Sr, Ba) в течение первого часа выдержки в растворе 3.0%-ного хлористого натрия становятся постоянным. При более длительной выдержке (1-3 сутки) электродные потенциалы свое значение не меняют. Добавки бериллия смещает потенциал свободной коррозии в положительную область. Увеличение концентрации бериллия в сплавах системы Al-Be-Sr смещает потенциал коррозии в более положительную область, но значение потенциалов репассивации и питтингообразования при этом не изменяются. Графическое изображения такой закономерности можно наблюдать на приведенной, на рисунке 20 зависимости потенциала свободной коррозии и плотности тока коррозии для алюминиево-кальциевого сплава, легированного бериллием. Как видно, плотность тока имеет экстремальный характер, то есть увеличение концентрации бериллия до 0.05 мас.% уменьшается плотность тока, а дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к повышению значения плотности тока до 0.026 А/м² (для сплава с 0.5 мас.% бериллия).

Как видно из таблицы 30 при постоянном содержании бериллия (1 мас.%) и изменении содержания кальция от 0.01 до 0.1 мас.% наблюдается смещение потенциала коррозии (-E, корр.) в отрицательную область от -1.300 В, для нелегированного сплавов до -1.390 В для сплава, содержащего 0.1 мас.% кальция.

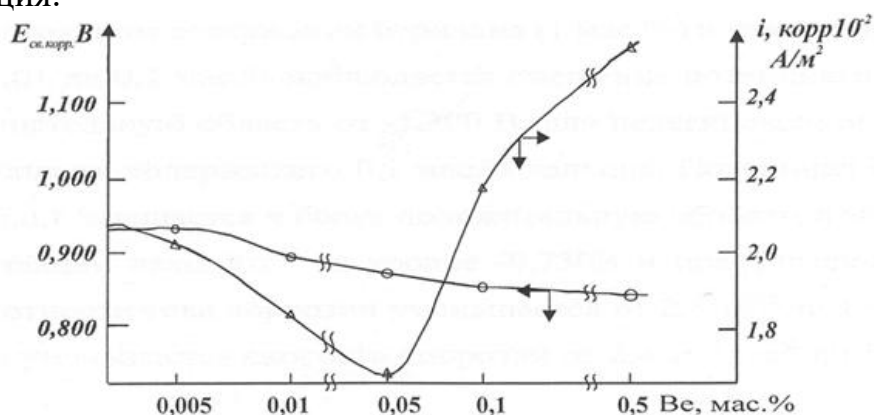


Рисунок 20 – Зависимость потенциала свободной коррозии и плотности тока коррозии от содержания бериллия в сплаве Al + 2.5 мас.% Ca

Таблица 30 – Электрохимические характеристики сплава AlBe1, легированного ЦЗМ в среде 3.0 %-ного раствора NaCl (скорость развертки потенциала 2 мВ/сек)

Содержание Be и ЦЗМ в алюминии, мас. %		Электрохимические характеристики, В (х.с.э.)				Скорость коррозии		
		-Е св.кор.	-Е _{кор.}	Е _{п.о.}	Е _{реп.}	АЕ	I _{кор.} ·10 ⁻² , А/м ²	К _{кор.} ·10 ⁻³ , г/м, час
Be	ЦЗМ							
1.0	-	0.840	1.300	0.680	0.730	0.290	2.5	8.4
1.0	0.01 Са	0.850	1.340	0.670	0.730	0.270	2.3	7.7
1.0	0.05 Са	0.830	1.380	0.640	0.730	0.310	1.6	5.4
1.0	0.10 Са	0.830	1.390	0.620	0.730	0.100	1.0	3.4
1.0	0.01 Sr	0.860	0.990	0.680	0.730	0.180	2.65	8.9
1.0	0.05 Sr	0.880	0.900	0.685	0.730	0.195	2.00	6.7
1.0	0.10 Sr	0.960	1.100	0.690	0.720	0.270	1.32	4.4
1.0	0.01Ba	1.200	1.410	0.700	0.800		3.15	10.6
1.0	0.05Ba	1.080	1.400	0.720	0.820		2.23	7.5
1.0	0.10Ba	0.910	1.380	0.720	0.840		1.24	4.6

Потенциал питтингообразования (-Е_{п.о.}) смещается в более положительную область, а значение потенциала репассивации находится на уровне -0.730В и практически не меняется. Величина плотности тока коррозии уменьшается от 2.5·10 до 1.0·10⁻² А/м², соответственно уменьшается скорость коррозии от 8.4·10⁻²г/м² час до 3.4·10⁻² г/м² час (табл. 30).

Исследованиям влияния кальция, стронция и бария на электрохимическую коррозию алюминиево-бериллиевого сплавов AlBe1 показывают, что щелочноземельные металлы положительно влияют на коррозионные характеристики исходного сплава. Стронций и барий при концентрации 0.01 мас.% незначительно увеличивают скорость коррозии. Однако, дальнейшее увеличение концентрации стронция и бария приведут к снижению скорости коррозии. В случае влияния кальция наблюдается плавное снижение скорости коррозии при всех исследованных ее концентрациях. Среде ЦЗМ кальций оказывает более положительное воздействие, по сравнению со стронцием и барием на электрохимическую коррозию алюминиево-бериллиевого сплава.

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием

Путем сопоставления значений потенциала свободной коррозии и потенциалов питтингообразования в одних и тех же условиях может быть осуществлена оценка стойкости сплавов алюминия к питтинговой коррозии. При 10 кратном (0.03% NaCl) и 100 кратном (3.0% NaCl) увеличении концентрации коррозионно - активного хлорид-иона в растворе изучено влияние магнием, цинком и кадмием на коррозионную стойкость алюминиевого сплава AlBe1. Поляризационные кривые легированных магнием сплавов смещены в положительную область во всех трех исследованных средах. Смещение в более положительную область потенциалов наблюдается при добавках 0.005-1.0 мас.%. магния к алюминиевому сплаву AlBe1, в среде 3.0% раствора NaCl что способствует снижению скорости анодной коррозии на 30%.

Временные зависимости потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием в среде раствора 3.0%-ного NaCl, приведены в таблице 31 и на рисунке 21. Как для исходного алюминиевого сплава AlBe1, так и для сплава, легированного компонентами, характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область во времени.

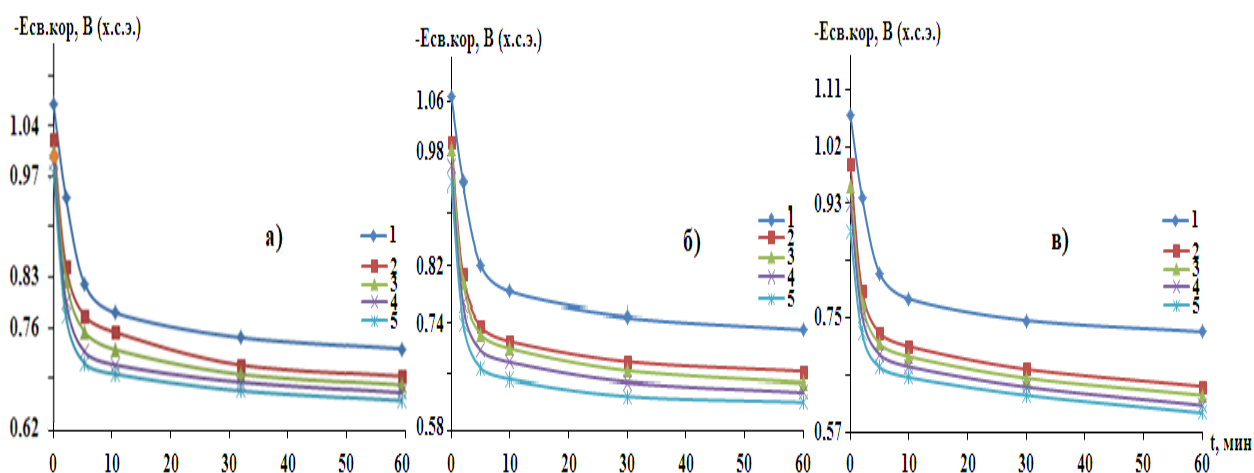


Рисунок 21 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии (Есв.кор, В), сплава AlBe1 (1), содержащего магнием, цинком и кадмием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде раствора 3.0%- ного NaCl

Независимо от содержания магния происходит смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область, при этом, по мере роста концентрации хлорид – ионов в растворе NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается.

Скорость коррозии сплавов увеличивается с увеличением концентрации ионов хлора в растворе NaCl независимо от количества легирующих компонентов как магния, цинка и кадмия (табл. 31).

Таким образом, установлено, что легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас. % кадмием повышает его анодную устойчивость и стабильность в среде раствора NaCl. Разработанные составы тройных сплавов могут, служит базой для разработки состава новых сплавов на основе сплава AlBe1.

Таблица 31- Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава AlBe1, легированного Mg, Zn и Cd в среде раствора NaCl

Среда NaCl,	Содержание Mg, Zn, Cd в сплаве	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э.)				Скорость коррозии	
мас.%		-Е _{св.кор.}	-Е _{кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{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
	0.05Mg	0.549	0.990	0.465	0.501	0.028	9.38
	1.0 Mg	0.519	0.940	0.425	0.470	0.021	7.03
	0.05 Zn	0.480	0.965	0.447	0.491	0.025	8.37
	1.0 Zn	0.435	0.925	0.415	0.460	0.019	6.36
	0.05Cd	0.455	0.955	0.437	0.481	0.023	7.70
	1.0 Cd	0.410	0.920	0.405	0.450	0.016	5.36
3.00	-	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05 Mg	0.690	1.112	0.614	0.630	0.039	13.06
	1.0 Mg	0.656	1.070	0.570	0.601	0.033	11.05
	0.05 Zn	0.664	1.095	0.590	0.615	0.036	12.06
	1.0 Zn	0.618	1.058	0.561	0.588	0.030	10.05
	0.05 Cd	0.642	1.080	0.581	0.600	0.034	11.39
	1.0 Cd	0.600	1.041	0.550	0.570	0.027	9.04

Как видно из исследования алюминиево-бериллиевого AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, независимо от содержания легирующего компонента при переходе от разбавленного раствора к более концентрированному раствору наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. Установленные зависимости характерны для алюминиевого сплава AlBe1 с концентрацией легирующего компонента 0.05÷1.0 мас. %.

Влияние титана, ниобия и ванадия на анодную устойчивость алюминиевого сплава AlBe1 в среде раствора NaCl

Для исследования был получен алюминиевый сплав AlBe1 с содержанием 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас. % титана, ванадия и ниобия. Графические изображения закономерности изменения скорости коррозии и зависимости плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 от концентрации NaCl с титаном, ванадием и ниобием, показывает, что независимо от содержания, легирующего компонента в алюминиевом сплаве AlBe1 скорость коррозии сплавов растёт по мере увеличения концентрации хлорид-иона в растворе NaCl. В хлоридсодержащих растворах, как известно, питтинговой коррозии подвергается алюминий. При этом диффундирует в раствор растворимый комплекс металла с адсорбированным Cl⁻-ионом. В тех местах, которые в последующем являются зародышами питтингов, идёт адсорбция хлорида. От потенциала электрода зависит адсорбция хлорид – иона. При потенциале коррозии вблизи потенциала питтингообразования отмечен рост концентрации хлорид-иона в оксидной пленке. На внешней поверхности плёнки толщиной 15-20 Å⁰ находились хлорид-ионы.

Независимо от содержания легирующих компонентов происходит смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область, при этом по мере увеличения концентрации хлорид – иона в растворе NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается. Аналогичным образом изменяются потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и коррозии. Увеличение концентрации хлорид-ионов способствует росту питтинговой коррозии сплавов, о чём свидетельствует величина скорости анодной коррозии сплавов.

Оказывается, что вследствие облагораживания электрохимических потенциалов исходного сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием происходит снижение скорости коррозии в исследованном растворе NaCl различной концентрации. Это объясняется, что микроструктура алюминиевого сплава AlBe1 состоит из включений α-Al-го твердого раствора и является эвтектическим составом. Повышение коррозионной устойчивости тройных сплавов в агрессивной среде раствора NaCl происходит при легировании легирующих компонентов, которое способствуют измельчению кристаллов эвтектики. Вышеуказанные подтверждают зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием в среде раствора NaCl и зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с этими компонентами от концентрации NaCl.

Видно, что плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с ростом концентрации ванадия уменьшается на 40%. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава AlBe1 с ванадием по мере роста концентрации в сплаве увеличиваются.

В нашем исследовании установлено такие закономерности, что легирование титаном, ванадием и ниобием до 1.0 мас. % алюминиевого сплава AlBe1 повышает на 30-50% его анодную устойчивость в среде раствора NaCl. В таблицах 32 и 33 для сравнения представлены обобщённые результаты

исследования алюминиевого сплава AlBe1, с вышеуказанными легирующими компонентами. Например, с ростом концентрации щелочного металла в положительном направлении по оси ординат сдвигается потенциал свободной коррозии сплава AlBe1.

Из таблицы 32 видно, что независимо от содержания легирующего компонента при переходе от разбавленного раствора к более концентрированному раствору наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. По мере роста концентрации хлорид-иона в растворе сдвигается в более отрицательном направлении величины потенциалов питтингообразования и репассивации алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими компонентами.

Уменьшение скорости коррозии не коррелирует со свойствами самих щелочных металлов, в пределах группы. С увеличением концентрации хлорид-иона в растворе NaCl также характерен рост скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 (табл. 33).

Таблица 32 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кор.}) и питтингообразования (-Е_{п.о.}) алюминиевого сплава AlBe1 с легирующими компонентами, в среде раствора NaCl

Среда NaCl,	Содержание Ме в сплаве,	-Е _{св.кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.кор.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.кор.}	-Е _{п.о.}
мас. %		В					
0.03	0.0	0.560	0.490	0.560	0.490	0.560	0.490
	0.05	0.549 Li	0.480 Li	0.540 Na	0.471 Na	0.530 K	0.461 K
	0.5	0.528 Li	0.448 Li	0.516 Na	0.430 Na	0.501 K	0.420 K
	1.0	0.559 Li	0.423 Li	0.527 Na	0.423 Na	0.490 K	0.407 K
	0.05	0.549 Mg	0.465 Mg	0.480 Zn	0.447 Zn	0.455 Cd	0.437 Cd
	0.5	0.528 Mg	0.436 Mg	0.448 Zn	0.425 Zn	0.425 Cd	0.416 Cd
	1.0	0.519 Mg	0.425 Mg	0.435 Zn	0.415 Zn	0.410 Cd	0.405 Cd
	0.05	0.540 Ti	0.450 Ti	0.528 V	0.442 V	0.515 Nb	0.431 Nb
	0.5	0.520 Ti	0.430 Ti	0.500 V	0.420 V	0.493 Nb	0.410 Nb
	1.0	0.512 Ti	0.420 Ti	0.490 V	0.409 V	0.480 Nb	0.400 Nb
3.00	0.0	0.728	0.670	0.728	0.670	0.728	0.670
	0.05	0.715 Li	0.640 Li	0.690 Na	0.631 Na	0.640 K	0.618 K
	0.5	0.692 Li	0.590 Li	0.665 Na	0.581 Na	0.612 K	0.572 K
	1.0	0.679 Li	0.580 Li	0.650 Na	0.570 Na	0.598 K	0.560 K
	0.05	0.690 Mg	0.614 Mg	0.664 Zn	0.590 Zn	0.642 Cd	0.581 Cd
	0.5	0.667 Mg	0.582 Mg	0.633 Zn	0.570 Zn	0.612 Cd	0.560 Cd
	1.0	0.656 Mg	0.570 Mg	0.618 Zn	0.561 Zn	0.600 Cd	0.550 Cd
	0.05	0.700 Ti	0.600 Ti	0.680 V	0.581 V	0.668 Nb	0.570 Nb
	0.5	0.680 Ti	0.576 Ti	0.660 V	0.560 V	0.640 Nb	0.551 Nb
	1.0	0.673 Ti	0.570 Ti	0.649 V	0.550 V	0.628 Nb	0.542 Nb

Исследованием влияния кальция, стронция и бария на электрохимическую коррозию алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 показывают, что щелочноземельные металлы положительно влияют на коррозионные характеристики исходного сплава. Стронций и барий при концентрации 0.01 мас. % незначительно влияет на скорость коррозии сплавов. Однако, дальнейшее увеличение концентрации стронция и бария приведут к снижению скорости коррозии. В случае легирования кальцием наблюдается плавное снижение скорости коррозии исходного сплава.

Таблица 33 – Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплава AlBe1 с легирующих компонентов, в среде раствора NaCl

Среда NaCl,	Содержание Me в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		$i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10^3 , г/м ² ·час	$i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10^3 , г/м ² ·час	$i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ²	K 10^3 , г/м ² ·час
0.03	0.0	0.031	10.38	0.031	10.38	0.031	10.38
	0.05	0.029 Li	9.71 Li	0.028 Na	9.38 Na	0.027 K	9.04 K
	0.5	0.025 Li	8.37 Li	0.024 Na	8.04 Na	0.023 K	7.70 K
	1.0	0.024 Li	8.04 Li	0.022 Na	7.37 Na	0.021 K	7.03 K
	0.05	0.549 Mg	0.465 Mg	0.480 Zn	0.447 Zn	0.455 Cd	0.437 Cd
	0.5	0.528 Mg	0.436 Mg	0.448 Zn	0.425 Zn	0.425 Cd	0.416 Cd
	1.0	0.519 Mg	0.425 Mg	0.435 Zn	0.415 Zn	0.410 Cd	0.405 Cd
	0.05	0.026 Ti	8.71 Ti	0.025 V	8.37 V	0.023 Nb	7.70 Nb
	0.5	0.022 Ti	7.37 Ti	0.021 V	7.03 V	0.019 Nb	6.30 Nb
	1.0	0.020 Ti	6.70 Ti	0.019 V	6.36 V	0.017 Nb	5.69 Nb
3.00	0.0	0.042	14.07	0.042	14.07	0.042	14.07
	0.05	0.040 Li	13.40 Li	0.039 Na	13.06 Na	0.038 K	12.73 K
	0.5	0.036 Li	12.06 Li	0.035 Na	11.72 Na	0.034 K	11.39 K
	1.0	0.034 Li	11.39 Li	0.033 Na	11.05 Na	0.032 K	10.72 K
	0.05	0.690 Mg	0.614 Mg	0.664 Zn	0.590 Zn	0.642 Cd	0.581 Cd
	0.5	0.667 Mg	0.582 Mg	0.633 Zn	0.570 Zn	0.612 Cd	0.560 Cd
	1.0	0.656 Mg	0.570 Mg	0.618 Zn	0.561 Zn	0.600 Cd	0.550 Cd
	0.05	0.037 Ti	12.39 Ti	0.036 V	12.06 V	0.034 Nb	11.39 Nb
	0.5	0.033 Ti	11.05 Ti	0.032 V	10.72 V	0.030 Nb	10.05 Nb
	1.0	0.031 Ti	10.38 Ti	0.030 V	10.05 V	0.028 Nb	9.38 Nb

Среды ЦЗМ кальций оказывает более положительное воздействие, по сравнению со стронцием и барием на электрохимическую коррозию алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1.

Таким образом, установлено, что легирование алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас.% выше указанными легирующими компонентами повышает его анодную устойчивость на 30%-50% в среде раствора NaCl.

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработаны методы синтеза алюминиевого сплава AlBe1, легированного элементами Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Ti, V и Nb, а также сплава Al + 2.5 мас.% щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с добавками бериллия с учётом диаграмм состояний этих систем.

2. В режиме «охлаждения» исследованы закономерности измерения удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlBe1 с легирующего компонента от 0.01 до 1.0 мас.% щелочноземельных металлов, элементами II группы, титаном, ванадием и ниобием в интервале температур 300–700 К. На основании проведённых исследований установлены следующие закономерности температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций сплавов:

- установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего элемента (Li, Na, K) теплоёмкость сплавов увеличивается. При этом при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием наблюдается уменьшение величины теплоёмкости;

- исследования термодинамических функций модельного сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, показали, что с ростом температуры при переходе от литиевых сплавов к калиевым увеличиваются значения

энтальпии и энтропии, а энергия Гиббса снижается. При переходе от сплавов с калием к сплавам с натрием энтальпия и энтропия уменьшаются.

- аналогичные исследования для сплава AlBe1 с магнием, цинком и кадмием показали, что с ростом температуры при переходе от сплавов с магнием к сплавам с цинком увеличиваются энтальпия и энтропия, а энергия Гиббса снижается. При переходе от сплавов с магнием и цинком к сплавам с кадмием значения энтальпии и энтропии уменьшаются. Также установлено, что с ростом температуры теплоёмкость сплавов увеличивается, а от содержания легирующего компонента и при переходе от магниевых к цинковым и кадмиевым сплавам величина теплоёмкости снижается.

- установлено, тоже температурная зависимость удельной теплоёмкости модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Показано, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоёмкость сплавов увеличивается, а при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием уменьшается.

- исследованиями термодинамических функций алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с титаном, ванадием и ниобием показано, что при переходе от алюминиевых сплавов с титаном к сплавам с ниобием с ростом температуры увеличиваются значения энтальпии, энтропии, а снижается величина энергии Гиббса. От содержания легирующих добавок энтальпия и энтропия сплавов уменьшается, значение энергии Гиббса – растёт.

3. Методом термогравиметрии исследованы кинетические и энергетические параметры высокотемпературного окисления модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в твердом состоянии, а также алюминиево-кальциевых (бариевых) сплавов, легированных бериллием, в жидком состоянии. Показано, что процесс окисления подчиняется гиперболическому закону, а средняя скорость окисления составляет порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На основании проведённых исследований выявлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

- для твердого модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, установлено, что окисление подчиняется гиперболическому закону. Максимальное значение кажущейся энергии активации характерно для исходного сплава AlBe1, тогда как минимальное – для сплава с калием. Легирующие компоненты (Li, Na, K) в пределах 0.05–1.0 мас.% снижают устойчивость исходного сплава к окислению. При переходе от литиевых сплавов к калиевым скорость окисления возрастает, что подтверждается снижением величины значения кажущейся энергии активации.

- исследование кинетики окисления твердых сплавов системы алюминий-бериллий в полном концентрационном диапазоне показало, что процесс протекает по параболическому закону. Независимо от состава, с повышением температуры скорость окисления увеличивается от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $6.25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при этом кажущаяся энергия активации снижается с 179.32 до 71.89 кДж/моль.

- изучение кинетики окисления жидкого алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками кальция и бария показало, что кальций снижает скорость окисления исходного сплава, тогда как барий её увеличивает. Легирование алюминиево-кальциевого (2.5 мас.%) сплава с бериллием способствует снижению скорости окисления, как в твердом, так и в жидком состояниях. Установлены механизм, кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов систем Al-Be-Ca (Sr, Ba). Добавка

бериллия в пределах до 0.05 мас.% к сплаву алюминий-стронций уменьшают его окисляемость.

- исследованием кинетики окисления модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного магнием, цинком и кадмием, выявлено, что максимальное значение кажущейся энергии активации соответствует исходному сплаву AlBe1, а минимальные — сплаву с 1.0 мас.% кадмием. Показано, что добавки магния, цинка и кадмия в диапазоне 0.05–1.0 мас.% повышают устойчивость исходного алюминиевого сплава AlBe1 к окислению. При переходе от сплавов с магнием к сплавам с цинком и кадмием наблюдается рост скорости окисления, что подтверждается снижением величины кажущейся энергии активации.

- изучена температурная и концентрационная зависимость скорости окисления модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием. Установлено, что процесс окисления подчиняется гиперболическому закону. Минимальное значение кажущейся энергии активации относится к исходному сплаву AlBe1, а максимальные — к сплаву с 1.0 мас.% ниобием. Показано, что легирующие компоненты титан, ванадий и ниобий в пределах 0.05–1.0 мас.% повышают устойчивость исходного модельного алюминий-бериллиевого сплава AlBe1 к окислению.

4. Методами РФА и ИК-спектроскопии идентифицированы фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов. Определена их роль в процессах окисления. Установлено, что продуктами окисления двойных и тройных сплавов состоят из простых- γ , α — Al_2O_3 ; BeO; Be_2O_3 ; AlO, Al_2O_3 , $\text{Al}_{21.333}\text{O}_{32}$, Li_2O , K_2O ; Na_2O , MgO, ZnO, $\text{Zn}_{2.66}\text{O}$, CdO, CdO_2 , Ti_2O ; V_2O ; Nb_2O и оксидов сложного состава типа - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{Li}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$; $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$; Li_2BeH_4 ; BeO, $\text{Na}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$, NaO_3 , $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2MgO_4 , MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, AlOOH и $\text{Cd}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $(\text{Ti}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.54}$; $\text{TiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{V}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$, $\text{V}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$, $\text{Nb}_{2.74}\text{Al}_{22}\text{O}_{38}$.

5. Потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде раствора NaCl с концентрацией 0.003%, 0.3% и 3.0% определены основные электрохимические характеристики сплавов систем AlBe1-ЩМ (где Li, Na, K), ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) и ПМ (Mg, Zn, Cd, Ti, V, Nb). Показано, что добавки легирующих компонентов в диапазоне 0.05–1.0 мас.% независимо от скорости развёртки потенциала снижают скорость коррозии сплава AlBe1. Однако дальнейшее легирование переходными металлами приводит к росту скорости коррозии:

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение модельного алюминиевого сплава AlBe1, легированного литием, натрием и калием, в среде растворе NaCl. Установлено, что легирование указанными элементами до 1.0 мас.% повышает анодную устойчивость исходного сплава на 30% в данной среде;

- потенциостатическим методом определены основные электрохимические характеристики сплавов систем Al-Be-ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) в среде растворе 3%-ного NaCl при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавка бериллия до 0.5 мас.% к сплавам системы Al-Ca (Sr, Ba) смещают потенциал коррозии в положительную область, при этом потенциалы питтингообразования и репассивации практически не изменяются. Минимальная скорость коррозии наблюдается у сплавов с содержанием 0.05 мас.% бериллия. Добавки ЩЗМ до 0.1 мас.% снижают скорость коррозии

алюминиево-бериллиевых сплавов. Среди ЩЗМ кальций оказывает более выраженное положительное влияние на электрохимическую коррозию по сравнению с стронцием и барием.

- установлено, что легирование магнием, цинком и кадмием модельного алюминиевого сплава AlBe1 в количестве до 1.0 мас.% повышает анодную устойчивость сплава на 30–50% в среде раствора NaCl;

- исследование анодного поведения модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1, легированного титаном, ванадием и ниобием в среде раствора хлорида натрия, показывает, что легирование указанными металлами алюминиевого сплава AlBe1 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость на 30%, в среде раствора NaCl.

6. Исследование механических свойств модельного алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 с добавками ЩМ (Li, Na, K) и ПМ (Mg, Zn, Cd, Ti, V, Nb) показало, что перспективным легирующим компонентом является титан. Сплавы, легированные титаном, обладают относительно стабильными и высокими механическими характеристиками, особенно после термической обработки методом закалки.

Проведённые исследования стали теоретической основой для разработки состава новых алюминиевых сплавов на базе сплава AlBe1 с легирующими компонентами. Разработки защищены тремя патентами Республики Таджикистан (№ TJ1002 от 01.03.2019 г., № TJ1123 от 13.04.2020 г., и № TJ1002 от 01.03.2022 г.) и одним актом испытаний.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Монография:

1. **Курбонова, М.З.,** Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Коррозия алюминиево – бериллиевых сплавов с щелочноземельными металлами / **М.З.Курбонова, И.Н.Ганиев, Б.Б. Эшов** // (Монография). - Германия, Берлин: изд. LAM LAMBERT.: Academic Publishing, -2012.-98с.

2. Назарова, М.Т. Изучение физико-химических свойств алюминиевого сплава АБ1 с литием, натрием и калием/М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев** //(Монография).- Душанбе: - 2026.-198 с.

Изобретения по теме диссертации:

1. **Курбонова, М.З.** Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1002. от 01.03.2019г. Сплав на основе алюминия с бериллием / И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, Р.Д. Исмонов, Н.И. Ганиева, Х.Х. Азимов, М.Т. Назарова, М.З. Курбонова // №1801241; заявл. 01.03.2019г., опубл. 14.06.2019.

2. **Курбонова, М.З.** Малый патент Республики Таджикистан №TJ1123 от 13.04.2020 г. Алюминиевый сплав с бериллием / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова // №1801241; заявл. 01.03.2019г., опубл. 13.04.2020.

3. **Курбонова, М.З.** Малый патент Республики Таджикистан №TJ1276. от 04.02.2022г «Сплав алюминий с бериллием» / И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, Р.Д. Исмонов, У.Ш. Якубов, Н.О. Рахимова, Абуали Элмурод//№1801241; заявл. 04.04.2022г., опубл. 04.02.2022.

4. Ганиев, И.Н. Акт испытания о использование алюминиевых сплавов в ОАО «Талко» / И.Н. Ганиев, **М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов** // РТ. –Душанбе: Акт испытания от 28.06.2022г.

Стати, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК Российской Федерации

1. **Kurbonova, M.Z.** Impact of cadmium doping on the anodic behavior of aluminum alloy AlBe1 in NaCl electrolyte: Corrosion rate. Reduction and potential

shifts / **M. Z. Kurbonova**, I.N. Ganiev, **I.A. Emomov** // Inorganic Materials: Applied Research, -2025, -Vol. 61, -No.7-15, PP.605-611 © Pleiades Publishing, Ltd. (**Scopus-Q2**).

2. **Курбонова, М.З.** Влияния магния на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции модельного алюминиевого сплава AlBe1 / **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, И.А. Эмомов // Перспективные материалы, -2025,-№1. -С.52 – 61. DOI: 10.30791/1028-978X-2025-1-52-61(**Scopus-Q3**)

Kurbonova, M.Z. The Effect of Magnesium on Specific Heat Capacity and on Changes in Thermodynamic Functions of the Model Aluminum Alloy AlBe1/ **M.Z. Kurbonova**, I.N. Ganiev, I.A. Emomov // Inorganic Materials: Applied Research (© Pleiades Publishing, Ltd.), 2025, Vol. 16, No. 5, PP. 1420–1427.

3. Ганиев, И.Н. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова, **М.З. Курбонова**, Ф.С. Давлатзода // Журнал неорганические материалы. Москва: -Т.58, -№ 8. -2022. -С. 924–928. (**Scopus-Q2**).

Ganieva, I.N. Effect of Titanium Additions on the Corrosion and Electrochemical Properties of Aluminum Alloy AB1 / I.N.Ganieva, N.O.Rakhimova, **M.Z. Kurbonova**, F.S. Davlatzoda, and U.Sh. Yakubova // Inorganic Materials, 2022, Vol. 58, No. 8, pp. 893–897. © Pleiades Publishing, Ltd., 2022 Russian Text © The Author(s), 2022, published in Neorganicheskie Materialy, 2022, Vol. 58, No. 8, pp. 924–928.

4. Ганиев, И.Н. Влияние лития на теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1/ И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, У.Ш. Якубов, **М.З. Курбонова** // Теплофизические свойства материалов.-2020. -Т.58.- С.58-63. (**Scopus Q2**).

Ganieva, I.N. Influence of lithium on specific heat and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB1/ I.N. Ganieva, M.T. Nazarova, U.Sh. Yakubova, A.G. Safarov, **M.Z. Kurbonova** // ISSN 0018-151X, High Temperature, 2020, Vol. 58, No. 1, pp. 58–63. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020. Russian Text © The Author(s), 2020, published in Teplofizika Vysokikh Temperatur, 2020, Vol. 58, No.1, -PP. 55–60.

5. **Эмомов, И.А.**, Исследование микроструктуры и механических свойств алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1, легированного Mg, Zn и Cd/ И.А. Эмомов, М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Вестник Таджикского национального университета (Серия естественных наук). - 2026. -№ 1 (1). -С.142-152.

6. **Курбонова, М.З.** Кинетика окисления алюминиевого сплава АБ1 с добавками лития / М.З. Курбонова // Вестник Таджикского национального университета (серия естественных наук). - №2. -Душанбе: -2022, - С.196- 207.

7. **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, М.Т. Назарова // Вестник таджикского национального университета (серия естественных наук).- №2.-2020. -С. 187-195

8. Рахимова, Н.О. Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов АБ1 с барием / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, И.Н. Ганиев, **М.З. Курбонова** // Вестник педагогического университета (Издание ТГПУ имени С. Айни), Серия естественных наук, -№1-2 (9-10), -2021. -С.135-141

9. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1/ И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, Назарова М.Т., **Курбонова М.З.** //Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. - Том:75.-№:4.-2019. -С.16-22.

10. 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

11. Ганиев, И.Н. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be), в нейтральной среде/ И.Н. Ганиев, Р.Д. Исмонов, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, **М.З. Курбонова** // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - №2(24). -2018, - С.22-26

12. Вазиров, Н.Ш. Влияния церия на кинетику окисления сплава АМг6, в твёрдом состоянии / Н.Ш. Вазиров, М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, **М.З. Курбонова** // Вестник Таджикского национального университета (серия естеств. наук). -№2. -2018, -С.156-161

13. **Курбонова М.З.** Влияние хлорид – ионов на электрохимические свойства алюминиевых сплавов АБ1 со стронцием/ М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Р.Д.Исмонов, Л.Р. Холикова // Вестник Таджикского национального университета (серия естеств. наук).- №1.-2018. -С.152-158

14. **Курбонова М.З.** Анодное поведения сплавов системы Al-Ca-Be в нейтральной среде/ М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Л.Р. Холикова, М.Т. Назарова // Вестник современных исследований (научный центр «Орка»), г. Омск: -2018. -Т.18.- №3.- С.61-67.

15. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследования малолегированных сплавов алюминия с цирконием, Са и Ва в различных средах/ И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, **М.З. Курбонова**, М.Б. Инояттов // Вестник ТГНУ (серия естественных наук).- №4.- Душанбе: Сино. -2004. -С.118-123

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций и других изданиях:

16. **Kurbonova, M.Z.** Anode behavior of aluminum alloy AB1 with magnesium / **M.Z. Kurbonova**, I.A. Emomov, N.O. Rakhimova, I.N. Ganiev, D.A. Kurbonova, U.M. Norkulov // E3S Web of Conferences 401, 05054 (2023) CONMECHYDRO.- 2023.- <https://doi.org/10.1051> (Scopus-Q5).

17. Эмомов, И.А. Анодное поведение алюминиевого сплава AlBe1 с добавками кадмия в среде электролита 0.03%-ного NaCl / И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Вестник Дангаринского государственного университета, серия естественных наук (ISSN 2410-4221).- 2023. -№ 4 (26). - С.117-128.

18. **Курбонова, М.З.** Исследование электрохимических свойств сплавов алюминия АВ1 с магнием в среде электролита 0,3% NaCl/ М.З. Курбонова // Наука и инновация. -№4. - Душанбе: - 2021. -С.176-183.

19. **Курбонова, М.З.** Влияния бериллия на окисления сплава Al+2,5 %Ba/ **М.З. Курбонова**, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Мат. межд. научно-практ. конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты». –Душанбе: АН РТ. -2006.-С.65-66

20. **Курбонова, М.З.** Кинетика окисления сплава Al+1%Ba, легированного бериллием / М.З. Курбонова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Научно-практ. конф. «Молодёжи и современная наука». – Душанбе: АН РТ.- 2007. -С.27-29.

21. **Курбонова, М.З.** Окисление сплавов системы алюминий-бериллий, легированных стронцием /М.З. Курбонова, И.Н.Ганиев // Межд. конф. «Наука и современное образование: проблемы и перспективы» посвящ. 60-летию ТГНУ. -Душанбе: - 2008. - С.88-89.

22. **Курбонова, М.З.** Окисления сплавов системы алюминий-стронций, легированных бериллием/ М.З. Курбонова, М.С. Максудова, Б.Б. Эшов // Мат. научно-теор. конф. проф.-препод. состава и сотрудников, посвящ.

празднованию 17-летия Государственной независимости РТ, 1150-летию со дня рождения классика таджикско-персидской литературы А.Рудаки и празднованию Года таджикского языка. Ч.1. – Душанбе: - 2008. - С.90-91.

23. **Курбонова, М.З.** Электрохимическое поведение сплавов системы алюминий-бериллий-стронций / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев // Мат. 4-того межд. научно-прак. конф. «Перспективы развития- наука и образования, ТТУ им. М.С. Осими. –Душанбе: - 2010. - С. 287-289.

24. **Курбонова, М.З.** Электрохимическое свойства сплавов системы алюминий-бериллий с добавками стронция/ М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Мат. респуб. конф. «Перспективы исследований в области химии глицерина: синтез новых биологически активных производных на основе аминокислот (проблемы и перспективы)». – Душанбе: - 2015.- С.139-141.

25. **Курбонова, М.З.** Электрохимическое поведение сплавов системы Al-Be-Sr / М.З. Курбонова, А.Р. Розиков // Мат. респуб. научно-теорет. конф. студентов Государственного технического университета Таджикистана, посвящ. «25-летию Госуд. независимости РТ». –Душанбе: - 2016. -С.93.

26. **Курбонова, М.З.** Исследование электрохимических свойств сплавов Al-Be-Sr / М.З. Курбонова, А.Р. Розиков // Мат. респуб. научно-теорет. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящ. «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» - Душанбе: - 2017.- С.88.

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

28. Назарова, М.Т. Синтез и изучение электрохимических свойств сплава Al-Be-Ba в среде 0.03% NaCl / М.Т. Назарова, А.Р. Розиков, **М.З. Курбонова** //Мат. респ. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотrud. ТНУ, посвящ. межд. десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел» и «70-ой годовщине со дня создания ТНУ». – Душанбе: -2018. - С. 103.

29. Назарова, М.Т. Термодинамические функции алюминиевого сплава АБ1 с литием/ Рахимова Н.О., М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, Ганиев И.Н.// Мат. IV Межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти д.х.н., профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З. Н. – Душанбе: -2019. -С.177 – 180.

30. Назарова, М.Т. Влияние лития на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АБ1/ М.Т. Назарова, Ганиев И.Н., **М.З. Курбонова** // Мат. респуб. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». -Душанбе: -2019. -С. 64- 68.

31. Давлатзода Ф.С., Влияние титана на твёрдость и прочность алюминиевого сплава АМг2/ Ф.С. Давлатзода, П.Н. Караев, **М.З. Курбонова** // Мат. респуб. научно-теорет. конф. профес.-преп. состава и сотрудников ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021)» и «400 – летию Миробида Саййидо Насафи». – Душанбе: -2019.-С.90-91

32. Назарова, М.Т. Влияние лития на термодинамические функции алюминиевого сплава АБ1/ М.Т. Назарова, И.Н. Ганиев, **М.З. Курбонова**, Н.О. Рахимова // Мат. респуб. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотrud. ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021)» и «400-летию Миробида Саййидо Насафи». – Душанбе: -2019. -С.88-90.

33. **Курбонова, М.З.** Изучение электрохимических свойства сплавов Al-Be-Na, в среде электролита 0,3 % NaCl / М.З. Курбонова, Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова // Мат. респуб. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотруд. ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021) и «400- летию Миробида Сайидо Насафи». – Душанбе: -2019. -С.91-92.

34. **Курбонова, М.З.** Назарова, М.Т. Анодное поведение сплава алюминия АБ1 с барьером в нейтральной среде NaCl / М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова // Мат. респуб. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ.150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. – Душанбе: -2019.-С.165 - 170.

35. **Курбонова, М.З.** Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АБ1, легированного калием/ М.З. Курбонова, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, Н.О. Рахимова // Мат. респуб. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. – Душанбе: - 2019.-С.170 -175.

36. Назарова, М.Т. Изучение электрохимических свойства сплава АБ1 с литием / М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Мат. респуб. научно-практ. конф. «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в СОШ и ВУЗ», посвящ. 150-летию ПТХЭ Д.И. Менделеева. – Душанбе: - 2019. -С.194-199.

37. Назарова, М.Т. Изучение электрохимических свойств алюминиевого - бериллиевого сплава АБ1 с добавками калия/ М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова // Мат. респуб. 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». -Душанбе: -2020. -С.236-238.

38. Назарова, М.Т. Изучение механических свойств алюминиево-бериллиевого сплава АБ1 с добавками титана/ М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова // Мат. респуб. научно-теор. конф. 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)». – Душанбе: -2020. -С.234-235.

39. Назарова, М.Т. Влияние лития на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита 3%-ного NaCl / М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, Н.О. Рахимова //Мат. респуб. научно-практ. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в РТ», посвящ. 60–летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова И. У. –Душанбе: - 2020. -С.259-263.

40. Назарова, М.Т. Влияние натрия на удельную теплоемкость алюминиевого сплава АБ1 / М.Т. Назарова, **М.З. Курбонова**, И.Н.Ганиев, Н.О. Рахимова //Мат.меж. научно-практ. конф. «Proceeding the international symposium on innovative development of science. Research center of innovative technologies TNA of sciences. -Dushanbe. -2020. -С.119-121.

41. Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АБ1/ Н.О. Рахимова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, С.С. Раджабалиев // Мат. респ. научно-практ. конф. «Основы и перспективы развития химической науки в РТ», посвящ. 60-летию химического факультета и чествованию памяти д.х.н., профессора, академика АНРТ Нуманова И.У. – Душанбе: -2020.- С.263-265.

42. Курбонова, М.З. Влияние магния на электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1, в среде электролита 3%-ного NaCl / М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, Н.О. Рахимова, И.Н. Ганиев // Materials of the VII international scientific-practical conference "International Forum: Problems And Scientific Solutions", (April 25-26, 2021), Melbourne, Australia.- 2021 - P.603-608

43. Курбонова, М.З. Электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с магнием / М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, Н.О. Рахимова, И.Н. Ганиев // Мат. респ. научно-прак. конф. профес.-препод. состава и сотрудников ТНУ, посвящ. 30-летию Государственной независимости РТ, 110-летию со дня рождения Народного поэта Таджикистана М.Турсунзаде, 110-летию со дня рождения народного писателя Таджикистана С.Улугзода и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования». – Душанбе: - 2021. -С.248-250

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

45. Рахимова, Н.О. Электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с ниобием в среде электролита 0,03%-ного NaCl / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова // Матер. респ. научно-прак. конф. преподавателей, сотрудников НИИ ТНУ посвящ. «Годам развития промышленности (2022-2026)» и «Чествованию Мавлоно Джалолиддина Балхи». -Душанбе: -2022.-С. 344-345

46. Рахимова, Н.О. Влияние ванадия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 в среде электролита 0,03%-ного NaCl / Н.О. Рахимова, И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, М.Т.Назарова // Мат. первой межд. научно-прак. конф. “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений”, посвящ. памяти профессора Баситовой С.М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., профессора Азизкуловой О.А. –Душанбе: -2022. - С.203-208.

47. Эмомов, И.А. Электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с магнием, в нейтральной среде / И.А. Эмомов, Н.Т. Рахимова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Мат. 1-ой межд. научно-прак. конф. “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применений”, посвящ. памяти профессора Баситовой С.М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., профессора Азизкуловой О.А. –Душанбе: - 2022. - С.252-256.

48. Эмомов, И.А. Кинетика окисления алюминиевых сплавов АБ1 с добавкой магния / И.А. Эмомов, Н.Т. Рахимова, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Мат. респуб. научно-прак. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук. – Душанбе: -2022. -С.140-142

49. Эмомов, И.А. Влияние кадмия на анодную устойчивость алюминиевого бериллиевого сплава AlBe-1, в среде 0,03%-ного NaCl / И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, Д.А. Курбанова // Сб. мат. межд. научно – прак. конф. на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» посвящ. «2020-2040 годы «20-летия

изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования»», «65-летию химического факультета ТНУ» и «55-летию кафедры МПХ ХФ ТНУ». – Душанбе: -2023. -С. 201-206.

50. Курбонова, М.З. Удельная теплоемкость алюминиевого сплава AlBe-1 с магнием/ М.З. Курбонова, И.А. Эмомов, И.Н. Ганиев, Д. Курбанова // Сб. мат. межд. научно – прак. конф. на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящ. «65-летию химического факультета ТНУ» и «55-летию кафедры МПХ химического факультета ТНУ». –Душанбе: - 2023. -С.363-367.

51. Эмомов, И.А. Анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe-1, с цинком в средах электролита 3.0%-ного NaCl/ И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Мат. общеуниверситетской научно-теорет. конф. препод. и сотруд. ТНУ, посвящ. «30-летию принятия Конституции РТ», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» Т.І. -Душанбе: -2024.- С.104-108.

52. Эмомов И.А. Влияние цинка на анодное поведение алюминиево-бериллиевого сплава AlBe1 в среде электролита 0.03%-ного NaCl / И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев // Сб. статей VI межд. науч. конф.: «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 90-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М. и памяти д.х.н., профессора Юсуфова З.Н, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности д.х.н., профессора Рахимовой М. –Душанбе: -2024.-С.167-172.

53. Эмомов, И.А. Влияние кадмия на анодное поведение алюминиевого сплава AlBe1 в среде электролита 3,0%-ного NaCl/ И.А. Эмомов, **М.З. Курбонова**, И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова // Мат. межд. научно-прак. конф., посвящ. «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы и государственной целевой программы развития математических, естественных и естественных наук на 2021-2025годы» и в честь дня таджикской науки под названием «Технологии и инновации в реализации стратегии развития науки и технологий» (вклад развития математических, точных и естественных наук в развития промышленности и сферы сервиса). –Душанбе: -2025. -С.128-134.

54. Курбонова, М.З. Исследование кинетика окисления алюминиевого сплава АВ1 с добавками лития/ М.З. Курбонова, М.Т. Назарова, И.А. Эмомов, И.Н. Ганиев // Мат. межд. научно-практ. конф., посвящ. «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы и государственной целевой программы развития математических, естественных и естественных наук на 2021-2025 годы» и в честь дня таджикской науки под названием «Технологии и инновации в реализации стратегии развития науки и технологий» (вклад развития математических, точных и естественных наук в развития промышленности и сферы сервиса).-2025.-Душанбе: -С.123-128.

55. Курбонова, М.З. Влияние титана на кинетике окисления алюминиево-бериллиевого сплав AlBe1/ **М.З.Курбонова**, Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова, И.Н.Ганиев // Сб. мат. межд. научно-прак. конф. на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения». - Душанбе: -2025. - С.143-146.

56. Курбонова, М.З. Влияние ванадия на анодное поведение алюминиево - бериллиевого сплава AlBe1 в среде раствора NaCl/ **М.З.Курбонова**, Н.О. Рахимова, М.Т. Назарова, М.Т. Норова // Мат. VII межд. научной конф.: «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. 35-летию государственной независимости РТ, «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования», 80-летию д.х.н, профес. Юсуфова З.Н. и Якубова Х.М. -Душанбе. - 2026.-С.510-515

Сдано в печать 19.06.2026 г.
Подписано в печать 29.06.2026.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии
ООО «Сармад-Компания»
г. Душанбе, ул. Лахути 6, 1 проезд