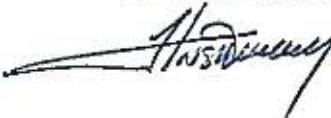


2019-98

На правах рукописи



НАЗАРОУХРАТДЖОН АБДУГУЛОМОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО  
СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ  
(Y, La, Ce, Pr, Nd)**

02.00.04-Физическая химия

## **АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Душанбе -2019

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»  
Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики  
Таджикистан.

Научный руководитель: Ганиев Изатулло Наврузович -  
доктор химических наук, профессор,  
академик Академии наук Республики  
Таджикистан,

Официальные оппоненты: Назаров Холмурод Марипович -  
доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник Агентства по  
ядерной и радиационной безопасности  
Академии наук Республики Таджикистан

Обидов Фатдулло Убайдович -  
кандидат технических наук, заведующий  
лабораторией «Нанотехнология и проблемы  
материаловедения» Государственного  
научного учреждения Центра  
исследования инновационных технологий при  
Академии наук Республики Таджикистан

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический  
университет им. С. Айни, кафедра  
общетехнических дисциплин и машиноведения

Защита состоится «17» апреля 2019 г в 12<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И.  
Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063,  
Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: [dissovet@ikai.tj](mailto:dissovet@ikai.tj)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте  
Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан  
[www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «      » 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

  
Эшов Б. Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Широко применяются алюминиевые сплавы в машиностроении как материал для механизмов и разных деталей машин от бытовой техники до конструкционного аппарата. Постоянно расширяется область использования алюминиевых сплавов в технике, авиации, транспорте и передаче электроэнергии на слишком большие расстояния.

Алюминиево-литиевые сплавы являются новым классом широко известных алюминиевых систем и характеризуются прекрасным сочетанием механических свойств: малой плотностью, повышенным модулем упругости и достаточно высокой прочностью. Это позволяет создавать космическую технику с меньшей массой, что даёт возможность экономии горючего, увеличения грузоподъёмности и улучшения других характеристик листательных аппаратов.

Алюминиевые сплавы, легированные литием, относятся к стареющим системам и отличаются сложностью фазовых и структурных превращений в процессе их термообработки. Эти превращения оказывают сильное влияние на характеристики трещиностойкости, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и сопротивления циклическим нагрузкам. Поэтому их изучение имеет большое научное и практическое значение.

Повышенный интерес к легированию алюминиевых сплавов литием, самым легким из металлов с плотностью ~ 0,54 г/см<sup>3</sup>, обусловлен тем, что каждый процент лития снижает плотность алюминия на 3%, повышает модуль упругости на 6% и обеспечивает в сплавах значительный эффект упрочнения после закалки и искусственного старения. Эта группа металлов обладает модифицирующим действием. Изменение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗМ. Важную роль РЗМ могут сыграть и при разработке состава новых алюминиевых сплавов.

Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, примеси которых ухудшают свойства сплавов. РЗМ также образуют тугоплавкие соединения с вредными примесями и устраняют легкоишакие эвтектические включения.

На основе вышесказанного, представленная диссертационная работа, включающая выполнение исследований теплоёмкости, кинетики окисления и анодного поведения Al-Li сплавов, модифицированных редкоземельными элементами (РЗЭ) в различных средах, а также изучение зависимости теплофизических и механических свойств сплавов от содержания РЗЭ, является весьма актуальной и имеет важное теоретическое и практическое значение.

Отдельные разделы диссертационной работы выполнялись совместно с научной группой проф. Ирса Калляри (Департамент индустриальной инженерии Падуанского университета), при финансовой поддержке программы Эразмус-Мундус и по меморандуму о взаимопонимании между Академией наук РТ и Падуанским университетом.

**Цель исследования** заключается в разработке оптимального состава алюминиево-литиевых сплавов, легированных малыми добавками РЗМ (Y, La, Ce, Pr, Nd) путем изучения их физико-химических свойств.

**Намеченная цель** достигалась решением следующих задач:

- осуществление синтеза сплавов систем алюминий-литий - РЗМ (Y, La, Ce, Pr, Nd), изучение их состава, структуры, микротвердости и теплофизических свойств методом лазерной вспышки и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- исследование механических свойств и микроструктуры алюминиево-литиевых сплавов с РЗМ;
- термогравиметрическим методом исследование механизма и кинетики окисления сплава Al+6%Li, легированного РЗМ;
- расшифрование фазового состава продуктов окисления сплавов и установление их роли в процессе окисления;
- исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-литиевого сплава Al+6%Li, легированного РЗМ, в нейтральной среде электролита NaCl;
- исследование влияния концентрации хлорид-иона на электрохимическое поведение сплава Al+6% Li, легированного РЗМ;
- оптимизация состав сплавов на основе выполненных физико-химических исследований.

**Научная новизна** выполненных исследований состоит в следующем:

- впервые установлены структура и такие свойства сплава Al+6%Li с РЗМ, как устойчивость к окислению, термическая и термодинамическая стабильность, что способствует научному обоснованию синтеза сплавов с заранее заданными свойствами, а также более широкому применению их в современных областях техники и технологии;
- показано, что РЗМ увеличивают твердость, улучшают теплофизические характеристики алюминиевого сплава Al+6% Li;
- установлен механизм окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ и влияние последних на процесс окисления, а также расшифрован фазовый состав продуктов окисления;
- впервые выявлен механизм действия РЗМ, как эффективной анодной добавки, улучшающей коррозионную стойкость алюминиевого сплава Al+6% Li с РЗМ, в среде электролита NaCl;
- показано, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите скорость коррозии сплавов независимо от состава увеличивается;
- установлены электрохимические характеристики процесса коррозии сплава Al+6%Li, легированного РЗМ;

**Практическая ценность** диссертационной работы заключается в разработке и оптимизации состава алюминиево-литиевых сплавов, легированных РЗМ, для авиакосмической техники.

#### **Методология и методы исследования:**

- металлографическое исследование сплавов с помощью оптического микроскопа LEICA AXIO VIZION (Carl Zieess) (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета, г. Падуя, Италия);
- исследование микроструктуры алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ с помощью сканирующих электронных микроскопов SEM HITACHI 3600N и STEREOSCAN 440 (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета, г. Падуя, Италия);
- исследование механических свойств сплавов (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета, г. Падуя, Италия);
- исследование теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ методом лазерной вспышки (научно-исследовательский институт CNR-ITC, г. Падуя, Италия);
- исследование удельной теплопроводности алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DSC SETERAMIII (научно-исследовательский институт CNR-ITC, г. Падуя, Италия);
- установление микрорентгоспектральной дифракционной картины фазового состава сплавов на приборе SEM HITACHI 3600N (лаборатория механики, г. Лишль, Франция).
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- потенциостатический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов (прибор ПИ 50-1.1);

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- синтез, результаты химического анализа и изучение микроструктуры и механических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ;
- теплофизические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ;
- сведения о структуре, устойчивости алюминиевого сплава Al+6%Li к окислению, его термической и термодинамической стабильности, способствующие научно обоснованному поиску и синтезу сплавов с заранее заданными свойствами, а также более широкому применению их в современных областях техники и технологии;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава Al+6%Li, модифицированного иттрием, лантаном, церием, празеодимом и неодимом;
- механизм окисления сплавов и роль продуктов окисления в протекании процесса;
- анодные характеристики алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, в нейтральной среде электролита NaCl;
- установленные зависимости анодных параметров алюминиевого сплава Al+6%Li, модифицированного РЗМ от концентрации хлорид-иона в электролите NaCl;
- способ улучшения коррозионной устойчивости алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, защищенный малым патентом Республики Таджикистан;

- способ снижения окисляемости алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, запущенный малым патентом Республики Таджикистан.

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

Публикации результатов исследований. Основные результаты исследования опубликованы в 25 научных работах, из них 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 15 тезисах докладов, в материалах международных, республиканских конференций, а также других изданиях. Получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы докладывались на различных конференциях и симпозиумах, в том числе, на: Республикаской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития», (Душанбе, 2018); Международной научно-практической конференции «Роль информационно-коммуникационных технологий в инновационном развитии Республики Таджикистан» (Душанбе, 2017); научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Молодой ученый-вызовы и перспективы» (Бишкек, 2017); Республиканской научно – практической конференции молодых учёных “Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан” (Душанбе, 2017); Международной конференции “Перспективы развития физической науки”, посвященной 80-летию члена-корреспондента АН Республики Таджикистан, доктора физико-математических наук, профессора Хакимова Фотеха Холиковича (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции “Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан” (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции “Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан”, посвященной “Дню химика” (Душанбе, 2016); научно-практической конференции “Внедрение достижений техники и технологий в производстве” (Душанбе, 2013); Республиканской конференции “Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов” (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции “Внедрение научноёмкой техники и технологий в производстве” (Душанбе, 2013); V-ой Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (Липецк, 2011), VI-ой Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (Липецк, 2012).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 143 страницах компьютерного набора, включает 52 рисунка, 48 таблиц, 128 библиографических наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, научная и практическая значимость.

В первой главе приведены сведения о структуре сплавов алюминия с редкоземельными металлами, коррозионно-электрическом поведении сплавов алюминия с литием и редкоземельными металлами в среде электролита NaCl. На основе выполненного обзора отмечено, что физико-химические свойства сплавов алюминия с литием и РЗМ плохо изучены.

Вторая глава посвящена краткому описанию примененных экспериментальных методов исследования - микроструктурный, ИК-спектральный, микрорентгоспектральный и изучению температурной зависимости удельной теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности и плотности алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, а также механических свойств сплавов.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования кинетики окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами.

Четвертая глава посвящена результатам исследования анодного поведения алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами, в среде электролита NaCl.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком литературы и приложением.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ГЛАВА 2. ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Последнее десятилетие характеризуется быстрым расширением ассортимента новых материалов, как пластик. Однако металлы и сплавы остаются основными конструкционными материалами в производстве машины, оборудования, техники, строительных конструкций, транспорта и связи. В связи с этим, совершенствование методов борьбы с коррозией имеет особое значение не только для возможности снижения экономических потерь от него, но и обеспечения дальнейших технических решений.

Сплавы системы Al-Li находят широкое применение в аэрокосмической технике благодаря уникальному сочетанию таких свойств как низкая плотность, высокая прочность и самые высокие из алюминиевых сплавов значения упругих модулей. Алюминиево-литиевые сплавы представляют собой новый класс известных алюминиевых систем и характеризуются идеальным сочетанием механических свойств: низкой плотностью, высоким модулем упругости и достаточно высокой прочностью.

Для синтеза сплавов служили реагенты следующей квалификации: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-2001), литий-ЛЭ1 (ГОСТ 8774-75), иттрий-Ит М-1 (ГОСТ 48-4-208-72), лантан - La-Э (ГОСТ 48-295-85), церий – Ce ЭО (ГУ 48 – 295 – 85), празеодим – ПрМ1 (ГУ 48 – 4 – 215 – 72), неодим – НМ 2 (ГУ 48 – 40 – 205 – 72). Содержание РЗМ в сплавах составляло, мас.%: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5. Состав и структура сплавов

контролировались также анализом на электронных микроскопах SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) и HITACHI 3600N (Япония). В дальнейшем, исследование подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 1-2% (отн.).

Исследование состава сплавов проведено с помощью дифракционно-рентгеновского анализа XRD, оптического и электронного микроскопа SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия). Твердость сплавов была протестирована с помощью твердомера Виккерса (HV).

В данном разделе представлены результаты, касающиеся влияния редиоэлементов (Y, Ce, Pr и Nd) в диапазоне 0,01-0,5% на микроструктуру и механические свойства сплава Al+6%Li. Исследования проведены в рамках исследовательского проекта сотрудничества между Падуанским университетом Италии, Институтом химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и Технологическим университетом Таджикистана.

Дифракционная рентгеновская картина анализа XRD сплава Al+6% Li показана на рисунке 1 и как следовало ожидать, из фазовой диаграммы Al-Li, присутствуют пики алюминия и фазы Al<sub>1</sub>Li.

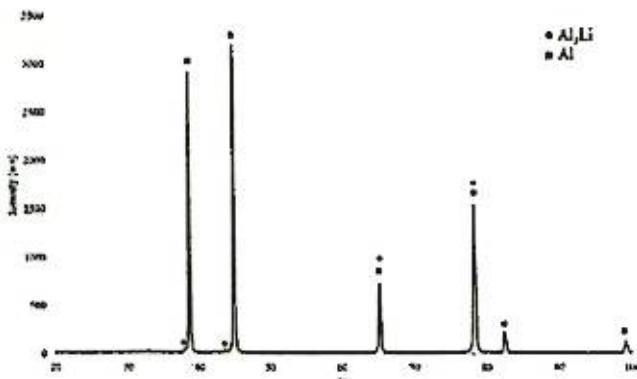


Рисунок 1. Дифракционная рентгеновская картина анализа XRD сплава Al+6% Li.

Макро - и микроструктурные анализы, как известно, дают возможность наблюдать включение примесей, эффект деформации, размер и ориентировку зерна, а также вид и расположение второй фазы. Подробные микроструктурные исследования сплавов в литом, гомогенизированном и термообработанном состояниях позволяют установить полную картину фазового состава в твердом состоянии.

В качестве примера на рисунке 2 приведена микроструктура и результаты анализа химического состава сплавов системы Al+6%Li+0,5%Y.

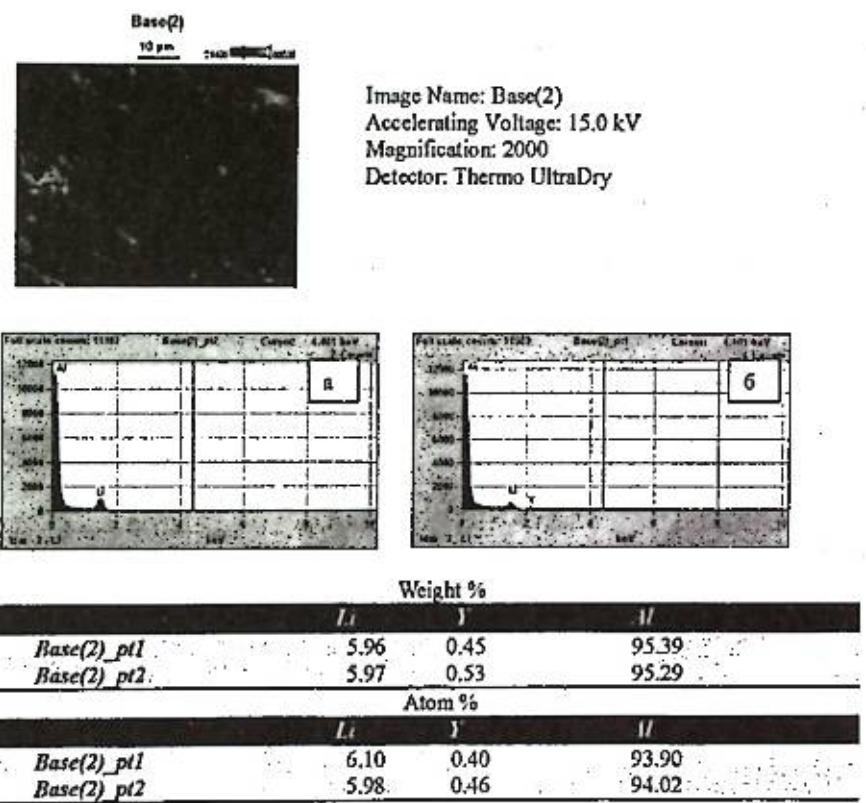


Рисунок 2. Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплавов Al+6%Li (a) и Al+6%Li+0,5 мес.% Y(б) SEM HITACHI 3600N (Япония).

Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на рисунках 3 и 4. Как видно, небольшие добавки РЭМ, оказывая модифицирующее влияние, значительно изменяют структуру эвтектики ( $\alpha$ -Al+Al<sub>1</sub>Li) в сплаве. Так как сплав Al+6%Li является эвтектическим составом (эвтектика  $\alpha$ -Al+Al<sub>1</sub>Li кристаллизуется при 602 °C и 6%Li (мас.)) в его структуре наряду с кристаллизацией эвтектики имеет место первичное выделение алюминиевого твердого раствора.

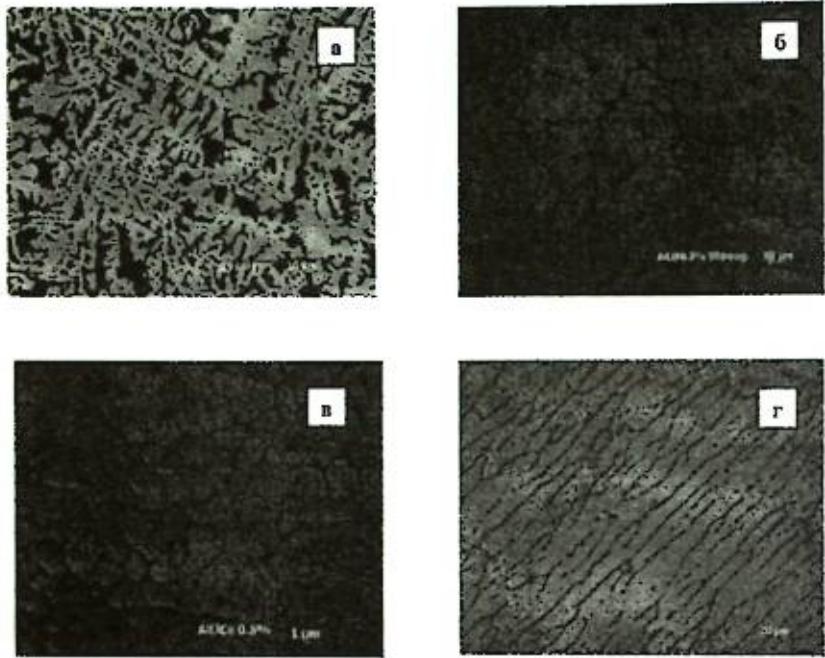


Рисунок 3. Leica Axio VIZION (Carl Ziess), Германия. Микроструктура (x500) сплава Al+6% Li (а) с 0,5 мас.% иттрием (б), церием (в) и празеодимом (г).

Одной из наиболее распространенных характеристик, определяющих качество металлов и сплавов, возможность их применения в различных конструкциях и при эксплуатационных условиях работы является твердость. В технике наиболее часто это понятие определяется, как сопротивление, оказываемое телом при внедрении в него другого, более твердого тела.

Механические свойства сплавов были протестированы с помощью твердомера Виккерса (HV). Исследования подтверждают, что легирование РЗМ увеличивает твердость (HV) и изменяет микроструктуру сплавов. Небольшие добавки церия увеличивают твердость больше, чем другие элементы (рисунок 5). У всех тройных сплавов твердость выше, чем у исходного сплава Al+6%Li, который характеризуется твердостью около 44 HV.

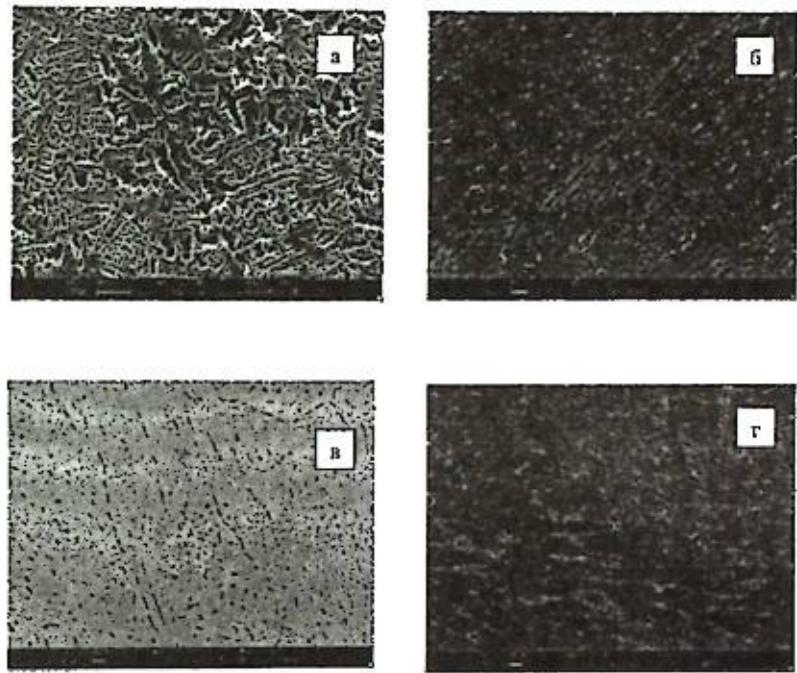


Рисунок 4. SEM микроструктуры (x400) сплава Al+6%Li (а), легированного по 0,5 мас. %:(б) празеодимом (б), иттрием (в) и церием (г)

Как видно из рисунка 5, с ростом концентрации редкоземельных металлов твердость сплавов увеличивается. Однако строгой закономерности в изменении твердости сплавов в зависимости от порядкового номера редкоземельного металла не наблюдается. Исследователями отмечена тенденция повышения твердости с увеличением атомного номера и температуры плавления РЗМ. Имеющиеся в литературе значения твердости, отдельных РЗМ обычно сильно отличаются друг от друга из-за загрязнения примесями, особенно кислородом. РЗМ увеличивают в 2-3 раза твердость алюминия, которая зависит от его чистоты.

По значениям твердости сплавов был рассчитан их предел прочности на растяжение ( $\sigma_u$ , МПа), значения которого представлены в таблице 1. Легирование РЗМ повышает твердость исходного сплава Al+6%Li и модифицирует структуру эвтектики ( $\alpha - Al + AlLi$ ), следствием которого является увеличение предела прочности сплавов.

Таблица 1 - Влияние РЗМ на предел прочности  $\sigma_u$  (МПа) сплава Al+6% Li.

Al+6%Li (I) +РЗМ	Содержание РЗМ в сплаве Al+6% Li, мас.%				
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
I <sub>1</sub>	161	-	-	-	-
(I)+Y	161	356.7	382	403.2	362.4
(I)+La	161	275.5	204.5	338.8	286.6
(I)+Ce	161	389.1	395.2	509.3	615.8
(I)+Pr	161	160.4	108.2	507.5	428
(I)+Nd	161	286.3	396.4	512.6	545.9

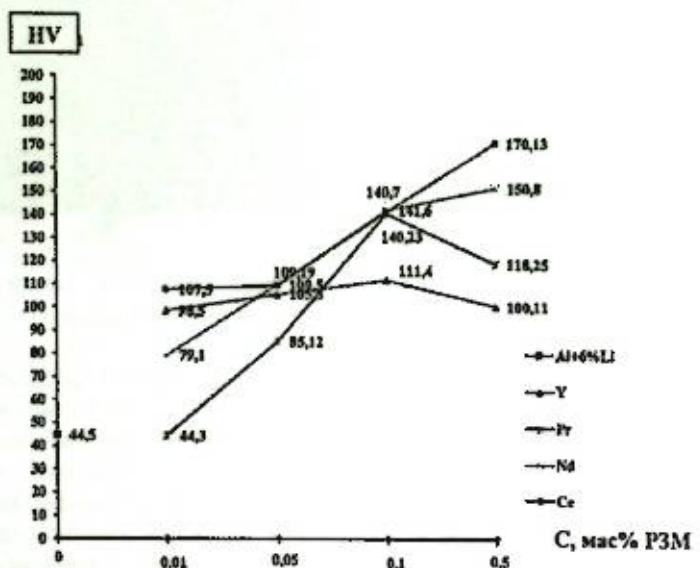


Рисунок 5. Твердость по Виккерсу HV сплава Al+6%Li (44,5), содержащего 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 (мас%) Y, Pr, Nd и Ce.

Теплофизические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами. Ниже описывается принцип измерения и оборудования для определения удельной теплоёмкости, температуропроводности и плотности сплавов. В настоящее время метод лазерной вспышки является наиболее часто используемым фототермическим методом для измерения температуропроводности. В частности, во многих странах метод лазерной вспышки в настоящее время считается стандартом

для измерения теплопроводности твердых материалов. Этот метод состоит в нагревании передней поверхности образца (как правило, небольшого).

Математическая модель, используемая для описания проблемы теплопроводности, возникающей в эксперименте лазерной вспышки, приведена ниже:

▪ плита толщиной L;

▪ тепловой поток, заданный с одной стороны ( $z = 0$ ) плиты, состоящий из импульса конечной длительности  $t_h$ ;

▪ теплообмен с окружающей средой в соответствии с линейным законом Ньютона на нагретой стороне, адабатической на обратной стороне ( $z = L$ ), где измеряется температура.

Решение для температуры на задней стороне плиты определяется следующим образом:

$$T(t) = \frac{Q}{h} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \pi i \mu_i}{\mu_i + \pi i \mu_i \cos \mu_i} \left[ \exp(-\mu_i^2 \frac{a}{L^2} (t - t_h)) - \exp(-\mu_i^2 \frac{a}{L^2} t) \right], \quad (1)$$

где : Q- мощность импульса во время нагрева [Вт·м<sup>-2</sup>];

h- коэффициент теплообмена; a-температуропроводность [м<sup>2</sup>·К<sup>-1</sup>];

L- толщина образца, м; t- время (сек);  $t_h$ - продолжительность импульса, сек;  $\mu_i$ ;  $t_h^{\alpha}$ - положительный корень трансцендентного уравнения  $\mu \tan \mu = Bi$ ;

$$Bi = \frac{hL}{a} - \text{безразмерный номер бита};$$

a- теплопроводность, Вт/(м<sup>2</sup>·К)

**Нелинейная подгонка данных.** Модель уравнения (1) зависит от некоторых известных данных и некоторых неизвестных параметров. Известными данными является время t получения температуры, которое определяется частотой дискретизации платы сбора и длительностью импульса  $t_h$ , который является параметром настройки лазерного оборудования.

Неизвестными параметрами являются:

$$P = \{p_1, p_2, p_3\} = \left\{ \frac{Q}{h}, \frac{a}{L^2}, Bi \right\}. \quad (2)$$

Процедура подгонки изменяется итеративно с параметрами P, пытаясь минимизировать разницу между данными и моделью в соответствии со средним наименьшим квадратным критерием:

$$\min \| T(P,t) - \text{data}(t) \| . \quad (3)$$

После достижения минимума, полученные параметры можно считать множеством, которое в лучшем случае приближается к истинным значениям и, в частности, параметр  $p_2$  дает диффузию, как только толщина образца известна.

**Измерение удельной теплоёмкости сплавов с помощью дифференциального сканирующего калориметра.** Измерение теплоёмкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC производится тремя измерениями, в течение которых

калориметрические ячейки подаются на идентичное запрограммированное изменение температуры между начальным и конечным значениями и с предопределенной скоростью. Калориметрический сигнал пропорционален разности теплоемкости между двумя каналами измерения.

Три измерения можно схематизировать следующим образом:

1. В первом прогоне ячейки калориметра пусты, и сигнал учитывает фон и разницу в поведении между двумя калориметрическими каналами

$$S_v(T, \theta) = I(T) + k(T, \theta) \cdot \Delta C_v(T), \quad (4)$$

где: Т - температура, (К);  $v$  - запрограммированная скорость повышения / уменьшения температуры ( $\text{К мин}^{-1}$ );  $S_v(T, \theta)$  - сигнал, генерируемый установками, (В);  $I(T)$  - изотермический сигнал из-за теплообмена между измерением В;  $\Delta C$  - разность теплоемкости между двумя ячейками,  $\text{Дж/К}^2$ .

2. Во втором прогоне неизвестный образец, для которого необходимо измерить удельную теплоемкость, вводится в один из двух каналов

$$S_x(T, \theta)I(T) + k(T, \theta)[\Delta C(T) + m_x \cdot Cp_x(T)], \quad (5)$$

где:  $m_x$  - масса образца, кг;  $Cp_x$  - удельная теплоемкость образца, ( $\text{Дж кг}^{-1}\text{К}^{-1}$ ).

3. В третьем прогоне в канал вводится образец известной теплоемкости, который должен использоваться в качестве калибратора измерения. В нашем случае используется синтетический сапфир (стандартный материал NIST код 720).

$$S_x(T, \theta)I(T) + k(T, \theta)[\Delta C(T) + m_s \cdot Cp_s(T)], \quad (6)$$

где:  $m_s$  - масса сапфира, кг;  $Cp_s$  - удельная теплоемкость образца, ( $\text{Дж кг}^{-1}\text{К}^{-1}$ ).

После трех опытов удельная теплоемкость неизвестного материала рассчитывается по следующей формуле:

$$Cp_x = \frac{s_x - s_t}{s_x - s_s} \frac{m_x}{m_s} Cp_s. \quad (7)$$

Теплоемкость сапфира в зависимости от температуры (рисунок 76) определяется следующей полиномиальной функцией, интерполирующей данные, полученные из литературы:

$$Cp_s(T) = \sum_{n=0}^7 p_{n+1} T^{7-n}, \quad (8)$$

где:  $p$  - коэффициент вектор;  $p_1 = 0,4241$ ;  $p_2 = -2,9449$ ;  $p_3 = 8,4013$ ;  $p_4 = 28,4162$ ;  $p_5 = -48,3525$ ;  $p_6 = 1,1688e+03$ ;

и температура Т определяется выражением

$$T = \frac{T - \mu_1}{\mu_2} \quad \text{где } \mu_1 = 767.3333, \quad \mu_2 = 354.4403. \quad (9)$$

Здесь Т находится в К, а  $\mu_1$  - среднее значение температуры, а  $\mu_2$  - соответствующее стандартное отклонение

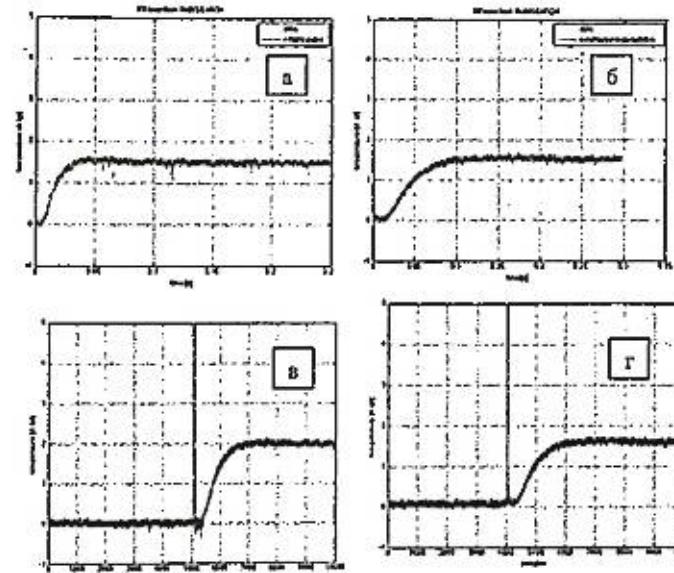


Рисунок 6. Кривые нагрева сплава Al+6%Li (а), (в) и сплава с 0,5 мас %Y(б), (г).

В качестве примера на рис. 7 приведены графики зависимости изменения энергии нагрева образцов, сапфира, тигля и тигля с образцом от времени при температуре Т=350К.

Таблица 2 - Температурная зависимость теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6% Li и сплавов с 0.5% иттрием и неодимом

T, K	Теплоемкость, Cp, [ $\text{Дж кг}^{-1}\text{К}^{-1}$ ]			Теплопроводность, $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}^2\text{K})$			Температуропроводность, $\alpha, (\text{м}^2\text{с}^{-1})$		
	Al+6% Li	Al+6% Li+0,5% Y	Al+6% Li+0,5% Nd	Al+6% Li	Al+6% Li+0,5% Y	Al+6% Li+0,5% Nd	Al+6% Li	Al+6% Li+0,5% Y	Al+6% Li+0,5% Nd
353	946,95	1033,7	1071,8	199	109	741	8,28	4,29	2,85
475	1100,3	1106,8	1185,1	227	139	882	8,15	5,05	3,06
575	1010,9	1371,7	1220,1	209	151	825	8,15	4,48	2,79
675	1051,9	1588,3	1145,2	210	174	748	7,86	4,44	2,69
775	1089,7	1622,6	1344,3	217	191	852	7,75	4,38	2,36

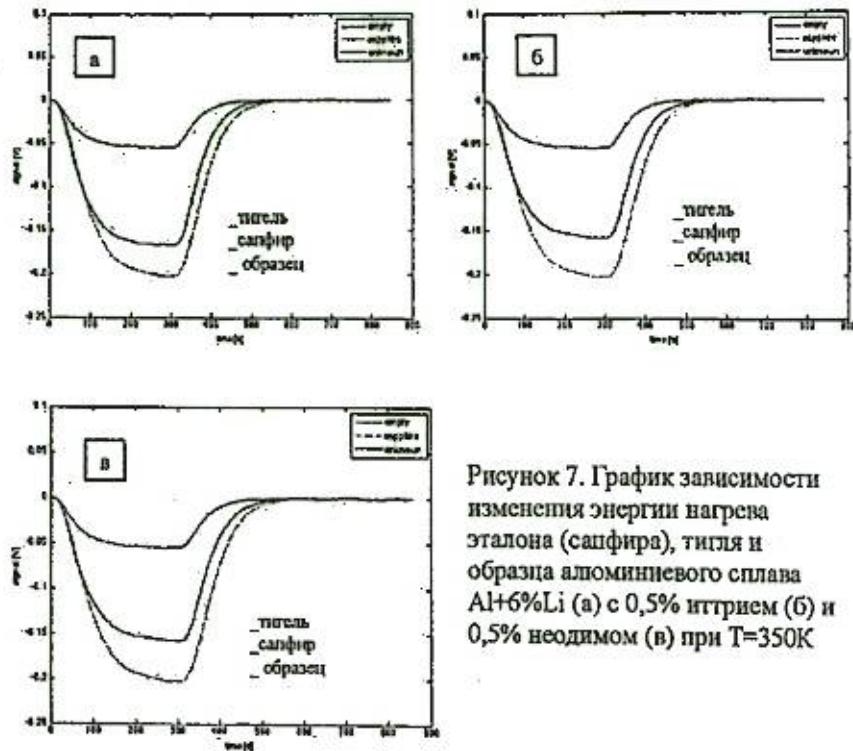


Рисунок 7. График зависимости изменения энергии нагрева эталона (сапфира), тигля и образца алюминиевого сплава Al+6%Li (а) с 0,5% иттрием (б) и 0,5% неодимом (в) при  $T=350\text{K}$

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Учитывая то, что оксидные покрытия используются для защиты от коррозии деталей из алюминиевых сплавов и эксплуатируются в различных, в том числе и в очень жестких климатических условиях, в рамках данной работы методом высокотемпературной гравиметрии, основанной на непрерывном взвешивании образца при постоянной температуре, исследовано влияние добавок РЗМ на кинетику окисления сплава Al+6%Li в твердом состоянии.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5%La на упомянутом электронном микроскопе показаны на рисунке 8 и приведены в таблице 3 и показывают их совпадение с составом пластины за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,67%; 5,83%; 5,91%).

На рисунке 9 представлены кинетические кривые процесса окисления сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством лантана. Кривые окисления, как исходного сплава, так и модифицированных лантаном сплавов, в твердом состоянии характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде окисления с последующим его замедлением. Окисление заканчивается к 20 – 25 минутам, так как после этого не наблюдается значительное изменение веса образца. Модифицированные лантаном сплавы характеризуются более высокой окисляемостью по сравнению с исходным сплавом и уменьшением кажущейся энергии активации от 35,2 кДж/моль для исходного сплава до 17,3 кДж/моль для сплава с 0,5% лантаном. При этом истинная скорость окисления увеличивается от 2,0 и 3,42  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  для исходного сплава при 673К и 873К, соответственно, до 3,17 и 5,0  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  при тех же температурах для сплава с 0,5% лантаном. Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту скорости окисления (табл. 3).

Таблица 3-Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5%La (мас.%).

	Li	C	O	Al	P	Cl	La
	Weight %						
Base(6)_pt1	5.67			93.39			0.45
Base(6)_pt2	5.83			94.51			0.44
Base(6)_pt3	5.91			94.01			0.48
	Atom %						
	Li	C	O	Al	P	Cl	La
Base(6)_pt1	6.10			93.46			0.55
Base(6)_pt2	5.96			93.93			0.51
Base(6)_pt3	6.11			94.32			0.52

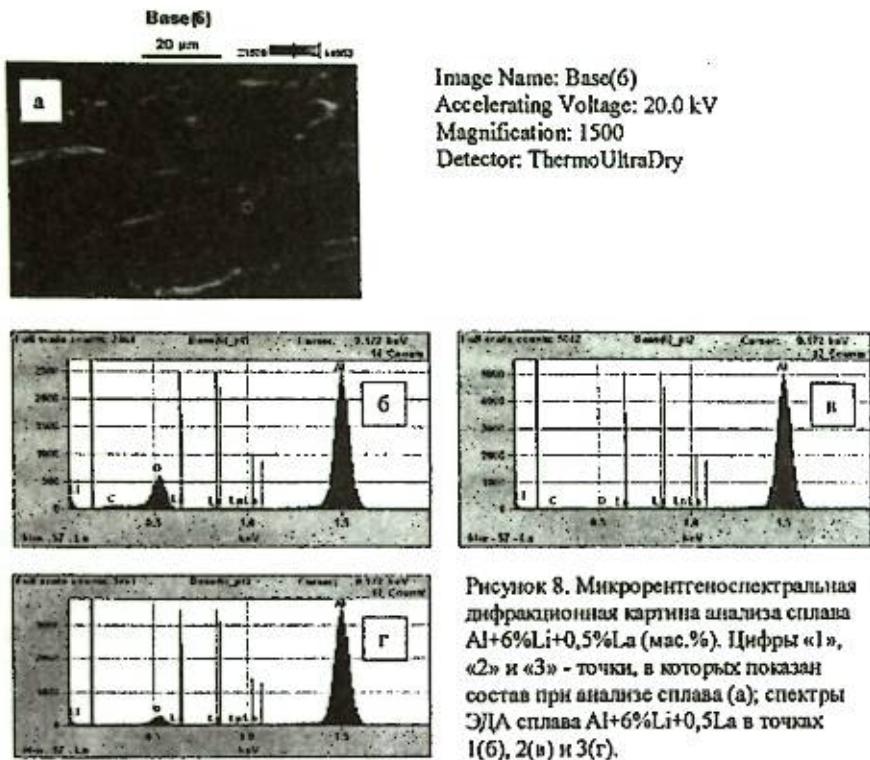


Рисунок 8. Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5%La (мас. %). Цифры «1», «2» и «3» - точки, в которых показан состав при анализе сплава (а); спектры ЭДА сплава Al+6%Li+0,5La в точках 1(б), 2(в) и 3(г).

На рисунке 10 приведена изохрония окисления сплава Al+6%Li лантаном при 873К. Видно, что с ростом содержания лантана в исходном сплаве Al+6%Li привес сплавов ( $\text{g}/\text{s} \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{kg}/\text{m}^2$ ) увеличивается, а значение эффективной энергии активации ( $Q$ , кДж/моль) уменьшается.

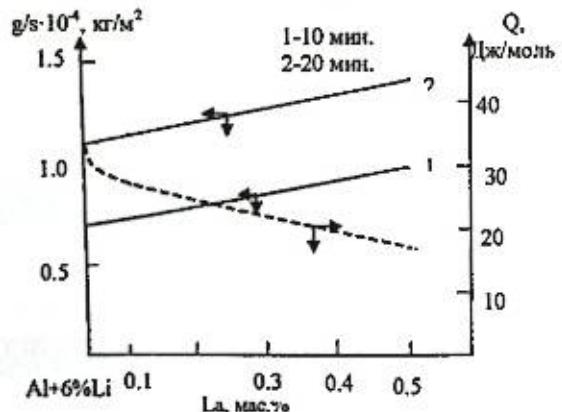


Рисунок 10. Изохронные окисления сплава Al+6%Li с лантаном при 873К.

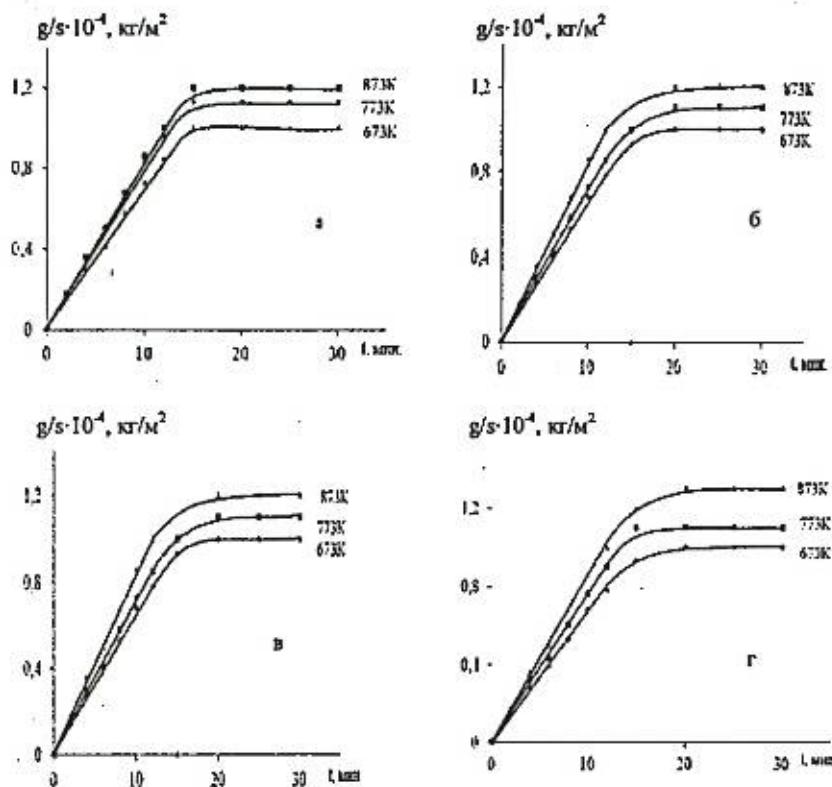


Рисунок 9. Кинетические кривые окисления сплава Al+6%Li (а), содержащего лантан, мас %: 0,01(б); 0,05(в); 0,10(г); 0,50(д).

Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li-La для определения механизма окисления сплавов, в твердом состоянии, нами с помощью программы Excel были установлены полиномы кинетических кривых окисления со значением коэффициента корреляции  $R=0,996-0,998$ , где полиномы свидетельствуют о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов (табл. 5).

Аналогичным образом была исследована кинетика окисления сплавов систем Al+6%Li-Y(Ce, Pr, Nd) в твердом состоянии. В таблице 6 обобщены значения эффективной энергии активации процесса окисления сплавов, которое от сплавов с лантаном к сплавам с неодимом растет (таблица 6).

Следует ожидать, что суммарная скорость окисления слагается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов с РЗМ данных систем, в твердом состоянии (таблица 4 и 6). Так, для всех





Данная тенденция имеет место во всех трёх исследованных средах электролита  $\text{NaCl}$ . Потенциал свободной коррозии также облагораживается при легировании исходного сплава РЗМ.

Таким образом, благоприятное влияние добавок РЗМ на коррозионную стойкость исходного сплава  $\text{Al+6\%Li}$  объясняется его положительным воздействием на потенциал ионтингообразования и свободной коррозии сплавов. Обобщённые результаты исследования сплавов систем  $\text{Al+6\%Li+Y} (\text{La, Pr, Nd})$  представлены в таблице 8.

### Выводы

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений показана необходимость исследования влияния РЗМ ( $\text{Y, La, Ce, Pr, Nd}$ ) на физико-химические свойства алюминиевого сплава  $\text{Al+6\%Li}$ .

2. Разработана технология получения алюминиево-литиевых сплавов с РЗМ. Результаты микрорентгеноспектрального анализа полученных сплавов систем  $\text{Al+6\%Li+Y} (\text{La, Ce, Pr, Nd})$  свидетельствуют о совпадении состава сплавов с шихтой, за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию.

3. С помощью сканирующих электронных микроскопов SEM серии НТАСНІ 3600N и STEREOSCAN440 установлено влияние РЗМ на микроструктуру сплава  $\text{Al+6\%Li}$  и показано, что небольшие добавки РЗМ значительно измельчают структуру эвтектики ( $\alpha\text{-Al+AlLi}$ ) в сплавах.

4. Показано, что добавки РЗМ в небольших количествах к сплаву  $\text{Al+6\%Li}$ , измельчая микроструктуру сплавов, благоприятно влияют на рост микротвердости и прочности исходного сплава. Добавки церия и неодима являются наиболее эффективными в плане увеличения твердости и прочности сплавов. Строгой закономерности между изменением твердости сплавов и порядковым номером РЗМ не наблюдается.

5. Проведено исследование влияния РЗМ на теплоёмкость сплава  $\text{Al+6\%Li}$  с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Показано, что добавки 0,5 мас. % иттрия и неодима к сплаву  $\text{Al+6\%Li}$  увеличивают его теплоёмкость, но при этом уменьшают теплопроводность сплава  $\text{Al+6\%Li}$ . У всех сплавов от температуры установлен рост теплоёмкости и теплопроводности. Температуропроводность сплавов от температуры несколько уменьшается.

6. Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления алюминиевого сплава  $\text{Al+6\%Li}$  с редкоземельными металлами и установлено, что окисление сплавов в твердом состоянии протекает по гиперболической зависимости. Показано, что добавки иттрия, празеодима и неодима увеличивают устойчивость исходного сплава к окислению, а лантан и церий увеличивают его окисляемость, о чём свидетельствует значение эффективной энергии активации процесса окисления сплавов в твердом состоянии. Средняя скорость окисления сплавов имеет порядок  $10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . Отмечен рост скорости окисления сплавов от температуры.

7. Методом ИК-спектроскопии (на приборе Спектрометр Nicolet iS50 FTIR) исследованы продукты окисления сплавов и показано, что частоты при 455, 491, 598, 630, 1090  $\text{см}^{-1}$  относятся к оксиду алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В оксидах сплавов, содержащих большое количество РЗМ (0,5 мас. %) обнаружены полосы поглощения, относящиеся к оксидам РЗМ. В формировании оксидной пленки на поверхности образцов сплавов определенную роль играет активность легирующих элементов.

8. Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с исследовано влияние РЗМ на анодное поведение сплава  $\text{Al+6\%Li}$  в среде электролита  $\text{NaCl}$ . Показано, что добавки РЗМ до 0,5 мас. % повышают коррозионную устойчивость сплава  $\text{Al+6\%Li}$  почти в 2 раза. РЗМ смешают в положительную область потенциалов коррозии и ионтингообразования сплавов и тем самым их устойчивость к ионтинговой коррозии. В этом плане наиболее эффективными являются добавки неодима. Установлено, что с ростом концентрации хлорид иона в электролите скорость коррозии сплавов увеличивается.

9. По результатам исследований разработаны и запатентованы малыми патентами Республики Таджикистан № TJ-580 «Способ повышения коррозионной устойчивости алюминиево - литиевого сплава» (от 09.04.2013г) и № TJ-624 «Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов» (от 23.12.2013г).

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

- статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Назаров Ш.А., Кинетика окисления сплава  $\text{Al+6\%Li}$ , модифицированного церием/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И./ Металлы. 2018, №3. - С. 29-34.  
Nazarov Sh.A., Oxidation Kinetics of an Al-6 wt % Li Alloy Modified by Cerium/ Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Eshov B.B., Ganieva N.I./Metally. 2018 #3, P. - 29-34.
2. Назаров Ш.А., Кинетика окисления сплава  $\text{Al+6\%Li}$ , модифицированного лантаном, в твердом состоянии/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., И. Калляри, Бердев А.Э., Ганиева Н.И./ Металлы, 2018, №1. - С. 34-40.  
Nazarov Sh.A., Solid-State Oxidation Kinetics of a Lanthanum-Modified Al+6% Li Alloy/ Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Callari I., Berdiev A.E., Ganieva N.I./Metally. 2018, #1. - P. 29-34.
3. Назаров Ш.А., Влияние добавок редкоземельных элементов на свойства сплавов  $\text{Al-Li}$ / Назаров Ш.А., Rossi C., Бисон П., Пеззато Л., Каллиари И., Ганиев И.Н./ Физика металлов и металловедение, 2019, №4. - С. 433-441.

- Nazarov Sh.A., Influence of rare earths addition on the properties of Al-Li alloy/ Nazarov Sh.A., Rossi S., Bison P., Pezzato L., Calliari I., Ganiev I.N.// In press on journal Physics of Metals and Metallography 2019 #4.
4. Назаров Ш.А., Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Известия СПБГТИ (технического университета), 2017, №38(64). - С. 3-7.
  5. Назаров Ш.А., Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., И. Калляри //Вестник МГТУ им. Носова, 2017, Т.15 №2. - С.63-68.
  6. Назаров Ш.А., Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного иттрием/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2016, №4 (18). - С.13-19.
  7. Назаров Ш.А., Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Норона М.Т., Ганиева Н.И., Calliari I.// Вестник МГТУ им. Носова, 2016, Т.14, №2. - С. 95-100.
  8. Назаров Ш.А., Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Норона М.Т., Ганиева Н.И., Irene Calliari.// МГТУ им. Носова журнал «Обработка сплошных и слоистых материалов», 2016, №1 (44). - С. 49-53.
  9. Назаров Ш.А., Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования, 2017, №1(37). - С.48-64.
  10. Назаров Ш.А. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li, в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Технологического университета Таджикистана, 2017, №1(28). - С. 28-31.
  11. Назаров Ш.А. Влияние РЗМ на кинетику окисления сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Технологического университета Таджикистана. 2016, №2(27). - С. 24-32.
  12. Nazarov Sh. A. Effect of rare earth elements on the microstructure of Al Li alloys/ Nazarov Sh., Calliari I., Ganiev I.N., Norova M.T., Narziev B.Sh.// Vestnik TUT, 2016, №1(26). - P. 63-67.

#### **Публикации, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:**

13. Nazarov Sh. A./ IR thermography for the assessment of the thermal conductivity of aluminum alloys// Nazarov Sh.A., Rossi S., Bison P., Calliari I.// Thermosense: Thermal Infrared Applications XXXIX, PROCEEDINGS OF SPIE Defence+ Commerciel Sensing 2017/, Anaheim California USA P9.
14. Назаров Ш.А. Влияние неодима на кинетику окисления сплава Al+6%Li в твердом состоянии/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Амонзода И.Т., Ганиева Н.И. и др./Материалы респ. научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития», Душанбе, 2018/ С. 188-190.
15. Назаров Ш.А. Влияние церия на потенциал свободной коррозии сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Материал №59 научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Молодой ученый – вызовы и перспективы» часть II. Бишкек, 2017/ С.324-326.
16. Назаров Ш.А. Анодное поведение сплава Al+6%Li с празеодимом в нейтральной среде/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Самиев К.А., Ганиева Н.И.// Материалы респ. научно-практической конференции «Вклад молодых ученых в инновационное развитие Республики Таджикистан», Душанбе, 2017/ С. 48-52.
17. Назаров Ш.А. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с празеодимом в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Нарзиев Б.Ш.// Материалы респ. научно-практической конференции «Стратегия и аспекты развития горной промышленности Республики Таджикистан», Душанбе, 2017/ С. 170-177.
18. Назаров Ш.А. Изучение теплофизических свойств алюминиево-литиевых сплавов с редкоземельными металлами методом лазерной вспышки с применением программы MATLAB и OCTAVE/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Калляри И., Стефано Р., Бисон П.// Материалы международной научно-практической конференции «Роль ИКТ в инновационном развитии Республики Таджикистан», Душанбе 2018/ С. 370-375.
19. Назаров Ш.А. Влияние редкоземельных металлов на микроструктуру алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Материалы Международной конференции “Перспективы развития физической науки”, посвященная 80-летию члена-корреспондента АН Республики Таджикистан, доктора физико-математических наук, профессора Хакимова Фотеха Холиковича, Душанбе 2017/ С. 175-176.

20. Назаров Ш.А. Влияние присадима на кинетику окисления сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Идиев И./ Материалы XIV Нумоновские чтения. Вклад молодых учёных в развитие химической науки, посвящённой «Году молодежи», Душанбе, 2017/ С. 116-118.
21. Назаров Ш.А. Стационарные потенциалы сплава Al+6%Li с лантаном/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И./ Материалы научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященная «Дню химика», Душанбе, 2016/ С. 87-88.
22. Nazarov Sh.A. Metallographic studies of aluminum-lithium alloys added with rare earths/ Nazarov Sh.A., Calliani I., Pezzato L./ International conference: High tech die casting 2016 Venice (Italy) 2016 p. 10-14
23. Назаров Ш.А. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава Al+6%Li, легированного лантаном в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А./ Материалы республиканской конференции «Введение научно-ёмкой техники и технологий в производство», Душанбе, 2013/ С. 37-38.

**Изобретения по теме диссертации**

24. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 624 «Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов» / Назаров Ш.А.; заявитель и патентообладатель: Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Курбонов Ф.Б., Ганиева Н.И. Хакимов Г.К./ № 1300830; заявл. 23.12.2013 опубл. 24.07.2014-4с.
25. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 580 «Способ повышения коррозионной устойчивости алюминиево-литиевого сплава» / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Назаров Ш.А., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Курбонов Ф.Б., Ганиева Н.И./ №1300783; заявл. 09.04.2013 опубл. 26.09.2013-2с.

Подписано в печать 13.02.2019. Бумага офсетная  
Формат 60\* 84 /16. Печать офсетная. Заказ № 28  
Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии Технологического университета Таджикистана,  
734061, Республика Таджикистан, г. Душанбе,  
ул. Негмат Карабаева 63/3

76

77

78