

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

НАЗАРОВ Шухратджон Абдугуломович

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

02.00.04-Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, академик
АН Республики Таджикистан,
профессор Ганиев И.Н.

Душанбе-2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО- ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)	11
1.1. Структурообразование и свойства сплавов систем Al-Li-Y(La, Ce, Pr, Nd)....	11
1.2. Особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с литием и редкоземельными металлами.....	16
1.3. Теплофизические свойства алюминия, лития и редкоземельных металлов....	19
1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	27
ГЛАВА 2. ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	28
2.1. Синтез, химический анализ и изучение микроструктуры сплавов.....	28
2.2. Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами.....	39
2.3. Теплофизические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами.....	44
2.3.1. Описание измерений температуропроводности методом лазерной вспышки.....	47
2.3.2. Нелинейная подгонка данных.....	48
2.3.3. Измерение плотности по методу плавучести (метод Архимеда)	49
2.3.4. Измерение удельной теплоёмкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра.....	49
2.4. Обсуждение результатов.....	54
ГЛАВА 3. ИСЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	55
3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов.....	55

3.2. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с иттрием в твердом состоянии.....	58
3.3. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с лантаном в твердом состоянии.....	64
3.4. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с церием в твердом состоянии.....	70
3.5. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с празеодимом в твердом состоянии.....	77
3.6. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с неодимом в твердом состоянии.....	80
3.7. Обсуждение результатов.....	82
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ.....	85
4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	85
4.2. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl.....	87
4.3. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl.....	90
4.4. Анодное поведение сплава Al+6%Li с церием в среде электролита NaCl.....	96
4.5. Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl.....	98
4.6. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl.....	105
4.7. Влияние редкоземельных металлов на анодное поведение алюминиевого сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl (заключение к главе 4).....	112
ВЫВОДЫ.....	115
ЛИТЕРАТУРА.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	129

Список сокращений:

- ПК - питтинговая коррозия;
- РЗМ - редкоземельные металлы;
- РФА - рентгенофазовый анализ;
- РЗЭ - редкоземельные элементы;
- х.с.э.-хлорсеребряный электрод сравнения;
- с.в.э.- стандартный водородный электрод;
- $E_{\text{св.кор.}}$ - потенциал свободной коррозии;
- $E_{\text{рп}}$ - потенциал репассивации;
- $E_{\text{по}}$ - потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя);
- $E_{\text{кор}}$ - потенциал коррозии;
- $E_{\text{нп}}$ - потенциал начала пассивации;
- $E_{\text{пп}}$ - потенциал полной пассивации;
- $\Delta E_{\text{пас}}$ - ширина пассивной области;
- $i_{\text{кор}}$ - ток коррозии;
- $i_{\text{рпс}}$ - ток растворения из пассивного состояния;
- $i_{\text{нп}}$ - ток начала пассивации;
- $i_{\text{пп}}$ - ток полной пассивации;
- КПИ - коэффициент полезного использования;
- СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;
- ДРА - дифракционно-рентгеновский анализ;
- ЛМЛ-лаборатория механики Лилль;
- ОСЧ – особая степень чистоты

ВВЕДЕНИЕ

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 аэрокосмическую технику с меньшей массой, что даёт возможность экономии горючего, увеличения грузоподъемности и улучшения других характеристик летательных 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 [1-3].

Повышенный интерес к легированию алюминиевых сплавов литием, самым легким из металлов с плотностью $\sim 0,54$ г/см³, 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. Измельчение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗМ. Важную роль РЗМ могут сыграть и при разработке состава новых алюминиевых сплавов [1-3].

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 легкоплавкие эвтектические включения.

На основе вышесказанного, представленная диссертационная работа, включающая выполнение исследований теплоёмкости, кинетики окисления и коррозионного поведения Al-Li сплавов, модифицированных редкоземельными элементами (РЗЭ), в различных средах, а также изучение зависимости теплофизических и механических свойств сплавов от содержания РЗЭ с целью оптимизации их свойств, защиты их патентами, проведения опытно-промышленных испытаний в качестве конструкционного материала, весьма актуальна и имеет важное теоретическое и практическое значение.

Настоящая диссертационная работа проводилась совместно с научной группой проф. Ирен Калляри (Департамент индустриальной инженерии Падуанского университета), при финансовой поддержке программы Эразмус-Мундус и по меморандуму о взаимопонимании между академией наук РТ и Падуанский университет.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель и задачи исследования заключаются в разработке оптимального состава алюминиево-литиевых сплавов, легированных малыми добавками РЗЭ - (Y, La, Ce, Pr, Nd), путём изучения их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели были выдвинуты следующие задачи:

- синтез сплавов систем алюминий-литий - РЗМ (Y, La, Ce, Pr, Nd), изучение их состава, структуры, микротвёрдости и теплофизических свойств методом лазерной вспышки и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК);
- исследование механических свойств и микроструктуры алюминиево-литиевых сплавов с РЗМ;
- исследование анодного поведения алюминиево-литиевых сплавов Al+6% Li, легированных РЗМ, в нейтральной среде электролита NaCl;
- исследование влияния концентрации хлорид-иона на электрохимическое поведение сплава Al+6% Li, легированного РЗМ;

- термогравиметрическое исследование механизма и кинетики окисления сплава Al + 6% Li, легированного РЗМ;
- расшифровка фазового состава продуктов окисления сплавов и установление их роли в процессе окисления;
- оптимизация состава 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 алюминиевого сплава Al+6% Li;
- показано, что РЗМ улучшают теплофизические характеристики алюминиевого сплава Al + 6% Li;
- 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;
- установлен механизм окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ и влияние последнего на процесс окисления, а также расшифрован фазовый состав продуктов окисления.

Практическая ценность работы. Результаты диссертационной работы заключаются в разработке и оптимизации состава алюминий-литиевых сплавов, легированных РЗМ, для авиакосмической техники.

Методология и методы исследования:

- металлографическое исследование сплавов с помощью оптического микроскопа LEICA AXIO VIZION (Carl Zeiss) (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета г. Падуя, Италия);
- исследование микроструктуры алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM HITACHI3600N и STEREOSCAN 440 (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета г. Падуя, Италия);
- исследование механических свойств сплавов (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета г. Падуя, Италия);
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1);
- исследование теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li методом лазерной вспышки (научно-исследовательский институт CNR-ITC г. Падуя, Италия);
- исследование удельной теплоемкости алюминиевого сплава Al+6%Li с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии DSC SETERAM111 (научно-исследовательский институт CNR-ITC г. Падуя, Италия);
- установление микрорентгеноспектральной дифракционной картины фазового состава сплавов на приборе SEMHITACHI3600N (лаборатория механики г. Лилль, Франция).

Основные положения, выносимые на защиту:

- сведения о структуре, устойчивости алюминиевого сплава 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;
- синтез, химический анализ и изучение микроструктуры алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ;

- механические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами;
- теплофизические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с иттрием, лантаном, церием, празеодимом и неодимом;
- установленный 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 состава Al+6% Li с РЗМ от концентрации хлорид-иона в среде электролита 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, защищенный малым патентом Республики Таджикистан.

Публикации результатов исследований. Основные результаты исследования опубликованы в 25 научных работах, из них 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 2 малых патента Республики Таджикистан.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на различных конференциях и симпозиумах, в том числе на: Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития», (Душанбе, 2018); International conference Thermosense: Thermal Infrared Applications XXXIX, PROCEEDINGS OF SPIE Defence+ Commercial Sensing, Anaheim California USA 2017); 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 технологии в производстве” (Душанбе, 2013); Республиканской конференции "Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов" (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции “Внедрение наукоёмкой 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 144 страницах компьютерного набора, включает 52 рисунка, 48 таблиц, 128 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

(обзор литературы)

1.1. Структурообразование и свойства сплавов систем Al-Li-Y, (La, Ce, Pr, Nd) [4-22]

Развитие народного хозяйства в значительной степени определяется производством металлов и сплавов. В современной технике применяются материалы с высокой прочностью, коррозионной стойкостью электро- и теплостойкостью. Правильный выбор материала и его рациональное использование зависят от значения свойств металлов и сплавов [4].

Алюминий-литиевые сплавы по сравнению с традиционными алюминиевыми довольно дорогие и поэтому их применяют эффективно только в тех конструкциях, где необходимо снижение массы [5].

По оценкам ведущих отечественных и зарубежных специалистов алюминиевые сплавы остаются на сегодняшний день основным конструкционным материалом для изделий авиационной техники [6-10].

Czochralski в США впервые получил патент на Al-Li сплав [11]. Первым поколением Al-Li сплавов является сплав 2020 (Al-4,5Cu-1,1Li), разработанный AlCOA в 1960 г., и самый легкий алюминиевый сплав 01420 системы Al-Mg-Li, запатентованный в США Фридляндером с сотр. в 1969 г. [12]. В связи с нефтяным кризисом 1973 г. были предприняты усилия по совершенствованию Al-Li сплавов, результатом чего было создание 2-го поколения сплавов с высоким (>2%) содержанием лития, таких как 2090 (Al-2.2 Li-2.6 Cu-0.12 Zr) и 8090 alloy (Al-2.5 Li-1.3 Cu-1.0 Mg-0.12 Zr) [14, 15].

Фазовая диаграмма алюминий-литий суммирует все работы по исследованию этой системы (рисунок 1.1). По данным [15] эвтектическая линия в сторону алюминия проходит при 26 ат.% и 596⁰С. Растворимость лития в алюминии при эвтектической температуре составляет 16 ат.% и при 527⁰С достигает ~ 10 ат.% [16]. Самое богатое алюминием соединение Al₂Li₃ образуется при температуре ниже 500⁰С.

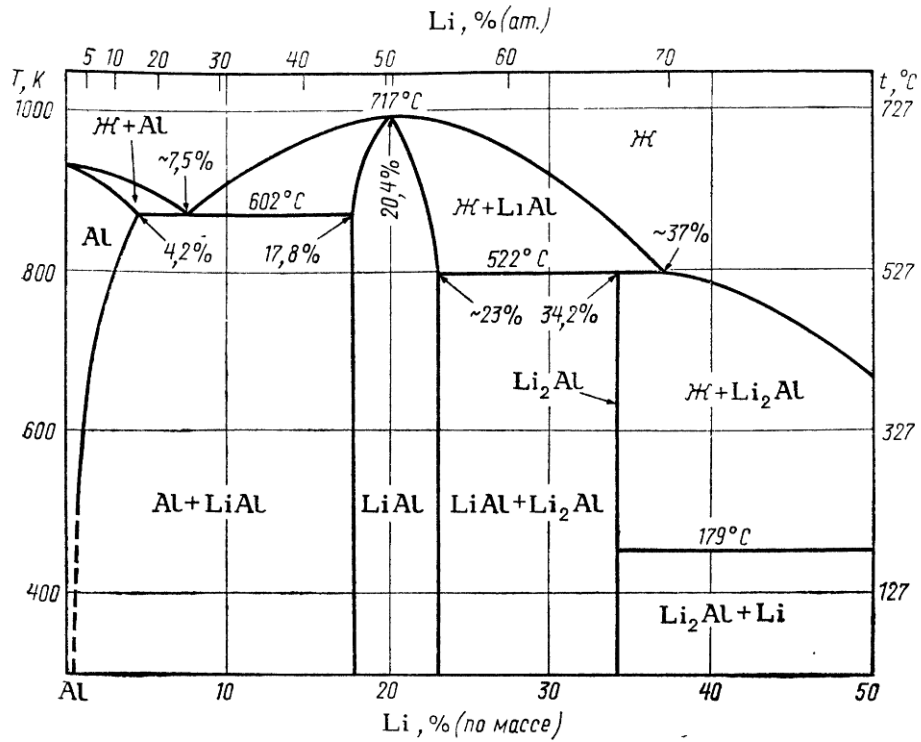


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Al-Li [17].

Сведения о фазовом равновесии в системе Al-Li обобщены в таблице 1.1. Характеристики интерметаллидов, полученных в этой системе приведены в таблице 1.2.

Исследованию диаграммы состояния Al-РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd и Y) посвящены много работ [18, 19]. Но по причине применения разных аппаратур, методов и металлов разной степени чистоты обобщены противоречивые данные.

Таблица 1.1 - Сведения о фазовом равновесии в системе Al-Li [4]

Равновесия	Характер равновесия	Температура, °C	Концентрация лития в фазе		
			1	2	3
$\text{Ж}=\alpha\text{Al}+\text{AlLi}$	эвтектическое	595,4	25,65	15,99	46,27
$-\text{AlLi}+\text{Ж}=\text{Al}_2\text{Li}_3$	перитектическое	519,9	55,51	77,47	60,00
$\text{Al}_2\text{Li}_3+\text{Ж}=\text{Al}_4\text{Li}_9$	//-//	330,7	60,00	91,43	69,20
$\text{Ж}=\text{Al}_4\text{Li}_9-\text{Li}$	эвтектическое	174,7	98,88	69,2	99,92
$\text{Ж}=-\text{AlLi}$	конгруэнтное	704,0	-	49,75	-

Таблица 1.2 - Характеристика бинарных соединений, полученных в системе Al-Li [8]

Соединения	Структурный тип	Пространственная группа	Периоды решетки, нм	
			a	b
AlLi	NaTi	Fd 3m	0.636	-
Al ₂ Li ₃	Bi ₂ Te ₃	R 3m	0.4508	1.4259
Al ₄ Li ₉	Al ₄ Li ₉	B 2m	1.91551	0.44988
Al ₃ Li	Al ₄ Li	Fm 3m	0.401	-

Использование РЗМ имеет свою историю [20]. В исследованиях ряда диаграмм состояния алюминия с РЗЭ, выполненных в последние годы, применены более чистые металлы, что позволило уточнить и подробно исследовать кристаллическую структуру ряда химических соединений. Наиболее содержательным является справочник [21].

Система Al-Li-Y [22]. В системе литий-иттрий имеет место несмешиваемость в жидком состоянии, которая незначительно распространяется в глубь тройной системы алюминий-литий-иттрий до ~5 ат.% Al. Двухфазное равновесие имеет место между AlLi- Al₃Y. Тройных соединений в системе алюминий-литий иттрий не обнаружено [2].

Система Al-Li-La [22]. Изометрическое сечение системы Al-Li-La построено при 823⁰К (51.00 ат.% алюминия) и 423⁰К (0% 50 ат.% алюминия). Среди тройных сплавов, которые по составу примыкают к двойным системам Li-La, также наблюдается раслаивание. Таким образом, раслаивание на основе двойных систем литий-лантан распространяется в тройной области системы алюминий-литий-лантан до содержания алюминия ~20 ат.%. Твердый раствор на основе алюминия находится в равновесии с двойными соединениями Al₁₁La₃ и LiAl. Кроме того, соединение Al₁₁La₃ находится в равновесии с бинарными соединениями Al₂Li₃, Al₄Li₉ и литием. Тройных соединений в системе не обнаружено. Растворимость третьего компонента на основе бинарных

соединений, судя по практически неизменяющимся периодам решетки, незначительная. Характеристика неинвариантных равновесий в данной системе приведена в таблице 1.3 [22].

Таблица 1.3 - Характеристика неинвариантных равновесий в системе Al-Li-La [22]

Неинвариантная точка	Равновесие	Концентрация компонентов, ат. %			Температура равновесия, К
		Al	Li	La	
e ₁	$L \leftrightarrow Al + Al_4La(Al_{11}Li_3)$	97,0	-	3,0	913
e ₂	$L \leftrightarrow Al + AlLi$	74,0	26,0	-	869
e ₃	$L \leftrightarrow Al_4La + Al_2La$	76,0	-	24,0	1493
e ₄	$L \leftrightarrow Al_4La + AlLi$	50,75	48,75	0,5	913
e ₅	$L \leftrightarrow Al_4Li_9 + Li$	2,0	98,0	-	450
e ₆	$L \leftrightarrow Al_3Li + Li$	0,33	99,5	0,17	413
E ₁	$L \leftrightarrow Al + Al_4Li + AlLi$	35,2	61,3	3,5	913
E ₂	$L \leftrightarrow Al + Al_4La + Al_4Li_9$	9,75	90,25	0,15	505
E ₃	$L \leftrightarrow Li + Al_4La + Al_2La$	9,84	89,91	0,25	493
P ₁	$L + Al_2La \leftrightarrow Li + Al_4La$	3,2	96,0	0,8	883
P ₂	$L + AlLi \leftrightarrow AlLi_3 + Al_4La$	9,8	91,9	0,4	833
P ₃	$L + Al_2Li_3 \leftrightarrow Al_4Li_9 + Al_3La$	8,4	90,43	0,25	613
p ₁	$L + AlLi \leftrightarrow Al_2Li_3$	23,0	77,0	-	793
p ₂	$L + AlLi \leftrightarrow Al_4Li_9$	10,0	90,0	-	603

Система Al-Li-Ce [22]. В тройной системе раслаивание, имеющее место в двойной системе литий-церий. Распространяется в глубь системы до ~20 ат.% алюминия. Алюминиевый твердый раствор находится в равновесии с двойными интерметаллидами $Al_{11}Ce_3$ и $AlLi$. Кроме того, соединение $AlLiCe_3$ находится в двухфазном равновесии с интерметаллидом Al_4Li_9 , Al_2Li_3 и литием. Тройных соединений в системе не обнаружено.

Система Al-Li-Pr[22]. По результатам рентгенофазового анализа построена диаграмма системы алюминий-литий-празеодим при 773⁰К (сплавы, содержащие более 50 ат.% алюминия) и 423⁰К (сплавы, содержащие менее 50 ат.% Al). Тройных соединений в системе не обнаружено.

Характеристика невариантных равновесий в системе Al-Li-Al₂LiNd приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Характеристика невариантных равновесий в системе Al-Li-Al₂LiNd [22]

Невариантная точка	Равновесие	Концентрация компонентов, ат. %			Температура равновесия, К
		Al	Li	Nd	
e ₁	L↔Al+Al ₄ Nd	920	-	8,0	913
e ₂	L↔Al+AlLi	74,0	26,0	-	869
e ₃	L↔Al ₂ Nd+AlLi	49,3	48,5	2,2	936
e ₄	L↔Al ₄ Li ₉ +Li	2,0	98,0	-	450
p ₁	L↔Al ₂ Nd↔Al ₄ Nd	81,0	-	19,0	1510
P ₂	L↔AlLi+Al ₂ Li ₃	23,0	77,0	-	793
E ₁	L↔Al+Li La+Al ₄ Nd	50,0	47,5	2,5	798
E ₂	L+ Al ₄ Li ₉ ↔ Al ₄ Nd +Li	4,9	93,6	1,5	445
P ₁	L+ Al ₂ Nd↔Al ₄ Nd+AlLi	72,2	24,9	2,9	853
P ₂	L+ AlLi↔Al ₂ Nd+Al ₂ Li ₃	28,0	69,0	3,0	713

Система Al-Li-Nd [22]. Изотермическое сечение системы алюминий-литий-неодим при 773К (50 % 100 ат.%Al) и 423К (0 % 50 ат.% Al) построено авторами [22] в полном концентрационном интервале.

1.2. Особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с литием и редкоземельными металлами [23-41]

Несмотря на анодную стойкость, эксплуатируются сплавы Al в различных технологических условиях и нуждаются в особенной защите от агрессивной коррозии [23].

Эффективным методом для защиты от агрессивной коррозии является модифицирование. Определённое соотношение модифицирующих элементов является основой коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. Широко применяемым и эффективным методом является плакирование для защиты алюминиевых листов от коррозии соответствующим электроотрицательным потенциалом. Плакирование-нанесение тонкой пленки на прокатной лист. Плакировка предохраняет не только сердцевину основного материала от непосредственного влияния коррозионной среды, но и осуществляет его электрохимическую защиту при нарушении сплошности плакировки [23].

Исследована [24-29] кинетика окисления металлов и сплавов с применением термогравиметрического метода - непрерывное взвешивание образца. Процесс окисления сплавов Al-РЗМ характеризуется параболическим законом. При росте температуры повышается скорость окисления. Скорость окисления эвтектического сплава с 2.13ат.% La обуславливаются интенсивным ростом в начале процесса. Кривые окисления соединений Al_3La и Al-La свидетельствуют, что рост температуры незначительно действует на возрастание окисления [23].

Способность к окислению сплавов определяется зависимостью от сродства компонентов сплава к кислороду и от их концентрации на поверхности [24]. На большинстве чистых металлов оксидная пленка образуется уже при низкой температуре.

Многие исследования по окислению алюминия касаются интервала температур, которые не превышают точку плавления данного металла (таблица 1.5). В работе [24] приведено, что этот процесс при $600^{\circ}C$ разделяется на 2 этапа. Тонкий слой образуется при протекании реакции по параболе, затем через 6-8ч.

следует замедление процесса от начала реакций. Отмечается также увеличения скорости с температурой [26-28].

Таблица 1.5 - Зависимость константы скорости окисления жидкого алюминия от температуры [26]

T, °C	400	600	840	1000	1400
K, г ² /см ⁴ *с	7,2*10 ⁻¹⁶	6,8*10 ⁻¹⁶	7*10 ⁻¹⁰	3,2*10 ⁻⁹	3,9*10 ⁻⁹

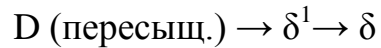
Известно, что литий является элементом, легирование которого повышает прочность, модуль упругости и уменьшает плотность сплавов. К некоторым недостаткам алюминий – литиевых сплавов можно отнести их низкую вязкость разрушения.

Исследованием продуктов при окислении сплавов с 66,7 и 50ат.% Y, методом РФА показано, что продукты состоят из Y₃Al₅O₁₂; в эвтектическом сплаве наряду с 3Y₂O₃· 5Al₂O₃ также образуются Y₂O₃ и Al₂O₃. Отсюда, указанный сплав характеризуется низкими значениями окисления [25-29].

Таким образом, обобщая вышеприведённую информацию, следует отметить, что в богатых алюминиевых сплавах преимущественно продукты окисления состоят из Al₂O₃, с ростом содержания в сплавах РЗЭ (до 66.7ат.%) продукт окисления является моноалюминатом состава RAlO₃ (где R-РЗЭ) с сопровождающими фазами. В сплавах, содержащих РЗМ, образуются оксиды РЗЭ и моноалюминаты РЗЭ [23-25].

Коррозионное поведение Al-Li сплавов, модифицированных РЗМ, исследовалось в ряде работ [30-41]. Исследовалась коррозия алюминиевых сплавов, легированных литием. Коррозионные испытания проводили в 3%-ном растворе NaCl при перемешивании. Потенциодинамические и потенциостатические поляризационные кривые снимали в предварительно деаэрированном растворе. Потенциалы коррозии измеряли после выдержки в растворе в течение 24ч. Все испытания проводили при комнатной температуре. Сплав с 0,9% Li имеет структуру α- твердого раствора, сплав с 28% Li является

дисперсно –твердеющим сплавом. δ^1 -фаза (Al_3Li) выделяется при закалке сплавов Al-Li. В дальнейшем фаза превращается в δ – фазу (AlLi) по схеме:



Результаты исследований авторов [40] показали, что легирование литием оказывает небольшое воздействие на электрохимические свойства и микроструктуры сплавов. Увеличение времени старения приводит к повышению плотности тока в пассивном состоянии на порядок [40].

Полученные результаты испытаний показывают, что при содержании лития 1 мас.% скорость коррозии составляет 0,015 г/м²·ч, а с добавкой 8 мас.% лития достигает 0,024 г/м²·час. (таблица 1.6). Так, при росте лития в сплаве от 1 до 8% скорость коррозии составляет $1,87 \cdot 10^3$ г/м²·час и $22,1 \cdot 10^3$ г/м²·час, соответственно (таблица 1.7) [40].

Таблица 1.6 - Коррозионно-электрохимические исследования сплава на основе алюминия с добавкой лития в 3%-ном растворе [40]

Содержание Li в алюминии, масс. %	Скорость коррозии, г/м ² · час		
	Продолжительность испытания, час		
	24	120	7,0
1	0,015	0,024	0,0005
2	0,019	0,046	0,0032
3	0,023	0,050	0,0043
4	0,028	0,070	0,0040
5	0,031	0,074	0,0095
6	0,028	0,090	0,0098

Предполагается, что меньшая коррозионная стойкость дисперсионно-твердеющего сплава Al-2,8% Li при перестаривании (336ч. при 200⁰C) обуславливается выделением анодной фазы, которой является δ –фаза. Поскольку последняя содержит в 2 раза больше лития, чем δ^1 - фаза, это и вызывает её повышенную восприимчивость к коррозии, так как литий является весьма

активным химическим элементом. Отмечается, что с повышением содержания δ -фазы в сплавах Al-Li их коррозионная стойкость снижается. Проведены также коррозионные исследования Al-Li сплавов с содержанием лития до 8% (гравиметрическим методом) в условиях при аэрации в приборе при $t=20^{\circ}\text{C}$ [40].

Таблица 1.7 - Электрохимические характеристики легированного литием алюминия сплавов в среде 3%-ного раствора NaCl [41]

Li, масс. %	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/м}^2 \cdot \text{час}$
1	0.890	0,056	1,87
4	1.370	0,020	7,10
6	1.590	0,022	7,37
8	1.640	0,066	22,1

Пересыщенный твердый раствор фактически является анодом по отношению к равновесному твёрдому раствору, и межкристаллитная коррозия или коррозия под напряжением может иметь место только в приграничной области [40].

1.3. Теплофизические свойства алюминия, лития и редкоземельных металлов [42-67]

Более подробно сведения о теплоемкости алюминия приведены на рисунке 1.2 и в таблице 1.8 [42, 43, 45]. Теплоемкость алюминия несколько сильнее классического значения $3R$ при пересечении в области (Θ_{0D}) , чем у предыдущей подгруппы. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия $(\gamma_e) = 1,35$ мДж/(моль·К²) [3].

Литий имеет наибольшую массовую удельную теплоемкость по сравнению с другими металлами, поскольку имеет наименьшую плотность. Удельная теплоемкость лития при обычных температурах имеет величину 3390 Дж/(кг·град). Теплоемкость твердого лития при нагревании увеличивается. При плавлении лития не происходит существенного изменения его удельной теплоемкости-теплоемкость жидкого лития слабо зависит от температуры (таблица 1.9).

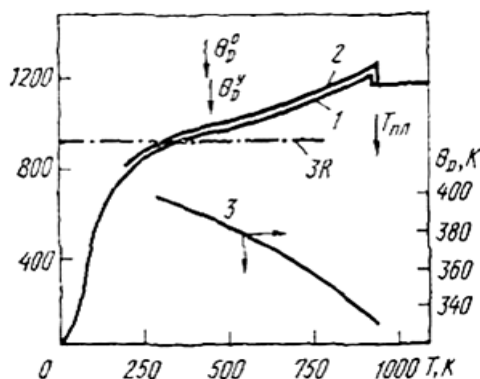


Рисунок 1.2 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 - [47], 2 - [48]; 3 - данные [49] о температуре Дебая (Θ_D).

Таблица 1.8 - Теплофизические свойства алюминия [51, 50-52]

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·K)	a·106, м ² /с	λ, Вт (м·K)*	ρ·108, Ом·м ³	L/Lo
50	-	-	358 *	1350	0,0478/0,047	-
100	2,725	483,6	228 *	300,4/302	0,442/0,440	-
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94-
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
933,61s	2,550 *1	1255,8	68,0*1	217,7*1/2 08 *1	10,74 /10,565*	1,0 *жс
933,61l	2,368	1176,7	35,2	98,1-	-24,77	1,06
1000	2,350	1176,7	36,4 *1	100,6-	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5 *1	106,4-	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4 *1	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8 *1	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8 *1	-	-36,93	-

*1 Данные требуют уточнения. *2 Числитель - данные, полученные из произведения $\lambda = adcp$, знаменатель - данные, рекомендованные [50] (см. [55]). *3 Числитель - данные, рекомендованные в работе [56], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель - то же, скорректированные.

Таблица 1.9 - Теплофизические свойства лития [51, 50-52]

t, °C	-223	-173	-73	27	127	180,7
ρ , кг/м ³	542	540	537	536,8	527,9	513,4
C _p , Дж/(кг·град)	-	1869	3105	3585	3974	4376
λ , Вт/(м·град)	-	105	92,2	86,7	78,9	42,8
t, °C	227	327	527	727	927	1227
ρ , кг/м ³	513,6	503,4	483	462,6	442,2	411,5
C _p , Дж/(кг·град)	4332	4262	4181	4149	4154	4226
λ , Вт/(м·град)	44,4	47,9	54,4	59,9	64,9	69
Плотность лития, удельная теплоемкость и теплопроводность						

Такое физическое свойство лития, как теплопроводность, имеет относительно среднюю величину в ряду щелочных металлов - литий менее теплопроводный, чем натрий, однако имеет больший коэффициент теплопроводности, чем у калия.

Теплопроводность лития при комнатной температуре составляет величину 85 Вт/(м·град). Теплопроводность лития в твердом состоянии снижается при нагревании и по достижении температуры плавления становится равной 42,8 Вт/(м·град). При последующем нагревании расплавленного лития его теплопроводность увеличивается [57].

Температуропроводность лития при комнатной температуре составляет около $45 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Характерной особенностью твердого лития и других щелочных металлов является быстрое уменьшение температуропроводности с повышением температуры. Однако температуропроводность лития в жидком состоянии увеличивается при нагревании.

Теплофизические свойства РЗМ. При высоких и средних температурах иттрий имеет гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки при 290 К: $\alpha = 0,36482$ нм, $c = 0,57318$, $V = 19,893$ м³/г и $d = 4,469$ г/см³; решетка иттрия при 1761 К переходит в кубическую о.ц.к. и имеет период a ,

равный 0,411 нм [58, 59].

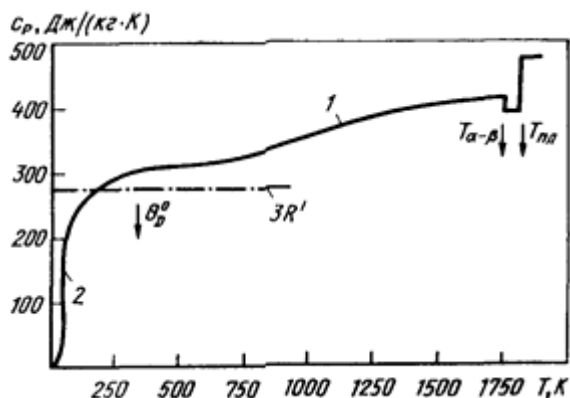


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) иттрия [58, 59].

Сведения о теплоемкости иттрия представлены в таблице 1.10 и на рисунке 1.3. Температуропроводность монокристаллического иттрия ($r=30$) изучалась [62] в интервале 700-1600 К. Сведения для поликристаллов [63, 64] лежат между результатами, полученными для гексагонального и перпендикулярного к нему направлениям, что, видимо, является следствием текстурованности образцов.

Таблица 1.10 - Теплофизические свойства иттрия [46,58,60]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг К)	α · 10 ⁶ , м ² /с		
			α	α _⊥	α _{ср}
100	4.495	-	-	-	-
200	4.484	-	-	-	-
300	4.471	298	11.2	8.9	9.6
400	4.459.	305	10.9	8.8	9.3
500	4.446.	313	10.7	8.6	9.2
600	4.432	321	10.5	8.5	9.1
700	4.417	329	10.4	8.5	9.1
800	4.401	338	10.5	8.5	9.1
900	4.383	346	10.6	8.6	9.1
1000	4.365	355	10.7	8.9	9.4
1200	4.325	372	10.8	9.4	9.6
1400	4.28* ¹	389	10.4	9.3	9.6
1600	4.24* ¹	406	10.0	9.7	9.8
1751 _a	-	419* ²	-	-	-
1751 _p	-	393* ²	-	-	-
1795 _s	-	393* ²	-	-	-

Теплоемкость церия. На рисунке 1.4 и в таблице 1.11 представлены сведения о теплоемкости церия. Отметим данные комплексного исследования теплофизических свойств церия [27], при $r = 14$ и суммарном содержании примесей, равном 0,045%, при использовании модулированного лазерного нагрева в инертной атмосфере методом плоских температурных волн. Установлено, что при высокотемпературных структурных переходах теплоемкость изменяется мало и почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ для жидкого состояния (рисунок 1.4).

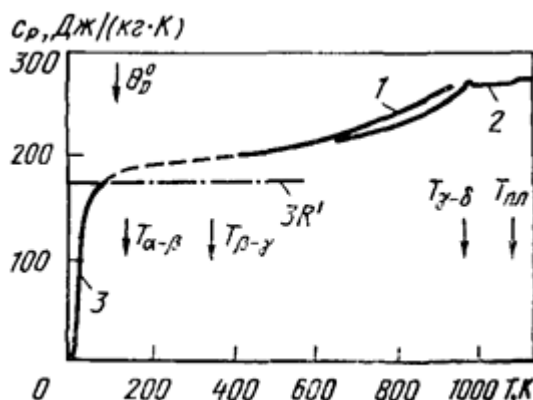


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость теплоемкости (C_p) церия:

1 – [67]; 2 – [47]; 3 – [69].

Теплоемкость празеодима. В таблице 1.12 приведены данные о теплоемкости празеодима. Эти значения по абсолютной величине в пределах 5% совпадают с калориметрическими данными [47], но отличаются от них тем, что в области 600-800 К имеют нелинейный характер. Теплоемкость их быстро увеличивается выше этой области, и почти в два раза превышает классическое значение для празеодима в жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости празеодима (γ_e) равен 7,28 мДж/(моль·К²) [65].

Теплоемкость неодима. На рисунке 1.5 и в таблице 1.13 приведены данные о теплоемкости неодима [47, 70, 71]. Кривая 2 соответствует результатам комплексного исследования теплофизических характеристик неодима методом плоских температурных волн в инертной среде с использованием модулированного лазерного нагрева. Содержание примесей

Таблица 1.11 - Теплофизические свойства церия [47, 60, 62, 65, 66, 67]

Т, К	d,- г/см ³	C _p ,		α · 10 ⁶ ,		λ,		ρ 10 ⁸ , Омм
		Дж/(кг К)		м ² /с		Вт/(м К)		
100	-	-	-	-	-	-	-	30.0
200	-	-	-	-	-	-	-	70.0
300	6.770	292	-	8.60	-	11.18	-	77.0
83	-	-	-	-	-	-	-	-
348y	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6.757	202	-	9.70	-	13.2	—	82.0
500	6.747	212	-	10.50	-	15.0	—	91.0
600	6.735	228	218	11.00	13.20	16.9	20.00	98.0
700	6.724	234	226	11.40	13.50	17.9	20.70	103.0
800	6.707	246	240	11.80	13.70	19.5	22.10	108.0
900	6.674	258	260	12.30	13.90	21.2	24.10	112.0
983 _y	-	270	-	-	-	-	-	-
9835	-	268	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.70 [31]	-	22.10 [31]	-
1077 _s	6.644	268	-	-	-	-	-	-
1077 _i	6.687	269	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 1.12 - Теплофизические свойства празеодима [47, 60]

T, K	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг K)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м K)	$\rho \cdot 10^8$, Ом м	L/L ₀
100	-	-	-	-	-	40.20	-
200	-	-	-	-	-	55.50	-
300	6.77	184	-	-	12.00	69.10	1.12
400	6.76	202	-	-	13.20	78.40	1.08
500	6.75	211	210	10.50	14.90	89.00	1.08
600	6.74	224	215	11.00	15.60	97.00	1.05
700	6.72	238	226	11.30	17.00	104.00	1.04
800	6.71	253	226	11.20	18.60	11.00	1.05
900	6.69	269	260	11.10	19.70	117.00	1.05
1000	6.68	287	270	11.00	20.20	-	-
1073a	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 _p	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208i	-6.44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

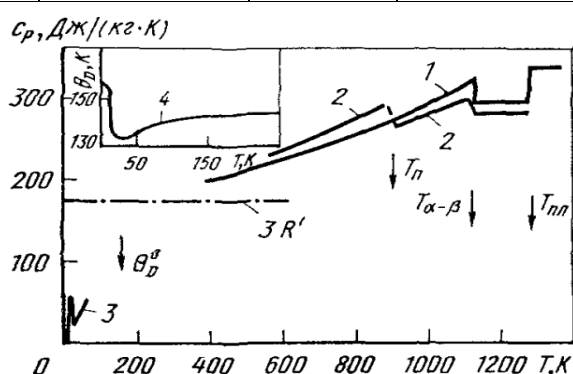


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) неодима: 1 – [47], 2 – [48], 3 – [50], 4 – данные по температуре Дебая (Θ_D) [61].

Таблица 1.13 - Теплофизические свойства неодима [47, 60, 62, 65, 66]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кгК)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(мК)	$\rho \cdot 10^8$, Омм	L/L ₀
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-16.1	49	-
300	7.00	190.1	-	12.1	16.3	68	1.4
400	6.99	199.7	-	11.7	16.9	81	1.34
500	6.97	210.1	217	11.3	18.0	90	1.24
600	6.95	223.3	233	11.2	19.2	98	1.21
700	6.94	236.2	250	11.1	20.5	107	1.18
800	6.92	252.8	272	11.1	22.0	115	1.18
900	6.90	271.1	288	11.1	21.5	123	1.21
1000	6.88	291.1	285	10.7	-	129	1.10
1168 _a	6.86	318.9	-	-	-	134	-
1168 _p	-	309.1	282	-	-	140	-
1200	-	309.1	282	-	-	142* ¹	-
1297 _s	-	309.1	-	-	-	146* ¹	-
1297 ₁	6.57* ¹	338.4	-	-	-	155* ¹	-
1400		338.4	-	-	-	156* ¹	-

% (по массе): кислорода - 0,014; меди - 0,008; железа - 0,012; углерода - 0,02; фтора - 0,04; церия - 0,1. Результаты в целом совпадают с калориметрическими данными [47], хотя в области 900 К проявляется небольшая аномалия. Следует, что выше 400 К теплоемкость растет с повышением температуры над классическим значением $3R$ и для жидкого состояния превышает его почти вдвое.

1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задач

Из анализа литературных данных, посвященных изучению физико-химических свойств алюминиево-литиевых сплавов, легированных РЗМ, можно сделать заключение: сплавы алюминия с модифицирующими добавками редкоземельных элементов находят более широкое использование во многих отраслях современной технологии и техники, благодаря физико-химическим и механическо-электрохимическим свойствам; осознанное получение данных сплавов с определенными свойствами вероятно только при присутствии фундаментальных свойств элементов рассматриваемых систем; в связи с этим изучение указанных свойств данной группы сплавов представляет научный и практический интерес.

Анализ данных литературы свидетельствует об отсутствии сведений по коррозии алюминиево-литиевых сплавов, модифицированных РЗМ, и окислению сплавов систем алюминий-литий-РЗМ. Поэтому была поставлена задача изучения процессов высокотемпературного окисления и анодного поведения данных сплавов с РЗМ.

Задачей данной диссертационной работы является исследование структуры, теплофизических, механических свойств кинетики окисления и анодных характеристик сплава $Al+6\%Li$, модифицированного редкоземельными металлами.

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

2.1. Синтез, химический анализ и изучение микроструктуры сплавов

Синтез алюминиевых сплавов с литием и редкоземельными элементами из-за высокой активности компонентов сплава, добавленных в алюминий, проводить очень трудно. Чистые компоненты, вводимые в двойные и тройные сплавы, плавятся при высоких температурах, для которых соответственно применяются вакуумные печи с употреблением инертной атмосферы (аргон или гелий) или использованием алюминиевых лигатур.

Составы шихты являлись реактивы следующей квалификации: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-2001), литий-ЛЭ1 (ГОСТ 8774-75), иттрий-Ит М-1 (ГОСТ 48-4-208-72), лантан - Ла-Э (ОСТ 48-295-85), церий – Це ЭО (ТУ 48 – 295 -85), празеодим – Пр М – 1 (ТУ 48 – 4 – 215 – 72), неодим – НМ–2 (ТУ 48 – 40 – 205 – 72). Содержание РЗМ в сплавах составляло, мас. %: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5.

Учитывая химическую активность, редкоземельные элементы (РЗЭ) хранили под слоем масла. Навески, нужные из состава РЗЭ, непосредственно очищали от масла перед началом опыта в бензине, далее в спирте. Произведено взвешивание на микроаналитических весах типа МВА-2.

Сплав алюминия с литием Al+6%Li в печи-вакууме типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ был получен в среде гелия под давлением 0.5МПа. Учитывая угар металлов, проводилась шихтовка сплавов. Лигатуры сплавов осуществляли в шахтных открытых печах СШОЛ. Выборочно состав сплавов контролировался анализом и взвешиванием образцов до и затем после сплавления.

Структура и состав сплавов контролировался анализом на электронном микроскопе SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) (рисунок 2.1) и HITACHI 3600N (Япония) (рисунок 2.2). Для исследования подвергались

сплавы, составы которых при сплавлении не превышали разницу 1-2% (отн.) [68-76].



Рисунок 2.1 - Сканирующий электронный микроскоп HITACHI 3600 N (Япония), в лаборатории ЛМЛ, Франция.



Рисунок 2.2 - Сканирующий электронный микроскоп SEM STEREOSCAN 440 (Англия), лаборатория индустриальной инженерии Падуанского университета, Италия.

Как пример, на рисунках 2.3-2.7 приведены результаты химического анализа состава сплавов $\text{Al}+6\%\text{Li}+0.5\%\text{Y}$ (La, Ce, Pr, Nd).

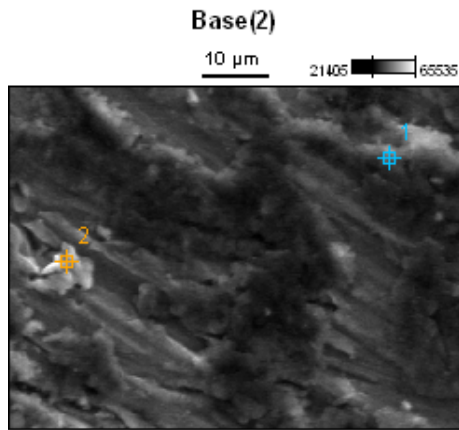
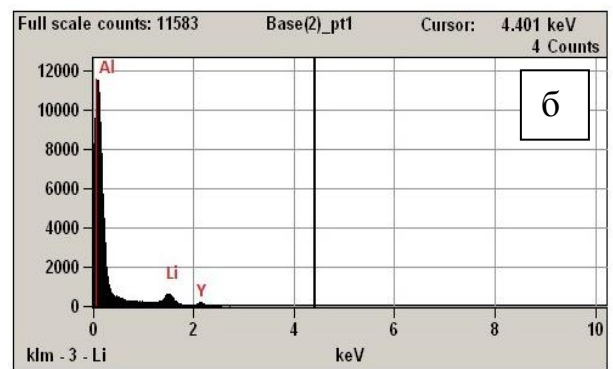
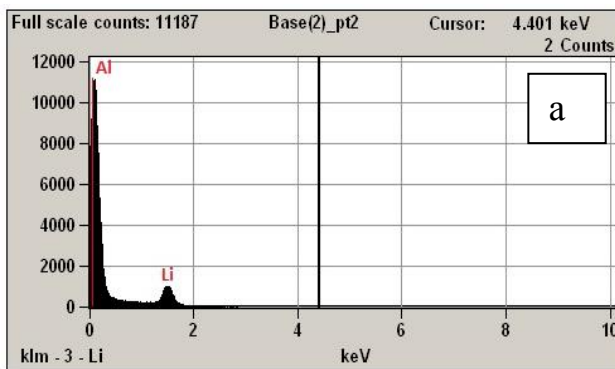


Image Name: Base(2)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 2000

Detector: Thermo UltraDry



Weight %

	<i>Li</i>	<i>Y</i>	<i>Al</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	5.96	0.45	95.39
<i>Base(2)_pt2</i>	5.97	0.53	95.29

Atom %

	<i>Li</i>	<i>Y</i>	<i>Al</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	6.10	0.40	93.90
<i>Base(2)_pt2</i>	5.98	0.46	94.02

Рисунок 2.3 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплавов Al+6%Li (а) и Al+6% +0,5мас.% Y(б) SEM HITACHI 3600N (Япония) [75].

Project: metals

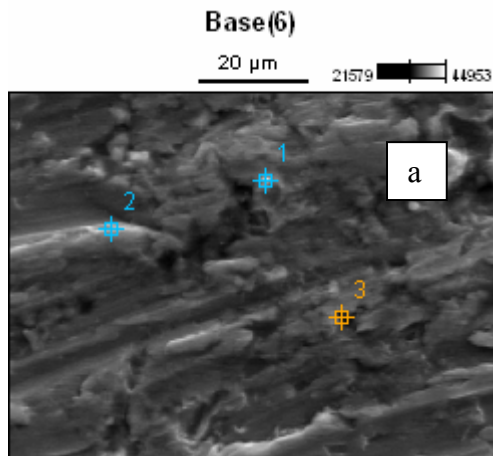
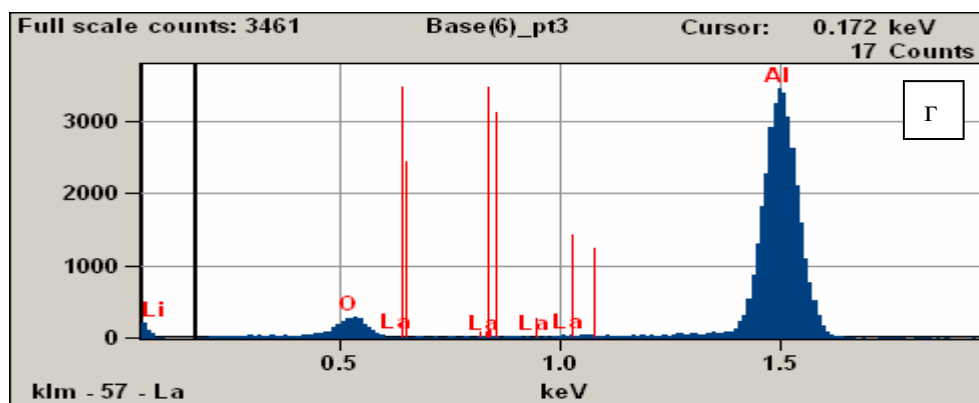
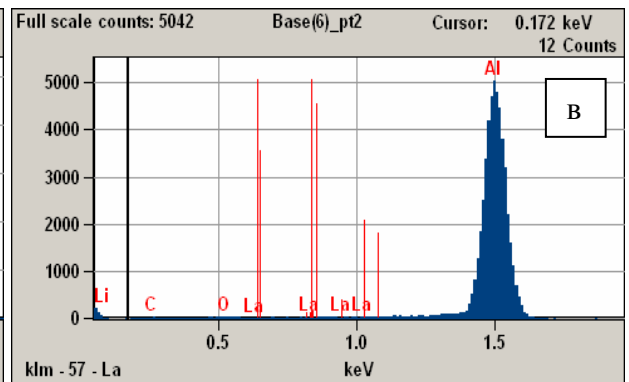
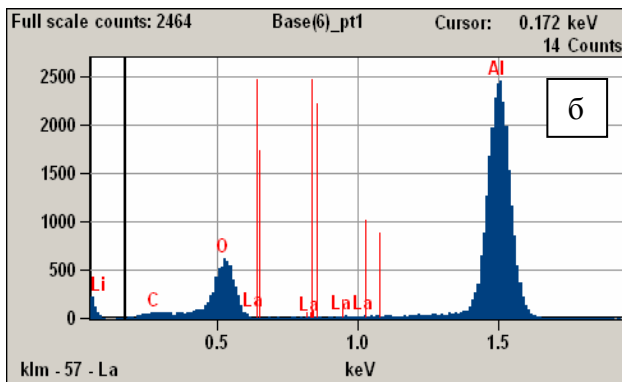


Image Name: Base(2)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 2000

Detector: Thermo UltraDry



Weight %

	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>La</i>
<i>Base(6)_pt1</i>	5.67			93.39			0.45
<i>Base(6)_pt2</i>	5.83			94.51			0.44
<i>Base(6)_pt3</i>	5.91			94.01			0.48

Atom %

	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>La</i>
<i>Base(6)_pt1</i>	6.10			93.46			0.55
<i>Base(6)_pt2</i>	5.96			93.93			0.51
<i>Base(6)_pt3</i>	6.11			94.32			0.52

Рисунок 2.4 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5мас.% La в точках 1(а), 2(б) и 3(в) [76].

Project: metals

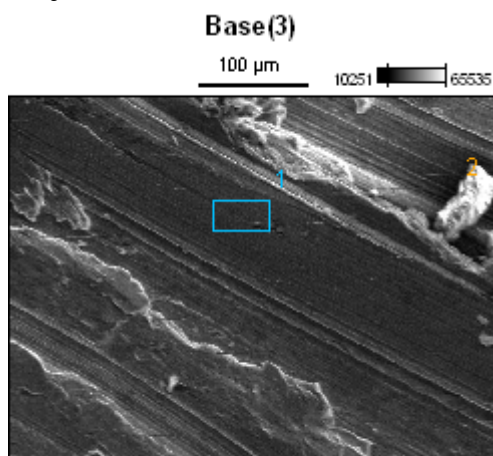
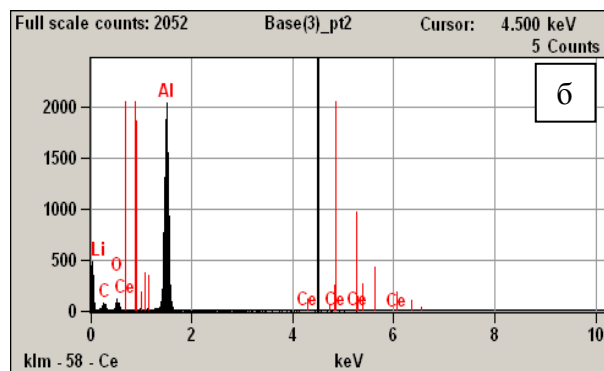
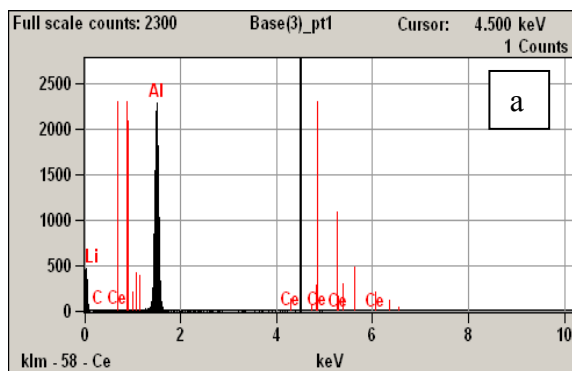


Image Name: Base(3)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 300

Detector: ThermoUltraDry



Project: metals

Weight %

	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ce</i>
<i>Base(3)_pt1</i>	5.40			94.00	0.50
<i>Base(3)_pt2</i>	5.80			94.00	0.50

Atom %

	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ce</i>
<i>Base(3)_pt1</i>	6.20	0.00		93.50	0.50
<i>Base(3)_pt2</i>	6.20	0.00		93.51	0.50

Рисунок 2.5 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5мас.% Ce, в точках 1(а) и 2(б).

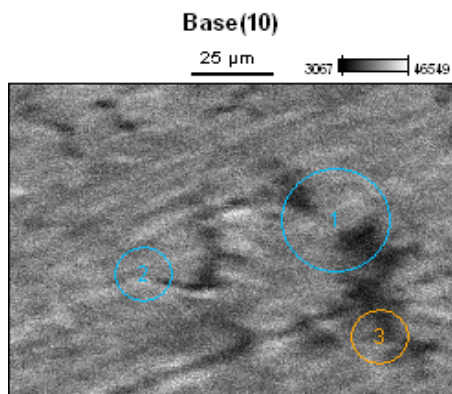
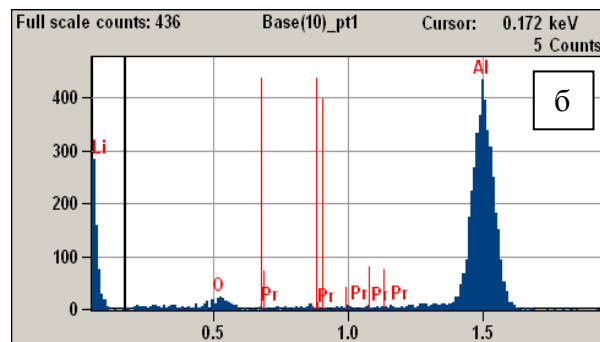
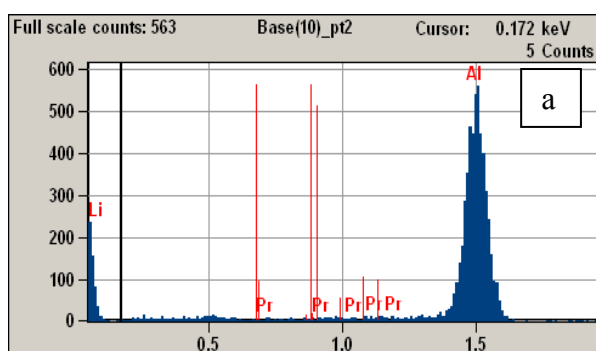


Image Name: Base(10)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1000

Detector: ThermoUltraDry



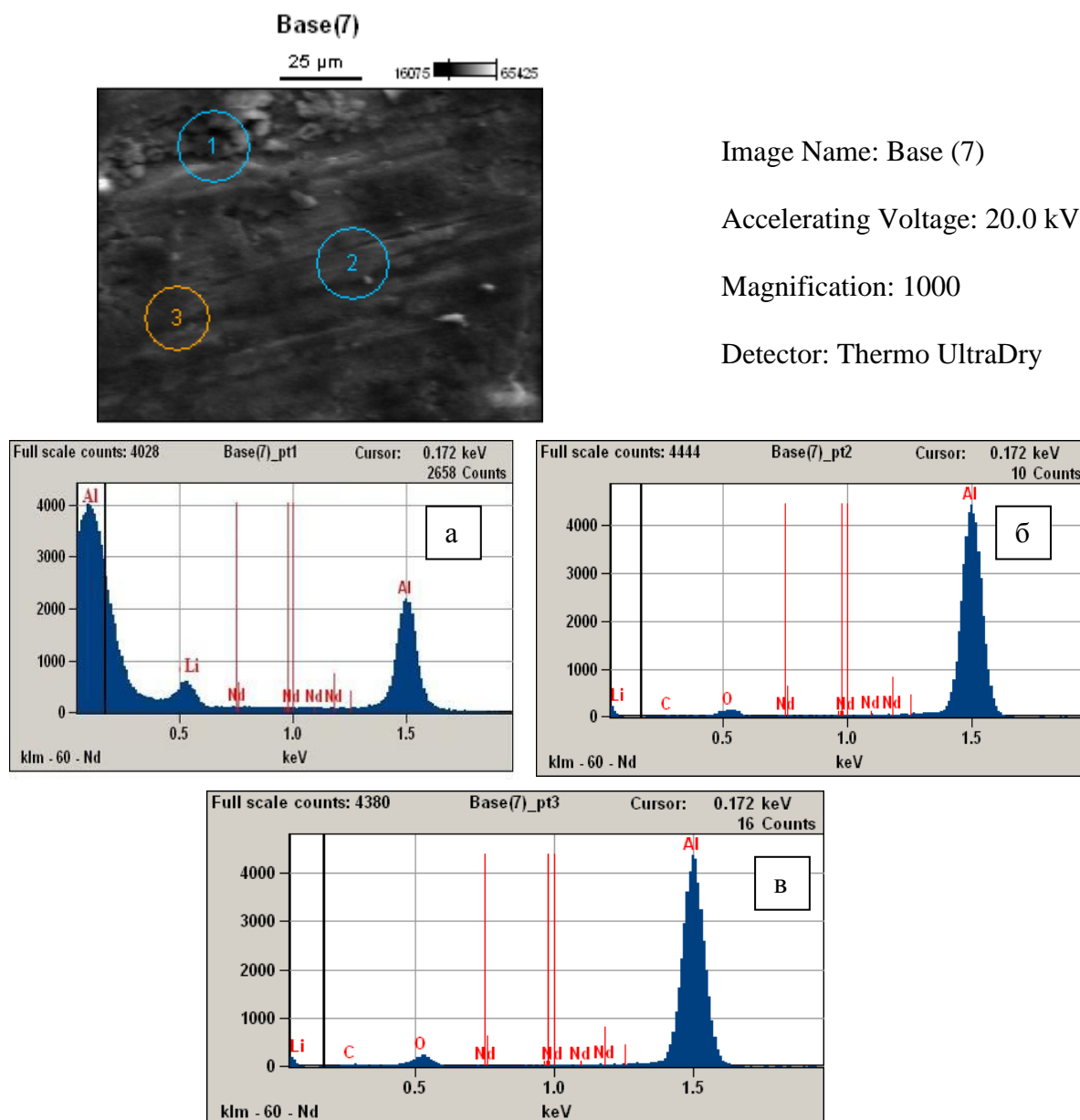
Weight %

	<i>Li</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Pr</i>
<i>Base(10)_pt1</i>	5.86		94.84	0.50
<i>Base(10)_pt2</i>	5.76		94.57	0.48
<i>Base(10)_pt3</i>	5.84		93.67	0.47

Atom %

	<i>Li</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Pr</i>
<i>Base(10)_pt1</i>	5.72		94.84	0.50
<i>Base(10)_pt2</i>	5.75		94.11	0.48
<i>Base(10)_pt3</i>	5.81		93.06	0.47

Рисунок 2.6 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5мас.% Pr, в точках 1(а) и 2(б) в сканирующем электронном микроскопе SEMHITACHI3600N (Япония) [76].



Weight %

	<i>Li</i>	<i>Al</i>	<i>Nd</i>
<i>Base(7)_pt1</i>	6.10	94.95	0.48
<i>Base(7)_pt2</i>	5.66	94.93	0.51
<i>Base(7)_pt3</i>	5.54	94.44	0.49

Atom %

	<i>Li</i>	<i>Al</i>	<i>Nd</i>
<i>Base(7)_pt1</i>	6.10	94.95	0.48
<i>Base(7)_pt2</i>	6.08	94.93	0.51
<i>Base(7)_pt3</i>	6.09	94.00	0.49

Рисунок 2.7 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5 мас.% Nd в сканирующем электронном микроскопе SEM HITACHI 3600N (Япония) [76].

Результаты исследования микроструктуры сплавов Al+6%Li с РЗМ на микроскопе HITACHI3600N приведены на рисунках 2.8-2.10.

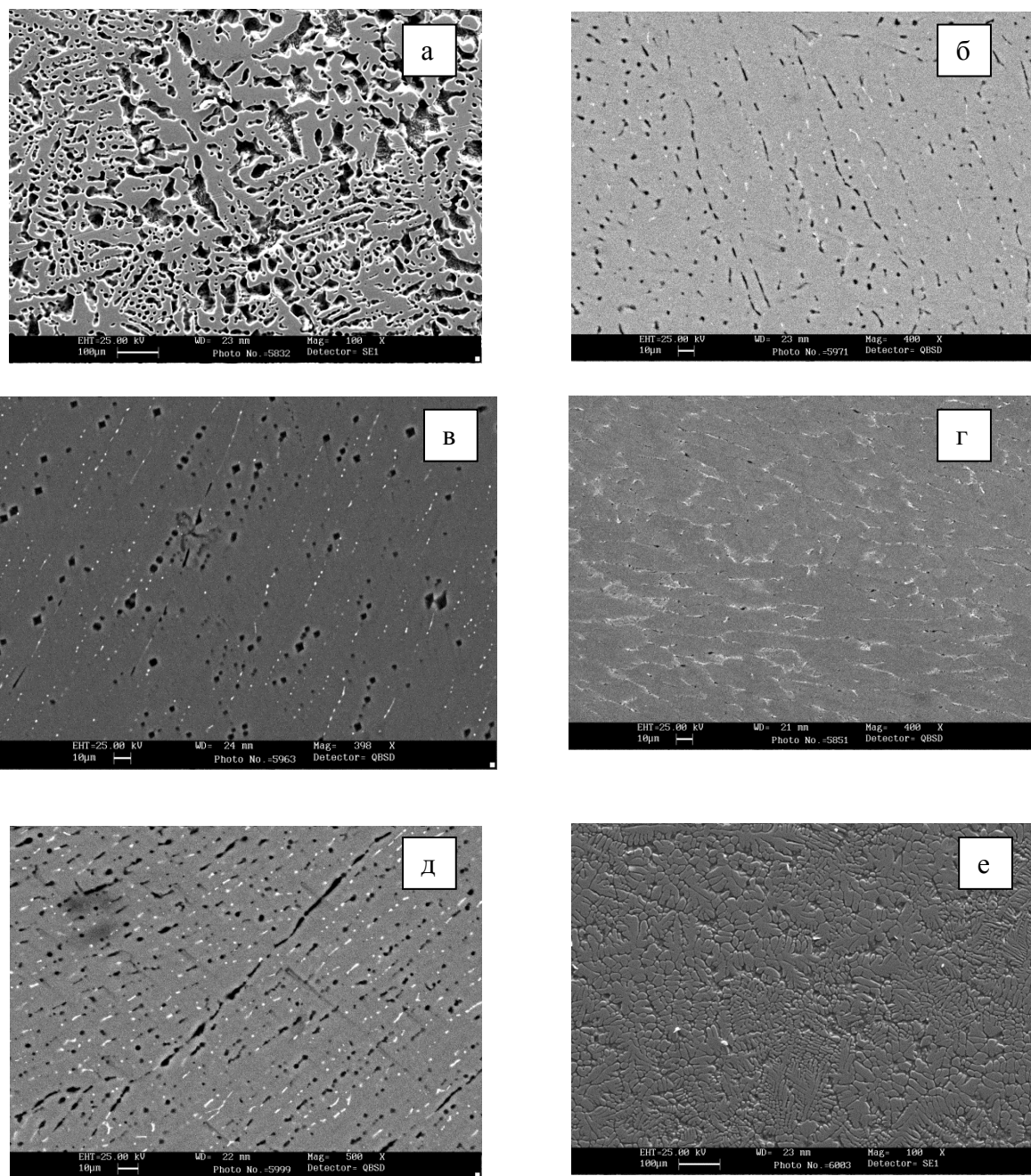


Рисунок 2.8 - SEM микроструктуры (x400) сплава Al+6%Li (а), легированного по 0,5 мас. %: иттрием (б), лантаном (в), церием(г), празеодимом (д) и неодимом (е) [77, 78].

Как видно, небольшие добавки РЗМ, оказывая модифицирующее влияние, значительно измельчают структуру эвтектики ($\alpha - Al + AlLi$) в

сплаве. Так как сплав Al+6%Li является эвтектическим составом (эвтектика $\alpha - Al + AlLi$ кристаллизуется при 602 °С и 6%Li (мас.)) в его структуре наряду с кристаллизацией эвтектики имеет место первичное выделение алюминиевого твердого раствора [79-81].

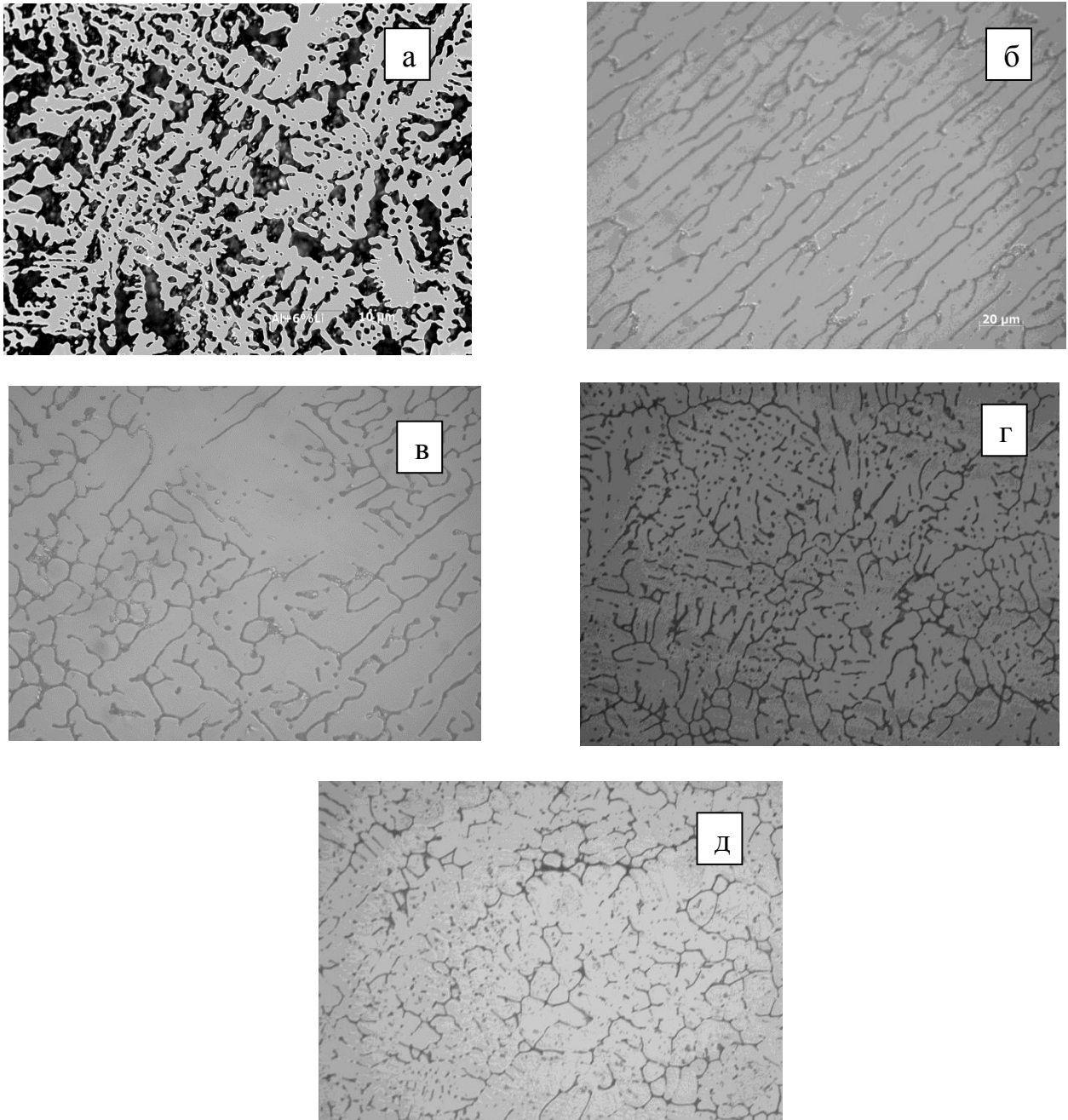


Рисунок 2.9 - Микроструктуры (x200) сплава Al+6%Li (а), содержащего иттрий (мас.%): 0.01(б), 0.05(в), 0.1(г), 0.5(д).

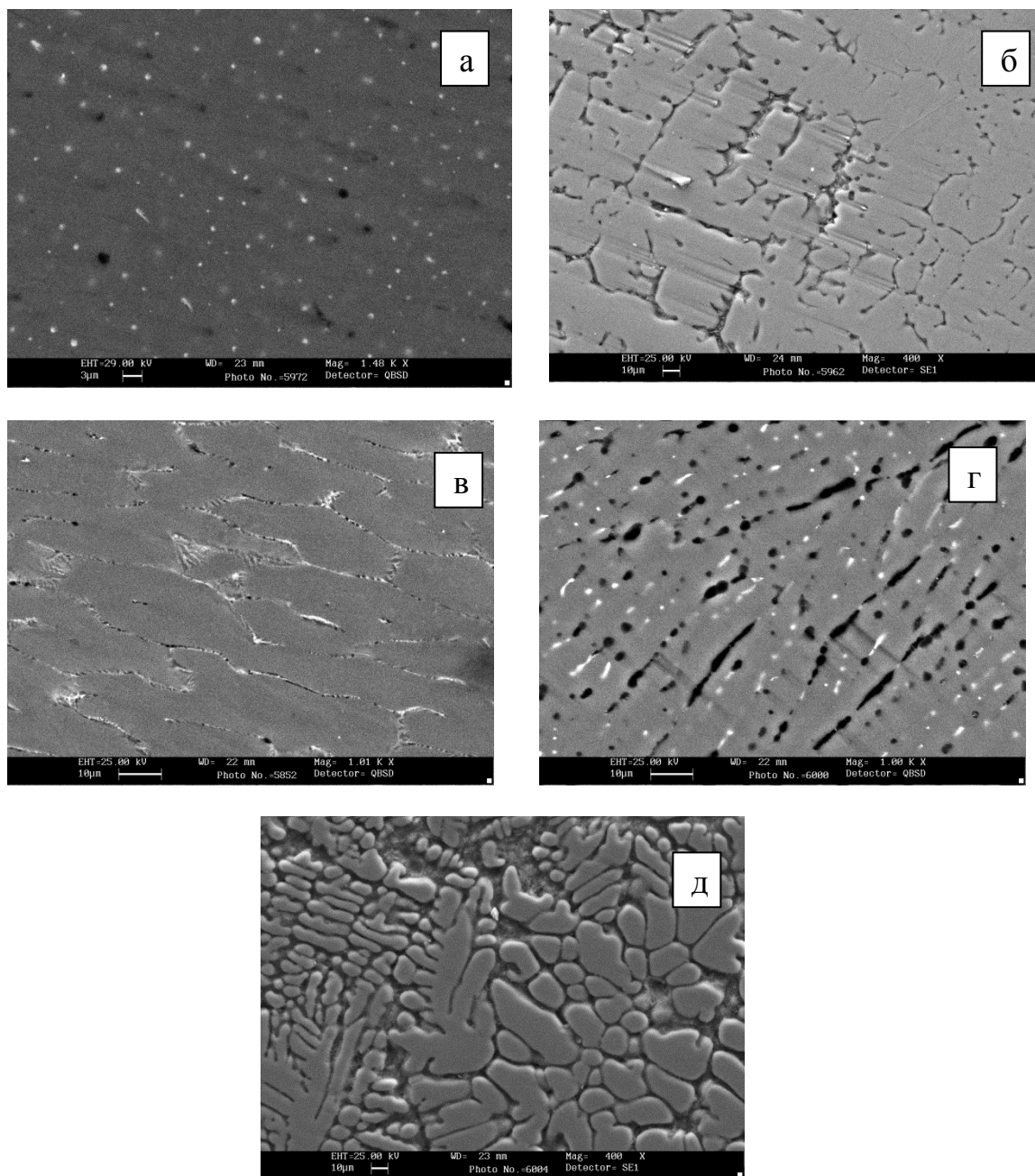


Рисунок 2.10 - Микроструктуры (x1000) сплава Al+6%Li (а), содержащего по 0,5 мас.% иттрия (а), лантана (б), церия (в), празеодима (г) и неодима (д).

В микроструктурах маленькие белые включения обнаружены во всех пробах, подтверждающих кристаллизацию интерметаллидов, относящихся к системам Al – РЗМ, т.к. тройных интерметаллидов в системах Al-Li-РЗМ не обнаружено [82-90].

Металлографические исследования разрешают наблюдать в зависимости изменения микроструктуры от температуры и состава. Можно точно установить протяженность межграницы гетерогенных и гомогенных областей и наличие ИМ-фаз системы. Изменения растворимости в твердом состоянии, а также перитектические, эвтектические или другие реакции, совершающиеся при разных температурах, можно определить методом отжига и закалки с соответствующими температурами. Микро-и макроструктурный анализы дают возможность, как известно, наблюдать введение примесей, размер, эффект деформации, ориентировку зерна, вид и месторасположение второй фазы. Микроструктурные изучения сплавов в термообработанном, гомогенизированном и литом состоянии позволяют получить картину фазового состава в твердом виде.

2.2. Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами [78, 79]

Изучение сплавов проведено с помощью дифракционно-рентгеновского анализа (ДРА) XRD (рисунок 2.11), оптического и электронного микроскопа SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) (рисунок 2.2). Твердость сплавов было протестировано с помощью твердомера Виккерса (HV) (рисунок 2.12).

Хорошо известно, что добавление редкоземельных элементов в сплавах на основе алюминия повышает предел прочности на разрыв, термостойкость, стойкость к вибрациям, коррозионную стойкость и экструдированность [91-99].

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 легкоплавкие эвтектические включения. Эта группа металлов обладает модифицирующим действием. Измельчение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗМ [76]. Важную роль РЗМ могут сыграть и при разработке состава новых алюминиевых сплавов [86].

Хорошо известно, что редкоземельные элементы широко используются в качестве легирующих добавок для улучшения свойства черных металлов [87], алюминиевых сплавов [88,89]. Широко распространено мнение, что редкоземельные элементы могут повысить прочность алюминиевого сплава путем измельчения зерна [90, 91].

Исследования Al-Li сплавов обобщены в ряде работ [76,83,84,85,92]. Требуется уточнения существующий ряд проблем, который в первую очередь относится к вопросам оценки вклада интерметаллидной фазы в механические свойства и микроструктуру алюминиевых сплавов с литием.

В данном разделе представлены результаты, касающиеся влияния редкоземельных элементов (Y, Ce, Pr и Nd) в диапазоне 0,01-0,5% на микроструктуру и механические свойства сплава Al+6% Li. Исследования приведены в рамках исследовательского проекта сотрудничества между Падуанским Университетом Италии, Институтом химии Академии наук Республики Таджикистан и Технологическим университетом Таджикистана.

Дифракционно-рентгеновская картина анализа XRD сплава Al+6% Li показана на рисунке 2.11. Как и следовало ожидать из фазовой диаграммы Al-Li, присутствуют пики алюминия и фазы AlLi.

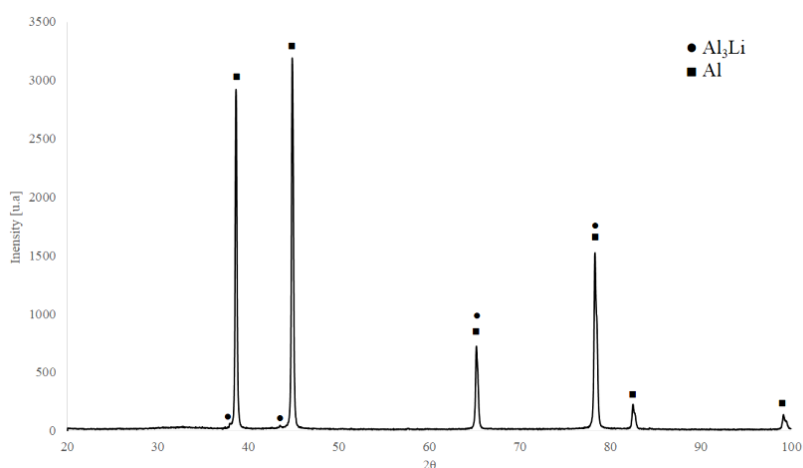


Рисунок 2.11 - Дифракционная рентгеновская картина анализа XRD сплава Al +6% Li.

Одной из наиболее распространенных характеристик, определяющих качество металлов и сплавов, возможность их применения в различных конструкциях, и при эксплуатационных условиях работы является твердость [93].

Согласно методике [93], твердость по Виккерсу определяли подобным как по Бринеллю. Отличием является то, что как индентор применяют алмаз, так как появляется вероятность испытывать твердые материалы, употребляемые в технике. Целесообразно применять тогда вместо индентора четырехгранную пирамиду (угол 136°), а не шарик (рисунок 2.12). Этот угол организуют касательные, проведенные шарикам при испытаниях согласно Бринеллю при $d=0.375D$. В интервале находится это соотношение, которого придерживаться целесообразно при испытании твердости согласно Бринеллю; значения твердости до HB300 согласно Виккерсу совпадают со значениями твердости, найденными по Бринеллю (таблица 2.1).

Микротвердость образцов используют на шлифах металлографии, приготовленных образцом [94]. Глубина вдавливания индентора при установлении твердости ($d/7$) составляет немного микрометров, соизмерима с глубиной, приобретаемой в результате полировки и шлифовки скопленного поверхностного слоя. Методика удаления такого слоя особенно важна [94].

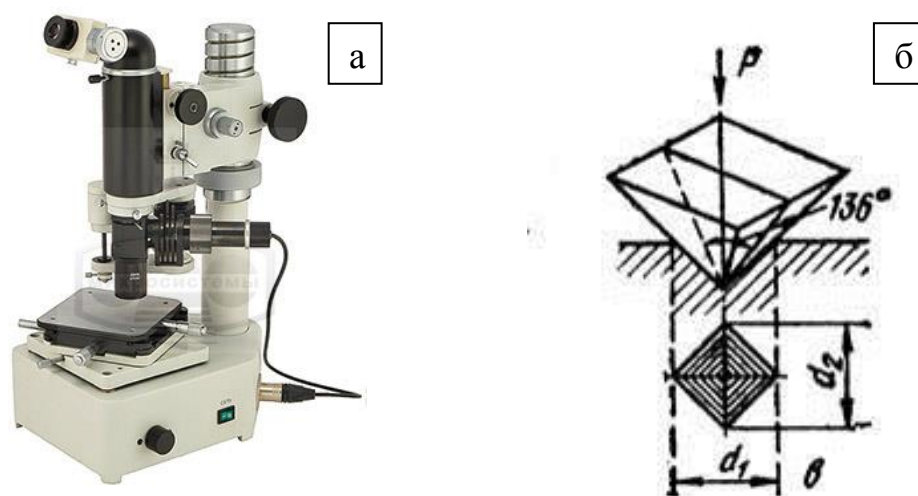


Рисунок 2.12 - Общий вид прибора для испытания микротвёрдости (а) и схема испытаний с помощью алмазной пирамиды (б).

Таблица 2.1 - Характеристики прибора для определения микротвердости по Виккерсу

<i>Наименование</i>	<i>Характеристики</i>
Длина	180мм
Глубина	286 мм
Высота	около 450 мм
Технологическое присоединение коммутируемая	110,120,130,220,230,240 В (переменный ток 8В 5 Ват)
<i>Лампочка</i>	
Максимальная высота объекта, который следует контролировать с механизмом проникновения в нормальном рабочем положении	150мм.
Вес микроскопа в механизме проникновения	Около 20кг.
Испытательные нагрузки применимо	(15),25,50,100,200,300,500,1000,2000 р
<i>Оптические данные</i>	
Увеличение общего диаметра от общего	100х 400х
Диаметр поля зрения	1,8мм 0,45мм
Свободное расстояние спереди	12,7мм 0,2мм
Окуляр значение шкалы микрометра	0,5μm.
Оценка	0,1μm.
<i>Измерение стола и фиксации устройства</i>	
Опорная поверхность	120*120мм
Диапазон перемещения	25*25мм
Значение шкалы на микрометрических винтах	0,01мм
<i>Максимальный диаметр:</i>	
регулируемая застёжка	Около 34мм
универсальный зажим	Около 50мм
Диаметр цилиндрического шпинделя для поворотного крепления	13мм, 16мм, 22мм,27мм,32мм

Механические свойства были протестированы с помощью микротвердомера Виккерса (HV) (рисунок 2.12). Исследования подтверждают, что легирование РЗМ увеличивает микротвердость HV и

улучшает микроструктуру сплавов. Небольшие добавки церия увеличивают микротвердость больше, чем другие элементы (таблица 2.1).

Значения микротвердости приведены на рисунке 2.13 У всех тройных сплавов твердость выше, чем у исходного сплава Al+6%Li, который характеризуется твердостью около 44 HV.

Добавки небольших количеств редкоземельных элементов оказывают благоприятное влияние на микротвердость из-за измельчения микроструктуры сплавов. Церий и неодим являются наиболее эффективными добавками в плане увеличения твердости. Имеется линейная корреляция между их количествами и твердостью. Как видно из рисунка 2.13 с ростом концентрации редкоземельных металлов твердость сплавов увеличивается. Но традиционной закономерности в модификации твердости сплавов не наблюдается от зависимости порядкового номера редкоземельного металла. Авторами отмечена тенденция увеличения твердости с ростом температуры плавления и атомного номера РЗЭ. Имеющиеся в литературе значения твердости индивидуальных РЗМ обычно отличаются из-за загрязнения примесями, особенно кислородом. Авторами [95-97] было показано, что РЗМ увеличивают в 2-3 раза твердость алюминия, которая зависит от его чистоты.

По значениям микротвердости сплавов был рассчитан предел прочности сплавов на растяжение, значения которых представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Влияние РЗМ на предел прочности $\sigma_{\text{в}}$, МПа сплава Al+6% Li [90-92]

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

Результаты измерения микротвердости сплава Al-Li с РЗЭ представлены на рисунке 2.13.

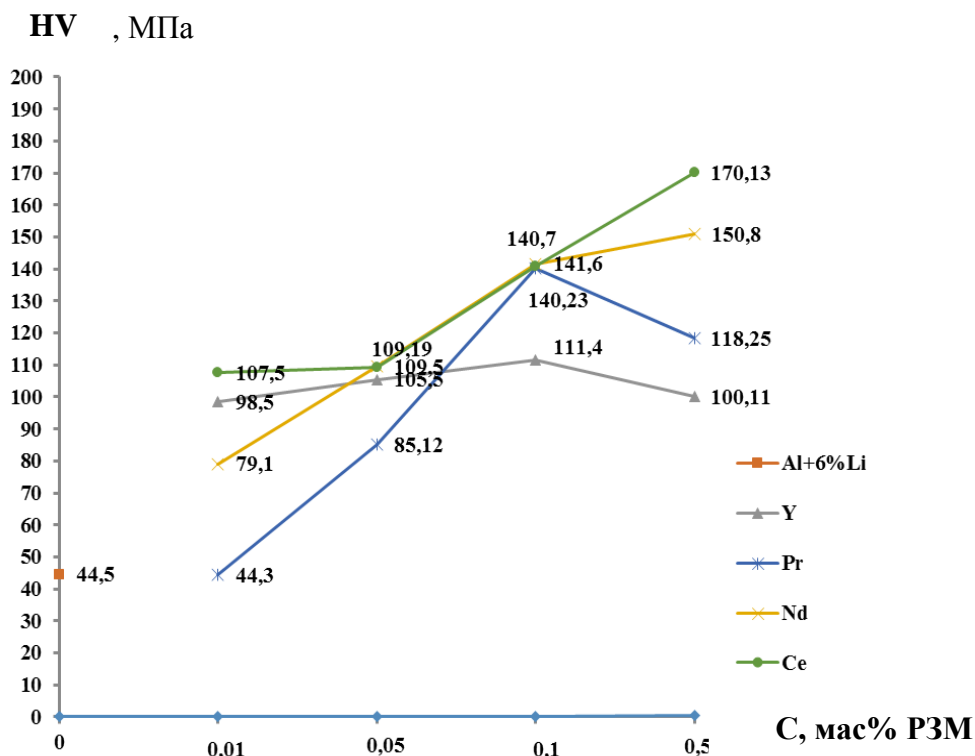


Рисунок 2.13 - Твердость по Виккерсу HV сплава Al+6%Li (44,5), содержащего 0.01;0,05;0,1;0,5 (мас%) Y, Pr, Nd и Ce [79].

Показано, что легирование РЗМ повышает микротвердость исходного сплава Al+6%Li и модифицирует структуру эвтектики ($\alpha - Al + AlLi$), следствием которого является увеличение предела прочности сплавов.

2.3. Теплофизические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами

Ниже описаны методики измерения температуропроводности и плотности сплава Al+6%Li с РЗМ. По проведенным исследованиям образцы имеют три разных типа (ТИП 1-3) на основе различной степени чистоты основного материала. Образцы обозначены, соответственно, ТИП 1 # 1, ТИП 1 # 2, ТИП 2 # 1, ТИП 2 # 2, ТИП 3 # 1, ТИП 3 # 2. Кроме того, некоторые фрагменты каждого типа вышеупомянутых образцов были использованы для

измерения удельной теплоемкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC).

1. Образцы с внутренним диаметром 1,0 см и толщиной 3 мм (рисунок 2.14) были покрыты абразивным алмазным инструментом, чтобы устранить сплайн с одной стороны и сделать его плоским параллельным цилиндрическим кольцом для измерения теплопроводности a [$\text{м}^2\text{с}^{-1}$] с помощью лазерной вспышки (рисунок 2.15) [98-99].

2. Плотность ρ [$\text{кг}/\text{м}^3$] тех же образцов была определена путем измерения ее методом плавучести (принцип Архимеда) как в дистиллированной воде, так и в спирте этанола (рисунок 2.16).

3. Некоторые фрагменты каждого типа кольца, с весом примерно менее, чем 1 грамм, были использованы для измерения удельной теплоемкости C_p [$\text{Дж}\cdot\text{кг}\cdot\text{К}^{-1}$] с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC) [90-99]. дискообразного образца) коротким лазерным импульсом и обнаружения изменения температуры на его задней поверхности. Устройство описано на рисунке 2.15. Основными преимуществами этого метода является его простота и быстрота измерения, а также возможность измерения коэффициента диффузии по широкому спектру материалов при различных температурах.



Рисунок 2.14 - Образцы для определения теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ.

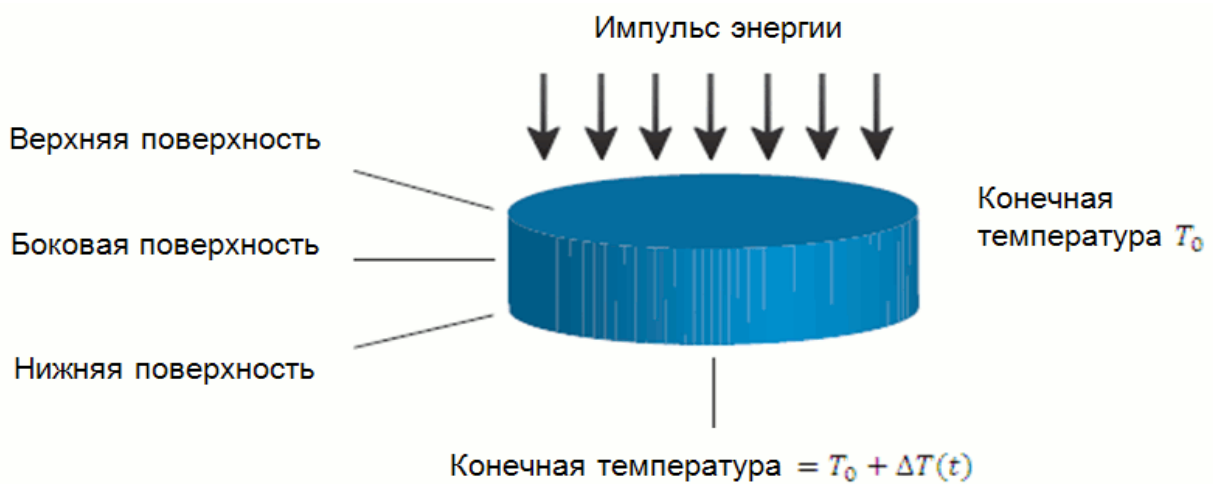
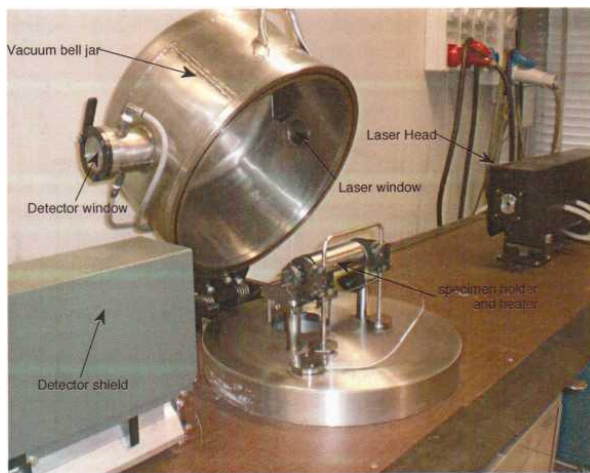


Рисунок 2.15 - Устройства для изучения теплопроводности методом лазерной вспышки [2].



Рисунок 2.16 – Электронные весы для определения плотности по методу плавучести (Архимеда).

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Величина теплопроводности была получена по результатам прямых измерений температуропроводности, плотности и теплоемкости, соответствующих соотношению $\lambda = \alpha \rho C_p$ [42].

Оценка неопределенностей была выполнена в соответствии с [42-50].

2.3.1. Описание измерений температуропроводности методом лазерной вспышки

Ниже описываются принцип измерения и оборудование для определения температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости.

В настоящее время метод лазерной вспышки [85-99] 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 [42-44]. Этот метод состоит в нагревании передней поверхности образца.

Математическая модель, используемая для описания проблемы теплопроводности, возникающей в эксперименте лазерной вспышки, приведена ниже (см. рисунок 2.15):

- 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, адиабатической на обратной стороне ($z = L$), где измеряется температура.

Решение для температуры на задней стороне плиты определяется следующим образом:

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

где : Q - мощность импульса во время нагрева [Втм^{-2}] ;

h - коэффициент теплообмена;

a - температуропроводность [$\text{м}^2\text{с}^{-1}$];

L - Толщина образца, м;

t - время (сек);

t_h - продолжительность импульса, сек;

μ_i i_{t_h} - положительный корень трансцендентного уравнения $\mu \tan \mu = Bi$;

$Bi = \frac{hL}{\lambda}$ - безразмерный номер Бюссингана;

λ - теплопроводность, Вт/м²К.

2.3.2. Нелинейная подгонка данных

Модель уравнения 2 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:

$$P = \{p_1, p_2, p_3\} = \left\{ \frac{Q}{h}, \frac{\alpha}{L^2}, Bi \right\} \quad (3)$$

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

$$\min \| T(P,t) - \text{data}(t) \| \quad (4)$$

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 (рисунок 2.15.).

2.3.3. Измерение плотности по методу плавучести (метод Архимеда)

Взаимосвязь между массой, объемом и плотностью тел, погруженных в жидкость, как описано Архимедом, составляет основу для определения плотности веществ. В частности, в соответствии с методом плавучести плотность тела определяется взвешиванием его на воздухе и погружением в жидкость, что приводит к видимому весу, который уменьшается за счет силы плавучести [15, 16]

$$\rho_{\text{body}} = \rho_{\text{liquid}} \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liquid}}}, \quad (5)$$

где:

ρ_{body} – плотность определяемого тела (кг/м³);

ρ_{liquid} – плотность дистиллированной воды (кг/м³);

m_{air} - масса тела, взвешенная на воздухе (кг);

m_{liquid} - масса тела, взвешенная при погружении в жидкость (кг).

2.3.4. Измерение удельной теплоёмкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра

Измерение теплоёмкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC (рисунки 2.17-2.19, таблицы 2.3-2.5) производится тремя измерениями, в течение которых калориметрические ячейки подаются на идентичное запрограммированное изменение температуры между начальным и конечным значением и с predetermined скоростью. Калориметрический сигнал пропорционален разности тепловой емкости между двумя каналами измерения [84].

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

$$S_e(T, \vartheta) = I(T) + k(T, \vartheta) \cdot \Delta C_e(T), \quad (6)$$

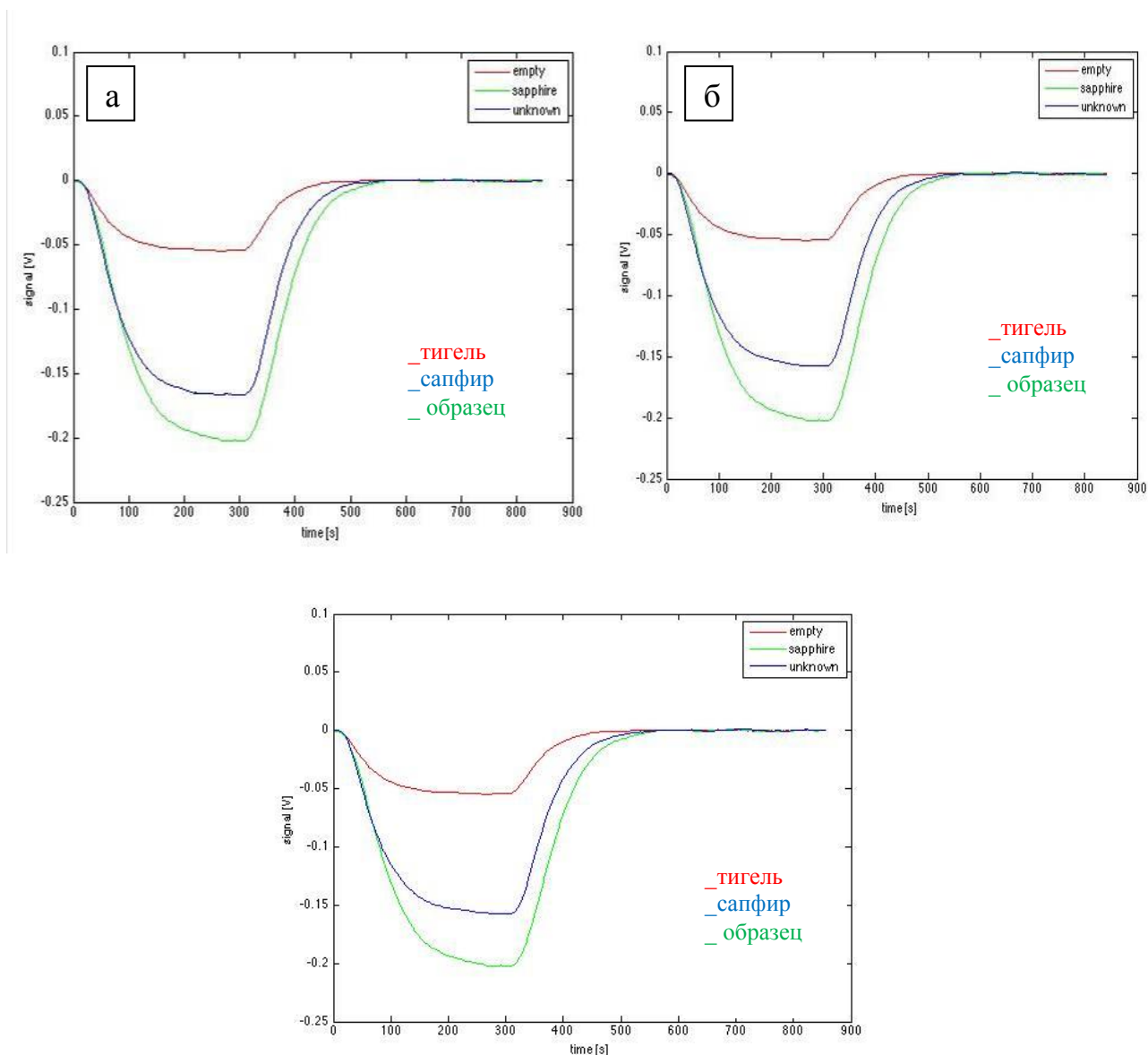


Рисунок 2.17 - График зависимости изменения энергии нагрева эталона (сапфира), тигля и образца алюминиевого сплава Al+6%Li (а) с 0,5% иттрием (б) и 0,5% неодимом (в) при $T=350\text{K}$.

Где: T - температура, (K); ϑ - запрограммированная скорость повышения / уменьшения температуры (K мин^{-1});

$S_e(T, \vartheta)$ - сигнал, генерируемый установками, (В);

$I(T)$ - изотермический сигнал из-за теплообмена между измерением, (В);

ΔC - Разность теплоемкости между двумя ячейками (Дж/К^{-1}).

2. Во втором прогоне неизвестный образец, для которого необходимо

измерить удельную теплоемкость, вводится в один из двух каналов

$$S_x(T, \vartheta)I(T) + k(T, \vartheta) [\Delta c(T) + m_x \cdot c_{p_x}(T)] , \quad (7)$$

где m_x – масса образца, кг;

c_{p_x} - удельная теплоемкость образца, (Дж кг⁻¹К⁻¹).

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

$$S_x(T, \vartheta)I(T) + k(T, \vartheta) [\Delta c(T) + m_s \cdot c_{p_s}(T)] , \quad (8)$$

где

m_s - масса сапфира, кг;

c_{p_s} - удельная теплоемкость образца, (Дж кг⁻¹К⁻¹).

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

$$c_{p_x} = \frac{S_x - S_e}{S_s - S_e} \frac{m_s}{m_x} c_{p_s} . \quad (9)$$

Теплоемкость сапфира в зависимости от температуры (рис. 2.17 (б)) определяется следующей полиномиальной функцией, интерполирующей данные, поступающие из литературы [86-88]:

$$c_{p_s}(T) = \sum_{n=0}^7 p_{n+1} T^{n-1} , \quad (10)$$

где p – коэффициент вектор: $p_1=0,4241$; $p_2=-2,9449$; $p_3=8,4013$;

$p_4=28,4162$; $p_6=-48,3525$; $p_7=1,1688e+03$;

и температура T определяется выражением

$$T = \frac{T - \mu_1}{\mu_2} \quad \text{где } \mu_1 = 767.3333, \quad \mu_2 = 354.4403. \quad (11)$$

Здесь T находится в [K], а μ_1 - среднее значение температуры, а μ_2 - соответствующее стандартное отклонение.

Таблица 2.3 - Зависимость удельной теплоёмкости сплава Al-6%Li с иттрием и неодимом от температуры

T, K	Al+6%Li	T, K	Al+6%Li +0.5% Y	T, K	Al+6%Li +0.5% Nd
353	946,95	353	1033,7	353	1071,8
475	1100,3	475	1106,8	475	1185,1
575	1010,9	575	1371,7	575	1220,1
675	1051,9	675	1588,3	675	1145,2
775	1089,7	775	1622,6	775	1344,3

Таблица 2.4 - Температурная зависимость теплопроводности ($Вт/(м^2 \cdot К)$) сплава Al+6%Li с иттрием и неодимом

T, K	Al+6%Li	T, K	Al+6%Li +0.5% Y	T, K	Al+6%Li +0,5% Nd
353	199	353	109	353	741
475	227	475	139	475	882
575	209	575	151	575	825
675	210	675	174	675	748
775	217	775	191	775	852

Приведены как пример на рисунке 2.17 графики зависимости изменения энергии нагрева образцов, сапфира, тигля и тигля с образцом от времени при температуре $T=350K$.

Таблица 2.5 - Температурная зависимость температуропроводности $Вт/(м^2 \cdot К)$ сплава Al+6% Li с PЗМ

T, K	Al+6%Li	T, K	Al+6%Li+0.5% Y	T, K	Al+6%Li+0.5%Nd
353	8,28	353	4,29	353	2,85
475	8,15	475	5,05	475	3,06
575	8,15	575	4,48	575	2,79
675	7,86	675	4,44	675	2,69
775	7,75	775	4,38	775	2,36

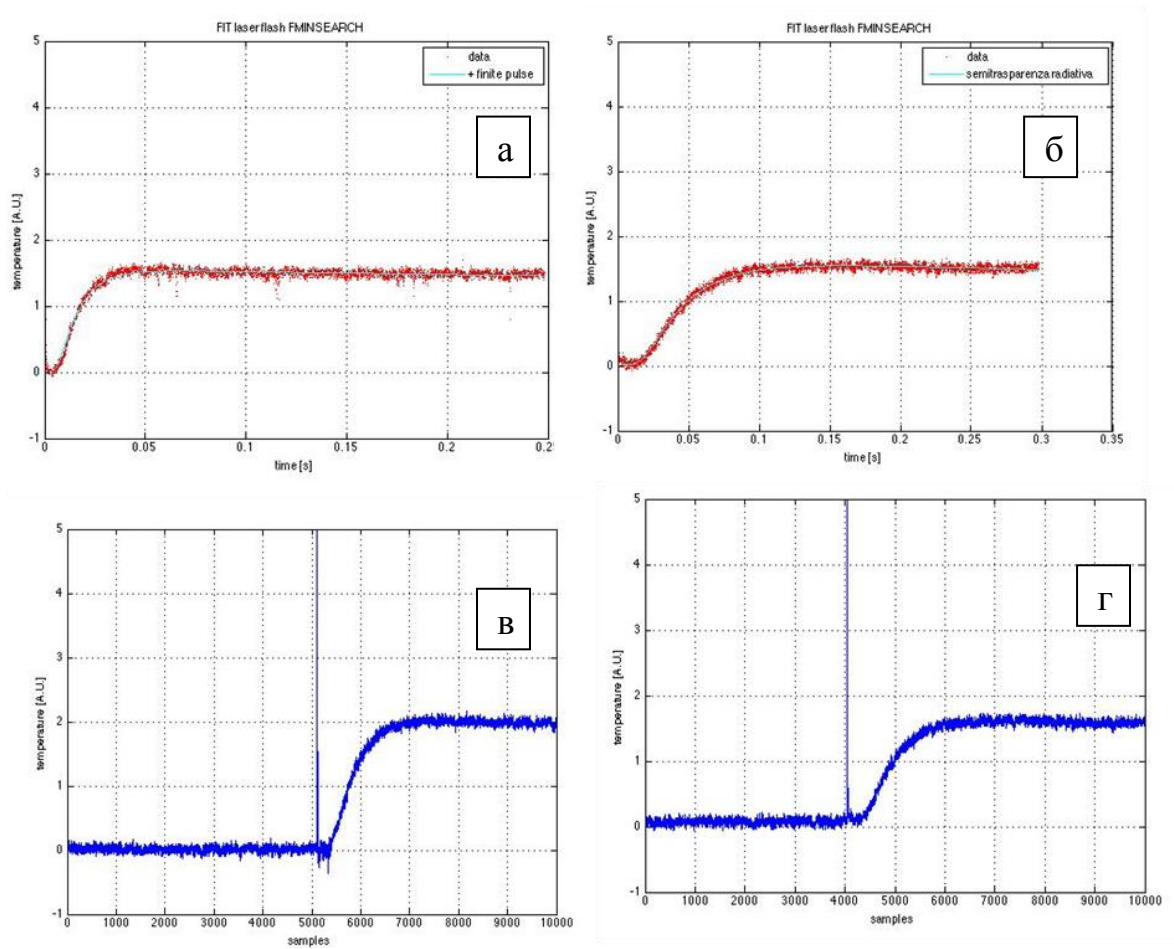


Рисунок 2.18 - Кривые нагрева сплава Al+6%Li (а), (в) и с 0.5мас % Y(б), (г).

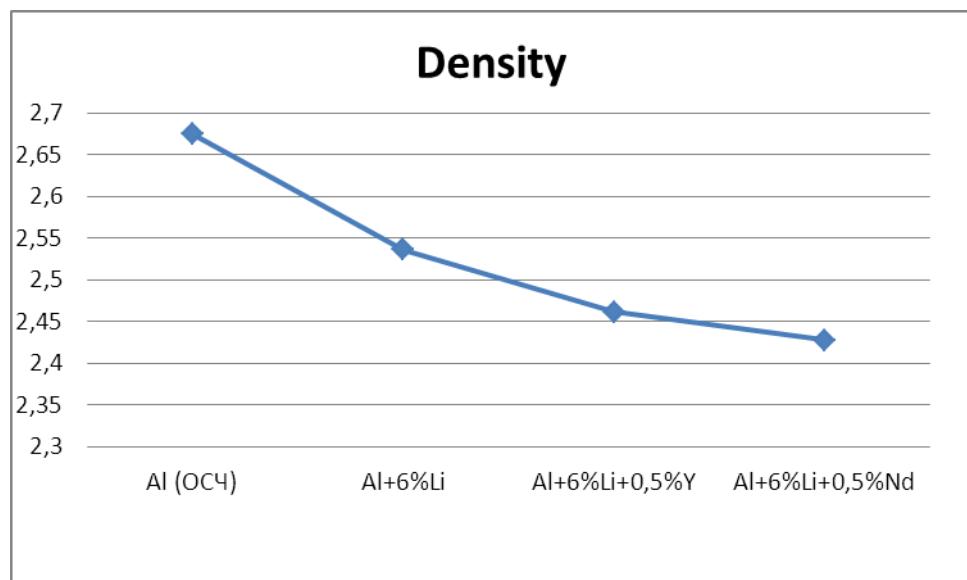


Рисунок 2.19 - Плотность алюминия марки ОСЧ и сплава Al+6%Li, содержащего 0.5 мас.% иттрия и неодима.

2.4. Обсуждение результатов

Показано, что легирование РЗМ повышает микротвердость исходного сплава Al+6%Li и модифицирует структуру эвтектики ($\alpha - Al + AlLi$), следствием которого является увеличение предела прочности сплавов.

В таблице 2.6 обобщены результаты исследования теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li, содержащего 0,5% редкоземельных металлов. Следует отметить, что добавки РЗМ к сплаву в алюминий-литий с ростом температуры увеличивают теплоёмкость.

Таблица 2.6 - Температурная зависимость теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6% Li и сплавов с 0.5% иттрием и неодимом

T, K	Теплоемкость, (C_p , Дж/кг·К)			Теплопроводность, Вт/(м ² ·К)			Температуропроводность, Вт/(м ² ·К)		
	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 0.5Y	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

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

3.1. Методика и аппаратура исследования окисления сплавов

Алюминиево-литиевые сплавы разрабатывались главным образом для снижения веса воздушного судна и аэрокосмических конструкций. Изначально предполагалось, что новая группа алюминиево-литиевых сплавов заменит обычные алюминиевые сплавы и таким образом непосредственно будет достигнута экономия веса.

Развитие авиационно-космической техники требует разработку новых материалов с более низкой плотностью и высокой рабочей температурой. Следовательно, это требует дополнительных исследований, посвящённых изучению различных свойств алюминиевых сплавов [5-7].

Сплавы системы алюминий-литий имеют отличные свойства, такие как низкая плотность, большой модуль упругости и более высокую удельную прочность. За последние четыре десятилетия был разработан ряд сплавов с различным содержанием лития.

Добавление 1% лития к алюминию может уменьшить плотность сплава до 3% и увеличить модуль упругости на 6% [5]. Однако ограниченные механические свойства алюминиевых сплавов с литием ограничивают их применение в микроэлектронике, автомобильной и аэрокосмической промышленности [6]. Поэтому в последние годы много работ было направлено на улучшение механических свойств сплавов данной системы при повышенных температурах.

Алюминиево-литиевые сплавы со средним содержанием лития 6% являются широко известным новым классом алюминиевых систем и обуславливаются отличным сочетанием механических свойств, повышенным модулем упругости, высокой прочностью и малой плотностью, что позволяет создать космическую технику с наименьшей массой, делает возможным экономить горючее и увеличить грузоподъемность [5-7]. С развитием

авиационно-космической техники и выработки электроэнергии высокотемпературные конструкционные материалы требуют более низкую плотность или высокую температуру службы, которые требуют проведения дополнительных исследований сплавов [5-7].

Однако металлы и сплавы, в частности алюминиевые как в стадии производства, так и при эксплуатации в виде изделий, конструкций и оборудования, подвержены окислению. Окисление приводит к преждевременному износу и разрушению конструкций и оборудования, потере их функциональных характеристик, что связано с огромными экономическими затратами. В этой связи изучение окисления алюминиевых сплавов представляется весьма актуальным как для теории металловедения, так и для практики [22].

Хорошо известно, что редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в качестве легирующих добавок для улучшения свойств черных металлов [22] и алюминиевых сплавов [23]. Распространено мнение, что редкоземельные элементы могут повысить прочность алюминиевого сплава путем ингибирования кристаллизации, переработки зерна [22, 23].

В связи с этим в рамках данной работы методом высокотемпературной гравиметрии, основанной на взвешивании образца при температуре исследовано влияние редкоземельных элементов (РЗМ) на скорость окисления сплава Al+6%Li в твердом состоянии.

Исследование окисления объектов проведено на установке, представленной на рисунке 3.1. Принцип работы установки подробно описан в работе [100, 101]. С помощью катетометра КМ-8 фиксировали изменения веса по растяжению пружины. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку изучали методами ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа [102].

Ошибки эксперимента рассчитали из формулы скорости окисления:

$$K = (g - s)^2 / t, \quad (3.1)$$

Единицы измерения: s – поверхность; g – вес металла; t – время.

Относительная ошибка будет складываться из суммы относительных ошибок:

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

Относительная ошибка, вычисленная по уравнению

$$\Delta g / g = (0.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%$$

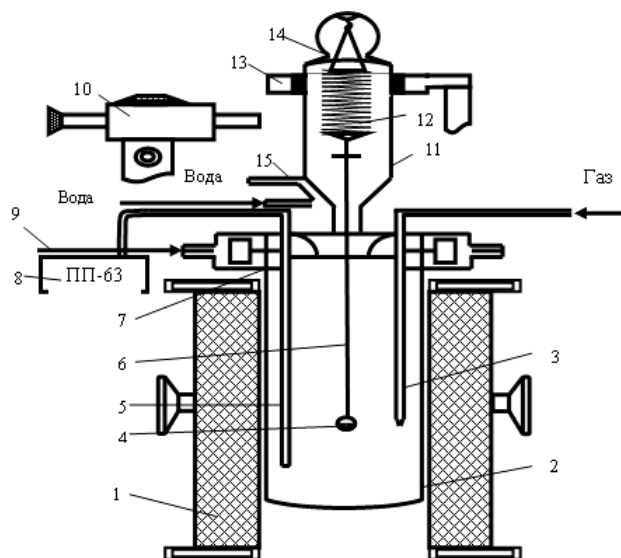


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13-подставка; 14-крышка, 15- трон и холодильник.

Для получения образцов сплавов использовали: алюминий А995 (ГОСТ55375-2012), литый металлический ЛЭ1 (ГОСТ8774-75), иттрий-ИТ М-1 ТУ (ГОСТ 48-4-208-72), лантан марки ЛаЭО (ГОСТ 23862.5-79), церий - ЦеМ (ГОСТ 23862.5-79). Содержание иттрия, церия и лантана в сплаве $Al+6\%Li$ составляло, мас. %: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5. Последние вводились в расплав алюминия в виде лигатуры алюминия с 10% РЗМ, которая предварительно изготавливалась [78, 79].

3.2. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с иттрием, в твердом состоянии

В системе литий-иттрий имеет место несмешиваемость в жидком состоянии, которая незначительно распространяется в глубь тройной системы алюминий-литий-иттрий (~5ат.% Al). В алюминиевом твердом растворе находятся в равновесии интерметаллиды AlLi и Al₃Y. Соединение Al₂Y сформирует двухфазные равновесия с Li и интерметаллидами AlLi. Двухфазное равновесие имеет место между AlLi-Al₃Y. Тройных соединений в системе алюминий-литий-иттрий не обнаружено [23].

Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5%(мас.) на упомянутом электронном микроскопе показаны на рисунке 3.2 и приведены в таблице 3.1 и показывают их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,96%мас.).

Таблица 3.1 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа алюминиевого сплава Al+6%Li+0,5% Y (мас.%)

	Weight %		
	<i>Li</i>	<i>Y</i>	<i>Al</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	5.96	0.45	95.39
<i>Base(2)_pt2</i>	5.97	0.53	95.29
	Atom %		
	<i>Li</i>	<i>Y</i>	<i>Al</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	6.10	0.40	93.90
<i>Base(2)_pt2</i>	5.98	0.46	94.02

На рисунке 3.3 представлены кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством иттрия. Кривые окисления как исходного сплава, так и модифицированных сплавов характеризуются увеличением удельного веса в начале периода окисления с замедлением дальнейшего процесса. В связи с неизменением веса образца процесс заканчивается к 25 мин. Модифицированные сплавы с иттрием характеризуются небольшой окисляемостью, чем с исходным

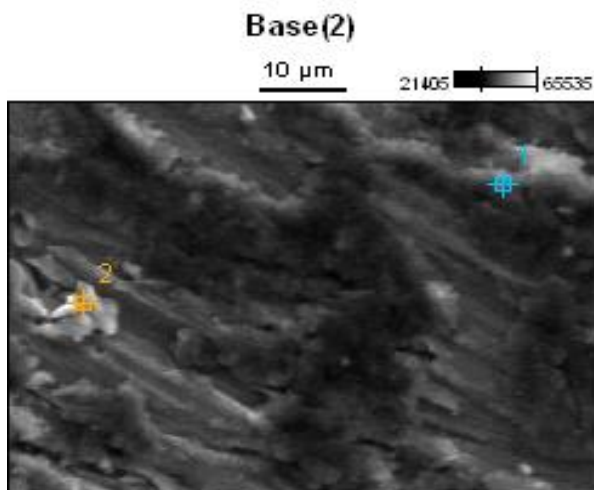


Image Name: Base(2)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 2000

Detector: Thermo UltraDry

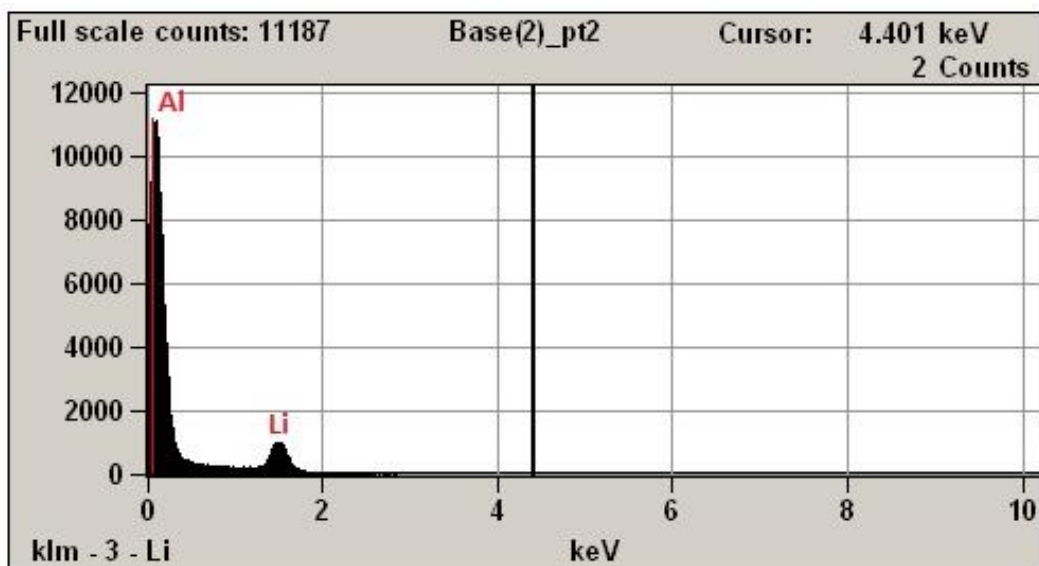
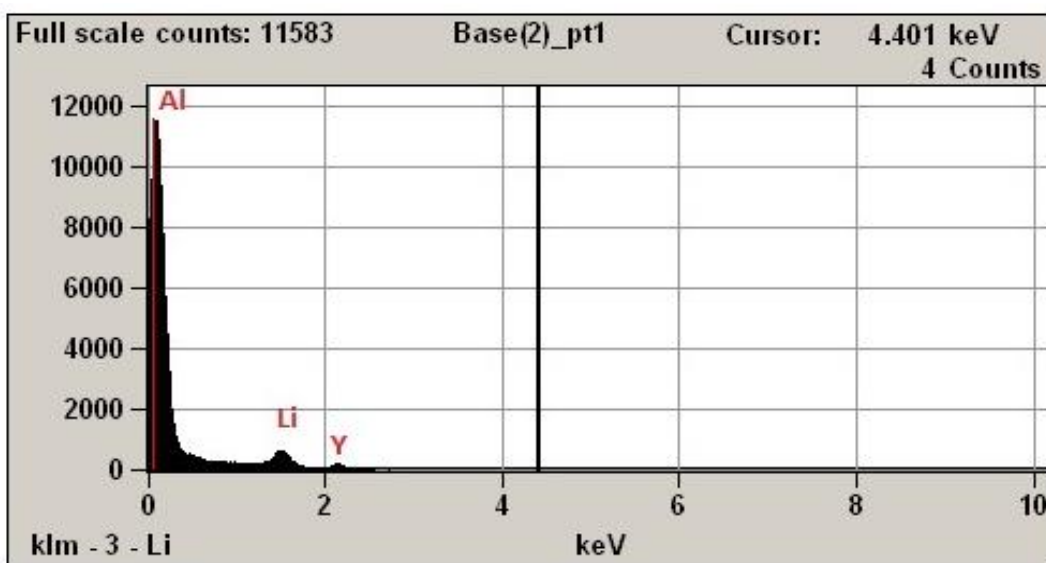


Рисунок 3.2 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5%Y (мас. %) SEM HITACHI 3600N (Япония).

сплавом, изменение энергии активации для исходного сплава - 35,2 кДж/моль, 85,3 кДж/моль для сплава с иттрием (0,5 мас.%). При этом истинная скорость окисления уменьшается от $2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для исходного сплава при 673 и 873, соответственно, до $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $2,86 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при тех же температурах для сплава с 0,5 мас.% иттрием. Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту скорости окисления (таблица 3.2). Из кривых зависимости $g/s-t$ (рисунок 3.4) и аналитических зависимостей $U = Kt^n$ выявлено неукладывание на прямой линии (таблица 3.3), что подтверждает гиперболический механизм окисления сплавов.

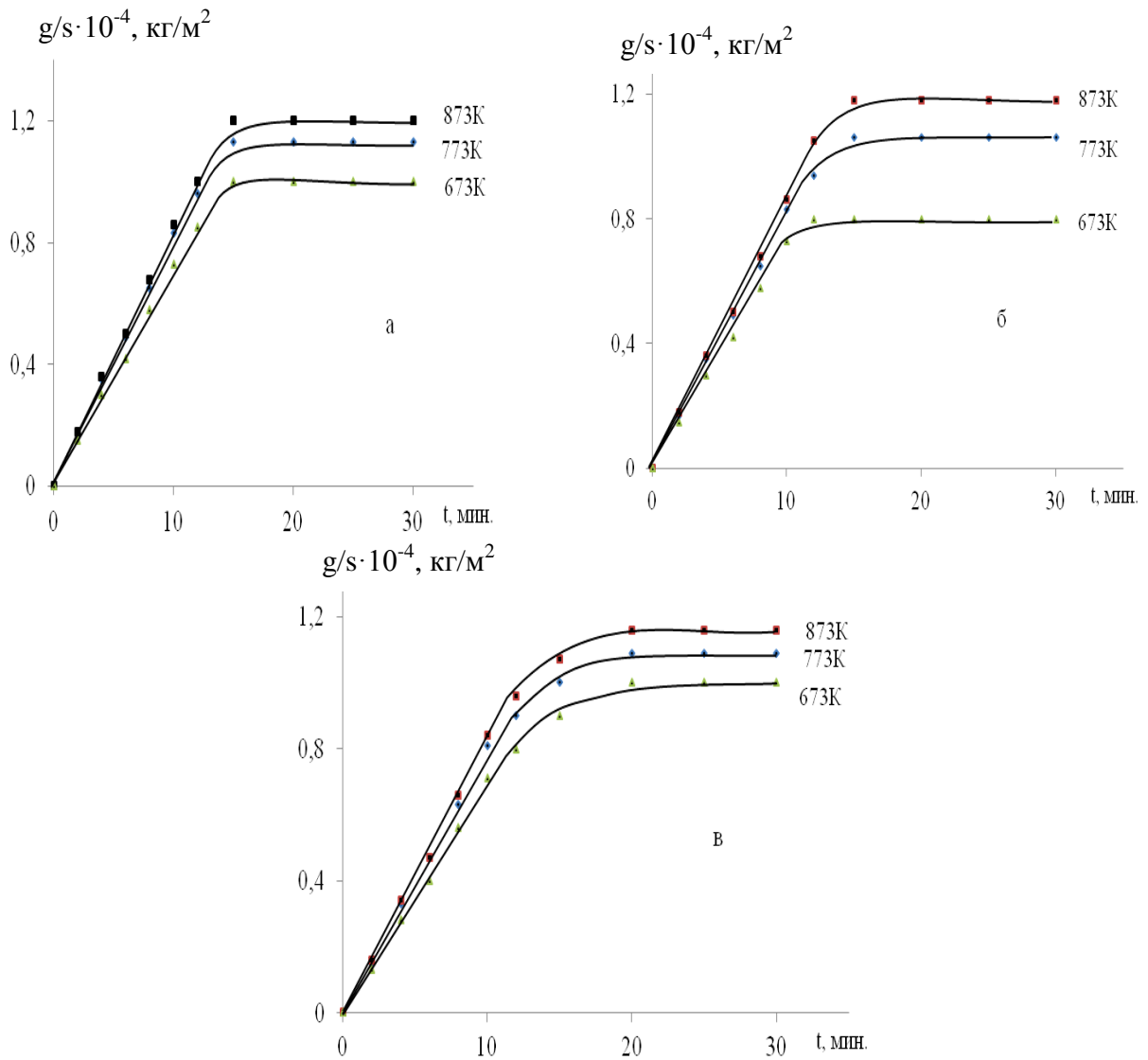


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые окисления сплава Al+6%Li (а) с иттрием: мас. %: - 0.01(б); 0,05(в).

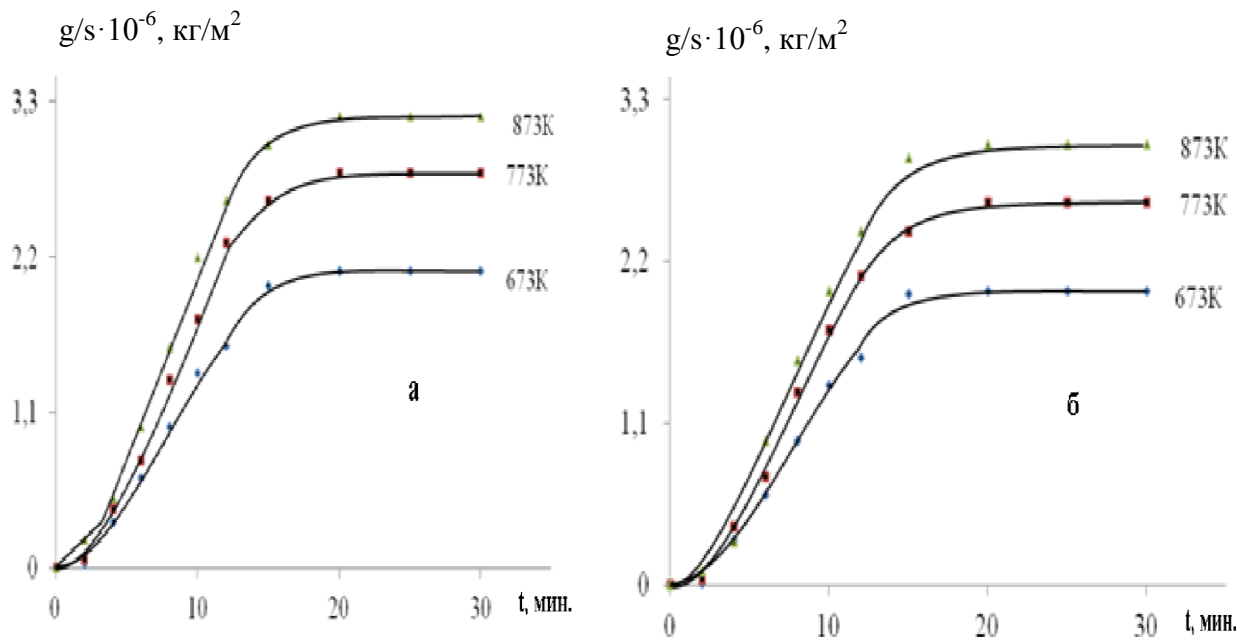


Рисунок 3.4 - Квадратичные кинетические кривые сплава Al+6%Li, с иттрием, мас.% 0,10(а); 0,50(б).

На рисунке 3.5 приведены изохроны окисления сплава Al+6%Li, модифицированного иттрием, при 873К. Видно, что с ростом содержания иттрия в исходном сплаве Al+6%Li привес сплавов (g/s , $кг/м^2$) уменьшается, а значение кажущейся энергии активации увеличивается.

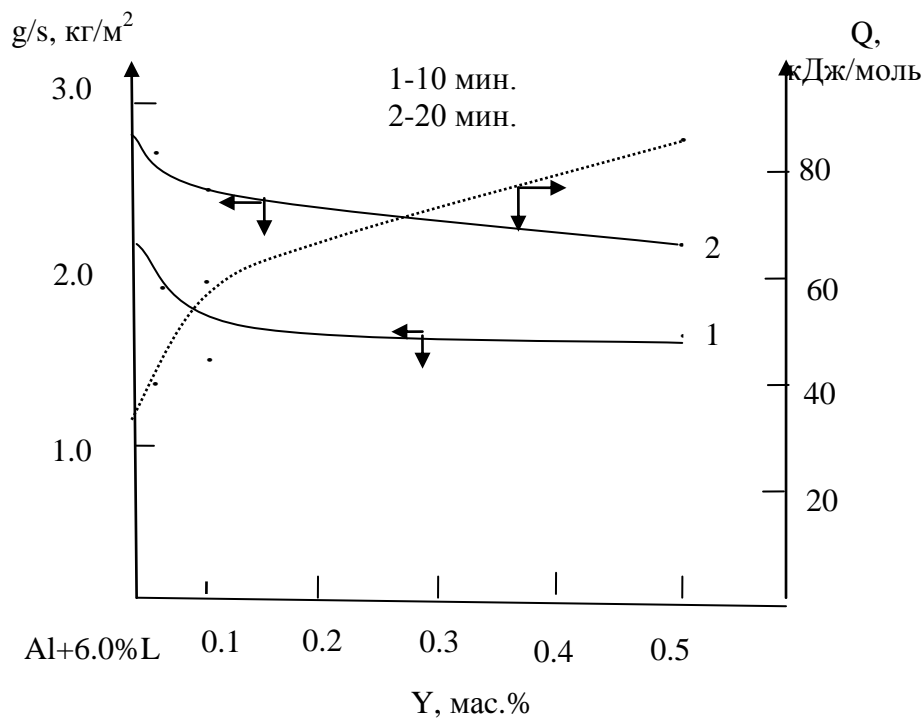


Рисунок 3.5 - Изохроны окисления сплава Al+6%Li с иттрием при 873К.

Как видно, кривая окисления исходного сплава располагается выше кривых для сплавов с иттрием (рисунок 3.6).

Таблица 3.2 - Влияние иттрия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6%Li, в твердом состоянии

Содержание иттрия в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	673	1.96	38.8
	773	2.45	
	873	3.26	
0.05	673	1.92	42.3
	773	2.31	
	873	3.15	
0.1	673	1.66	60.1
	773	2.10	
	873	3.00	
0.5	673	1.33	85.3
	773	1.95	
	873	2.86	

Возможно влияние на окисление содержания легирующего элемента в исходном сплаве. Образование интерметаллических фаз при этом имеет более прочную связь и температуру плавления, а также влияет на ход процесса. Необходимо учесть так называемый объёмный фактор, т.е. образуются несплошные плёнки оксида на поверхности образца.

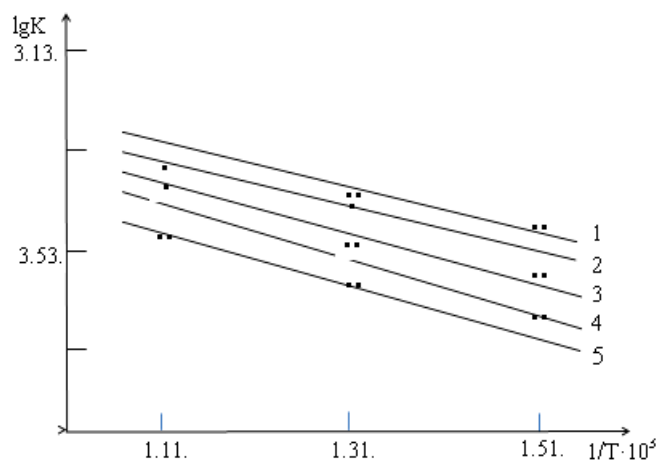


Рисунок 3.6 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Al+6%Li (1) с иттрием, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5).

Таблица 3.3 - Результаты обработки кривых окисления сплава Al+6%Li с иттрием в твёрдом состоянии

Содерж. Y в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура, К	Полиномы кривых окисления	Коэффициент регрессии, R^2 , %
0.0	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0.997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0687x$	0.997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,06x$	0.996
0.01	673	$y = -5E-07x^5 + 4E-05x^4 - 0,0012x^3 + 0,0109x^2 + 0,046x$	0.995
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0036x^2 + 0,075x$	0.997
	873	$y = 9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0061x^2 + 0,0669x$	0.996
0.05	673	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0032x^2 + 0,0602x$	0.999
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0028x^2 + 0,0739x$	0.998
	873	$y = 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,004x^2 + 0,0709x$	0.998
0.1	673	$y = 2E-05x^4 - 0,0015x^3 + 0,0255x^2 + 0,0016x$	0.997
	773	$y = 3E-05x^4 - 0,0022x^3 + 0,0376x^2 - 0,0171x$	0.997
	873	$y = -1E-06x^5 + 0,0001x^4 - 0,0045x^3 + 0,0594x^2 - 0,045x$	0.998
0.5	673	$y = -9E-07x^5 + 9E-05x^4 - 0,0032x^3 + 0,0427x^2 - 0,0562x$	0.997
	773	$y = -2E-06x^5 + 0,0001x^4 - 0,0047x^3 + 0,0598x^2 - 0,0835x$	0.999
	873	$y = -2E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0055x^3 + 0,0712x^2 - 0,107x$	0.998

При окислении металлов обычно имеет место протекание процесса окисления в диффузионном режиме. В случае диффузии атомов металла

сквозь оксидную плёнку можно предположить, что зоной роста пленки будет внешняя поверхность образца, и наоборот, если через оксидную плёнку диффундирует, главным образом, кислород, рост плёнки будет происходить на границе между плёнкой и металлом.

Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li+Y для определения механизма окисления сплавов в твердом состоянии нами с помощью программы Excel были установлены уравнения кинетических кривых со значением коэффициента регрессии $R = 0,995 \div 0,999$ (таблица 3.3). Полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме окисления сплавов.

3.3. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с лантаном, в твердом состоянии

Из диаграммы системы Al-La видно, что протекает эвтектическое превращение $J=Al+LaAl_4$ при концентрации лантана 12% и $624^{\circ}C$. Растворимость лантана в твёрдом алюминии составляет 0.05% при температуре эвтектики. Тройная диаграмма Al – Li – La в области 0,33 ат. доли лантана изучена авторами [101], и показано, что в системе не имеет место образование тройных интерметаллидов. Сплав Al+6%Li является доэвтектическим составом, и структура его состоит из кристаллов алюминиевого твердого раствора и эвтектики $\alpha - Al + AlLi$. В частной системе Al-Al₄La-AlLi, которая примыкает к алюминиевому углу системы Al-Li-La протекает кристаллизация тройной эвтектики $J = \alpha - Al + Al_4La + AlLi$ при $540^{\circ}C$. Таким образом, добавки лантана к сплаву Al+6%Li несколько снижают температуру его кристаллизации от 602° до $540^{\circ}C$, а используемые сплавы по составу попадают в указанную подсистему. Фазовый состав исследованных сплавов согласно равновесной подсистеме Al-Al₄La-AlLi состоит из α -твёрдого раствора, двойных эвтектик $\alpha - Al + AlLi$ (e_1) и $\alpha - Al + Al_4La$ (e_2), а также тройной эвтектики $\alpha - Al + Al_4La + AlLi$ (E_3) в

зависимости от химического состава (кристаллизация сплавов охватывает область $Al_1E_3e_2$ в подсистеме Al-Al₄La-AlLi) [23].

Учитывая, что оксидные покрытия используются для защиты от коррозии деталей из алюминиевых сплавов, эксплуатирующийся в различных, в том числе и в очень жестких климатических условиях, в рамках данной работы методом высокотемпературной гравиметрии исследовано влияние добавок лантана на кинетику окисления сплава Al+6%Li в твердом состоянии.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5% на упомянутом электронном микроскопе показаны на рисунке 3.7 и приведены в таблице 3.4 и показывают их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,67%; 5,83%; 5,91%).

Показаны кривые окисления сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством лантана на рисунке 3.8. Кривые окисления как исходного сплава, так и модифицированных сплавов лантаном характеризуются вызывающим рост удельного веса сплава в начале окисления, далее с замедлением и заканчивается к 20мин. без изменения веса сплава. Модифицированные сплавы с лантаном имеют высокую окисляемость и низкую энергию активации процесса. При этом истинная скорость окисления увеличивается от 2,0 и 3,42кг·м⁻²·с⁻¹ для исходного сплава при 673К и 873К, соответственно, до 3,17 и 5,0кг·м⁻²·с⁻¹ при тех же температурах для сплава с 0,5% лантаном. Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту скорости окисления (таблица 3.5).

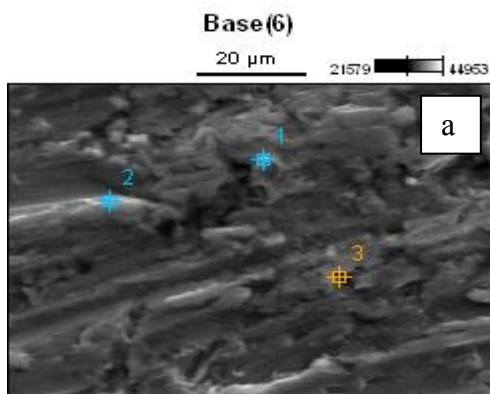


Image Name: Base(6)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500

Detector: ThermoUltraDry

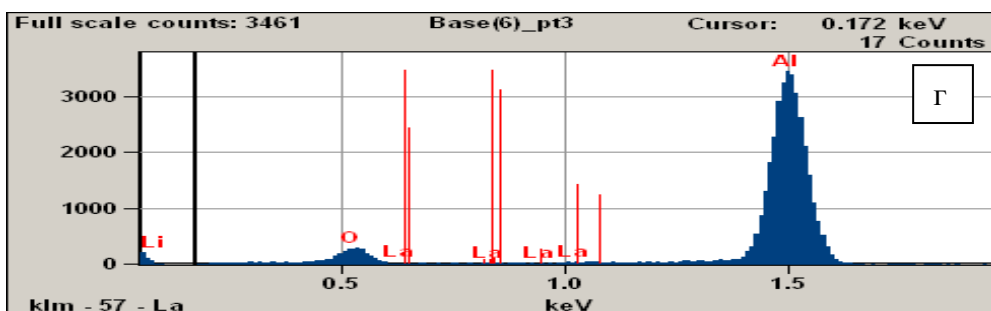
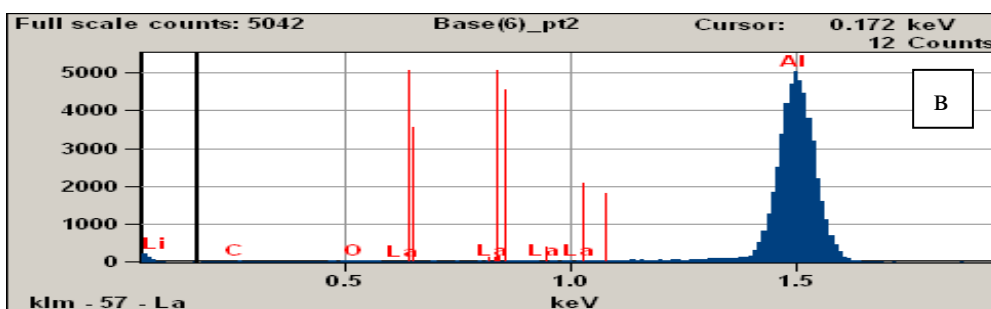
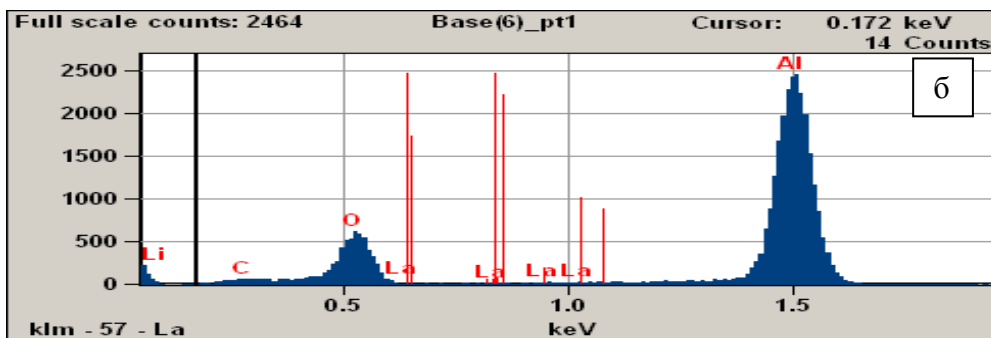


Рисунок 3.7 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5%La (мас.%). Цифры «1», «2» и «3» - точки, в которых показан состав при анализе сплава (а); спектры ЭДА сплава Al+6%Li+0,5La в точках 1(б), 2(в) и 3(г).

Таблица 3.4 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5%La (мас.%)

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

Таблица 3.5 - Влияние лантана на кинетику окисления сплава Al+6%Li

Содержание La в сплаве, мас.%	Температура окисления Т,К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления Q , кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	673	2.32	32.7
	773	2.85	
	873	3.58	
0.05	673	2.32	32.7
	773	2.85	
	873	3.58	
0.1	673	2.75	26.8
	773	3.15	
	873	4.23	
0.5	673	3.17	17.3
	773	3.54	
	873	5.00	

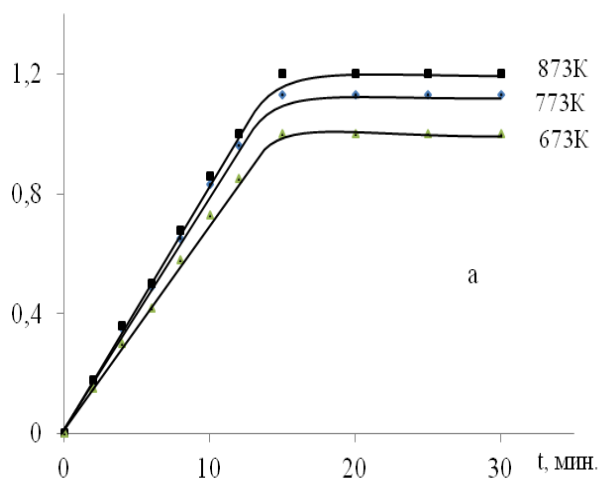
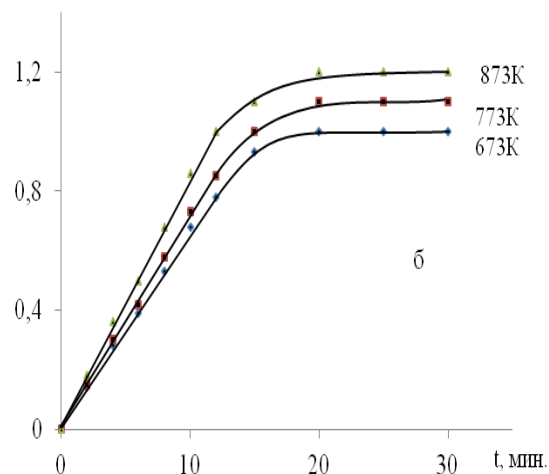
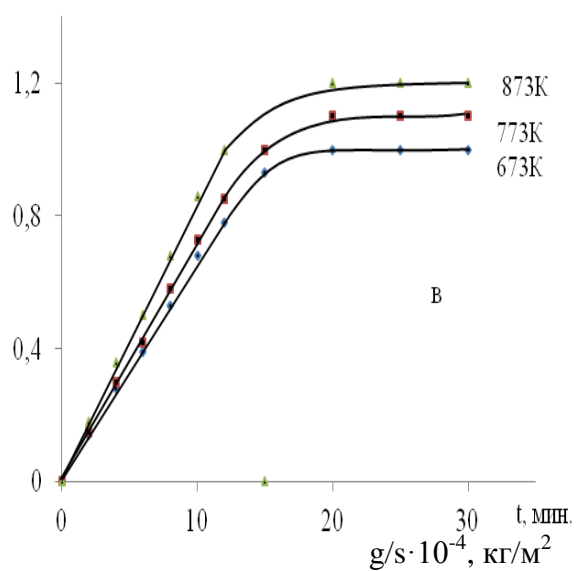
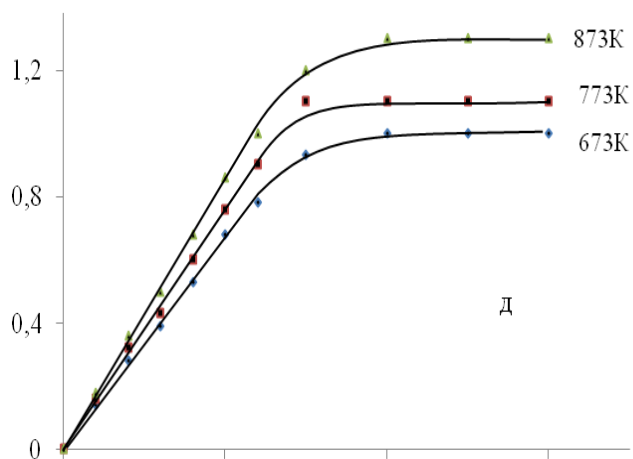
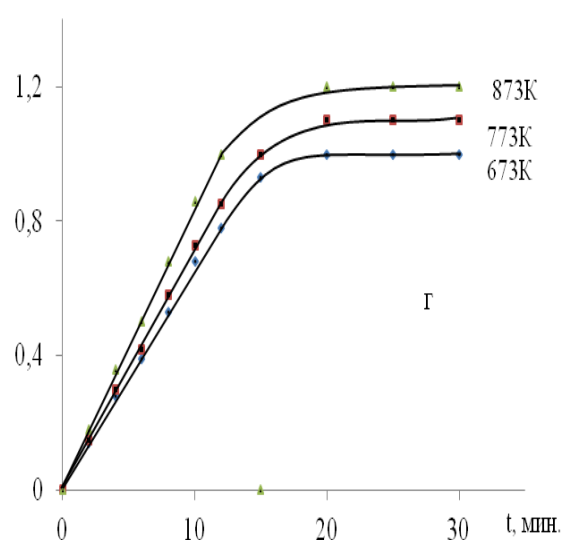
$\text{g/s} \cdot 10^{-4}, \text{кг/м}^2$

 $\text{g/s} \cdot 10^{-4}, \text{кг/м}^2$

 $\text{g/s} \cdot 10^{-4}, \text{кг/м}^2$

 $\text{g/s} \cdot 10^{-4}, \text{кг/м}^2$


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые окисления сплава $\text{Al}+6\%\text{Li}$ (а), содержащего лантан, %: - 0,01(б); 0,05(в); 0,10(г); 0,50(д).

На рисунке 3.9 приведены изохроны окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном при 873К. Видно, что с ростом содержания лантана в исходном сплаве Al+6%Li привес сплавов (g/s , $кг/м^2$) увеличивается, а значение кажущейся энергии активации (E , $кДж/моль$) уменьшается.

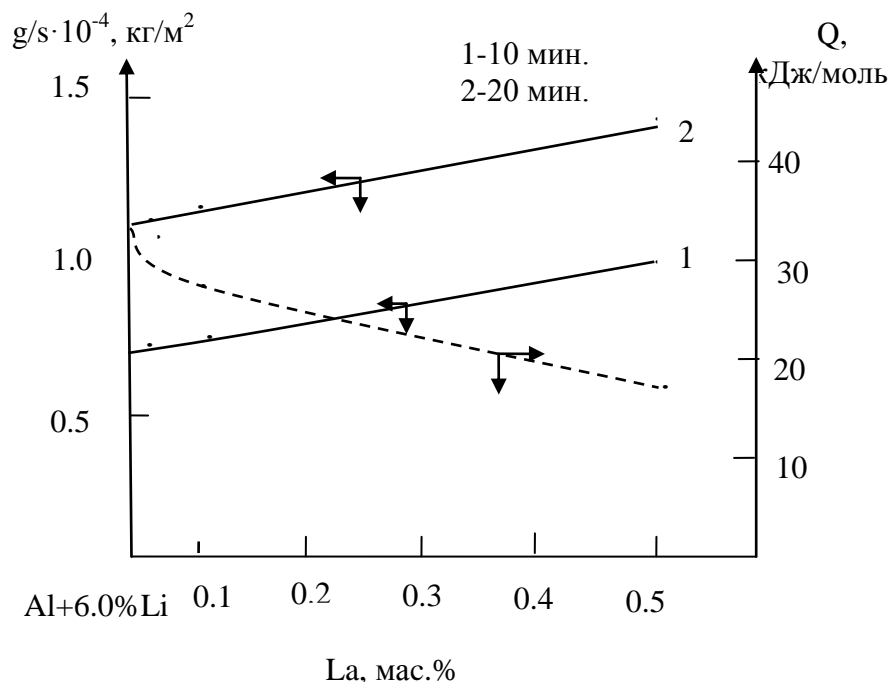


Рисунок 3.9 - Изохроны окисления сплава Al+6%Li, с лантаном при 873К.

Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li+La для определения механизма окисления сплавов в твердом состоянии нами с помощью программы Excel были установлены уравнения кинетических кривых со значением коэффициента корреляции $R = 0,996 \div 0,998$ (таблица 3.6). Полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов.

Таблица 3.6 - Результаты обработки кинетических кривых окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твёрдом состоянии

Содержание лантана в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления	Коэффициент корреляции, R ² , %
0.0	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0.997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0687x$	0.997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,06x$	0.996
0.01	673	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0036x^2 + 0,0557x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0037x^2 + 0,0606x$	0.999
	873	$y = 6E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0032x^2 + 0,0787x$	0.998
0.05	673	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0036x^2 + 0,0557x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0037x^2 + 0,0606x$	0.999
	873	$y = 6E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0032x^2 + 0,0787x$	0.998
0.1	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0.997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0051x^2 + 0,0627x$	0.996
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,0683x$	0.996
0.5	673	$y = 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0045x^2 + 0,0713x$	0.998
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0059x^2 + 0,0552x$	0.995
	873	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0036x^2 + 0,0557x$	0,998

3.4. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с церием в твердом состоянии

В системе литий-церий имеет место несмешиваемость в жидком состоянии, которая распространяется в глубь тройной системы алюминий-литий-церий до ~5 ат.% Al. С алюминиевым твёрдым раствором в равновесии находятся интерметаллиды Al₃Ce и AlLi [23].

Состав и структура сплавов контролировались также анализом на электронном микроскопе SEM серии HITACHI-3500N (Япония). Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5%(мас.) на упомянутом электронном микроскопе представлены на рисунке 3.10 и

приведены в таблице 3.7 и показывают их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,80%мас.).

Таблица 3.7 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al+6%Li+0,5% Ce (мас.%)

	Weight %				
	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ce</i>
<i>Base(3)_pt1</i>	5.40			94.00	0.50
<i>Base(3)_pt2</i>	5.80			94.00	0.50
	Atom %				
	<i>Li</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Ce</i>
<i>Base(3)_pt1</i>	6.20	0.00		93.50	0.50
<i>Base(3)_pt2</i>	6.20	0.00		93.51	0.50

На рисунке 3.11 представлены кинетические кривые окисления сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством церия. Кривые окисления как исходного сплава, так и модифицированных церием сплавов показывают рост удельной массы образца в начале окисления, далее замедляется процесс и в итоге заканчивается к 24 мин. Сплавы с церием показывают повышенную окисляемость и пониженную энергию активации. При этом истинная скорость окисления, рассчитанная по прямолинейному участку, кинетических кривых увеличивается от 2,0 и 3,42 кг·м⁻²·с⁻¹ для исходного сплава при 673 и 873, соответственно, до 3,18 и 3,86 кг·м⁻²·с⁻¹ при тех же температурах для сплава с 0,5 мас.% церием. Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту скорости окисления (таблица 3.8).

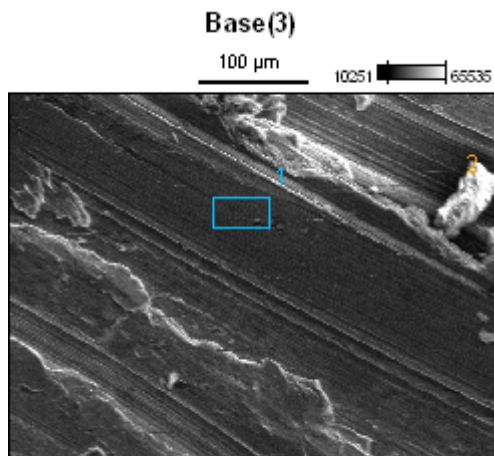


Image Name: Base(3)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 300

Detector: ThermoUltraDry

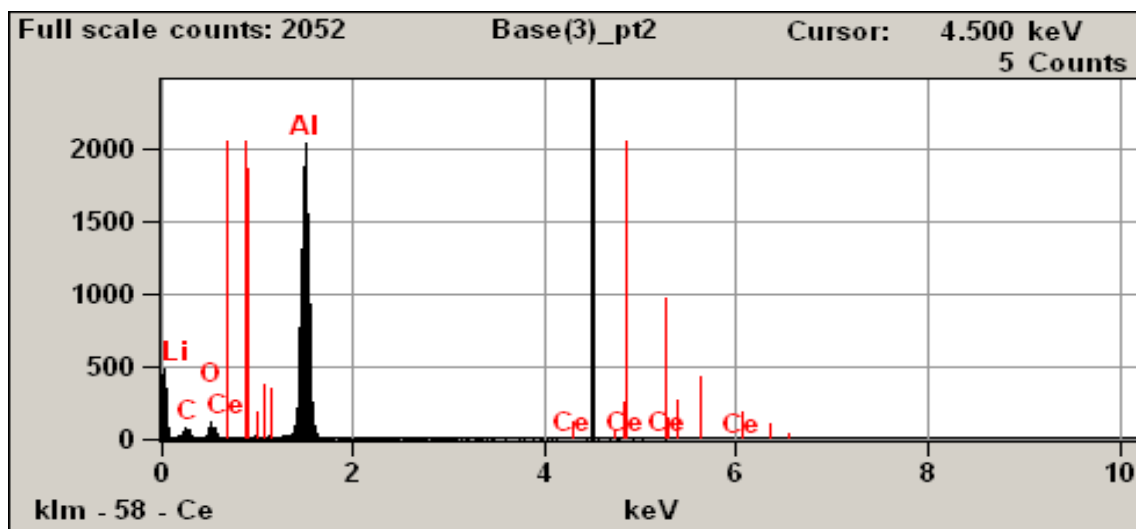
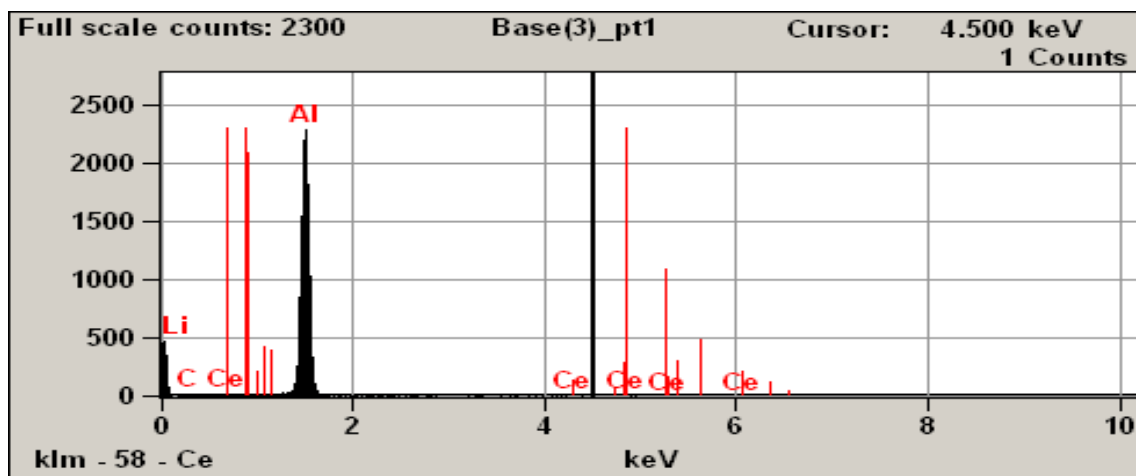


Рисунок 3.10 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5%Ce (мас.%).

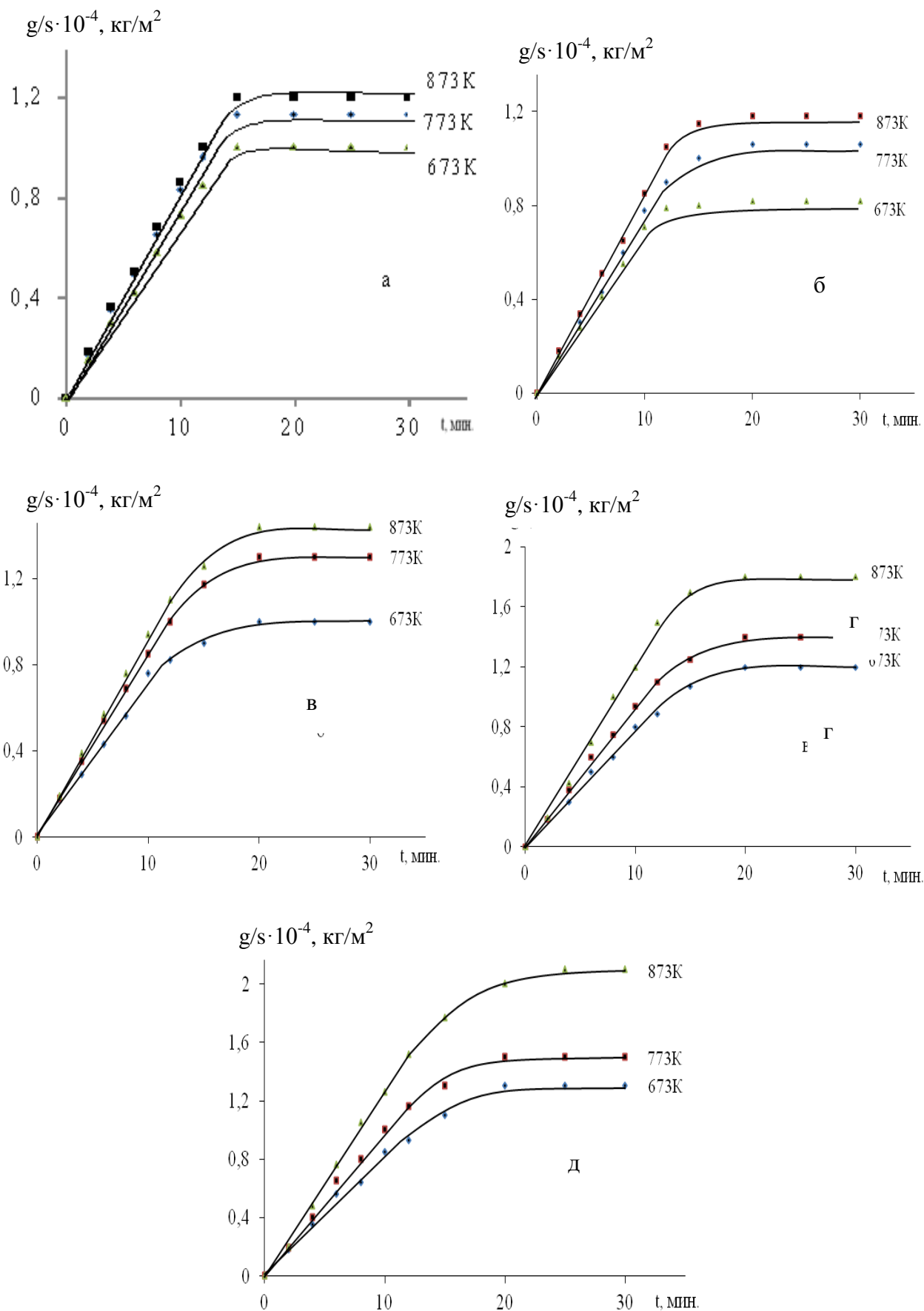


Рисунок 3.11 - Кинетические кривые окисления сплава Al+6%Li (а), содержащего церий: мас. %: - 0,01(б); 0,05(в); 0,10(г); 0,50(д).

На рисунке 3.12 приведены изохроны окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием, при 873К. Видно, что с ростом содержания церия в исходном сплаве Al+6%Li привес сплавов ($g/s, 10^{-4}, \text{кг/м}^2$) при 10 (кривая 1) и 20 минутах (кривая 2) увеличивается.

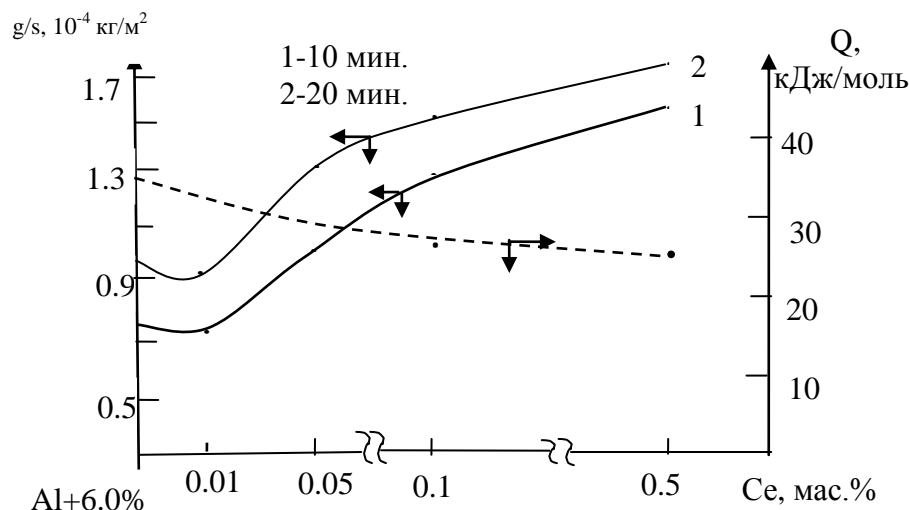


Рисунок 3.12 - Изохроны окисления сплава Al+6%Li с церием при 873К.

Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li+Ce для определения механизма окисления сплавов в твердом состоянии нами с помощью программы Excel были установлены уравнения кинетических кривых окисления со значением коэффициента регрессии $R = 0,995 \div 0,999$ (таблица 3.9), где $y = g/s, (\text{кг}^2/\text{м}^4)$ и $x = t, (\text{мин.})$. Полученные уравнения свидетельствуют не о параболическом, а о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов.

Добавки церия увеличивают проницаемость кислорода к поверхности реагирования и тем самым увеличивают скорость окисления исходного сплава Al+6%Li.

Как известно, образование оксидов происходит на поверхности металла или внутри оксидной плёнки. Тогда рост оксидной плёнки находится внутри, несколько ближе к ее внешней поверхности.

Таблица 3.8 - Влияние церия на кинетику окисления сплава Al+6%Li

Содерж. Ce в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура окисления T, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	723	2.03	34.0
	773	2.72	
	823	3.60	
0.05	723	2.15	32.6
	773	2.87	
	823	3,42	
0.1	723	2.58	29.3
	773	3.32	
	823	3.68	
0.5	723	3.18	25.7
	773	3.64	
	823	3.86	

В соответствии с ионно-электронной теорией окисления Вагнера в плёнке оксида протекает встречная диффузия ионов металла и кислорода в электрическом поле.

Проведенные исследования подтверждают классическую формулировку основных законов окисления. От концентрации и температуры окислительного реагента зависит скорость окисления металлов, защитных свойств оксидной плёнки. Скорость окисления также зависит от различных факторов: давления, потока газа, влажности и его

ионизации. Если превышает объём оксида сплава объёма прореагировавшего сплава ($\beta > 1$), тогда оксидная плёнка покрывается сплошным слоем металла, далее растёт.

Таблица 3.9 - Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием, в твёрдом состоянии

Содержание церия в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления К	Полиномы кривых окисления	Коэффициент регрессии, R ² , %
0.0	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0.997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0687x$	0.997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,06x$	0.996
0.01	673	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0018x^2 + 0,0704x$	0.992
	773	$y = 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0044x^2 + 0,0624x$	0.997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,006x^2 + 0,0655x$	0.996
0.05	673	$y = 4E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0019x^2 + 0,0707x$	0.996
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0031x^2 + 0,0791x$	0.999
	873	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0032x^2 + 0,0866x$	0.995
0.1	673	$y = 4E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0028x^2 + 0,0712x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0033x^2 + 0,0875x$	0.999
	873	$y = 1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0116x^2 + 0,0748x$	0.998
0.5	673	$y = 2E-06x^4 - 0,0001x^3 + 0,0003x^2 + 0,0893x$	0.997
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0025x^2 + 0,0973x$	0.999
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,007x^2 + 0,101x$	0,998

Таким образом, установлены основные механизмы окисления металлов и сплавов на основе алюминия с литием и РЗМ [103-106].

3.5. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с празеодимом, в твердом состоянии

Микрорентгеноспектральный анализ на примере сплава Al+6%Li+0,5%Pr (мас.) проведен на сканирующем электронном микроскопе SEMSTEREOSCAN (рисунок 3.13).

Из рисунка 3.13 видно, расхождение между заданными и полученными составами незначительно, что свидетельствует о достоверности результатов.

Кривые окисления представлены на рисунке 3.14 для сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством празеодима. Кривые окисления как исходного сплава, так и модифицированных сплавов празеодимом характеризуются резким повышением привеса образцов сплава о вступительном периоде окисления с дальнейшим замедлением процесса. Изменение веса при окислении происходит до 22-24 мин. Модифицированные празеодимом сплавы характерны повышенной окисляемостью и пониженным значением энергии активации процесса от 95,6 до 35,2 кДж/моль, соответственно для исходного сплава и сплава с 0.5% празеодима (рисунок 3.15, таблица 3.10).

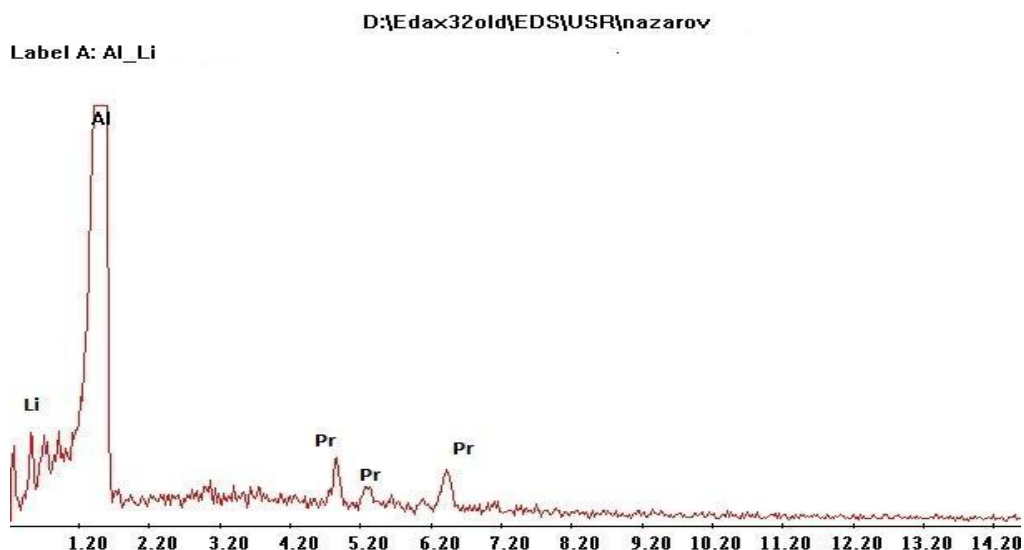


Рисунок 3.13 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина алюминиевого сплава Al+6%Li+0,5%Pr.

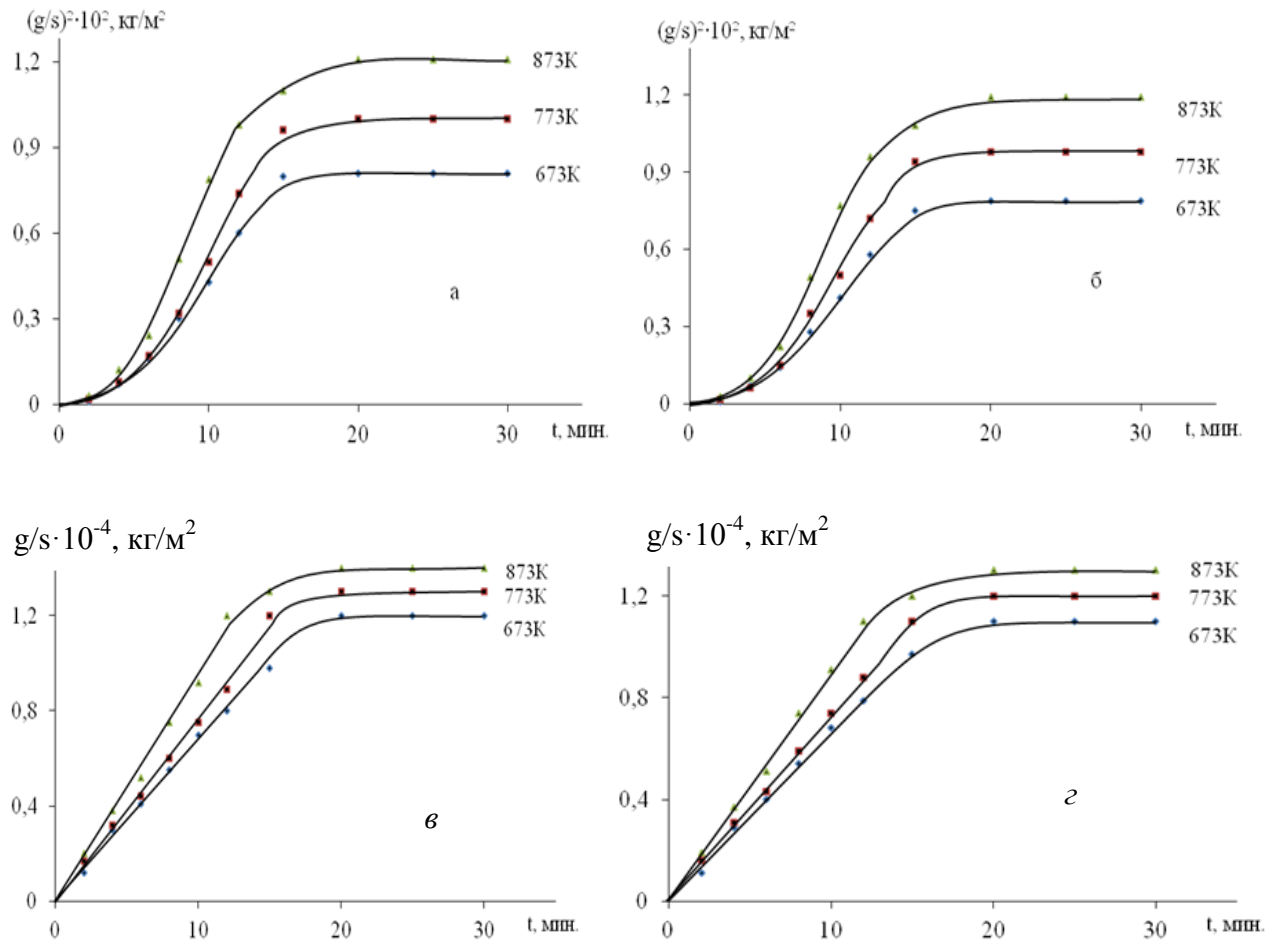


Рисунок 3.14 – Квадратичные (а, б) и обычные (в,г) кривые окисления сплава Al+6%Li с празеодимом: мас. %: - 0,01(а); 0,05(б); 0,10(в); 0,50(г).

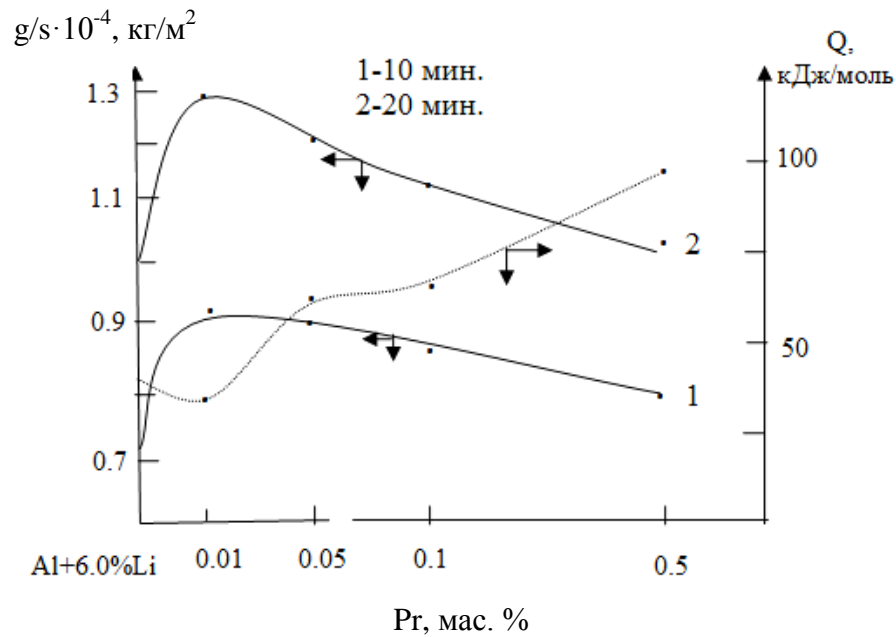


Рисунок 3.15 - Изохроны окисления сплава Al+6%Li с празеодимом при 873К.

Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту окисления (таблица 3.10).

Таблица 3.10 - Кинетические и энергетические параметры окисления сплава Al+6%Li с празеодимом

Содерж. Pr в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления T, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	673	2.07	33.4
	773	2.70	
	873	3.45	
0.05	673	1.84	51.9
	773	2.23	
	873	3.07	
0.1	673	1.58	68.5
	773	2.02	
	873	2.92	
0.5	673	1.33	95.6
	773	1.95	
	873	2.86	

Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li+Pr для определения механизма окисления сплавов в твердом состоянии нами с помощью программы Excel были установлены уравнения кинетических кривых окисления со значением коэффициента регрессии $R = 0,995 \div 0,999$ (таблица 3.11), где $y = g/s$, ($\text{кг}^2/\text{м}^4$) и $x = t$, (мин.). Полученные уравнения свидетельствуют не о параболическом, а о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов.

Таблица 3.11 - Результаты обработки кривых окисления Al+6%Li, легированного празеодимом в твёрдом состоянии

Содерж. Pr в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления	Коэффициент регрессии, R ² , %
0.0	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0.997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0687x$	0.997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,06x$	0.996
0.01	673	$y = 3E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0004x^3 - 0,0035x^2 + 0,0787x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0053x^2 + 0,0542x$	0.991
	873	$y = 9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0073x^2 + 0,0673x$	0.993
0.05	673	$y = 4E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0037x^2 + 0,0538x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0047x^2 + 0,0568x$	0.996
	873	$y = -8E-08x^5 + 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0066x^2 + 0,0707x$	0.997
0.1	673	$y = 1E-05x^4 - 0,0007x^3 + 0,014x^2 - 0,0309x$	0.993
	773	$y = 1E-05x^4 - 0,0009x^3 + 0,0175x^2 - 0,0438x$	0.991
	873	$y = -6E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0,0021x^3 + 0,0297x^2 - 0,0623x$	0.993
0.5	673	$y = 1E-07x^5 + 2E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0112x^2 - 0,0237x$	0.995
	773	$y = -1E-07x^6 + 1E-05x^5 - 0,0003x^4 + 0,0042x^3 - 0,0156x^2 + 0,0285x$	0.998
	873	$y = -6E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0,0021x^3 + 0,03x^2 - 0,0671x$	0.993

3.6. Кинетика окисления сплава Al+6%Li с неодимом в твердом состоянии

Кривые окисления сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством неодима, показаны на рисунке 3.16. Кинетические кривые исходного сплава и модифицированных неодимом сплавов указывают на рост массы образцов в начальном и последующем этапе окисления.

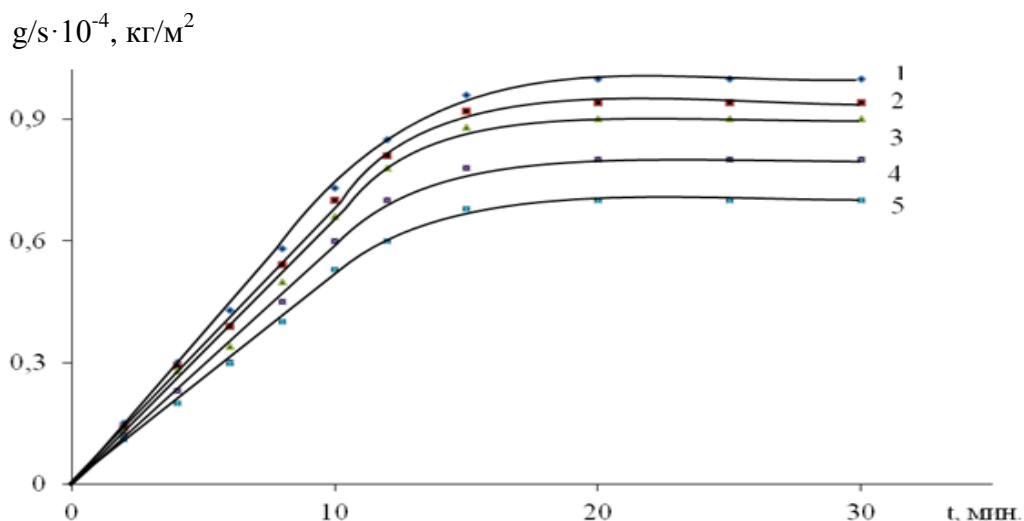


Рисунок 3.16 - Кривые окисления сплава Al+6%Li(1), легированного неодимом, мас. %: 2-0.01, 2-0.05, 3- 0.1, 4-0.5 при $T = 873$ К.

Процесс окисления завершается к 25 мин., поскольку не изменяется вес образца. Модифицированные неодимом сплавы имеют увеличенную окисляемость, чем исходные сплавы. Энергия активации данного процесса также изменяется в пределах 93,5-35,2 кДж/моль для двойного (Al+6%Li) и тройного сплава (Al+6%Li+0.5Nd) (таблица 3.12). Повышение температуры, независимо от концентрации модифицирующей добавки, приводит к росту окисления (рисунок 3.17).

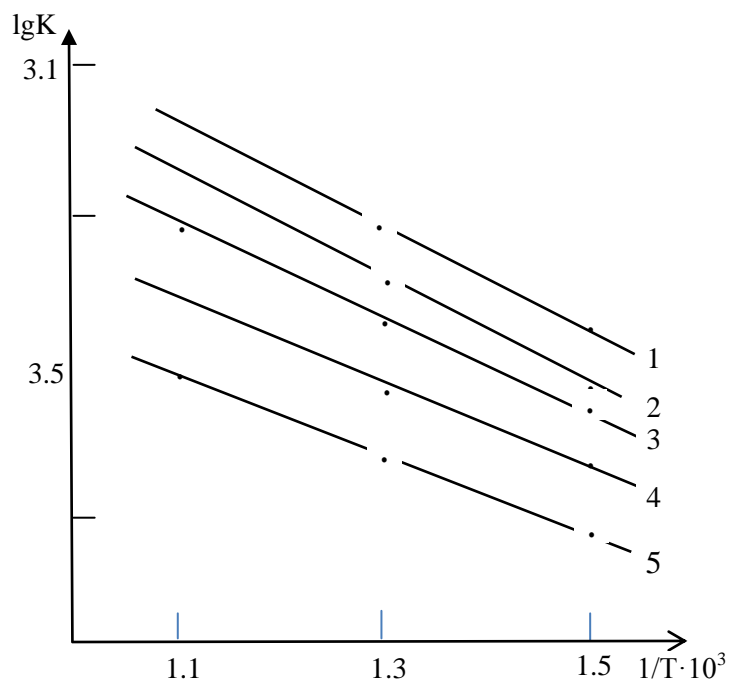


Рисунок 3.17 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Al+6%Li (1) с неодимом, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5).

Таблица 3.12 - Кинетические и энергетические параметры окисления сплава Al+6%Li с неодимом

Содерж. Nd в сплаве Al+6%Li, мас. %	Температура окисления T, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	673	2.00	37.6
	773	2.61	
	873	3.40	
0.05	673	1.94	41.8
	773	2.43	
	873	3.38	
0.1	673	1.54	64.9
	773	2.22	
	873	3.16	
0.5	673	1.22	93.5
	773	1.98	
	873	2.91	

3.7. Обсуждение результатов

Редкоземельные элементы (РЗЭ) с учетом сырьевых ресурсов обладают редким комплексом свойств и обеспечивают широкую перспективу ими употребления в приборостроении, металлургии и машиностроении. Отсюда следует необходимость расширения и значительного углубления опытных и научно-исследовательских работ в данном направлении.

Как известно, процесс окисления различных сплавов определяется процессом диффузии разных компонентов через оксидную плёнку, что связано с обогащением внутренних слоев оксида. В подобном случае

кинетика окисления сменяется в периоде процесса. Оксиды церия, входя в состав защищаемого металла оксидов, облегчают или затрудняют диффузию иона этого металла, замедляют или ускоряют процесс окисления. В результате скорость окисления подчиняется временному или параболическому закону.

Возможно влияние на окисление концентрации легирующего элемента в исходном сплаве. Имеет место формирование интерметаллических фаз с более прочной связью и температурой плавления. Необходимо учесть также так называемый объёмный фактор. Если объём сформированного оксида меньше объёма металла, тогда следует ожидать тонкую, а не толстую оксидную плёнку, что характерно для оксидов РЗЭ.

При окислении металлов обычно имеет место протекание процесса окисления в диффузионном режиме. В случае диффузии атомов металла сквозь оксидную плёнку можно предположить, что зоной роста пленки будет внешняя поверхность образца, и наоборот, если через оксидную плёнку диффундирует, главным образом, кислород, рост плёнки будет происходить на границе между металлом и плёнкой.

Суммарную скорость окисления следует ожидать от сложения целого ряда этапов, различных по своей природе. Тогда можно проследить закономерности, соответствующие при окислении сплавов. Так, для исследованных систем общая тенденция имеет место к усилению скорости окисления при повышении температуры.

Как видно из таблицы 3.13. добавки лантана и церия увеличивают окисляемость исходного сплава Al+6%Li, а добавки иттрия, празеодима и неодима повышают устойчивость сплава Al+6%Li к окислению. Значения привеса плёнки оксида алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗЭ сходны между собой и составляют 27-35.2 кг/м.

На рисунке 3.18 показаны ИК-спектры продуктов окисления сплава Al+6%Li с РЗМ. Как показали исследования при окислении сплавов

продукты окисления сплавов представлены, как оксиды простых и сложных составов.

Таблица 3.13 - Зависимость энергии активации окисления сплава Al+6%Li с РЗМ [103-106]

РЗМ \ Содержание РЗМ в сплаве, мас. %	Содержание РЗМ в сплаве, мас. %				
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
-	35,2	-	-	-	-
Y	35,2	38,8	42,3	60,1	85,3
La	35,2	32,7	32,7	28,8	17,3
Ce	35,2	34,0	32,6	29,3	25,7
Pr	35,2	33,4	51,9	68,5	95,6
Nd	35,2	37,6	41,8	64,9	93,5

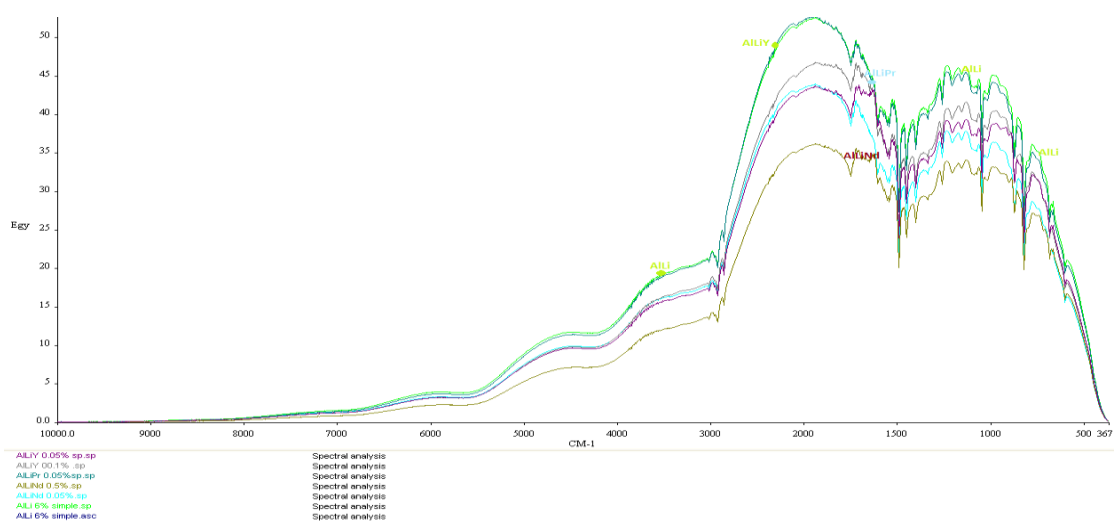


Рисунок 3.18 - ИК-спектры продуктов окисления алюминиевого сплава Al+6%Li + (0.01; 0.05; 0,1; 0,5 мас. %) Y (Pr и Nd).

В ИК-спектрах продуктов окисления сплава Al+6%Li с РЗМ (рисунок 3.18) частоты поглощения при 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 можно отнести к связям в Al_2O_3 . Полосы поглощения с такими величинами чаще всего

отмечаются в оксидах тройных сплавов, которые содержат наименьшее количество (0.01; 0.05; 0,1; 0,5 мас.%) редкоземельных элементов.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

Электрохимические исследования сплава Al+6%Li с литием и РЗЭ проводились на приборе потенциостат ПИ-50-11 потенциостатическим методом в режиме потенциодинамики (скорость развёртки 2мВ/с). Исследования проводили как подробно описано в работах [107-114]. Температура раствора (20⁰С) поддерживалась постоянно в ячейке термостатом МЛШ-8. Электроды сравнения – хлорсеребряный, а вспомогательным – платиновый.

Образцы сплава поляризовали от установившегося потенциала при погружении в раствор NaCl до увеличения тока по итоге питтингообразования в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая 1). Затем в направлении обратном поляризовали до потенциала -1600мВ (рисунок 4.1, кривые II и III) где происходило подщелачивание слоя приэлектродной поверхности сплава, в итоге образцы сплава поляризовали снова в положительную сторону (рисунок 4.1, кривая 4).

Исследования проводили в нейтральной среде раствора NaCl с учётом влияния хлорид-ионов на электрохимическое поведение сплава Al+6%Li с РЗЭ. Из этих поляризационных кривых находили основные электрохимические параметры сплавов: потенциалы питтингообразования, ток коррозии и репассивации, определяемые обратный ход анодных кривых. Расчеты основных электрохимических характеристик, как тока коррозии процесса, проводили по кривой катода, применив таффеловский наклон $B_k = 0.12V$, так как в нейтральной среде процесс питтинговой коррозии алюминиевых сплавов учитывает катодную реакцию ионизация кислорода [107]. Скорость коррозии рассчитали как функцию тока коррозии по формуле:

$K = i_{\text{кор}} \cdot k$, где: $k = 0.335 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ для алюминия [111].

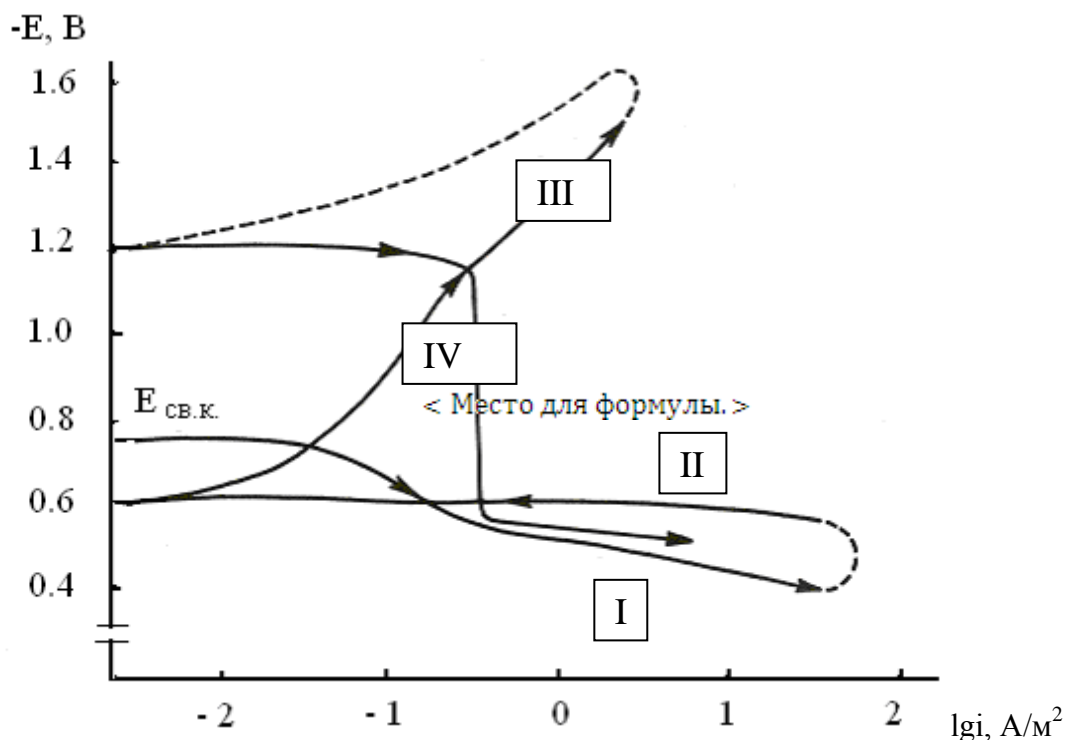


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная (2мВ/с) кривая алюминия марки (А995) в среде электролита 3%-ного NaCl.

По ходу изучения полных поляризационных кривых определяли электрохимические параметры:

- $E_{\text{ст.}}$ или $E_{\text{св.к.}}$ - стационарный или потенциал свободной коррозии;
- $E_{\text{рп.}}$ - потенциал репассивации;
- $E_{\text{п.о.}}$ - потенциал питтингообразования;
- $E_{\text{кор.}}$ - потенциал коррозии;
- $i_{\text{кор.}}$ - ток коррозии.

Поскольку на величину потенциалов коррозии существенно влияет сбор рабочей поверхности сплава, поверхность образцов зачищали наждачной бумагой, затем промывали дистиллированной водой, полировали на фильтровальной бумаге и сушили на воздухе.

4.2. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6%Li

Исследование проводили по вышеуказанной методике, которая отражена в работах [107-114]. Результаты испытания сплава Al+6%Li с лантаном обобщены на рисунке 4.2 и в таблице 4.1.

Приведена временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+6%Li, содержащего различное количество лантана в растворе NaCl. Видно усиленное смещение данного потенциала в начале этапа в положительную часть как для сплава Al-Li и сплавов Al-Li-Ln независимо от время протекания процесса. Исследованием показано смещение указанного потенциала ($E_{св.кор.}$) алюминиево-литиевого сплава в отрицательную область при добавках лантана. Выдерживание образца при 1 часе подвергает установлению данного потенциала, в связи с формированием защитной плёнки оксида на поверхности образцов [107]. Так, если $E_{св.кор.}$ стабилизируется для сплава Al+6%Li при 1ч., то данный процесс для легированных сплавов лантаном завершается при 40-50мин., и это отмечает при ускорении процесса образование защитного слоя (рисунок 4.2). Более положительные величины потенциала (-0.910В) характерны сплавам Al+6%Li с 0.01% лантаном. Подобное наблюдение имеет место в исследованных средах [109].

Для выяснения оценки устойчивости и механизма коррозии сплавов в растворе хлористого натрия различной концентрации проведены исследования характеристик электрохимических свойств сплавов. Обобщенные в таблице 4.1 и показанные на рисунке 4.3 результаты исследования, касающиеся электрохимических характеристик сплавов в условиях опыта, прослеживают следующую закономерность: смещается потенциал свободной коррозии в отрицательную, а потенциалы репассивация и питтингообразования в сторону положительных значений при легировании сплава Al+6%Li лантаном.

Рост концентрации ионов хлорида приводит к смещению потенциалов питтингообразования и коррозии в сторону отрицательных величин, что

удостоверяет об уменьшении коррозионной устойчивости сплавов при усилении коррозионной среды (таблица 4.1).

Минимальные значения скорости коррозии в данных средах относятся к сплаву, содержащему 0,05% лантана, дальнейший рост его концентрации увеличивает плотность тока коррозии и снижает коррозионную устойчивость.

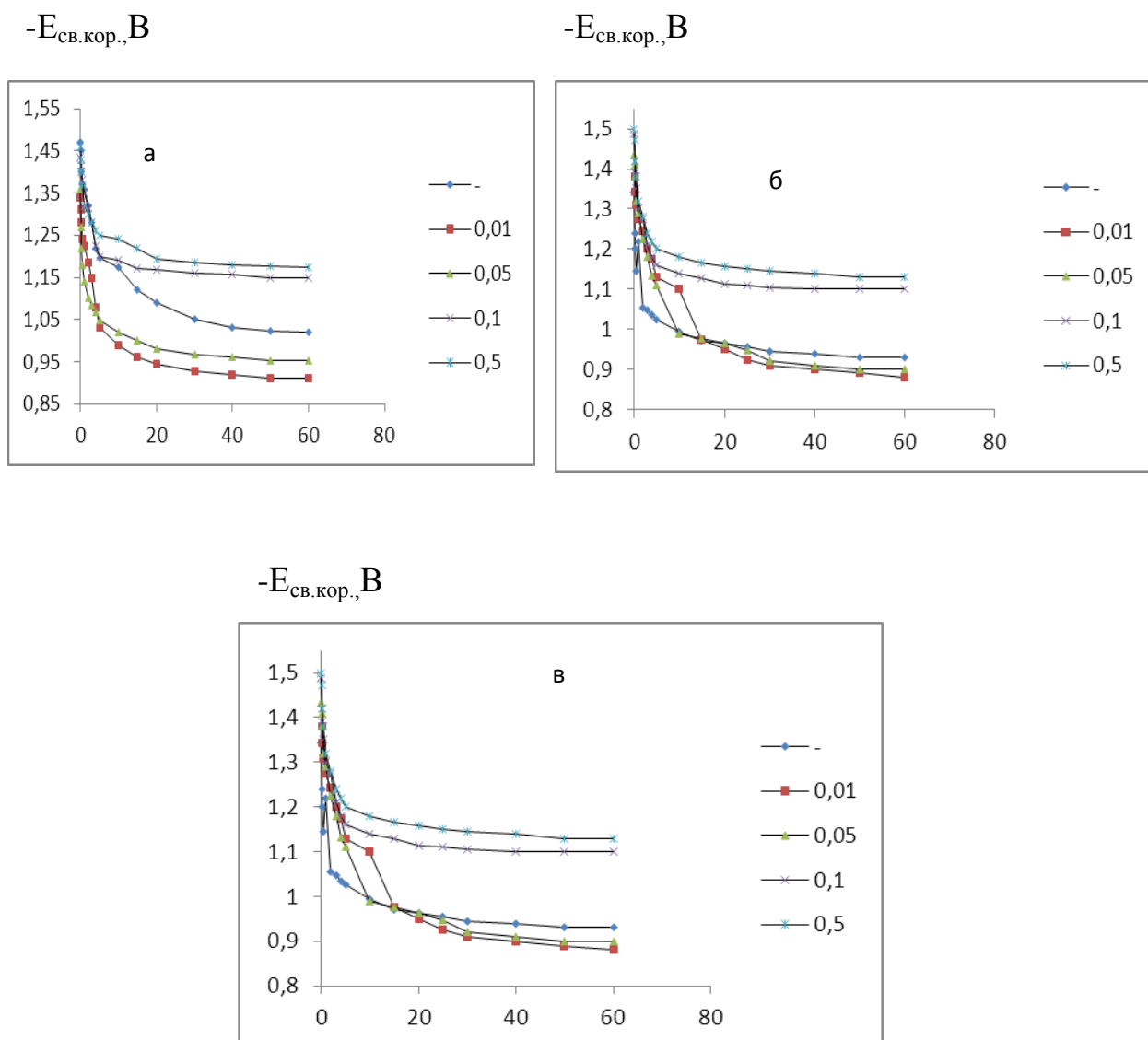


Рисунок 4.2 Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава Al+6%Li (1), содержащего лантан, от времени, мас.‰: 0.01(2), 0.05(3), 0.10(4), 0.5(5). Электролит-раствор NaCl, мас.‰: а-3.0, б-0.3, в-0.03%.

Из рисунка 4.3 видно, что повторный ход поляризационной анодной кривой (следом катодной поляризации образца) позволяет исключить действие

оксидной пленки. Также видно присутствие лантана, изменяющие ход данной кривой в области меньших значений тока коррозии и при этом повышается потенциал питтингообразования с ростом концентрации модифицирующего компонента (до 0,5%) к наиболее положительным значениям. Когда растёт концентрация хлорид-ионов, то и потенциал питтингообразования увеличивается также, как и другие потенциалы.

Таблица 4.1 - Анодные характеристики сплава Al+6%Li с лантаном в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Количества лантана, мас. %	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{по.}	-E _{рп.}	i _{кор.}	К·10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² .ч
0,03	-	0,830	0,970	0,650	0,680	0,055	19,25
	0.01	0,860	1,380	0,640	0,680	0,053	17,75
	0.05	0,890	1,320	0,610	0,660	0,036	12,06
	0.10	0,980	1,300	0,600	0,640	0,044	14,74
	0.50	1,100	1,260	0,580	0,620	0,050	16,75
0,3	-	0,930	1,000	0,680	0,700	0,060	20,01
	0.01	0,880	1,420	0,660	0,700	0,056	18,76
	0.05	0,900	1,350	0,620	0,680	0,038	12,73
	0.10	1,110	1,334	0,620	0,660	0,050	16,75
	0.50	1,130	1,280	0,600	0,640	0,060	20,10
3,0	-	1.020	1.080	0.680	0.720	0.080	26.8
	0.01	0.910	1.460	0.630	0.680	0.060	20.01
	0.05	0.954	1.375	0.620	0.660	0.044	14.74
	0.10	1.150	1.364	0.610	0.660	0.052	17.42
	0.50	1.175	1.345	0.600	0.650	0.064	21.44

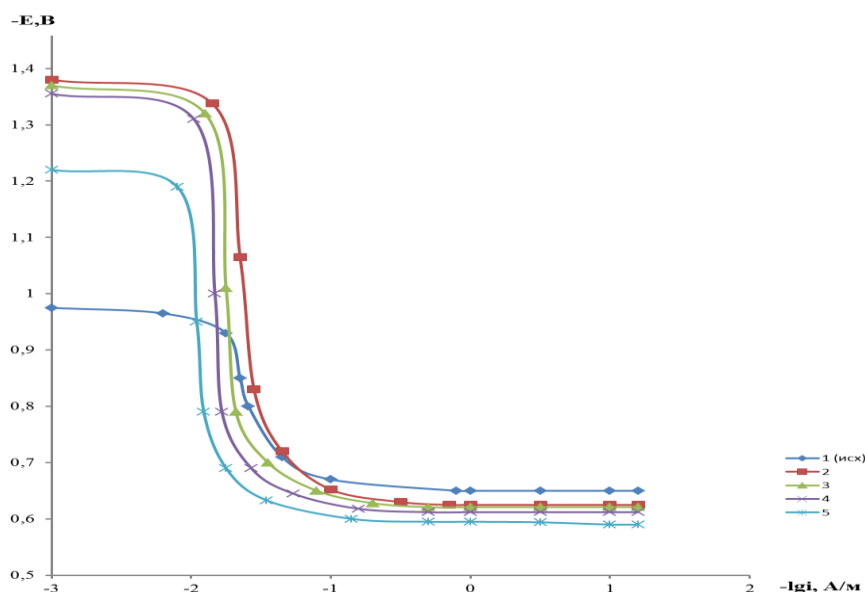


Рисунок 4.3 - Потенциодинамические (2мВ/с) анодные поляризационные кривые сплава Al+6 % Li (1), содержащего лантан (2-5). Электролит- 3% - ный раствор NaCl. E-потенциал(В), i-плотность тока($A \cdot m^{-2}$). Обозначение о же, что и на рис. 4.2.

В целом, можно констатировать положительное влияние добавок лантана в пределах исследованных составов (0,05-0,5 мас.%) на коррозионно-электрохимические свойства алюминиево-литиевого сплава состава Al+6 % Li, что объясняется модифицирующим влиянием лантана на микроструктуру исходного сплава.

4.3. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl

В системе литий-иттрий имеет место несмешиваемость в жидком состоянии, которая незначительно распространяется в глубь тройной системы алюминий-литий-иттрий. В равновесии с алюминием находятся интерметаллиды AlLi и Al_3Y . Двухфазное равновесие имеет место между AlLi- Al_3Y . Тройных соединений в системе алюминий-литий-иттрий не обнаружено [22]. Поверхностная морфология на оптическом микроскопе LEICA AXIO VIZION (Carl Zeiss) (департамент индустриальной инженерии

Падуанского университета г. Падуа, Италия) (рис. 4.3) [115-121].

Показанные в таблицах 4.2-4.5 зависимости потенциала коррозии исходного Al+6%Li сплава и с содержанием иттрия от времени удостоверяют, что при погружении сплава на начальных минутах в растворе NaCl происходит быстрое смещение потенциала в сторону положительных значений. У немодифицированного сплава при 40 мин. происходит стабилизация потенциала коррозии, а при 30 мин. у модифицированных сплавов это происходит при относительно высокой пассивации под влиянием добавки иттрия.

Таблица 4.2 - Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al+6%Li с иттрием во времени в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Добавок иттрия, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1.470	1.520	1.460	1.425	1.360
1/8	1.450	1.470	1.420	1.400	1.300
1/4	1.400	1.455	1.380	1.380	1.270
1/2	1.370	1.420	1.350	1.360	1.240
1	1.360	1.400	1.300	1.350	1.200
2	1.320	1.380	1.280	1.334	1.178
3	1.280	1.350	1.266	1.280	1.160
4	1.220	1.330	1.258	1.224	1.130
5	1.195	1.315	1.249	1.200	1.110
10	1.174	1.305	1.220	1.190	1.100
15	1.120	1.290	1.210	1.172	0.980
20	1.090	1.284	1.200	1.168	0.974
30	1.050	1.280	1.196	1.150	0.960
40	1.030	1.277	1.180	1.146	0.955
50	1.022	1.275	1.174	1.130	0.950
60	1.020	1.275	1.174	1.130	0.950

Потенциал $-E_{\text{св.кор.}}$ немодифицированного сплава вслед за 1ч выдержки в 3%-ом растворе NaCl равняется -1.020В, а для модифицированного сплава с 0.50% Y составляет -0.950В.

Зависимости изменения потенциала $E_{\text{св.кор.}}$ сплава Al+6%Li от добавок иттрия имеют инных характер. При содержании в сплаве до 0,05мас.%

иттрия потенциал свободной коррозии обладает отрицательным значением по сравнению с двойным сплавом. Увеличение концентрации иттрия сдвигает данный потенциал к положительным значениям.

Таблица 4.3 - Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al+6% Li от содержания иттрия в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание иттрия, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1,342	1,35	1,334	1,300	1,280
1/8	1,240	1,28	1,310	1,267	1,243
1/4	1,200	1,264	1,280	1,240	1,200
1/2	1,145	1,22	1,220	1,217	1,180
1	1,220	1,19	1,190	1,200	1,140
2	1,054	1,174	1,125	1,175	1,117
3	1,047	1,165	1,100	1,133	1,000
4	1,035	1,12	1,083	1,100	0,977
5	1,025	1,09	1,071	1,060	0,965
10	0,994	1,077	1,050	1,040	0,954
15	0,970	1,062	1,037	1,028	0,946
20	0,964	1,033	1,018	1,000	0,940
30	0,955	1,02	1,004	0,987	0,935
40	0,945	0,999	0,980	0,957	0,927
50	0,940	0,982	0,960	0,940	0,920
60	0,930	0,98	0,950	0,933	0,913

Данные таблицы 4.4 показывают, что добавки иттрия к сплаву Al+6% Li в трех исследованных средах электролита NaCl сдвигают потенциалы коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($-E_{\text{по.}}$), репассивации ($-E_{\text{рп.}}$) сплавов к положительным значениям, что свидетельствует об улучшении пассивируемости образующихся питтинговых коррозионных очагов в нейтральной среде. Рост концентрации ионов хлора смещают к отрицательным значениям потенциала коррозии, что удостоверяет о понижении стойкости коррозии сплавов при агрессии коррозионной среды

(таблица 4.5). Сменяется все это сопровождением соответствующих изменений тока коррозии плотностей и скорости коррозии. Добавки иттрия до 0,50 мас.% в 0,03; 0,3; 3%-ную среду электролита NaCl увеличивают антикоррозию алюминиево-литиевых сплавов, и это объясняется формированием бездефектной и более устойчивой защитной пленки, отличающейся стойкостью к хлорид-ионам.

Таблица 4.4 - Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита 0,03 %-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание иттрия, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1,155	1,360	1,330	1,300	1,278
1/8	1,120	1,320	1,315	1,275	1,200
1/4	1,105	1,300	1,290	1,220	1,180
1/2	1,090	1,270	1,277	1,190	1,120
1	1,075	1,230	1,230	1,155	1,100
2	1,050	1,180	1,200	1,130	1,080
3	1,030	1,150	1,170	1,100	1,050
4	1,015	1,120	1,140	1,086	1,020
5	0,995	1,100	1,120	1,050	1,000
10	0,944	0,990	1,000	1,010	0,970
15	0,925	0,980	0,975	0,970	0,927
20	0,875	0,968	0,950	0,920	0,875
30	0,890	0,954	0,930	0,880	0,850
40	0,850	0,945	0,920	0,862	0,833
50	0,830	0,940	0,910	0,850	0,820
60	0,830	0,940	0,910	0,850	0,820

Таблица 4.5 - Анодные характеристики сплава Al+6%Li, с иттрием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Количес- тва иттрия, мас. %	Электрохимические (х.с.э) потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.}	K · 10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² ·ч
0,03	-	0,830	0,970	0,650	0,680	0,055	18,43
	0.01	0,940	1,380	0,620	0,660	0,056	18,76
	0.05	0,910	1,350	0,610	0,640	0,038	12,73
	0.10	0,850	1,320	0,600	0,620	0,040	13,40
	0.50	0,820	1,220	0,580	0,620	0,035	11,73
0,3	-	0,930	1,000	0,680	0,700	0,060	20,01
	0.01	1,110	1,430	0,630	0,680	0,062	20,77
	0.05	0,950	1,360	0,620	0,660	0,047	15,75
	0.10	0,930	1,342	0,620	0,650	0,042	14,07
	0.50	0,910	1,250	0,600	0,640	0,038	12,73
3,0	-	1.020	1.080	0.680	0.720	0.080	26.8
	0.01	1.257	1.465	0.650	0.700	0.072	24,12
	0.05	1.174	1.384	0.640	0.680	0.064	21,44
	0.10	1.130	1.370	0.620	0.660	0.052	17,42
	0.50	0,950	1.350	0.620	0.650	0.044	14,74

С целью выявления оценки коррозии и механизма коррозии сплавов в растворе 0.03, 03 и 3% NaCl потенциостатическим методом проведены электрохимические исследования со скоростью развертки потенциала 2мВ · с⁻¹ (таблица 4.5, рисунок 4.4).

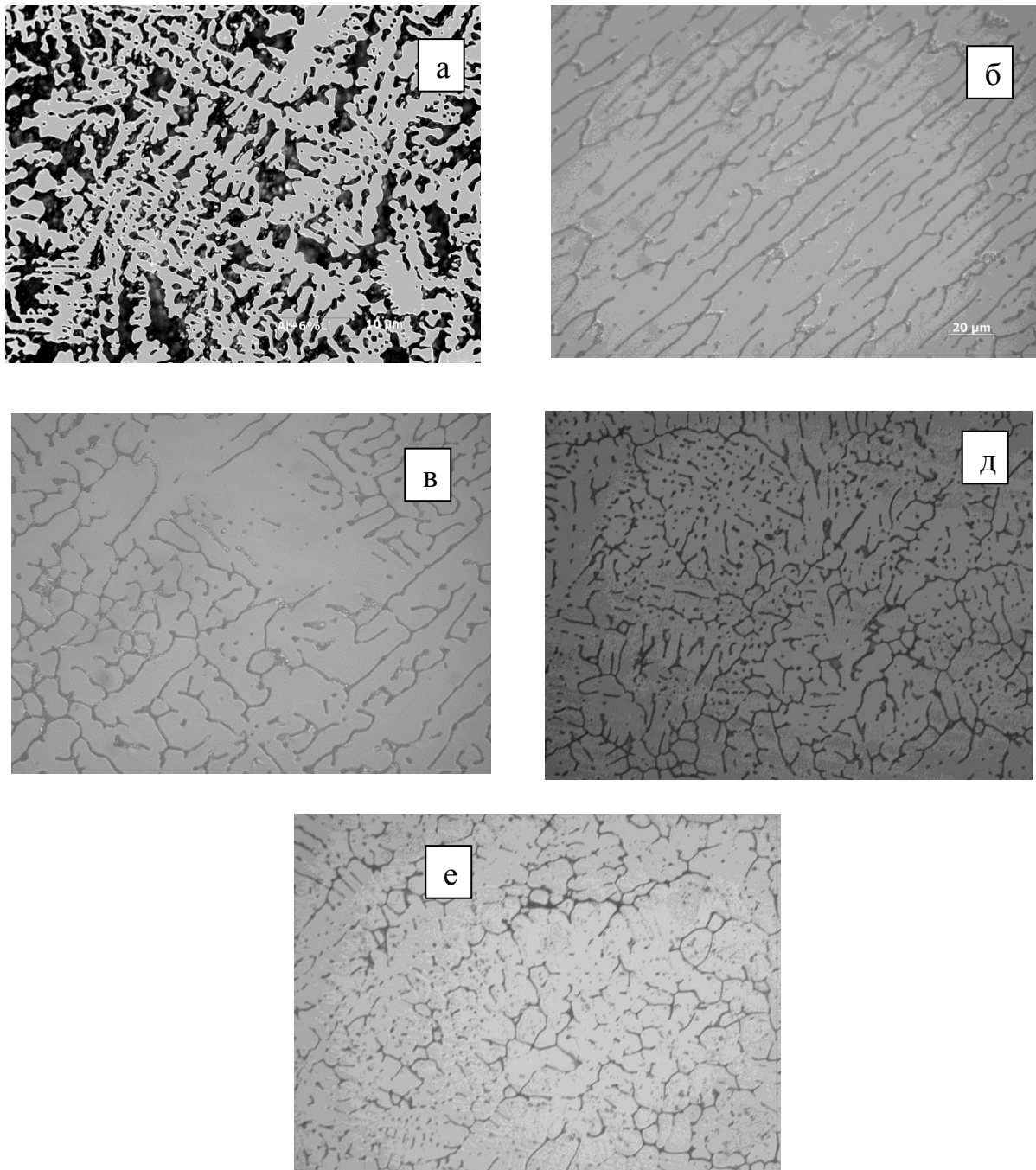


Рисунок 4.4 - Микроструктуры (x200) сплава Al+6%Li (а), содержащего иттрий, мас. %: б-0.01, в-0.05, г-0.1, д-0.5.

4.4. Анодное поведение сплава Al+6%Li с церием в среде электролита NaCl

Зависимости потенциалов $E_{с.к.}$ сплава Al+6%Li и данного сплава с содержанием церия (таблица 4.6) указывают на усиление смещения потенциала сплавов впервые минуты введения в раствор хлористого натрия в области положительных величин.

Таблица 4.6 - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава Al+6%Li, модифицированного церием во времени, в среде электролита 3%-ного NaCl.

Время выдержки, минут	Добавки церия, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1.470	1.330	1.315	1.420	1.455
1/8	1.450	1.280	1.277	1.385	1.410
1/4	1.400	1.230	1.250	1.350	1.380
1/2	1.370	1.200	1.220	1.320	1.360
1	1.360	1.170	1.200	1.300	1.330
2	1.320	1.120	1.186	1.284	1.300
3	1.280	1.085	1.144	1.250	1.277
4	1.220	1.068	1.080	1.224	1.260
5	1.195	1.049	1.020	1.200	1.250
10	1.174	1.020	0.988	1.190	1.240
15	1.120	1.000	0.960	1.172	1.200
20	1.090	0.960	0.944	1.168	1.190
30	1.050	0.945	0.927	1.140	1.180
40	1.030	0.938	0.920	1.135	1.174
50	1.022	0.930	0.900	1.126	1.160
60	1.020	0.930	0.900	1.126	1.160

Наблюдается постоянное значение потенциала $-E_{св.кор.}$ у немодифицированного сплава при длительности 20-40 минут процесса, а в случае с модифицированными сплавами это постоянство значений наблюдается только при 40 минутах, что относительно подтверждает их высокую пассивацию под воздействием добавок церия. Так, после одного

часа наблюдения в 3%-ной среде NaCl указанный потенциал немодифицированного сплава составляет -1,020 В и он равняется 0,900 В для модифицированного сплава с содержанием церия 0.05%. Однако изменение данного потенциала для сплава Al+6%Li от добавок церия имеет другой характер. Данный потенциал $E_{с.к.}$ сплава с содержанием до 0,05% модифицирующего элемента-церия имеет положительное значение, чем исходный сплав. При росте состава исследуемых сплавов несколько увеличивается указанный потенциал коррозии смещением в направлении отрицательных значений.

Что касается параметров электрохимических характеристик потенциалов $-E_{св.кор.}$, $-E_{по.}$ и $-E_{рп.}$ коррозии изученных сплавов при данных условиях, то можно выявить следующую закономерность: данные потенциалы с ростом концентрации компонента сплава и хлоридсодержащей среды смещаются как к положительным, так и к отрицательным значениям наблюдаемых потенциалов, что сопровождается уменьшением и увеличением скорости коррозии исходного двойного сплава Al-Li-Ce, соответственно в растворе хлорида натрия (таблица 4.7). Например, величина скорости коррозии двойного сплава 26.80 г/м²*ч. уже при добавлении незначительной добавки (0.01%) церия изменяется в 2 раза и составляет 13.40 г/м²*ч, где расчёт скорости коррозии образцов сплавов определяли из катодной ветви поляризационных кривых.

Таблица 4.7 - Анодные характеристики сплава Al+6%Li с церием в среде 3%-ного электролита NaCl

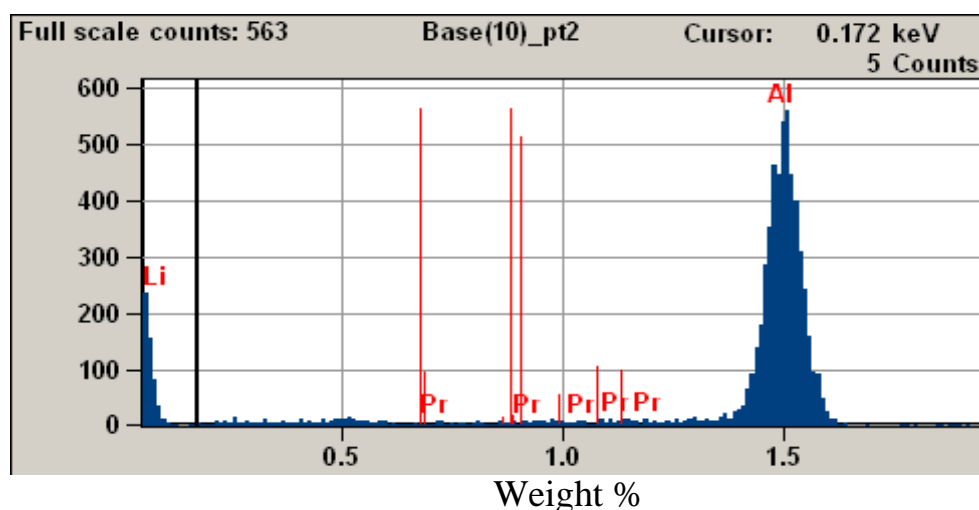
Содерж. церия, мас. %	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{по.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.}$	$K \cdot 10^{-3}$
					А/м ²	г/м ² .ч
-	1.020	1.080	0.680	0.720	0.080	26.80
0.01	0.900	1.430	0.660	0.720	0.040	13.40
0.05	0.930	1.360	0.640	0.710	0.034	11.39
0.10	1.126	1.350	0.620	0.700	0.038	12.73
0.50	1.160	1.330	0.600	0.680	0.042	14.07

Как видно, низкое значение скорости коррозии образцов в среде хлорида натрия относится сплаву, модифицированному 0,05 и 0,01% церием, а более исследованная концентрация модифицирующего компонента несколько повышает скорость коррозии сплава Al+6%Li, но не увеличивает коррозию, следовательно, стойкость против коррозии падает, но по устанавливаемой величине меньше (14,07 г/м²ч), чем найденному значению скорости коррозии немодифицирующего сплава (26,8 г/м²ч) (таблица 4.7).

Положительно действует модифицирующий компонент на анодную стойкость алюминиево-литиевого сплава состава Al+6%Li, что обусловливается образованием устойчивой и более бездефектной пленки оксида на поверхности сплава, отличающейся устойчивостью к иону хлора.

4.5. Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl

Состав исследуемых сплавов контролировали взвешиванием образцов и полученных сплавов при отклонении не более 1%. Состав и структура сплавов контролировался также анализом на электронном микроскопе SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) (рисунок 4.5).



	<i>Li</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Pr</i>
<i>Base(10)_pt1</i>	5.86		94.84	0.50
<i>Base(10)_pt2</i>	5.76		94.57	0.48
<i>Base(10)_pt3</i>	5.84		93.67	0.47

Рисунок 4.5 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина сплава Al+6%Li, содержащего 0,5мас % празеодима.

Микрорентгеноспектральный анализ на примере сплава Al+6%Li+0,5% Pr (мас.) проведен на сканирующем электронном микроскопе HITACHI 3600N, и результаты представлены на рисунке 4.5. Видно их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,76 ÷ 5,86 мас. %).

Приведенные в таблицах 4.8 и 4.9 изменения потенциала Ес.к. сплавов с празеодимом во время процесса независимо от концентрации раствора NaCl происходят в сторону положительных величин. Установлено, что образование питтингов на поверхности исследуемых сплавов может происходить по двум разным механизмам в зависимости от толщины оксидной пленки. Соответственно, имеется некоторая критическая толщина плёнки с. Если плёнка тоньше с, спустя очень непродолжительный инкубационный период на поверхности образуются многочисленные питтинги. Предполагается, что в случае тонких плёнок основной причиной появления питтингов является пробой пленки по туннельному механизму переноса электронов в дефектных местах. В случае толстых плёнок решающую роль играют Cl⁻-ионы, которые вызывают местное активное растворение оксида. При изучении локальной коррозии алюминия (99,99 %) в 3%-ном растворе NaCl авторами [107] подтверждена идея, что первоначально адсорбционный Cl⁻-ион образует растворимый комплекс с металлом, который диффундирует в раствор. Адсорбция хлорида идёт в тех местах, которые в последующем являются зародышами питтингов. Адсорбция хлорида зависит от потенциала электрода.

В таблице 4.9 показана выдержка сплавов до одного часа в растворе хлористого натрия с созданием защитной плёнки оксидов на поверхности сплавов. Сплавы подвергаются точечной коррозии, иногда разрушение металла совершается на отдельных участках образца, когда прочая поверхность находится в пассивном состоянии. Это связано с возникновением точечной коррозии сплавов, сильно зависящей от природы

анинов и концентрации хлорида. При переходе от раствора 0.03% хлористого натрия к 3%-ному NaCl отмечается снижение величины потенциала питтингообразования образцов с содержанием количества празеодима.

Таблица 4.8 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Al+6% Li, модифицированного празеодимом во времени, в растворе 3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание празеодима в сплаве, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1.470	1.280	1.220	1.238	1.266
1/4	1.400	1.190	1.130	1.150	1.180
1/2	1.370	1.150	1.100	1.120	1.160
1	1.360	1.115	1.070	1.100	1.140
2	1.320	1.094	1.020	1.084	1.100
3	1.280	1.044	1.000	1.060	1.166
4	1.220	1.000	0.980	1.034	1.154
5	1.195	0.978	0.974	1.020	1.110
10	1.174	0.955	0.955	1.010	1.098
15	1.120	0.930	0.938	0.990	1.077
20	1.090	0.914	0.930	0.985	1.050
30	1.050	0.900	0.925	0.976	1.030
40	1.030	0.892	0.922	0.970	0.985
50	1.022	0.884	0.920	0.960	0.980
60	1.020	0.880	0.920	0.960	0.980

Таблица 4.9 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Al+6% Li, легированного празеодимом от времени, в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин.	Содержание празеодима в сплаве, мас. %				
	-	0.01	0.05	0.10	0.5
0	1,342	1.250	1.200	1.210	1.232
1/4	1,200	1.177	1.124	1.130	1.160
1/2	1,145	1.130	1.088	1.090	1.130
1	1,220	1.100	1.050	1.062	1.115
2	1,054	1.074	1.020	1.037	1.100
3	1,047	1.028	1.000	1.020	1.072
4	1,035	0.982	0.977	0.984	1.058
5	1,025	0.964	0.963	0.960	1.034
10	0,994	0.935	0.945	0.940	1.010
15	0,970	0.920	0.930	0.935	0.990
20	0,964	0.900	0.920	0.930	0.977
30	0,945	0.878	0.900	0.926	0.965
40	0,940	0.870	0.890	0.910	0.960
50	0,930	0.864	0.888	0.900	0.955
60	0,930	0.860	0.888	0.900	0.950

Динамика смещения потенциалов питтингообразования, репассивация и коррозии сплава Al+6%Li при модифицировании празеодимом обуславливается плавным их изменением в положительном область до концентрации 0,05% празеодима. Рост добавки празеодима в исходном сплаве способствует смещению данных потенциалов в отрицательную область их величин. Добавки празеодима снижают скорость коррозии исходного сплава в изученной среде NaCl (таблица 4.10).

Таблица 4.10 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава

Al+6%Li, модифицированного празеодимом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Количества празеодима, мас.%	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор}	-E _{кор}	-E _{п.о}	-E _{рп}	i _{кор}	К·10 ⁻³
						А/м ²	г/м ² ·ч
0,03	-	0,830	0,970	0,650	0,680	0,055	8,43
	0.01	0,775	1,260	0,440	0,550	0,025	8,38
	0.05	0,780	1,246	0,422	0,534	0,020	6,70
	0.10	0,820	1,230	0,410	0,520	0,023	7,71
	0.50	0,896	1,200	0,400	0,520	0,024	8,04
0,3	-	0,930	1,000	0,680	0,700	0,060	20,10
	0.01	0,860	1,320	0,500	0,620	0,030	10,05
	0.05	0,888	1,314	0,540	0,600	0,025	8,38
	0.10	0,900	1,300	0,520	0,600	0,027	9,05
	0.50	0,950	1,280	0,500	0,570	0,028	9,36
3,0	-	1.020	1.080	0.680	0.720	0.080	26.8
	0.01	0.880	1.430	0.660	0.720	0.035	11,73
	0.05	0.920	1.360	0.640	0.710	0.028	9,38
	0.10	0,960	1.350	0.620	0.700	0.030	10,05
	0.50	0,980	1.330	0.600	0.680	0.032	10,72

Анодные ветви поляризационных кривых сплавов системы Al+6%Li+Pr представлены на рисунке 4.6. Сдвиг значения потенциалов в положительную часть свидетельствует о понижении скорости анодного растворения сплавов (как видно из кривых), особенно у составов с добавками празеодима 0.01-0,05 мас. %.

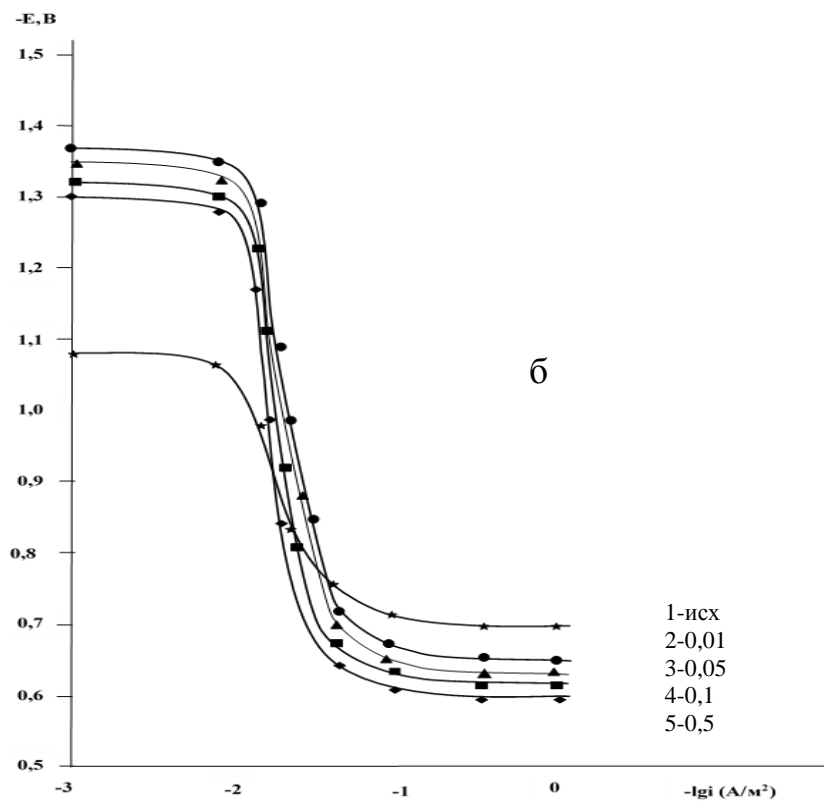
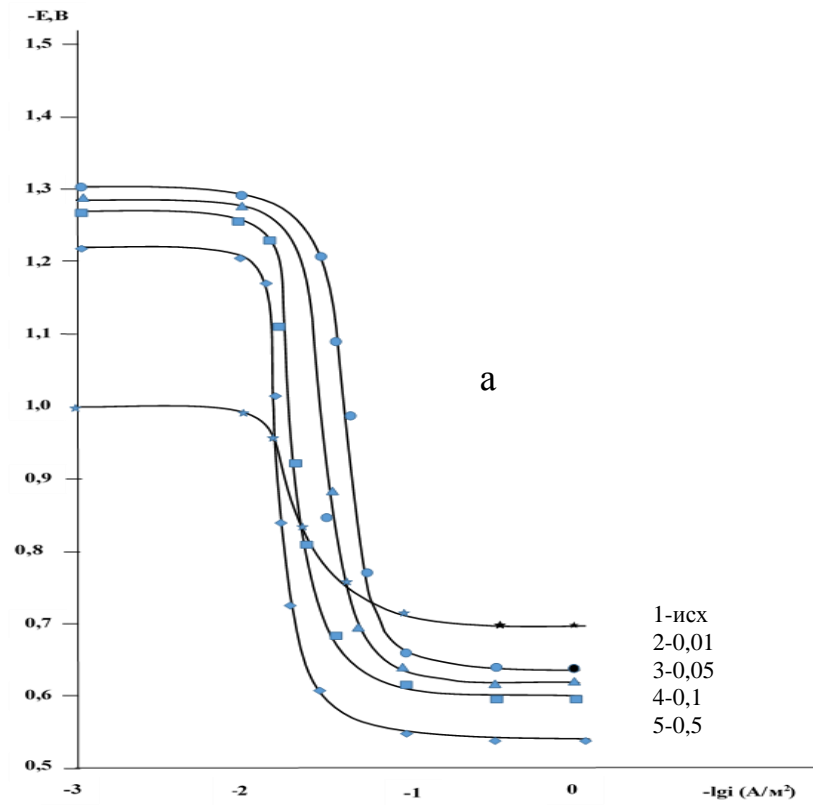


Рисунок 4.6 - Поляризационные (2мВ/с) анодные кривые сплава Al+6%Li(1), легированного празеодимом, мас.‰: 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4) и 0,5(5) в среде 0,3%(а) и 3%-ного (б) электролита NaCl.

Улучшение коррозионной стойкости сплава Al+6%Li, легированного празеодимом, объясняется модифицирующим действием последнего на микроструктуру эвтектики α -Al+AlLi. Как видно из рисунка 4.7, легирование празеодимом значительно измельчает структуру исходного сплава.

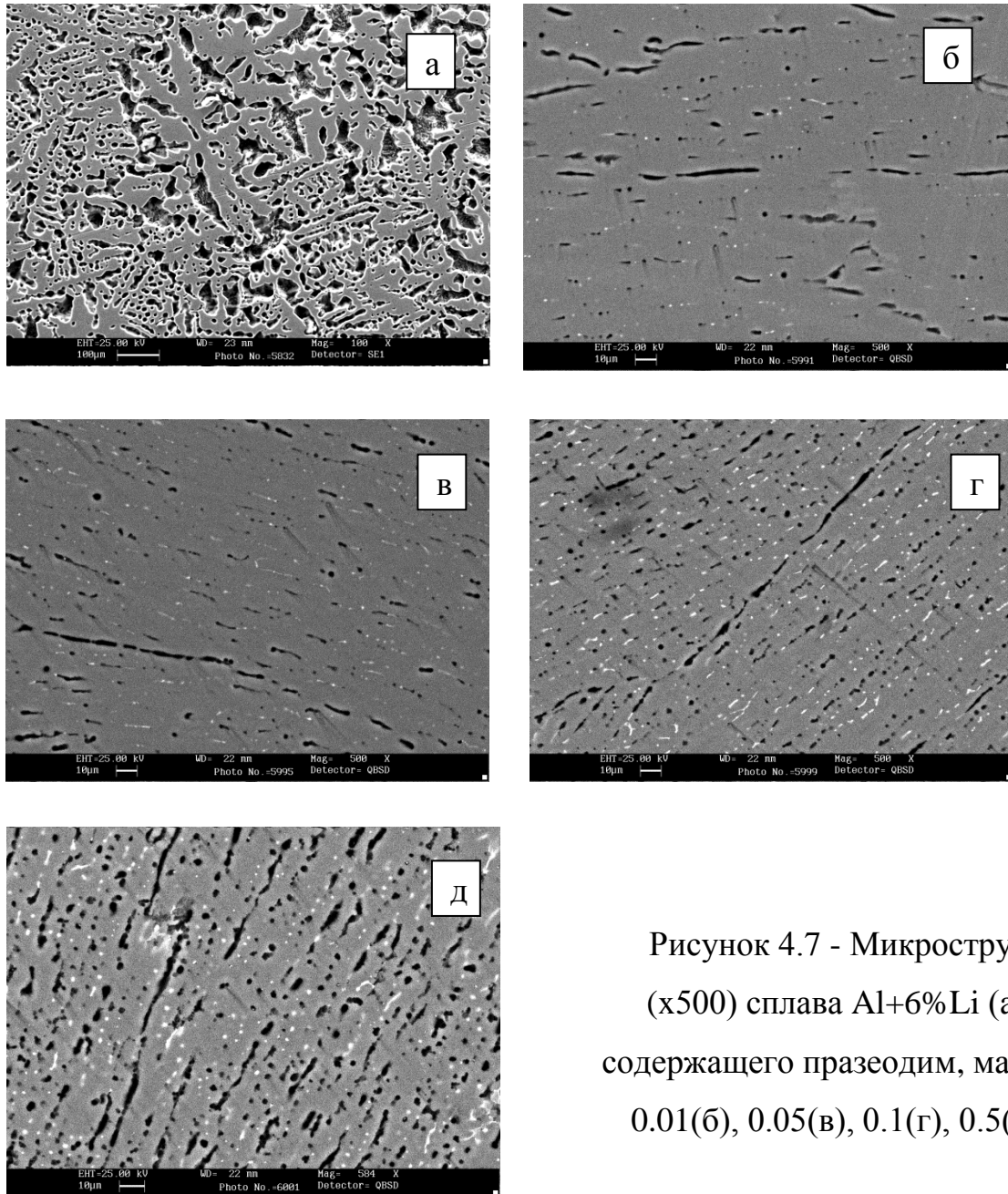


Рисунок 4.7 - Микроструктуры (x500) сплава Al+6%Li (а), содержащего празеодим, мас. %: 0.01(б), 0.05(в), 0.1(г), 0.5(д).

Таким образом, исследованием воздействия хлорид-иона на электрохимические параметры сплава Al+6%Li выявлено, что понижение концентрации среды в 10 и 100 раз снижают скорость коррозии сплавов.

4.6. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl

Состав и структура сплавов Al+6%Li контролировались анализом на электронном микроскопе SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) (рисунок 4.8).

Микрорентгеноспектральный анализ сплавов проведен на сканирующем электронном микроскопе HITACHI3600N. В качестве примера на рисунке 4.8 приведена рентгеноспектральная картина сплава состава Al+6%Li+0,5%Nd (мас.). Видно их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (6.1 мас. %).

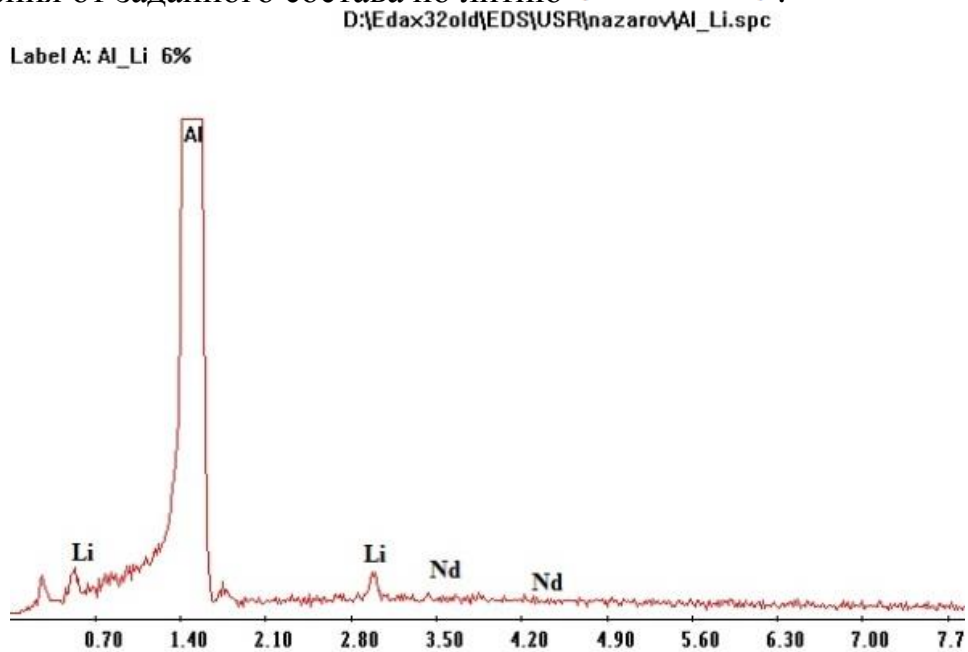


Рисунок 4.8 - Микрорентгеноспектральная дифракционная картина сплава состава Al+6%Li+0.5%Nd.

Временная зависимость потенциала $-E_{\text{св.кор.}}$ сплава Al+6%Li, модифицированного неодимом от времени, показывает характер и направление его сдвига. Отмечается для всех сплавов, независимо от двойного или модифицированного тройного сплава, среды хлористого натрия и времени процесса исследования, резкое смещение наблюдаемого потенциала коррозии $-E_{\text{св.кор.}}$ в положительную сторону, соответственно в начале процесса эксперимента (таблицы 4.11-4.13).

Таблица 4.11 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al+6%Li с неодимом во времени, в среде электролита 0,03% NaCl

Выдержки сплава, мин,	Добавки неодима, мас. %				
	-	0,01	0,05	0,10	0,5
0	1,155	1,136	1,140	1,160	1,180
1/4	1,105	1,077	1,084	1,088	1,100
1/2	1,090	1,040	1,055	1,054	1,165
1	1,075	1,015	1,026	1,025	1,037
2	1,050	0,985	1,010	1,000	1,010
3	1,030	0,968	0,965	0,975	0,968
4	1,015	0,922	0,942	0,948	0,942
5	0,995	0,874	0,918	0,920	0,930
10	0,944	0,855	0,890	0,900	0,900
15	0,925	0,840	0,868	0,884	0,890
20	0,875	0,830	0,837	0,860	0,884
30	0,890	0,800	0,812	0,833	0,875
40	0,850	0,770	0,790	0,820	0,868
50	0,830	0,765	0,782	0,805	0,862
60	0,830	0,764	0,780	0,800	0,860

Таблица 4.12 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Al+6%Li с неодимом от времени в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин,	Содержание неодима, мас.%				
	-	0,01	0,05	0,10	0,5
0	1,342	1,220	1,186	1,200	1,212
1/4	1,200	1,157	1,115	1,130	1,154
1/2	1,145	1,110	1,078	1,090	1,128
1	1,220	1,080	1,046	1,072	1,110
2	1,054	1,064	1,012	1,047	1,080
3	1,047	1,014	1,000	1,020	1,062
4	1,035	0,980	0,968	0,994	1,038
5	1,025	0,955	0,950	0,960	1,024
10	0,994	0,925	0,935	0,940	1,010
15	0,970	0,910	0,910	0,935	0,990
20	0,964	0,890	0,900	0,930	0,974
30	0,945	0,884	0,895	0,926	0,960
40	0,940	0,868	0,890	0,920	0,950
50	0,930	0,856	0,880	0,910	0,945
60	0,930	0,850	0,880	0,910	0,940

Показано, что добавки неодима менее 0,05 мас.% в исходном сплаве смещают потенциал $-E_{\text{св.кор.}}$ сплава Al+6%Li в наиболее положительную область. Дальнейший рост содержания при вышеуказанной концентрации модифицирующего компонента также способствует сдвигу данного потенциала в направлении отрицательных значений. Выдержка в течение 1 часа приводит к установлению потенциала $-E_{\text{св.кор.}}$, что связано с

образованием защитной плёнки на поверхности образцов сплавов. Формирование защитного слоя оксида на поверхности образца завершается к 40-50 минутам, при выдержке сплавов в длительности 1ч (таблица 4.13).

Таблица 4.13 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии $E_{св.кор}$ сплава Al+6% Li, легированного неодимом от времени, в среде электролита 3 %-ного NaCl

Время выдержки, мин,	Содержание неодима, мас.%				
	-	0,01	0,05	0,10	0,5
0	1,470	1,260	1,200	1,222	1,246
1/8	1,450	1,220	1,175	1,1860	1,210
1/4	1,400	1,184	1,130	1,150	1,170
1/2	1,370	1,157	1,100	1,110	1,120
1	1,360	1,122	1,064	1,090	1,100
2	1,320	1,098	1,020	1,064	1,070
3	1,280	1,036	1,000	1,040	1,066
4	1,220	1,000	0,990	1,024	1,044
5	1,195	0,978	0,984	1,010	1,035
10	1,174	0,945	0,965	0,990	1,022
15	1,120	0,910	0,948	0,980	1,010
20	1,090	0,890	0,930	0,965	0,990
30	1,050	0,884	0,922	0,956	0,985
40	1,030	0,880	0,910	0,950	0,980
50	1,022	0,876	0,900	0,940	0,975
60	1,020	0,875	0,900	0,940	0,974

Для определения протекания механизма коррозии и выявления оценки коррозионной устойчивости сплавов в растворе хлористого натрия различной концентрации проведено изучение анодного поведения образцов. С увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите хлорида натрия

наблюдается смещение в отрицательную область значения потенциалов питтингообразования и репассивация изученных сплавов с добавками празеодима. Рост концентрации хлорид-ионов способствует росту скорости коррозии сплавов независимо от их состава. Показано, что добавки празеодима уменьшают скорость коррозии сплава Al+6%Li почти в 2 раза (рисунок 4.9, таблица 4.14).

Таблица 4.14 - Анодные характеристики сплава Al+6%Li с неодимом

Среда NaCl, мас. %	Количества неодима, мас. %	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{по.}	-E _{рп.}	i _{кор.}	K·10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² ·ч
0,03	-	0,830	0,970	0,650	0,680	0,055	18,43
	0,01	0,764	1,230	0,420	0,540	0,024	8,04
	0,05	0,780	1,216	0,415	0,528	0,022	7,37
	0,10	0,800	1,200	0,410	0,520	0,020	6,7
	0,50	0,860	1,184	0,400	0,500	0,019	6,36
0,3	-	0,930	1,000	0,680	0,700	0,060	20,1
	0,01	0,850	1,280	0,460	0,620	0,028	9,38
	0,05	0,880	1,250	0,440	0,600	0,027	9,0
	0,10	0,910	1,220	0,420	0,560	0,026	8,71
	0,50	0,940	1,174	0,410	0,540	0,024	8,04
3,0	-	1,020	1,080	0,680	0,720	0,080	26,8
	0,01	0,875	1,360	0,620	0,700	0,032	10,72
	0,05	0,900	1,320	0,615	0,680	0,030	10,05
	0,10	0,940	1,300	0,600	0,660	0,027	9,05
	0,50	0,974	1,284	0,580	0,650	0,025	8,37

Улучшение стойкости к коррозии сплава Al+6%Li, легированного празеодимом, объясняется модифицирующим действием последнего на микроструктуру эвтектики $\alpha - Al + AlLi$ (рисунок 4.10), т.е. значительно

измельчает его структуру.

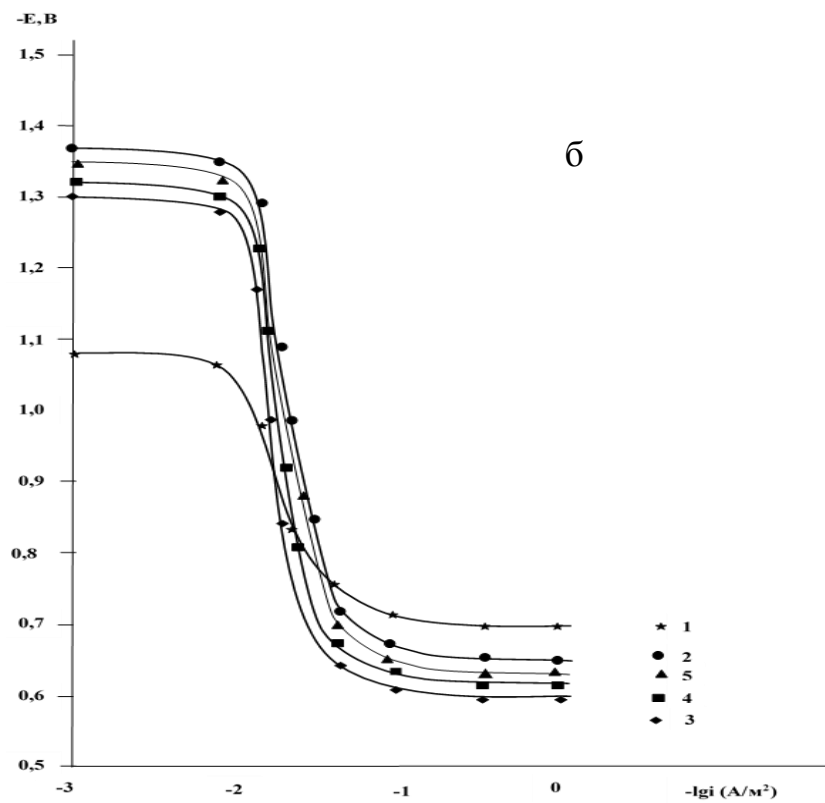
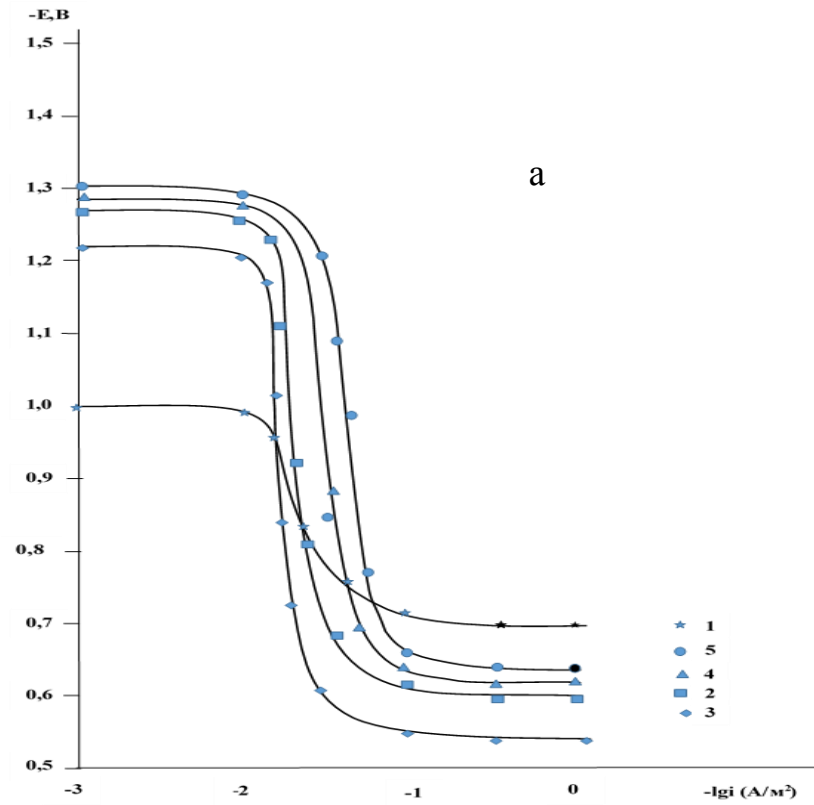


Рисунок 4.9 - Поляризационные (2мВ/с) анодные кривые сплава Al+6%Li (1), легированного празеодимом, мас. %: 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4) и 0,5(5), в среде 0,3%(а) и 3%-ного (б) NaCl.

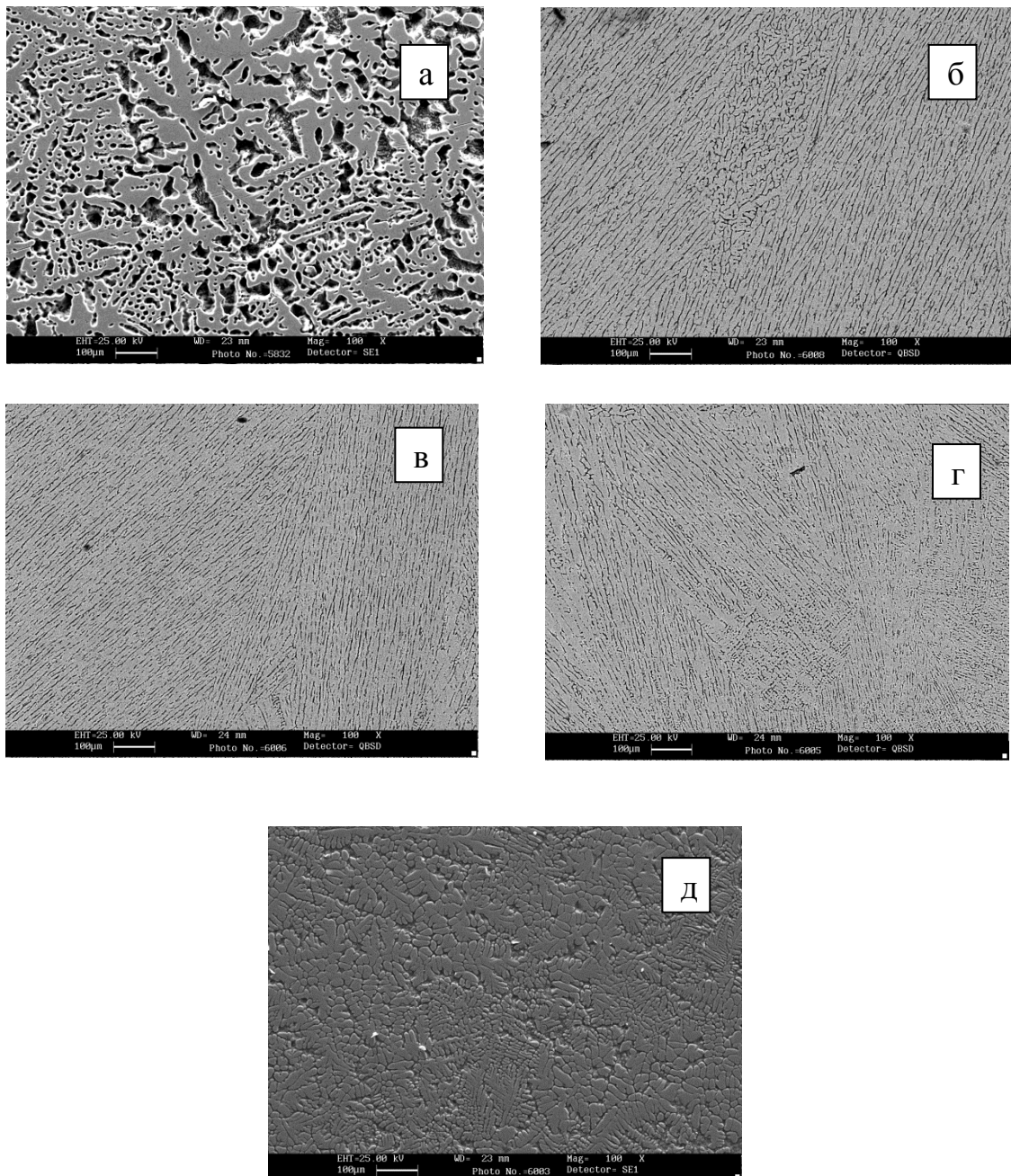


Рисунок 4.10 - SEM STEREOSCAN 440

Микроструктуры (x100) сплава Al+6%Li (а), содержащего неодим, мас. %:
0,01(б), 0,05(в), 0,1(г), 0,5(д).

Таким образом, исследованием анодного поведения сплава Al+6%Li с празеодимом в среде хлористого натрия показано уменьшение скорости коррозии исходного сплава при модифицировании празеодимом.

4.7. Влияние редкоземельных металлов на анодное поведение сплава Al+6%Li в среде электролита NaCl [122-128].

(Заключение к главе 4)

Разработанные в последние годы новые способы защиты от коррозии изделий, изготовленных из легких металлов и их сплавов, а также из тугоплавких металлов, позволяют значительно расширить область их применения. Ученые показали в исследованиях, что реверсированный ток дает возможность значительно ускорить многие процессы электроосаждения металлов, а также способствует повышению срока службы металлических изделий. В процессах защиты металлов от коррозии все более возрастает роль ультразвуковых колебаний, химических методов создания на металлах защитных покрытий, методов получения термостойких и коррозионно-стойких металлических сплавов из водных растворов солей металлов, роль неметаллических химически стойких материалов, применяемых взамен металлов, ингибиторов-замедлителей коррозии металлов в электролитах в атмосфере и т. п.

Обобщённые результаты исследования сплавов систем Y, La, Ce, Pr и Nd представлены в таблицах 4.15, 4.16. Потенциал свободной коррозии сплавов систем Y, La, Ce, Pr и Nd с ростом концентрации редкоземельных металлов смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии исходного сплава смещается в отрицательную область от 1.020В в среде 3 %-ного NaCl до 0,930В, в среде 0,03%-ного NaCl (таблица 4.15).

Скорость и плотность тока коррозии сплавов систем Al+6%Li+Y (La, Ce, Pr, Nd) с повышением концентрации хлорид-иона растут. Данная зависимость наблюдается для всех исследуемых сплавов, не зависимо от состава и физико-химических особенностей свойств модифицирующего компонента. При переходе от Al-Li сплавов с иттрием к сплавам с неодимом наблюдается уменьшение скорости коррозии, что коррелируется со свойствами самих редкоземельных металлов. Для Al+6%Li сплава

характерен рост скорости коррозии с ростом концентрации хлорид-иона в растворе (таблица 4.16).

Таблица 4.15 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов систем Al+6%Li-Y(La, Ce, Pr, Nd), в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	PЗМ, мас. %	Y		La		Ce		Pr		Nd	
		$-E_{\text{св.кр}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{св.кр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0,03	-	0,830	0,650	0,830	0,650	0,830	0,650	0,830	0,650	0,830	0,650
	0.01	0,940	0,620	0,860	0,640	0,787	0,460	0,775	0,440	0,764	0,420
	0.05	0,910	0,610	0,890	0,610	0,800	0,440	0,780	0,422	0,780	0,415
	0.1	0,850	0,600	0,980	0,600	0,960	0,420	0,820	0,410	0,800	0,410
	0.5	0,820	0,580	1,100	0,580	1,020	0,420	0,896	0,400	0,860	0,400
0,3	-	0,930	0,680	0,930	0,680	0,930	0,680	0,930	0,680	0,930	0,680
	0.01	1,110	0,630	0,880	0,660	0,874	0,500	0,860	0,500	0,850	0,460
	0.05	0,950	0,620	0,900	0,620	0,888	0,540	0,888	0,540	0,880	0,440
	0.1	0,930	0,620	1,110	0,620	1,060	0,520	0,900	0,520	0,910	0,420
	0.5	0,910	0,600	1,130	0,600	1,100	0,500	0,950	0,500	0,940	0,410
3,0	-	1,020	0,680	1,020	0,680	1,020	0,680	1,020	0,680	1,020	0,680
	0.01	1,257	0,650	0,910	0,630	0,900	0,660	0,880	0,660	0,875	0,620
	0.05	1,174	0,640	0,954	0,620	0,930	0,640	0,920	0,640	0,900	0,615
	0.1	1,130	0,620	1,150	0,610	1,126	0,620	0,960	0,620	0,940	0,600
	0.5	0,950	0,620	1,175	0,600	1,160	0,600	0,980	0,600	0,974	0,580

Гор Н. показал зависимость химических соединений алюминия от рН раствора [116-118]. Имеются данные, что между инкубационным периодом питтинговой коррозии (ПК), значением потенциала питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и толщиной оксидной плёнки имеется взаимосвязь. По некоторым данным концентрация хлорид-ионов оказывает влияние на инкубационный период ПК [116-118].

Применительно к нашим исследованиям следует отметить, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите наблюдается смещение в

отрицательную область значений потенциалов питтингообразования сплава Al+6%Li с добавками РЗМ (таблица 4.15).

Таблица 4.16 - Зависимости скорости коррозии Al-Li сплавов от содержания РЗМ, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание РЗМ, мас. %	Y		La		Ce		Pr		Nd	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м ²	г/м ² · час	A/м ²	г/м ² · час	A/м ²	г/м ² · час	A/м ²	г/м ² · час	A/м ²	г/м ² · час
0,03	-	0,055	18,43	0,055	19,25	0,055	19,25	0,055	8,43	0,055	18,43
	0.01	0,056	18,76	0,053	17,75	0,033	11,05	0,025	8,38	0,024	8,04
	0.05	0,038	12,73	0,036	12,06	0,030	10,05	0,020	6,70	0,022	7,37
	0.1	0,040	13,40	0,044	14,74	0,032	10,72	0,023	7,71	0,020	6,7
	0.5	0,035	11,73	0,050	16,75	0,035	11,72	0,024	8,04	0,019	6,36
0,3	-	0,060	20,01	0,060	20,01	0,060	20,01	0,060	20,10	0,060	20,1
	0.01	0,062	20,77	0,056	18,76	0,036	12,06	0,030	10,05	0,028	9,38
	0.05	0,047	15,75	0,038	12,73	0,031	10,38	0,025	8,38	0,027	9,0
	0.1	0,042	14,07	0,050	16,75	0,033	11,05	0,027	9,05	0,026	8,71
	0.5	0,038	12,73	0,060	20,10	0,038	12,73	0,028	9,36	0,024	8,04
3,0	-	0,080	26,8	0,080	26,8	0,080	26,8	0,080	26,8	0,080	26,8
	0.01	0,072	24,12	0,060	20,01	0,040	13,4	0,035	11,73	0,032	10,72
	0.05	0,064	21,44	0,044	14,74	0,034	11,39	0,028	9,38	0,030	10,05
	0.1	0,052	17,42	0,052	17,42	0,038	12,73	0,030	10,05	0,027	9,05
	0.5	0,044	14,74	0,064	21,44	0,042	14,07	0,032	10,72	0,025	8,37

Таким образом, благоприятное влияние добавок РЗМ на коррозионную стойкость исходного сплава Al+6%Li объясняется его положительным воздействием на потенциалы питтингообразования и свободной коррозии сплавов. Как отмечалось выше, сплав Al+6%Li, содержащий иттрий РЗМ, располагается внутри треугольника Al+AlLi+Al₃R, и сплавы с РЗМ образуют тройную эвтектику Al+AlLi+ Al₃R, которые отличаются более мелкой структурой по сравнению с двойным сплавом доэвтектического состава

Al+6% Li, что является одним из факторов, объясняющим повышенную коррозионную стойкость тройных сплавов с РЗМ (рисунок 4.10).

ВЫВОДЫ

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

2. Разработана технология получения алюминиево-литиевых сплавов с РЗМ. Результаты микрорентгеноспектрального анализа полученных сплавов систем Al+6%Li + (Y, 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 HITACHI 3600N и STEREOSCAN440 установлено влияние РЗМ на микроструктуру сплава Al+6%Li и показано, что небольшие добавки РЗМ значительно измельчают структуру эвтектики (α -Al+AlLi).

4. Показано, что добавки РЗМ в небольших количествах к сплаву Al+6%Li, измельчая микроструктуру сплавов, благоприятно влияет 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 Al+6%Li с помощью дифференциально сканирующего калориметра. Показано, что добавки 0,5 мас. % иттрия и неодима к сплаву Al+6%Li увеличивают его теплоёмкость, но при этом уменьшают теплопроводность сплава Al+6%Li, а легирование исходного сплава неодимом значительно увеличивает его теплопроводность. У всех сплавов установлен рост теплоёмкости и теплопроводности. Температуропроводность сплавов от температуры несколько уменьшается.

6. Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления алюминиевого сплава Al+6%Li, легированного редкоземельными металлами и установлено, что окисление сплавов в твердом состоянии протекает по гиперболической зависимости.

Показано, что добавки среди РЗМ иттрия, празеодиа, и неодима увеличивают устойчивость исходного сплава к окислению, а добавки лантана и церия увеличивают его окисляемость, о чем свидетельствует значение эффективной энергии активации процесса окисления сплавов в твердом состоянии. Средняя скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг/м²·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 см⁻¹ относятся к оксиду алюминия Al₂O₃. В оксидах сплавов, содержащих большое количество РЗМ (0,5 мас. %), обнаружены полосы поглощения, относящихся к оксидам РЗМ. В формировании оксидной плёнки на поверхности образцов сплавов определённую роль играет активность легирующих элементов.

8. Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано влияние РЗМ на анодное поведение сплава Al+6%Li, в среде электролита NaCl. Показано, что добавки РЗМ до 0,5 мас % повышают коррозионную устойчивость сплава Al+6%Li почти в 2 раза. РЗМ смещают в положительную область потенциалы коррозии и питтингообразования сплавов и тем самым их устойчивость к питтинговой коррозии.

Установлено, что с ростом концентрации хлорида натрия скорость коррозии сплавов увеличивается. В этом плане наиболее эффективными являются добавки неодима.

9. На основе выполненных физико-химических исследований разработаны «Способ повышения коррозионной устойчивости алюминиево-литиевых сплавов» (малый патент Республики Таджикистан TJ-580 от

09.04.2013г) и «Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов» (малый патент Республики Таджикистан ТЖ-624 от 23.12.2013г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер, И.Н. / И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.Н. Колобнев // Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства. – Киев, «Наукова думка», 1992.– 672 с.
2. Фридляндер, И.Н. Металловедение алюминия и его сплавов.– М.: «Металлургия», 1971. – 384 с.
3. Бахвалов, Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Изд. металлургия, 1964. – 722 с.
4. Малахов, А.И. Основы материаловедения и теория коррозии: Учебник для машиностроительных техникумов / А.И. Малахов, А.М. Жуков. – М.: Высшая школа, 1978. – 192 с.
5. Рогов, В.А. Новые материалы в машиностроении: Учеб. пособие / В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. – М.: РУДН, 2008. – 324 с.
6. Каблов, Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской Академии наук. – 202. – Т. 72. – № 1. – С. 3-12.
7. Фридляндер, И.Н. Алюминиевые сплавы - перспективный материал в машиностроении // Машиностроение и инженерное образование. – 2004. – № 1. – С. 33-37.
8. Starink, M J. Predicting the structural performance of heat-treatable Al-alloys / MJ. Starink, I. Sinclair, P.J. Gregson // Aluminum Alloys: their physical and mechanical properties. – 2000. – V. 331-337. – P. 97-110.
9. Moran, J.P. Corrosion performance of New Generation Aluminum-Lithium Alloys for Aerospace Applications / Moran J.P., Bovard F. S., Chrzan J. D., Vandenburg P. // 13th Intern. Conf. on Aluminum Alloys (ICAA13). – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2012. – P. 517-522.
10. Ehrstrum, J.C. Metallurgical Design of alloys for aerospace's Structures / J.C. Ehrstrum, T. Warner // ICAA7. 2000. – V. 1. – P. 5-16.

11. Czochralski, J., US Patent Nos. 1,620,081 and 1,620,082. – 1927.
12. Fridlyander, N. US Patent No. 1,172,736. / Fridlyander N., Shiryayeva N.V., Ambartsumyan S.M., Gorokhova T.A., Gabidullin R.M. – 1969.
13. Wen, C.J. / Wen C.J., Weppner W., Bouhamp B.A. Higgins R.A. // *Memafyrgica Trans. B.* – 1980. – V. 11. – P. 131-137.
14. Агеева, Н.В. Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Изд. ВИНТИ, 1983. – 340 с.
15. Шамрай, Ф.И. Литий и его сплавы. – М.: Изд. АН СССР, 1952. – 248 с.
16. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: ПНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. – Т.1. – 608 с.
17. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 480 с.
18. Massalski, T.V. Binary alloy phase diagrams // American society for metals. Metals park. Ohio. – 1986. – 1987. – V. 1, 2. – P. 2224.
19. Лякишева, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
20. Савицкий, Е.М. Сплавы алюминия с РЗМ / Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В, Маркова И.А., Наумкин О.П. – М.: Химия, 1962.- 300 с.
21. Савицкий, Е.И. Редкоземельные металлы и сплавы / Савицкий Е.И., Терехова В.С. – М.: Наука, 1971. – 125 с.
22. Ганиев, И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами / Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О. – Душанбе: Маориф, 2004. – 190 с.
23. Елютин, В. Металлы и сплавы / Елютин В., Митин Б., Самотейкин В. // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1971. – № 9. – С. 227-231.
24. Баре, П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
25. Лепинский, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Лепинский Б.М., Киселев В. – *Деп. ВНИТИ.* – №5. – С. 42-47.
26. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии. – М.: Московский авиационно-технический институт, 1961. – С. 98-118.

27. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы: справочник / Белецкий В.М., Кривов Г.А. // Под общей ред. акад. РАН И.Н. Фридляндера. – К.: “КОМИНТЕХ”, 2005. – 365 с.
28. Шамсиддинов, А.Ш. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. – Душанбе. – 1997. – 24 с.
29. Эшов Б.Б. Окисление интерметаллидов систем Al – редкоземельный металл / Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев, И.Н. Ганиев, А.Б. Бадалов // Матер. III междунар. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе. – 2008. – С. 68.
30. Grilli R., Baker M.A, Castle J.E., Dunn B., Watts J.F., Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2855–2866.
31. Andreatta F., Terryn H., W J.H.. de Wit, Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1733-1746.
32. Gamboni O.C., Moreto J.A., Bonazzi L.H.C., Ruchert C.O.F.T., Bose W.W. Filho, Effect of salt-water fog on fatigue crack nucleation of Al and Al–Li alloys, *Mat. Res.* (2013) (ahead of print Epub Nov 26).
33. Boag A., Hughes A.E., Glenn A.M., Muster T.H., McCulloch D., Corrosion of AA2024-T3 Part I: localised corrosion of isolated IM particles, *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26.
34. Davo B., Conde A Damborenea, J.de. Stress corrosion cracking of B13, a new high strength aluminium lithium alloy *Corrosion Science* 48 (2006) 4113–4126.
35. Davor B., Conde A., Damborenea J.J. de, in: *Proceedings of 15th International Corrosion Congress Frontiers in Corrosion Science and Technology.* International Corrosion Council (ICC), paper 418, 2002.
36. Moore K.L., Sykes J.M., Hogg S.C., Grant P.S. Pitting corrosion of spray formed Al–Li–Mg alloys *Corrosion Science* 50 (2008) 3221–3226.
37. Matthieu Dhondt a,b, Isabelle Aubert , Nicolas Saintier , Jean Marc Olive Effects of microstructure and local mechanical fields on intergranular stress

- corrosion cracking of a friction stir welded aluminum–copper–lithium 2050 nugget, *Corrosion Science* 86 (2014) 123–130.
38. Tzoganakoua K., Skeldona P., Thompsona G.E., Zhoua X., Kreissigb U., Wieserb E., Habazakic H., Shimizud K. Mobility of lithium ions in anodic alumina formed on an Al+Li alloy, *Corrosion Science* 42 (2000) 1083–1091.
39. Sanders T.H., Rinker J.G., Marek M. Corrosion of the aluminium alloys containing lithium // *Corros. Sci.*, 1982, 22, №46, p. 283-304 (англ.).
40. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / Умарова Т.М., Ганиев И.Н. – Душанбе: Дониш, 2007. – 258 с.
41. Альтовский, Р.М. Коррозионные свойства иттрия / Альтовский Р.М., Горный Д.С., Еремин А.А., Панов А.С. – М.: Атомиздат, 1969. – 128 с.
42. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова. – М.: Наука, 1982. – 559 с.
43. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 671 с.
44. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park. 1973. -165 p.
45. Глушкова, В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. – М.: Наука, 1982. – 559 с.
46. Pather, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures Some new correlation / P.D. Pather, N.P. Shah // *Phys. Stat. Sol.* – 1979. – V.55a. – №2. – P. 159-163.
47. Starink, M.J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics // *Interrat. materials reviews*, 2004. – V. 49. – № 3-4. – P. 191-226.
48. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справ. / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
49. Охотника, А.С. Теплопроводность твердых тел: справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.

50. Cacciamani, G. Thermodynamic modeling of some aluminium-ore lath binary systems: Al-Ce and Al-Nd / Cacciamani G., Ferro R. // CALPHAD. – 2001. – № 25. – Issue 4. – P. 583 -597.
51. Gao, M.C. Reassessment of Al - Ce and Al - Nd binary systems supported by critical experiments and first – principles energy calculations / Unlu N., Shitlet G. J., Mihalkovic M., Widom // Metallurgical and materials trans A. – V. 36.– 2005. – P. 3262-3279.
52. Ганиев, И.Н. Теплоты растворения интерметаллидов систем Al-Zn-РЗМ / Ганиев И.Н., Икромов А.З., Пягай Т.Н. и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат. и хим. наук. – 1994. – № 1-2 (8). – С. 60-63.
53. Джураев, Т.Д. Оценка энтальпии образования интерметаллидов состава АВЗ с участием ЦЗМ / Джураев Т.Д., Вахобов А.В., Вербицкая Н.А. // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61. – № 6. – С. 1662-1669.
54. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S– N Y, W I F I / Plenum, 1973. – 649 p.
55. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
56. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. –1974. – V.3. – suppl. – №1.
57. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность 3d- переходных металлов в твёрдом и жидком состояниях / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц и др. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 61. – С. 1128-1135.
58. Навиков, И.И. Исследование теплофизических свойств лантаноидов при высоких температурах / И.И. Навиков, В.И. Костюков // ИФЖ. -1980. – Т.34. –С.1010-1012.
59. Навиков, И.И. Температуропроводность и электросопротивление иттрия и гадолиния при высоких температурах / И.И. Навиков, И.П. Мардыкин // Атомная энергия. – 1976. – Т. 40. – №1. – С. 63-64.

60. Ивлиев, А.Д. Высокотемпературный фазовый переход в неодиме и празеодиме / А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – С. 1190-1192.
61. Волкенштейн, Н.В. Эффект Холла неодима и самария / Н.В. Волкенштейн, Г.В. Федоров // ФТТ. – 1965. – Т. 7. – С. 3213-3217.
62. Куриченко, А.А. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева / А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев, В.Е. Зиновьев // ТВТ. – 1986. – Т. 24. – №3. – С. 493-499.
63. Мардыкин, И.П. Тепловые свойства жидкого церия / И.П. Мардыкин, А.А. Вертман // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 1. – С. 95-98.
64. Убайдуллоев, Т.С. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии / Т.С. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, А.Д. Шамсидинов // ДАН Республики Таджикистан. – 2001. – Т.44. – № 1-2. – С. 71-75.
65. Spedding, F.H. Electrical resistivity of scandium single crystal / F.H. Spedding, D. Cress, V.J. Beandry // J. Less. Comm. Met. – 1971. – V.23. – P. 263-270.
66. Волкенштейн, Н.В. Кинетические явления в редкоземельных системах: научные труды / Н.В. Волкенштейн, И.М. Носкова // ИФМ ФН СССР. – 1968. – Вып. 27. – С. 130-134.
67. Фризен, С.А. Особенности теплового расширения поликристаллического лантана, празеодима и неодима в интервале температур 290–870 К / С.А. Фризен, А.Д. Ивлиев, Л.К. Кашапова, Н.И. Морева // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60. – № 2. – С. 398-400.
68. Rioja J., Materials Science and Engineering A257 (1998) 100–107.
69. Saccone A., Cacciamani G., Macci D., Borzone G., Ferro R. // Intermetallics. – 1998. – P. 201-215.
70. Xu Yue, Geng Jiping, Liu Yufeng // Journal of rare earths. – 24. – 2006. – P. 793-796.
71. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 5 (2015 8). – P. 636-645.

72. Wang, M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls // J. Rare Earths. – 2012. – P. 30-84.
73. Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy // J. Alloys Compd. – 2012. – P. 538-544.
74. Stanford, N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys // Scripta Mater. – 2008. – P. 59-77.
75. Son, H.T., Lee J.S., Kim D.G., Yoshimi K., Maruyama K. // J. Alloys Comp. – 2009. – P. 446-473.
76. Lynch, S.P. Wanhill J.H., Byrnes R.T., Bray G.H. Fracture Toughness and Fracture Modes of Aerospace Aluminum–Lithium Alloys / S.P. Lynch // Chapter 13 – pp. 416-456 in book: “Aluminum-Lithium Alloys. Processing. – Properties and Applications” Elsevier Inc. – 2014. – P. 554-558.
77. Назаров, Ш.А. Изучение теплофизических свойств алюминиево-литиевых сплавов с редкоземельными металлами методом лазерной вспышки с применением программы МАТЛАБ и ОКТЕЙВ / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Ирен Калляри, P. Bisson, S. Rossi // Межд. науч.-практ. конф. – ТУТ. – 2017. – С. 389.
78. Назаров, Ш.А. Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Ирени Калляри // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2017. – Т. 15. – № 2. – С. 68.
79. Васильевич, Ю.В. Измерение твердости металлов / Ю.В. Васильевич, Е.Ю. Недмержицкая, А.М. Язневич, И.Н. Кузменко. – Минск: БНТУ, 2010. – 46 с.
80. Полозенко, Н.Ю. Микротвердость металлов. Методические указания к лабораторной работе / Н.Ю. Полозенко, С.Н. Поршев. – Волгоград: ГТУ, 2004. – 15 с.

81. Rioja, R.J. Metallurgical and materials transactions / R.J. Rioja, J. Liu // Metally. – 2012. – V. 43. - P. 25-33.
82. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., and Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. Journal of Applied Physics, 32(9): 1679-1684, 1961.
83. Maglic K.D. and Taylor R.E. The apparatus for thermal diffusivity measurement by the laser pulse method. In K.D. Maglic, A. Cezairliyan, and Peletsky V.E., editors, Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, volume 2, chapter 10. Plenum Press, 1984.
84. Richardson M.J. The application of differential scanning calorimetry to the measurement of specific heat. In K.D. Maglic, A. Cezairliyan, and V.E. Peletsky, editors, Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, volume 1, chapter 17. Plenum Press, 1984.
85. SETARAM. Heat capacity determination. Technical Report M149-v1.
86. Della Gatta G., Richardson M.J., Sarge S.M., and Stolen S. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry - part2. calibration standards for differential scanning calorimetry. Pure Appl. Chem., 78(7): 1455 - 1476, 2006.
87. Carslaw H. S. and Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press, second edition, 1959.
88. Bevington P.R. and Robinson D.K. Data reduction and error analysis for the physical sciences. McGraw-Hill, 2nd edition, 1992.
89. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., and Flannery B.P. Numerical recipes in C. Cambridge University press, 1992.
90. Robert D. Cowan. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. Journal of Applied Physics, 34(4):926-927, 1962.
91. Cape J.A. and Lehman G.W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. Journal of Applied Physics, 34(7): 1909-1913, July 1963.
92. Taylor R.E. and Maglic K.D. Pulse method for thermal diffusivity measurement. In K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, editors,

- Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, volume 1, chapter 8. Plenum Press, 1984.
93. Standard test method for thermal diffusivity of carbon and graphite by a thermal pulse method. Technical Report C714-72, ASTM, 1972.
94. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. Technical Report c20-00, ASNT, 2010.
95. SARTORIUS. Manual of Weighing Applications Part 1 Density.
96. Dimiduk D.M., Gamma titanium aluminide alloys-an assessment within the competition of aerospace structural materials // Mater. Sci. Eng. A 263 (1999) 281–288.
97. Lavernia E J, Srivatsan T S, Mohamed F A. Strength, deformation, fracture behaviour and ductility of aluminium-lithium alloys // J. Mater. Sci., 1990, 25: 1137.
98. Meng L, Zheng X L. Overview of the effects of impurities and rare earth elements in Al-Li alloys // Mater. Sci. Eng., A, 1997, 237: 109.
99. Fei Zhang, JianShen, Xiao – Dong and others Homogenization heat treatment of 2099 Al-Li Alloy // Rare Metals, 2014 Vol. 33 (1) p. 28-36.
100. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. – Металлы. – 1974. – № 5. – С. 51-54.
101. Эшов, Б.Б. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы. – Автореферат дисс... на соиск. уч. степ. д.т.н.– Душанбе. – 2016. – 48 с.
102. Shuhong, Liu, Yong Du, Nailin Chen. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2006. – V. 30. – P. 33-34.
103. Назаров, Ш.А. Влияние РЗМ на кинетику окисления сплава Al+6%Li / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Вестник ТУТ. – 2016. – № 2 (27). – С. 24-33.

104. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // *Металлы*. – 2018. – № 3. – С. 29-34.
105. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, И. Калляри, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // *Металлы*. – 2018. – № 1. – С. 34-40.
106. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6% Li, модифицированного иттрием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // *Вестник СГИУ*. – 2016. – № 4 (18). – С. 13-20.
107. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов с щелочноземельными металлами / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 110 с.
108. Li W., Zhu S., Wang C., Chen M., Shen M., Wang F., SiO₂-Al₂O₃-glass composite coating on Ti-6Al-4V alloy: oxidation and interfacial reaction behavior // *Corros. Sci.* 74 (2013) 367–378.
109. Ганиев, И.Н. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов с щелочноземельными металлами: монография / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Н.И. Ганиева. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 93 с.
110. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вольков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
111. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – Германия: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 198 с.
112. Умарова, Т.М. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами: монография / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. – Душанбе: Дониш, 2009. – 232 с.
113. Obidov, Z.R. Influence of the Ph of the medium on the anodic behavior of scandium -doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2013. – V. 54. – No. 3. – P. 234-238.

114. Amini, R.N. Galfan I. and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Ironi, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // *Oriental journal of Chemistry*. – 2014. – V. 30. – No. 3. – P. 969-973.
115. Wadsworth, J., Pelton, A.R., 1984. Superplastic behavior of a powder-source aluminium-lithium based alloy. *Scr. Metall.* 18, 387. 392.
116. Vijaya Singh, Chakravorty, C.R., 1989. Melting and casting of Al-Li alloys- a review. *Science and Technology of Aluminium-Lithium Alloys // Conference Proceedings*. Hindustan Aeronautics Limited, Bangalore, India. – P. 83-91.
117. Tuegel, E.J., Vasey-Glandon, V.M., Pruitt, M.O., Sankaran, K.K., 1989. Forming of aluminium -lithium sheet for fighter aircraft applications. In: Sanders Jr., T.H., Starke Jr., E.A. (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Aluminium-Lithium Alloys*, vol. 3. Materials and Component Engineering Publications Ltd., Birmingham, UK, pp. 1597-1606.
118. Toshiro, K., Heonjoo, K., 1999. Toughness and microstructural parameters in thermomechanical processed 2091 AlLi alloy. *Met. Mater.* 5, 303308.
119. N. Eswara Prasad, Amol A., Gokhale , R.J.H. *Wanhill AluminumLithium Alloys Processing, Properties, and Applications*, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA.
120. Ren W.L., Guo J.T., Li G.S., Zhou J.Y. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of NiAl-based intermetallic alloy// *Materials Letters* 57 (2003) P. 1374–1379.
121. Sirong Y.U., Yanzhu JIN, XIONG Wei, LIU Yan. Study on microstructure and mechanical properties of ZL107 alloy added with yttrium// *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 31, No. 2, Feb. 2013, P. 198-203.
122. Назаров, Ш.А. Патент Республики Таджикистан ТЖ № 624 / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова и др. – Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов. – 2014.
123. Назаров, Ш.А. Влияние церия на потенциал свободной коррозии сплава Al+6%Li, в среде электролита NaCl / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И.

- Ганиева // Матер. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Молодой ученый-вызовы и перспективы». – Бишкек. – 2017. – Ч. II. – С. 72-75.
124. Назаров, Ш.А. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li, в нейтральной среде / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – № 1(37). – С. 34-36.
125. Назаров, Ш.А. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6% Li / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Н.И. Ганиева, Irene Calliari // Журнал обработка сплошных и слоистых материалов. – 2016. – № 1 (44). – С. 49-53.
126. Назаров Ш.А. Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде // Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2017. – № 38. – С. 3-7.
127. Назаров, Ш.А. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Н.И. Ганиева, Ирени Калляри // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2016. – Т. 14. – № 2. – С. 95-100.
128. Назаров, Ш.А. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li, в нейтральной среде / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – №1(37). – С. 45-52.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 624

БА ИХТИРОИ

*ТАРЗИ ПАСТ НАМУДАНИ ОКСИДШАВИИ ХӮЛАҶОИ АЛЮМИНИЙ
БО ЛИТИЙ*

Дорандаи
нахустпатент Назаров Ш. А..

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Назаров Ш.А., Эшов Б.Б., Норова М.Т.,
Курбонов Ф.Б., Ҳакимов Ф.К., Ғаниева Н.И., Азимов Х.Ҳ.

Аввалияти ихтироъ 23.12.2013

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 23.12.2013

Аризаи № 1300830

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 24 июли с. 2014 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 23 декабри с. 2013 то 23 декабри с. 2023



ДИРЕКТОР

Курбонов Ҷ.Ҷ.

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

МАЛЫЙ ПАТЕНТ
№ TJ 624

на изобретение
СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ОКИСЛЯЕМОСТИ АЛЮМИНИЕВОЕ -ЛИТИЕВОГО СПЛАВА

Патентообладатель Назаров Ш. А.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Ганиев И.Н., Назаров Ш.А., Эшов Б.Б., Норова М.Т.,
Курбонов Ф.Б., Хакимов Г.К., Ганиева Н.И., Азимов Х. Х.

Приоритет изобретения 23.12.2013

Дата подачи заявки 23.12.2013

Заявка № 1300830

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

24 июля 2014

Малый патент действителен с 23 декабря 2013 г по 23 декабря 2023





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **624**(51) **МПК(2013) C22; C25**
D11/20ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

2

(21) 1300830
 (22) 23.12.2013
 (46) Бюл.97, 2014
 (71) Назаров Ш.А.(ТJ).
 (72) Ганиев И.Н.(ТJ); Назаров Ш.А.(ТJ);
 Эшов Б.Б.(ТJ); Норова М.Т.(ТJ);
 Курбонов Ф.Б. (ТJ); Хакимов Г.К. (ТJ);
 Ганиева Н.И. (ТJ); Азимов Х.Х. (ТJ).
 (73) Назаров Ш.А.(ТJ).
(54) Способ снижения окисляемости
алюминиево-литиевых сплавов.
 (56)1.[ПатентВеликобритании №1428048],2007
 2.[ПатентРоссииRU№2383663C25D11/20],2010

(57) Изобретение относится к области защиты металлов от коррозии, а именно к способу уплотнения оксидного покрытия на поверхности деталей из алюминия и его сплавов, и предназначено для повышения их устойчивости к химической коррозии. Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов предусматривает операции плавки алюминия, легирования литием, рафинирования, удаления шлаков. Для уменьшения окисляемости сплавов перед заливкой отливок в расплав вводится алюминиево-иттриевая лигатура из расчета 0,01-0,5% иттрия.

Изобретение относится к области металлургии, а именно защиты металлов от коррозии и способу уплотнения оксидного покрытия на поверхности деталей из алюминия и его сплавов, и предназначено для повышения их устойчивости к химической коррозии.

Изобретение может быть использовано в авиационной, авиакосмической технике, приборостроительной промышленности и в строительстве для получения литых из алюминиевых сплавов с целью уменьшения окисляемости в сплаве перед заливкой дополнительно водит алюминий-иттриевую лигатуру из расчета 0,01-0,5 мас. % иттрия.

Известен способ двойного уплотнения в водном растворе, содержащем хромовый ангидрид, растворимую вольфраматную соль, при температуре 60-98°C, и дальнейшее уплотнение в растворе, содержащем соль никеля или кобальта, при температуре 80-98°C (патент Великобритании № 1428048) [1].

Основным недостатком способ наполнения является экологическая опасность. Отработанные растворы ванны уплотнения и промывки требуют особенно тщательной нейтрализации и использования специальных очистных сооружений.

Прототипом данного изобретения является способ, включающий плавление алюминия, легирования его литием, рафинирования, удаления шлаков, [Патент России RU № 2383663 C25D11/20] [2], способ уплотнения анодно-оксидного покрытия на поверхности деталей из алюминия и его сплава, и предназначено для повышения их коррозионной стойкости с одновременным выявлением поверхностных дефектов металла.

Анодно-окисные покрытия используются для защиты от коррозии деталей из алюминиевых сплавов, эксплуатирующихся в различных, в том числе и в очень жестких климатических условиях.

Покрытия, формируемые на деталях из алюминиевых сплавов методом анодного окисления, состоят из двух слоев - тонкого беспористого (барьерного) слоя и относительно толстого слоя, имеющего пористость, меняющуюся от режима анодного окисления и типа электролита.

Для обеспечения надежной работы изделий из алюминиевых сплавов в различных жестких

коррозионных условиях используется, как правило, уплотнение в растворах экологически опасных соединений шестивалентного хрома при температуре 90-98°C.

Эти соединения являются эффективными ингибиторами коррозии алюминиевых сплавов и обеспечивают наиболее высокие защитные свойства анодно-окисных покрытий, однако создают угрозу окружающей среде, являются канцерогенами и могут вызывать у работающих заболевания и аллергические реакции.

Недостатком вышеуказанного способа наполнения является экологическая опасность. Отработанные растворы ванны уплотнения и промывки требуют особенно тщательной нейтрализации и использования специальных очистных сооружений.

Целью изобретения является снижение окисляемости алюминиево-литиевого сплава путём легирования его иттрием в количествах 0,01-0,5 мас. %.

Для получения сплавов были использованы: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74), литий марки ЛЭ1, лантан - марки Ла ЭО (ОСТ 48295-85), иттрий марки ИтО-ЛЮМ (ГОСТ 23862.13-79).

Сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5 мПа. Шихтовка сплавов проводилась с учётом утара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследовании подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн). Исследования сплавов проводились термогравиметрическим методом. Результаты исследования представлены в таблице. К - Температура окисления;

$K \cdot 10^4, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ - Истинная скорость окисления.

Видно, что добавки иттрия значительно уменьшают истинную скорость окисления и соответственно в 2,0-2,5 раза повышают кажущуюся энергию активации окисления сплавов.

Формула изобретения

Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевых сплавов включающий плавку алюминия, легирования его литием, рафинирования, удаления шлаков, отличающийся тем, что пе-

ред заливкой дополнительно вводят алюминиево-иттриевую лигатуру из расчета 0,01-0,5 мас. % иттрия.

Таблица

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6%Li, легированного иттрием в твердом состоянии.

Содержание Y в сплаве Al+6%Li, масс.%	Температура окисления, K	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	673	2.00	35.2
	773	2.63	
	873	3.42	
0.01	673	1.96	38.8
	773	2.45	
	873	3.26	
0.05	673	1.92	42.3
	773	2.31	
	873	3.15	
0.1	673	1.66	60.1
	773	2.10	
	873	3.00	
0.5	673	1.33	85.3

Компьютерный набор: Фатхуллова М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Назаров Ш.А.

муаллифи ихтирои *Тарзи баланд бардоштани устувории хӯлаи алюминий-
литий ба коррозия*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 580 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ганиев И.Н.
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Курбонов Ф.Б.,
Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 09.04.2013

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 09.04.2013

Аризаи № 1300783

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

26 сентябри с. 2013 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 9 апрели с. 2013 то 9 апрели 2023 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Курбонов Ҷ.Ҷ.



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Назаров Ш.А.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной стойкости
алюминиево-литиевого сплава**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **580**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Курбонов Ф.Б., Ганиева Н.И.**

Приоритет изобретения **09.04.2013**

Дата подачи заявки **09.04.2013**

Заявка № **1300783**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

26 сентября 2013

Малый действителен с
Патент **9 апреля 2013**

г. по **9 апреля 2023** г.

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **580**(51) **МПК(2013) В 22**
D 21/04; C22 C 21/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1300783
 (22) 09.04.2013
 (46) Бюл.89, 2013
 (71) Ганиев И.Н.(ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Эшов Б.Б.(ТJ);
 Норова М.Т. (ТJ); Назаров Ш.А.(ТJ);
 Курбонов Ф.Б. (ТJ); Ганиева Н.И (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н.(ТJ).
 (54) **СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ**
КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
АЛЮМИНЕВО-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА.
 (56) 1. Патент России RU № 2255997 С1, 2004
 2. Патент США №5415220, 16.05.95

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе алюминия, и может быть использовано при изготовлении легких деталей из алюминиево-литиевых сплавов.

Способ включает плавление алюминия, его транспортировку по желобу в форму, кристаллизацию, размельчение, добавление к нему лития и лантана, плавление и разливку в форму. Плавку лития и лантана осуществляют в алюминиевой фольге.

Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе алюминия, и может быть использовано при изготовлении легких деталей из алюминий-литиевых сплавов.

Известен следующий способ получения алюминий-литиевых сплавов [Патент России RU № 2255997 С1 2004] [1], включающий загрузку и плавление компонентов шихты в печи, обработку расплава флюсом из галогенсодержащих солей, введение лития, рафинирование расплава газообразным хлором, последующую вакуумную обработку расплава в миксере и отливку слитков, при этом в качестве галогенсодержащих солей используют эвтектическую смесь хлоридов лития и калия, после рафинирования в расплав вводят серебро, вакуумную обработку расплава в миксере проводят при температуре 730-765°C, отливку слитков ведут в кристаллизатор с нанесением на поверхность расплава флюса, содержащего эвтектическую смесь хлоридов лития и калия с добавкой 5-20% хлорида или фторида кальция.

Прототипом данного изобретения является способ, включающий плавление алюминия, его транспортировку по желобу в форму, кристаллизацию, размельчение, добавление лития и лантана, плавление и разливку в форму [2].

защиту расплава от потерь лития в процессе изготовления в печи, транспортировку по желобу, разливку в кристаллизатор, при котором на всех стадиях в качестве флюса используется хлорид лития (LiCl), либо его смесь с одной из солей из группы KCl, LiF, NaCl в различных соотношениях (Патент США №5415220, 16.05.95). [2].

Недостатком способа является то, что он используется только для защиты расплава от окисления, при этом при его осуществлении наряду с хлоридами лития и калия предполагается использование NaCl в качестве компонента флюса.

Известно, что литий является элементом, легирование которым повышает прочность, модуль упругости и уменьшает плотность сплавов.

Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости алюминий-литиевых спла-

вов путем легирования их лантаном в количествах 0,01-0,5 мас. %.

Для получения сплавов были использованы: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74), литий марки ЛЭ1, лантан - марки Ла ЭО ОСТ 48295-85

Способ осуществили следующим образом: расплавленный в печи алюминий транспортировали по желобу в формы и кристаллизовали. Затем размельчили данный металл и к нему добавили литий и лантан, размещенных в алюминиевой фольге и расплавили. Расплавленный сплав разлили в формы.

Сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5МПа. Шихтовка сплавов проводилась с учетом утара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследования подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн).

Из полученного расплава для исследования коррозионно-электрохимических свойств отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10мм и длиной 60-100мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжировали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Результаты коррозионно-электрохимических испытаний алюминий-литиевых сплавов, легированных лантаном, приведены в таблице.

Все характеристики, представленные в таблице даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения и сняты при скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

Таблица

Влияние лантана на электрохимические характеристики сплава

А1+6% Li, в среде электролита 3%-ного NaCl

содержание La, мас%	электрохимические свойства				скорость коррозии	
	-	-	-	-	*	*
	$E_{св.корр}$	$E_{корр}$	$E_{п.о}$	$E_{рп}$	$i_{кор}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				А/м ²	г/м ² .ч
-	1.020	1.080	0.680	0.720	0.080	26.8
0.01	0.910	1.460	0.680	0.620	0.060	20.01
0.05	0.954	1.375	0.640	0.610	0.044	14.74
0.10	1.150	1.364	0.640	0.600	0.052	17.42
0.50	1.175	1.345	0.620	0.580	0.064	21.44

Примечание:

- *E св. корр. - потенциал свободной коррозии;
- *E корр.- потенциал коррозии;
- *E п.о.- потенциал питтингообразования;
- *E рп.- потенциал репассивации;

- *i- плотность тока коррозии;
- *K- скорость коррозии.

Результаты испытаний представлены в таблице из данных которой можно проследить следующую закономерность: в целом потенциал коррозии смещается в область положительных значений. Потенциалы питтингообразования и репассивация при легировании лантаном сильно не изменяются. Все это сопровождается соответствующим уменьшением плотности тока коррозии и скорости коррозии, то есть сплав легированный -0,05масс.

% лантаном имеет минимальное значение скорости коррозии.

Дальнейшее повышение концентрации лантана приведет к росту скорости коррозии. Таким образом, минимальное значение скорости коррозии в указанной среде исследования относится к сплаву легированном 0,05 масс. % лантана. Сплавы легированные лантаном до 0,5 масс. % имеют более низкую скорость коррозии, чем исходный сплав.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ повышения коррозионной устойчивости алюминий-литиевого сплава, включающий плавление алюминия, его транспортировку по желобу в форму, кристаллизацию, размельче-

ние, добавление к нему лития и лантана, плавление и разливку в форму, отличающийся тем, что плавку лития и лантана осуществляют в алюминиевой фольге.

Компьютерный набор: Фатхуллова М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ЗАО «Нокили Турсунзода»

Саъдуллоев А.Х.
14 10 2015г

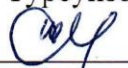







ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

патента № TJ580 от 09.04.2013 «Способ повышения коррозионной устойчивости алюминиево-литиевого сплава»

Мы, нижеподписавшиеся представители ЗАО «Нокили Турсунзода» главный инженер Сафиддинов Н., начальник цеха Абдалиев С., инженер Зоирова Ш.Х. и от Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан зав. лабораторией «Коррозионностойких материалов» Ганиев И.Н., ведущий научный сотрудник Ганиева Н.И., и аспирант Назаров Ш.А. составили настоящий акт о том, что разработанный в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан алюминиево-литиевый сплав, содержащий 0,05 мас.% лантана использовалась при изготовлении легких деталей. Установлены минимальные потери лития и лантана в процессе плавки введением их в расплав завёрнутыми в алюминиевой фольге.

Полученный экономический эффект от экономии материалов составил 1800 \$ США на 500 шт. изделия.

Представители:
От ЗАО «Нокили Турсунзода»
Сайфидинов Н. 
Абдалиев С. 
Зоирова Ш.Х. 

Представители:
От Института химии им. В. И.
Никитина
АН Республики Таджикистан
Ганиев И.Н. 
Ганиева Н.И. 
Назаров Ш.А. 



Université
Lille1

Sciences et Technologies

Relations
Internationales

Affaire suivie par : EmelineMARCHESSE
Tel : +33 3 20 43 67 45
emeline.marchesse@univ-lille1.fr

Objet : attestation d'inscription 2014-2015

Villeneuve d'Ascq, le 1er septembre

2014

Je soussignée, Véronique LEVEL, Responsable du Service des Relations Internationales de l'Université Lille 1, certifie que NAZAROV Shuhratjon, né(e) le 03/08/1984 au Tadjikistan, sera prochainement inscrit(e) à l'Université Lille 1 pour l'année académique 2014-2015.

Pour faire valoir ce que de droit,

Véronique LEVEL
Responsable du Service des Relations Internationales
Université Lille 1





Erasmus Mundus Action 2
SILKROUTE – SILK ROAD Universities Towards Europe

Grant Agreement nr. N° 2013-2718

CERTIFICATE OF MOBILITY

TO WHOM IT MAY CONCERN

It is hereby certified that **Shuhratjon Nazarov** born in Tajikistan on 03/08/1984, spent a study period in the framework of the Erasmus Mundus Action 2 Project “SILKROUTE – SILK ROAD Universities Towards Europe”, financed by the European Commission.

Details of the mobility:

Host University: Università degli Studi di Padova, Italy

Type of Mobility: Doctorate

Area of study: 6.7 - Materials Science

Duration: from 12/11/2015 to 31/08/2016

Padova, 29/08/2016

Elisa Zambon
 International Relations Office

SILKROUTE – SILK ROAD Universities Towards Europe

ERASMUS MUNDUS ACTION 2 – LOT 9
 Università degli Studi di Padova – International Relations Office
 via VIII Febbraio 2, 35122 Padova, Italy
www.em-silkroute.eu / info@em-silkroute.eu



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
Istituto per le Tecnologie della Costruzione
 Sede Secondaria di Padova

CERTIFICATE

This letter is to certify that the PhD applicant **Shuhratjon Nazarov** has worked under my supervision in the laboratories of

Consiglio Nazionale delle Ricerche
 Istituto per le Tecnologie della Costruzione, (CNR-ITC)
 C.so Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

in the period from June 8th to August 29th, 2016.

While at our lab, his responsibilities were to measure density, specific heat and thermal diffusivity of AlLi, AlLi-Nd and AlLi-Y samples, with the main objective of obtaining the thermal conductivity of such samples in the temperature range from 80°C to 500 °C.

Special attention was paid by the student in the learning phase required to work with Differential Scanning Calorimeter (DSC) for specific heat measurement and Laser Flash (LF) equipment for thermal diffusivity measurement. He took care of both the data treatments by means of suitable software algorithms made in MATLAB and the successive organization of results, complemented by the error analysis in EXCEL .

Through our working relationship, I appreciated the attention and interest that the student showed for his work.

Sincerely

Padova, 29 Agosto 2016

Paolo Bison
 Head of Thermographic Laboratory

Sede Istituzionale

Via Lombardia 49, 20098 San Giuliano Milanese (MI)
 segreteriaadr@itc.cnr.it
 itc@pec.cnr.it
 Via Paolo Lembo 38/B, 70124 Bari
 Via A. Corti 12, 20133 Milano
 Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova
 Via G. Carducci 32, 67100 L'Aquila
 Via Salaria Km. 29.300, 00015 Monterotondo Staz. (RM)
 c/o DIST. Via Claudio 21, Fabbricato 7, 1° piano, 80125 Napoli

Tel. 02 9806417

Fax 02 98280088

Sede Secondaria di Bari
 Sede Secondaria di Milano
 Sede Secondaria di Padova
 Sede Secondaria di L'Aquila
 Sede Secondaria di Monterotondo Scalo
 URT di Napoli

Tel. 080 5481265
 Tel. 02 23699544
 Tel. 049 8295618
 Tel. 0862 316669
 Tel. 06 90672863
 Tel. 081 7683491

Fax 02 23699543
 Fax 049 8295728
 Fax 0862 318429
 Fax 06 90672858
 Fax 081 7685921



Российско-Таджикский Славянский
Университет

СПРАВКА о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Проверка выполнена в системе
Антиплагиат.ВУЗ

Автор работы	НАЗАРОВ Шухратджон Абдугуломович
Подразделение	
Тип работы	Кандидатская диссертация
Название работы	к_диссер_Назаров_Шухратджон_020004_2
Название файла	Назаров_Шухратджон_020004_2.pdf
Процент заимствования	19,77%
Процент цитирования	0,19%
Процент оригинальности	80,04%
Дата проверки	09:06:36 31 августа 2018г.
Модули поиска	Кольцо вузов; Модуль поиска общеупотребительных выражений; Модуль поиска "РТСУ"; Модуль поиска перефразирований Интернет; Модуль поиска перефразирований eLIBRARY.RU; Коллекция LEXPRO; Модуль поиска Интернет; Коллекция eLIBRARY.RU; Цитирование; Коллекция РГБ; Сводная коллекция ЭБС
Работу проверил	Ташматова Гульнора Хамидовна ФИО проверяющего
Дата подписи	31.08.2018 Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки,
используйте QR-код, который
содержит ссылку на отчет.



Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.