

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

АВТОРЕФЕРАТ

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

Душанбе -2019

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

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

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

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

Ведущая организация: кафедра общетехнических дисциплин и машиноведения Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни,

Защита состоится «17» апреля 2019 г в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук**



Эшов Б. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Алюминиево-литиевые сплавы являются новым классом широко известных алюминиевых систем и характеризуются прекрасным сочетанием механических свойств: малой плотностью, повышенным модулем упругости и достаточно высокой прочностью. Это позволяет создавать 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.

Повышенный интерес к легированию алюминиевых сплавов литием, самым легким из металлов с плотностью $\sim 0,54 \text{ г/см}^3$, 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.

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 анодного поведения Al-Li сплавов, модифицированных редкоземельными элементами (РЗЭ), в различных средах, а также изучение зависимости теплофизических и механических свойств сплавов от содержания РЗЭ, является весьма актуальной и имеет важное теоретическое и практическое значение.

Отдельные разделы диссертационной работы выполнялись совместно с научной группой проф. 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.

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

Намеченная цель достигалась решением **следующих задач**:

- осуществлен 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);
- исследованы механические свойства и микроструктуры алюминиево-литиевых сплавов с РЗМ;
 - термогравиметрическим методом исследован механизм и кинетика окисления сплава Al+6%Li, легированного РЗМ;
 - расшифрован фазовый состав продуктов окисления сплавов и установлен их роль в процессе окисления;
 - исследовано коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-литиевого сплава Al+6%Li, легированного РЗМ, в нейтральной среде электролита NaCl;
 - исследован влияния концентрации хлорид-иона на электрохимическое поведение сплава Al+6% Li, легированного РЗМ;
- оптимизирован состав сплавов на основе выполненных физико-химических исследований.

Научная новизна выполненных исследований состоит в следующем:

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

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

Методология и методы исследования:

- металлографическое исследование сплавов с помощью оптического микроскопа **LEICA AXIO VIZION (Carl Zeiss)** (департамент индустриальной инженерии Падуанского университета, г. Падуя, Италия);
- исследование микроструктуры алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ с помощью сканирующих электронных микроскопов **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);
- исследование теплофизических свойств алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ методом лазерной вспышки (научно-исследовательский институт CNR-ITC г. Падуя, Италия);
- исследование удельной теплоемкости алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии DSC SETERAM111 (научно-исследовательский институт CNR-ITC г. Падуя, Италия);
- установление микрорентгеноспектральной дифракционной картины фазового состава сплавов на приборе SEM HITACHI 3600N (лаборатория механики г. Лилль, Франция).
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- потенциостатический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов (прибор ПИ 50-1.1);

Основные положения, выносимые на защиту:

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

- способ улучшения коррозионной устойчивости алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, защищённый малым патентом Республики Таджикистан;
- способ снижения окисляемости алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ, защищённый малым патентом Республики Таджикистан.

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

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

Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы докладывались на различных конференциях и симпозиумах, в том числе на: Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития», (Душанбе, 2018); Международной научно-практической конференции «Роль информационно-коммуникационных технологий в инновационном развитии Республики Таджикистан» (Душанбе, 2017); научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Молодой ученый-вызовы и перспективы» (Бишкек, 2017); Республиканской научно – практической конференции молодых учёных “Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан” (Душанбе, 2017); Международной конференции “Перспективы развития физической науки ”, посвященной 80-летию члена-корреспондента АН Республики Таджикистан, доктора физико-математических наук, профессора Хакимова Фотеха Холиковича (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции “Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан” (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции “Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан”, посвященной “Дню химика” (Душанбе, 2016); научно-практической конференции “Внедрение достижений техники и 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 143 страницах

компьютерного набора, включает 52 рисунка, 48 таблиц, 128 библиографических наименований.

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

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

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

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

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

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

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

Для синтеза сплавов служили 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 – ПрМ1 (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. Состав и структура сплавов контролировались также анализом на электронных микроскопах SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) и HITACHI 3600N (Япония). В дальнейшем, исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 1-2% (отн).

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

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

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

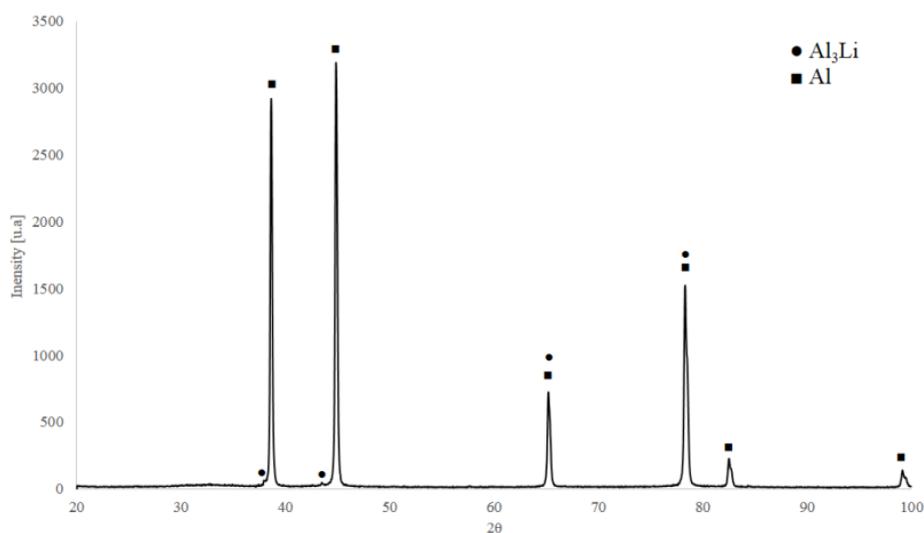
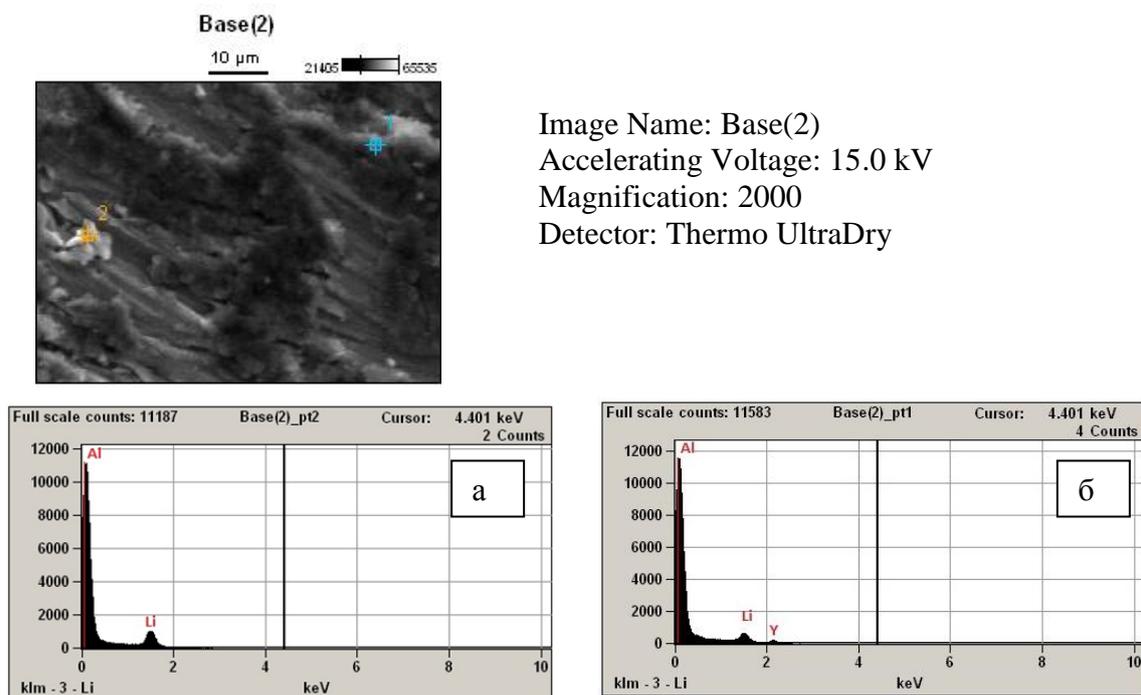


Рисунок 1. Дифракционная рентгеновская картина анализа XRD сплава Al+6% Li.

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

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



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

Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на рисунках 3 и 4. Как видно, небольшие добавки РЗМ, оказывая модифицирующее влияние, значительно измельчают структуру эвтектики (α -Al+AlLi) в сплаве. Так как сплав Al+6%Li является эвтектическим составом (эвтектика α -Al+AlLi кристаллизуется при 602 °С и 6%Li (мас.)) в его

структуре наряду с кристаллизацией эвтектики имеет место первичное выделение алюминиевого твердого раствора.

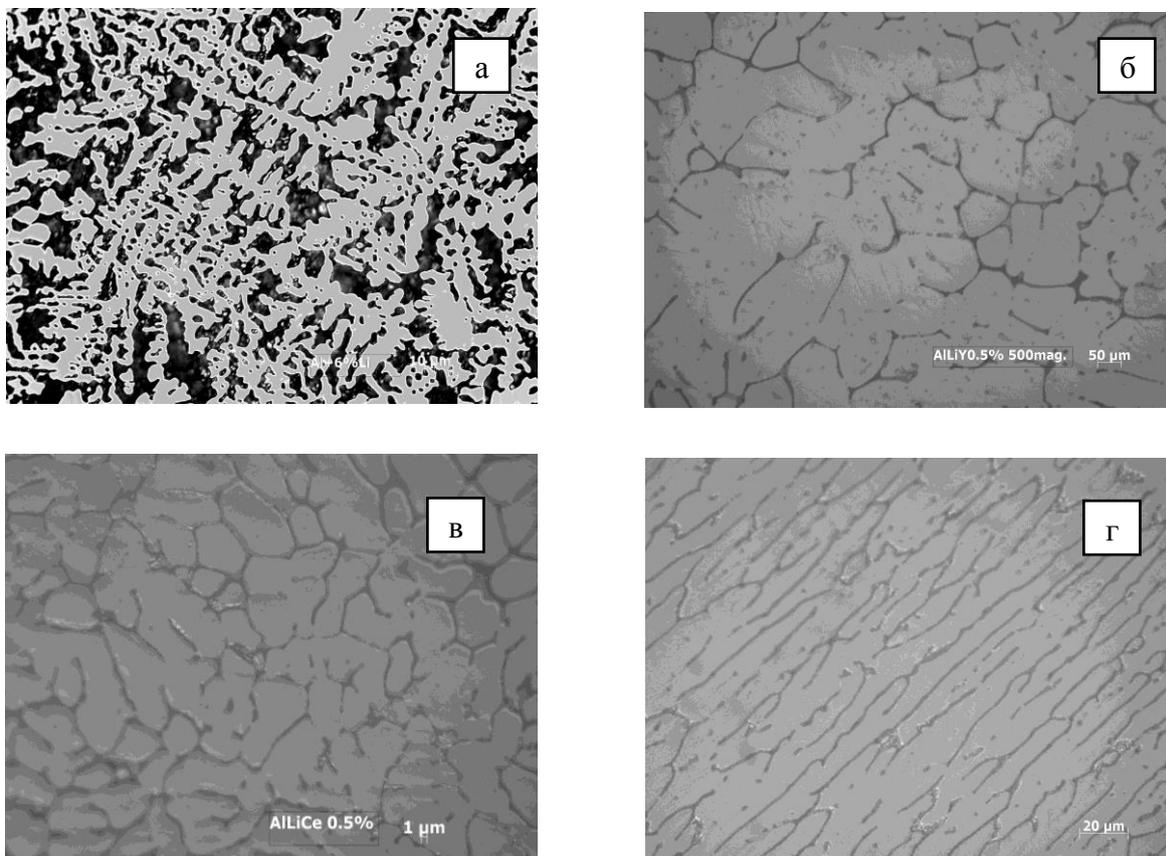


Рисунок 3. **Leica Axio VIZION (Carl Zeiss), Германия.** Микроструктура (x500) сплава Al+6% Li (а) с 0,5 мас.% иттрием (б), церием (в) и празеодимом (г).

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

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

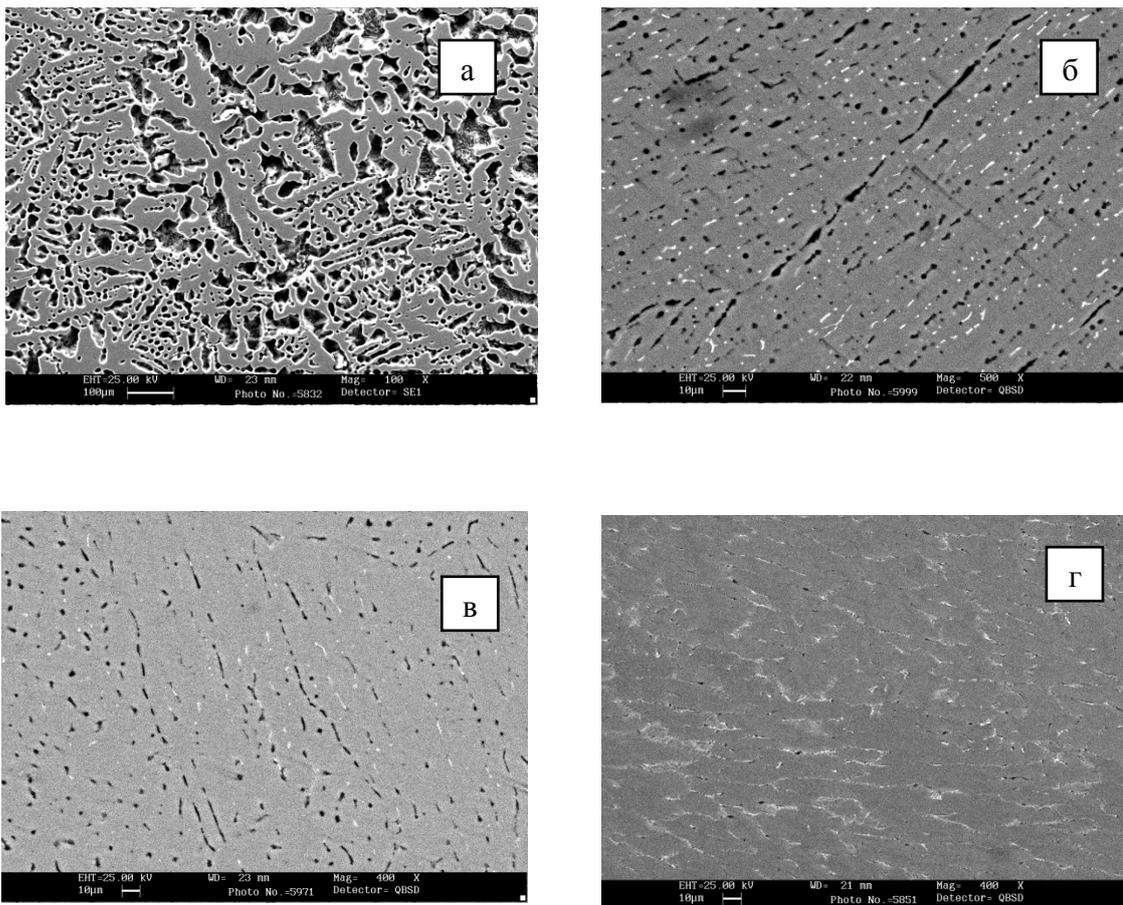


Рисунок 4. SEM микроструктуры (x400) сплава Al+6%Li (а), легированного по 0,5 мас. %:(а) празеодимом (б), иттрием (в) и церием (г)

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

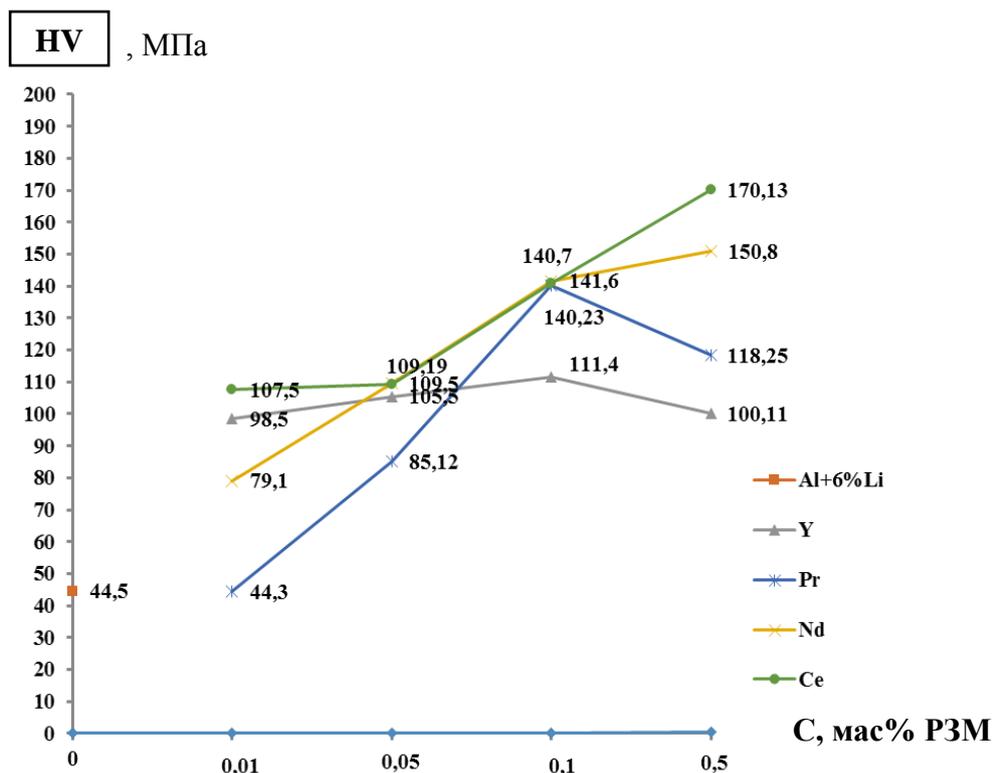


Рисунок 5. Твердость по Виккерсу HV сплава Al+6%Li (44,5), содержащего 0.01;0,05;0,1;0,5 (мас%) Y, Pr, Nd и Ce.

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

Таблица 1 - Влияние РЗМ на предел прочности σ_B , (МПа) сплава Al+6% Li.

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

Теплофизические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами. Ниже описывается принцип измерения и оборудование для определения удельной теплоёмкости, температуропроводности и плотности сплавов. В настоящее время метод лазерной вспышки является наиболее часто используемым фототермическим методом для измерения температуропроводности. В частности, во многих странах метод лазерной вспышки в настоящее время считается стандартом для измерения теплопроводности твердых материалов. Этот метод состоит в нагревании передней поверхности образца (как правило, небольшого).

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

- плита толщиной L ;
- тепловой поток, заданный с одной стороны ($z = 0$) плиты, состоящий из импульса конечной длительности t_h ;
- теплообмен с окружающей средой в соответствии с линейным законом Ньютона на нагретой стороне, адиабатической на обратной стороне ($z = L$), где измеряется температура.

Решение для температуры на задней стороне плиты определяется следующим образом:

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

где : Q - мощность импульса во время нагрева [$\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}$] ;

h - коэффициент теплообмена; α -температуропроводность [$\text{м}^2\text{с}^{-1}$];

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

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

λ - теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

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

Неизвестными параметрами являются:

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

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

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

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

Измерение удельной теплоёмкости сплавов с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Измерение теплоёмкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC производится тремя измерениями, в течение которых калориметрические ячейки подаются на идентичное запрограммированное изменение температуры между начальным и конечным значением и с predetermined скоростью. Калориметрический сигнал пропорционален разности тепловой емкости между двумя каналами измерения.

Три измерения можно схематизировать следующим образом:

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

$$S_e(T, \vartheta) = I(T) + k(T, \vartheta) \cdot \Delta C_e(T), \quad (4)$$

где: T -температура, (К); ϑ -запрограммированная скорость повышения / уменьшения температуры (К мин⁻¹); $S_e(T, \vartheta)$ - сигнал, генерируемой 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

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

где: m_x - масса образца, кг; Cp_x - удельная теплоемкость образца, (Дж кг⁻¹К⁻¹).

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

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

где: m_s - масса сапфира, кг; Cp_s - удельная теплоемкость образца, (Дж кг⁻¹К⁻¹).

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

$$Cp_x = \frac{S_x - S_e}{S_s - S_e} \frac{m_s}{m_x} Cp_s. \quad (7)$$

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

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

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

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

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

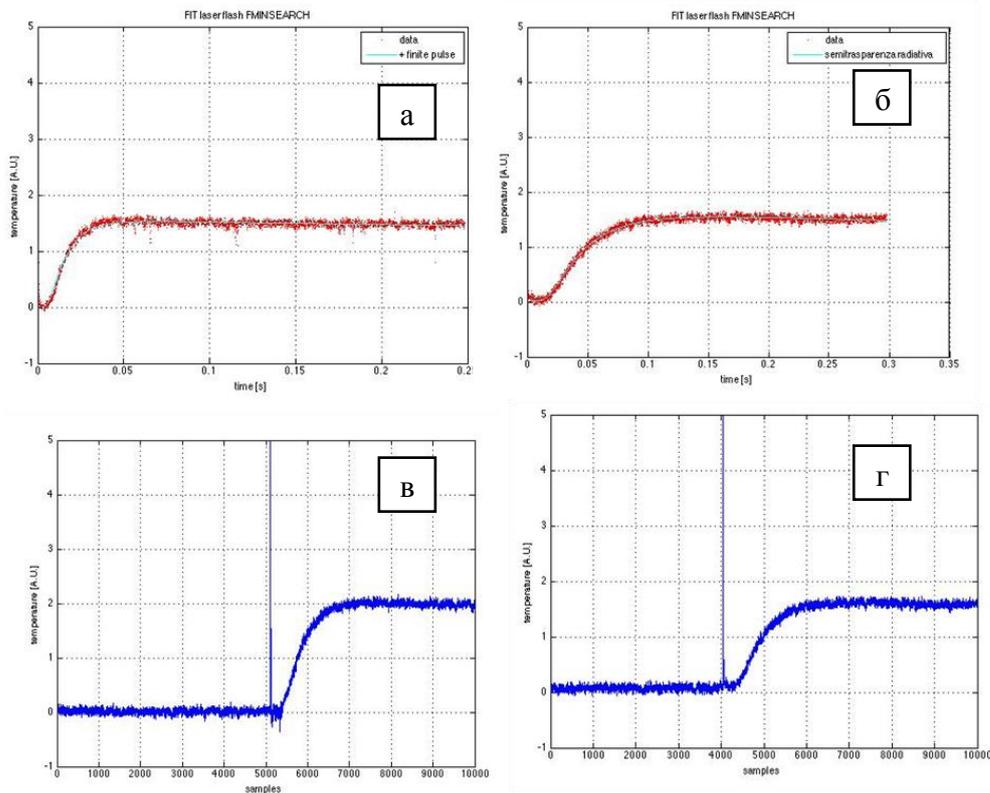


Рисунок 6. Кривые нагрева сплава Al+6%Li (а), (в) и сплавов с 0.5мас %Y(б), (г).

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

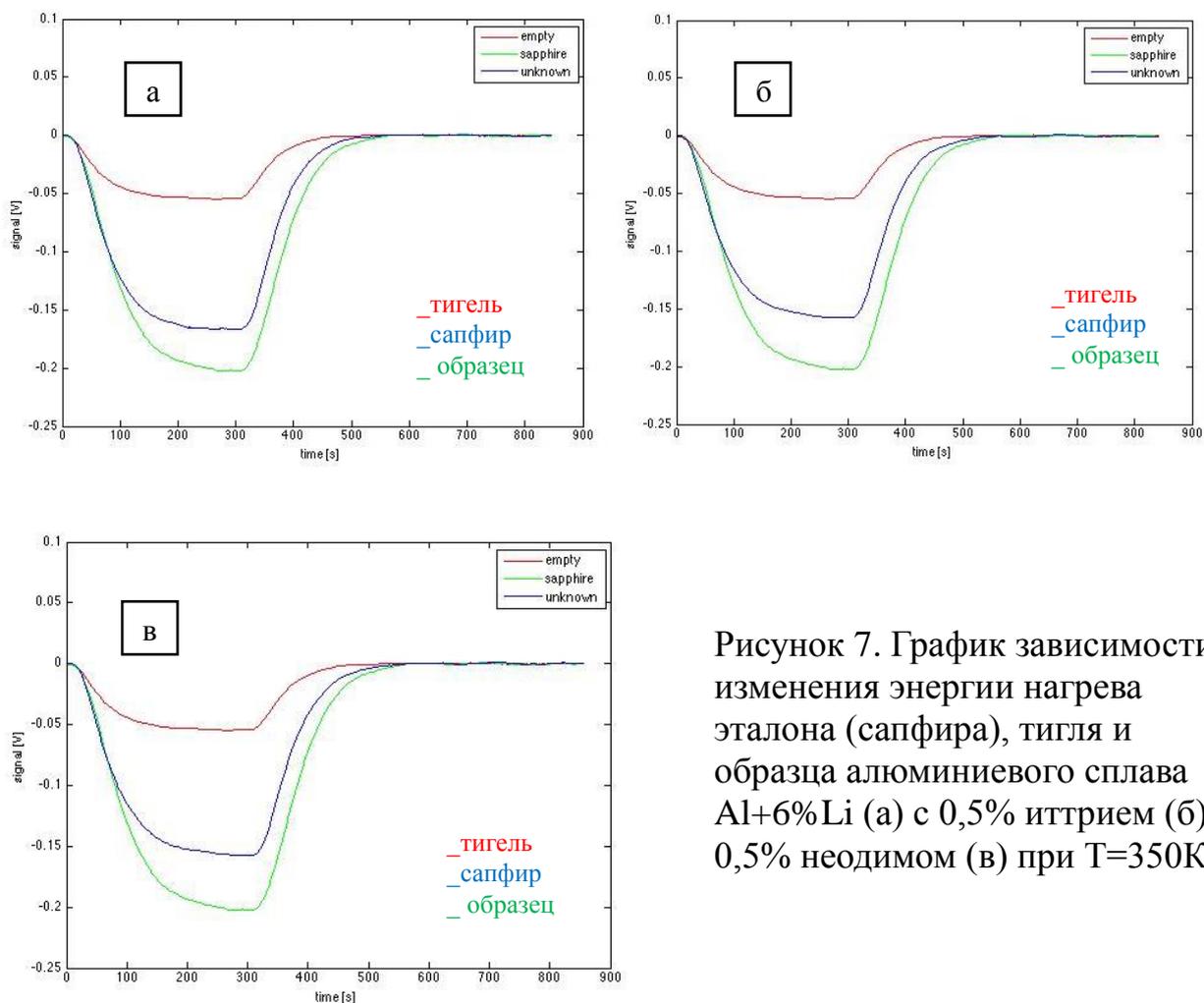


Рисунок 7. График зависимости изменения энергии нагрева эталона (сапфира), тигля и образца алюминиевого сплава Al+6%Li (а) с 0,5% иттрием (б) и 0,5% неодимом (в) при $T=350\text{K}$

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

T, K	Теплоемкость, C_p , [Дж кг ⁻¹ K ⁻¹]			Теплопроводность, λ , Вт/(м ² ·K)			Температуропроводность, α , (м ² ·с ⁻¹)		
	Al+6 Li	Al+6% Li 0.5% Y	Al+6%Li 0.5% Nd	Al+6%Li	Al+6% Li+ 0.5% Y	Al+6% Li+ 0.5% Nd	Al+6% Li	Al+6% Li+ 0.5% Y	Al+6% Li+ 0.5% Nd
353	946,95	1033,7	1071,8	199	109	741	8,28	4,29	2,85
475	1100,3	1106,8	1185,1	227	139	882	8,15	5,05	3,06
575	1010,9	1371,7	1220,1	209	151	825	8,15	4,48	2,79
675	1051,9	1588,3	1145,2	210	174	748	7,86	4,44	2,69
775	1089,7	1622,6	1344,3	217	191	852	7,75	4,38	2,36

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

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

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

На рисунке 9 представлены кинетические кривые процесса окисления сплава Al+6%Li, модифицированного различным количеством лантана. Кривые окисления, как исходного сплава, так и модифицированных лантаном сплавов, в твердом состоянии характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде окисления с последующим его замедлением. Окисление заканчивается к 20 – 25 минутам, так как после этого не наблюдается значительное изменение веса образца. Модифицированные лантаном сплавы характеризуются более высокой окисляемостью по сравнению с исходным сплавом и уменьшением кажущейся энергии активации от 35,2 кДж/моль для исходного сплава до 17,3кДж/моль для сплава с 0,5% лантаном. 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 (табл. 3).

Таблица 3-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

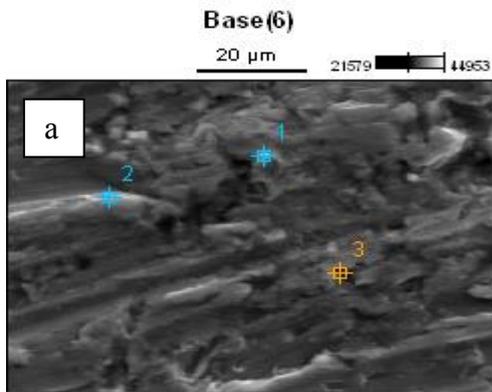


Image Name: Base(6)
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500
 Detector: ThermoUltraDry

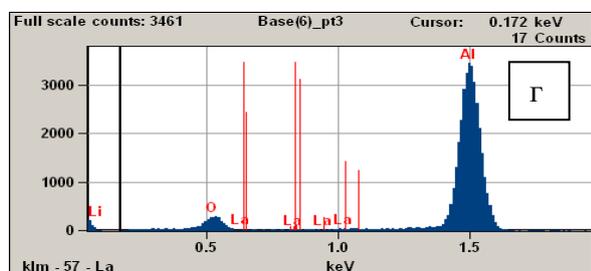
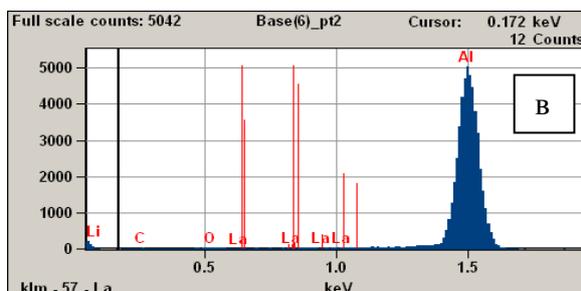
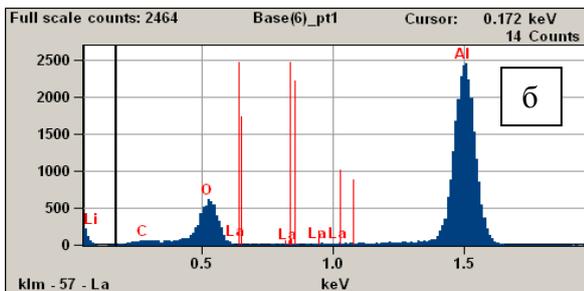


Рисунок 8. Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al+6%Li+0,5%La (мас.%). Цифры «1», «2» и «3» - точки, в которых показан состав при анализе сплава (а); спектры ЭДА сплава Al+6%Li+0,5La в точках 1(б), 2(в) и 3(г).

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

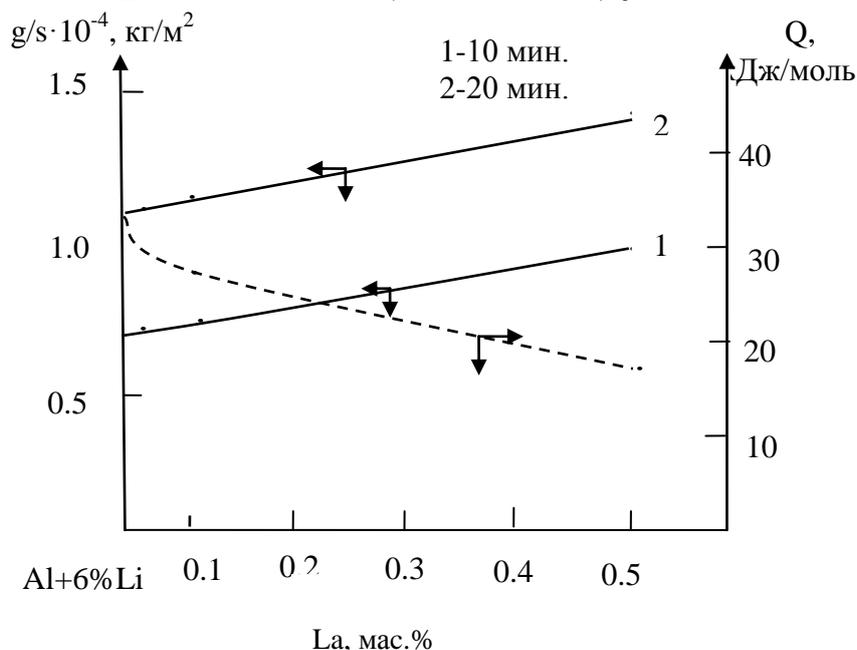


Рисунок 10. Изохронны окисления сплава Al+6%Li с лантаном при 873К.

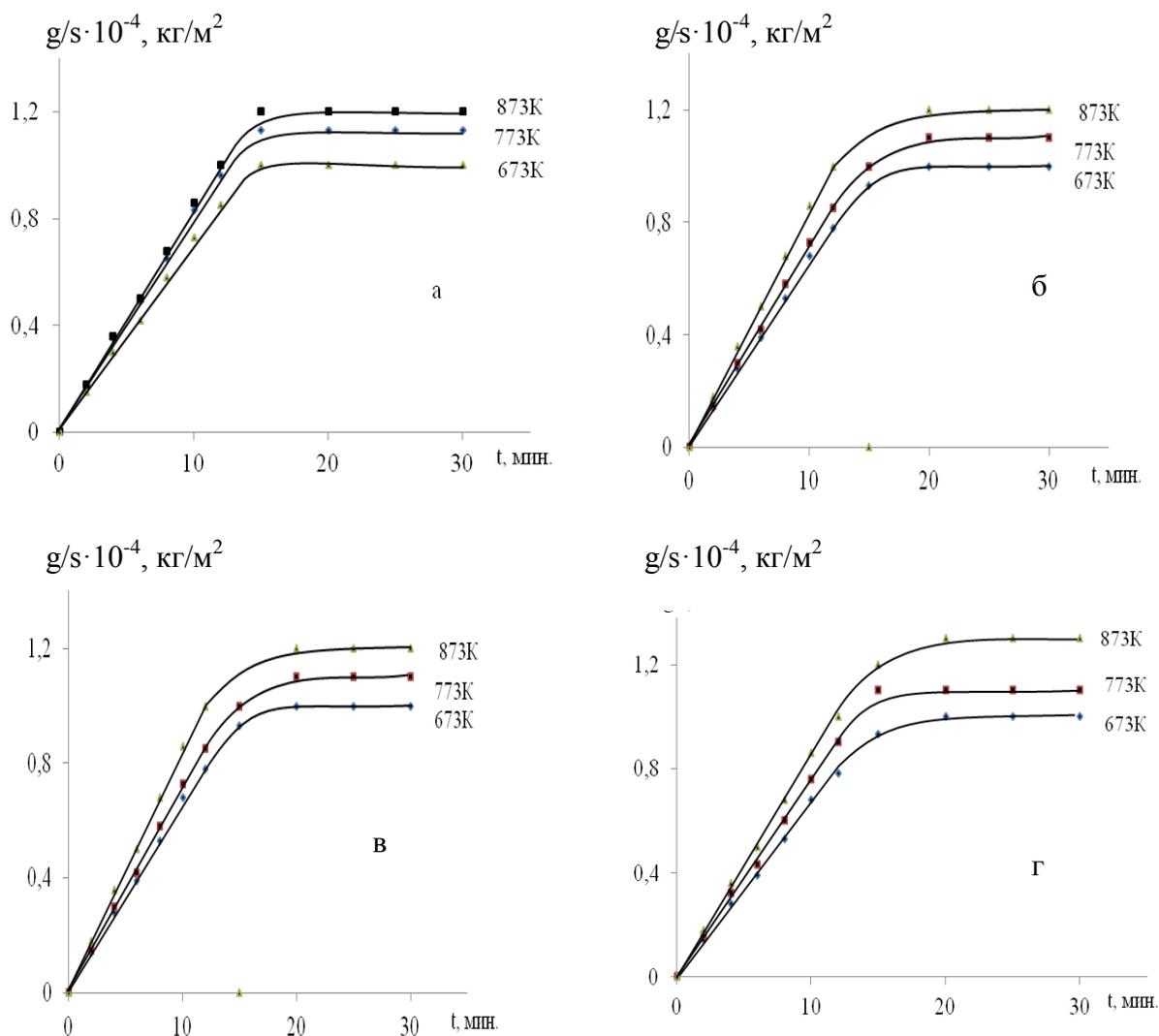


Рисунок 9. Кинетические кривые окисления сплава Al+6%Li (а), содержащего лантан, мас %: 0,01(б); 0,05(в); 0,10(г); 0,50(д).

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

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

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

исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры.

Таблица 4 - Влияние лантана на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6%Li, в твердом состоянии

Содержание La в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, 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	

Таблица 5 - Полиномы кривых окисления сплава Al+6%Li с лантаном, в твёрдом состоянии.

Содержание лантана в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	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

Таблица 6 - Значение эффективной энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ.

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

Как видно из таблицы 6, 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. Величины привеса оксидной плёнки алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ близки между собой и составляют $(35,2 \div 27 \cdot 10^{-4}, \text{ кг/м}^2)$.

В ИК-спектрах продуктов окисления сплава Al+6%Li с РЗМ (рисунок 11) частоты поглощения при 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 см^{-1} можно отнести к связям в Al_2O_3 .

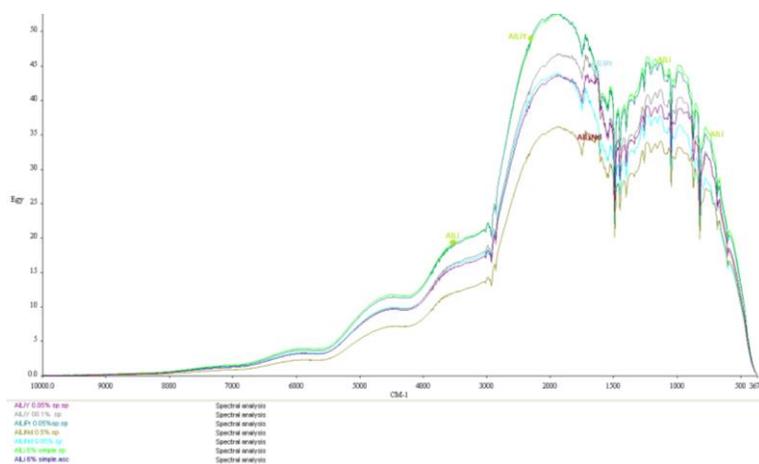


Рисунок 11. ИК-спектры продуктов окисления алюминиевого сплава Al+6%Li+ (0.01; 0.05; 0,1; 0,5 мас. %) Y, (Pr, Nd).

Полосы поглощения с такими величинами чаще всего отмечаются у оксидов тройных сплавов, которые содержат наименьшее количество (0.01; 0.05; 0,1; 0,5 мас.%) редкоземельного элемента, т.е. является Al_2O_3 .

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

Исследование анодного поведения алюминиевого сплава Al+6%Li с РЗМ проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с с выходом в программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20°C с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый. В данной работе изучено анодное поведение алюминиевого сплава Al+6%Li с 0,05;0,01;0,1;0,5 мас.% РЗМ. Результаты исследования сплавов в среде электролита NaCl представлены в таблицах 7-8.

Так, после 1ч. выдержки в среде электролита 3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии нелегированного сплава равняется -1,020В, а у сплава, содержащего 0,50% Y он составляет -0,950В. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах электролита NaCl. Однако зависимость изменений потенциала свободной коррозии сплава Al+6%Li от содержания иттрия имеет иной характер. При содержании в сплаве до 0,05мас.% иттрия потенциал свободной коррозии является отрицательным по сравнению с исходным сплавом. Дальнейший рост концентрации иттрия приводит к смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений.

Результаты исследований показывают, что добавки иттрия к сплаву Al+6%Li в трех исследованных средах электролита NaCl сдвигает потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр}}$) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) в положительную область значений. Потенциал репассивации ($-E_{\text{р.п.}}$) также смещается в положительную область, что свидетельствует об улучшении пассивируемости образующихся питтинговых коррозионных очагов в нейтральных средах. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды (таблица 7) Все это сопровождается соответствующим изменением плотности тока коррозии и скорости коррозии сплавов. Добавки иттрия до 0,50 мас.%, в среде электролита 0,03; 0,3; 3%-ного NaCl повышают коррозионную стойкость алюминиево-литиевого сплавов, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной пленки на поверхности образцов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам.

Применительно к нашим исследованиям следует отметить, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите наблюдается смещение в отрицательную область значения потенциала питтингообразования сплава Al+6%Li с добавками РЗМ (табл.8). Добавки РЗМ положительно влияют на потенциал питтингообразования исходного сплава Al+6%Li, смещая его значение в положительную область.

Таблица 7 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+6% Li, легированного иттрием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание иттрия, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.} , А/м ²	K · 10 ⁻³ , 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

Таблица 8 - Скорость коррозии алюминиевого сплава Al+6%Li с Y, La, Pr, Nd, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание легирующего элемента в Al+6%Li, мас. %	Сплавы с La		Сплавы с Y		Сплавы с Pr		Сплавы с Nd	
		i _{кор.} , А/м ²	K 10 ⁻³ , г/м ² .ч	i _{кор.} , А/м ²	K 10 ⁻³ , г/м ² .ч	i _{кор.} , А/м ²	K 10 ⁻³ , г/м ² .ч	i _{кор.} , А/м ²	K 10 ⁻³ , г/м ² .ч
0,03	-	0,055	19,25	0,055	18,43	0,055	8,43	0,055	18,43
	0,01	0,053	17,75	0,056	18,76	0,025	8,38	0,024	8,04
	0,05	0,036	12,06	0,038	12,73	0,020	6,70	0,022	7,37
	0,1	0,044	14,74	0,040	13,40	0,023	7,71	0,020	6,7
	0,5	0,050	16,75	0,035	11,73	0,024	8,04	0,019	6,36
0,3	-	0,060	20,01	0,060	20,01	0,060	20,10	0,060	20,1
	0,01	0,056	18,76	0,062	20,77	0,030	10,05	0,028	9,38
	0,05	0,038	12,73	0,047	15,75	0,025	8,38	0,027	9,0
	0,1	0,050	16,75	0,042	14,07	0,027	9,05	0,026	8,71
	0,5	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
	0,01	0.060	20.01	0.072	24,12	0.035	11,73	0,032	10,72
	0,05	0.044	14.74	0.064	21,44	0.028	9,38	0,030	10,05
	0,1	0.052	17.42	0.052	17,42	0.030	10,05	0,027	9,05
	0,5	0.064	21.44	0.044	14,74	0.032	10,72	0,025	8,37

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

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

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) в сплавах.

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

5. Проведено исследование влияния РЗМ на теплоёмкость сплава 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. У всех сплавов от температуры установлен рост теплоёмкости и теплопроводности. Температуропроводность сплавов от температуры несколько уменьшается.

6. Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами и установлено, что окисление сплавов в твердом состоянии протекает по гиперболической зависимости. Показано, что добавки иттрия, празеодима и неодима увеличивают устойчивость исходного сплава к окислению, а лантан и церий увеличивают его окисляемость, о 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, относящиеся 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. В этом плане наиболее эффективными являются добавки неодима. Установлено, что с ростом концентрации хлорид иона в электролите скорость коррозии сплавов увеличивается.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

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

1. Назаров Ш.А., Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И.// Металлы. 2018 №3, С. 29-34.

Nazarov Sh.A., Oxidation Kinetics of an Al–6 wt % Li Alloy Modified by Cerium/ Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Eshov B.B., Ganieva N.I.//Metally. 2018 #3, P. 29-34.

2. Назаров Ш.А., Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., И. Калляри, Бердиев А.Э., Ганиева Н.И.// Металлы, 2018/ №1. С. 34-40.

Nazarov Sh.A., Solid-State Oxidation Kinetics of a Lanthanum-Modified Al+6% Li Alloy/ Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Calliari I., Berdiev A.E., Ganieva N.I.//Metally. 2018 #1, P. 29-34.

3. **Назаров Ш.А.**, Влияние добавок редкоземельных элементов на свойства сплавов Al-Li/ Назаров Ш.А., Росси С., Бисон П., Пеззато Л., Каллиари И., Ганиев И.Н.// Физика металлов и металловедение, 2019/№4. С. 433-441.
Nazarov Sh.A., Influence of rare earths addition on the properties of Al-Li alloy/ Nazarov Sh.A., Rossi S., Bison P., Pezzato L., Calliari I., Ganiev I.N.// In press on journal Physics of Metals and Metallography 2019 #4.
4. **Назаров Ш.А.**, Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Известия СПбГТИ (технического университета), 2017/ №38(64), С. 3-7.
5. **Назаров Ш.А.**, Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., И. Калляри //Вестник МГТУ им. Носова, 2017/ Т.15 №2, С.63-68
6. **Назаров Ш.А.**, Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного иттрием/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2016 №4 (18), С.13-19
7. **Назаров Ш.А.**, Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Calliari I.// Вестник МГТУ им. Носова, 2016/ Т.14, №2, С. 95-100
8. **Назаров Ш.А.**, Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А. Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Irene Calliari.// Обработка сплошных и слоистых материалов, 2016/ №1 (44), С. 49-53.
9. **Назаров Ш.А.**, Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, 2017/. №1(37). С.48-64.
10. **Назаров Ш.А.** Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li, в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Технологического университета Таджикистана, 2017/ №1(28), С. 28-31.
11. **Назаров Ш.А.** Влияние РЗМ на кинетику окисления сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Вестник Технологического университета Таджикистана. 2016/ №2(27), С. 24-32.

12. **Nazarov Sh. A.** Effect of rare earth elements on the microstructure of Al Li alloys/ Nazarov Sh., Calliari I., Ganiev I.N., Norova M.T., Narziev B.Sh.// Vestnik TUT, 2016/ №1(26), P. 63-67.

Публикации, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

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

19. **Назаров Ш.А.** Влияние редкоземельных металлов на микроструктуру алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И.// Международной конференции “Перспективы развития физической науки”, посвященной 80-летию, члена-корреспондента АН Республики Таджикистан, доктора физико-математических наук, профессора Хакимова Фотеха Холиковича, Душанбе 2017/ С. 175-176.
20. **Назаров Ш.А.** Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+6%Li/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Идиев И.// Материалы XIV Нуммоновские чтения. Вклад молодых учёных в развитие химической науки посвящённой «Году молодежи», Душанбе, 2017/ С. 116-118.
21. **Назаров Ш.А.** Стационарные потенциалы сплава Al+6%Li с лантаном/ Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И.// научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика», Душанбе, 2016/ С. 87-88.
22. **Nazarov Sh.A.** Metallographic studies of aluminum-lithium alloys added with rare earths/ Nazarov Sh.A., Calliari I., Pezzato L.// International conference: High tech die casting 2016 Venice (Italy) 2016 p. 10-14
23. **Назаров Ш.А.** Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава Al+6%Li, легированного лантаном в среде электролита NaCl/ Назаров Ш.А.// Материалы республиканской конференции «Введение наукоёмкой техники и технологий в производстве», Душанбе, 2013/ С. 37-38.

Изобретения по теме диссертации

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