

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

*На правах рукописи*

**САВДУЛЛОЕВА Салима Савдуллоевна**

**ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА НА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$  ТИПА  
ДЮРАЛЮМИН**

**Специальность: 2.6.17 - Материаловедение (технические науки)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

***Научный руководитель:***

доктор химических наук,  
академик НАН Таджикистана,  
профессор,  
Ганиев Изатулло Наврузович

**Душанбе – 2026**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ</b> <i>(Обзор литературы)</i> .....	11
1.1. Структурообразование алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами.....	11
1.2. Основные теплофизические параметры металлов Al, Mg, Li, РЗМ и некоторых алюминиевых сплавов.....	16
1.3. Особенности кинетики окисления алюминиевых сплавов с различными добавками.....	25
1.4. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в различных средах.....	28
1.5. Диаграммы состояния алюминия, магния, лития, циркония с лантаном, церием и празеодимом.....	35
1.6. Выводы по литературному обзору .....	42
<b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА <math>AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}</math> ТИПА ДЮРАЛЮМИН С ЛАНТАНОМ, ЦЕРИЕМ И ПРАЗЕОДИМОМ</b> .....	43
2.1. Механические свойства: метод исследования и использованная установка.....	43
2.2. Влияние добавок La, Ce и Pr на микроструктуру и механические свойства сплава $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$ .....	46
2.3. Исследование теплофизических свойств и теплоемкости сплава $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$ легированного лантаном, церием и празеодимом.....	52
2.4. Влияние добавок лантана на теплоемкость и термодинамические функции сплава $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$ .....	54

2.5. Влияние добавок церия на теплоемкость и термодинамические функции сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15.....	62
2.6. Влияние добавок празеодима на теплоемкость и термодинамические функции сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15.....	67
2.7. Заключение по главе 2.....	73
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlMg5.5Li2.1Zr0.15 ТИПА ДЮРАЛЮМИН.....</b>	<b>75</b>
3.1. Установка и методика исследования твердофазного окисления .....	75
3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном .....	79
3.3. Влияние церия на кинетику окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15.....	86
3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, легированного празеодимом .....	94
3.5. Заключение по главе 3.....	100
<b>ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlMg5.5Li2.1Zr0.15 ТИПА ДЮРАЛЮМИН, ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ЦЕРИЕМ И ПРАЗЕОДИМОМ.....</b>	<b>102</b>
4.1. Установка и методика исследования .....	102
4.2. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном .....	107
4.3. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с церием .....	115
4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, легированного празеодимом .....	122

4.5. Заключение по главе 4.....	129
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	132
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	134
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	147

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* В последние десятилетия в промышленности наблюдается устойчивая тенденция к расширению применения алюминия и его сплавов. Это связано прежде всего с особыми свойствами, которые проявляют алюминий и его сплавы. С каждым годом наблюдается рост производства сплавов алюминия. Одновременно с этим наблюдается постепенная замена традиционных конструкционных материалов (чугун и сталь) на алюминиевые [1].

Активное расширение сфер применения алюминиевых сплавов и то что они стали незаменимыми в транспорте, строительстве, в легкой и тяжелой промышленности и других отраслях техники требуют разработки новых высокоэффективных технологий и материалов, обеспечивающих увеличение их прочности, термостабильности, надежности и долговечности.

К сегодняшним конструкционным материалам предъявляют высокие требования по надёжности и долговечности, механическим, физическим, и эксплуатационным свойствам, уровень и стабильность которых в значительной степени определяются содержанием в сплавах тех или иных легирующих компонентов и примесей.

Сплавы алюминия с бериллием считаются перспективными материалами благодаря ряду свойств, таких как легкость в сочетании с высокой прочностью, высоким модулем упругости и пластичностью. Они способны выдерживать большое количество нагрузок и надрезы. Благодаря этому они являются незаменимым материалом в самолетостроении и в целом в авиации. Преимущества дюралюминиевых сплавов, которых чаще всего применяют для изготовления деталей, шасси автомобилей, строительной техники и создания различных конструкций, в том, что они выдерживают высокую механическую нагрузку при этом легкие и прочные [2-4].

Представленное в этой работе исследование посвящено изучению влияния малых добавок редкоземельных металлов (лантан, церий, празеодим)

на комплекс свойств дюралюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$ . Исходный сплав был легирован металлами лантан, церий и празеодим в малых количествах и были исследованы изменения в механических свойствах, в коррозионной стойкости при высоких температурах и в среде жидкого раствора хлорида натрия.

Поиск сведений по влиянию редкоземельных элементов цериевой подгруппы на свойства сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  показал отсутствие исследований, проведенных в данном направлении. И нами была поставлена цель синтезировать новые сплавы с добавлением РЗМ и исследовать комплекс свойств, которые могут быть полезны как новые знания об этой группе сплавов, так и для практического применения в промышленности [5-7].

### **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Цель работы:** синтез новых коррозионностойких сплавов на основе алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  типа дюралюмин путем легирования редкоземельными металлами La, Ce и Pr и исследование их влияния на структуру и свойства материала.

*На основе цели исследования были поставлены следующие задачи:*

1. Исследовать изменения микроструктуры и механических свойств сплавов в результате легирования металлами лантан, церий, празеодим;
2. Определить изменения теплофизических и термодинамических функций сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  в результате легирования металлами лантан, церий, празеодим;
3. Определить механизм и кинетику высокотемпературного твердофазного окисления дюралюмина  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  легированного La, Ce и Pr;
4. Определить фазовый состав образовавшихся оксидов и их роль в процессе высокотемпературного окисления;

5. Исследовать электрохимическое поведение новых сплавов в среде жидкого раствора NaCl, выявить изменения скорости коррозии от концентрации добавок (La, Ce и Pr);

6. Выявить состав, имеющий наиболее оптимальные свойства для использования в промышленности.

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

Методологической основой проведенных исследований послужили исследования проведенные отечественными и зарубежными учёными в области материаловедения и синтеза алюминиевых сплавов. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования и расчета: Оценка изменения микроструктуры проводили с использованием микроскопа марки КОРРАСЕ-L3230-2К. Твердость сплавов определена на твердомере марки HBRV-187.5D. Определение теплофизических параметров и температурных зависимостей провели на новом приборе с использованием метода «охлаждения». Окисление сплавов производили в твердом виде используя установку на базе печи Таммана термогравиметрическим методом. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием ДРОН-3М. Электрохимические свойства новых сплавов исследовалось в жидкой среде потенциостатистическим методом на установке Потенциостат ПИ 50-1.1.

### ***Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:***

- методом металлографии показано, что легирование лантаном, церием и празеодимом, до 1,0 мас. % приводит к измельчению структурных составляющих алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин;
- измерение твёрдости образцов методом Бринелля, который показал увеличение твёрдости и прочности (расчетной) сплавов при добавке редкоземельных металлов (La, Ce, Pr) до 1.0 мас. % к исходному сплаву;
- установлены влияния легирующих элементов (La, Ce, Pr), а также температуры на теплоёмкость и термодинамические функции сплава

AlMg5.5Li2.1Zr0.15. Выявлено что увеличение доли легирующих элементов La, Ce, Pr приводит к росту энтальпии, энтропии и теплоёмкости, но снижает величину энергии Гиббса;

- методом термогравиметрии выявлено, увеличение скорости окисления образцов с ростом температуры и объема легирующих элементов (La, Ce, Pr);

- рентгенофазовый анализ показал образование следующих оксидов при твердофазном окислении сплавов:  $Al_2O_3$ ;  $MgAl_2O_4$ ;  $Li_2O$ ;  $(Mg_{0.4} Al_{0.6}) Al_{1.8}O_4$ ;  $(Mg_{0.4} Al_{0.6}) Al_{1.8} O_4$ ;  $ZrO_2$ ;  $Mg Al_2 O_4$ ;  $Al_{12} Mg_{17} (a) (Mg_{0.75} Al_{0.25}) (Al_{0.875} Mg_{0.125})_2 O_4$ ;  $Zr_{0.952} O_2$ ;  $Al_{12} Mg_{17}$ ;  $(Mg_{0.64} Al_{0.36}) (Al_{0.82} Mg_{0.18})_2 O_4$ ;  $Al_2 Mg O_4$ ;  $La_{1.52} Al_{1.68} O_{4.04}$ ;  $Zr_3 O$ ,  $(Mg_{0.68} Al_{0.32}) (Al_{0.84} Mg_{0.16})_2 O_4$ ;  $Mg Al_2 O_4$ ;  $Li Al_5 O_8$ ;  $(Mg_{0.4} Al_{0.6}) Al_{1.8} O_4$ ;  $CeO_2$ ;  $Zr O_{1.97}$ ,  $MgAl_2O_4$ ;  $Zr_{0.875} Mg_{0.125} O_{1.875}$ ;  $Zr_{0.932} O_2$ ;  $Pr_{0.53} Al_{11} O_{16.96}$ ;  $Zr;O_2$ ;  $MgO$ ;  $Pr_{0.55} Al_{10.92} O_{16.86}$ ;  $Pr_{12} O_{22}$ ;

- установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления и механизме процесса окисления;

- потенциостатическим методом выявлено, что добавки редкоземельных металлов (La, Ce, Pr) в исследованном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивают стойкость исходного сплава к коррозии на 20-28%.

### ***Теоретическая и практическая значимость работы.***

Полученные в работе результаты имеют прикладную ценность, поскольку формируют полноценную технологическую и методическую основу для синтеза сплавов с улучшенными свойствами и исследованию их свойств.

Составы синтезированных сплавов на основе сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками редкоземельных металлов защищены малым патентом Республики Таджикистан, №ТJ1678. «Алюминиевый сплав типа дюралюмин», от 20.02.2026г.

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

- изменение микроструктуры и механических свойств сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, в результате легирования;

- влияния малых добавок элементов La, Ce и Pr а также температуры на теплоёмкость и термодинамические функции сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15;
- изменения в энергетических и кинетических параметрах процесса окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 в результате легирования элементами La, Ce и Pr;
- Механизм протекания окисления образцов в атмосфере воздуха, состав образующихся оксидов и их влияние на кинетику процесса;
- Анодные свойства и скорость коррозии сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с малыми добавками La, Ce и Pr в жидком электролите NaCl;
- Выявленные составы сплавов с определенным количеством легирующего компонента, показывающего улучшение коррозионных свойств сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин.

***Достоверность научных результатов.*** Для проведения экспериментальных работ были использованы современные научные приборы и оборудования, отвечающие современным требованиям. Все работы проведены в лабораторных условиях с соблюдением правил проведения научных исследований.

**Личный вклад автора** заключается в формулировке цели и задач исследования, разработке плана проведения и методики экспериментов, проведении физико-химических, коррозионных и теплофизических испытаний, обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, формулировании научных выводов.

**Апробация результатов.** Полученные результаты были широко представлены на конференциях различного уровня, таких как: ТТУ имени акад. М.С. Осими (Душанбе - 2024); Респ. науч-практ. конф. «Роль и использование достижений естественных, точных и математических наук в производстве» (Душанбе - 2023); XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» (Душанбе - 2023); Межд. науч-практ. конф. «Развитие математических, точных и

естественных наук в современном времени: проблемы и перспективы» Дангаринский государственный университет (Дангара - 2023); XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны» Институт химии имени В.И. Никитина (Душанбе - 2024); Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии» (Душанбе - 2024); Межд. научно-практ. конф. на тему «Знание изучения естественных, точных и математических наук в развитии медицинской технологии» Технический колледж ТТУ имени акад. М.С. Осими (Душанбе - 2024); Межд. научно-практ. конф. под названием «Актуальные проблемы развития текстильной промышленности Республики Таджикистан в период ускоренной индустриализации».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работ, из них 8 в рецензируемых изданиях рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи вошли в базу данных Scopus. Получен малый патент Республики Таджикистан (№ТJ1678, от 20.02.2026г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 162 страницах машинописного текста, включает 67 рисунка, 54 таблиц, и состоит из 4 глав, выводы, приложения и списка литературы из 109 источников.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*(Обзор литературы)*

## 1.1. Структурообразование алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами

Данный раздел работы представляет собой обзор исследований, ранее проведенных учеными по данной тематике, которые были выявлены при поиске литературы в печатных книгах и в интернете. В ходе поиска были выявлены множество работ по исследованию влияния редкоземельных металлов на широкий спектр свойств алюминиевых сплавов различных марок. Эти исследования безусловно имеют научную ценность и при проведении исследований были использованы для сравнения значений, тенденций и определения влияния конкретного металла на характеристики сплава.

Редкоземельные металлы (РЗМ) характеризуются сравнительно крупными атомными радиусами, вследствие чего они образуют лишь ограниченные области твердого раствора с большинством металлов. В то же время между собой эти редкоземельные элементы обладают неограниченной взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии [8].

В источниках [9-11] учеными представлены результаты исследования влияния малых добавок (до 5%) редкоземельных металлов. Их результаты показали, что с увеличением объема добавок твердость сплавов увеличивается (табл. 1.1). В приведенной таблице показано что при добавлении РЗМ 2% от массы, твердость увеличивается примерно в два раза, а при добавлении 5 масс. % иттрия твердость увеличивается в три раза, что является очень весомым увеличением. В целом можно наблюдать увеличение прочности у всех рассмотренных алюминиевых сплавов при добавлении РЗ металлов. Например, при добавлении от 0,05 до 5 масс. % церия, лантана, иттрия и неодима, прочность сплавов увеличивается в два раза. Но при этом наблюдается тенденция к ухудшению пластичности.

Изменение твердости сплавов от добавок РЗМ

Содержание РЗМ, мас. %	Твердость НВ, МПа			
	с церием	с лантаном	с неодимом	с иттрием
0.2	185	150	160	195
0.5	200	170	206	240
1	220	176	220	250
2	280	240	240	255
3	290	270	255	300
5	360	310	300	360

Диаграмма состояния с указанием эвтектических точек и состава сплавов системы Al-РЗМ представлен на рис. 1.1.

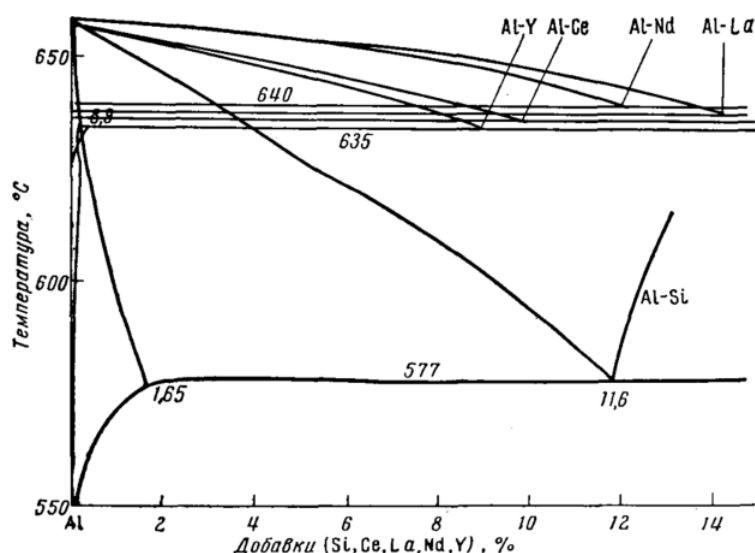


Рисунок 1.1. Эвтектические точки двойных сплавов Al – РЗМ

Анализ иностранной литературы также показывает наличие литейных алюминиевых сплавов, которые имеют в своем составе определенное количество РЗ металлов. Широко применяются алюминиевые сплавы АС7 и АС15 (Великобритания) для изготовления деталей и частей двигателей самолетов. Другим примером таких сплавов являются сплавы SAM, химический состав которых представлен в таблице 1.2 [11,12].

Состав сплавов AC7, AC15, SAM

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, %								
	Cu	Mg	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti + Ce + Nb + Cr
AC7	0.8-2.0	0.5-1,2	0.75-2.80	0.25-1.40	0.80-1.75	Од	0.05	0.04	0.05-0.30
AC 15	1.3-3.0	7.0	2.0	0.8-1.4	0.5-2.0	-	-	-	0.05-0.30
SAM	1.5	-	2.0	-	1.25	-	-	-	0.03 Cr 0.03 Ti 1.0 Mn

Сплавы типа SAM широко используются как исходный материал для изготовления частей и деталей летательных аппаратов, функционирующих при высоких температурах. Несмотря на то что этот сплав имеет невысокую прочность при обычной температуре ( $\sigma_{\text{в}} = 70-105$  МПа), при высоких температурах (360-420 °С) он не теряет прочность. Сплавы алюминия с церием, с медью, алюминия с кремнием и медью получили широкое распространение в промышленности США (табл. 1.3). В этих сплавах церий играет роль улучшителя механических свойств, а также снижает вероятность брака при литье (уменьшение пористости, трещинообразования).

В работах [11,12] проведены подробные исследования влияния малых добавок мишметалла в сплавы системы Al-Cu и Al-Si-Cu. Было определено что добавки РЗМ в концентрационных пределах 0,30-0,35 % приводит к увеличению твердости, прочности и пластичности.

В работе [12] приведены результаты исследования изменения свойств алюминиевых сплавов при легировании редкоземельными и редкими металлами. В исследовании исходный сплав был легирован малыми количествами Y, Nd, Mo и Nb в различном соотношении.

Подробная характеристика алюминиевых сплавов с церием

Сплав	Химический состав, %							Области Применения
	Ce	Si	Ni	Mg	Fe	Si	Al	
Цералюмин А, С, Д	0.05-0.20	2.0	1-2	0.5-0.1	1-1.4	1-1.4	Ост.	Картеры, головки и блоки цилиндров двигателей внутреннего сгорания и другие сложные нагруженные детали
Цералюмин В	0.05-0.20	1.0-1.75	1-1.75	0.05-2.0	0.30-1.0	0.75-2.5	Ост.	
Алюминиево-Медный	0.30-0.35	4.0-12.0	-	-	-	-	Ост.	Поршни двигателей внутреннего сгорания
Алюминиево-кремниевомедный	0.30-0.35	2.0	-	-	-	7.6	Ост.	

Было определено, что при добавке неодима в объеме 0.2%, твердость и прочность алюминиевого сплава значительно не меняется. Но при исследовании этих же сплавов при повышенных температурах, было замечено что прочность этих сплавов стабилизируется. Такое изменение в свойствах предположительно происходит из-за изменения в микроструктуре вследствие модифицирующего влияния иттрия и неодима. Но эти данные требуют дополнительной проверки, т.к. сплав является многофазным и однозначно утверждать влияние одной добавки сложно.

Легирование деформируемых алюминиевых сплавов редкоземельными металлами связано с определёнными сложностями, обусловленными их многокомпонентным фазовым составом.

Редкоземельные элементы обладают ограниченной растворимостью в твёрдом растворе алюминия и, следовательно, практически не оказывают заметного влияния на электропроводность матрицы. Это свойство имеет ключевое значение, так как алюминиевые сплавы являются одним из основных материалов для изготовления электрокабелей [13].

В исследовании [14] обоснована целесообразность применения алюминиево-магниевого сплава, легированного редкоземельными металлами

с концентрацией 0,6–3,0 %, при использовании мишметалла в качестве легирующей добавки, для электротехнических целей

Основным механизмом упрочнения твёрдого раствора алюминия является степень и специфика искажения его кристаллической решётки, возникающие при легировании. Величина такого искажения определяется разницей атомных диаметров основного металла и легирующего элемента: чем больше различие в их атомных размерах, тем существеннее искажается кристаллическая решётка алюминия.

Упрочнение твёрдого раствора в алюминиевых сплавах во многом определяется степенью растворимости легирующего элемента в матрице. Чем выше предел растворимости, тем более выражен эффект твердорастворного упрочнения. Например, добавление небольших количеств циркония (до 0,4%) способствует существенному повышению прочности и увеличению температуры рекристаллизации алюминия [15]. Добавление металлического циркония в сплавы на основе алюминия используется главным образом для измельчения зерна в литом состоянии, хотя титан более эффективен в этом отношении. Модифицирующий эффект циркония связан с образованием тугоплавких интерметаллидных соединений типа  $ZrAl_3$ , которые служат центрами кристаллизации [16].

Российские учёные в работе [17] представили результаты своих исследований структур, литых и двойных сплавов Al-Zr, содержащих Zr в пределах 0,2-1,5 %. Они определили оптимальные условия плавления, при которых почти весь Zr растворяется в алюминии, и формируется однофазная структура.

Следовательно, можно утверждать, что, присутствие циркония в сплавах на основе алюминия приводит к стабилизации их структуры при высоких температурах, ограничивает рост зерна не только в объеме материала, но и в зонах близких к сварному шву. Добавление Zr приводит к улучшению свариваемости сплавов, делает их более устойчивыми к высоким

температурам и к коррозии под напряжением, а также снижают чувствительность структуры к скорости охлаждения при закалке.

## 1.2. Основные теплофизические параметры металлов Al, Mg, Li, РЗМ и некоторых алюминиевых сплавов

**Теплоёмкость алюминия.** Теплоёмкость алюминия составляет около 0,90 кДж/(кг·°С) при комнатной температуре, что делает его одним из металлов с наибольшей способностью поглощать тепло при небольшом повышении температуры. Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминия представлена на рис. 1.2. а в табл. 1.4. подробно представлены теплофизические свойства алюминия.

Благодаря низкой атомной массе и высокой подвижности кристаллической решётки алюминий требует больше энергии для изменения температуры, чем большинство конструкционных металлов. Это свойство способствует его широкому применению в теплообменных устройствах, радиаторах, системах охлаждения и других областях, где необходима эффективная передача или аккумуляция тепла [18, 19].

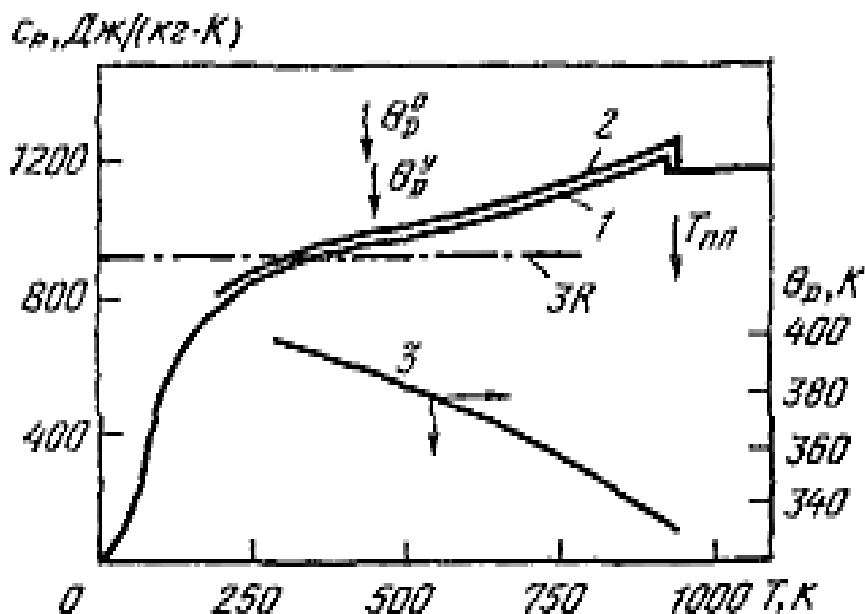


Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминия.

Теплофизические параметры алюминия высокой чистоты представлены в табл. 1.4. Погрешность представленных данных равняется 1% [22,23].

Таблица 1.4

Теплофизические свойства алюминия [19-24]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/кг·К	α · 10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> /с	λ, Вт/м·К	ρ · 10 <sup>-8</sup> , Ом·м	L/L <sub>0</sub>
50	-	-	357 <sup>*1</sup>	1350	0.0478/0.0476	-
100	2.735	484.6	229 <sup>*1</sup>	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.725	805.2	108 <sup>*1</sup>	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.707	908.7	93.5	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.695	953.3	92.4	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.685	999.8	89.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.672	1038.7	85.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.646	1094.2	79.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.585	1156.8	74.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550	1227.2	67.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933.61 <sub>8</sub>	2.552 <sup>*1</sup>	1263.8	69.0 <sup>*1</sup>	217.7 <sup>*1</sup> /208 <sup>*1</sup>	10.74 <sup>*1</sup> /10.565 <sup>*1</sup>	1.0 <sup>*1</sup>
933.61 <sub>1</sub>	2.388 <sup>*1</sup>	1176.7	36.2 <sup>*1</sup>	98,1-	-24.77	1.06
1000	2.360	1177.7	37.4 <sup>*1</sup>	100.6-	-25.88	1.06
1200	2.270	1177.7	38.5 <sup>*1</sup>	106.4-	-28.95	1.04
1400	-	1177.7	45.4 <sup>*1</sup>	-	-31.77	-
1600	-	1177.7	43.8 <sup>*1</sup>	-	-34.40	-
1800	-	1177.7	44.8 <sup>*1</sup>	-	-36.93	-

**Теплоемкость магния.** Удельная теплоёмкость магния при комнатной температуре составляет около 1,0 кДж/(кг·°С), что относит его к числу металлов с наиболее высокими значениями этого показателя. За счёт низкой плотности и особенностей кристаллического строения магний способен воспринимать значительное количество тепла при небольшом увеличении температуры. Благодаря такому сочетанию — высокой теплоёмкости и малой массы — магниевые сплавы находят применение в конструкциях, где

требуется эффективный теплообмен и минимизация веса. Теплофизические свойства магния подробно представлены в табл. 1.5 [25-28]

Таблица 1.5

Теплофизические свойства магния [29, 30]

T, К	$\nu, 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$C_p,$ кДж/(кг·град)	$\lambda,$ Вт/(м·град)	$\rho, 10^{-8}$ ом·м
173	1.750	0.879	179	37.8
223	1.745	0.930	170	28.0
273	1.738	0.975	165	23.2
323	1.730	1.020	158	19.2
373	1.728	1.070	152	16.9
423	1.720	1.100	146	14.9
473	1.710	1.120	140	13.3
523	1.707	1.150	135	11.8
573	1.700	1.180	130	10.8
623	1.695	1.200	124	10.3
673	1.688	1.220	120	10.0
723	1.680	1.240	115	10.2
773	1.670	1.255	112	10.6
823	1.662	1.270	108	11.4
873	1.660	1.280	131	12.6
922	1.642	1.290	130	14.5

**Теплоёмкость лития.** Среди всех металлов литий обладает наибольшей удельной теплоёмкостью, что обусловлено его крайне низкой плотностью. При комнатных температурах этот показатель достигает 3390 Дж/(кг·К). При нагревании теплоёмкость твёрдого лития увеличивается, однако при переходе в жидкое состояние существенных изменений не происходит, и теплоёмкость расплава остаётся практически постоянной в широком диапазоне температур (табл. 1.6).

Теплофизические свойства лития [31-33]

$t, ^\circ\text{C}$	-223	-173	-73	27	127	180.7
$\rho, \text{кг/м}^3$	542	540	537	536.8	527.9	513.4
$C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{град)}$	-	1869	3105	3585	3974	4376
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{град)}$	-	105	92.2	86.7	78.9	42.8
$t, ^\circ\text{C}$	227	327	527	727	927	1227
$\rho, \text{кг/м}^3$	513.6	503.4	483	462.6	442.2	411.5
$C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{град)}$	4332	4262	4181	4149	4154	4226
$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{град)}$	44.4	47.9	54.4	59.9	64.9	69

**Теплофизические свойства лантана** характеризуются достаточно высокой теплопроводностью и сравнительно низкой удельной теплоёмкостью по сравнению с лёгкими металлами. Удельная теплоёмкость лантана при комнатной температуре составляет примерно 0,19–0,20 кДж/(кг·°C), что заметно ниже, чем у алюминия или магния. Теплопроводность металла находится на уровне ~13 Вт/(м·К), то есть лантан проводит тепло умеренно, уступая в этом параметре алюминию. В совокупности эти свойства отражают поведение металла как относительно тяжёлого редкоземельного элемента с умеренной теплопроводностью и низкой способностью аккумулировать тепло. На рис. 1.3 представлены значения теплоемкости лантана взятых из источников [25-29].

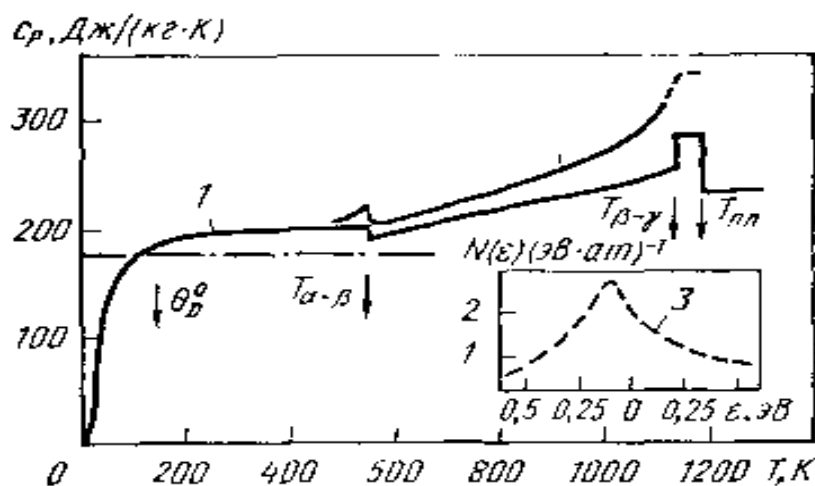


Рисунок 1.3. Изменение показателей удельной теплоемкости лантана.

В ходе анализа литературных источников собраны и обобщены данные по теплопроводности лантана, представленные в таблице 1.7 и на рисунке 1.7. Максимальная погрешность приведённых значений не превышает 10 %.

Таблица 1.7

Теплофизические свойства лантана

$T, \text{ К}$	$d, \text{ г/см}^3$	$C_p, \text{ Дж/(кг·К)}$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$	$\rho \cdot 10^8, \text{ Ом·м}$	$\frac{L}{L_0}$
100	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-
300	6.17	195.2	-	10.9	13.1	61.7
400	6.16	196.9	-	12.3	15.0	72.1
500	6.15	198.6	207	12.7	17.0	79.2
583 <sub>α</sub>	-	199.4	-	-	-	-
583 <sub>β</sub>	-	195.7	-	-	-	-
600	6.13	200.1	214	14.0	18.5	81
700	6.12	208.8	228	15.1	21.3	86
800	6.10	217.8	251	15.4	23.5	92
900	6.09	227.4	267	15.7	25.5	95
1000	6.07	237.6	277	16.1	27.0	98
1141 <sub>β</sub>	-	252.9	-	-	-	-
1141 <sub>γ</sub>	-	284.3	-	-	-	-
1193 <sub>s</sub>	-	284.3	-	-	-	-
1193 <sub>l</sub>	-	236.1	-	-	-	-
1200	5.9 *	236.1	-	-	-	-
1400	-	236.1	-	-	-	-

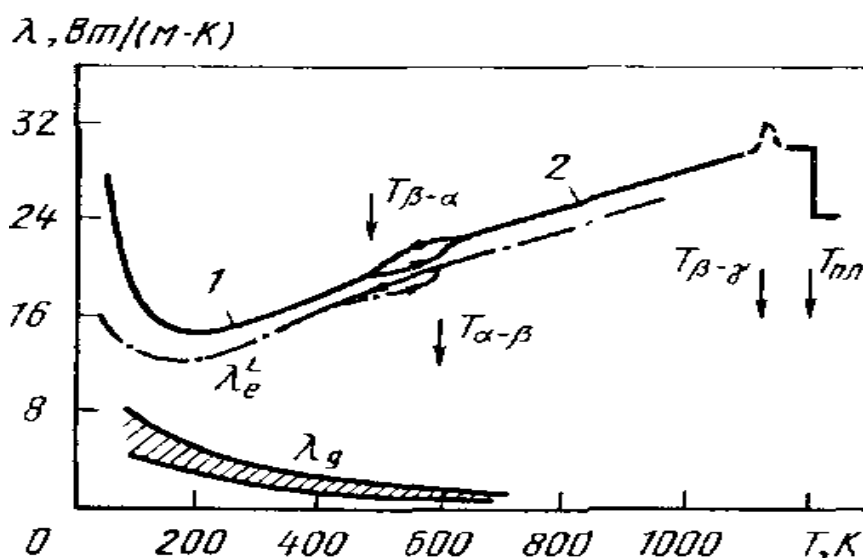


Рисунок 1.4. Зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) лантана от температуры

**Теплофизические свойства церия.** Подробно про теплофизические свойства церия представлено в таблице 1.8 и показано на рис. 1.5. В расплаве церия при высоких температурах происходят структурные преобразования, сопровождающиеся аномальным увеличением теплоёмкости, обусловленным перестройкой локального атомного порядка (рис. 1.5), которая изменяется примерно в 2 раза от классической величины  $3R'$ .

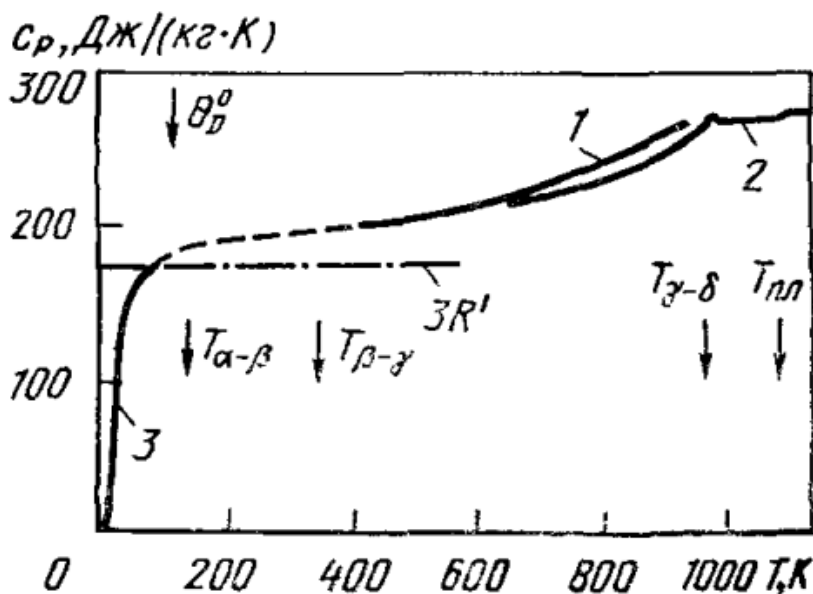


Рисунок 1.5. Теплоемкость ( $C_p$ ) церия при различных температурах

Основные теплофизические параметры церия [34-36]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг К)		α · 10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> /с		λ, Вт/(м К)		ρ 10 <sup>8</sup> , Ом·м
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 <sub>y</sub>	-	270	-	-	-	-	-	-
983 <sub>5</sub>	-	268	-	-	-	-	-	-
1000	6.653	268	240	-	13.70 [31]	-	22.10 [31]	-
1077 <sub>s</sub>	6.644	268	-	-	-	-	-	-
1077 <sub>i</sub>	6.687	269	-	-	-	-	-	-
1200	6.617	269	-	-	-	-	-	-
1400	6.527	-	-	-	-	-	-	-

**Теплоемкость празеодима.** Основные теплофизические параметры, включая удельную теплоемкость празеодима приведены ниже, в табл. 1.9. Сравнение этих значений с значениями, полученными с помощью калориметрии [37] показывает, что величины почти идентичны и отличаются друг от друга примерно на 5%. Также стоит отметить что теплоемкость жидкого и твердого празеодима отличаются [38].

Основные теплофизические параметры празеодима [37-39]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг К)		$\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	$\lambda$ , Вт/(м К)	$\rho \cdot 10^8$ , Ом м	L/L <sub>0</sub>
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	-	-
1073 <sub>a</sub>	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 <sub>p</sub>	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 <sub>s</sub>	-	273	-	-	-	-	-
1208 <sub>i</sub>	-6.44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

### ***Влияние PЗМ на теплофизические свойства сплава АЖ2.18***

В работах [41-42] представлены характеристики теплоёмкости и теплофизических параметров железосодержащего сплава АЖ2.18 и изменение этих параметров в результате легирования малыми добавками La, Ce, Pr. Авторы зафиксировали незначительное увеличение таких теплофизических параметров как теплоёмкость, энтальпия, энтропия, которые также являются интересующими нами параметрами в наших исследованиях. Установлена зависимость удельной теплоёмкости образцов от типа редкоземельного элемента в ряду La → Ce → Pr, согласно которой минимальные значения теплоёмкости наблюдаются при легировании лантаном, тогда как максимальные — при введении празеодима.

Влияние температуры на теплоёмкость сплава АЖ2.18 легированного металлами La, Ce и Pr

Содержания элемент	Т, К					
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
АЖ2.18	0.829	1.129	1.30	1.391	1.454	1.54
0.5 La	0.856	1.202	1.389	1.484	1.555	1.658
0.5 Ce	0.913	1.236	1.424	1.528	1.597	1.68
0.5 Pr	0.871	1.156	1.344	1.497	1.47	1.581
Эталон	0.385	0.397	0.408	0.416	0.425	0.433

Влияние температуры на параметры сплава АЖ2.18 с добавками La, Ce и Pr [40-42] свидетельствуют о том, что увеличение массовой доли легирующей добавки приводит к незначительному повышению теплоёмкости сплавов, и данная тенденция прослеживается в направлении от La к Pr. Коэффициенты теплоотдачи также демонстрируют тенденцию к увеличению при повышении содержания РЗМ.

Анализ работ [43, 44] проведенных для исследования влияния добавок РЗМ на теплофизические свойства сплава Al+6%Li показал ту же тенденцию на изменения свойств.

Таблица 1.11

Температурная зависимость некоторых термодинамических параметров  
сплава АЖ2.18 с La, Ce и Pr

Добавка и её объём, мас. %	Т, К					
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
-	1.527	100.773	223.143	358.134	500.407	649.737
0.5 La	1.57	106.10	236.75	380.96	532.88	693.41
0.5 Ce	1.657	108.825	240.666	386.265	539.618	699.625
0.5 Pr	1.607	104.304	228.716	364.757	507.474	657.051
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$						
-	0.0051	0.288	0.561	0.806	1.026	1.225
0.5 La	0.0054	0.005	0.304	0.594	0.857	1.09
0.5 Ce	0.0055	0.312	0.606	0.87	1.107	1.321
0.5 Pr	0.0054	0.299	0.576	0.824	1.044	1.243
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
-	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
0.5 La	-0.0049	-15.33	-60.42	-133.242	-230.856	-350.785
0.5 Ce	-0.0051	-15.835	-61.875	-135.895	-234.958	-356.44
0.5 Pr	-0.005	-15.235	-59.189	-129.41	-222.97	-337.431

### 1.3. Особенности кинетики окисления алюминиевых сплавов с различными добавками [45]

Окисление алюминиевых сплавов в твёрдом состоянии происходит преимущественно за счёт взаимодействия алюминия с кислородом, в результате чего на поверхности формируется тонкая оксидная плёнка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эта плёнка обладает высокой плотностью и адгезией, поэтому выполняет роль защитного барьера, существенно замедляя дальнейшее окисление. Однако

легированные сплавы, особенно при повышенных температурах, могут изменить свойства и характер протекания окисления сплавов что напрямую влияет на устойчивость, надёжность и долговечность изготовленных их данного материала конструкций и деталей [45].

Наблюдается образование гальванического элемента  $Me - MeO-O_2$ , анодом которого является металл. Проходящий на границе фаз  $Me-MeO$  процесс имеет вид:



На границе оксида с газообразным кислородом наблюдается реакция между адсорбированным кислородом и электронами:



Во внешнем оксидном слое протекает встречная диффузия анионов кислорода и катионов металла. Оксидный слой выступает в роли электролита [46].

На интенсивность окисления влияет такой фактор как дефекты в кристаллической решетке оксида, от него зависит скорость диффузии частиц и кислорода в оксидном слое. Такие свойства образующихся пленок как сплошность, механическая прочность, плотность и сопротивление диффузии взаимодействующих веществ, также имеют ключевую роль [47].

В случаях, когда  $PO_2$  является постоянным, скорость окисления можно определить следующей формулой:

$$X = k t, \quad (1.3)$$

здесь:  $X$  - толщина образовавшегося оксида;

$k$  - константа скорости окисления;

$t$  - время.

Замедление диффузии реагирующих веществ, кислорода к реакционной зоне и, соответственно, замедление процесса окисления наблюдается в том случае, когда объём образующейся плёнки различных оксидов превышает

объём металла, вступившего в реакцию. В таких условиях на поверхности наблюдается формирование сплошной защитной оксидной плёнки.

В таких условиях процесс окисления подчиняется параболическому закону. Данная закономерность описывается следующим уравнением:

$$X_2 = k^2 t, \quad (1.4)$$

При окислении чистого металлического алюминия наблюдается образование прочного оксидного слоя, которая имеет высокую стойкость к различным воздействиям. Но влияние различных добавок на скорость окисления алюминия требуют дополнительных исследований.

Ниже представлены данные исследований по определению влияния редкоземельных металлов на окислительную характеристику сплава АЖ2.18 и Al+6%Li., например, данные в табл. 1.12. показывают, что энергия активации сплава АЖ2.18 при добавке La, Sm и Eu растет. И чем больше объем добавки, соответственно и растет значение энергии активации [48-51].

Таблица 1.12

Влияние металлов La, Sm и Eu на энергию активации окисления сплава АЖ2.18

Содержание РЗМ в образцах, мас %	Концентрации РЗМ в образцах, мас%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
	Энергия активации, кДж/моль			
La	148.0	180.5	188.8	195.9
Sm		172.3	179.9	185.4
Eu		158.5	165.9	172.1

Изменение величин энергии активации сплава Al+6%Li приведенных в таблице 1.13 показывают изменения при добавлении в различном объеме металлов Y, La, Ce и Pr. Из таблицы видно, что при добавлении La, Ce величина энергии активации снижается, что делает сплав менее устойчивым к

коррозии, а добавки Y и Pr увеличивают величину энергии активации, т.е. для окисления сплавов потребуется большее количество энергии [52, 53].

Таблица 1.13

Изменение энергии активации окисления сплава Al+6%Li от содержания добавок РЗМ

Содержание РЗМ в сплаве, мас. %	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
РЗМ					
-	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

#### 1.4. Коррозионное поведение сплавов на основе алюминия в различных средах

Оценка коррозионного поведения металлов и их сплавов, как правило, проводится на основе анализа электрохимических характеристик. Поведение материала в жидких электролитах определяется по установившемуся значению потенциала свободной коррозии и его изменению от времени. Перемещение потенциала коррозии в положительную сторону свидетельствует о снижении скорости анодного процесса, что связано с формированием пассивирующей плёнки на поверхности. Следовательно, можно сделать предварительный вывод о повышенной коррозионной стойкости системы при эксплуатации в реальных условиях.

Устойчивость деталей и конструкций из алюминия находится в зависимости от множества внешних факторов, например, ключевым фактором является условия при которых эксплуатируется материал. Также необходимо учитывать температуру и агрессивность среды где будет эксплуатироваться

конструкция, нагруженность и так далее. Немаловажным также является степень чистоты используемого сплава, то есть отсутствие различных примесей неустойчивых к коррозии и подверженных активному взаимодействию с окружающей средой, режим термической обработки и степень пластической деформации. Немаловажное значение имеет и состояние поверхности, которое во многом определяет характер и скорость протекания коррозионных процессов [54].

Разрушение защитной оксидной плёнки алюминия происходит в сильных кислотах и щелочах, что сопровождается переходом металла в активное состояние и его растворением. В то же время в концентрированной азотной кислоте формируется устойчивая пассивная плёнка, обеспечивающая временную коррозионную стойкость алюминия. Реакционная способность кислот по отношению к алюминию определяется как их концентрацией, так и природой анионов; в соляной, серной и фтористоводородной кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF) алюминий является химически неустойчивым [55–57].

Защитная оксидная плёнка, формирующаяся на поверхности алюминия, является амфотерной и склонна к растворению в агрессивных кислых и щелочных средах. В этих условиях алюминий активируется, что выражается в снижении его электродного потенциала и интенсивном анодном растворении, с параллельной деполяризацией водорода. Сильное влияние имеет также и растворенные хлорид ионы, которые за счёт локального разрушения пассивной плёнки, особенно в подкисленных электролитах снижают стойкость материала к разрушению [58, 59].

Высокая коррозионная стойкость алюминия в нейтральных и слабокислых растворах обусловлена его способностью к самопассивации, связанной с образованием плотной и устойчивой оксидной плёнки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В нейтральных средах коррозионный процесс протекает преимущественно за счёт катодной реакции кислородной деполяризации. Представленные в [60] данные показывают, что увеличение содержания более благородных

включений с низким перенапряжением водорода приводит к существенному возрастанию доли водородной деполяризации, что может ускорять коррозионные процессы.

Разработка в последние годы свариваемых и коррозионностойких алюминиевых сплавов способствовала значительному расширению их применения в кораблестроении — при изготовлении корпусов, надстроек, трубопроводов и других конструктивных элементов. Наиболее полно требованиям этой отрасли соответствуют сплавы системы Al–Mg. Оптимальным считается содержание магния до 6 мас. %, поскольку при его дальнейшем увеличении наблюдается снижение коррозионной стойкости материала [61].

**Анодное поведение алюминиевых сплавов с редкоземельными добавками.** В ходе анализа существующих исследований были рассмотрены исследования легирования алюминиевого сплава АМг6 редкоземельными металлами церием и празеодимом (табл. 1.14-1.16).

Таблица 1.14

Влияние малых добавок Ce и Pr на потенциалы свободной коррозии сплава АМг6

Добавка	Объём добавки в сплаве, мас. %	-E <sub>св. корр.</sub> , В		
		Среда NaCl (масс.%)		
		0.03 %	0.3 %	3.0 %
Ce	-	0.67	0.68	0.78
	0.01	0.64	0.65	0.74
	0.05	0.62	0.63	0.68
	0.10	0.63	0.66	0.74
	0.50	0.65	0.68	0.74
Pr	0.01	0.62	0.64	0.72
	0.05	0.58	0.66	0.66
	0.10	0.61	0.67	0.72
	0.50	0.62	0.66	0.71

Анализ представленных значений показывает, что малые добавки Ce и Pr незначительно улучшают анодные свойства исходного сплава и значения потенциала свободной коррозии уменьшаются с ростом объема добавки.

Также заметно и влияние хлорид иона на потенциал свободной коррозии. Это влияние можно заметить в данных приведенных в табл 1.14. Где рост содержания хлорид-иона в исследуемой среде приводит к снижению значений потенциала свободной коррозии. Эта тенденция прослеживается при анализе всех образцов, не зависимо от вида и объема легирующего элемента.

Велечины потенциалов питтингообразования сплава АМг6 с Ce и Pr представлены в таблице 1.15. Согласно этим данным, при легировании Ce и Pr до 0,05 мас.% сплав становится более устойчивым к образованию питтинговой коррозии и значения потенциалов коррозии увеличиваются.

Таблица 1.15

Влияние добавок Ce и Pr на значения потенциалов  
питтингообразования сплава АМг6

Добавка	Содержание РЗМ, мас. %	-E <sub>п.о.</sub> , В		
		0.03 % NaCl	0.3 % NaCl	3.0 % NaCl
Ce	-	0.42	0.45	0.63
	0.01	0.41	0.434	0.6
	0.05	0.4	0.424	0.58
	0.1	0.42	0.448	0.59
	0.5	0.42	0.49	0.6
Pr	0.01	0.42	0.44	0.57
	0.05	0.4	0.42	0.56
	0.1	0.41	0.45	0.57
	0.5	0.41	0.48	0.58

Представленные на рис. 1.6 кривые показывают, что добавление празеодима становится причиной изменения хода анодного процесса в сторону уменьшения плотности тока и увеличения значения потенциалов кривых сплава АМгб.

Рассчитанные из катодной ветви потенциодинамических кривых значения скорости коррозии образцов представлены в таблице 1.16. При анализе значений можно заметить, что с ростом концентрации хлорид ионов коррозия образцов проходит интенсивнее, также видно, что при добавлении указанных элементов в объеме 0.5 масс. % коррозионная устойчивость сплавов увеличивается. При увеличении массы добавок наблюдается обратная тенденция и снижение коррозионной устойчивости.

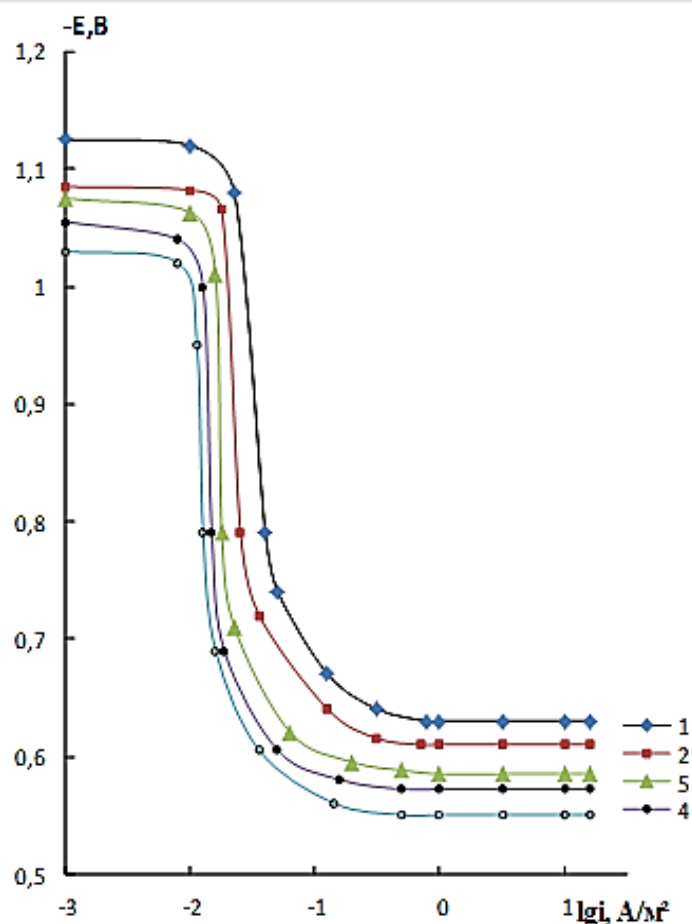


Рисунок 1.6. Анодные поляризационные кривые сплава АМгб (1), с добавками Pr, мас. %: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), в растворе электролита 3%-ного NaCl.

Концентрационная зависимость добавок Ce и Pr на скорость коррозии  
сплава АМГб

Легирующий элемент	Содержание РЗМ в АМГб, мас. %	Среда раствора NaCl					
		0.03 %		0.3 %		3.0 %	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$
Ce	АМГб(1)	1.7	5.69	2.6	8.71	3.8	12.73
	(1) +0.01	1.6	5.36	2.4	8.04	3.6	12.06
	(1) +0.05	1.3	4.36	2.2	7.37	2.9	9.71
	(1) +0.10	2.0	6.70	2.5	8.38	3.1	10.38
	(1) +0.50	2.1	7.04	2.7	9.05	3.6	12.06
Pr	(1) +0.01	1.4	4.69	2.1	7.04	3.2	10.72
	(1) +0.05	1.2	4.02	2.0	6.70	2.8	9.38
	(1) +0.10	1.5	5.19	2.3	7.71	3.0	10.05
	(1) +0.50	1.6	5.34	2.4	8.04	3.3	11.01

Рост стойкости АМГб к анодной коррозии в результате легирования малыми количествами добавок может иметь два объяснения. Первое, модифицируется структура исходного сплава при легировании. Второе, на поверхности образуется малорастворимые вещества (оксиды), которые плотным слоем защищают сплав от разрушения.

Об этом же говорится в работах [62-63], а именно представлено что при легировании малыми добавками Ce и Pr кристаллизация происходит по-другому и как следствие существенно изменяется размер зерен твердого материала. Поэтому, основываясь на представленных выше словах, можно утверждать, что добавки Ce и Pr к алюминиевому сплаву АМГб являются эффективными модификаторами, улучшающими коррозионную устойчивость исходного сплава.

В литературе представлены работы, в которых алюминиевый сплав был легирован РЗ металлом и получившиеся сплавы показали улучшение потенциалов свободной коррозии (табл. 1.17 и 1.18). Из данных таблицы 1.18 следует, что рост содержания хлорид-ионов приводит к интенсификации коррозионного разрушения образцов, не зависимости от их состава [64-67].

Таблица 1.17

Изменение потенциала свободной коррозии и питтингообразования сплава системы Al+6%Li от добавки Y, La, Ce и Pr

Среда NaCl, мас. %	РЗМ, мас. %	Y		La		Ce		Pr	
		-E <sub>св.кр</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.кр</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.кр</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.кр</sub>	-E <sub>п.о.</sub>
0,03	-	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
	0,05	0,910	0,610	0,890	0,610	0,800	0,440	0,780	0,422
	0,1	0,850	0,600	0,980	0,600	0,960	0,420	0,820	0,410
	0,5	0,820	0,580	1,100	0,580	1,020	0,420	0,896	0,400
0,3	-	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
	0,05	0,950	0,620	0,900	0,620	0,888	0,540	0,888	0,540
	0,1	0,930	0,620	1,110	0,620	1,060	0,520	0,900	0,520
	0,5	0,910	0,600	1,130	0,600	1,100	0,500	0,950	0,500
3,0	-	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
	0,05	1,174	0,640	0,954	0,620	0,930	0,640	0,920	0,640
	0,1	1,130	0,620	1,150	0,610	1,126	0,620	0,960	0,620
	0,5	0,950	0,620	1,175	0,600	1,160	0,600	0,980	0,600

## Изменение скорости коррозии сплавов системы Al-Li от легирования РЗМ

Среда NaCl, мас. %	Содер- жание РЗМ, мас. %	Y		La		Ce		Pr	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · час	А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · час	А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · час	А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · час
0,03	-	0,055	18,43	0,055	19,25	0,055	19,25	0,055	8,43
	0,01	0,056	18,76	0,053	17,75	0,033	11,05	0,025	8,38
	0,05	0,038	12,73	0,036	12,06	0,030	10,05	0,020	6,70
	0,1	0,040	13,40	0,044	14,74	0,032	10,72	0,023	7,71
	0,5	0,035	11,73	0,050	16,75	0,035	11,72	0,024	8,04
0,3	-	0,060	20,01	0,060	20,01	0,060	20,01	0,060	20,10
	0,01	0,062	20,77	0,056	18,76	0,036	12,06	0,030	10,05
	0,05	0,047	15,75	0,038	12,73	0,031	10,38	0,025	8,38
	0,1	0,042	14,07	0,050	16,75	0,033	11,05	0,027	9,05
	0,5	0,038	12,73	0,060	20,10	0,038	12,73	0,028	9,36
3,0	-	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
	0,05	0,064	21,44	0,044	14,74	0,034	11,39	0,028	9,38
	0,1	0,052	17,42	0,052	17,42	0,038	12,73	0,030	10,05
	0,5	0,044	14,74	0,064	21,44	0,042	14,07	0,032	10,72

Анализирую имеющиеся данные и работы коллег стало известно, что в целом редкоземельные металлы попадая в алюминиевые сплавы улучшают его устойчивость к коррозии.

### 1.5. Диаграммы состояния алюминия, магния, лития, циркония с лантаном, церием и празеодимом

**Al – Mg.** Распространенность применения магния как легирующего элемента объясняется его способностью эффективно улучшать эксплуатационные свойства алюминиевых сплавов. Добавление магния повышает устойчивость материала к холодной деформации, прочность и пластичность, а также свариваемость сплава что важно для использования в промышленности. На рис. 1.7 показана граница перехода из жидкого в газообразное состояние [68].

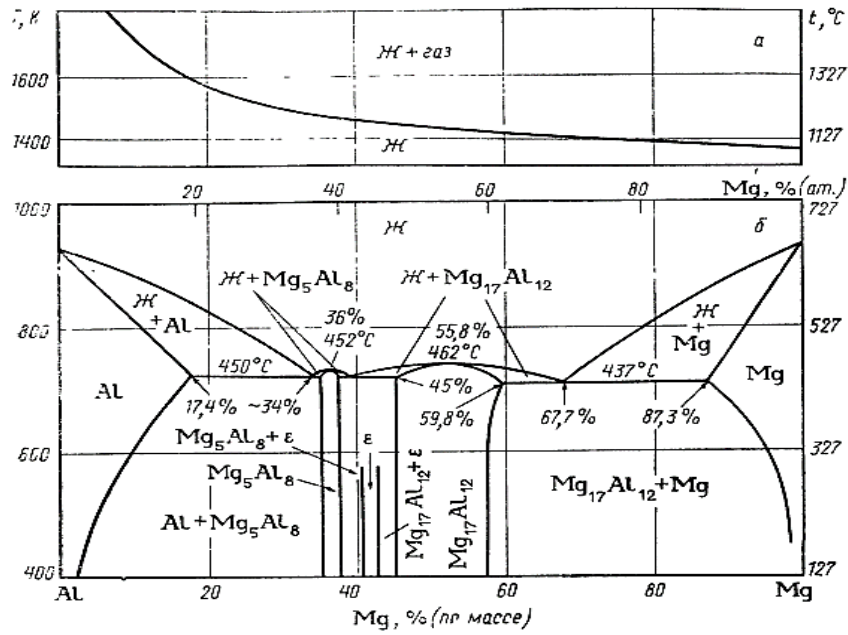


Рисунок 1.7. Зависимости температуры кипения от содержания магния (а) и диаграмма состояния Al – Mg [68]

**Al – Li.** Введение лития применяется в отдельных алюминиевых сплавах, содержащих медь, с целью повышения их сопротивления ползучести. При содержании лития около 7,5% и температуре 600 °С формируется эвтектическая структура типа Ж = Al + LiAl (рис. 1.8).

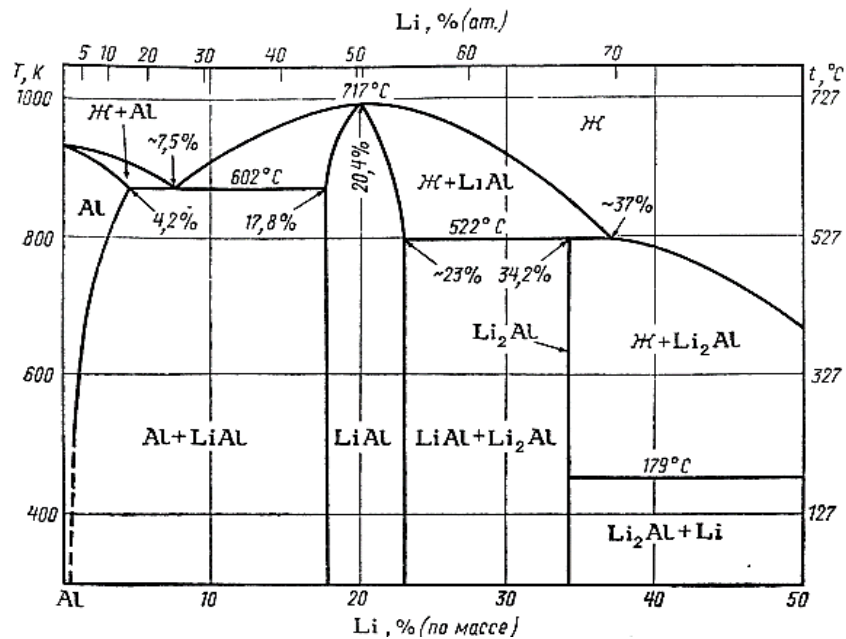


Рисунок 1.8. Диаграмма состояния Al-Li

Растворимость лития в твёрдом алюминии изменяется в зависимости от температуры и составляет приблизительно 4,2% при 600 °С, 3,10% при 527 °С, 2,20% при 427 °С, 1,60% при 326 °С и 1,10% при 226 °С. Интерметаллидное соединение LiAl, содержащее около 20,4% лития, образуется непосредственно из жидкой фазы при температуре 717 °С и характеризуется широкой областью гомогенности в пределах 17,8–25% Li [68].

**Al-Zr.** Использование циркония в качестве легирующей добавки не так распространено как использование других РЗ металлов, но встречается. Цирконий добавляют в некоторые алюминиево-магниевые сплавы из-за того, что Zr изменяя внутреннюю структуру сплава, повышает устойчивость сплава к коррозии под напряжением.

Существует область диаграммы, характеризующееся высоким содержанием алюминия, в ней видна перитектическая реакция, где происходит взаимодействие жидкой фазы ( $\approx 0,11\%$  Zr) с интерметаллидом  $ZrAl_3$ . Как результат образуется твёрдый раствор алюминия. Вероятна нонвариантная температура 660,3°С, а не 664°С (рис.1.9). По диаграмме состояния видно, что цирконий растворяется в твёрдом алюминии 0,28% при температуре 660 °С и 0,05-0,06% при 427 °С [68].

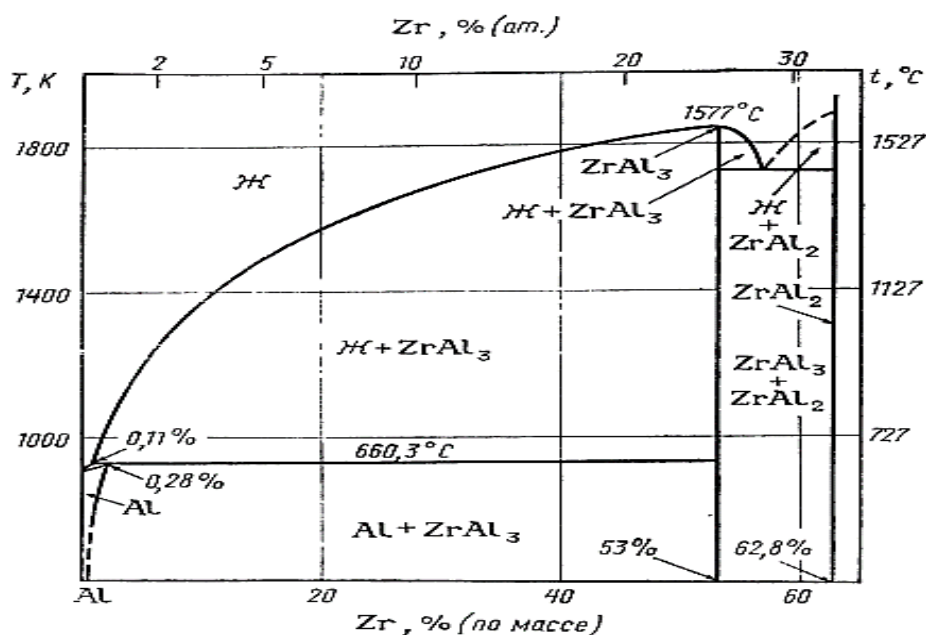


Рисунок 1.9. Диаграмма состояния Al-Zr [67]

**Al–La.** Лантан относится к металлам, которые ограниченно растворяются в алюминиевых сплавах. Основная роль лантана в алюминиевых сплавах заключается в том, что, попадая в состав лантан способствует изменению микроструктуры, измельчению размеров зерен и соответственно значительному изменению в свойствах, прежде всего увеличению прочности и твёрдости. Кроме того, лантан способствует очищению расплава, взаимодействуя с газами и неметаллическими включениями, что снижает пористость, уменьшает брак и повышает качество литых заготовок. При добавлении лантана наблюдается образование различных соединений (рис. 1.10) [68].

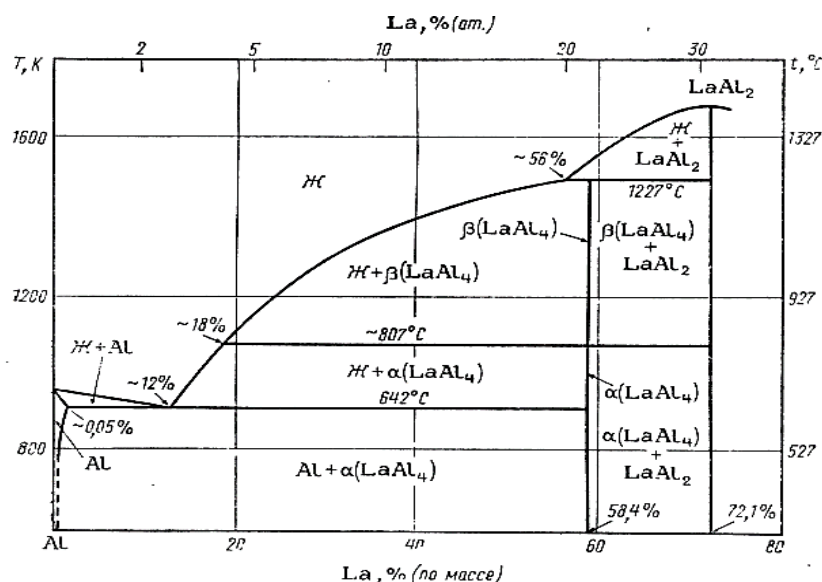


Рисунок 1.10. Диаграмма состояния Al-La [68]

**Al–Ce.** Добавление Ce в алюминиевые сплавы приводит к комплексному улучшению свойств. Например, уменьшает негативное влияние Fe и Si, повышает прочность, не ухудшая проводниковые свойства, измельчает микроструктуру и упрощает механическую обработку сплавов.

На диаграмме состояния системы Al–Ce в области, прилегающей к стороне алюминия, формируется эвтектическая смесь Al + соединение  $CeAl_4$ , соответствующая концентрации около 12% Ce и температуре 637 °C. Церий в твердом алюминии растворяется примерно 0,05% при эвтектической

температуре, 0,04% при 627°C и 0,01% при 527°C (рис. 1.11). При закалке из жидкого состояния со скоростью  $10^5$ - $10^6$  °C/с образуется твердый раствор, содержащий до 9% Ce. Изучены термодинамические свойства сплавов. Изучены магнитные свойства соединений, электросопротивление под давлением соединения  $CeAl_3$ . Церий не оказывает модифицирующего влияния на кристаллизацию алюминия. Повышение прочности и твердости и снижение величины относительного удлинения незначительны, как это имеет место при введении добавок нерастворимых составляющих. Изучено увеличение пластичности алюминия при введении добавок церия или редкоземельных смесей [68].

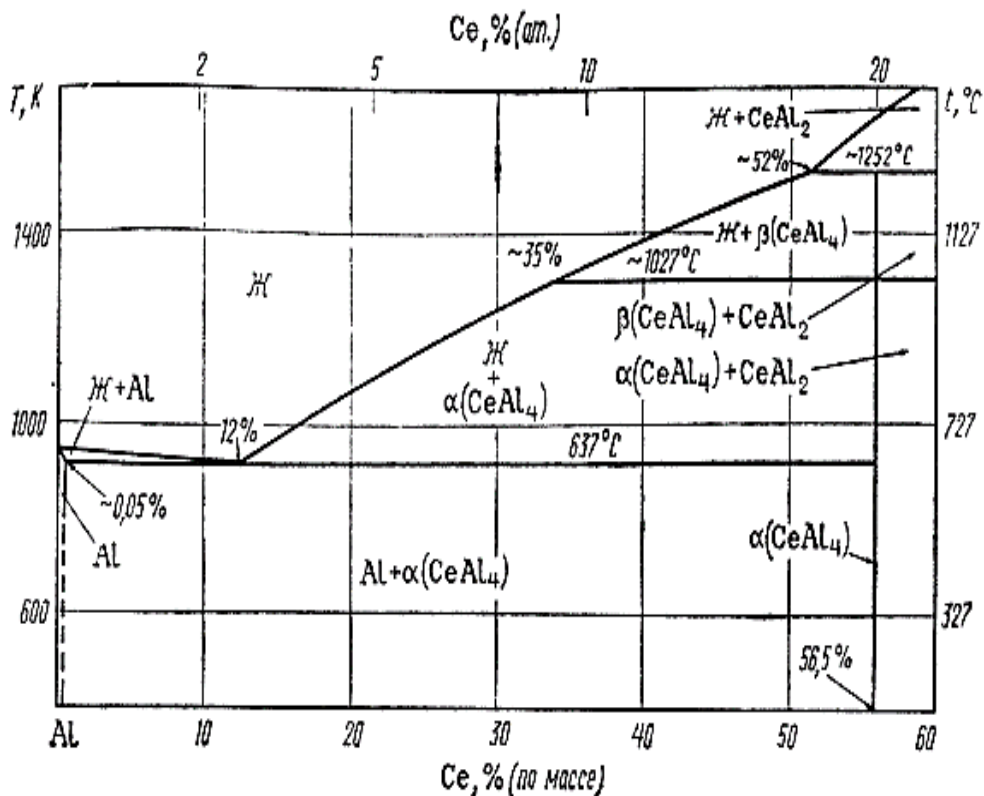


Рисунок 1.11. Диаграмма состояния Al-Ce [68]

**Al-Pr.** Данная диаграмма состояния очень близка к диаграммам состояния алюминия с другими редкоземельными элементами. При 654°C протекает эвтектическое превращения:  $Ж \rightarrow Al + Pr Al_4$ , эвтектическая точка соответствует примерно 12% Pr (рис.1.12).

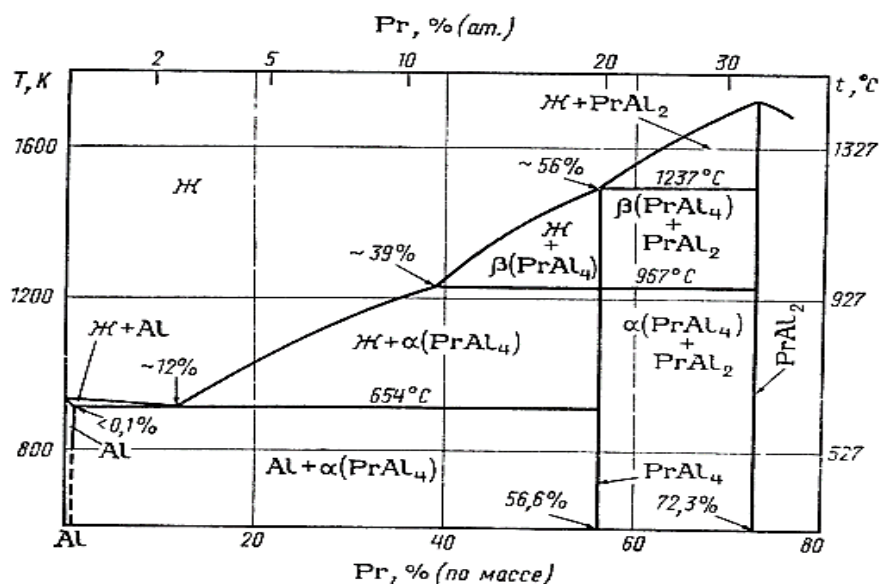


Рисунок 1.12. Диаграмма состояния Al-Pr [68]

Растворимость в твёрдом состоянии составляет при 637 °С 0,05% Pr при 597 °С 0,02% Pr. Фаза  $\text{PrAl}_4$  (56,6% Pr) или, более вероятно, фаза  $\text{Pr}_3\text{Al}_{11}$  (58,7% Pr) образуется по перитектической реакции при 1237°С из соединения  $\text{PrAl}_2$  и жидкости, содержащей 56% Pr. Она испытывает аллотропическое превращение при 967 °С [68].

**Al-Li-Mg.** Тройная фаза  $\text{LiMgAl}_2$  в этой системе образуется по перитектической реакции. Введение лития уменьшает область гомогенности фаз  $\text{Mg}_5\text{Al}_8$ , в (AlMg) и расширяет область гомогенности фазы  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (рис. 1.13) [67].

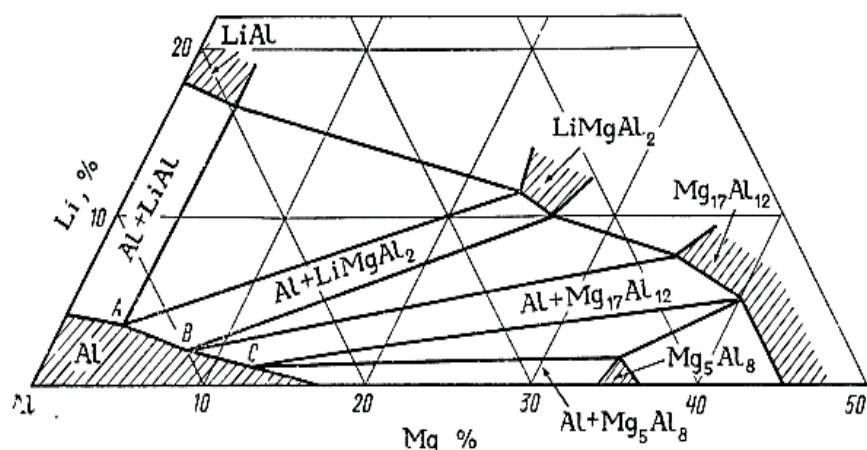


Рисунок. 1.13. Алюминий угол диаграммы Al - Li - Mg. Распределение фазовых областей при 467 °С [68]

Поэтому в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться и фаза  $Mg_5Al_8$ , и фаза  $Mg_{17}Al_{12}$ , а также  $LiMgAl_2$  и  $LiAl$ . Соединение  $LiMgAl_2$  (8,3% Li и 28,2% Mg) существует в интервале концентраций 10,3-11,2% Li и 27,1-24% Mg; приведенным результатам анализа лучше отвечает формула  $Li_6Mg_4Al_9$  (10,9 % Li и 25,0% Mg) [68].

В фазе  $Mg_{17}Al_{12}$  литий может частично замещать магний, так что состав соединения меняется до  $Li_2Mg_3Al_4$  (7,1% Li и 36,6% Mg). Параметры фаз  $Mg_5Al_8$  и  $\epsilon(AlMg)$  меняются незначительно. Добавка циркония уменьшает совместную растворимость лития и магния в алюминии. Плотность сплавов, содержащих 2,5% Mg и до 2,6 % Li, составляет примерно 2,5 г/см<sup>3</sup>. Литий лишь немного снижает поверхностное натяжение на границе жидкость - газ сплавов системы Al-Mg.

Наихудшую стойкость к коррозии в морской воде имеют сплавы вблизи квазибинарного разреза Al- $LiMgAl_2$ , наилучшую - сплавы с очень высокими отношениями концентраций Mg: Li. Окисляемость при высокой температуре обусловлена образованием рыхлой окисной пленки, которая, в отличие от других алюминиевых сплавов не служит защитой от окисления. Характерна низкая чувствительность к скорости охлаждения при закалке: закалка на воздухе так же эффективна, как и в воде [67].

В равновесном состоянии в сплаве с 5% Mg и 2% Li имеются фазы  $MgLiAl_2$  и  $Mg_{17}Al_{12}$ . Упрочнение при старении (120-180°C) обусловлено образованием дисперсных х частиц  $\delta$ -фазы ( $LiAl_3$ ) сферической формы, которая представляет собой сверхструктуру типа  $Cu_3Au$ . Пластинчатые выделения фазы  $LiMgAl_2$  формируются главным образом на границах зерен. С использованием метода математического планирования эксперимента исследована термическая обработка сплавов системы Al-Mg-Li [68].

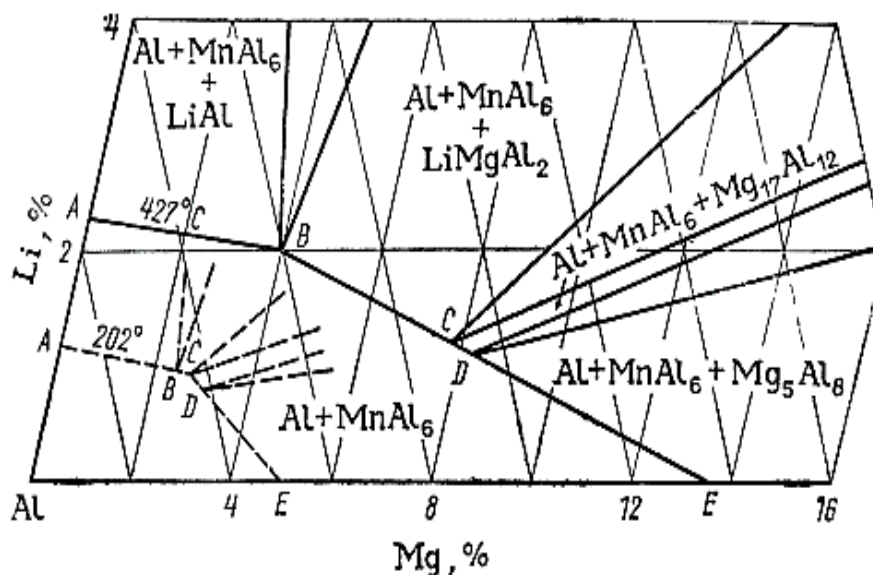


Рисунок 1.14. Сечение алюминиевого угла диаграммы Al-Li - Mg при 0.6% Mn

### 1.6. Выводы по литературному обзору

На основе проведенных поисков существующей литературы по данной теме было выявлено что ранее учеными были проведены множество исследований, были определены многие свойства и их зависимости от состава. Однако в литературе и научных исследованиях не была найдена информация про влияние добавок РЗМ, а именно La, Ce и Pr на эксплуатационные свойства сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$ . Поэтому мы решили провести такие исследования и определить влияние перечисленных элементов на некоторые основные эксплуатационные свойства исходного сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$ . Деформируемые сплавы типа дюралюминов особо важны в промышленности и машиностроении, улучшение их свойств может иметь большое значение для промышленного развития отрасли.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$ ТИПА ДЮРАЛЮМИН С ЛАНТАНОМ, ЦЕРИЕМ И ПРАЗЕОДИМОМ

### 2.1. Механические свойства: метод исследования и использованная установка

Основные свойства сплавов определяются не только их составом, количества того или иного компонента этой системы, но и от того, как эти компоненты (фазы) пространственно расположены. По этой причине исследование микроструктуры сплавов является важным этапом для понимания свойств и характеристик материалов [69].

Также при изучении микроструктуры можно определить изменение микроструктуры при различных концентрациях компонентов материала, её изменения при смене режима литья, температуры и скорости охлаждения, выявить влияние различных параметров на микроструктуру.

В данной работе микроструктуры сплавов  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  с добавками лантана, церия и празеодима изучали на новом световом микроскопе марки КОРРАСЕ-L3230-2К (рис. 2.1).

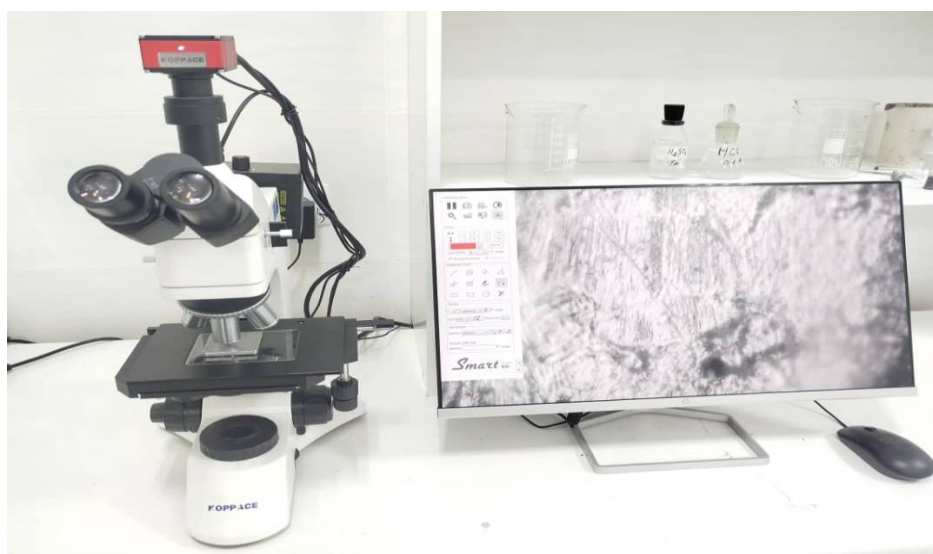


Рисунок 2.1. Световой микроскоп КОРРАСЕ-L3230-2К

**Методика измерения твердости материалов.** Твердость является одной из главных свойств материалов. При выборе материалов для изготовления деталей и конструкций знания о твердости сплавов может иметь решающую роль в зависимости от сферы применения. Поэтому данную характеристику материалов изучают почти во всех исследованиях направленных на улучшение свойств [70-72].

Основной принцип метода исследования по Бринеллю заключается в том, что испытуемый образец подвергается коротковременному вдавливанию стальным шариком определенного диаметра, с силой  $F$  (рис. 2.2.). Полученные значения выражаются в единицах МПа и (или) кгс/мм<sup>2</sup>. Результаты измерения твердости по Бринеллю обозначаются символом HB и используются для количественной оценки сопротивления материала пластической деформации, и рассчитываются как отношение величины приложенной нагрузки, к площади отпечатка в испытуемом материале, оставленным вдавливаемым шариком.

$$HB = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

Одним из способов определения твердости является расчет с использованием диаметра вдавливаемого шарика  $D$  и диаметр оставшегося в образце отпечатка  $d$ , формула которого имеет вид:

$$HB = \frac{2 * F}{\pi * D * (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.2)$$

Изображение твердомера марки MODEL HBRV-187.5D представлено на рис. 2.3. Испытуемые образцы имели стандартную форму, толщина образца была равна 10 мм, а диаметр 16 мм [73-75].

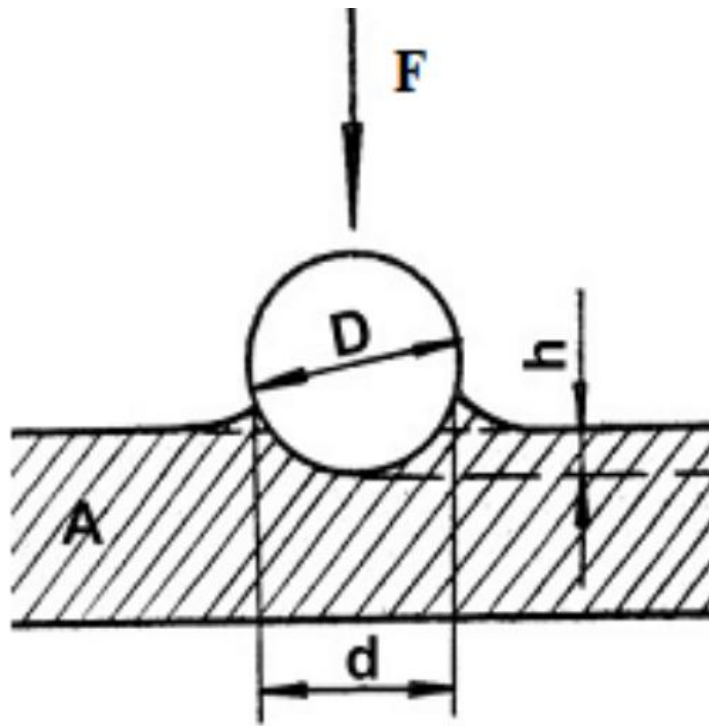


Рисунок 2.2. Принцип расчета испытания на твердость металлических образцов по методу Бринелля



Рисунок 2.3. Твердомер марки HBRV-187.5D

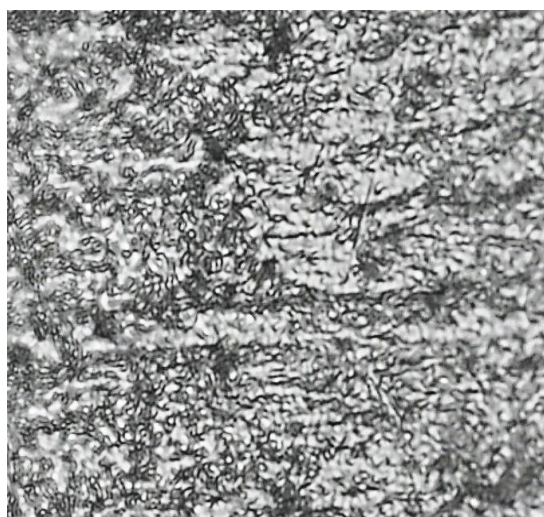
## 2.2. Влияние добавок La, Ce и Pr на микроструктуру и механические свойства сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15

Исследования микроструктуры проводили на современном световом микроскопе на образцах, полученных из синтезированных сплавов. Образцы имели стандартную для данного исследования цилиндрическую форму, а именно диаметр 10-16 мм и длина 5-10 мм. Подготовка образцы для исследования состоит из несколько стадий. Для начала, полученные образцы отшлифовываются, обезжириваются спиртом и погружаются в водный раствор HF 0.05%. В течении 10-20 секунд образцы проходят травление, далее промываются в проточной воде. После высушивания, образцы готовы к анализу.

В ходе работы для исследования микроструктуры использовались образцы из литого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с составом: 5,5 % Mg, 2,1 % Li, 0,15 % Zr и остальное Al. На основе этого сплава были синтезированы новые сплавы, легированные такими металлами как лантан, церий и празеодим. Эти металлы добавляли в объемах 0,01 до 1,0 мас. % для понимания уровня концентрационного влияния добавляемого металла. Результаты исследования представлены на рисунках 2.4-2.6.

Анализ и сравнение микроструктуры исходного сплава с легированными показал, что добавки La, Ce и Pr способствуют измельчению его структурных составляющих. Микроструктура становится более однородной и мелкозернистой. Анализ показал однотипную структуру образцов состоящих из нескольких фаз, доминирующей в которой является фаза алюминиевых соединений.

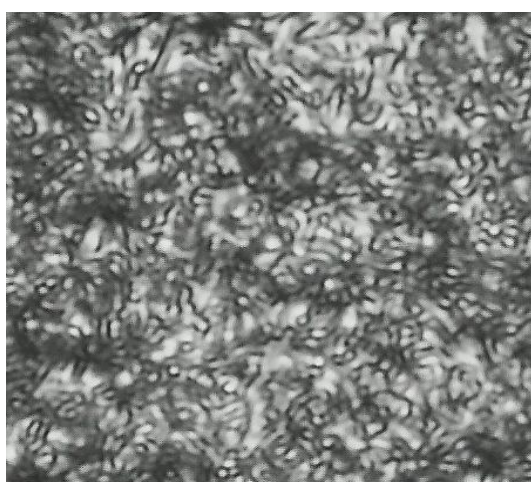
При сравнении влияния каждого из добавок было выявлено что церий сильнее других добавленных металлов (празеодима и лантана) влияет на изменения микроструктуры (рис. 2.5).



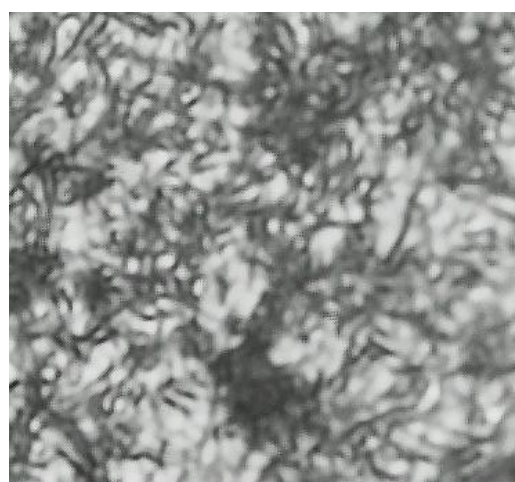
а)



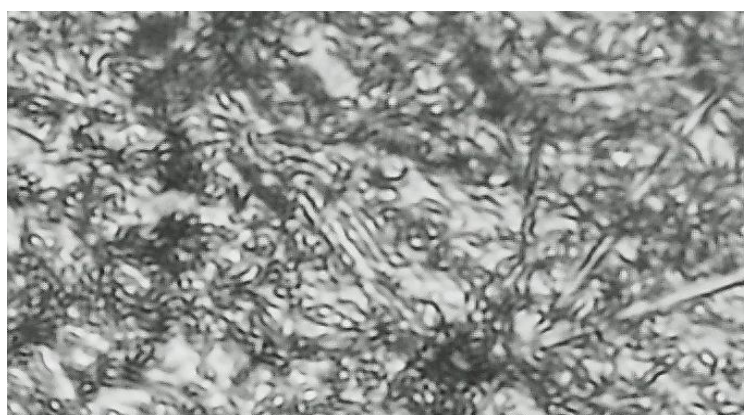
б)



в)

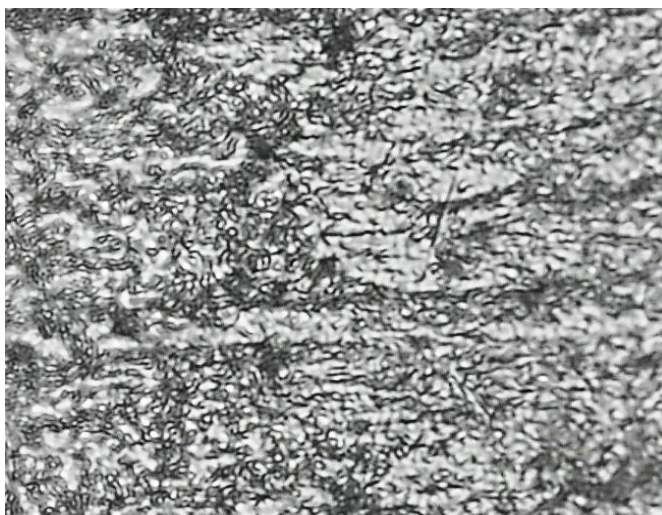


г)



д)

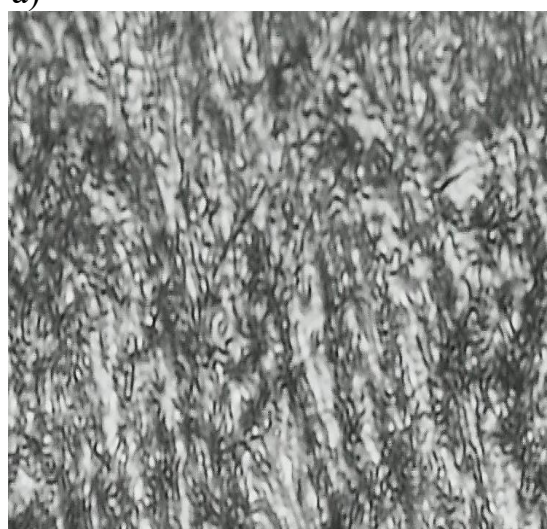
Рисунок 2.4. Микроструктура (x500) сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  (а), и образцов содержащих La, масс. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)



a)



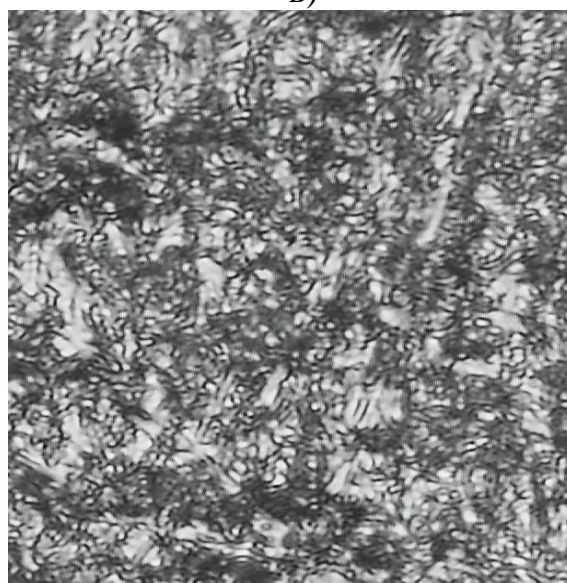
б)



в)

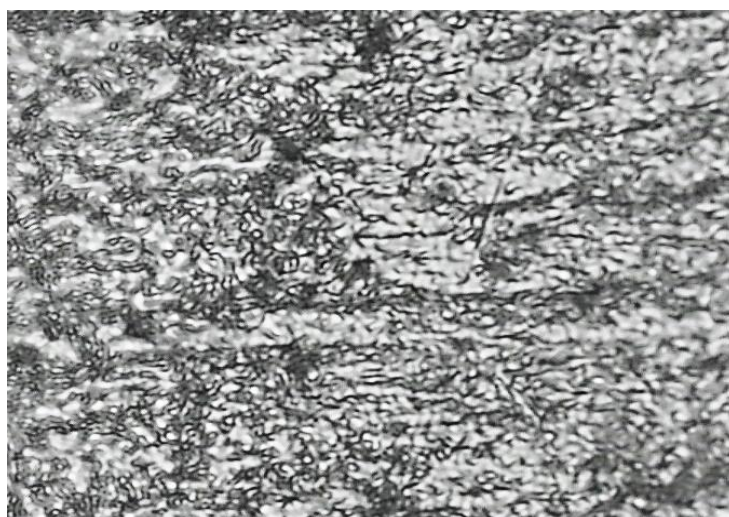


г)



д)

Рисунок 2.5. Микроструктура (x500) сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  (a), и образцов содержащих Se, масс. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)



а)



б)



в)



г)



д)

Рисунок 2.6. Микроструктура (x500) сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  и образцов содержащих Pr, масс. %: 0,01(а); 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г)

Твёрдость синтезированных сплавов были изучены с использованием электрического твердомера марки HBRV-187.5D. Измерение осуществляли при нагрузке 187,5 кг с применением стального шарика диаметром 10 мм. Испытанию подвергались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и толщиной 10 мм.

Еще одним преимуществом метода Бринелля является существующая зависимость, которая позволяет определить расчетным методом предел прочности материалов. Для этого используется следующая формула:

$$\sigma_B = k \cdot \text{HB}, \text{ МПа.} \quad (2.3)$$

здесь,  $k = 0,25$  (для сплавов на основе алюминия).

Таблица 2.1

Влияние добавок La, Ce, Pr на твёрдость и прочность сплава

AlMg5.5Li2.1Zr0.15

Содержание La, Ce и Pr в сплаве, мас.%	Твёрдость HB, МПа	Прочность, МПа
0.0	261.92	65.48
0.01 La	259.92	64.98
0.1 La	256.16	64.04
0.5 La	253.28	63.32
1.0 La	251.56	62.89
0.01 Ce	258.08	64.52
0.1 Ce	254.20	63.55
0.5 Ce	251.80	62.95
1.0 Ce	248.72	62.18
0.01 Pr	256.08	64.02
0.1 Pr	251.92	62.98
0.5 Pr	248.40	62.10
1.0 Pr	246.72	61.68

Таким образом были рассчитаны значения прочности ( $\sigma_B$ ) каждого из образцов. Анализ данных показывает незначительное снижение прочности ( $\sigma_B$ ) в результате легирования. С ростом объема добавок наблюдается снижение прочности сплавов. Данная тенденция наблюдается для всех трех легирующих металлов (табл. 2.1 и рис. 2.8).

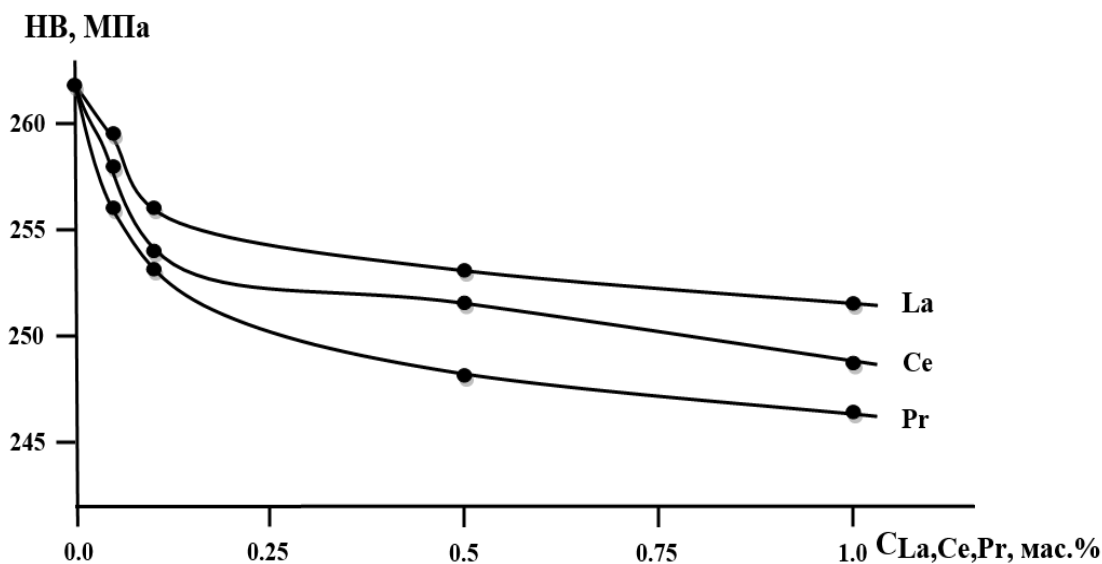


Рисунок 2.7. Зависимость твердости от содержания добавки

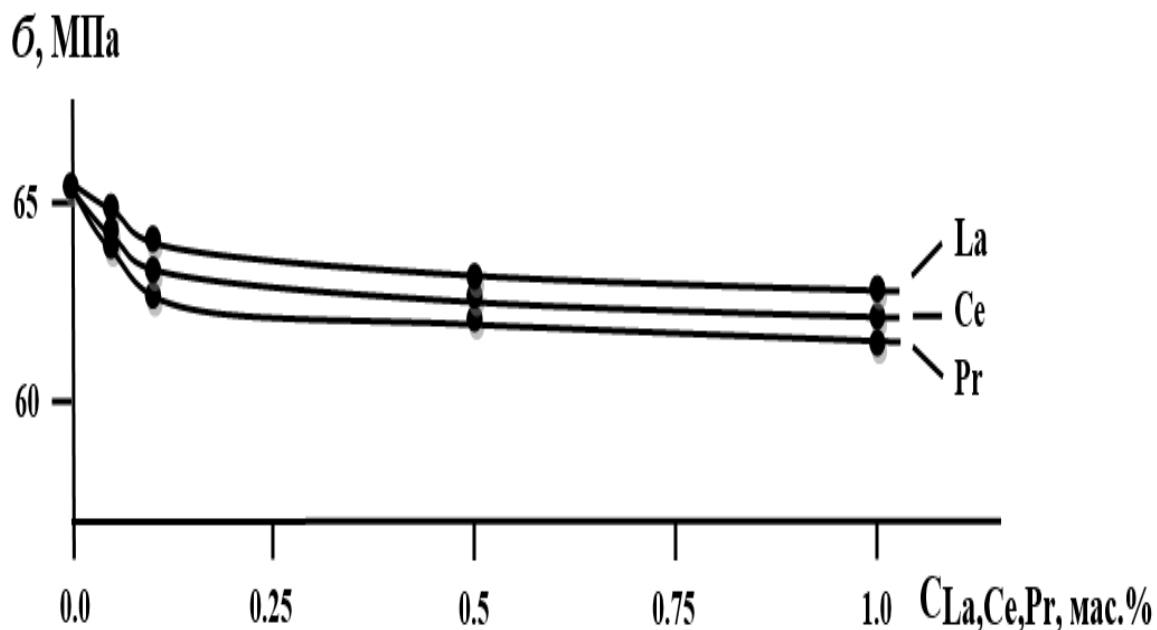


Рисунок 2.8. График изменения прочности образцов от количества легирующего элемента

### 2.3. Исследование теплофизических свойств и теплоемкости сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ легированного лантаном, церием и празеодимом

Исследование теплофизических свойств исходного и новых сплавов проводили в лаборатории, на установке, схематический рисунок которого приведен на рис. 2.9. Установка имеет сложную конструкцию и включает в себя:

1. Лабораторный автотрансформатор.
2. Терморегулятор.
3. Электропечь.
4. Образец для исследования.
5. Эталон.
6. Стойка для крепления.
- 7; 8; 9; Цифровой термометр.
10. Компьютер.

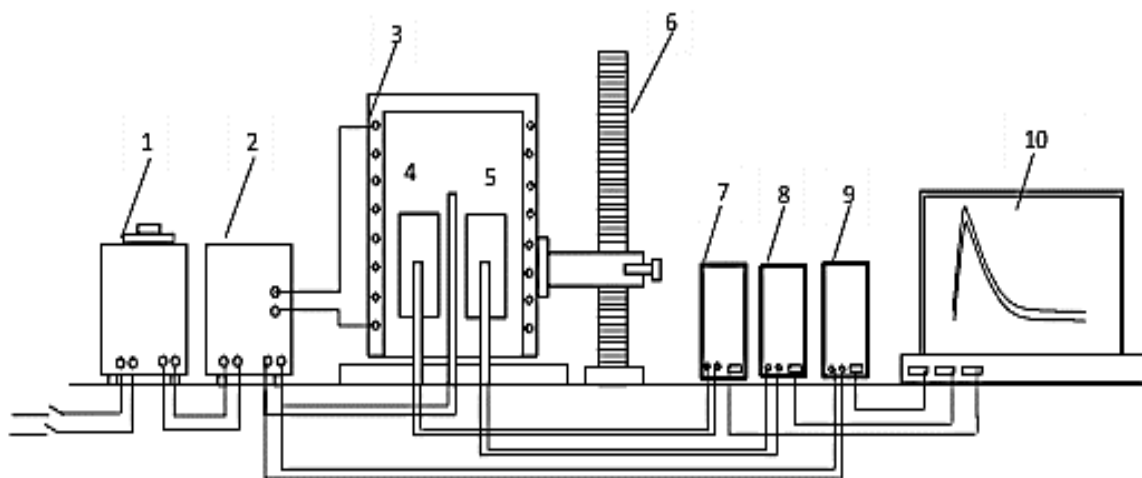


Рисунок 2.9. Установка для определения теплофизических свойств в режиме «охлаждения»

Для исследования теплофизических свойств сплавов были изготовлены образцы требуемого размера. Образцы имели цилиндрическую форму, длина образца составляла 30 мм, а диаметр 16 мм. Каждый образец был высверлен с одного конца, где в дальнейшем в процессе испытаний помещалась термопара.

Закон Ньютона Рихмана позволяет определить теплоемкость материалов при разных значениях температур.

При охлаждении тела, предварительно нагретого до определённой температуры, происходит выделение тепла. Элементарное количество теплоты  $\delta Q$ , отдаваемое этим телом массой  $m$  при снижении температуры на величину  $dT$ , определяется зависимостью, учитывающей массу материала, его удельную теплоёмкость и изменение температуры:

$$\delta Q = C_p^0 m dT \quad (2.4)$$

Если допустить, что потеря энергии происходит только через поверхность тела, то теряемое количество теплоты  $\delta Q_S$  за промежуток времени  $d\tau$  будет пропорционально разности температур тела  $T$  и окружающей среды  $T_0$ , также площади поверхности  $S$  и продолжительности [76-80].

$$\delta Q_S = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau, \quad (2.5)$$

В условиях равномерного распределения тепла, когда изменение температуры по всей поверхности материала происходит одинаково, выполняется равенство следующего вида:

$$\delta Q = \delta Q_S \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S \quad (2.7)$$

Полагая, что  $C_p^0$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.4) будет следующим

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2, \quad (2.8)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры

( $S_1=S_2$ ), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны  $\alpha_1=\alpha_2$  и выражаться уравнением:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2, \quad (2.9)$$

Так как нами уже определены такие величины как удельная теплоёмкость эталона  $C_{p_1}^0$ , скорости охлаждения эталона  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$  и исследуемого образца  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ , а также массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , то используя формулу приведенную ниже, можем рассчитать теплоёмкость легированного образца  $C_{p_2}^0$ :

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.10)$$

где:  $m_1$  и  $m_2$ , масса эталона и масса образца,  $S_1$  и  $S_2$  – площадь их поверхности,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  коэффициенты теплоотдачи. В случае использования уравнения (2.10) допустимо, что  $\alpha_1 = \alpha_2$  [81-85].

Для расчёта скорости охлаждения образцов используют кривые охлаждения, фиксирующие изменение температуры во времени при остывании образца в неподвижном воздухе. Данная методика широко используется для определения теплофизических параметров, например, в работах [76-80].

#### **2.4. Влияние добавок лантана на теплоемкость и термодинамические функции сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15**

Образцы для исследования были получены легированием сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 малыми количествами (0,01–1,0 масс. %) лантана. Синтез проходил в шахтной печи типа СШОЛ при температурах около 750–800 °С. Образцы отливались в графитовую изложницу и по итогу имели диаметр 16 мм и длину около 30 мм (рис. 2.10). После заливки, состав образцов повторно проверяли на соответствие теоретическому, в лаборатории ООО «Гаджикская алюминиевая компания».



Рисунок 2.10. Образец для исследования методом «охлаждения» из сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  с лантаном

В ходе исследования температура определялась с шагом 0,1 К. Далее с помощью компьютерных программ (SigmaPlot, Excell) были обработаны полученные данные и построены графики. На рис. 2.11. представлены кривые охлаждения исходного дюралюминиевого сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  легированного лантаном [86-88].

Следующее уравнение описывает кривые охлаждения образцов (рис.2.11):

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.11)$$

где  $a, b, p, k$  - константа,  $\tau$  – время охлаждения.

Путём дифференцирования уравнения (2.11) по переменной  $\tau$  получено выражение, позволяющее определить скорость охлаждения исследуемых образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}, \quad (2.12)$$

Значения коэффициентов ( $a, b, p, k, ab, pk$ ) из данного уравнения подробно приведены в таблице 2.1. В рис. 2.11 представлены кривые изменения температуры образца от времени, для сплавов с добавками лантана.

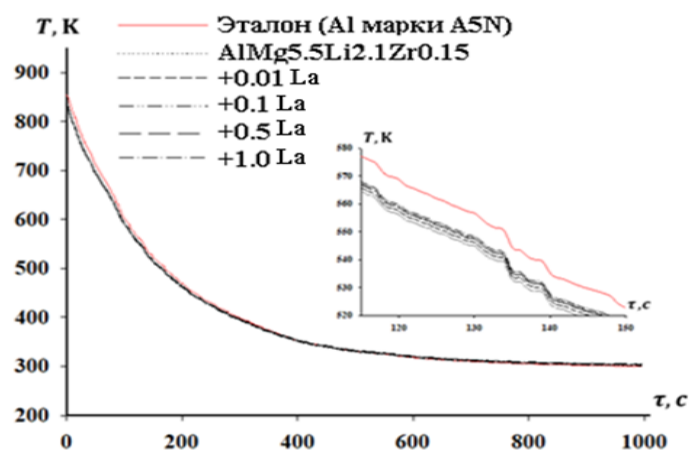


Рисунок 2.11. График зависимости температуры образца от времени

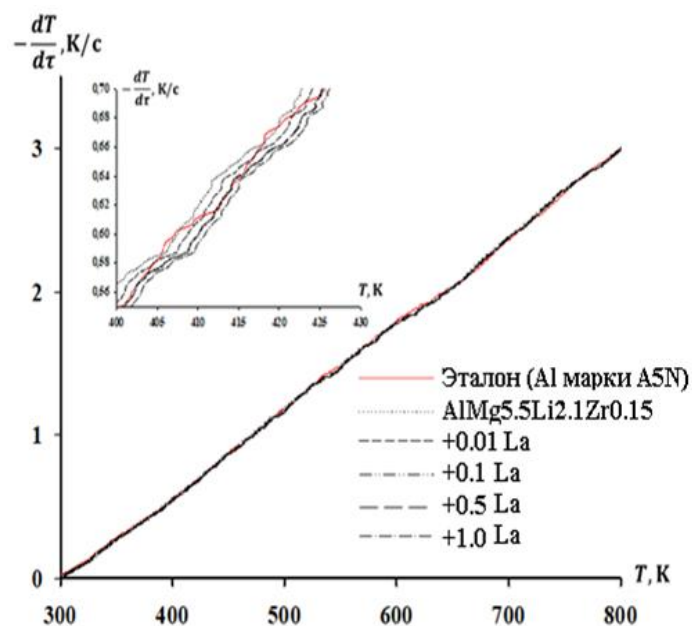


Рисунок 2.12. Изменение скорости охлаждения образцов легированных лантаном

Таблица 2.2

Коэффициенты из уравнения (2.12) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Добавка La, мас. %	$a,$ $K$	$b \cdot 10^{-3},$ $c^{-1}$	$p,$ $K$	$k \cdot 10^{-5},$ $c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1},$ $Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2},$ $Kc^{-1}$
-	517.44	6.13	322.88	4.33	3.17	1.4
0.01	517.45	6.13	329.68	4.24	3.17	1.4
0.1	517.43	6.13	330.68	4.23	3.17	1.4
0.5	517.46	6.13	330.88	4.22	3.17	1.4
1.0	517.47	6.13	331.98	4.21	3.17	1.4
Эталон	540.11	6.12	325.18	5.42	3.31	1.76

Расчёт удельной теплоёмкости исходного дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном выполнен на основе скоростей охлаждения, определённых по уравнению (2.10). В результате проведённых расчётов получено уравнение, описывающее температурную зависимость удельной теплоёмкости исследуемых сплавов.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (2.13)$$

Определены коэффициенты, характеризующие влияние удельной теплоёмкости сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном от температуры (табл. 2.3.).

Таблица 2.3

Значения коэффициентов из уравнения (2.13) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Добавка La, мас. %	$a,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$b,$ $Дж/(кг \cdot K^2)$	$c \cdot 10^{-3},$ $Дж/(кг \cdot K^3)$	$d \cdot 10^{-7},$ $Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции $R^2$
-	673.8	1.43	8.12	8.67	0.99
0.01	673.66	1.43	8.11	8.66	0.99
0.1	673.2	1.43	8.0	8.6	0.99
0.5	671.16	1.42	7.61	8.32	0.99
1.0	668.6	1.42	7.1	7.98	0.99
Эталон	690.34	1.01	7.0	9.1	1.0

В таблице 2.4 и на рисунке 2.13 представлены значения удельной теплоемкости сплавов, легированных лантаном, при разных температурах. Согласно представленным кривым, повышение температуры и уровня легирования La сопровождается увеличением теплоёмкости исследуемого материала [86].

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками лантана

Добавка La, мас. %	Т, К					
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
-	965.7	1021	1067.14	1111.25	1160.47	1221.9
0.01	965.55	1020.83	1066.96	1111.07	1160.27	1221.7
0.1	964.92	1020.15	1066.25	1110.32	1159.5	1220.86
0.5	962.1	1017.15	1063.1	1107	1155.98	1217.14
1.0	958.53	1013.36	1059.1	1102.8	1151.54	1212.43
Эталон	903.7	949.58	991.97	1036.35	1088.2	1153

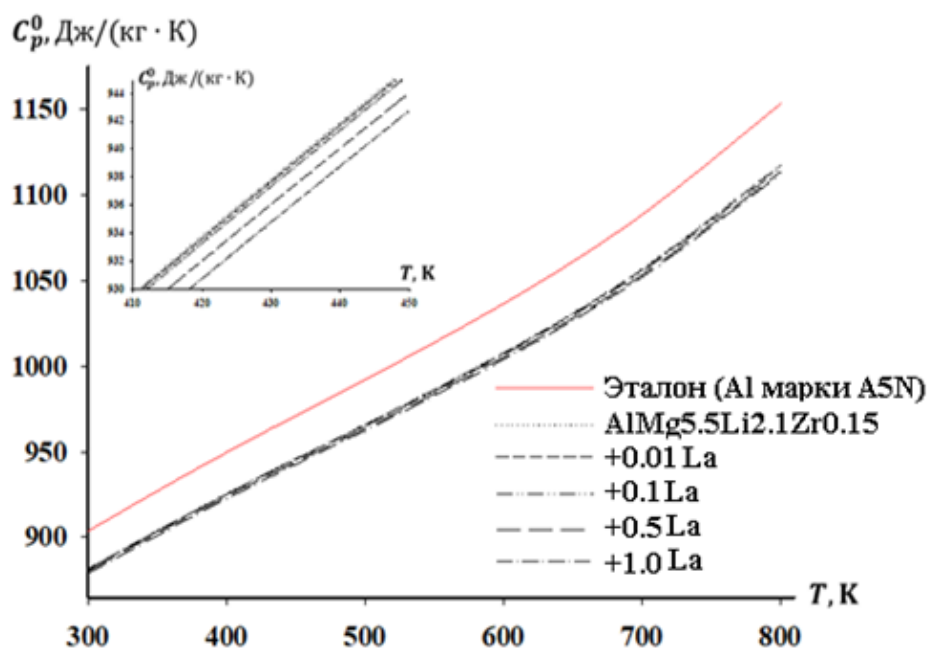


Рисунок 2.13. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

На основе вычисленных значений теплоёмкости образцов из сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с лантаном, а также экспериментально измеренных и

рассчитанных скоростей их охлаждения, был определён коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  (Вт/(м<sup>2</sup>·К)), который рассчитывался по следующему выражению:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.14)$$

Анализ кривых зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры на рисунке 2.14 показывает, что у образцов с большим содержанием добавки La, коэффициент теплоотдачи имеет большую величину, чем у исходного сплава. Также, при увеличении температуры наблюдается рост коэффициента теплоотдачи.

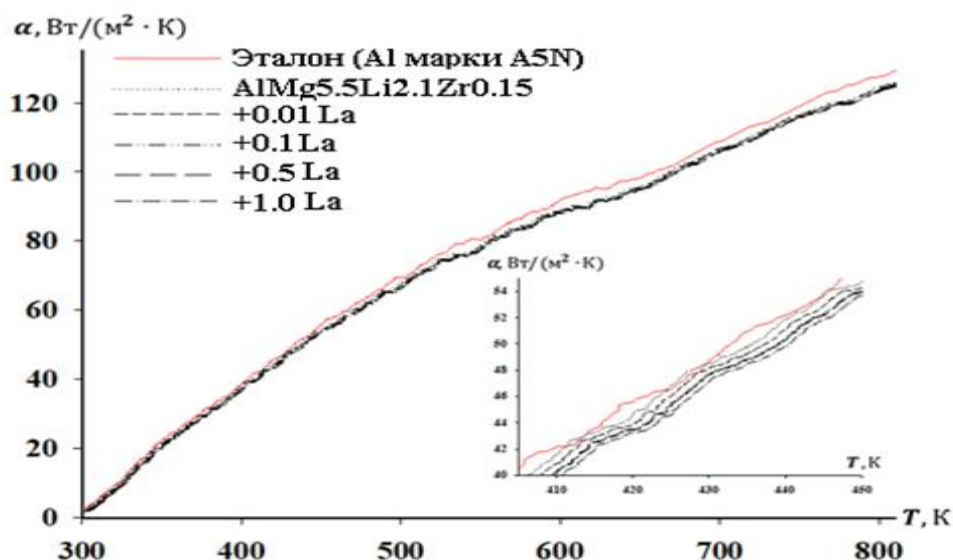


Рисунок 2.14. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.13):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (2.15)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.16)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.17)$$

где  $T_0 = 298.15$

В таблице 2.5 представлены значения термодинамических функций сплавов, легированных лантаном при разных температурах и изображены на рисунке 2.15.

Таблица 2.5

Изменение термодинамических функций от температуры для сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном

Добавка La, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг						
-	1.785	101.227	205.681	314.588	428.102	547.09
0.01	1.785	101.21	205.646	314.535	428.031	546.998
0.1	1.784	101.143	205.511	314.327	427.746	546.633
0.5	1.778	100.846	204.905	313.397	426.475	545
1.0	1.772	100.472	204.141	312.223	424.868	542.937
Эталон	1.677	94.387	191.471	292.848	398.991	510.921
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$ , (кДж/(кг · К))						
-	0.006	0.291	0.524	0.723	0.897	1.056
0.01	0.006	0.291	0.524	0.723	0.897	1.056
0.1	0.006	0.291	0.524	0.722	0.897	1.055
0.5	0.006	0.29	0.522	0.72	0.894	1.052
1.0	0.006	0.289	0.52	0.717	0.891	1.048
Эталон	0.005	0.272	0.488	0.673	0.836	0.986
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$ , кДж/кг						
-	-0.0055	-15.439	-56.597	-119.21	-200.415	-298.25
0.01	-0.0055	-15.436	-56.587	-119.19	-200.381	-298.2
0.1	-0.0055	-15.426	-56.55	-119.11	-200.249	-298
0.5	-0.0055	-15.381	-56.384	-118.76	-199.658	-297.12
1.0	-0.0054	-15.323	-56.174	-118.318	-198.912	-296
Эталон	-0.0052	-14.412	-52.76	-111.056	-186.68	-277.92

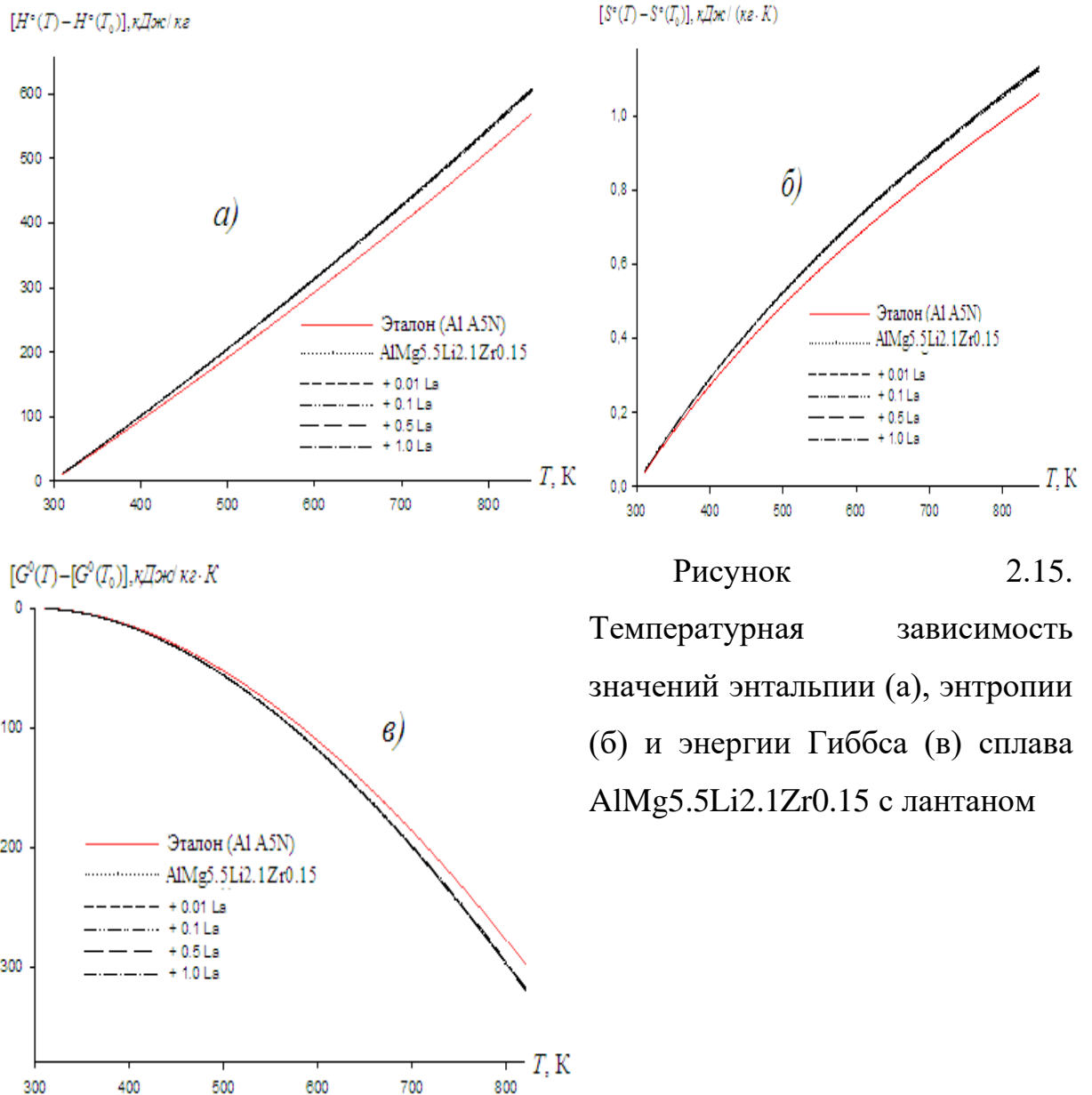


Рисунок 2.15.

Температурная зависимость значений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Полученные результаты свидетельствуют о том, что температурный фактор способствует увеличению значений энтальпии и энтропии изученных сплавов, тогда как рост доли легирующего элемента лантана в сплаве AlMg5.5Li2.1Zr0.15 приводит к их снижению. Изменение энергии Гиббса при этом подчиняется противоположной закономерности.

## 2.5. Влияние добавок церия на теплоемкость и термодинамические функции сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 [87]

Исследование теплоёмкости сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия выполнено методом охлаждения в температурном диапазоне 300 – 800 К. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К. На основе экспериментальных кривых охлаждения (рис. 2.16) производился расчет скорости охлаждения и полиномиальных зависимостей, которые показывают влияние температуры.

Используя скорости охлаждения образцов из исследуемых сплавов, эталона и их массы рассчитали удельную теплоёмкость сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дуралюмин с церием от температуры.

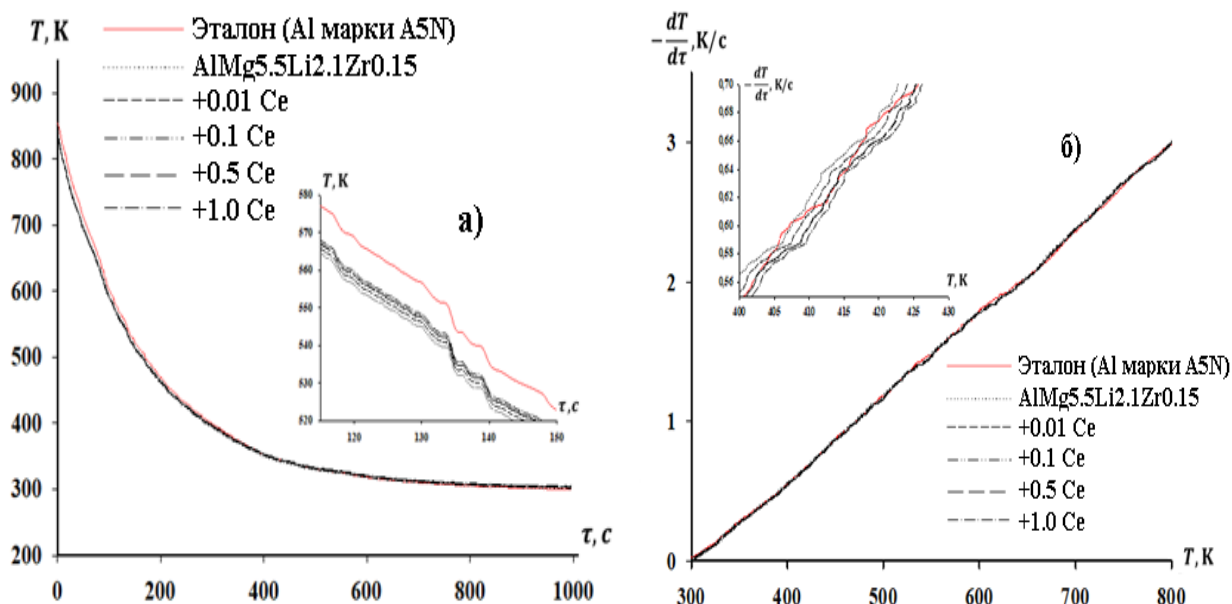


Рисунок 2.16. Зависимость температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием

Таблица 2.6

Коэффициенты из уравнения (2.12) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием [87]

Содержание Ce, мас. %	$a,$ $K$	$b \cdot 10^{-3},$ $c^{-1}$	$p,$ $K$	$k \cdot 10^{-5},$ $c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1},$ $Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2},$ $Kc^{-1}$
-	517.440	6.13	322.886	4.33	3.17	1.4
0.01	517.449	6.13	335.677	4.16	3.17	1.4
0.1	517.449	6.13	336.676	4.15	3.17	1.4
0.5	517.449	6.13	336.776	4.15	3.17	1.4
1.0	517.45	6.13	337.775	4.13	3.17	1.4
Эталон	540.113	6.12	325.186	5.42	3.31	1.76

Таблица 2.7

Коэффициенты,  $a, b, c, d$  из уравнения (2.13) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с церием

Содержание Ce, масс. %	$a,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$b,$ $Дж/(кг \cdot K^2)$	$c \cdot 10^{-3},$ $Дж/(кг \cdot K^3)$	$d \cdot 10^{-7},$ $Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции ( $R^2$ )
-	673.8	1.43	1.88	8.67	0.999
0.01	673.76	1.43	1.88	8.61	0.999
0.1	674.18	1.42	1.87	8.10	0.999
0.5	676.06	1.40	1.83	5.82	0.999
1.0	678.41	1.36	1.78	2.96	0.999
Эталон	690.34	1.01	1.20	9.13	1

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием

Содержание церия, масс. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
-	965.7	1021.1	1067.1	1111.26	1160.47	1221.9
0.01	965.56	1020.840	1066.97	1111.087	1160.29	1221.71
0.1	963.66	1018.377	1064.01	1107.649	1156.38	1217.28
0.5	962.55	1017.245	1063.11	1107.112	1156.18	1217.28
1.0	959.44	1013.533	1059.11	1102.972	1151.88	1212.62
Эталон	903.71	949.5813	991.974	1036.357	1088.20	1153.00

Рисунок 17 (б) показывает кривые температурной зависимости коэффициента теплоотдачи дюралюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия. Можно утверждать, что при добавке церия наблюдается незначительный сдвиг коэффициента теплоотдачи в сторону увеличения, также, как и при увеличении температуры.

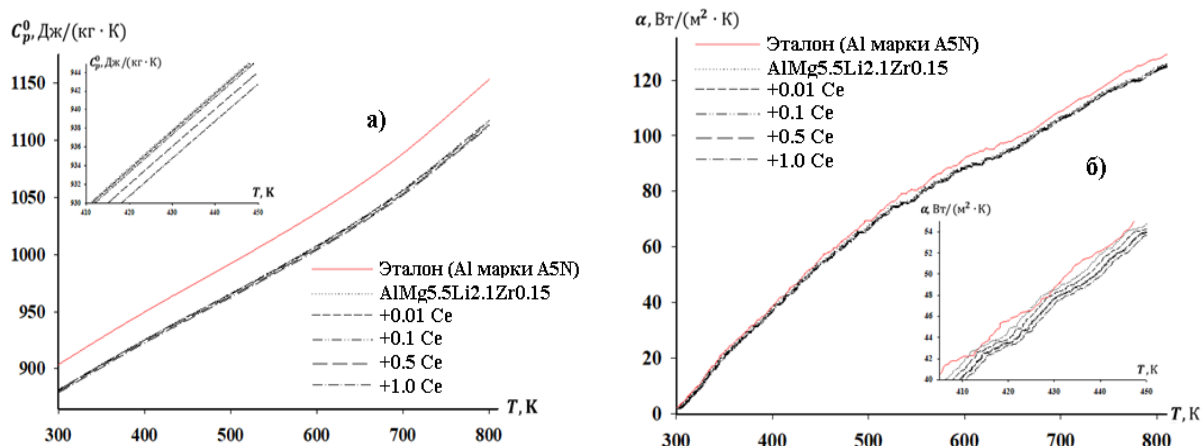


Рисунок 2.17. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием

Температурная зависимость изменений термодинамических функций  
сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием

Содержание Ce в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
0.0	1.78551	101.2272	205.681	314.587	428.1025	547.0903
0.01	1.78523	101.2114	205.648	314.5389	428.0359	547.0051
0.1	1.78172	100.9889	205.154	313.7243	426.8538	545.4062
0.5	1.77967	100.8721	204.934	313.4326	426.5262	545.0707
1.0	1.77394	100.5221	204.197	312.2876	424.9600	543.0586
Эталон	1.67099	94.38695	191.471	292.8480	398.9915	510.9214
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
0.0	0.00597	0.291665	0.52455	0.722995	0.897882	1.056676
0.01	0.00596	0.291620	0.52447	0.722882	0.897742	1.056512
0.1	0.00595	0.290982	0.52323	0.721058	0.895351	1.053566
0.5	0.00595	0.290645	0.52266	0.720358	0.894596	1.052799
1.0	0.00593	0.289640	0.52079	0.717746	0.891335	1.048944
Эталон	0.00558	0.271999	0.48846	0.673170	0.836688	0.986053
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$						
0.0	-0.0055	-15.4383	-56.598	-119.216	-200.41	-298.253
0.01	-0.0055	-15.4365	-56.588	-119.191	-200.383	-298.205
0.1	-0.0055	-15.404	-56.461	-118.91	-199.892	-297.446
0.5	-0.0055	-15.386	-56.397	-118.782	-199.691	-297.17
1.0	-0.0054	-15.3338	-56.2	-118.36	-198.975	-296.096
Эталон	-0.0051	-14.4127	-52.76	-111.054	-186.69	-277.92

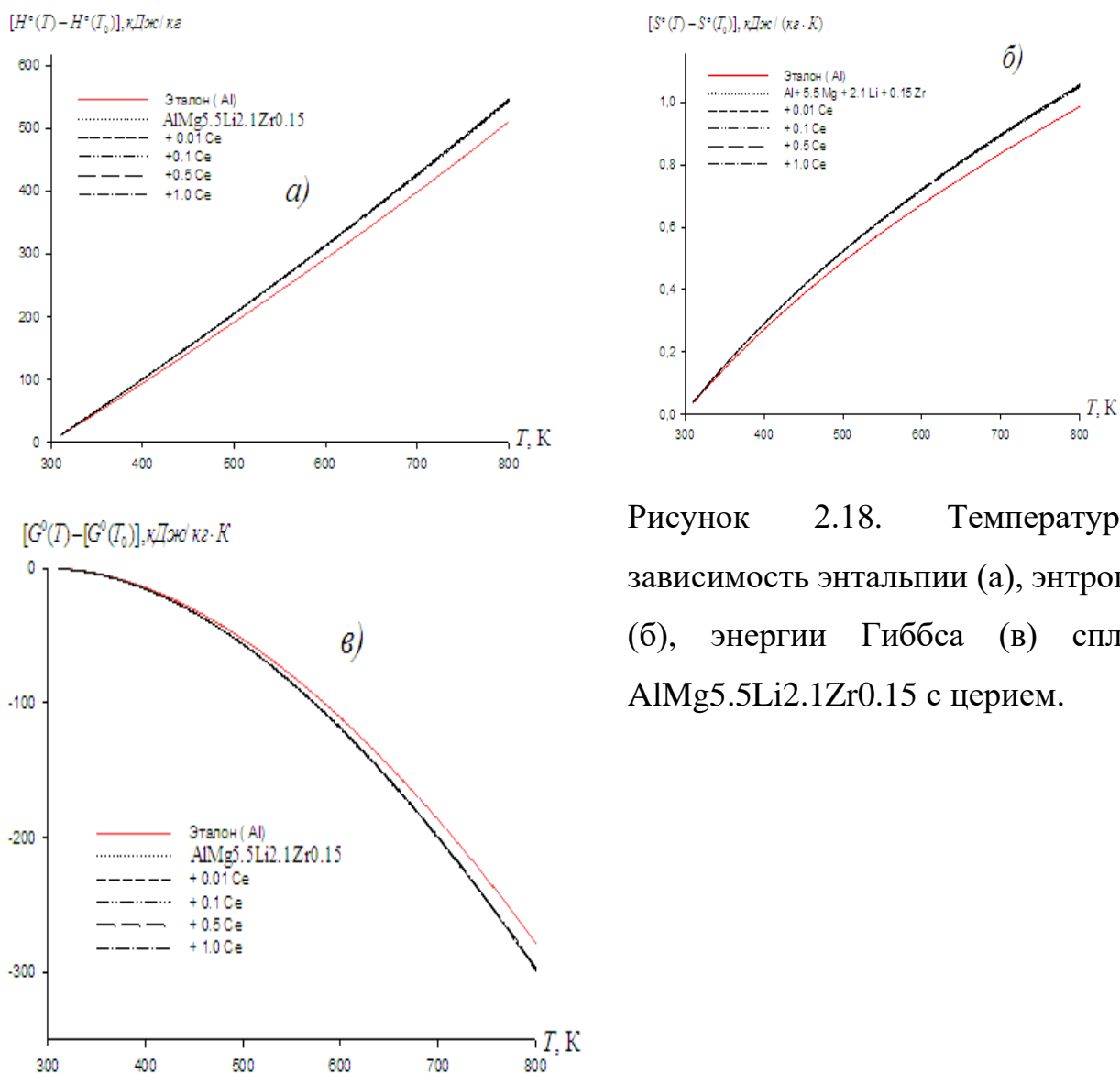


Рисунок 2.18. Температурная зависимость энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием.

По итогу полученных значений можно утверждать, что с ростом температуры увеличиваются коэффициент теплоотдачи, теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов, и уменьшается энергия Гиббса. Церий же попадая в состав исходного сплава изменяет данные параметры в обратном направлении, снижает энтальпию и энтропию, и увеличивает значения энергии Гиббса.

## 2.6. Влияние добавок празеодима на теплоемкость и термодинамические функции сплава $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$

В данной части работы представлены исследования по определению теплоемкости сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  легированного празеодимом в температурных пределах 300-800К. Полученные значения стали основой для определения термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) синтезированных новых сплавов [89].

На рис. 2.19. представлены полученные кривые охлаждения образцов из сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  легированного малыми количествами празеодима.

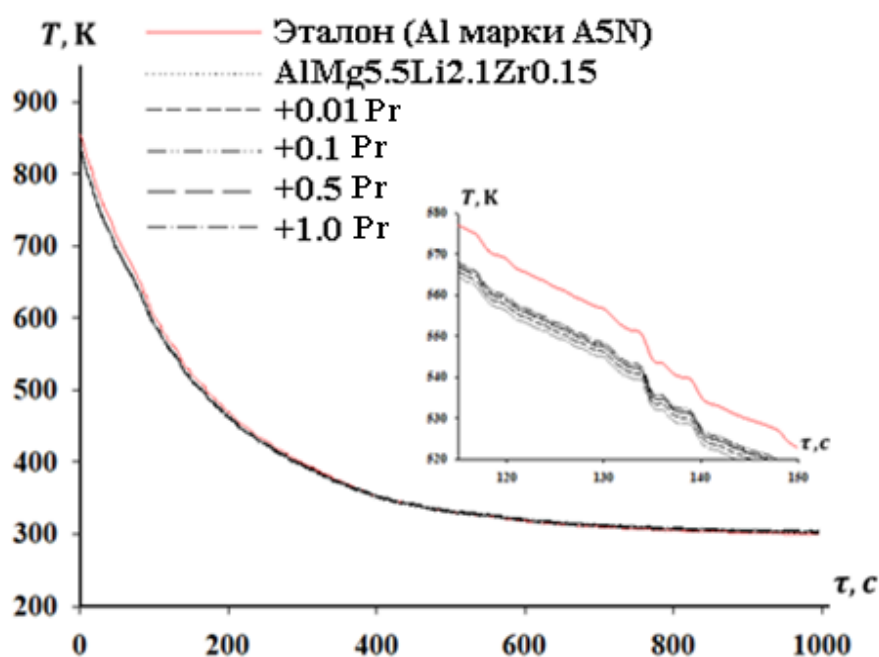


Рисунок 2.19. Термограммы образцов из сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  с празеодимом

Рисунок 2.20. показывает зависимость скорости охлаждения от температуры для сплавов  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  с празеодимом.

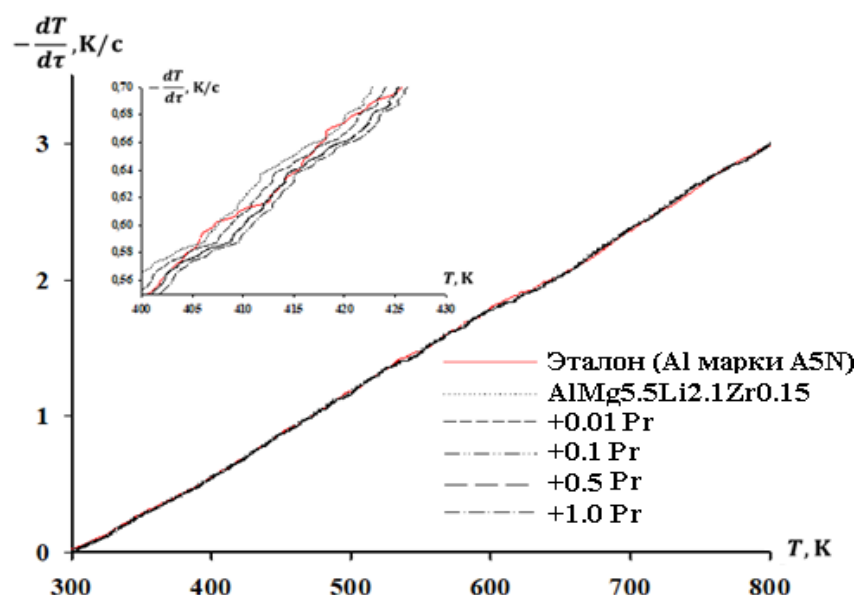


Рисунок 2.20. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

В таблице 2.10 подробно приведены значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.12) для исследованных сплавов.

Таблица 2.10

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.12) для сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

Содержание Pr, мас. %	$a$ , $K$	$b \cdot 10^{-3}$ , $c^{-1}$	$p$ , $K$	$k \cdot 10^{-5}$ , $c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}$ , $Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$ , $Kc^{-1}$
0	517.44	6.13	322.88	4.33	3.17	1.4
0.01	517.445	6.13	330.68	4.23	3.17	1.4
0.1	517.4465	6.13	331.67	4.21	3.17	1.4
0.5	517.4466	6.13	331.77	4.21	3.17	1.4
1.0	517.4466	6.13	331.77	4.21	3.17	1.4
Эталон	540.113	6.12	325.18	5.42	3.31	1.76

В таблице 2.11 представлены коэффициенты уравнения (2.15), описывающего температурную зависимость теплоёмкости сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавкой празеодима.

Таблица 2.11

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , из уравнения (2.10) для сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

Содержание Pr, мас.%	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-3}$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-7}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции R <sup>2</sup>
-	673.812	1.433	- 1.881	8.67	0.999
0.01	673.6551	1.4306	- 1.8812	8.67	0.999
0.1	673.1196	1.4300	-1.8806	8.62	0.999
0.5	670.7403	1.4300	-1.8780	8.40	0.999
1.0	667.7661	1.4250	-1.8747	8.14	0.999
Эталон	690.3491	1.0100	- 1.2700	9.13	1.000

Используя рассчитанные ранее значения скоростей охлаждения и уравнения (2.7) и (2.10), были вычислены теплоёмкость образцов легированных малыми добавками празеодима. Полученные данные приведены на рисунке 2.15 и в таблице 2.12. Из них видно, что увеличение температуры и концентрации празеодима приводит к росту теплоемкости образцов [89-91].

Таблица 2.12

Изменение удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) дюралюмина  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15, от температуры и содержания празеодима

Содержание Pr, мас.%	Т, К					
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
0	965.7152	1021.001	1067.141	1111.259	1160.474	1221.906
0.01	965.5679	1020.851	1066.992	1111.110	1160.325	1221.757
0.1	964.8930	1020.140	1066.244	1110.322	1159.492	1220.870
0.5	962.6883	1018.036	1064.240	1108.404	1157.632	1219.028
1.0	958.4409	1013.423	1059.266	1103.056	1151.883	1212.835
Эталон	903.7001	949.5811	991.9741	1036.357	1088.208	1153.005

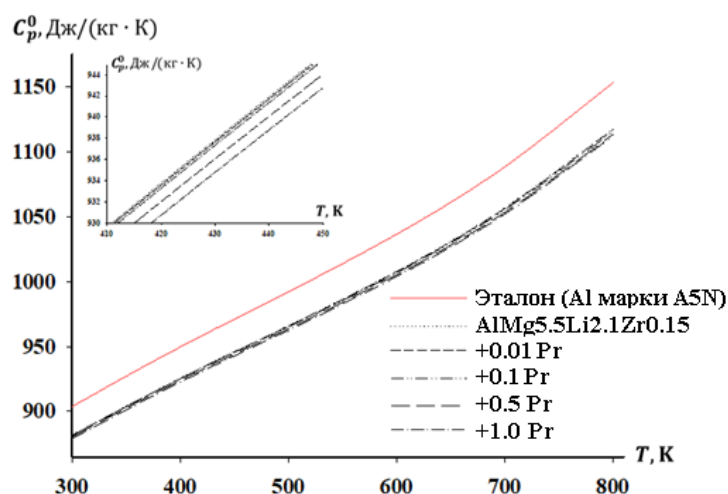


Рисунок 2.21. Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного празеодимом был рассчитан по формуле (2.11) с использованием экспериментальных значений скоростей охлаждения и рассчитанных теплоёмкостей. Полученные результаты представлены на рис. 2.22. Согласно рисунку, увеличение концентрации легирующей добавки празеодима и повышение температуры приводят к росту коэффициента теплоотдачи.

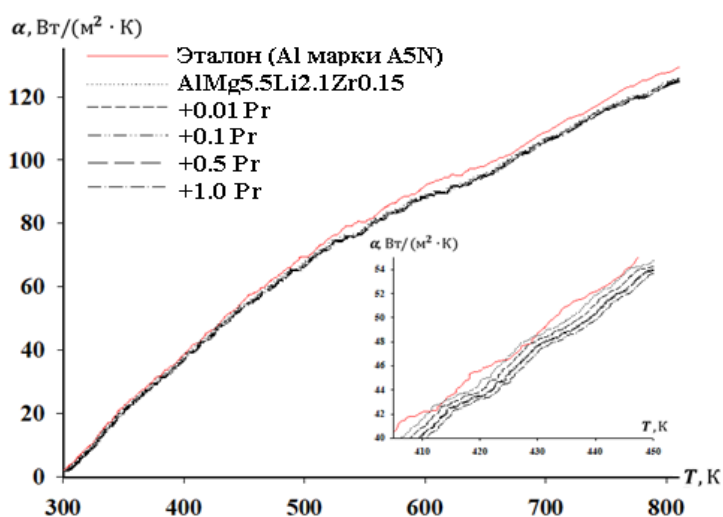


Рисунок 2.22. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

Используя формулы (2.17)–(2.18) и интегралы удельной теплоёмкости, полученные по уравнению (2.13) были произведены расчёты температурных зависимостей таких параметров системы, как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с празеодимом и сплава Al A5N который использовался в качестве эталона . Полученные результаты приведены в табл. 2.13 и на рис. 2.23 [89 -91].

Установлено, что повышение температуры приводит к возрастанию энтальпии и энтропии системы, тогда как увеличение массовой доли празеодима в исследуемом сплаве оказывает ингибирующее влияние на данные величины. Энергия Гиббса изменяется противоположным образом по отношению к указанным параметрам.

Таблица 2.13

Изменение термодинамических функций сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с различным содержанием празеодима от температуры

Содержание Pr, мас.%	Т. К					
	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
0	1.785519	101.2270	205.6809	314.587	428.1025	547.0910
0.01	1.785234	101.2121	205.6508	314.5431	428.0428	547.0154
0.1	1.783986	101.1415	205.5073	314.3229	427.7416	546.6283
0.5	1.779906	100.9219	205.0824	313.7020	426.932	545.6341
1.0	1.772054	100.471	204.1521	312.2558	424.9313	543.0366
Эталон	1.670998	94.38695	191.4711	292.8481	398.9913	510.9211
$[S^0(T) - S^0(T_0)], (\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}))$						
0	0.005970	0.291665	0.524556	0.722995	0.897882	1.056676
0.01	0.005969	0.291622	0.524479	0.722891	0.897755	1.056530
0.1	0.005965	0.291418	0.524113	0.722386	0.897124	1.055784
0.5	0.005951	0.290784	0.52302	0.720935	0.895383	1.053796
1.0	0.005925	0.289486	0.520654	0.717629	0.891223	1.048840
Эталон	0.005587	0.271999	0.48846	0.673170	0.836688	0.986053
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
0	-0.00553	-15.438	-56.596	-119.209	-200.416	-298.25
0.01	-0.00553	-15.436	-56.588	-119.191	-200.387	-298.209
0.1	-0.00552	-15.425	-56.549	-119.109	-200.245	-298.09
0.5	-0.00551	-15.391	-56.427	-118.858	-199.837	-297.404
1.0	-0.00549	-15.323	-56.174	-118.323	-198.925	-296.035
Эталон	-0.00517	-14.412	-52.759	-111.054	-186.69	-277.921

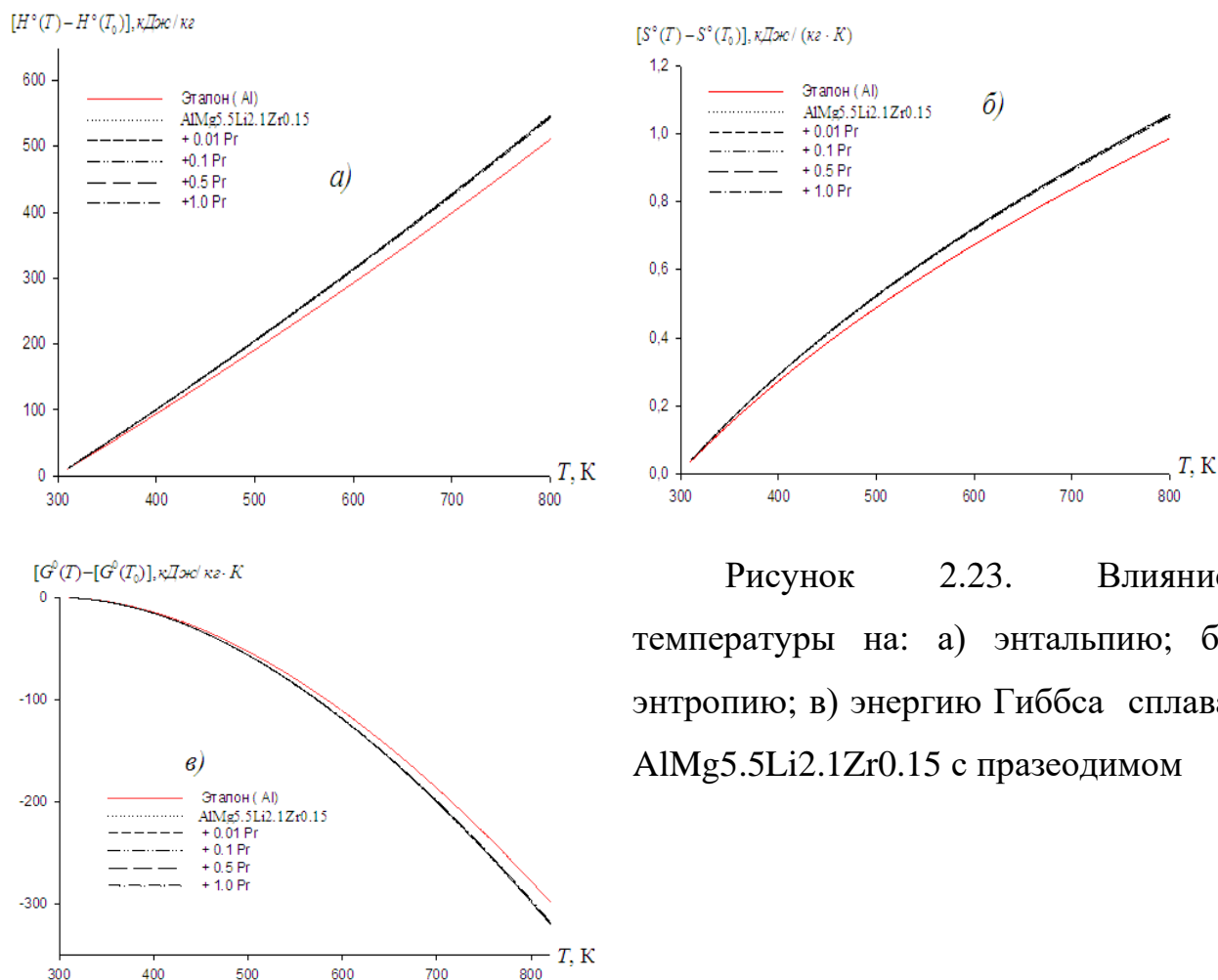


Рисунок 2.23. Влияние температуры на: а) энтальпию; б) энтропию; в) энергию Гиббса сплава AlMg<sub>5.5</sub>Li<sub>2.1</sub>Zr<sub>0.15</sub> с празеодимом

На основании проведённого анализа и расчётов установлено, что увеличение концентрации празеодима в сплаве сопровождается возрастанием его теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи. Повышение температуры приводит к росту значений энтальпии и энтропии системы, тогда как введение празеодима оказывает сдерживающее влияние на эти термодинамические характеристики. Изменение энергии Гиббса носит противоположный характер по отношению к энтальпии и энтропии, что отражает специфику термодинамического поведения исследуемых сплавов.

## 2.7. Заключение по главе 2

Результаты экспериментальных исследований теплоемкости и теплофизических параметров сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  легированного La, Ce и Pr в обобщенном виде приведены в таблицах 2.14 и 2.15. В таблицах представлены сплавы с наибольшим содержанием добавок т.е. 1 масс.% т.к. при этих концентрациях изменения более наглядны. Из этих данных можно сделать вывод, что рост температуры приводит к увеличению теплоемкости, энтальпии и энтропии, и сокращению энергии Гиббса, который наоборот, показывает отрицательную динамику.

Наблюдается динамика незначительного изменения теплоемкости (табл. 2.14), коэффициента теплоотдачи, энтальпии, энтропии (табл. 2.15) при переходе от сплава, легированного лантаном к сплавам легированным церием и далее празеодимом.

Таблица 2.14

Изменение удельной теплоёмкости дюралюмина  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  с добавками La, Ce, Pr

Т, К	Теплоемкость сплавов, Дж/(кг·К)			
	Содержание РЗМ в $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ , мас.%			
	0.0	1.0 La	1.0 Ce	1.0 Pr
300	965.71	958.53	959.44	958.44
400	1021.00	1013.36	1013.53	1013.42
500	1067.14	1059.09	1059.11	1059.26
600	1111.25	1102.79	1102.97	1103.05
700	1160.47	1151.54	1151.88	1151.88
800	1221.90	1212.43	1212.62	1212.83

Изучение теплофизических свойств и теплоемкости легированного лантаном, церием и празеодимом дюралюмина  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  показали, что добавка и рост содержания указанных металлов приводит к увеличению теплоемкости и термодинамических функций дюралюмина  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ .

Таблица 2.15

Температурная зависимость основных теплофизических параметров сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками 1.0 мас.% лантана, церия и празеодима

Т, К	Содержание РЗМ в AlMg5.5Li2.1Zr0.15, мас.%			
	0.0	1.0 La	1.0 Ce	1.0 Pr
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$				
300	1.7855	1.7722	1.773943	1.772054
400	101.2272	100.4724	100.5221	100.471
500	205.6808	204.1416	204.1971	204.1521
600	314.5881	312.2233	312.2876	312.2558
700	428.1025	424.8688	424.9600	424.9313
800	547.0900	542.9374	543.0586	543.0366
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$				
300	0.0059	0.0059	0.005931	0.005925
400	0.2916	0.2895	0.289640	0.289486
500	0.5245	0.5206	0.520795	0.520654
600	0.7229	0.7175	0.717746	0.717629
700	0.8978	0.8911	0.891335	0.891223
800	1.0566	1.0486	1.048944	1.048840
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$				
300	-0.0055	-0.0054	-0.00549	-0.00549
400	-15.4389	-15.3239	-15.3338	-15.3232
500	-56.5971	-56.1747	-56.2005	-56.1747
600	-119.209	-118.318	-118.36	-118.322
700	-200.415	-198.912	-198.975	-198.925
800	-298.251	-296.010	-296.096	-296.035

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ ТИПА ДЮРАЛЮМИН**

#### **3.1. Установка и методика исследования твердофазного окисления**

Эффективность и надёжность множества инженерных систем, конструкций, оборудования напрямую зависят от поведения материалов при высоких температурах и агрессивных средах. Без глубокого понимания механизмов окисления невозможно грамотно выбирать или проектировать жаростойкие сплавы и композиционные материалы, применяемые в нагревателях, печах, теплообменниках и других элементах оборудования, работающих под нагрузкой, давлением и в средах с высоким содержанием кислорода или иных окисляющих агентов.

Особенно актуально это в связи с широким распространением алюминия во всех сферах промышленности и быта. Используемым материалам во всех этих направлениях предъявляются строгие требования: они должны сохранять механические свойства и стойкость к коррозии при температурах, зачастую значительно превышающих 500–600 °С, и в сложных средах. Поэтому выбор сплава, его состав, структура, а также наличие защитных покрытий и режим эксплуатации — всё это остаётся критически важным и актуальной задачей для исследователей-материаловедов [92,93].

Для исследования влияния La, Ce и Pr на окисление дюралюминиевого сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  были синтезированы образцы на основе сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ . Для этого использовали вакуумную печь модели СНВЭ - 1.3.1/16ИЗ. Синтез проходил в атмосфере инертного газа, под давлением 0.15 Мпа. В результате были изготовлены образцы для исследования весом 10 г.

Для исследования кинетики окисления дюралюминиевых сплавов был выбран широко апробированный и показавший свою точность

термогравиметрический метод. Особенностью данного метода является то что образцы нагреваются до высоких температур, но ниже температуры плавления, то есть находятся в твердом состоянии. Атмосфера внутри установки является неизотермической, образец находится в атмосфере воздуха. Схематичный рисунок установки представлен на рис. 3.1. Основой установки является печь Таммана, внутри которой на платиновой нити закреплен тигель с исследуемым образцом. Используя катетометр марки КМ-8 проводили фиксацию привеса, на основе которого далее проводили расчеты параметров процесса окисления.

В экспериментальных исследованиях использовали тигли, изготовленные из оксида алюминия, диаметр которых составлял 20 мм, а высота 25 мм. Перед проведением опытов тигли в течении 90 минут выдерживались в окислительной атмосфере при температуре 1273–1473 К. Такая подготовка обеспечивала удаление адсорбированных примесей с поверхности тиглей, а также достижение стабильного значения их массы.

Исследование кинетики окисления сплавов проводилось в воздушной среде при температурах 723, 773 и 823 К, что является ниже температуры плавления сплавов. Экспериментальные исследования процессов окисления алюминиевых сплавов при близких температурных режимах приведены в работах [94–96].

Подготовленный для исследования образец помещали в тигель, после чего его размещали в изотермической зоне печи, обеспечивающей поддержание постоянной температуры в процессе эксперимента. Перед разогревом производили настройку катетометра и фиксировали исходное положение указателя, в дальнейшем в процессе нагрева осуществляли контроль изменения массы. После достижения требуемой температуры регистрировали новое значение точки отсчёта. В ходе исследования скорость повышения температуры составлял 2–3 К/мин.

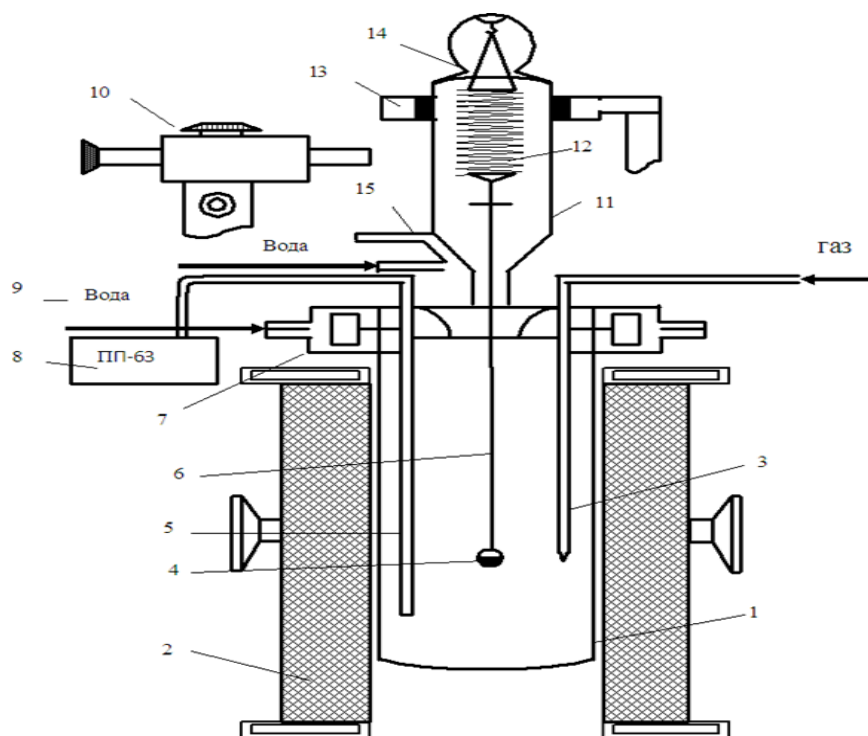


Рисунок 3.1. Установка для исследования процесса окисления в твердом виде

Корректность температурных измерений обеспечивалась поддержанием холодного спая термопары при температуре 273 К с применением нуль-термостата Нуль-В. Контроль температуры осуществляли с помощью потенциометра ПП-63. После завершения экспериментального цикла систему охлаждали, затем тигель с образцом взвешивали и определяли величину реакционной поверхности [92-93].

Вероятная возможность погрешности эксперимента, была рассчитана с помощью формулы константы скорости окисления ( $K$ ):

$$K = g (s \cdot t) \quad (3.1)$$

где  $g$  – масса;

$s$  – площадь реагирования;

$t$  – время.

Суммируя вероятности всех относительных ошибок, можно найти относительную ошибку:

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

Точность взвешивания определялась с помощью следующей формулы:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{\text{ТВ}}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{\text{ТВ}}}{100} + \Delta L \quad (3.3)$$

Величина  $0.0001_{\text{ТВ}}$  - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах,  $\Delta g$  - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков  $W = 20$ ).

Калибровка проходит по следующей схеме:

$$\begin{cases} m + a \\ m + a + \kappa \Delta h \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} m + 3a \\ m + 3a - \kappa \Delta h \end{cases} \quad (3.5)$$

$$\begin{cases} m + na \\ m + na - \kappa \Delta h, \end{cases} \quad (3.6)$$

где:  $m$  - масса всей системы;  $\kappa$  - постоянная добавка ( $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг);  $\Delta h$  - изменение длины пружины, фиксирующаяся катетометром КМ-8 с шкалой деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность ( $\Delta G$ ) весов схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг составила  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг;  $\Delta L$  - ошибка, учитывающая испарение металла во время эксперимента. Эта величина у каждого металла своя и оценивается следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере инертного газа, очищенного от кислорода и влаги, после сравнения вес металла до и после нагрева определяли потерю веса исследуемого металла [92-93].

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения  $0.0 - 0.5$  м. При точности

измерений  $\pm 0.000030$  м и с учётом шероховатости погрешность составляет  $\pm 1.9$  %. Следующий член  $\Delta t/t$  мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{3600} \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

и может при расчётах не учитываться.

Термопара (платина-платинародиевая) располагалась максимально близко к поверхности исследуемого образца. При этом возможность отклонения в точности принимали в пределах  $\pm 2$ К. Ошибка при проведении измерений была равна:

$$\Delta T/T = 2.100 / 900 = 0.22\% \quad (3.8)$$

Также рассчитывали возможную относительную ошибку эксперимента с помощью формулы:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% \quad (3.9)$$

### **3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном**

В данном разделе представлены результаты исследования кинетики окисления дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном, по методологии приведенной выше.

При анализе полученных данных выяснилось, что температура имеет большое влияние на скорость окислительных процессов. Чем выше температура – тем выше скорость. А именно при температуре 723 К -  $2,25 \cdot 10^{-2}$ , при 773 К -  $2,43 \cdot 10^{-2}$  и при 823 К -  $2,70 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для исходного сплава (табл. 3.1.). Для сплава, содержащего 0,5 мас.% лантана, при тех же температурах скорость окисления увеличивается до  $2,45 \cdot 10^{-2}$  и  $2,87 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Согласуется с этим, также, снижение значений энергии активации окисления с 155,5 до 142,9 кДж/моль. Что свидетельствует о снижении энергетического барьера протекания реакций при введении лантана.

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками лантана

Содержание лантана, мас. %	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	723	2.25	155.5
	773	2.43	
	823	2.7	
0.01	723	2.33	152.7
	773	2.51	
	823	2.77	
0.1	723	2.4	149.1
	773	2.56	
	823	2.82	
0.5	723	2.45	146
	773	2.61	
	823	2.87	
1.0	723	2.51	142.9
	773	2.67	
	823	2.93	

Кинетические и квадратичные кинетические зависимости прироста массы при окислении дюралюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, содержащего 0,01–1,0 мас. % La, приведены на рисунках 3.2 и 3.3. Испытания выполнены в температурном диапазоне 723–823 К. По кривым видно, что данный процесс активно проходит и останавливается после 20 минут окисления.

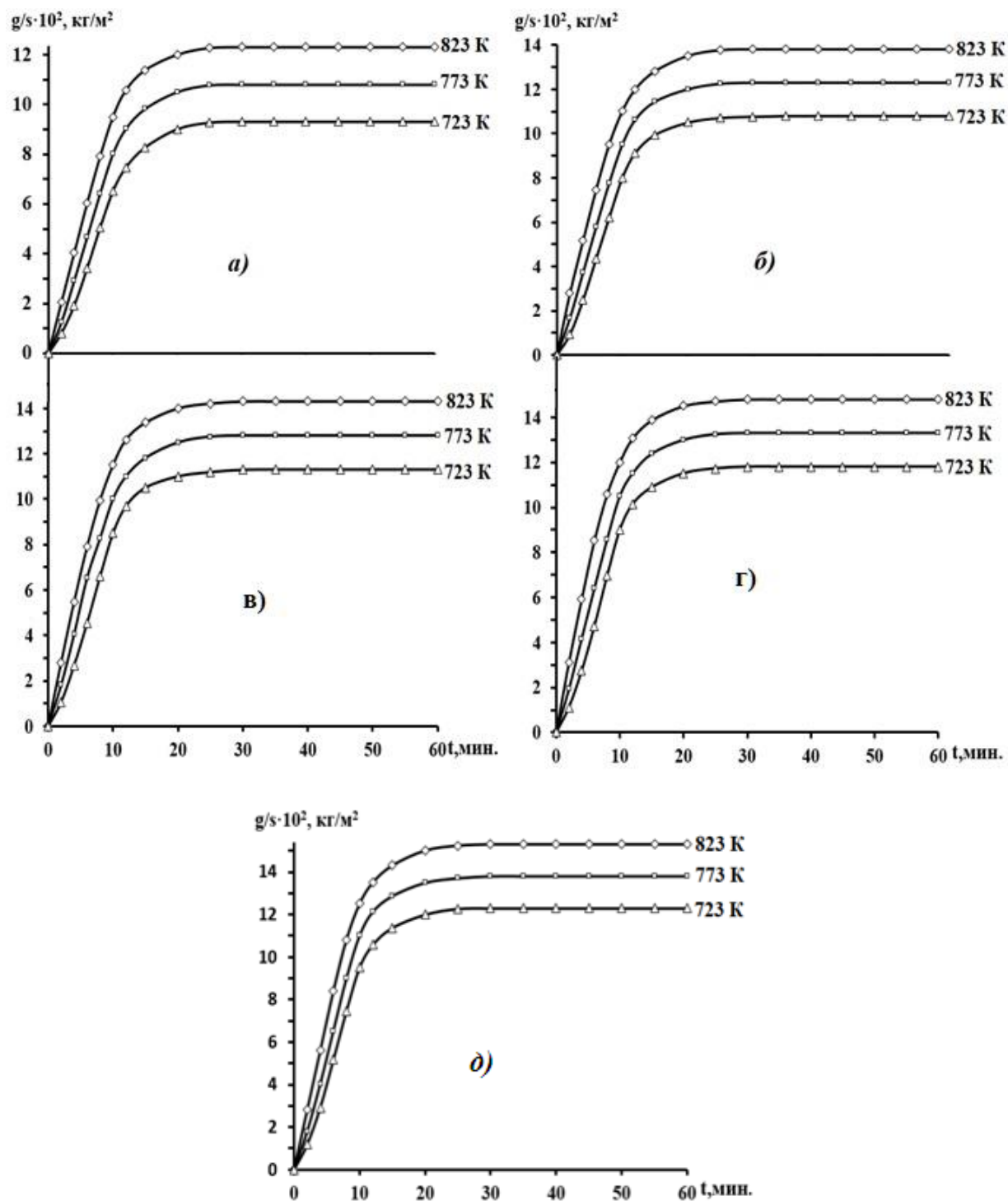


Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (a), с добавками La, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5 (г); 1,0 (д)

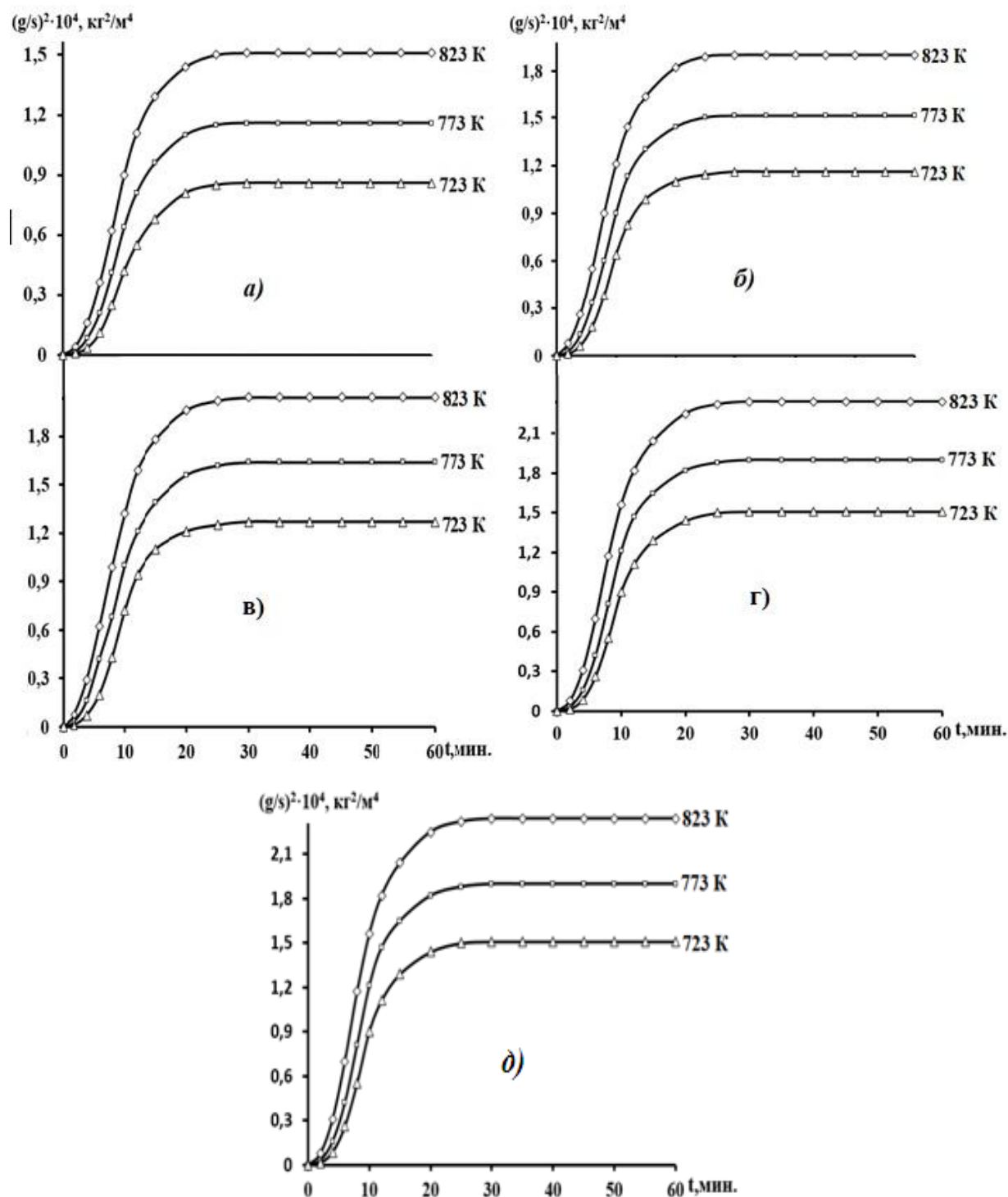


Рисунок 3.3. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (а), с добавками La, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)

Характер кинетических и энергетических параметров твердофазного окисления сплавов во многом определяется структурой оксидной плёнки, формирующейся на поверхности окисляемого образца. Обобщённые

результаты анализа кинетических кривых, выполненного методами математической обработки, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплава

AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Содержание лантана, мас. %	Температура опытов, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления образцов	Коэффициент регрессии $R^2$
-	723	$y = -0,7 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8133x$	0.982
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0735x$	0.99
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,359x$	0.995
0.01	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,38 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0373x$	0.98
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,326x$	0.99
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,91 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,6437x$	0.997
0.1	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1061x$	0.98
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,55 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,42x$	0.993
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 7,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7323xy$	0.997
0.5	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,88 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1594x$	0.978
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,68 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4668x$	0.99
	823	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 8,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,84x$	0.997
1.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 426 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,237x$	0.980
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,86 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5204x$	0.987
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-9}x^4 + 1,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 7,87 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,8524x$	0.995

Полиномы показывают, что окисление образцов протекает согласно гиперболическому уравнению, имеющая вид  $y = k \cdot x^n$ , где  $n = 1 - 4$ . В данном уравнении обозначение:  $y$  — привес образца, кг/м<sup>2</sup>;  $x$  — продолжительность процесса окисления, в минутах.

Изохроны исследований, проведенных при температурах 723 и 823К, приведены на рисунке 3.4. Кривые показывают, что увеличение содержания La в исходном сплаве становится причиной снижения энергии (рис. 3.5).

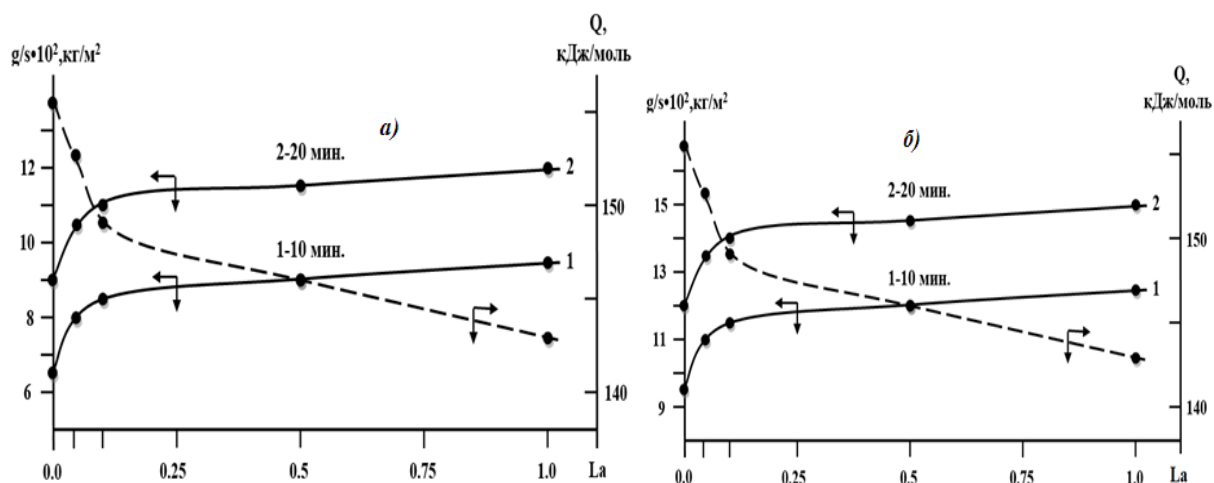


Рисунок 3.4. Изохроны окисления сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  легированного лантаном, при температурах 723 К (а) и 823К (б)

В координатах  $-\lg K - 1/T$  экспериментальные зависимости имеют выраженный линейный характер (рис. 3.5). Установлено, что введение лантана приводит к смещению соответствующих кривых в область более высоких значений по сравнению с исходным сплавом  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ . Дюралюмин легированный лантаном показывает значение истинной скорости окисления большее чем образцы из исходного сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ .

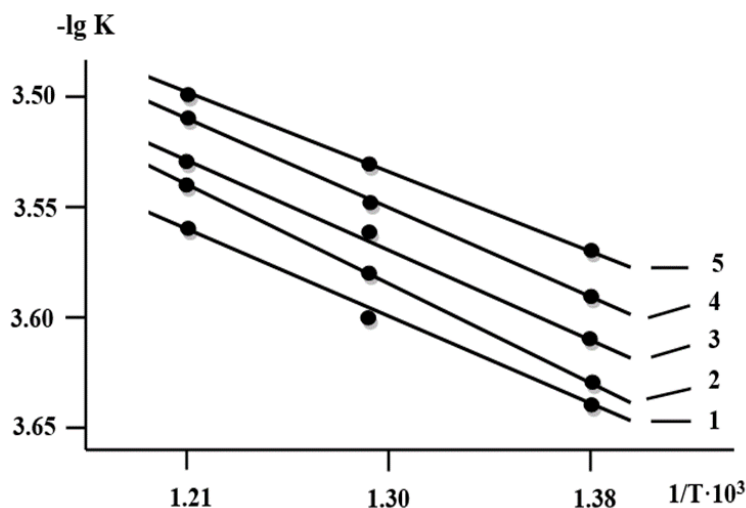


Рисунок 3.5. Зависимость  $-\lg K = f(1/T)$  для сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  легированного лантаном, мас. %: 0,0(1); 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5)

По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления исследуемого исходного сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  (а) и легированного лантаном образца (б) можно подтверждать, что при окислении образуются оксиды следующих составов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ ;  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  (а)  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25})$   $(\text{Al}_{0.875}\text{Mg}_{0.125})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Zr}_{0.952}\text{O}_2$ ;  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ;  $(\text{Mg}_{0.64}\text{Al}_{0.36})$   $(\text{Al}_{0.82}\text{Mg}_{0.18})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ;  $\text{La}_{1.52}\text{Al}_{1.68}\text{O}_{4.04}$ ;  $\text{Zr}_3\text{O}$  (б) (рис. 3.6).

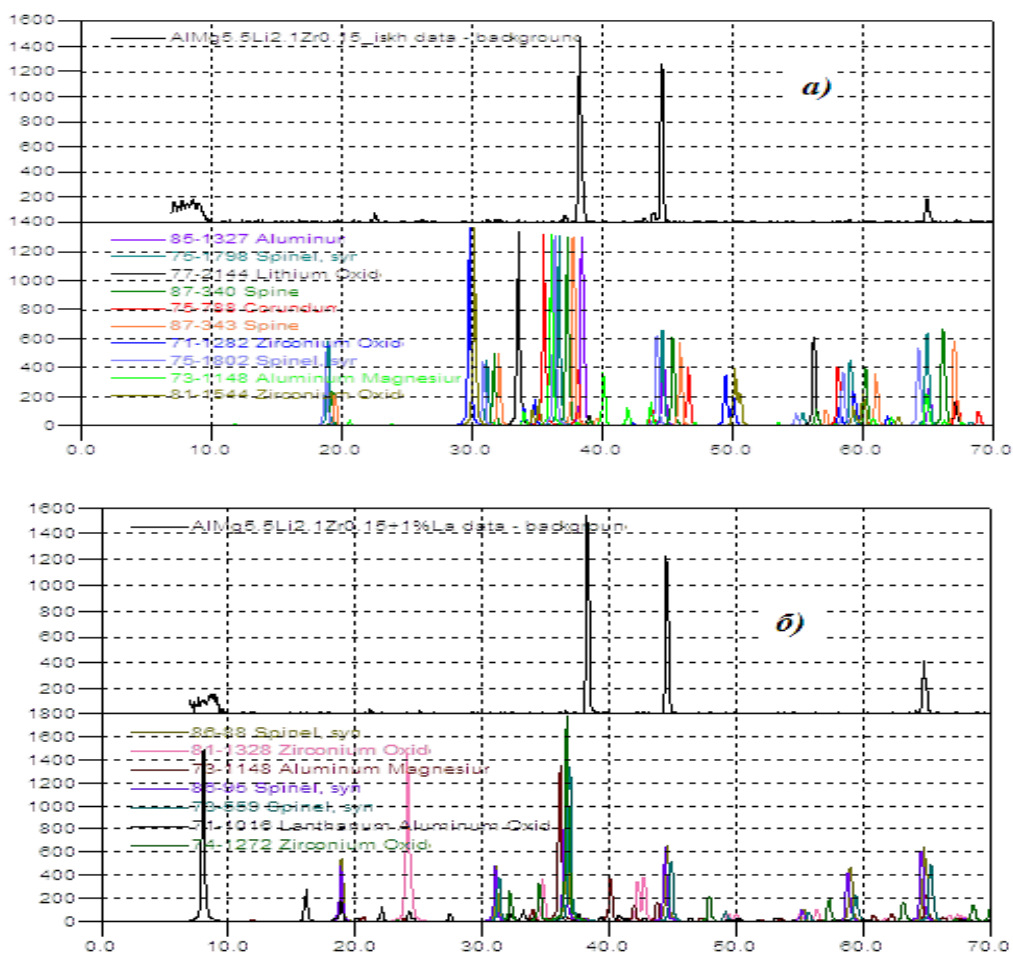


Рисунок 3.6. Дифрактограммы продуктов окисления исходного сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  (а) и сплава с добавками лантана (б)

Для установления механизма твердофазного окисления образцов из сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  модифицированного лантаном, были выведены уравнения квадратичных кинетических зависимостей. При этом коэффициент корреляции находился в пределах  $R = 0,980 - 0,995$ .

### 3.3. Влияние церия на кинетику окисления алюминиевого сплава

#### AlMg5.5Li2.1Zr0.15

Результаты исследования процесса окисления дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного церием, приведены в табл. 3.3. Полученные данные свидетельствуют о том, что добавленный церий негативно влияет на устойчивость исходного сплава и увеличение доли этой добавки приводит к более интенсивному окислению сплава. Увеличение температуры также приводит к увеличению скорости коррозии. Было наблюдаемо, что при температурах 723; 773 и 823 К средняя скорость окисления сплава без добавок имеет величину от  $2.25 \cdot 10^{-4}$  до  $2.70 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, тогда как при добавлении 1.0 массового % церия, эти значения увеличиваются и принимают значения  $2.56 \cdot 10^{-4}$  -  $2.97 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup> при соответствующих температурах.

Эта же таблица показывает снижение величины энергии активации от 155,5 до 138,5 кДж/моль, что указывает на изменение характера протекания процесса при различных условиях. Кинетические и энергетические параметры окисления в значительной степени определяются структурой формирующейся оксидной плёнки. В случае образования рыхлой и пористой оксидной плёнки, через которую будет доступ кислорода в глубь материала, соответственно и скорость окисления увеличивается. Формирование плотной, сплошной оксидной плёнки ограничивает диффузию кислорода, что становится причиной отсутствия большого взаимодействия кислорода с металлической частью и приводит к снижению скорости окисления.

Кинетические кривые окисления, представленные на рисунке 3.7, отражают изменение массы во времени сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия (0,1–1,0 мас. %), исследованного при температурах 723–823 К. Форма кривых указывает на диффузионно-контролируемый характер процесса окисления, при котором скорость реакции существенно снижается

по мере образования и утолщения оксидной защитной пленки, которая достигает завершенности после 15 – 20 минут начала процесса.

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия

Содержание церия, мас. %	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0	723	2.25	155.5
	773	2.43	
	823	2.70	
0.01	723	2.38	148.0
	773	2.56	
	823	2.82	
0.1	723	2.42	144.9
	773	2.60	
	823	2.87	
0.5	723	2.50	141.1
	773	2.66	
	823	2.91	
1.0	723	2.56	138.5
	773	2.72	
	823	2.97	

*K* - истинная скорость окисления;

*Q* - кажущаяся энергия активации.

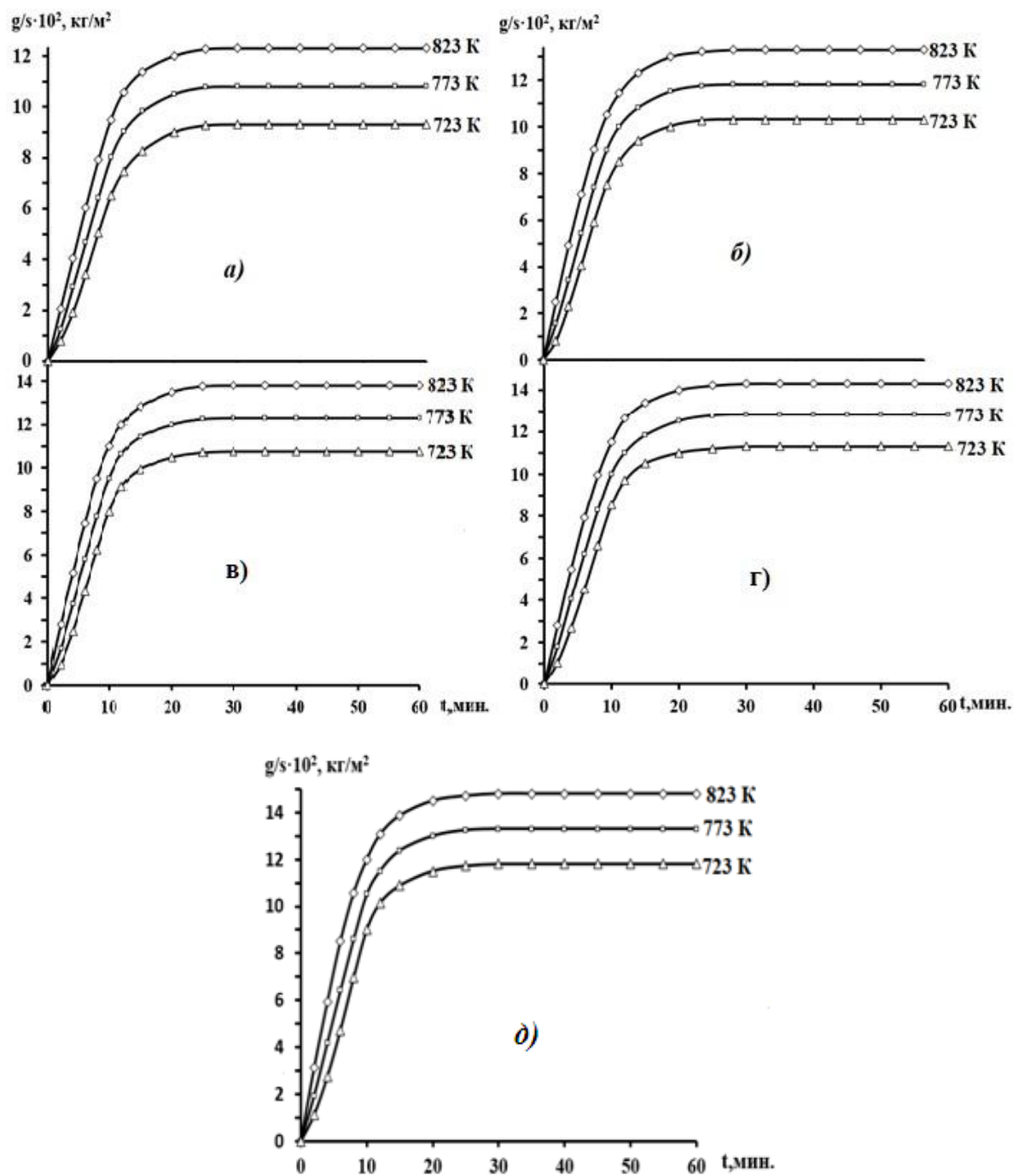


Рисунок 3.7. Кинетические кривые окисления сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  (а), легированного Се, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5 (г); 1,0 (д)

На рис. 3.8 представлены квадратические кинетические кривые окисления дюралюмина  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  с церием.

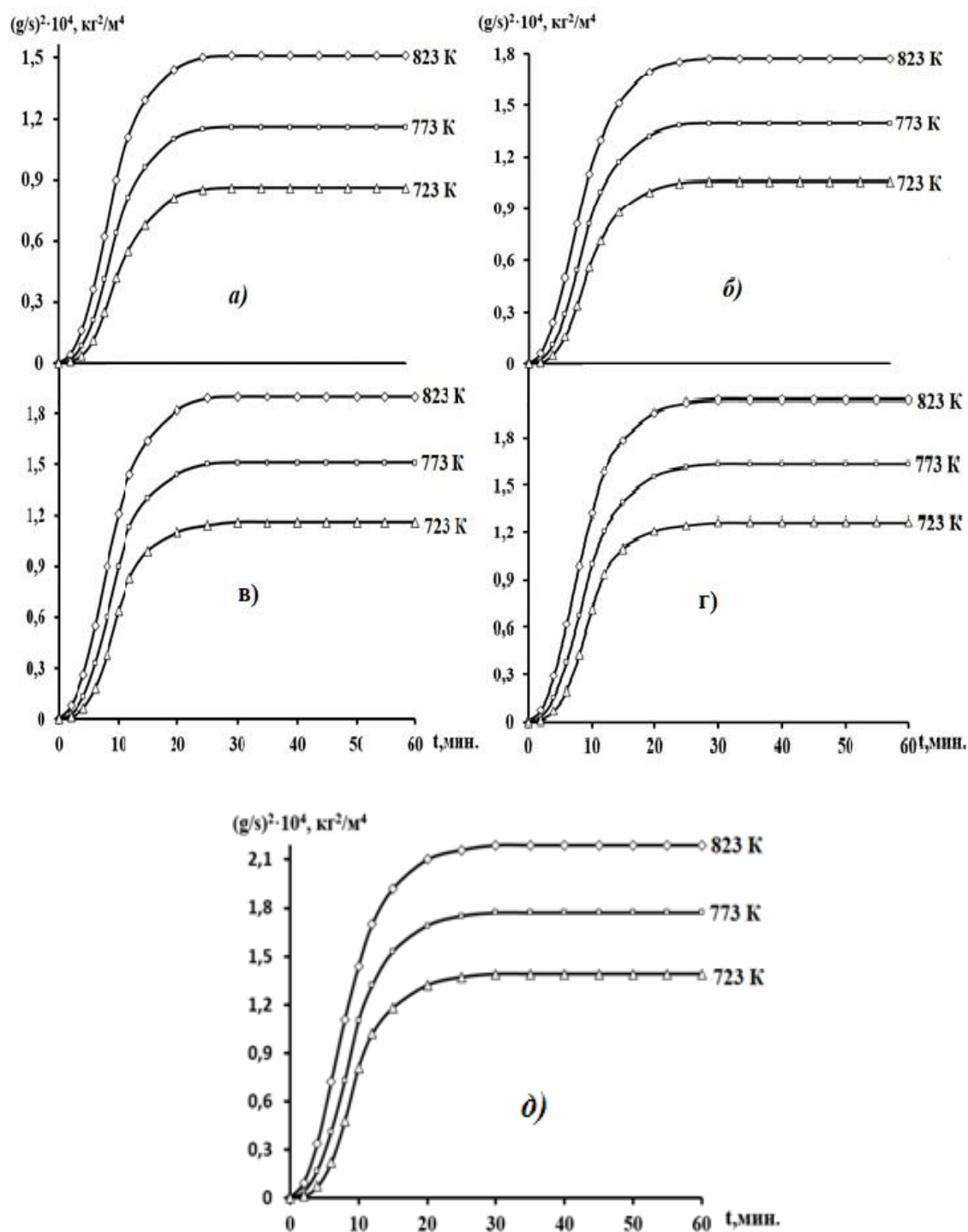


Рисунок 3.8. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (а), с церием, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)

В таблице 3.4. представлены результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления в координатах  $(g/s)^2-t$ .

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия

Содержание церия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления	Коэффициент регрессии R
0.0	723	$y = -0,7 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8133x$	0,982
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0735x$	0,989
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3589x$	0,995
0.01	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9611x$	0,981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,57 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2394x$	0,990
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,45 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5557x$	0,997
0.1	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,38 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0373x$	0,980
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3259x$	0,990
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,91 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,6437x$	0,997
0.5	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,69 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1061x$	0,979
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,55 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,419x$	0,993
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 7,39 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7323x$	0,997
1.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,88 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1594x$	0,978
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,68 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4668x$	0,991
	823	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 8,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,8402x$	0,997

$y$  – удельный привес, кг/м<sup>2</sup>;

$x$  – длительность окисления, минут.

Кривые окисления образцов проведенных при температурах 723 и 823 К (рис. 3.9), показывают характерное увеличение скорости окисления с ростом доли церия. Установлено, что рост интенсивности окисления сопровождается снижением кажущейся энергии активации данного процесса, что согласуется с теоретическими основами.

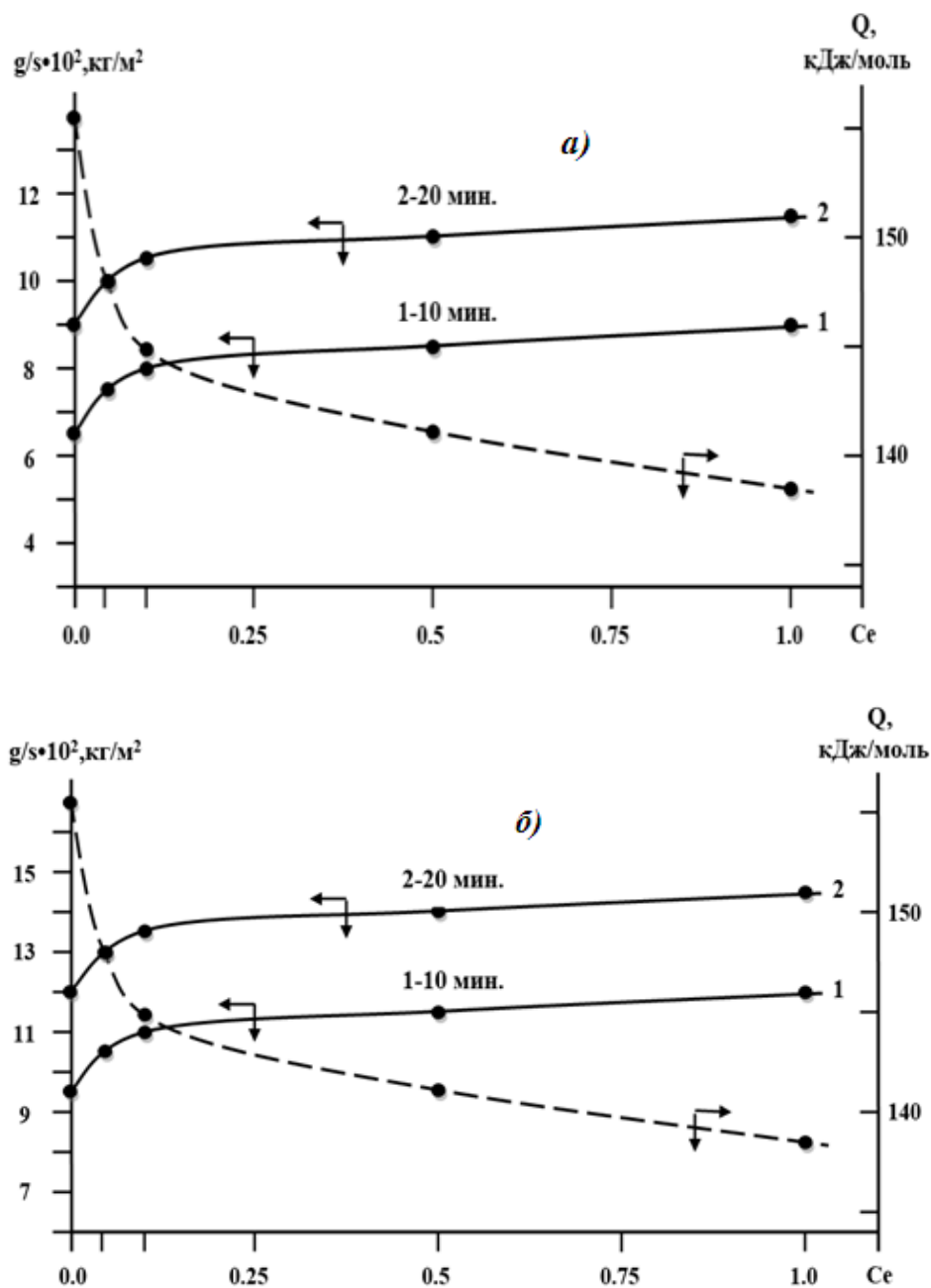


Рисунок 3.9. Изохроны окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с Ce при 723 К (а) и 823 К(б)

Анализ кривых зависимостей, представленных на рисунке 3.10 свидетельствует об их линейной форме. Также, при сравнении кривых исходного и легированных образцов можно заметить, что кривые модифицированных сплавов находятся выше кривой сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15. Это является показателем того, что церий, попадая в

сплав (не зависимо от объема добавки) ухудшает устойчивость исходного  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  к окислению при высокой температуре.

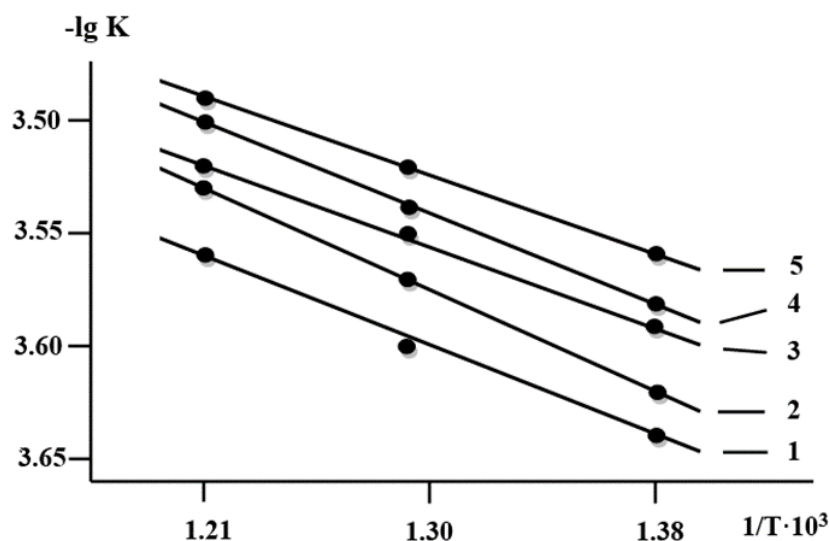


Рисунок 3.10. Зависимость  $-lgK$  от  $1/T$  для сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  (1) с церием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Добавление церия в дюралюмин  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  снижает значения энергии активации окислительного процесса. При этом константы истинной скорости окисления для образцов, содержащих церий в диапазоне 0,01–1,0 мас. %, оказываются несколько выше по сравнению с исходным сплавом при идентичных температурных условиях. Кроме того, зафиксировано закономерное увеличение скорости окисления с повышением температуры, что подтверждено результатами исследований окисления сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$ , модифицированного церием.

Для определения фазового состава образующихся оксидных плёнок использовали рентгенофазовый анализ. Для исследования использовали рентгенофазовый дифрактометр марки ДРОН-3М. Полученные рентгенограммы (рис. 3.11.) показали наличие таких соединений как:  $(Mg_{0.68}Al_{0.32})(Al_{0.84}Mg_{0.16})_2O_4$ ;  $MgAl_2O_4$ ;  $LiAl_5O_8$ ;  $(Mg_{0.4}Al_{0.6})Al_{1.8}O_4$ ;  $CeO_2$ ;  $ZrO_{1.97}$ .

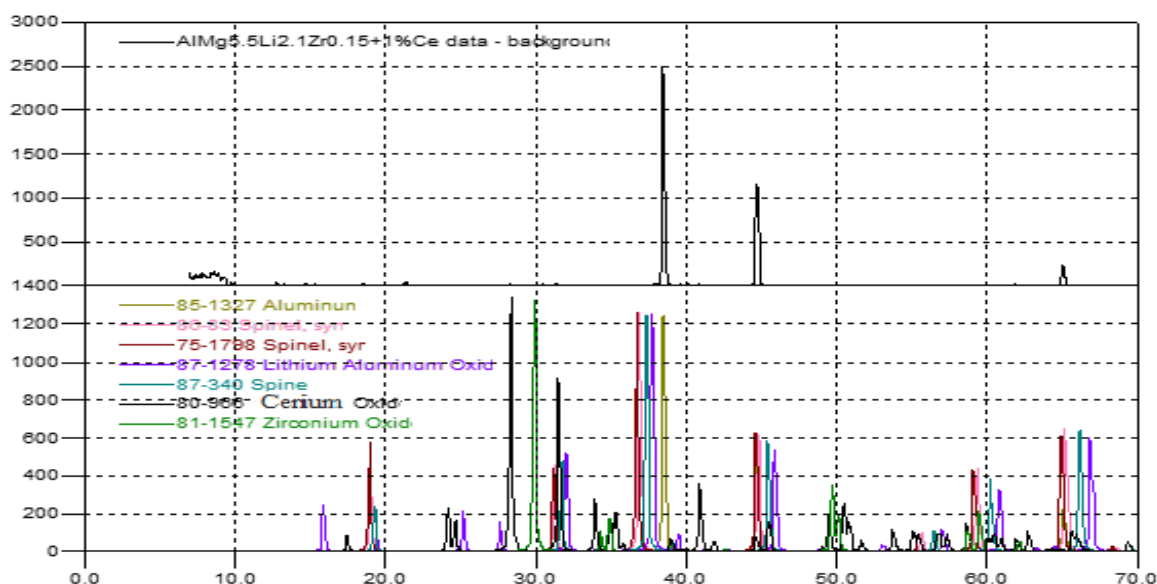


Рисунок 3.11. Дифрактограммы алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, легированного 1.0 мас. % церием

При исследовании влияния добавок церия выяснилось, что при малых количествах церия окисляемость увеличивается незначительно, но при увеличении добавок до 1.0 масс. % церия соответственно увеличивается и скорость окисления. Утрата устойчивости к окислению происходит по причине образования оксидов разного вида при высоких температурах, которые не способны так же хорошо защищать материал от дальнейшего окисления.

Как итог можно заключить, что увеличение содержания церия в сплаве приводит к увеличению скорости окисления, также, как и увеличение температуры. Анализ полиномов квадратичных кинетических кривых показал, что окисление сплавов происходит по гиперболическому механизму.

Поэтому использование сплавов с небольшим содержанием церия является рациональным, поскольку такое легирование не оказывает существенного влияния на их устойчивость к высоким температурам. Данные сплавы могут использоваться для изготовления деталей и конструкций, работающих при умеренных температурах.

### 3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, легированного празеодимом

В данном разделе представлены результаты исследования кинетики окисления дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного празеодимом, по методологии приведенной выше.

Наблюдается увеличение скорости окисления исследованных образцов от значения температуры, а именно с от  $2.25 \cdot 10^{-4}$  до  $2.70 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Далее, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой линии зависимость  $\lg K-1/T$  значение энергии активации, имеет величину 155.5 кДж/моль. Значения параметров окисления подробно представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры окисления дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом

Содержание празеодима, мас. %	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$ , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Энергия активации, кДж/моль
0	723	2.25	155.5
	773	2.43	
	823	2.70	
0.01	723	2.44	143.1
	773	2.62	
	823	2.89	
0.1	723	2.50	139.5
	773	2.67	
	823	2.93	
0.5	723	2.55	135.0
	773	2.72	
	823	2.97	
1.0	723	2.61	132.9
	773	2.77	
	823	3.04	

Процесс твёрдофазного окисления алюминиевого сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  с добавкой до 1,0 мас.% празеодима осуществляли при разных постоянных температурах 723, 773 и 823 К. Кривые показывающие ход данных исследований представлены на рис. 3.12.

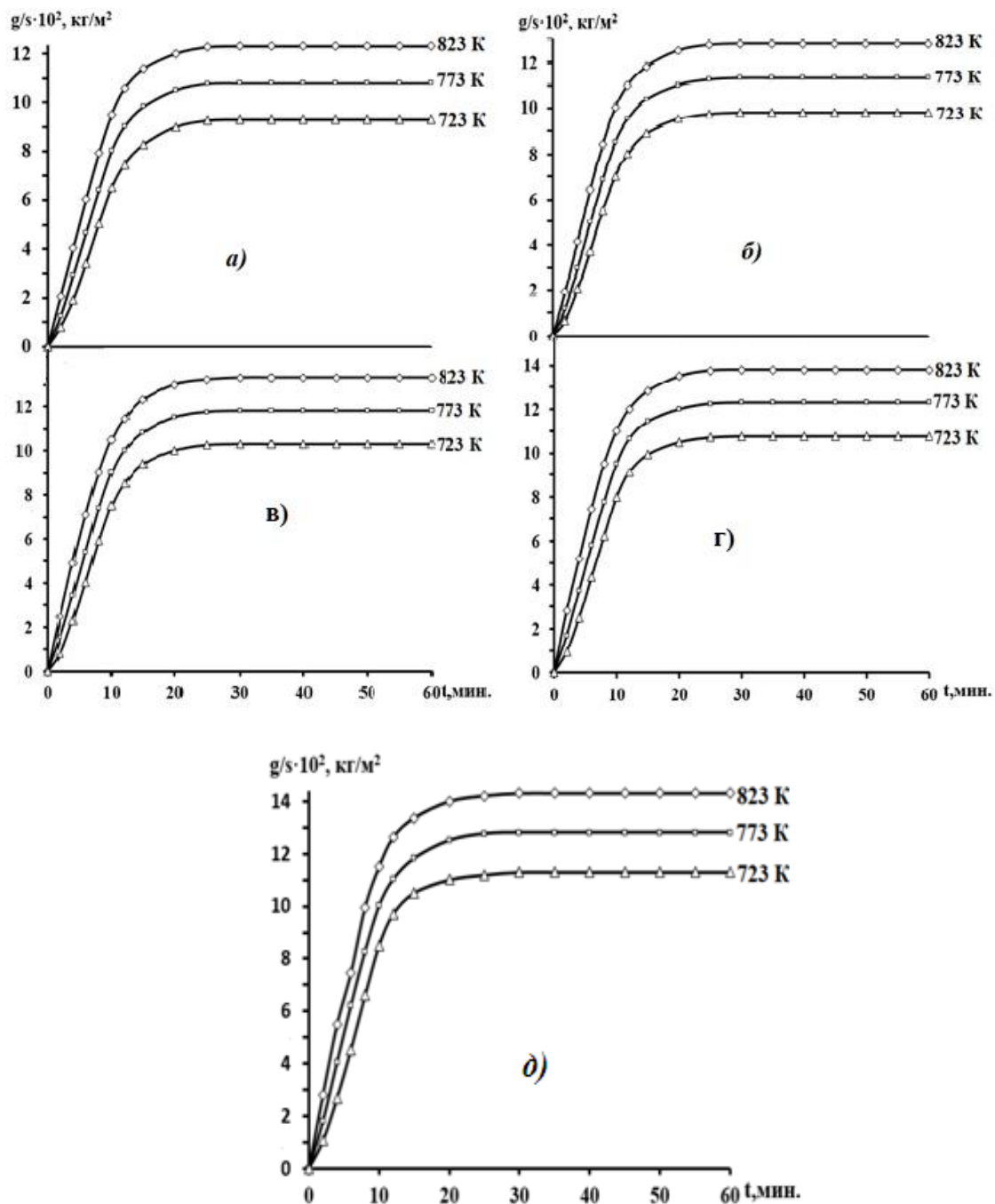


Рисунок 3.12. Кинетические кривые окисления сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  (а), с празеодимом, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5 (г); 1,0 (д)

Согласно экспериментальным кривым хода окисления, увеличение скорости окисления во времени и с ростом температуры носит слабо выраженный характер. Для сплавов с содержанием 1,0 мас. % празеодима энергия активации составляет 132,9 кДж/моль (таблица 3.5), что меньше энергии активации для исходного сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15.

Нелинейная форма квадратичных кинетических кривых окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (рис. 3.13) свидетельствует о гиперболическом характере окислительного процесса.

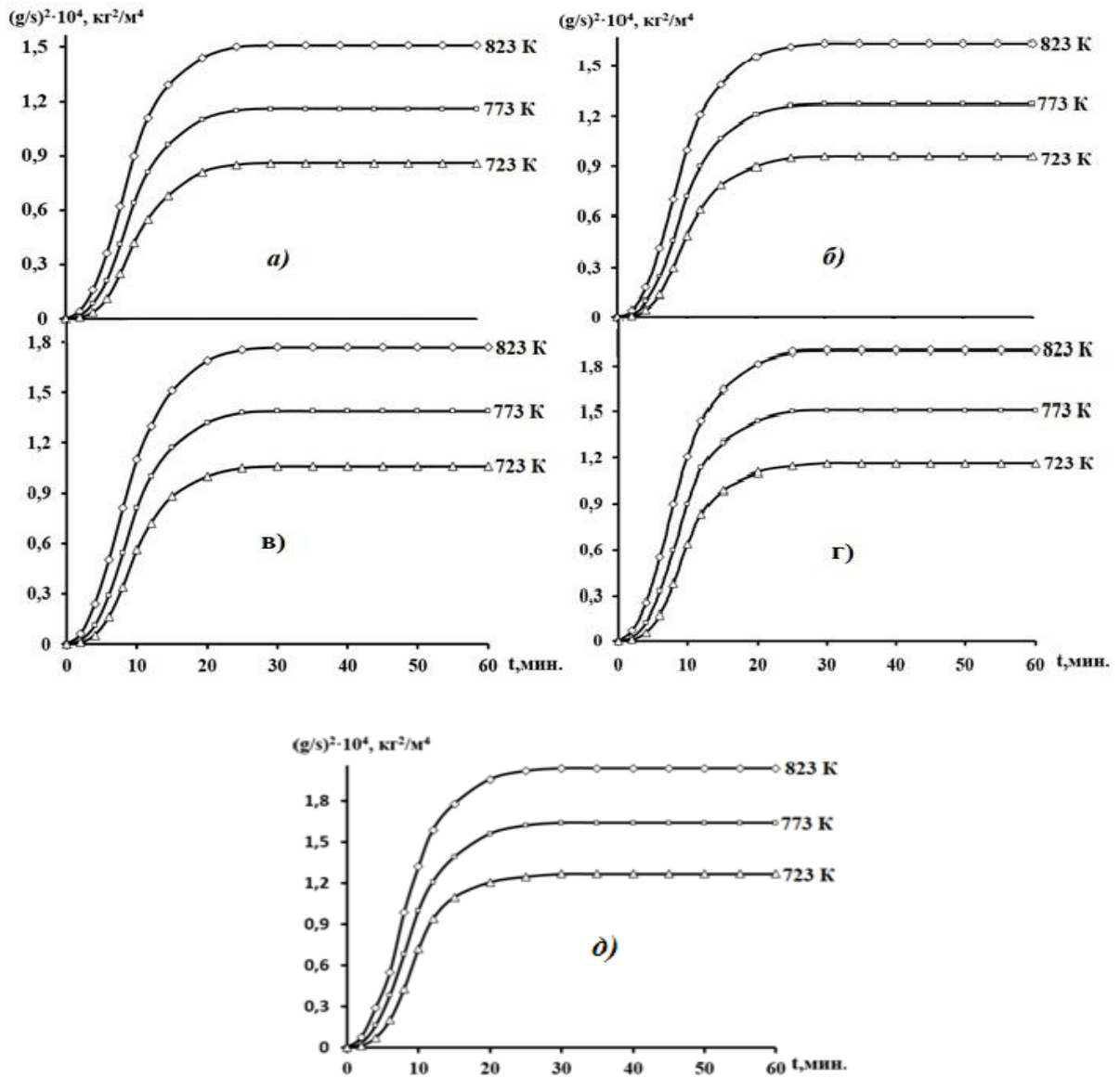


Рисунок 3.13. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (а), содержащего празеодим, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)

Изохронные зависимости окисления сплавов, легированных празеодимом, проведенных при температурах 723 и 823 К, представлены на рисунках 3.14–3.15. Кривые показывают, что добавление празеодима негативно влияет на устойчивость сплава при высоких температурах и увеличивает скорость их окисления. Данная зависимость была наблюдаена при 10 минутой (кривая 1) и при 20-минутной выдержке (кривая 2) в окислительной среде. Данная тенденция выражена более отчетливо при проведении окисления при температуре 823 К, что подтверждается снижением кажущейся энергии активации по мере увеличения концентрации празеодима.

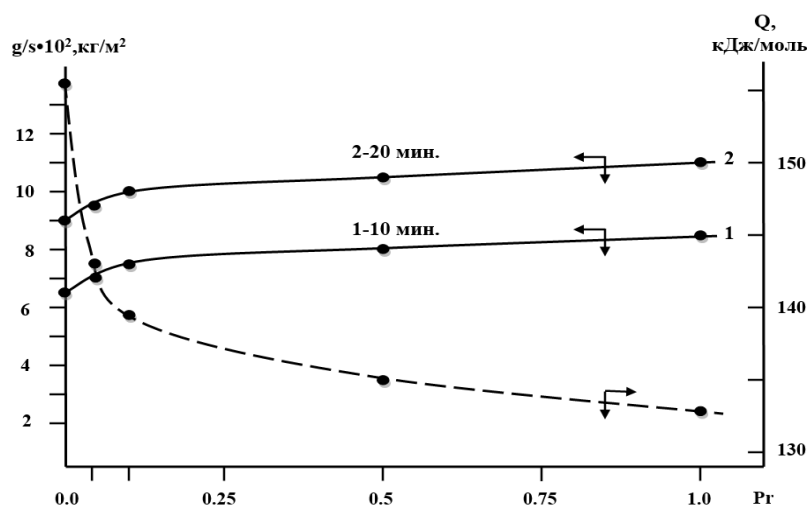


Рисунок 3.14. Изохроны окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом при 723 К

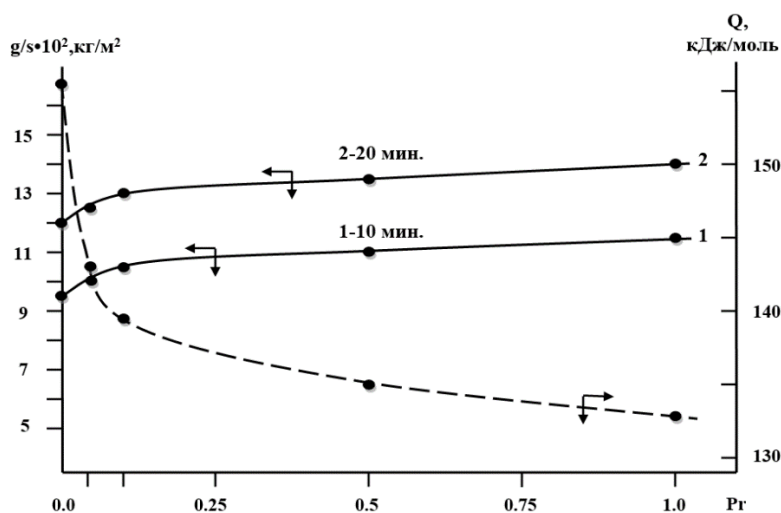


Рисунок 3.15. Изохроны окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом при 823 К

Анализ зависимости  $\lg K - 1/T$  для образцов сплава легированных празеодимом, показывает, что повышение температуры вызывает более интенсивное окисление исследуемого образца (рис. 3.16).

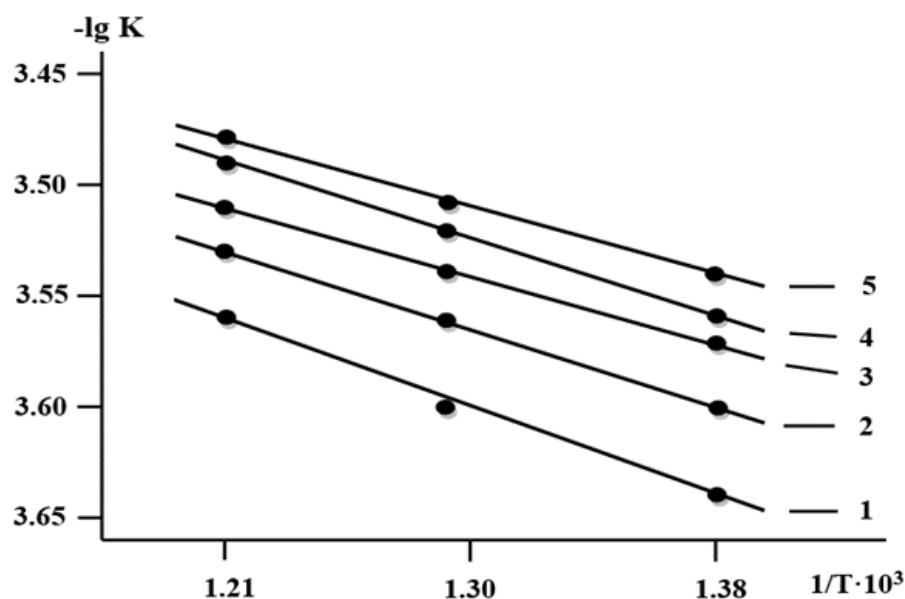


Рисунок 3.16. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для дюралюминия  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  (1), с добавками Pr, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Результаты обработки кинетических кривых окисления, выраженные в виде зависимости  $(g/s)^2 - \tau$  для сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  легированного празеодимом в объеме 0,01 - 1,0 мас. % представлены в таблице 3.6. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что процесс окисления данных сплавов протекает в соответствии с гиперболическим законом.

Исследования показали, что рост содержания Pr в исходном сплаве приводит к росту скорости его окисления, и соответственно снижению значения кажущейся энергии активации процесса.

Для определения соединений, образовавшихся вследствие окисления образцов с празеодимом, был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 3.17.), который показал наличие такие соединений как:  $MgAl_2O_4$ ;  $Zr_{0.875}Mg_{0.125}O_{1.875}$ ;  $Zr_{0.932}O_2$ ;  $Pr_{0.53}Al_{11}O_{16.96}$ ;  $Zr$ ;  $O_2$ ;  $MgO$ ;  $Pr_{0.55}Al_{10.92}O_{16.86}$ ;  $Pr_{12}O_{22}$ .

Результаты математической обработки кинетических кривых  
окисления сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с празеодимом

Содержание Pr, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления образцов	Коэффициент регрессии $R^2$
0.0	723	$y = -0,7 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8133x$	0.982
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0735x$	0.989
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3589x$	0.995
0.01	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,66 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8678x$	0.978
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1309x$	0.985
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,0 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,62 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4169x$	0.993
0.1	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9611x$	0.981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,57 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2394x$	0.990
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,45 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5557x$	0.997
0.5	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,38 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0373x$	0.980
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3259x$	0.990
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,91 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,6437x$	0.997
1.0	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,69 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1061x$	0.979
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,55 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,419x$	0.993
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 7,39 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,7323x$	0.997

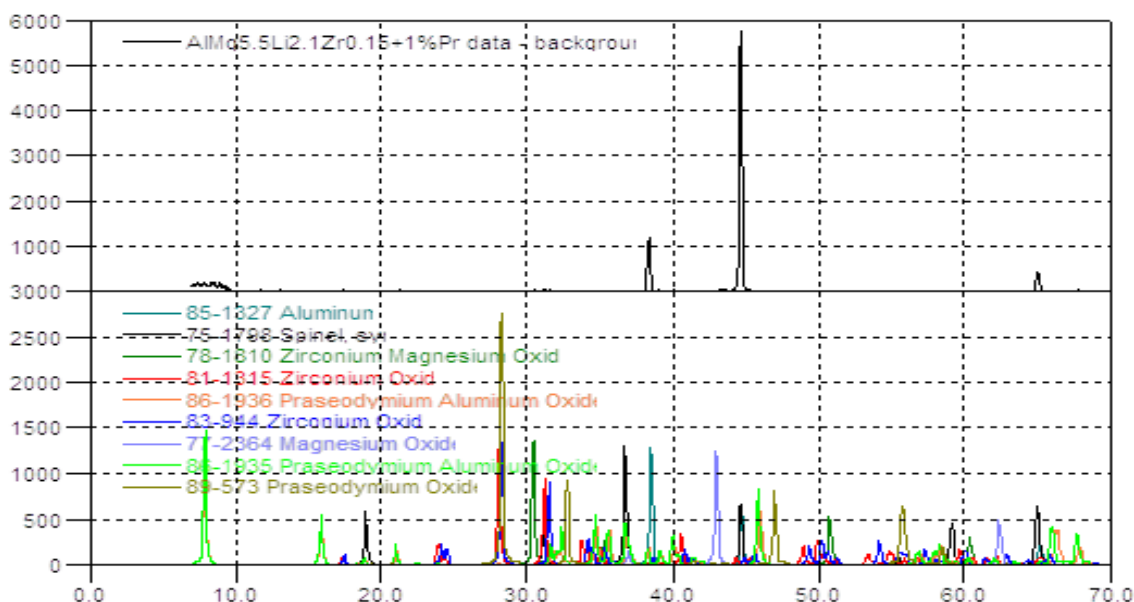


Рисунок 3.17. Дифрактограммы алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, легированного 1.0 мас. % празеодимом

### 3.5. Заключение по главе 3

Анализируя полученные результаты экспериментов, можно утверждать, что легирование лантаном, церием и празеодимом во всех выбранных концентрациях приводит к снижению эффективной энергии активации исходного сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин. В таблице 3.7 приведены значения энергии активация окисления дюралюмина AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном, церием и празеодимом. Видно, что по мере перехода от сплавов с лантаном к сплавам с церием и празеодимом происходит некоторое снижение кажущейся энергии активации. Сплавы, легированные празеодимом, характеризуются максимальными значениями энергии активации.

Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном, церием и празеодимом

	Объем добавки, мас. %				
	-	0.01	0.1	0.5	1.0
Добавленный РЗМ	Энергия активации, кДж/моль				
La	155.5	152.7	149.1	146.0	142.9
Ce		148.0	144.9	141.1	138.5
Pr		143.1	139.5	135.0	132.9

Полученные результаты экспериментальных исследований показывают, что изменение температуры и химического состава образцов оказывает существенное влияние на кинетику и энергетические характеристики процесса окисления. В целом легирование сплава редкоземельными элементами — лантаном, церием и празеодимом, имеет отрицательное воздействие и устойчивость сплава к окислению ухудшается.

## **ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ ТИПА ДЮРАЛЮМИН, ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ЦЕРИЕМ И ПРАЗЕОДИМОМ**

### **4.1. Установка и методика исследования**

Одной из самых распространенных причин потери металлов является их коррозия. Из-за коррозии каждый год наносится значительный ущерб конструкциям, технике и промышленности вообще. Коррозия становится причиной потери материалами его свойств и приводит к частичному или полному разрушению. Несмотря на то что процесс коррозии идет медленно, при длительной эксплуатации, особенно в агрессивных средах, это становится причиной потери свойств и функциональности деталей и конструкций, работоспособности и надежности что может привести к авариям.

Процесс коррозии металлов проходит согласно электрохимическому механизму и исследование анодного поведения различных материалов в агрессивных средах является одним из основных путей для понимания механизма их разрушения и поиска способов их предотвращения. Поэтому учёными широко используются электрохимические методы исследования для понимания механизма разрушения сплавов. Одним из таких методов является метод потенциостатистического анализа. Использование этого метода даёт возможность определить обширный список параметров и значений хода коррозионного разрушения.

Связь скорости растворения металлов с их потенциалом рассматривается как важнейший параметр коррозионных свойств. Данный показатель применяют как для определения способов защиты металлов, так и для оценки их коррозионной стойкости [97-99].

В данной работе для определения электрохимических параметров использовали потенциостат марки ПИ-50.1-1. Использованный потенциостат

широко применяется для определения анодного поведения сплавов в жидких средах различного характера и агрессивности.

Для данных исследований был выбран потенциостатистический метод, а опыты проводили в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Температура внутри ячейки держалась постоянной и была равна  $\approx 20$  °С. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, а вспомогательным платиновый. Исследования проводились в жидкой среде водного раствора NaCl с концентрацией 0.03%; 0.3% и 3% масс. %.

Исходный сплав получили на основе таких металлов как алюминий марки А6, магний, литий, цирконий и лантан соответствующих марок по ГОСТ. В шахтных печах СШОЛ были синтезированы лигатуры Al–Zr (2,0 мас. %) и Al–La (10 мас. %).

Так как редкоземельные компоненты, литий и магний обладают высокой химической активностью, расчёт навесок шихты проводился с учётом их склонности к угару в процессе плавки. Полученные расплавы подвергались заливке в металлический кокиль, что обеспечивало формирование плотных цилиндрических образцов с минимальным уровнем усадочных дефектов. Химический состав каждого образца контролировали после кристаллизации. В случае выявления отклонений фактического содержания легирующих элементов от заданных значений более чем на 2 % процесс получения сплава повторяли до достижения требуемой воспроизводимости состава. Полученные таким образом образцы использовались для дальнейших экспериментальных исследований. Геометрические размеры отливок составляли 8 мм в диаметре и 140 мм по длине. На рисунке 4.1 представлены полученные образцы для исследования.

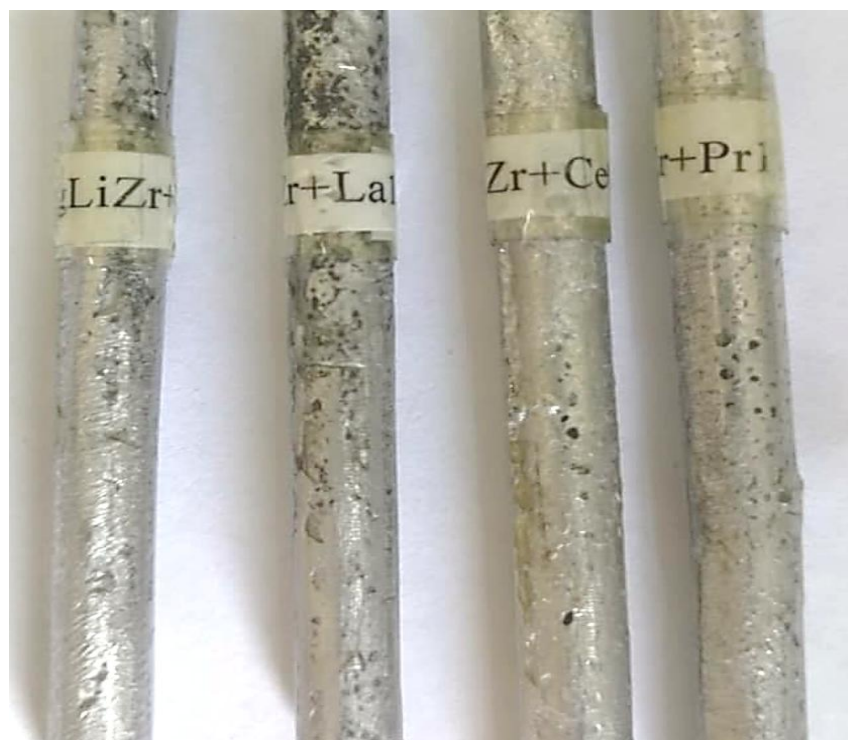


Рисунок 4.1. Образцы для электрохимических исследований из алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  с 1.0 мас.% лантаном, церием и празеодимом

После этого, производили механическую обработку полученных электродов. А именно, срезали лишние частицы и далее наждачной бумагой ровняли поверхности образцов. Обработка спиртом являлась заключительной стадией. Для получения точных данных поверхность образца (кроме рабочей части) обрабатывался специальной смолой (50% парафина - 50% канифоли).

Для достижения стационарного потенциала или потенциала свободной коррозии, исследуемые образцы перед началом опыта выдерживались в растворе  $NaCl$ . Данный потенциал устанавливается по зависимости потенциал ( $E$ , В) – время ( $t$ , мин.) в течение 60 минут выдержки в жидком растворе  $NaCl$ . При необходимости, полученные значения можно проверить более длительной выдержкой в течении 48-72 часов.

При электрохимических исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении, исходя от потенциала, установившегося

(потенциал свободной коррозии или стационарного  $E_{св.кор.}$ ), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока до  $lgi = 1A/m^2$  (рис. 4.2, кривая I). Образцы далее поляризовали в обратном направлении (до значения потенциала  $-1,2V$ ) (рис. 4.2, кривые II и III), что позволило подщелачивать при электродной поверхности образца и снять оксидную плёнку с поверхности электрода. Под конец, образцы снова поляризовали в положительном направлении (рис. 4.2, кривая IV). При таком переходе фиксируется потенциал питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ).

Основные электрохимические характеристики сплавов определяли из вышеописанных потенциодинамических кривых, т.е. потенциалы коррозии ( $E_{кор.}$ ), питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) и репассивации ( $E_{рп.}$ ).

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

- $E_{кор.}$  – потенциал коррозии;
- $E_{св.кор.}$  – потенциал свободной коррозии;
- $E_{п.о.}$  – потенциал питтингообразования;
- $E_{рп.}$  – потенциал репассивации;
- $i_{кор.}$  – ток коррозии.

Плотность тока рассчитывался из tafelевских участков катодной кривой, имеющей угол наклона  $b_k=0.12$ . Скорость коррозии, являющаяся функцией тока коррозии, определялась по формуле:

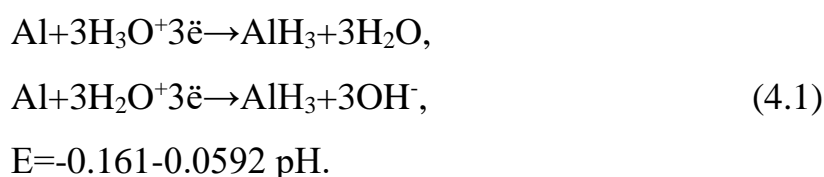
$$K=i_{кор.} \cdot \kappa,$$

где  $\kappa$  – электрохимический эквивалент алюминия, равный  $0.335$  г/А·ч. Более подробно о данном методе и полученных результатах можно ознакомиться в работах [100-102].

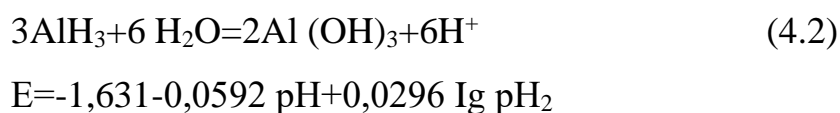
Авторами Назаровым А.П., Лисовский А.П., Михайловский Ю.Н. различными методами показано наводороживание алюминия с образованием поверхностных, гидролизных фаз при анодной поляризации алюминия в  $Cl^-$  - содержащие электролитах [103].

Предложен механизм саморастворения алюминия в условиях отрицательного разностного эффекта (ОРЭ), включающий депассивацию алюминиевого-анода, образование активных участков поверхности, на которых протекают катодные процессы образования и анодные-окисления гидрида алюминия.

В публикации [103] экспериментально показано образование гидридных фаз при анодном растворении и коррозии магния в  $\text{Cl}^-$  -содержащих электролитах. Авторы предлагают, что образование  $\text{AlH}_3$  происходит вследствие катодного процесса:



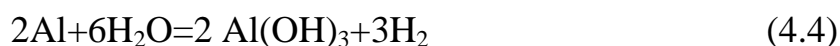
При этом ионы гидроксония могут образовываться в результате гидролиза –  $\text{Al}^{3+}$ .  $\text{AlH}_3$  термодинамический неустойчив при потенциалах анодного растворения алюминия и способен анодно окисляться, например, по реакции (2):



или гидролизаться:



Последовательные процессы-катодный образования гидрида (1) и анодный его окисления (2)-взаимокомпенсируются, а  $\text{AlH}_3$  является промежуточным продуктом. Суммарная реакция саморастворения алюминия может быть представлена простым уравнением:



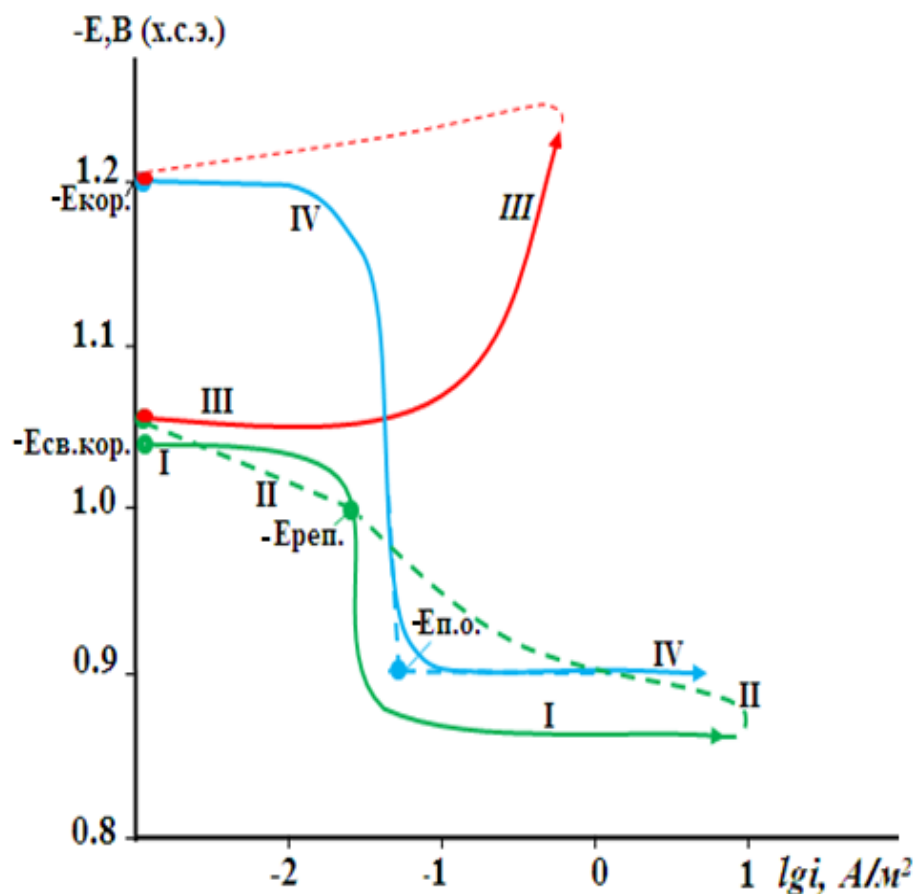


Рисунок 4.2. Полная поляризационная кривая сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, в среде 3.0%-ного NaCl.

#### 4.2. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с лантаном

Были проведены потенциостатистические исследования по определению изменений в электрохимических свойствах сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 в результате легирования малыми количествами лантана. Полученные значения показаны на рисунках 4.3-4.6 и в таблице 4.1

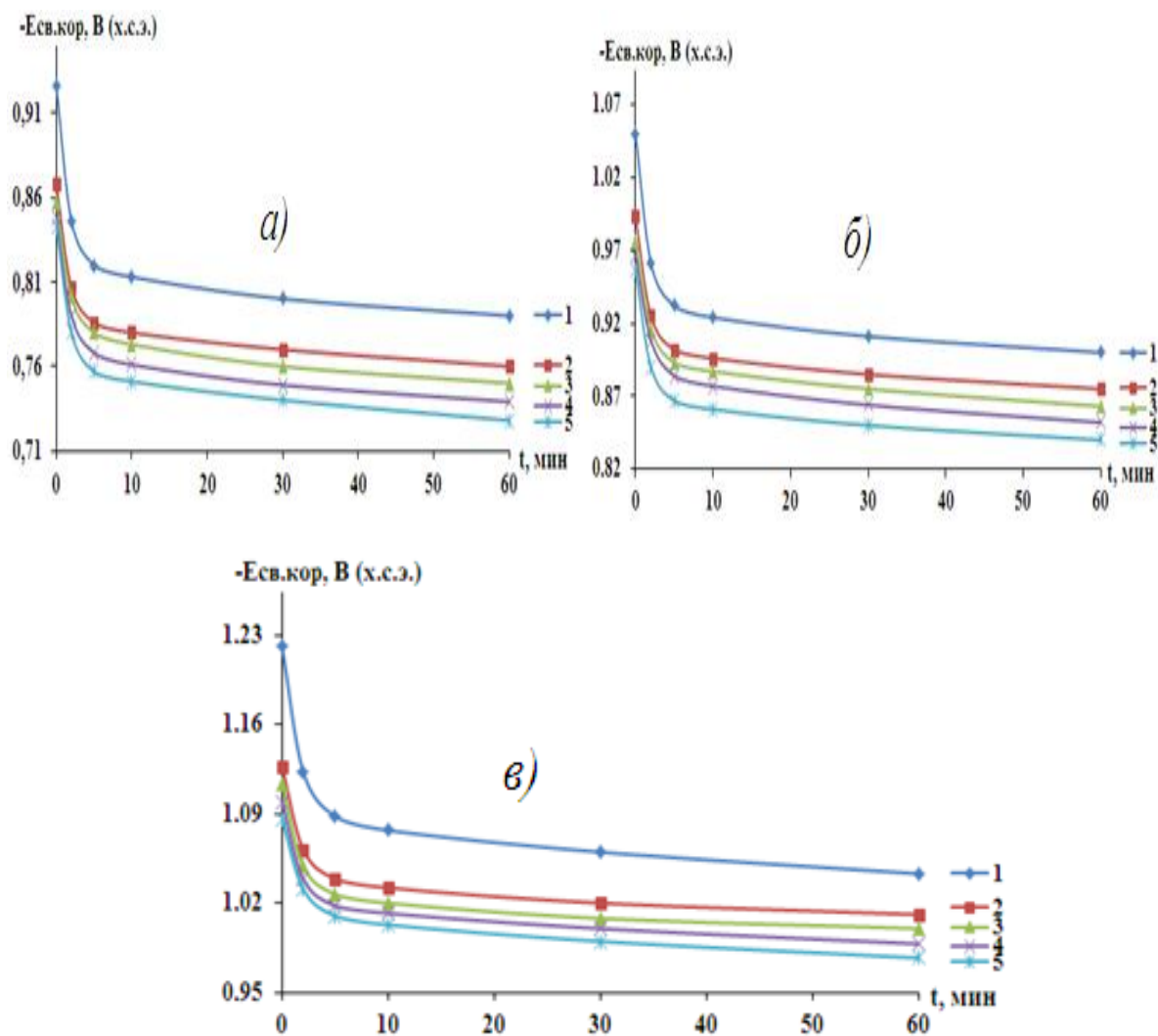


Рисунок 4.3. Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ , В) от времени, сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  с лантаном, мас. %: 0,01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде раствора 0.03 % (а), 0.3 % (б) и 3.0 % (в) NaCl

Электрохимическое поведение алюминиевого сплава в водных растворах NaCl существенно зависит как от концентрации электролита, так и от химического состава исследуемого образца. При снижении содержания хлорид-ионов потенциал свободной коррозии смещается в положительную область, что указывает на формирование пассивного состояния поверхности. Достижение стационарных значений потенциала наблюдается через 20–40 минут экспозиции и связано с образованием устойчивой оксидной плёнки. Легирование сплава лантаном приводит к дополнительному смещению

потенциала в анодную область, подтверждая его ингибирующее влияние на коррозионные процессы. В частности, после одного часа выдержки в 0,03%-ном растворе NaCl значение  $E_{св.кор.}$  возрастает с  $-0,790$  до  $-0,728$  В при введении 1,0 мас. % La [104-106].

Таблица 4.1

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор.}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с лантаном, от времени в 0,03%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание лантана, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0.926	0.868	0.858	0.848	0.843
0.15	0.913	0.857	0.847	0.840	0.834
0.2	0.902	0.848	0.838	0.832	0.825
0.3	0.890	0.839	0.829	0.824	0.816
0.4	0.878	0.830	0.821	0.816	0.807
0.5	0.867	0.822	0.814	0.808	0.798
0.6	0.856	0.814	0.807	0.799	0.789
2	0.846	0.807	0.801	0.790	0.780
3	0.837	0.800	0.794	0.782	0.771
4	0.828	0.793	0.787	0.775	0.764
5	0.820	0.786	0.80	0.768	0.757
10	0.813	0.780	0.773	0.761	0.751
20	0.806	0.775	0.766	0.755	0.745
30	0.800	0.770	0.760	0.749	0.740
40	0.796	0.766	0.755	0.744	0.735
50	0.792	0.763	0.752	0.740	0.730
60	0.790	0.760	0.750	0.739	0.728

Таблица 4.2

Зависимость потенциала свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с лантаном, от времени в 0,3%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание лантана, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	1.050	0.993	0.976	0.966	0.956
0.15	1.036	0.981	0.965	0.955	0.945
0.2	1.023	0.970	0.956	0.948	0.936
0.3	1.010	0.959	0.948	0.941	0.926
0.4	0.997	0.950	0.940	0.934	0.917
0.5	0.985	0.941	0.932	0.926	0.908
0.6	0.973	0.933	0.924	0.917	0.899
2	0.961	0.925	0.916	0.908	0.890
3	0.950	0.917	0.908	0.900	0.881
4	0.940	0.909	0.900	0.891	0.874
5	0.932	0.902	0.893	0.884	0.867
10	0.924	0.896	0.887	0.877	0.861
20	0.917	0.890	0.881	0.870	0.855
30	0.911	0.885	0.875	0.864	0.850
40	0.907	0.880	0.870	0.858	0.845
50	0.903	0.877	0.865	0.854	0.841
60	0.900	0.875	0.863	0.852	0.840

Таблица 4.3

Зависимость потенциала свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с лантаном, от времени в 3,0%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание лантана, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	1.221	1.127	1.113	1.099	1.086
0.15	1.207	1.117	1.103	1.088	1.076
0.2	1.193	1.106	1.093	1.079	1.068
0.3	1.177	1.096	1.083	1.070	1.060
0.4	1.160	1.087	1.074	1.062	1.052
0.5	1.145	1.078	1.065	1.054	1.045
0.6	1.134	1.070	1.057	1.046	1.038
2	1.123	1.062	1.049	1.039	1.031
3	1.111	1.054	1.041	1.032	1.024
4	1.100	1.046	1.034	1.025	1.017
5	1.088	1.039	1.027	1.018	1.010
10	1.077	1.032	1.020	1.012	1.003
20	1.068	1.026	1.013	1.006	0.996
30	1.060	1.020	1.008	1.000	0.990
40	1.053	1.015	1.004	0.995	0.985
50	1.047	1.012	1.001	0.990	0.980
60	1.043	1.011	1.000	0.988	0.977

В таблице 4.4 приведены подробные результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном, в среде жидкого раствора с концентрацией NaCl 0,03; 0,3 и 3,0 мас. %. Полученные результаты показывают, что добавка металлического La приводит к увеличению потенциала коррозии,

питтингообразования и репассивации, чем больше содержание добавки, тем выше перечисленные потенциалы. Иными словами, легирование дюралюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 лантаном приводит к снижению скорости его коррозии от 8 до 12%.

Таблица 4.4

Коррозионно-электрохимические характеристики дюралюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного лантаном, в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание лантана	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)
мас. %							
0.03	0.0	0.790	1.000	0.670	0.740	7.1	23.78
	0.01	0.760	0.973	0.647	0.718	6.8	22.78
	0.1	0.750	0.964	0.638	0.709	6.6	22.11
	0.5	0.739	0.955	0.629	0.699	6.4	21.44
	1.0	0.728	0.945	0.620	0.690	6.2	20.77
0.3	0.0	0.900	1.070	0.780	0.870	9.0	30.15
	0.01	0.875	1.038	0.753	0.838	8.7	29.14
	0.1	0.863	1.029	0.744	0.828	8.5	28.47
	0.5	0.852	1.019	0.734	0.819	8.3	27.80
	1.0	0.840	1.010	0.725	0.810	8.1	27.13
3.0	0.0	1.043	1.200	0.900	1.000	10.9	36.51
	0.01	1.011	1.172	0.873	0.977	10.6	35.51
	0.1	1.000	1.161	0.864	0.968	10.4	34.84
	0.5	0.988	1.150	0.854	0.959	10.2	34.17
	1.0	0.977	1.139	0.845	0.950	10.0	33.50

Для лучшей наглядности представленных значений, были построены графики (рис. 4.4) показывающие изменения скорости коррозии сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  от содержания лантана. Как видно, с увеличением содержания лантана кривые устремляются вниз, т.е. скорость коррозии уменьшается, и данная тенденция наблюдается при исследовании в среде раствора с концентрацией  $NaCl$  0.03% (1); 0.3% (2); и 3.0% (3) [104].

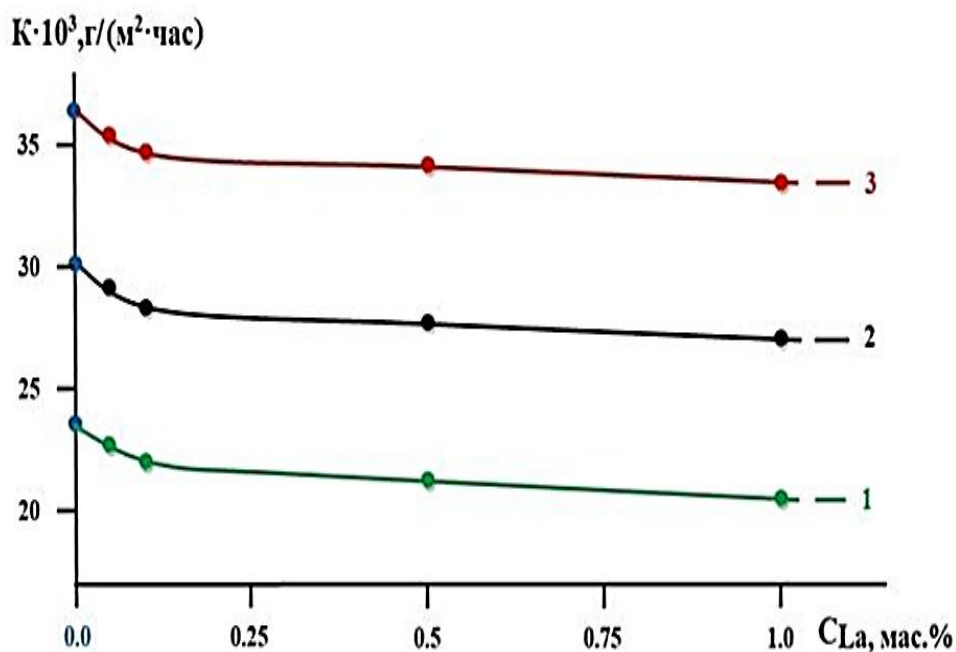


Рисунок 4.4. Влияние добавки лантана на скорость коррозии дюралюминия  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$ , в среде раствора  $NaCl$  0.03% (1); 0.3% (2); и 3.0 масс.% (3)

На рисунке 4.5. представлены кривые показывающие изменение плотности тока коррозии сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  легированного лантаном. Можно заметить, что плотность тока в случае образцов содержащих 1 мас. % лантана показывает минимальные значения. То есть наблюдается обратная зависимость плотности тока коррозии от количества лантана. Одновременно увеличение концентрации хлорид-ионов в электролите оказывает

дестабилизирующее воздействие на защитную пленку и приводит к росту интенсивности коррозии.

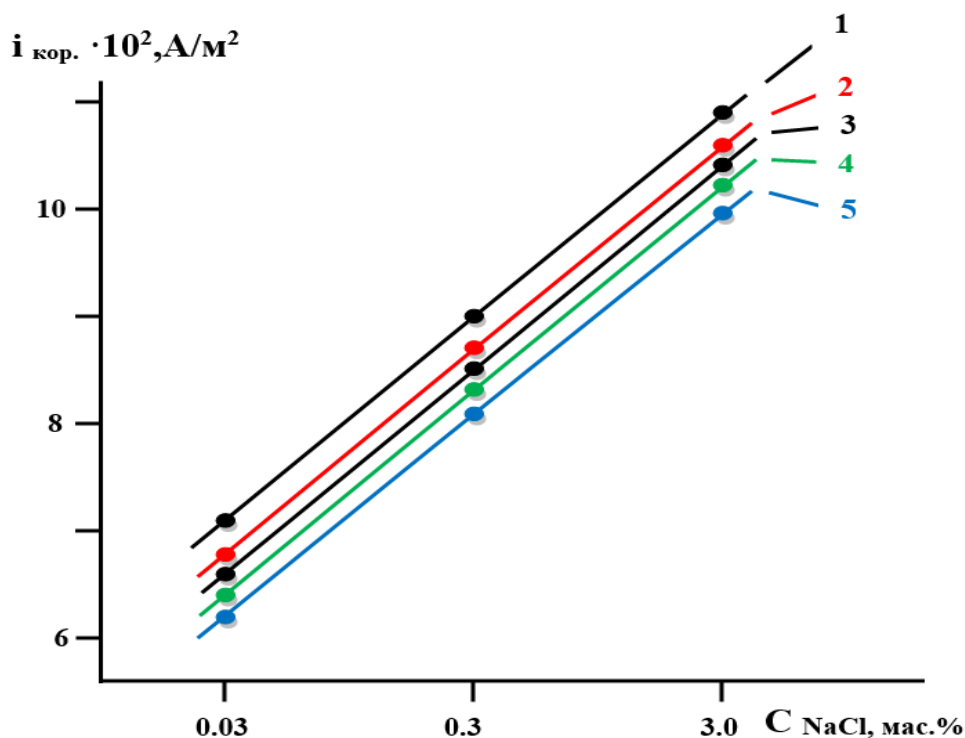


Рисунок 4.5. Изменение плотности тока коррозии от концентрации  $\text{NaCl}$ , сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  (1), с лантаном, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Результаты исследований сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$ , модифицированного лантаном, свидетельствуют о выраженном влиянии как легирующего элемента, так и концентрации электролита на электрохимическое поведение материала. С ростом содержания лантана наблюдается положительное смещение потенциала коррозии и повышение значений потенциалов питтингообразования и репассивации. Например, при легировании исходного дюралюминиевого сплава 1.0 мас.% лантаном наблюдается увеличение коррозионной устойчивости на 8-12%. В то же время увеличение концентрации  $\text{NaCl}$  в исследуемом водном растворе приводит к уменьшению потенциала свободной коррозии и росту плотности тока коррозии, что указывает на ускорение коррозионного разрушения сплава.

### 4.3. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава

#### AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с церием

Проведены исследования по определению влияния добавок церия на анодные характеристики дюралюминия AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия. Исследования и эксперименты проведены по приведенной выше методологии [105,106].

Прежде всего были проведены работы по определению потенциала свободной коррозии в жидкой среде NaCl. Продолжительность опытов составляло примерно 60 минут. (табл.4.5-4.7)

Таблица 4.5

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием, от времени в 0.03%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание церия, мас. %				
	-	0.01	0.1	0.5	1.0
-	0.926	0.853	0.838	0.827	0.821
0.15	0.913	0.844	0.83	0.82	0.812
0.2	0.902	0.835	0.823	0.813	0.806
0.3	0.89	0.826	0.815	0.805	0.797
0.4	0.878	0.818	0.806	0.797	0.788
0.5	0.867	0.81	0.798	0.79	0.78
0.6	0.856	0.8	0.79	0.781	0.772
2	0.846	0.79	0.782	0.774	0.764
3	0.837	0.782	0.775	0.767	0.758
4	0.828	0.776	0.77	0.76	0.752
5	0.82	0.77	0.763	0.754	0.746
10	0.813	0.765	0.757	0.748	0.74
20	0.806	0.76	0.752	0.742	0.735
30	0.8	0.756	0.748	0.737	0.73
40	0.796	0.752	0.744	0.733	0.726
50	0.792	0.75	0.741	0.73	0.722
60	0.79	0.75	0.74	0.728	0.72

Таблица 4.6

Зависимость потенциала свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием, от времени в 0.3%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание церия, мас. %				
	-	0.01	0.1	0.5	1.0
	1.050	0.966	0.957	0.948	0.936
0.15	1.036	0.958	0.947	0.939	0.925
0.2	1.023	0.95	0.938	0.93	0.916
0.3	1.010	0.941	0.929	0.922	0.907
0.4	0.997	0.933	0.92	0.914	0.898
0.5	0.985	0.925	0.912	0.905	0.889
0.6	0.973	0.918	0.904	0.896	0.88
2	0.961	0.911	0.896	0.887	0.873
3	0.950	0.904	0.888	0.88	0.866
4	0.940	0.897	0.88	0.873	0.86
5	0.932	0.89	0.872	0.866	0.852
10	0.924	0.884	0.866	0.86	0.846
20	0.917	0.878	0.861	0.853	0.84
30	0.911	0.873	0.857	0.848	0.837
40	0.907	0.87	0,853	0,844	0.833
50	0.903	0.866	0,850	0,840	0.83
60	0.900	0.865	0,850	0,838	0.83

Таблица 4.7

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.корр}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с церием, от времени в 3.0%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание церия, мас. %				
	-	0.01	0.1	0.5	1.0
0	1.221	1.106	1.085	1.075	1.067
0.15	1.207	1.094	1.074	1.067	1.058
0.2	1.193	1.083	1.065	1.058	1.049
0.3	1.177	1.072	1.058	1.050	1.040
0.4	1.160	1.062	1.051	1.041	1.032
0.5	1.145	1.053	1.044	1.033	1.024
0.6	1.134	1.045	1.037	1.025	1.016
2	1.123	1.038	1.030	1.018	1.008
3	1.111	1.031	1.023	1.011	1.001
4	1.100	1.024	1.016	1.004	0.994
5	1.088	1.017	1.009	0.997	0.987
10	1.077	1.011	1.003	0.990	0.981
20	1.068	1.006	0.997	0.985	0.975
30	1.060	1.002	0.992	0.980	0.970
40	1.053	0.998	0.988	0.977	0.966
50	1.047	0.995	0.984	0.974	0.962
60	1.043	0.995	0.984	0.973	0.962

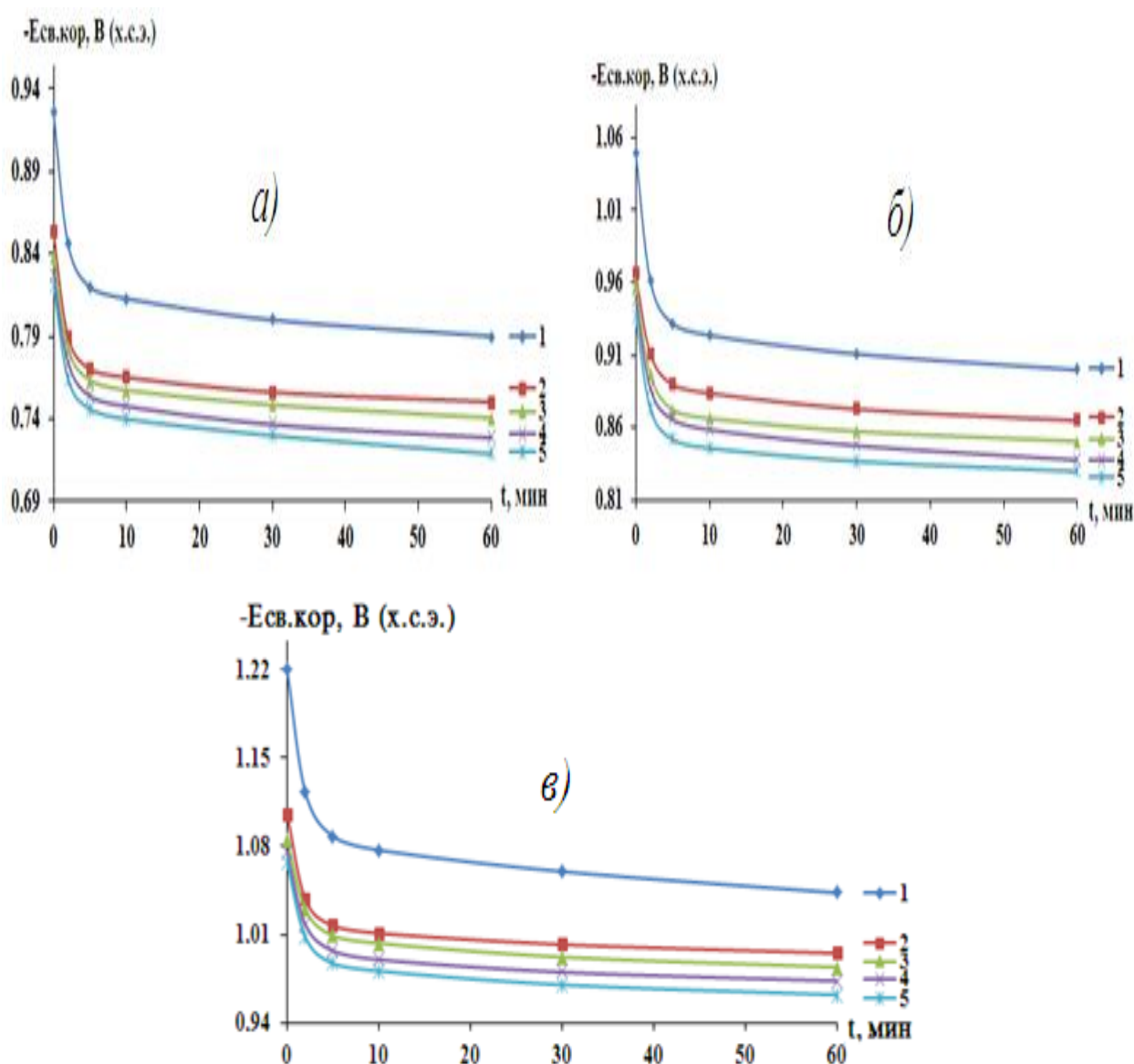


Рисунок 4.6. Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ , В) от времени, сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  с церием, мас. %: 0,01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде раствора 0.03%(а), 0.3 %(б) и 3.0% - ного (в)  $NaCl$

По кривым, представленным на рисунке 4.6, выдержка образцов в растворах с концентрацией  $NaCl$  от 0,03 до 3,0 % приводит к изменению потенциала свободной коррозии в сторону увеличения значений. Со снижением скорости коррозии отмечается сдвиг анодных потенциодинамических кривых и увеличение их значений (рис. 4.7).

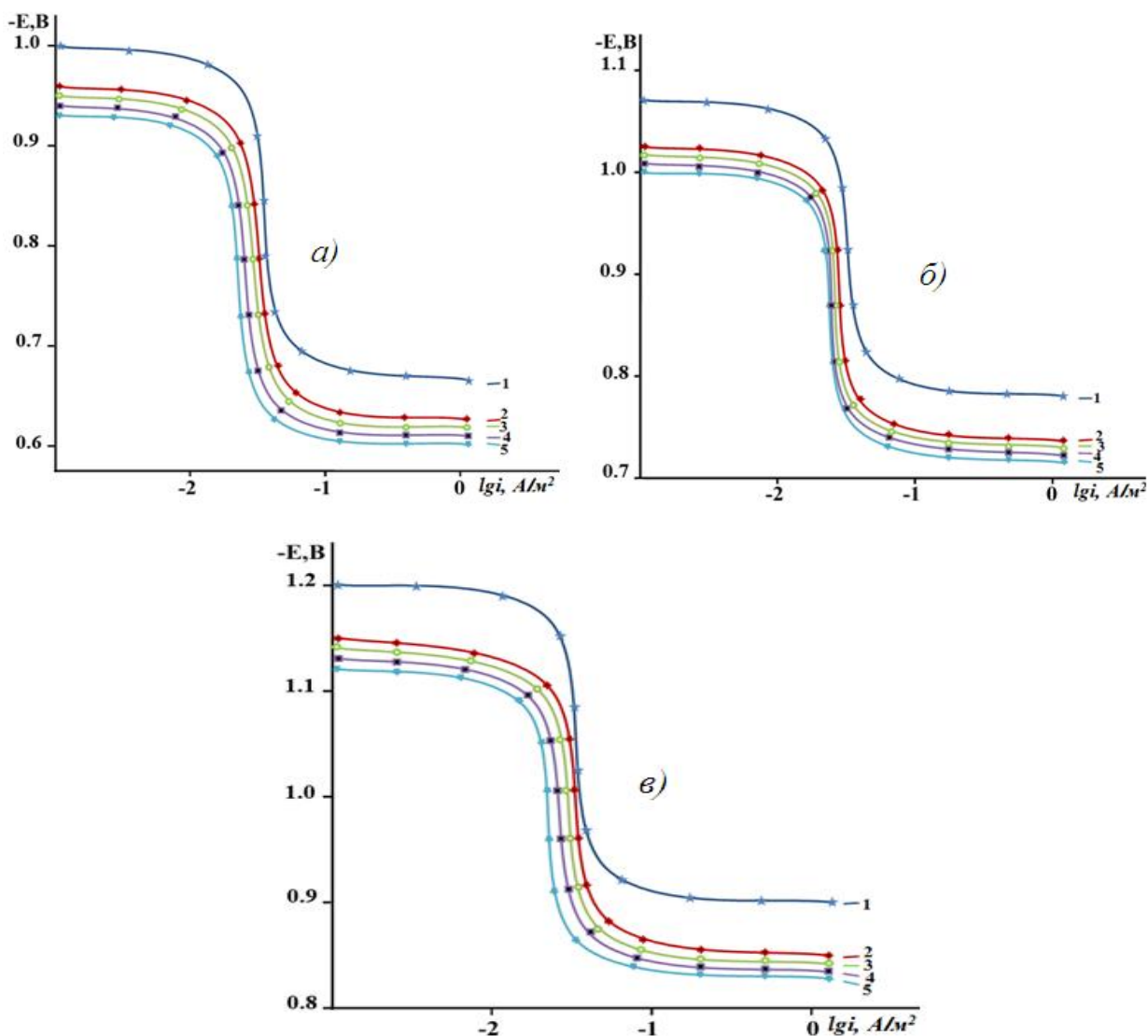


Рисунок 4.7. Анодные поляризационные кривые сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (1), с церием, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl

В таблице 4.8 представлены значения параметров процесса прохождения анодной коррозии сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками церия. По приведенным значениям можно заметить, что при увеличении добавок церия изученные потенциалы: потенциал коррозии, питингообразования и репассивации также увеличиваются, эта тенденция наблюдается не зависимо от содержания ионов хлорида в используемой среде.

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава  
AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с церием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание церия	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2,$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3,$ г/(м <sup>2</sup> ·ч)
мас. %							
0.03	0.0	0.790	1.000	0.670	0.740	7.1	23.78
	0.01	0.750	0.961	0.627	0.706	6.5	21.77
	0.1	0.740	0.952	0.618	0.698	6.3	21.10
	0.5	0.729	0.943	0.609	0.690	6.1	20.43
	1.0	0.719	0.934	0.600	0.682	5.9	19.76
0.3	0.0	0.900	1.070	0.780	0.870	9.0	30.15
	0.01	0.865	1.028	0.742	0.828	8.4	28.14
	0.1	0.850	1.019	0.733	0.819	8.2	27.47
	0.5	0.838	1.010	0.724	0.810	8.0	26.80
	1.0	0.830	1.001	0.715	0.801	7.8	26.13
3.0	0.0	1.043	1.200	0.900	1.000	10.9	36.51
	0.01	0.995	1.148	0.858	0.965	10.3	34.50
	0.1	0.984	1.139	0.849	0.956	10.1	33.83
	0.5	0.973	1.130	0.840	0.947	9.9	33.16
	1.0	0.962	1.121	0.831	0.938	9.7	32.49

На рисунке 4.8 представлена зависимость скорости коррозии дюралюминия AlMg5.5Li2.1Zr0.15 от содержания церия при различных концентрациях NaCl в коррозионной среде. Было замечено что добавки церия замедляет скорость коррозии исходного сплава примерно на 10 – 15%. При анализе в жидкой среде с различным содержанием хлорида натрия, было выявлено такая же закономерность.

Как видно из рисунка 4.9, плотность тока анодной коррозии исследуемых сплавов существенно зависит от содержания NaCl в растворе. Повышение концентрации хлорид-ионов приводит к увеличению плотности коррозионного тока, что указывает на усиление электрохимической активности коррозионного процесса.

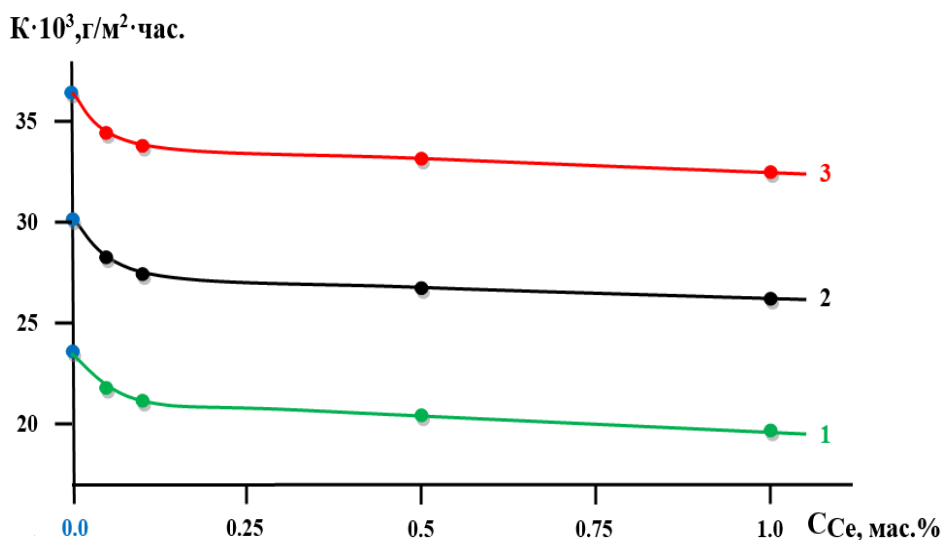


Рисунок 4.8. Зависимость скорости коррозии дюралюминия AlMg5.5Li2.1Zr0.15 от добавки церия, в жидком электролите NaCl мас. %: 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3)

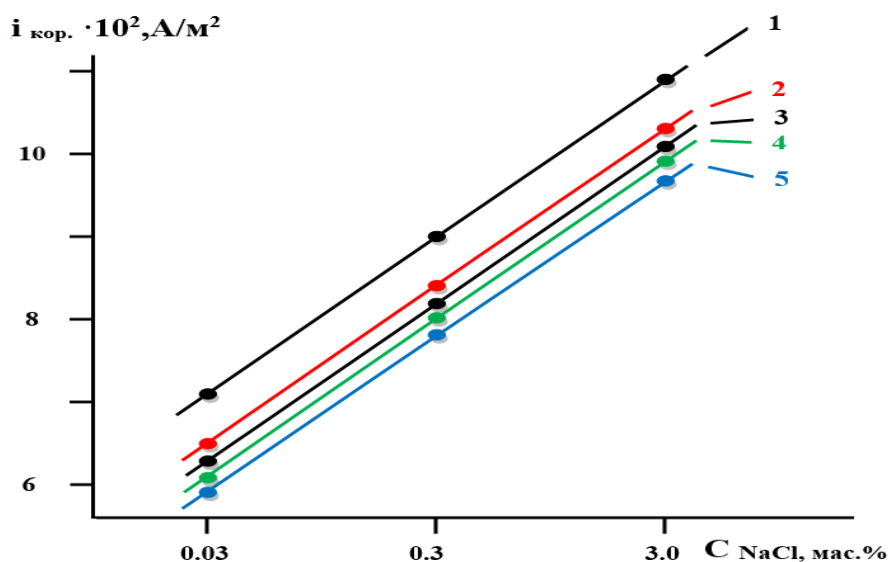


Рисунок 4.9. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (1) с церием, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5), от содержания NaCl в жидком электролите

#### 4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин, легированного празеодимом

Результаты электрохимических исследований алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, легированного празеодимом показаны на рисунках 4.10-4.13 и в таблице 4.9.

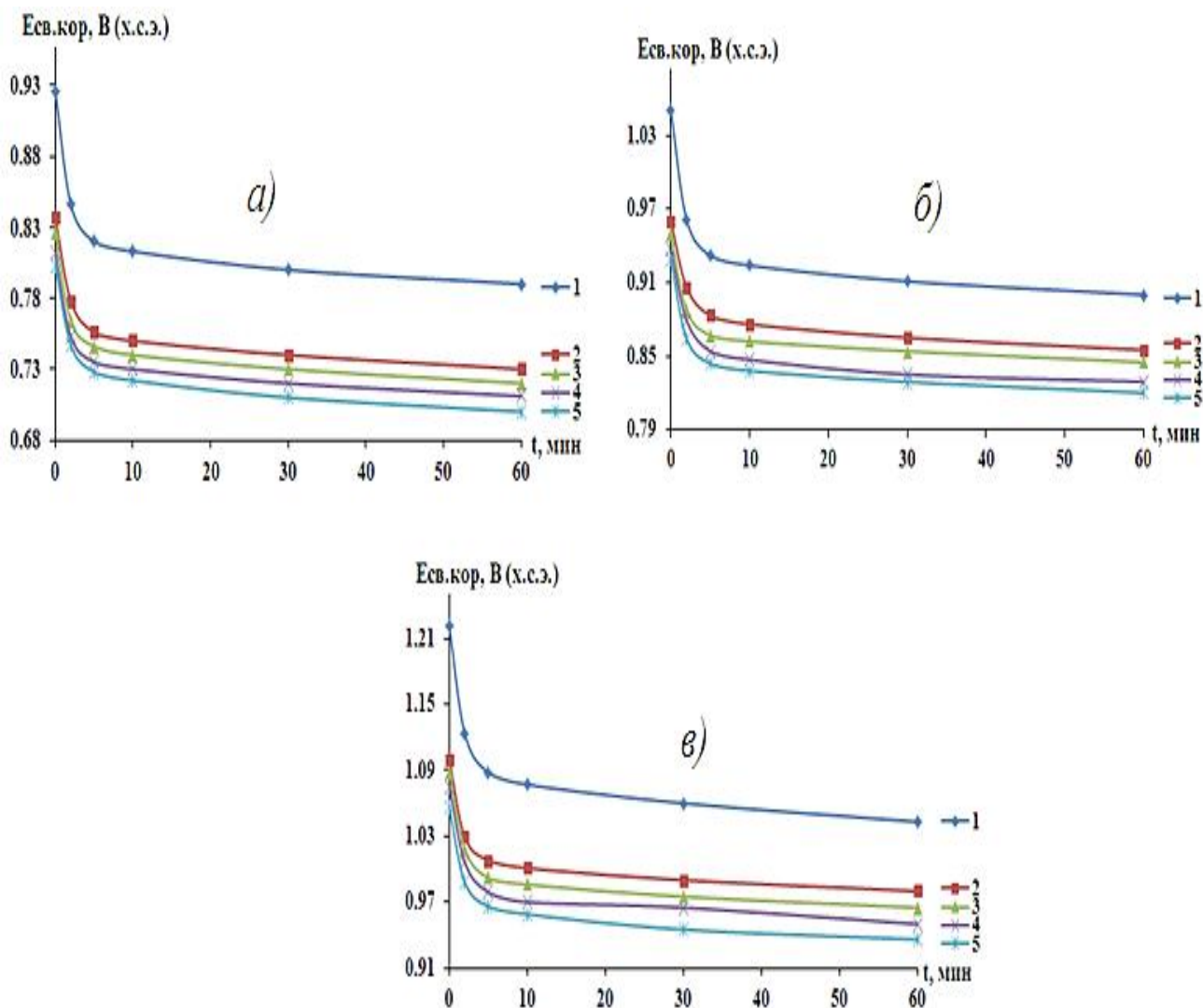


Рисунок. 4.10. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор.}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (1) с добавками празеодима, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде водного электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3,0% NaCl (в)

Таблица 4.9

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с празеодимом, от времени в 0.03%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание празеодима, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0.926	0.837	0.826	0.812	0.803
0.15	0.913	0.828	0.816	0.801	0.792
0.2	0.902	0.819	0.807	0.792	0.783
0.3	0.890	0.810	0.798	0.783	0.775
04	0.878	0.802	0.789	0.775	0.768
0.5	0.867	0.793	0.780	0.767	0.761
0.6	0.856	0.785	0.771	0.760	0.754
2	0.846	0.778	0.764	0.753	0.747
3	0.837	0.770	0.758	0.746	0.740
4	0.828	0.763	0.752	0.740	0.734
5	0.820	0.756	0.746	0.735	0.728
10	0.813	0.750	0.740	0.730	0.722
20	0.806	0.745	0.735	0.725	0.716
30	0.800	0.740	0.730	0.720	0.710
40	0.796	0.736	0.725	0.715	0.704
50	0.792	0.733	0.721	0.711	0.770
60	0.790	0,730	0,720	0.711	0.700

Таблица 4.10

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с празеодимом, от времени в 0.3%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание празеодима, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	1.050	0.960	0.949	0.937	0.928
0.15	1.036	0.952	0.940	0.930	0.917
0.2	1.023	0.944	0.929	0.922	0.906
0.3	1.010	0.936	0.920	0.914	0.895
0.4	0.997	0.928	0.910	0.906	0.885
0.5	0.985	0.920	0.902	0.897	0.878
0.6	0.973	0.912	0.894	0.888	0.871
2	0.961	0.906	0.887	0.879	0.864
3	0.950	0.898	0.880	0.870	0.857
4	0.940	0.890	0.873	0.861	0.850
5	0.932	0.883	0.867	0.854	0.844
10	0.924	0.876	0.862	0.847	0.838
20	0.917	0.870	0.858	0.840	0.833
30	0.911	0.865	0.854	0.835	0.829
40	0.907	0.860	0.850	0.830	0.825
50	0.903	0.855	0.847	0.829	0.822
60	0.900	0.855	0.845	0.829	0.820

Зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, с празеодимом, от времени в 3.0%-ном растворе NaCl

Время выдержки, минут	Содержание празеодима, мас. %				
	AlMg5.5Li2.1Zr0.15	0.01	0.1	0.5	1.0
0	1.221	1.100	1.088	1.075	1.056
0.15	1.207	1.088	1.076	1.066	1.045
0.2	1.193	1.077	1.066	1.056	1.035
0.3	1.177	1.066	1.055	1.045	1.024
0.4	1.160	1.056	1.045	1.034	1.014
0.5	1.145	1.047	1.036	1.024	1.004
0.6	1.134	1.038	1.027	1.015	0.996
2	1.123	1.029	1.018	1.006	0.988
3	1.111	1.021	1.008	0.997	0.980
4	1.100	1.014	0.999	0.988	0.973
5	1.088	1.008	0.992	0.979	0.966
10	1.077	1.001	0.986	0.970	0.959
20	1.068	0.996	0.980	0.961	0.952
30	1.060	0.990	0.975	0.965	0.945
40	1.053	0.985	0.970	0.960	0.940
50	1.047	0.981	0.965	0.954	0.936
60	1.043	0.980	0.965	0.950	0.936

Анодные характеристики сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного празеодимом исследовались в жидких растворах NaCl разной концентрации. Как следует из представленных данных в таблице 4.12, повышение концентрации  $\text{Cl}^-$  в электролите приводит к снижению потенциалов  $E_{\text{св.кор.}}$  и  $E_{\text{п.о.}}$ , что указывает на уменьшение устойчивости сплава к коррозионному воздействию и прямое влияние концентрации  $\text{Cl}^-$ .

Было выявлено, что при легировании исходного сплава празеодимом в объеме 1 мас. % скорость коррозии уменьшается примерно на 20%. Такие

изменения были выявлены при исследовании скорости коррозии в жидком электролите при трёх (0.03; 0.3; 3.0 %) концентрациях NaCl.

На анодных поляризационных кривых, из рис. 4.11 можно заметить расположение кривых сплава с празеодимом, которые находятся левее кривой исходного сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15. Следовательно, можно утверждать что празеодим попадая в исходный дюралюмин способствует замедлению анодного растворения сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15. Питтинговая коррозия возникает вследствие агрессивного воздействия ионов хлора, которые растворены в электролите. Ионы хлорида разрушают пассивирующую пленку и начинается процесс питтинговой коррозии сплавов [110-112].

Таблица 4.12

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с празеодимом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание празеодима мас. %	Электрохимические потенциалы, В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0.03	-	0.790	1.000	0.670	0.740	7.1	23.78
	0.01	0.730	0.942	0.616	0.697	6.2	20.77
	0.1	0.720	0.933	0.607	0.688	6.0	20.10
	0.5	0.711	0.924	0.598	0.679	5.8	19.43
	1.0	0.700	0.915	0.589	0.670	5.6	18.76
0.3	-	0.900	1.070	0.780	0.870	9.0	30.15
	0.01	0.855	1.015	0.722	0.816	7.1	27.13
	0.1	0.845	1.006	0.713	0.807	7.9	26.46
	0.5	0.829	0.997	0.704	0.798	7.7	25.79
	1.0	0.820	0.988	0.695	0.789	7.5	25.12
3.0	-	1.043	1.200	0.900	1.000	10.9	36.51
	0.01	0.980	1.127	0.828	0.934	10.0	33.50
	0.1	0.965	1.118	0.819	0.925	9.8	32.83
	0.5	0.950	1.109	0.810	0.916	9.6	32.16
	1.0	0.936	1.100	0.801	0.907	9.4	31.49

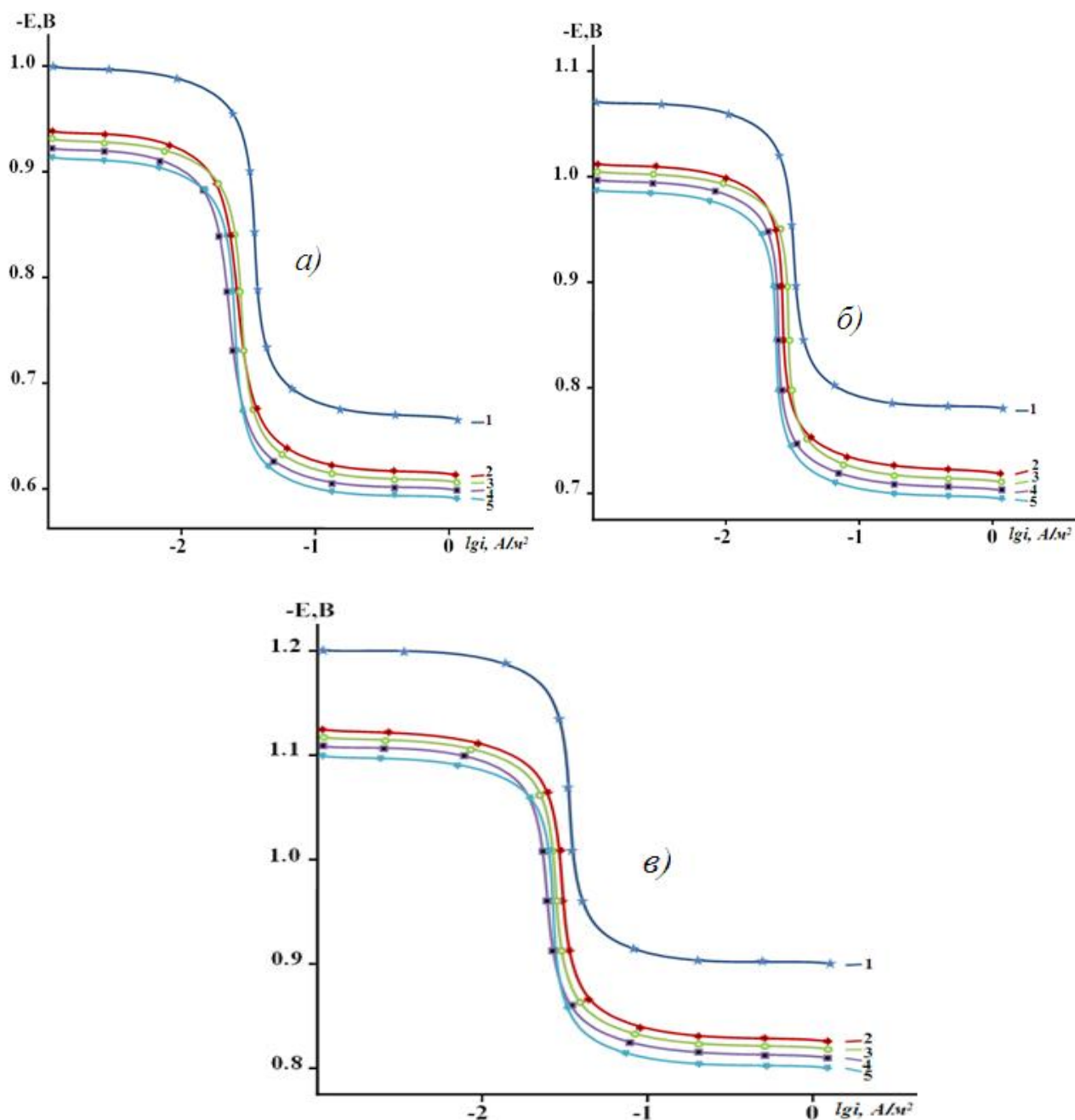


Рисунок 4.11. Анодные поляризационные кривые сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  (1) и сплавов, легированных празеодимом, мас. %: 0,01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде жидкого электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3,0%-ного (в)  $NaCl$

Кривые показывающие зависимость скорости коррозии сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  от содержания празеодима, проведенных исследований в

среде жидкого электролита NaCl различной концентрации представлены на рис. 4.12.

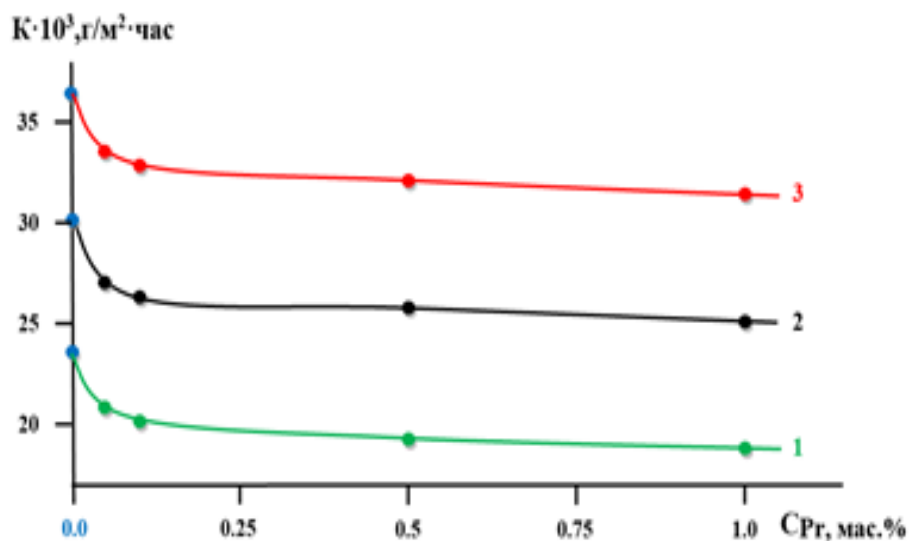


Рисунок 4.12. Зависимость скорости коррозии сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 легированного празеодимом, в среде раствора электролита: 0,03 % (1), 0,3 % (2) и 3,0 %-ного NaCl (3)

Исследования показывают, что добавки празеодима улучшают коррозионную стойкость сплавов и приводят к снижению скорости коррозии. Данная тенденция выявлена независимо от содержания ионов хлорида в жидком растворе [109].

Представленный график зависимости плотности тока коррозии от содержания хлорид ионов в исследуемой среде показывает, что объем добавок легирующего металла празеодима имеет прямое влияние на плотность тока коррозии, чем больше содержание добавки, тем ниже плотность тока коррозии (рис. 4.13). Из данного графика также видно, что чем выше концентрация NaCl, тем выше плотность тока коррозии. Данная зависимость прослеживается во всех образцах, исходного дюралюминиевого сплава, а также легированных празеодимом образцах.

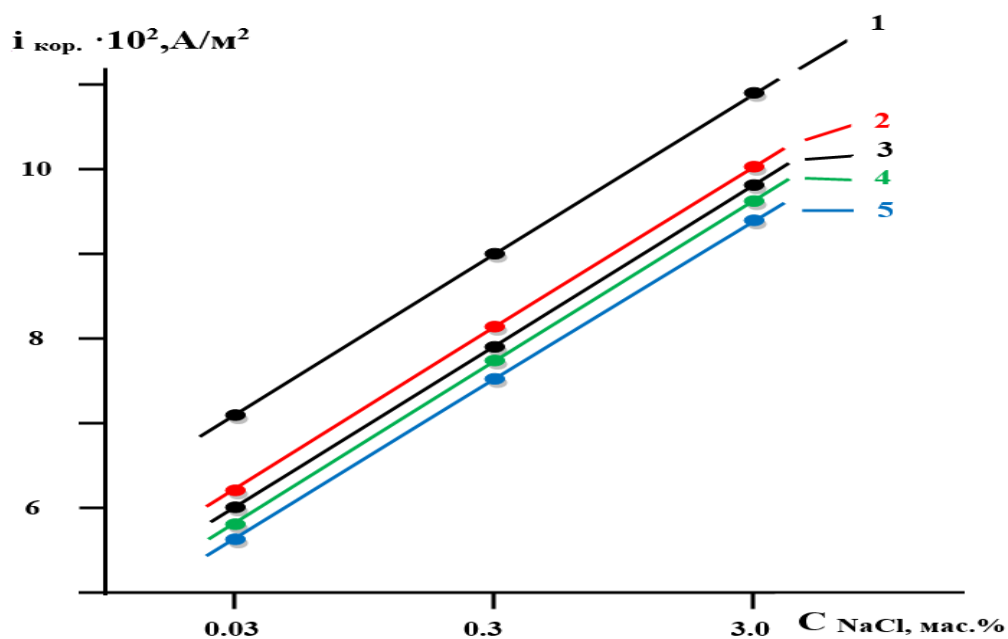


Рисунок 4.13. Зависимость плотности тока коррозии сплавов на основе AlMg5.5Li2.1Zr0.15 (1) и легированных празеодимом образцов, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) от концентрации NaCl в электролите

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что повышение концентрации празеодима в сплаве AlMg5.5Li2.1Zr0.15 оказывает благоприятное влияние на коррозионные характеристики, выражающееся в положительном смещении потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации во всех исследованных хлоридных средах. Одновременно увеличение содержания хлорид-ионов в растворе NaCl приводит к уменьшению потенциала свободной коррозии, причём данный эффект не зависит от концентрации легирующего элемента. При легировании празеодимом до 1.0 мас. % анодная устойчивость сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 повышается на 13-20%.

#### 4.5. Заключение по главе 4

С помощью прибора «Потенциостат ПИ-50-1» проведены изучения электрохимических характеристик новых разработанных сплавов в среде растворах NaCl. Было выявлено что концентрация хлорид ионов имеет

большое влияние на скорость коррозии, а именно рост их концентрации приводит к увеличению скорости коррозии исследованных сплавов. Также это приводит к увеличению плотности тока (табл. 4.13 - 4.14).

Выявлено увеличение потенциала свободной коррозии, потенциал коррозии, питтингообразования и репассивации при добавлении и увеличении объема добавок лантана, церия и празеода. Например, добавка 1.0 масс. % лантана, церия и празеодима снижает скорость коррозии на 10-15%.

Таблица 4.13

Зависимость потенциалов свободной коррозии и питтингообразования сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 с добавками La, Ce и Pr

Среда NaCl, масс. %	Объем добавки, масс. %	добавка La		добавка Ce		добавка Pr	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	0	0.790	0.670	0.790	0.670	0.790	0.670
	0.05	0.760	0.647	0.750	0.627	0.730	0.616
	0.1	0.750	0.638	0.740	0.618	0.720	0.607
	0.5	0.739	0.629	0.729	0.609	0.711	0.598
	1.0	0.728	0.620	0.719	0.600	0.700	0.589
0.3	0	0.900	0.780	0.900	0.780	0.900	0.780
	0.05	0.875	0.753	0.865	0.742	0.855	0.722
	0.1	0.863	0.744	0.850	0.733	0.845	0.713
	0.5	0.852	0.734	0.838	0.724	0.829	0.704
	1.0	0.840	0.725	0.830	0.715	0.820	0.695
3.0	0	1.043	0.900	1.043	0.900	1.043	0.900
	0.05	1.011	0.873	0.995	0.858	0.980	0.828
	0.1	1.000	0.864	0.984	0.849	0.965	0.819
	0.5	0.988	0.854	0.973	0.840	0.950	0.810
	1.0	0.977	0.845	0.962	0.831	0.936	0.801

Таблица 4.14

Зависимость скорости коррозии сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15, легированного  
La, Ce и Pr, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Объем добавки, масс. %	добавка La		добавка Ce		добавка Pr	
		$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3,$ г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3,$ г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3,$ г/м <sup>2</sup> ·ч
0.03	0	7.1	23.78	7.1	23.78	7.1	23.78
	0.01	6.8	22.78	6.5	21.77	6.2	20.77
	0.1	6.6	22.11	6.3	21.10	6.0	20.10
	0.5	6.4	21.44	6.1	20.43	5.8	19.43
	1.0	6.2	20.77	5.9	19.76	5.6	18.76
0.3	0	9.0	30.15	9.0	30.15	9.0	30.15
	0.01	8.7	29.14	8.4	28.14	7.1	27.13
	0.1	8.5	28.47	8.2	27.47	7.9	26.46
	0.5	8.3	27.80	8.0	26.80	7.7	25.79
	1.0	8.1	27.13	7.8	26.13	7.5	25.12
3.0	0	10.9	36.51	10.9	36.51	10.9	36.51
	0.01	10.6	35.51	10.3	34.50	10.0	33.50
	0.1	10.4	34.84	10.1	33.83	9.8	32.83
	0.5	10.2	34.17	9.9	33.16	9.6	32.16
	1.0	10.0	33.50	9.7	32.49	9.4	31.49

## ВЫВОДЫ

1. С использованием метода «охлаждения» была исследована зависимость теплоёмкости сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  с La, Ce и Pr от температуры. Выявлено, что рост температуры приводит к увеличению теплоёмкости, но увеличение концентрации добавок, наоборот, становится причиной уменьшения этой характеристики. Также уменьшение теплоёмкости наблюдается при переходе от лантаносодержащих сплавов, к сплавам легированных празеодимом. Исследование теплофизических характеристик сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  с добавками La, Ce и Pr, выполненное методом охлаждения, показало выраженную зависимость теплоёмкости от температуры и состава. Установлено, что повышение концентрации редкоземельных элементов сопровождается уменьшением теплоёмкости материала. Увеличение температуры образца приводит к росту данной характеристики.

2. При изучении термодинамических функций стало понятно, что при замене La на Ce наблюдается уменьшение значений энтальпии и энтропии исходного дюралюминиевого сплава, в то время как энергия Гиббса наоборот, возрастает. Обратная тенденция наблюдается при исследовании энтальпии и энтропии и энергии Гиббса, с повышением температуры.

3. Исследовано влияние добавок La, Ce и Pr на механические свойства алюминиевого сплава  $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$  типа дюралюмин. Результаты показывают, что твердость и рассчитанная на её основе прочность исходного сплава снижаются при легировании La, Ce и Pr. Чем больше объем добавки, тем ниже значения твердости и прочности. Анализ микроструктуры показал, что в результате легирования РЗ металлами, микроструктура становится более зернистой и наблюдаемые фазы легированных сплавов меньше чем в микроструктуре исходного сплава.

4. Термогравиметрический анализ показал, что легирование La, Ce и Pr приводит к уменьшению энергии активации и соответственно исходный

сплав наиболее устойчив к окислению при высоких температурах, т.к. характеризуется большим значением энергии активации.

5. Результат рентгенофазового анализа продуктов окисления выявил наличие следующих фаз:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ ;  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  (a)  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25})$   $(\text{Al}_{0.875}\text{Mg}_{0.125})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Zr}_{0.952}\text{O}_2$ ;  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ;  $(\text{Mg}_{0.64}\text{Al}_{0.36})(\text{Al}_{0.82}\text{Mg}_{0.18})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ;  $\text{La}_{1.52}\text{Al}_{1.68}\text{O}_{4.04}$ ;  $\text{Zr}_3\text{O}$ ,  $(\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.32})(\text{Al}_{0.84}\text{Mg}_{0.16})_2\text{O}_4$ ;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ;  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ ;  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{ZrO}_{1.97}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Zr}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{1.875}$ ;  $\text{Zr}_{0.932}\text{O}_2$ ;  $\text{Pr}_{0.53}\text{Al}_{11}\text{O}_{16.96}$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{Pr}_{0.55}\text{Al}_{10.92}\text{O}_{16.86}$ ;  $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$ .

6. Результаты потенциостатических исследований анодного поведения сплава  $\text{AlMg5.5Li2.1Zr0.15}$  в хлоридсодержащем растворе показали, что легирование сплава редкоземельными элементами — лантаном, церием и празеодимом — в концентрациях до 1.0 мас. % приводит к повышению его анодной устойчивости на 10–15%. При этом наблюдается смещение электрохимических потенциалов в положительную область. Установлено также, что увеличение концентрации хлорид-ионов в электролите способствует ускорению коррозионных процессов, что сопровождается смещением коррозионного и стационарного потенциалов в сторону более отрицательных значений.

7. Разработанные составы защищены малым патентом Республики Таджикистан (№ТJ1678, от 20.02.2026г.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочвар, А.А. Металловедение. М.: Metallurgizdat. 1956. 495 с.
2. Антипов, В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 167–182.
3. Фридляндер, И.Н. Алюминий и его сплавы. М.: Знание. 1965. 61 с.
4. Чирков, Е.Ф. О старение сплава М40 /В кн.: Металловедение сплавов легких металлов. М.: Наука. 1970. С. 63-71.
5. Чирков, Е.Ф. Жаропрочный сплав М40. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные сплавы. М.: Metallurgiya. 1972. С. 123-131.
6. Колобнев, И.Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. М.: Metallurgiya. 1973. 320 с.
7. Фридляндер, И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Metallurgiya. 1979. 208 с.
8. Бондарев, Б.И., Напалков В.И., Тарарышкин В.И. Модифицирование деформируемых алюминиевых сплавов. - М.: Metallurgiya, 1979. - 224 с.
9. Физическое металловедение: учеб, для вузов / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. - Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. техн. ун-та, 2001. - 534 с.
10. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения /В.М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И.А. Маркова, Р.С. Торчинов; АН СССР. Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. - М.: Наука, 1973. - 356 с.
11. Физико-химические исследования новых алюминиевых и магниевых сплавов / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Д.Г. Эскин [и др.] // Ин-ту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова 60 лет: сб. / под ред. Н.П. Лякишева. - М.: ЭЛИС, 1998. - С. 235-242.

12. Сплавы редкоземельных металлов / В.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В. Буров [и др.]. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 266 с.
13. Мальцев, М.В. Металлография тугоплавких редких и радиоактивных металлов и сплавов. - М.: Metallurgia, 1971. - 488 с.
14. Северденко, В.П., Шепельский Н.В., Жилкин В.З. Обработка давлением гранул алюминиевых сплавов. - М.: Metallurgia, 1980. - 216 с.
15. Прокатка гранул алюминиевых сплавов / В.П. Северденко, Н.В. Шепельский, Ю.А. Горбунов, В.З. Жилкин. - Минск: Наука и техника, 1978. - 216 с.
16. Фигуровский, Д.К., Первухин М.В., Романова Е.В. Структурные особенности сплава 1417М системы Al-Ce, полученного с использованием электромагнитного воздействия в процессе кристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2011. - № 4. - С. 19-22.
17. Зеер, Г.М., Первухин М.В., Зеленкова Е.Г. Влияние скорости охлаждения на формирование микроструктуры при кристаллизации алюминиевого сплава 1417М // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2011. - № 5. - С. 11-13.
18. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: пер. с англ. / под ред. Ф.И. Квасова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фридляндера. - М.: Metallurgia, 1979. - 640 с.
19. Алюминий: свойства и физическое металловедение: справ, изд.: пер. с англ. / под ред. Дж.Е. Хэтча. - М.: Metallurgia, 1989. - 422 с.
20. Алюминиевые сплавы. Плавка и литье алюминиевых сплавов: справ, руководство / под ред. В.И. Добаткина. - М.: Metallurgia, 1970. - 416 с.
21. Воронцова, П.А., Маслов В.В., Пешков И.Б. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. - Л.: Энергия, 1971. - 224 с.
22. Особенности технологии плавки и литья слитков проводниковых алюминивно-циркониевых сплавов в промышленных условиях / А.Ю.

Прохоров, Н.А. Белов, А.Н. Алабин // Литейщик России. - 2010. - № 4. - С. 30-34.

23. Белов, Н.А., Золоторевский В.С. Особенности микроструктуры и фазовый состав литейных сплавов системы Al-Ce-Fe-Ni-Zr // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2001. - Т. XLV, №5-6.-С. 15-22.

24. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатаных листов Al-Zr-сплавов / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, В.В. Истомин-Кастровский, Е.Г. Степанова // Цв. металлургия. - 2006. - № 2. - С. 60-65.

25. Дриц, М.Е. Свойства элементов. Справочник под редакцией Дрица М.Е. / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко -М.: Металлургия, 1981 -672 с.

26. Hultgren, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // P. Hultgren, All Ohio, Metals park, 1973 -342 p.

27. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol., 1979. -V. 55, -No.2, -P.159-162.

28. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. data, 1974. V.3, suppl No.1.

29. Kammer, E. W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol., 1972. V. 33, -P.1891-1898.

30. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Touloukian / Plenum, 1973. -649 p.

31. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд., М.: Металлургия, 1989. -384 с.

32. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении– М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. -192с.
33. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов [Текст]: справочное руководство / В.С. Чиркин. – Мю: Физматгиз, 1959. – 356 с.
34. Портной, К.И. Магниевые сплавы (свойства и технология): справочник / К.И. Портной, А.А. Лебедев. -М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1952. -736 с.
35. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity by Touloukian Y S–N Y, WIF/Plenum. –1973, –649 p.
36. Физико-химические свойства элементов: справочник / Под. ред. Г.В. Самсонова. -Киев: Наукова думка, 1965. -807 с.
37. Cacciamani, G. Thermodynamic modeling of some aluminium-rare earth binary systems: Al-Ce and Al-Nd / Cacciamani G., Ferro R. // CALPHAD. – 2001. – № 25. – Issue 4. – P. 583 -597.
38. 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.
39. 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.
40. Зиновьев, В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах Справочник - М. Металлургия. -1984. - 200 с.
41. Kurichenko, A. A. Ivliev A. D., Zinoviev V. E. Thermal and kinetic properties of light rare earth metals near high temperature structural transition points// Sol Stat Comm. - 1985. -V. 56. -№12. - P.1065-1068.

42. Куриченко, А. А., Ивлиев А. Д., Зиновьев В. Е. Исследование теплофизических свойств редкоземельных металлов с использованием модулированного лазерного нагрева // ТВТ. -1986. -Т. 24. -№3. -С. 493-499.
43. Chi, T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi //J. Phys. Chem. Ref. data. -1979. -V.8. -P.439-497.
44. K.A. Gschneidner, Handbook on the physics and chemistry of rare earths V. 1 -Metals ed. by Gschneidner K. A., Eyring R., North Holland publishing company Amsterdam, N -J: Oxford. -1978. -229 p.
45. Selected values of the thermodynamic properties of the elements/ed by Hultgren P and all Ohio, Metals park. -1973. -P.1-636p.
46. Vedernikjv, M.V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Vedernikjv // adv. in Phys. -1969. -V.18. -P.337-370.
47. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука. -1982. -559с.
48. Landolt, B. Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces / B. Landolt - Berlin Springer. -1983. -683 p.
49. Таблицы физических величин. Справочник под редакцией Кикоина И.К. / -М.: Атомиздат. -1976. -1006 с.
50. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия. -1985. -671 с.
51. Новиков, И. И., Мардыкин И. П. Тепловые свойства лантаноидов при высоких температурах //ТВТ - 1973. -Т.11. -№3. -С. 527-532.
52. Зиновьев, В. Е., Коршунов И Г Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах/Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, - Ч. 1. Обзор экспериментальных данных – М.: ИВТАН СССР - 1978 - № 4. С 121, Ч. II. Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов – М.: ИВТ АН СССР. -1979. - № 4. -119 с.

53. 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.
54. Рахмонов, К.А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: автореферат дис. кандидата технических наук: 02.00.04 / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. –Душанбе. -2006. -22 с.
55. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-церий. // Расплавы. -1995. -№ 4. -С.35-40.
56. Хакимов, А.Х. Влияния церия на кинетику окисления твердого сплава Al+2.18%Fe / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН РТ. -2012. -№3 (148). -С.87-91.
57. Ганиев, И.Н., Джураева Л.Т. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном. // Литейное производство. -1989. -№3. -С.90.
58. 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.
59. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава AMg<sub>2</sub> с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими. -2016. -153 с.
60. Вазиров, Н.Ш. Исследование продуктов окисления низколегированных сплавов системы алюминий-магний-ЩЗМ / Вазиров Н.Ш., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Максудова М.С., Эшов Б.Б.// Мат. респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвящённой 70-летию д.х.н., профессора Азизкуловой О.А. -Душанбе. -2011. -С. 115-117.

61. Вазиров, Н.Ш. Температурная зависимость теплофизических свойств сплавов АМг6 и АМг2 / Н.Ш. Вазиров, З. Низомов, Н.И. Ганиева, Н.Ф. Иброхимов // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе. - 2014. - С. 212-215

62. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с церием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. И. Ганиева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2019. - № 2 (28). - С. 25-30.

63. Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Вестник Брянского государственного технического университета. - 2019. - № 8 (81). - С. 56-63.

64. Теплофизические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Труды XXI Международной научно-практической конференции. Часть 2. «Металлургия: 176 технологии, инновации, качество». – Новокузнецк: Metallurgia, 2019. - С. 240-245.

65. Определение температурной зависимости теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения” / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы естественных наук». – Душанбе, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017. - С. 145-147.

66. Математические модели температурной зависимости теплоёмкости сплава АЖ2.18 с иттрием / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иб-рохимов // Международная конференция, посвящённая 70-летию академика М. Илолова. - Душанбе, 2018. - С. 193-196.

67. Назаров, Ш.А. Физико-химические свойства алюминиевого сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами (Y, La, Ce, Pr, Nd): специальность 02.00.04 "Физическая химия": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Назаров Шухратджон Абдугуломович, 2019. – 143 с. – 2017. – С. 389.
68. Мондольфо, Л.Е. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
69. Захаров, А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурное состояние. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
70. Ватолин, Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 189 с.
71. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
72. Dubois, J.-M. Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // Chem. Soc. Rev. - 2012. - No 41. - P. 6760-6777
73. Хансен, М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлург-издат, 1962. 608с.
74. Фридляндер, И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
75. Колачев, Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 414 с.
76. Данилов, П.В. Температурная зависимость твердости металлов // В сборнике: Студенческая наука - первый шаг к цифровизации сельского хозяйства. Материалы III Всероссийской студенческой научно-практической конференции. В 3-х частях. Чебоксары, 2023. С. 390-393.
77. Киров, С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. /А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе// Учебное

пособие М.: ООП Физический факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 26с.

78. Тарсин, А.В. Определение теплоёмкости металлов методом охлаждения. / К.С. Костерин // Лабораторные занятия -Ухта: Ухтинский государственный технический университет, 2014. – 98с.

79. Рогачев, Н.М. Определение удельной теплоемкости твердых тел: / С.И. Гусева // Метод. указания к лабор. работе №1-23 - Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, 2012. – 115с.

80. Бодряков, В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863-868.

81. Антонов, Е.А. Определение удельной теплоемкости металлов методом охлаждения. / В.В. Соболев // Учебно-методическое пособие / Ижевск. 2015. – 24с.

82. Радченко, С.А. Теплотехника и энергетические машины. / А.Н. Сергеев // Учебное пособие. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. – 630с.

83. Гафнер, Ю.Я. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, С, Pb, Au /С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.С. Байдышев// Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 602-607.

84. Гусейнов, Ф.Н. Термодинамические свойства соединения SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> / А.Э. Сеидзаде, Ю.А. Юсибов, М.Б. Бабанлы // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 347-350.

85. Ростокин, В.И. Исследование зависимости теплоемкости металлов от температуры //Физическое образование в ВУЗах. 2011. Т. 17. № 3. С. 54-65.

86. Ганиев, И. Н. Влияние лантана на теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава AlMg<sub>5.5</sub>Li<sub>2.1</sub>Zr<sub>0.15</sub> типа

дюралюмин / И. Н. Ганиев, С. С. Савдуллоева, С. У. Худойбердизода // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60, № 7. – С. 882-888.

87. Ганиев, И.Н. Влияние церия на температурную зависимость теплофизических свойств и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  типа дюралюмин / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Ганиев И.Н., Худойбердизода С.У., Акбаров Ш.С., Сулаймони Ф.С., Ибрахимов П.Р.// Вестник Бохтарского Государственного Университета имени Носира Хусрава (научный журнал) серия естественных наук. 2/3 (138) Бохтар -2025 г. –С.44-52.

88. Ганиев, И.Н. Расчёт коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  типа дюралюминия, легированного лантаном / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Дж. Х. Джайлоев, Х.М. Ходжаназаров // Межд. научно-практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в связи с образованием и производства», Дангаринский государственный университет (Дангара – 2024); -С.126-129.

89. Ганиев, И. Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  типа дюралюмин, легированного празеодимом / Ганиев И. Н., Худойбердизода С. У., Савдуллоева С. С., Джайлоев Дж. Х., Ходжаназаров Х. М. // Инженерно-физический журнал – 2025. – Т. 98, № 3. – С. 749-756.

90. Ганиев, И.Н. Влияния празеодима на коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава  $AlMg5.5Li2.1Zr0.15$  типа дюралюмин / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Джайлоев Дж.Х., Ходжаназаров Х.М., Джумъева М.Б. // Межд. научно-практ. конф. на тему «Знание изучения естественных, точных и математических наук в развитии медицинской технологии», Технический колледж Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, (Душанбе-2024); С. 241-245.

91. Кокин, С.М. Постановка лабораторной работы «Определение удельной теплоемкости металла методом охлаждения» / С.Г. Стояхин, С.В.

Мухин // Сборник научных трудов XXVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы учебного физического эксперимента». г. Глазов, 2022. С. 49-51.

92. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования». 2006. № 2. С. 75-76.

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

94. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. 2018. №.3 С. 33-38.

95. Ганиев, И.Н. Влияние церия на кинетику окисления алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин / Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С. // Вестник Бохтарского Государственного Университета имени Носира Хусрава (научный журнал) серия естественных наук. Часть 2. 2/4 (129) Бохтар. 2025г. С.111-118.

96. Ganiev, I.N. E-AlMgSi (aldrey) Aluminum conductive alloy with the solid-state cadmium oxidation kinetics / E.J. Kholov, J.H. Jayloev, N.I. Ganieva, V.Dz. Abulkhaev // Modern Electronic Materials. 2022. №2 (187). pp. 77-82.

97. Стручева, Н.Е., Шенфельд К.А., Новоженев В.А. Физико-химические свойства сплавов некоторых РЗМ с магнием и алюминием // В сборнике: Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования. Сборник научных статей международной конференции. Алтайский государственный университет. 2015. С. 277-1282.

98. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов. Справочное пособие. /А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова// Краматорск, ДГМА, 2004. 112 с.

99. 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.

100. 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.

101. 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.

102. 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.

103. Ганиев, И. Н. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl / И. Н. Ганиев, С. С. Савдуллоева, С. У. Худойбердизода, Д. Х. Джайлоев // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 41-49. – DOI 10.31615 / j.orros. prot.2024.113.3-4.

104. Ганиев, И. Н. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин с лантаном в среде водного раствора NaCl / И. Н. Ганиев, С. С. Савдуллоева, С. У. Худойбердизода, Д. Х. Джайлоев // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 3. – С. 41-49. – DOI 10.31615 / j.orros. prot.2024.113.3-4.

105. Ганиев, И. Н. Влияние лантана на потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlMg5,5Li2,1Zr0,15 в среде электролита NaCl / Ганиев И. Н., Савдуллоева С.С., Худойбердизода С.У., Саидова Ф.Р., Акбаров Ш.С. // Мат. Респ. науч.-практ. Конф. на тему: «Роль и использование достижений

естественных, точных и математических наук в производстве», посвящённой дню науки 14 апреля. 2023. С. 25-28.

106. Ганиев, И.Н. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$  с лантаном, в среде электролита 0,3%-ного NaCl / Ганиев И. Н., Савдуллоева С.С., Худойбердизода С.У., Саидова Ф.Р., Акбаров Ш.С. // Межд. науч-практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современном времени: проблемы и перспективы» (Дангара – 2023); С.391-394.

107. Ганиев, И.Н. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$  типа дюралюмин с церием в среде электролита 0,3% NaCl / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Худойбердизода С.У., Джайлоев Дж.Х., // Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», (Душанбе -2024); С.349-353.

108. Ганиев, И. Н. Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$  с церием, в среде электролита 3,0%-ного NaCl / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С, Саидова Ф.Р, Худойбердизода С.У. // XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» Институт химии имени В.И. Никитина (Душанбе - 2023); С. 293-296.

109. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиевого сплава  $AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15}$  типа дюралюмин, легированного празеодимом, в среде электролита NaCl / Ганиев И.Н., Савдуллоева С.С., Худойбердизода С.У., Джайлоев Дж.Х., Халикова Л.Р., Махмудзода М. // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т. 69, № 5. – С. 33-38. – DOI 10.46418/0021-3489\_2024\_69\_05\_06.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

### УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Савдуллоева Салима Савдуллоевна**

Является автором изобретения **АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ ТИПА ДЮРАЛЮМИН**

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1678

Патентообладатель **Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев Изаттуло, Сафаров Ахрор Мирзоевич, Худойбердизода Саидмири Убайдулло, Джайлоев Джамшед Хусейнович, Амиров Абдухолик Джамшедович, Акбаров Шарифджон Сайдуллоевич**

Приоритет изобретения **18.07.2025**

Дата подачи заявки **18.07.2025**

Заявка № **2502144**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **20 февраля 2026**

Малый действителен с **18 июля 2025** г. по **18 июля 2035** г.  
Патент

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ**<sup>(11)</sup> 1678  
(51) **МПК C22C 21/00;**  
**C22C 21/06**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2502144  
(22) 18.07.2025  
(46) Бюл. 228, 2026  
(71) Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ (ТJ);  
(72) Ганиев Изаттуло (ТJ); Сафаров Ахрор Мирзович (ТJ); Худойбердизода Саидмири Убайдулло (ТJ); Савдуллоева Салима Савдуллоевна (ТJ); Джайлоев Джамшед Хусейнович (ТJ); Амиров Абдухолик Джамшедович (ТJ); Акбаров Шарифджон Сайдуллоевич (ТJ)  
(54) Институт химии им. В.И.Никитина НАНТ.  
(56) Изобретение относится к области металлургии, а именно к сплавам на основе алюминия с добавками Al-Mg-Li-Zr. Полуфабрикаты из этих сплавов используют в качестве конструкционных материалов для авиакосмической техники.

2

Целью изобретения является повышение коррозионностойкой алюминиевых сплавов, содержащих магний, литий и цирконий при сохранении усталостной прочности. Сплав и изделие, выполненное из данного сплава, содержат следующие компоненты, мас. %:

Магний

Литий

Цирконий

Лантан

Алюминий и его примеси   остальное



BAZORATI SANOAT VA TEXNOLOGIYAXOI NAVI ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

MINISTRY OF INDUSTRY AND NEW  
TECHNOLOGIES OF THE  
REPUBLIC OF TAJIKISTAN  
Корхонаи воҳиди давлатии  
«Коргоҳи машинасози»  
734042 ш.Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
Государственное унитарное предприятие  
«Коргоҳи машинасози»  
734042 ш.Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

№ 9/4-3/аз "22" 04 2026с.



«ИТВЕРЖДАЮ»  
Генеральный директор  
«Коргоҳи машинасози»  
Саъдаков К.С.  
2026г.

АКТ

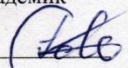

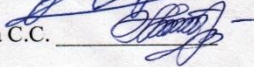
опытно-промышленного испытания «Алюминиевый сплав типа дюралюмин» на основе патента № ТЈ 1678 от 20.02.2026г.

Мы, нижеподписавшиеся: начальник алюминиевого участка ГУП «Коргоҳи машинасози» Хофизов М. и главный технолог Ходиев Д.М. с одной стороны, и заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ», академик Ганиев И.Н., ведущий научный сотрудник Худойбердизода С.У. научный сотрудник Савдуллоева С.С. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период с января по март 2026 года проводили испытания нового алюминиевого сплава типа дюралюмин при изготовлении деталей различного назначения.

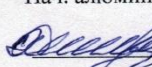

По результатам испытаний было установлено, что разработанный сплав отличается повышенными показателями прочности, в отличие от традиционного алюминиевого сплава. Таким образом, применение предлагаемого сплава в качестве конструкционного материала для машиностроительной техники обеспечивает значительное повышение коррозионной стойкости и соответственно продлению срока службы изделий из него.

Предлагаемый алюминиевый сплав AlMg5.5Li2.1Zr0.15 типа дюралюмин легированный лантаном характеризуется более низкой скоростью коррозии, т.е. на 8–13% ниже, чем исходный сплав.

От ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ Таджикистана»:

д.х.н., профессор, академик  
НАНТ Таджикистана  
Ганиев И.Н.   
ведущий науч.сотр.  
к.т.н. Худойбердизода С.У.   
науч. сотр. Савдуллоева С.С. 

От ГУП «Коргоҳи машинасози»:

Нач. алюминиевого участка  
 Хафизов З.  
Главный технолог  
 Ходиев Д.М.

**AlMg5.5Li2.1Zr0.15****Search-Match**

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

**Matched Materials****A Aluminum**

Formula	Al
Pdf Number	85-1327
Figure of Merit	24%
Total Peaks	3
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.366293
Concentration	0.331188
I / Icorundum	4.1

**B Spinel, syn**

Formula	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	75-1798
Figure of Merit	6%
Total Peaks	11
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.616049
Concentration	0.228237
I / Icorundum	1.68

**C Lithium Oxide**

Formula	Li <sub>2</sub> O
Pdf Number	77-2144
Figure of Merit	4%
Total Peaks	4
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.010059
Concentration	0.00314995
I / Icorundum	1.42

### D Spinel

Formula	( Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> ) Al <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	87-340
Figure of Merit	2%
Total Peaks	10
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0103267
Concentration	0.00380314
I / Icorundum	1.67

### E Corundum

Formula	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pdf Number	75-788
Figure of Merit	3%
Total Peaks	13
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.116973
Concentration	0.055977
I / Icorundum	2.17

### F Spinel

Formula	( Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> ) Al <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	87-343
Figure of Merit	2%
Total Peaks	9
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0149977
Concentration	0.00525878
I / Icorundum	1.59

### G Zirconium Oxide

Formula	Zr O <sub>2</sub>
Pdf Number	71-1282
Figure of Merit	1%
Total Peaks	11
Peaks Matched	2
New Matches	2
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0

Scale Factor	0.0115203
Concentration	0.0252022
I / Icorundum	9.92

### H Spinel, syn

Formula	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	75-1802
Figure of Merit	1%
Total Peaks	11
Peaks Matched	2
New Matches	2
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0131764
Concentration	0.00462017
I / Icorundum	1.59

### I Aluminum Magnesium

Formula	Al <sub>12</sub> Mg <sub>17</sub>
Pdf Number	73-1148
Figure of Merit	1%
Total Peaks	28
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.643546
Concentration	0.342026
I / Icorundum	2.41

### Peak List

#### Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	18 / 25

#### List of Peaks

2- Theta	D- Spacing	Intensit y	Widt h	Confidence	Matches
8.549	10.3341	53	0.164	99.1%	
16.820	5.2667	17	0.150	91.8%	I
19.548	4.5373	19	0.134	95.7%	F
20.888	4.2493	18	0.142	95.2%	
22.594	3.9320	62	0.169	100%	
31.805	2.8113	34	0.149	100%	DI
33.468	2.6753	15	0.157	93.7%	
34.089	2.6279	16	0.151	94.6%	GI
37.269	2.4106	46	0.185	100%	D
37.762	2.3803	21	0.235	95.7%	F
38.347	2.3454	961	0.162	100%	B

43.323	2.0868	27	0.186	99.5%	
43.975	2.0573	73	0.246	100%	
44.632	2.0286	811	0.158	100%	AB
45.530	1.9906	25	0.144	99.8%	D
49.464	1.8411	15	0.270	95.9%	G
50.199	1.8159	12	0.179	90.4%	J
56.254	1.6339	13	0.156	92.0%	C
58.231	1.5831	14	0.230	95.3%	EG
59.051	1.5630	17	0.152	91.4%	B
63.430	1.4653	16	0.154	95.0%	
64.275	1.4480	16	0.156	95.6%	H
64.996	1.4337	120	0.197	100%	ABI
67.237	1.3912	17	0.193	90.5%	CE

***AlMg5.5Li2.1Zr0.15+1%La***  
***Search-Match***

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

**Matched Materials**

**A Spinel, syn**

Formula	( Mg <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub> ) ( Al <sub>0.875</sub> Mg <sub>0.125</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	86-88
Figure of Merit	12%
Total Peaks	11
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.386604
Concentration	0.22224
I / Icorundum	1.67

**B Zirconium Oxide**

Formula	Zr <sub>0.952</sub> O <sub>2</sub>
Pdf Number	81-1328
Figure of Merit	7%
Total Peaks	21
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0281951
Concentration	0.0719169
I / Icorundum	7.41

### C Aluminum Magnesium

Formula	$Al_{12} Mg_{17}$
Pdf Number	73-1148
Figure of Merit	3%
Total Peaks	28
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0348725
Concentration	0.0289294
I / Icorundum	2.41

### D Spinel, syn

Formula	$( Mg_{0.64} Al_{0.36} ) ( Al_{0.82} Mg_{0.18} )_2 O_4$
Pdf Number	86-95
Figure of Merit	4%
Total Peaks	11
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.282564
Concentration	0.159514
I / Icorundum	1.64

### E Spinel, syn

Formula	$Al_2 Mg O_4$
Pdf Number	73-559
Figure of Merit	1%
Total Peaks	11
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.148182
Concentration	0.108646
I / Icorundum	2.13

### F Lanthanum Aluminum Oxide

Formula	$La_{1.52} Al_{1.68} O_{4.04}$
Pdf Number	71-1016
Figure of Merit	7%
Total Peaks	68
Peaks Matched	10
New Matches	10
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0

Scale Factor	0.0607529
Concentration	0.313688
I / Icorundum	15

### G Zirconium Oxide

Formula	Zr <sub>3</sub> O
Pdf Number	74-1272
Figure of Merit	5%
Total Peaks	43
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0233452
Concentration	0.0950651
I / Icorundum	11.83

### Peak List

#### Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	21 / 30

#### List of Peaks

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
16.061	5.5138	18	0.155	94.5%	F
17.857	4.9630	24	0.193	99.4%	
19.618	4.5213	16	0.163	93.2%	
21.232	4.1811	19	0.195	97.2%	
22.176	4.0053	19	0.172	98.4%	
24.115	3.6874	22	0.162	93.1%	B
24.580	3.6187	21	0.167	99.4%	F
25.138	3.5396	26	0.195	99.9%	
34.755	2.5791	14	0.166	91.1%	B
36.166	2.4816	18	0.173	96.8%	CF
36.610	2.4525	16	0.169	94.9%	ADG
37.275	2.4103	20	0.284	99.2%	F
38.313	2.3474	1008	0.173	100%	ABF
42.651	2.1181	15	0.147	94.7%	G
44.559	2.0317	774	0.172	100%	A
45.802	1.9794	18	0.188	97.6%	
46.383	1.9560	15	0.175	92.4%	F
47.473	1.9136	19	0.153	99.1%	F
47.966	1.8951	13	0.165	91.7%	G
49.164	1.8517	19	0.180	99.2%	E
49.863	1.8273	14	0.157	93.9%	
54.134	1.6928	15	0.148	93.7%	
54.602	1.6794	27	0.166	100%	F

55.338	1.6588	16	0.176	96.8%	A
56.268	1.6335	15	0.150	95.6%	BG
63.496	1.4639	17	0.165	97.7%	C
64.110	1.4514	18	0.272	98.3%	
64.847	1.4366	292	0.201	100%	AC
67.342	1.3893	21	0.181	97.8%	BFG
68.995	1.3600	18	0.182	94.3%	D

***AlMg5.5Li2.1Zr0.15+1%Ce***  
***Search-Match***

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

**Matched Materials**

**A Aluminum**

Formula	Al
Pdf Number	85-1327
Figure of Merit	52%
Total Peaks	3
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.92515
Concentration	0.760027
I / Icorundum	4.1

**B Spinel, syn**

Formula	(Mg <sub>0.68</sub> Al <sub>0.32</sub> ) ( Al <sub>0.84</sub> Mg <sub>0.16</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	86-83
Figure of Merit	5%
Total Peaks	11
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.197465
Concentration	0.070032
I / Icorundum	1.77

**C Spinel, syn**

Formula	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	75-1798
Figure of Merit	3%

Total Peaks	11
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.213117
Concentration	0.0717397
I / Icorundum	1.68

#### D Lithium Aluminum Oxide

Formula	Li Al <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Pdf Number	87-1278
Figure of Merit	2%
Total Peaks	26
Peaks Matched	2
New Matches	2
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00536989
Concentration	0.00161395
I / Icorundum	1.5

#### E Spinel

Formula	( Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>0.6</sub> ) Al <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	87-340
Figure of Merit	2%
Total Peaks	10
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00927794
Concentration	0.00310457
I / Icorundum	1.67

#### F Zirconium Oxide

Formula	Zr O <sub>2</sub>
Pdf Number	80-966
Figure of Merit	1%
Total Peaks	52
Peaks Matched	9
New Matches	9
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0242396
Concentration	0.023216
I / Icorundum	4.78

### G Zirconium Oxide

Formula	Zr O <sub>1.97</sub>
Pdf Number	81-1547
Figure of Merit	1%
Total Peaks	11
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0360417
Concentration	0.0702669
I / Icorundum	9.73

### Peak List

#### Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	18 / 30

#### List of Peaks

2- Theta	D- Spacing	Intensity	Width	Confidenc e	Matches
9.321	9.4805	57	0.150	99.1%	
9.739	9.0744	37	0.125	97.8%	
13.181	6.7112	27	0.125	96.6%	
14.623	6.0527	30	0.139	99.4%	
21.382	4.1521	31	0.175	99.8%	
22.303	3.9828	17	0.125	94.9%	
26.805	3.3231	15	0.126	93.3%	
28.294	3.1516	17	0.140	94.3%	F
31.340	2.8519	23	0.164	99.1%	B
31.841	2.8081	16	0.165	93.4%	
36.971	2.4294	20	0.128	96.8%	
37.296	2.4090	15	0.131	90.5%	E
37.736	2.3819	24	0.207	99.3%	D
38.474	2.3379	1613	0.135	100%	ABC
39.639	2.2718	18	0.124	94.3%	F
40.766	2.2116	22	0.139	99.3%	
44.743	2.0238	775	0.143	100%	ABC
46.896	1.9358	16	0.171	91.6%	
51.846	1.7620	16	0.147	95.9%	
53.344	1.7160	15	0.122	93.4%	G
54.491	1.6826	18	0.118	98.4%	D
54.884	1.6714	27	0.128	100%	F
56.543	1.6263	16	0.123	96.8%	EF
58.716	1.5711	20	0.146	98.9%	FG
59.142	1.5608	25	0.128	92.0%	C
59.524	1.5517	18	0.122	97.1%	DG

61.917	1.4974	16	0.154	95.2%	F
65.089	1.4319	168	0.170	100%	A
66.080	1.4128	15	0.135	90.1%	F
68.607	1.3668	19	0.139	94.5%	B

***AlMg5.5Li2.1Zr0.15+1%Pr***  
***Search-Match***

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

**Matched Materials**

**A Aluminum**

Formula	Al
Pdf Number	85-1327
Figure of Merit	16%
Total Peaks	3
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.295354
Concentration	0.506057
I / Icorundum	4.1

**B Spinel, syn**

Formula	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	75-1798
Figure of Merit	3%
Total Peaks	11
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.534644
Concentration	0.375359
I / Icorundum	1.68

**C Zirconium Magnesium Oxide**

Formula	Zr <sub>0.875</sub> Mg <sub>0.125</sub> O <sub>1.875</sub>
Pdf Number	78-1810
Figure of Merit	7%
Total Peaks	5
Peaks Matched	1
New Matches	1

Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00337874
Concentration	0.0122277
I / Icorundum	8.66

#### D Zirconium Oxide

Formula	Zr <sub>0.932</sub> O <sub>2</sub>
Pdf Number	81-1315
Figure of Merit	7%
Total Peaks	53
Peaks Matched	9
New Matches	9
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0282678
Concentration	0.0498514
I / Icorundum	4.22

#### E Praseodymium Aluminum Oxide

Formula	Pr <sub>0.53</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>16.96</sub>
Pdf Number	86-1936
Figure of Merit	4%
Total Peaks	63
Peaks Matched	9
New Matches	9
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0400112
Concentration	0.0143798
I / Icorundum	0.86

#### F Zirconium Oxide

Formula	Zr O <sub>2</sub>
Pdf Number	83-944
Figure of Merit	2%
Total Peaks	50
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0049583
Concentration	0.0099667
I / Icorundum	4.81

#### G Magnesium Oxide

Formula	Mg O
Pdf Number	77-2364
Figure of Merit	2%

Total Peaks	3
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00572802
Concentration	0.00727698
I / Icorundum	3.04

### H Praseodymium Aluminum Oxide

Formula	Pr <sub>0.55</sub> Al <sub>10.92</sub> O <sub>16.86</sub>
Pdf Number	86-1935
Figure of Merit	2%
Total Peaks	62
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0340424
Concentration	0.010243
I / Icorundum	0.72

### I Praseodymium Oxide

Formula	Pr <sub>12</sub> O <sub>22</sub>
Pdf Number	89-573
Figure of Merit	2%
Total Peaks	198
Peaks Matched	18
New Matches	18
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00472079
Concentration	0.0146383
I / Icorundum	7.42

### Peak List

#### Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	24 / 33

#### List of Peaks

2- Theta	D- Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
8.504	10.3887	61	0.176	99.7%	
8.954	9.8679	63	0.137	99.9%	
9.317	9.4846	57	0.166	99.5%	
11.429	7.7360	22	0.123	90.0%	
15.534	5.6996	24	0.198	97.9%	I
18.942	4.6813	39	0.148	100%	BEH
19.420	4.5670	17	0.152	90.2%	

20.387	4.3525	17	0.194	93.3%	I
21.125	4.2021	22	0.203	96.9%	EI
22.121	4.0152	18	0.154	94.1%	
27.365	3.2565	16	0.144	94.2%	
28.210	3.1608	25	0.170	99.8%	FI
29.183	3.0576	15	0.156	93.0%	I
30.405	2.9374	16	0.137	92.4%	C
31.197	2.8646	46	0.164	100%	BDI
32.217	2.7763	16	0.200	95.1%	
34.715	2.5820	15	0.203	93.4%	EH
36.121	2.4846	25	0.170	99.8%	
38.359	2.3447	789	0.170	100%	BDEI
40.094	2.2471	18	0.143	97.1%	EFH
40.510	2.2249	27	0.140	99.9%	DE
44.670	2.0269	3186	0.153	100%	AB
45.628	1.9866	17	0.147	95.0%	FI
49.960	1.8240	14	0.154	91.4%	DE
52.249	1.7493	14	0.153	93.0%	EI
52.641	1.7372	18	0.132	98.0%	I
55.849	1.6448	19	0.149	98.4%	DFI
56.648	1.6235	19	0.139	99.2%	H
57.965	1.5897	19	0.163	99.2%	DEFH
59.835	1.5444	16	0.147	96.9%	FI
62.334	1.4884	13	0.173	90.3%	GI
65.025	1.4331	285	0.173	100%	ABDFH
66.246	1.4096	18	0.170	93.9%	E