

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

На правах рукописи

НИЁЗОВ Хамзакул Хамрокулович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ  
ОСОБО ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ МАРОК АК1 И АК1М2  
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

**05.02.01 – материаловедение (в машиностроении)**

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор химических наук,  
академик АН Республики  
Таджикистан, профессор  
Ганиев Изатулло Наврузович;  
кандидат технических наук, доцент  
Бердиев Асадкул Эгамович

Душанбе – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   | Стр. |
|---|------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....   | 3    |
| <b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br/>ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С<br/>КРЕМНИЕМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ<br/>(Обзор литературы)</b> ..... | 9    |
| 1.1. Теплоемкость алюминия, меди и редкоземельных металлов.....   | 9    |
| 1.2. Особенности высокотемпературного окисления алюминия и его<br>сплавов с кремнием .....  | 18   |
| 1.3. Анодное поведение сплавов систем Al-РЗМ (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd)...   | 26   |
| 1.4. Структура применения высокочистого алюминия и его сплавов.....   | 34   |
| 1.5. Постановка задачи.....   | 38   |
| <b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ<br/>ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И<br/>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АК1М2<br/>С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ</b> .....  | 41   |
| 2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел.....   | 41   |
| 2.2. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических<br>функций сплава АК1М2.....  | 47   |
| 2.3. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамические<br>функции сплава АК1М2, легированного скандием.....  | 51   |
| 2.4. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамические<br>функции сплава АК1М2, легированного иттрием.....   | 57   |
| 2.5. Температурная зависимость теплоемкость и термодинамические<br>функции сплава АК1М2, легированного празеодимом.....                                     | 62   |
| 2.6. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических<br>функций сплава АК1М2, легированного неодимом.....  | 66   |
| <b>ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ АК1 И АК1М2,<br/>ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ</b>  |      |

|   |     |
|---|-----|
| <b>МЕТАЛЛАМИ</b> .....  | 73  |
| 3.1. Получение сплавов и методика исследования кинетики их окисления.....   | 73  |
| 3.2. Исследование процесса окисления сплава АК1 на основе осочистого алюминия, легированного иттрием и эрбием.....                                  | 77  |
| 3.3. Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 .....   | 80  |
| 3.4. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии.....   | 85  |
| 3.5. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного празеодимом, в твердом состоянии .....  | 90  |
| 3.6. Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК1М2.....  | 95  |
| 3.7. Заключение к 3 главе.....  | 99  |
| <b>ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ АК1 и АК1М2, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.</b>                | 102 |
| 1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....   | 102 |
| 4.2. Влияние добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия.....                                   | 105 |
| 4.3. Анодное поведение сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, легированного эрбием и иттербием.....   | 110 |
| 4.4. Потенциодинамические исследования коррозионно-электрохимического поведения сплава АК1М2, легированного скандием, в среде электролита NaCl..... | 114 |
| 4.5. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК1М2.....   | 120 |
| 4.6. Обсуждение результатов.....  | 124 |
| <b>ВЫВОДЫ</b> .....   | 127 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....   | 129 |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....   | 139 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** В отечественной и зарубежной практике для создания тонких металлических плёнок при разработке интегральных микросхем наметился поворот от использования индивидуальных металлических материалов к высокочистым сплавам, содержащим два или более легирующих компонента. Такой поворот весьма естественен, либо при использовании в качестве проводникового материала чистых металлов возможен целый ряд технологических и эксплуатационных отклонений, устранить которые можно, используя процесс микролегирования. Однако на пути использования микролегирующих добавок возникает ряд проблем, незнание и пренебрежение которыми может привести к отрицательным результатам. К числу таких проблем, прежде всего, относятся:

- выбор вида и оптимального состава добавок;
- примесная чистота легирующих компонентов, которая на сегодняшний день трудно разрешима;
- наличие стабильной технологии и надежной аппаратуры для получения высокочистых сплавов и отсутствие в достаточной степени разработанной теоретической базы для выбора нужных композиций.

Высокочистые сплавы на основе алюминия, познание их природы и знание их структуры и свойств позволяют резко изменить в лучшую сторону эксплуатационные характеристики приборов, а также служат источником для расширения сферы применения высокочистого алюминия в других областях науки и техники, а порой раскрывают у них новые свойства. В этом плане работа, связанная с использованием новых высокочистых алюминиевых сплавов, является актуальной и своевременной.

К сожалению, на сегодняшний день остались незаслуженно обойденными вниманием исследователей вопросы разработки теоретических основ для выбора нужных композиций сплавов, к числу которых относятся исследования физико-химических свойств сплавов на основе высокочистого

алюминия. К числу таких систем можно отнести алюминиево-кремниевые сплавы АК1 и АК1М2 с участием редкоземельных элементов (РЗЭ).

Исследованиями установлено, что легирование сплавов алюминий-кремний (АК1) и алюминий-кремний-медь (АК1М2) приводит к получению сплавов с рядом уникальных физико-химических свойств. Оптимизация свойств и состава высокочистых алюминиевых сплавов проводилась с учётом исследования их физико-химических свойств, таких, как теплоёмкость, термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов, определение кинетических и энергетических характеристик процесса окисления, установлении анодного поведения сплавов в агрессивных средах.

Тема диссертационной работы включена в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 гг.», а также в программу «Внедрение важнейших разработок в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2015 гг.».

**Цель исследования** заключается в разработке физико-химических основ синтеза новых составов алюминиево-кремниевомедистых сплавов на основе особо чистого алюминия марки А5N чистотой 99.999%, легированных редкоземельными металлами для использования в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- экспериментально исследована зависимость удельной теплоёмкости легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом сплава АК1М2 от температуры (при 300-900 К);

- исследована зависимость термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) от температуры для легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом сплава АК1М2;

- установлены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и

неодимом, термогравиметрическим методом;

- определены продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- изучено анодное поведение сплавов АК1 и АК1М2 с РЗМ на основе особо чистого алюминия марки А5N в среде электролита хлористого натрия различной концентрации;

- определено влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ.

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

- экспериментально получены уравнения, описывающие температурную зависимость удельной теплоёмкости легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом сплава АК1М2, в интервале температур от 300 до 900 К;

- выявлена зависимость термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) от температуры сплава АК1М2 и влияние добавок Sc, Y, Pr, Nd на них;

- установлены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N с редкоземельными металлами;

- определены продукты окисления сплава АК1М2 с РЗМ и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- установлены основные электрохимические параметры, характеризующие анодное поведение сплавов АК1 и АК1М2 с РЗМ, в среде электролита NaCl.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке и оптимизации состава сплавов АК1 и АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N, легированных РЗМ, для электронной отрасли и защите их патентом Республики Таджикистан.

**Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования**

В качестве исходного материала использовали особо чистый алюминий

марки AN5 (99.999% Al), кремний монокристаллический (ГОСТ 25347-82), медь марки MO9995 (ГОСТ 97172-82) и его лигатуры с редкоземельными металлами (лигатура на основе особо чистого алюминия, содержащая 2.5 мас.% скандия, иттрий - ИтМ-1(ТУ48-4-208-72), празеодим - ПрМ-1(ТУ 48-40-215-72), неодим - НМ-2 (ТУ48-40-205-72)).

Шихты взвешивались на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $\pm 0.1 \cdot 10^{-4}$  кг. Шихтовку сплавов проводили, учитывая угар металлов. Сплавы из указанных металлов были получены в шахтной печи электрического сопротивления (типа СШОЛ) в тиглях из оксида алюминия при температурах от 750 до 850°C. Перед исследованием предварительно очищали образцы сплавов от образующегося оксида.

Для изучения физико-химических свойств полученных сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), использовали следующие современные физико-химические методы исследования и приборы:

- исследование теплофизических характеристик сплавов в режиме «охлаждения»;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов в твердом состоянии;
- метод ИК-спектроскопии и РФА продуктов окисления исследованных сплавов;
- потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме (потенциостатом ПИ-50.1.1).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования зависимости теплоемкости легированного редкоземельными металлами сплава АК1М2 от температуры, в интервале температур от 300 до 900 К;
- зависимость термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АК1М2 с РЗМ от температуры;
- энергетические и кинетические значения процесса окисления сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, а

также механизм окисления сплавов;

- установленные анодные характеристики сплавов АК1 и АК1М2 с редкоземельными металлами в нейтральной среде электролита NaCl;

- составы новых сплавов и способ повышения их коррозионной стойкости, защищенные малым патентом Республики Таджикистан.

**Публикации.** По результатам исследований опубликованы 18 научных работ, из них 7 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации обсуждались на: V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Таджикский технический университет им. М.С.Осими (Душанбе, 2011); Международная конференция «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». -Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методики их преподавания». -Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С.Айни (Душанбе, 2012); Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». -ТюмГНГУ (Россия, Тюмень, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». -ТНУ (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». -ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2014); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения». - НИТУ «МИСиС» (Душанбе, 2016).

**Вклад автора** состоит в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных



исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация представляет собой рукопись, объемом 141 страниц, состоит из введения, 4 глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, результаты исследований и их обсуждение, выводы. Работа иллюстрирована 33 рисунками и 64 таблицами. Список использованной литературы включает 92 наименования.

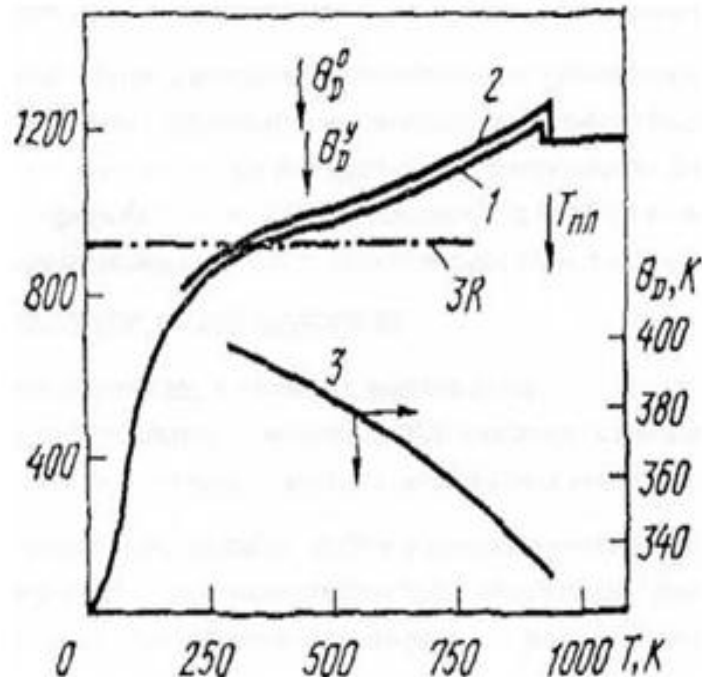
# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

## (Обзор литературы)

### 1.1. Теплоемкость алюминия, меди и редкоземельных металлов [1]

*Алюминий.* До температуры плавления (933.61 К) [2] при нормальном давлении алюминий при 298 К имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом  $a = 0.40496$  нм [3].

Сведения о теплоемкости алюминия [3, 4] приведены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1. Теплоемкость алюминия несколько сильнее классического значения  $3R$  при пересечении в области  $(\Theta_D^0)$ , чем у предыдущей подгруппы, она увеличивается при приближении температуры к точке плавления, затем наблюдается незначительный скачок и  $C_p^{\text{ж}}/3R=1.23$ . Коэффициент электронной теплоемкости алюминия  $(\gamma_e) = 1,35$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) [3].



**Рисунок 1.1** - Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ ) алюминия: 1 - [4], 2 - [3]; 3 - данные [5] о температуре Дебая ( $\Theta_D$ ).

Приведенные в таблице 1.1 данные [6] относятся к алюминию чистотой 99.999% и характеризуются погрешностью в 1% ниже 400 К, 2% в интервале 400 К ÷  $T_{пл}$  и 3% - в жидком состоянии металла.

**Таблица 1.1** - Теплофизические свойства алюминия [2, 6-10]

| T, К                | d,<br>г/см <sup>3</sup> | C <sub>p</sub> ,<br>Дж/(кг·К) | a·10 <sup>6</sup> ,<br>м <sup>2</sup> /с | λ,Вт,<br>(м·К)* <sup>2</sup> | ρ·10 <sup>8</sup> ,<br>Ом·м* <sup>3</sup> | L/Lo                |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------|--|------------------------------|---|---------------------|
| 50                  | -                       | -                             | 358 *                                    | 1350                         | 0,0478/0,047                              | -                   |
| 100                 | 2,725                   | 483,6                         | 228 *                                    | 300,4/302                    | 0,442/0,440                               | -                   |
| 200                 | 2,715                   | 800,2                         | 109 *                                    | 236,8/237                    | 1,587/1,584                               | 0,77                |
| 300                 | 2,697                   | 903,7                         | 93,8                                     | 235,9/237                    | 2,733/2,733                               | 0,88                |
| 400                 | 2,675                   | 951,3                         | 93,6                                     | 238,2/240                    | 3,866/3,875                               | 0,94-               |
| 500                 | 2,665                   | 991,8                         | 88,8                                     | 234,7/236                    | 4,995/5,020                               | 0,96                |
| 600                 | 2,652                   | 1036,7                        | 83,7                                     | 230,1/230                    | 6,130/6,122                               | 0,95                |
| 700                 | 2,626                   | 1090,2                        | 78,4                                     | 224,4/225                    | 7,350/7,322                               | 0,96                |
| 800                 | 2,595                   | 1153,8                        | 73,6                                     | 220,4/218                    | 8,700/8,614                               | 0,97                |
| 900                 | 2,560                   | 1228,2                        | 69,2                                     | 217,6/210                    | 10,18/10,005                              | 0,99                |
| 933,61 <sub>s</sub> | 2,550                   | 1255,8                        | 68,0* <sup>1</sup>                       | 217,7*1/208                  | 10,74                                     | 1,0 * <sup>жс</sup> |
| 933,61 <sub>l</sub> | 2,368                   | 1176,7                        | 35,2                                     | 98,1-                        | -24,77                                    | 1,06                |
| 1000                | 2,350                   | 1176,7                        | 36,4 * <sup>1</sup>                      | 100,6-                       | -25,88                                    | 1,06                |
| 1200                | 2,290                   | 1176,7                        | 39,5 * <sup>1</sup>                      | 106,4-                       | -28,95                                    | 1,04                |
| 1400                | -                       | 1176,7                        | 42,4 * <sup>1</sup>                      | -                            | -31,77                                    | -                   |
| 1600                | -                       | 1176,7                        | 44,8 * <sup>1</sup>                      | -                            | -34,40                                    | -                   |
| 1800                | -                       | 1176,7                        | 46,8 * <sup>1</sup>                      | -                            | -36,93                                    | -                   |

\*<sup>1</sup> Данные требуют уточнения.

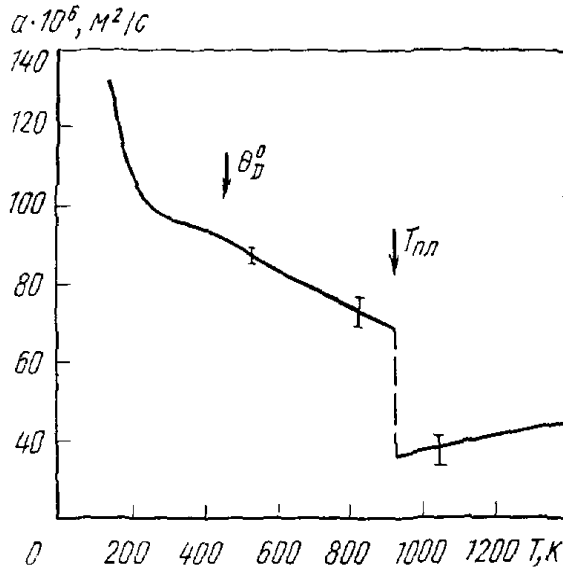
\*<sup>2</sup> Числитель - данные, полученные из произведения  $\lambda = adc_p$ ,  
знаменатель - данные, рекомендованные [6] (см. [9]).

\*<sup>3</sup> Числитель - данные, рекомендованные в работе [10],  
нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель - то же,  
скорректированные.

У алюминия наблюдаются высокие абсолютные значения коэффициента температуропроводности, которые характеризуются положительным температурным коэффициентом в жидкой фазе и отрицательным - для твердого состояния при температуре свыше 150 К.

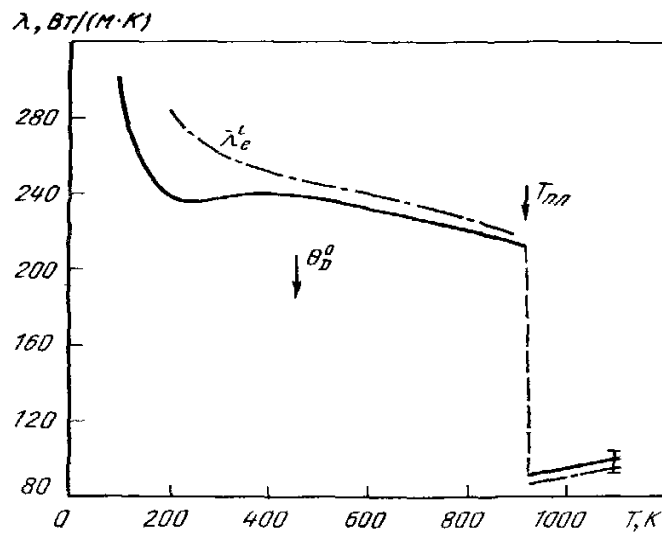
Приведенные на рисунке 1.2 результаты характеризуют металл в интервале температур 700-900 К с относительным остаточным сопротивлением, равным  $r=1600$  при погрешности 4%, при погрешности 8%

- за данными пределами [8].



**Рисунок 1.2** - Температурная зависимость коэффициента температуропроводности алюминия [8].

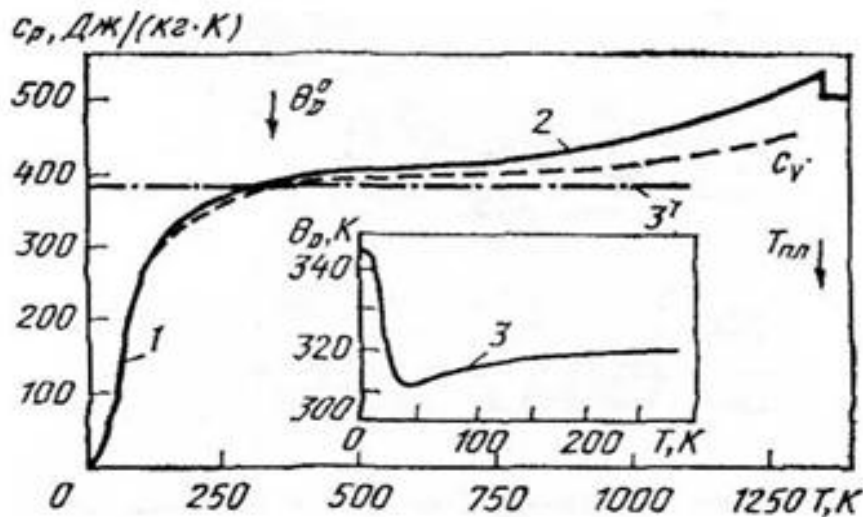
Как в жидком, так и в твёрдом состояниях высокая теплопроводность алюминия обусловлена его электронной составляющей (рисунок 1.3, где приведены данные для образца с  $r=1600$ ).



**Рисунок 1.3** - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) алюминия [12].

Авторы [11] подтверждают, что при 800 К доля решеточного вклада не превышает 2%, что значительно меньше погрешности приведенных результатов, когда доля составляет около 5%.

*Медь.* На рисунке 1.4 и в таблице 1.2 представлены сведения о теплоемкости меди, исследованной достаточно хорошо и обобщенной в справочниках [2, 4, 13]. Отметим, что новые данные [13] отличаются от приведенных в таблице 1.2 результатов [4] не более, чем на 0,01%. Как следует из рисунка 1.4, зависимость  $C_p(T)$  насыщается выше  $\theta_D^0$ , и небольшой (~30%) рост  $C_p$  выше  $3\theta_D^0$  обусловлен в основном энгармонизмом ( $C_p - C_v$ ) (согласно расчетам [13]  $C_p/C_v$  вблизи точки плавления достигает 20%). При плавлении теплоемкость меди уменьшается скачком примерно на 2% и в жидком состоянии не зависит от температуры. В целом погрешность приводимых значений теплоемкости меди при температурах выше 300 К составляет не более 2%, а в интервале 50-300 К - не более 1%. Коэффициент электронной теплоемкости меди  $\gamma_e = 0.688$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) [3].



**Рисунок 1.4** - Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ ) меди: [17]; 2 - [18];  $C_v$  счет [13]; 3 - температура Дебая [19].

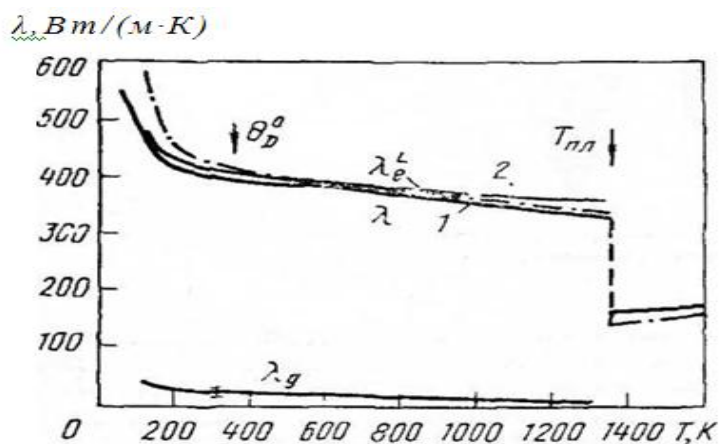
Сведения о коэффициенте температуропроводности меди приведены в таблице 1.2. Температуропроводность быстро уменьшается с повышением температуры (в 1.5 раза от 300 до 1300 К) и далее скачком до 75% при плавлении. В жидкой фазе, возможно, имеет некоторый рост  $a(T)$ , что требует дополнительных исследований. Поскольку данные, приведенные в таблице 1.2, связаны термодинамическим равенством  $\lambda = a c_p d$ , то погрешность приведенных значений  $a$  близка к таковой для  $\lambda$  и не превышает

3% ниже 1000 К, а в интервале 1000-1300 К равна ~5%.

**Таблица 1.2** - Теплофизические свойства меди [4, 7, 13-16]

| T, К  | $d, \text{г/см}^3$  | ср. Дж/кг·К         | $a \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ | $\lambda, \text{Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ |       | $\rho \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ | $\frac{L}{L_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{L}{L_0}$ | $\frac{C_p}{C_v}$ |
|-------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|--|-------|---|---|-------------------|
| 50    | -                   | -                   | -                                   | 1250   | -     | 0,0518                                      | -   | 1,001             |
| 100   | -                   | -                   | -                                   | 482  | -     | 0,348                                       | -   | 1,005             |
| 200   | -                   | -                   | 130                                 | 413  | -     | 1,048                                       | -   | 1,01              |
| 300   | 8,933               | 385,0               | 117                                 | 101,9  | 401*2 | 1,425                                       | 0,945   | 1,02              |
| 400   | 8,870               | 397,7               | 111                                 | 391,5  | 393*2 | 2,402                                       | 0,961   | 1,04              |
| 500   | 8,628               | 408,0               | 107                                 | 385,4  | 386*2 | 3,090                                       | 0,976   | 1,05              |
| 600   | 8,779               | 416,9               | 103                                 | 376,9  | 379*2 | 3,792                                       | 0,976   | 1,06              |
| 700   | 8,728               | 425,1               | 99,7                                | 369,7  | 373*2 | 4,514                                       | 0,976   | 1,08              |
| 800   | 8,656               | 432,9               | 96,3                                | 360,8  | 366*2 | 5,262                                       | 0,973   | 1,09              |
| 900   | 8,622               | 441,4               | 93,3                                | 355,3  | 359,2 | 6,041                                       | 0,979   | 1,11              |
| 1000  | 8,567               | 451,4               | 90,3                                | 349,2  | 352*2 | 6,858                                       | 0,979   | 1,13              |
| 1100  | 8,509               | 464,3               | 85,5                                | 337,6  | 346*2 | 7,717                                       | 0,972   | 1,15              |
| 1200  | 8,451               | 480,8               | 80,6                                | 327,5  | 339*2 | 8,626                                       | 0,970   | 1,18              |
| 1300  | 8,394               | 506,5               | 75,8                                | 322,1  | 332*2 | 9,592                                       | 0,972   | 1,20              |
| 1357. | 8,361* <sup>1</sup> | 525,2* <sup>1</sup> | 72,3* <sup>1</sup>                  | 317* <sup>1</sup>                                | -     | 10,171                                      | 0,970*1   | -                 |
| 6     | 8,00                | 513,9* <sup>1</sup> | 41,2* <sup>1</sup>                  | 175* <sup>1</sup>                                | -     | 21,01                                       | 1,08*1  | -                 |
| 1357. | 7,98                | 513,9               | 42,7                                | 42,7   | -     | 21,43                                       | 1,08  | -                 |
| 6     | 7,96                | 513,9               | 15,2                                | 15,2   | -     | 23,42                                       | 1,1   | -                 |
| 1400  |                     |                     |                                     |  |       |   |   |                   |
| 1600  |                     |                     |                                     |  |       |   |   |                   |

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности меди приведена на рисунке 1.5. Погрешность приведенных значений составляет 3-5% [12]. На том же рисунке показана фононная составляющая меди, рассчитанная в работе [11]. Она составляет лишь 2-3% при 700 К и уменьшается с повышением температуры.

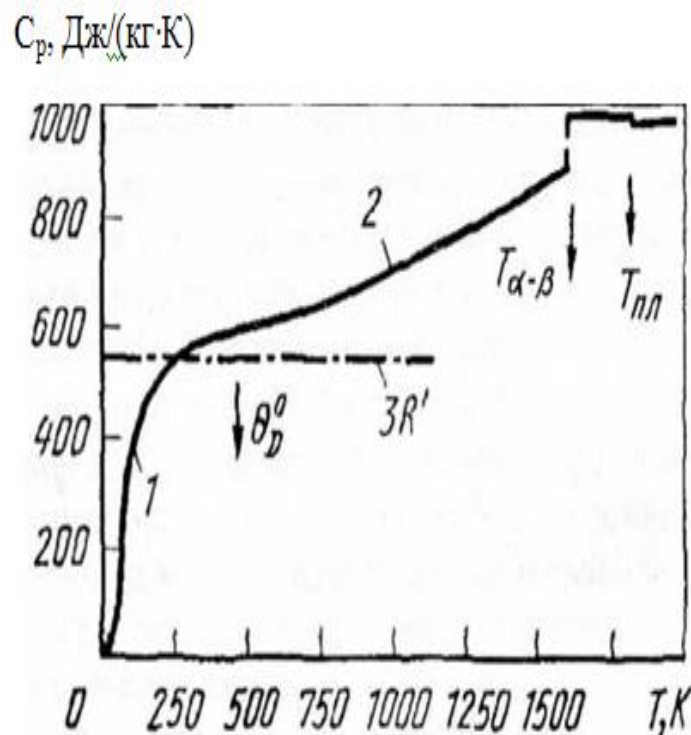


**Рисунок 1.5** - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) меди: 1 - [12]; 2 - [9];  $\lambda_g$  - расчеты [11].

*Скандий.* Скандий открывает собой ряд переходных металлов и, вместе с тем, является представителем ряда редкоземельных элементов. Последние отличаются специфическими кристаллическими структурами.

Сведения о теплоемкости скандия выше 273 К обобщены в справочниках [2, 21] и приведены на рисунке 1.6 и таблице 1.3. Отметим, что выше 1000 К теплоемкость существенно превышает классическое значение Дюлонга-Пти  $C_p^{кл} = 3R$  (на рисунке 1.6 и далее нанесены значения  $C_p^{кл} = 3R/M = 3R'$ , где  $M$  - атомная масса). Погрешность приведенных значений до температуры 1000 К и выше составляет ~10%.

Сведения о результатах измерения температуропроводности скандия содержатся в работах [7, 22-24]. В работе [8] содержатся результаты предварительных оценок. В работе [22] указывается на существенное влияние текстурованности и термомеханической обработки на температуропроводность. Усреднённые данные для поликристаллического скандия приведены в таблице 1.3. Погрешность приведенных результатов составляет 5-10%.



**Рисунок 1.6** - Температурная зависимость теплоемкости ( $C_p$ ) скандия:

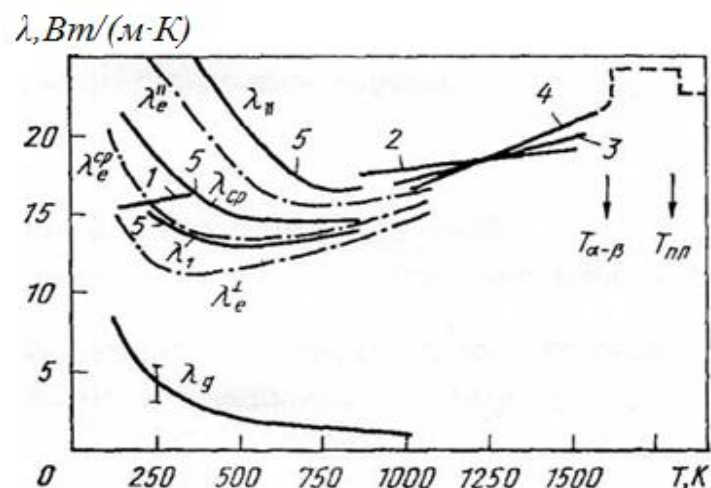
1 - [21]; 2 - [2].

**Таблица 1.3** - Теплофизические свойства скандия [2, 7, 8, 12, 14]

| $T, K$        | $d, \text{г/см}^3$ | $C_p, \text{Дж/(кг} \cdot \text{K)}$ | $a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$ | $\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{K)}$ | $\rho \cdot 10^8, \text{Ом} \cdot \text{м}$ | $L/L_0$ |
|---------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---------|
| 100           | -                  | -                                    | -                                   | -                                       | 12,2  | -       |
| 200           | -                  | -                                    | -                                   | -                                       | 30,3  | -       |
| 300           | 2,99               | 568                                  | 9,35                                | 15,85                                   | 52  | 1,12    |
| 400           | 2,98               | 586                                  | 9,15                                | 15,9                                    | 72  | 1,17    |
| 500           | 2,97               | 598                                  | 9,01                                | 16,0                                    | 91  | 1,18    |
| 600           | 2,96               | 611                                  | 8,85                                | 16,0                                    | 109   | 1,18    |
| 700           | 2,95               | 627                                  | 8,75                                | 16,2                                    | 124   | 1,17    |
| 800           | 2,94               | 647                                  | 8,65                                | 16,5                                    | 138   | 1,16    |
| 900           | 2,93               | 669                                  | 8,60                                | 16,9                                    | 151   | 1,15    |
| 1000          | 2,92               | 694                                  | 8,50                                | 17,2                                    | 163   | 1,15    |
| 1200          | 2,89               | 752                                  | 8,40                                | 18,2                                    | 186   | 1,15    |
| 1400          | 2,87 *             | 815                                  | 8,30                                | 19,4                                    | 204   | 1,13    |
| 1600          | 2,83 *             | 881                                  | 8,00                                | 19,9                                    | 218   | 1,12    |
| 1610 $\alpha$ | 2,83 *             | 884                                  | 8,00 *                              | 20,0 *                                  | 219 *                                       | -       |
| 1610 $\beta$  | -                  | 983                                  | -                                   | -                                       | -   | -       |
| 1610          | -                  | 983                                  | 9,0 *                               | 22 *                                    | -   | -       |
| 1814 $s$      | -                  | 983                                  | -                                   | -                                       | -   | -       |
| 1814 $l$      | -                  | 978                                  | -                                   | -                                       | -   | -       |
| 1900          | -                  | 978                                  | -                                   | -                                       | -   | -       |

\* Данные требуют уточнения.

Теплопроводность поликристаллического скандия при температурах 300-1500 К приведена на рисунке 1.7, на котором обобщены высокотемпературные данные [23-25] и низкотемпературные [12, 27]; погрешность составляет 10%.



**Рисунок 1.7** - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) скандия: 1 - [27]; 2 - [22]; поликристалл; 3 - [28]; 4 - [24]; 5 -  $\lambda, \lambda_1, \lambda_{cp}$  — оценки по аналогии с иттрием.



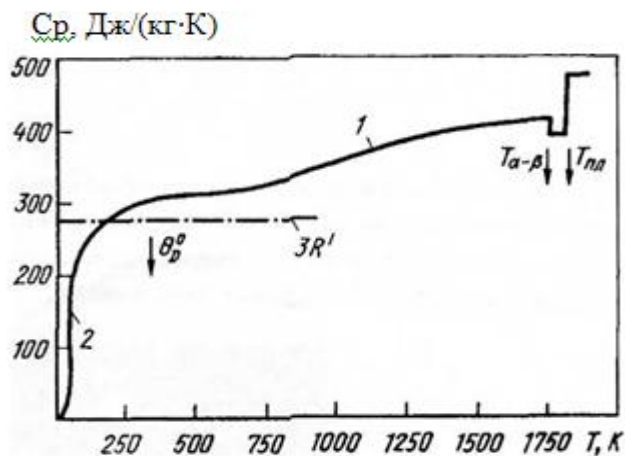
*Иттрий.* Как и скандий, иттрий при высоких и средних температурах имеет плотноупакованную гексагональную структуру и при 290 К параметры решетки составляют:  $a=0,36482$  нм,  $c=0,57318$ ,  $V=19,893$  м<sup>3</sup>/Г и  $d=4,469$  г/см<sup>3</sup> при 297 К. Решетка иттрия при 1761 К =  $T_{\alpha-\beta}$  трансформируется в кубическую [8, 29].

Сведения о теплоемкости иттрия представлены на рисунке 1.8 и в таблице 1.4. Выявлено, что температурная зависимость теплоемкости, пересекая в районе  $\theta_D^0$  классическое значение  $3R'$ , «насыщается» и остается почти постоянной до 800 К, однако вновь возрастает при более высоких температурах, почти вдвое превышая классические значения для иттрия в жидком состоянии.

Температуропроводность монокристаллического иттрия ( $r \approx 30$ ) изучалась [22] в интервале 700-1600 К (рисунок 1.9). Приведенные там же сведения для поликристаллов [30-32] лежат между результатами, полученными для гексагонального и перпендикулярного к нему направлениям, что, видимо, является следствием текстурованности образцов. Для монокристаллического иттрия данные обобщены в таблице 1.4.

Их погрешность  $\sim 5\%$ ; ниже 700 К данные получены экстраполяцией с погрешностью  $\sim 10\%$ .

Там же приведены оценки коэффициентов температуропроводности для направлений вдоль оси  $c$ .



**Рисунок 1.8** - Температурная зависимость теплоемкости ( $C_p$ ) иттрия:

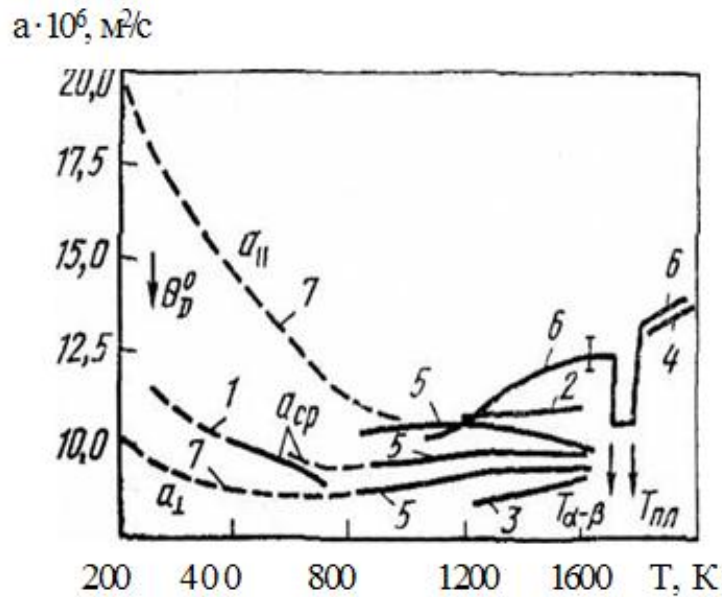
1- [2], 2 - [3].

Таблица 1.4 - Теплофизические свойства иттрия [2, 3, 7, 8]

| Т, К              | $d$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $C_p$ ,<br>Дж/(кг·К) | $a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с |       |          | $\lambda$ , Вт/(м·К) |             |                | $\rho \cdot 10^8$ , Ом·м |          |             | $L/L_0$ |
|-------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|-------|----------|----------------------|-------------|----------------|--------------------------|----------|-------------|---------|
|                   |                            |                      | $a$                                | $a_1$ | $a_{cp}$ | $\lambda$            | $\lambda_1$ | $\lambda_{cp}$ | $\rho$                   | $\rho_1$ | $\rho_{cp}$ |         |
| 100               | 4,495                      | -                    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | 7,9                      | 20,8     | 15,9        | -       |
| 200               | 4: 484                     | -                    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | 21,1                     | 48,2     | 40,9        | -       |
| 300               | 4.471                      | 298                  | 11.2                               | 8,9   | 9,6      | 14,9                 | 11,8        | 12,7           | 39,5                     | 80,5     | 66,7        | 1,16    |
| 400               | 4.459                      | 305                  | 10,9                               | 8,8   | 9,3      | 14,8                 | 11,9        | 12,6           | 55,7                     | 102,5    | 86,8        | 1,12    |
| 500               | 4,446                      | 303                  | 10,7                               | 8,6   | 9,2      | 14,9                 | 11,9        | 12,6           | 70,2                     | 121,3    | 104,2       | 1,08    |
| 600               | 4.432                      | 321                  | 10,5                               | 8,5   | 9,1      | 14,9                 | 12,1        | 12,9           | 88,2                     | 139,5    | 122,4       | 1,07    |
| 700               | 4.417                      | 329                  | 10,4                               | 8,5   | 9,1      | 15,1                 | 12,3        | 13,1           | 102,5                    | 155,5    | 137,8       | 1,05    |
| 800               | 4.401                      | 338                  | 10,5                               | 8,5   | 9,1      | 15,6                 | 12,6        | 13,5           | 119,0                    | 170,2    | 153,0       | 1,06    |
| 900               | 4.383                      | 346                  | 10,6                               | 8,6   | 9,1      | 16,1                 | 13,0        | 14,0           | 135,5                    | 182,3    | 166,6       | 1,06    |
| 1000              | 4.365                      | 355                  | 10,7                               | 8,9   | 9,4      | 16,6                 | 13,8        | 14,6           | 150,5                    | 193,5    | 179,1       | 1,07    |
| 1200              | 4.325                      | 372                  | 10,8                               | 9,4   | 9,6      | 17,4                 | 14,6        | 15,4           | 178,5                    | 211,0    | 200,1       | 1,05    |
| 1400              | 4.28 <sup>*1</sup>         | 389                  | 10,4                               | 9,3   | 9,6      | 17,3                 | 15,5        | 16,0           | 203,0                    | 219,0    | 213,6       | 1,0     |
| 1600              | 4,24 <sup>*2</sup>         | 406                  | 10,0                               | 9,7   | 9,8      | 17,2                 | 16,8        | 16,9           | 212,0                    | 224,0    | 219,6       | 0,95    |
| 1751 <sub>a</sub> | -                          | 419 <sup>*2</sup>    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | -                        | -        | -           | -       |
| 1751 <sub>B</sub> | -                          | 393 <sup>*2</sup>    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | -                        | -        | -           | -       |
| 1795 <sub>s</sub> | -                          | 393 <sup>*2</sup>    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | -                        | -        | -           | -       |
| 1795 <sub>l</sub> | -                          | 477 <sup>*2</sup>    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | -                        | -        | -           | -       |
| 200               | -                          | 477 <sup>*2</sup>    | -                                  | -     | -        | -                    | -           | -              | -                        | -        | -           | -       |

\*1 Данные получены экстраполяцией.

\*2 Данные требуют уточнения.



**Рисунок 1.9** - Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $a$ ) иттрия: 1-4 - соответственно [8, 30-32] для поликристалла; 5 - [22] для монокристалла вдоль оси  $c$  ( $a_{11}$ ) и перпендикулярно к ней ( $a_1$ );  $a_{cp}=a_{поли}$ ; 6 - [24]; 7 - интерполяция данных [22].

## 1.2. Особенности высокотемпературного окисления алюминия и его сплавов с кремнием [33-35]

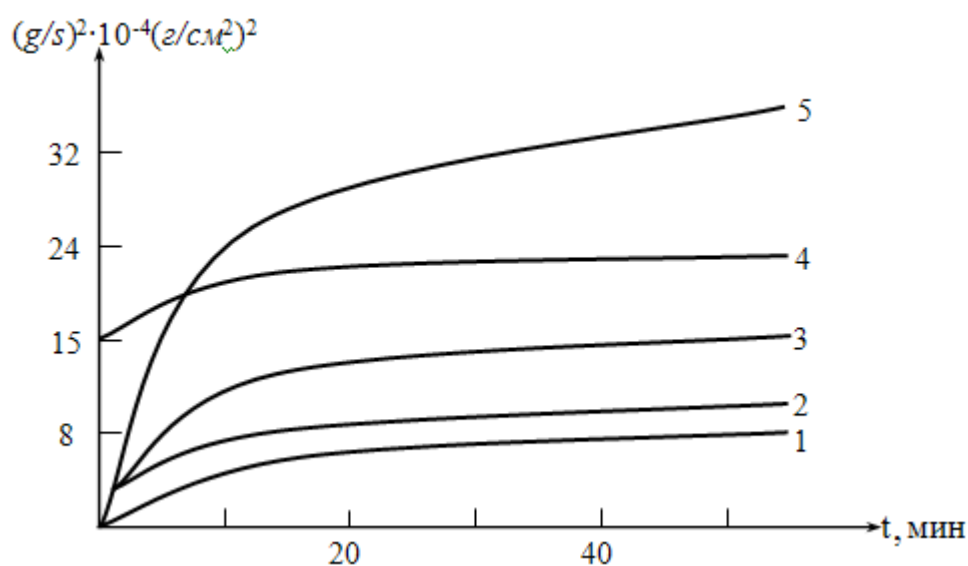
*Окисление алюминия.* Многие исследования кинетики окисления алюминия относятся к температурам, которые не превышают точку плавления металла. Образование тонкой оксидной плёнки подчиняется параболическому закону, далее через 6-8 часов после начала реакции отмечается замедление окисления.

При электронографическом исследовании плёнок, получаемых при окислении кремния в высокотемпературном режиме [36] отмечается, что плёнки оказываются аморфными независимо от метода получения. На электроннограммах присутствуют два диффузионных отрезка, которые соответствуют брэгговским расстояниям  $4.14E$  и  $1.24E$ . Рентгеноструктурным исследованием аморфных пленок по кривым радиального распределения и интенсивности подтверждено, что структура  $\alpha$ -кристоболита и структура ближнего порядка совпадают.

При сравнении рентгенограмм оксидных пленок, проведенных при окислении кремния в интервале температур от 1550 до 1610°C показано, что на структуру образующихся пленок существенно влияет состав газовой фазы.

При окислении чистым кислородом кремния отмечаются линии, показывающие на присутствие  $\alpha$ -кристоболита. Данная форма существования кремнезёма при изучении оксидной пленки на инфракрасном спектрофотометре подтверждена появлением полос поглощения 495, 622, 800, 1100 и 1196  $\text{см}^{-1}$ .

Основным отличием от спектра тридимита и кварца является наличие в спектре кристоболита полосы в области 622  $\text{см}^{-1}$  [38]. На рисунке 1.10 представлены результаты окисления осушенным воздухом и кислородом жидкого кремния в интервале температур от 1550 до 1610°C.



**Рисунок 1.10** - Окисление жидкого кремния осушенным воздухом и кислородом: 1-3 - кислородом, соответственно при 1550, 1575 и 1610°C; 4-5 - воздухом при 1580 и 1610°C [36].

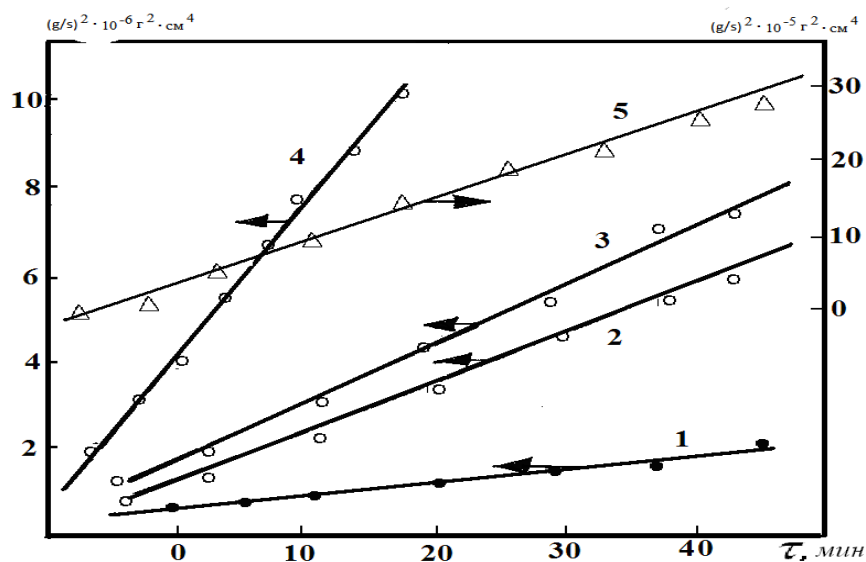
При окислении алюминия в интервале 350-475°C также был установлен параболический закон [35]. В данном процессе энергия активации составляет 22.8 ккал/моль. При использовании монометрического метода авторы [34] показали, что при давлениях 6-200 торр. и температурах 520-650°C при

понижении давления кислорода в газовой фазе увеличивается скорость окисления алюминия.

При этом зависимость  $K_p$  от деления выражается уравнением:

$$K = 19.5P^{-1/2} \cdot 10^{-6}, \quad (1.1)$$

а энергия процесса активации равна 55.18 ккал/моль. На рисунке 1.11 представлены кинетические кривые процесса окисления алюминия при температурах от 800 до 1560°C [34]. Начальные участки кривых окисления до 30-40 мин показывают на параболический характер кинетики окисления жидкого алюминия и располагаются в координатах  $(g/s)^2$ - $\tau$  прямолинейно. После 40 мин протекания процесса отмечается снижение привеса оксидной пленки.



**Рисунок. 1.11** - Кинетические кривые окисления алюминия: 1 - 800°C, 2 - 1000°C, 3 - 1400°C, 4 - 1500°C, 5 - 1550°C [33].

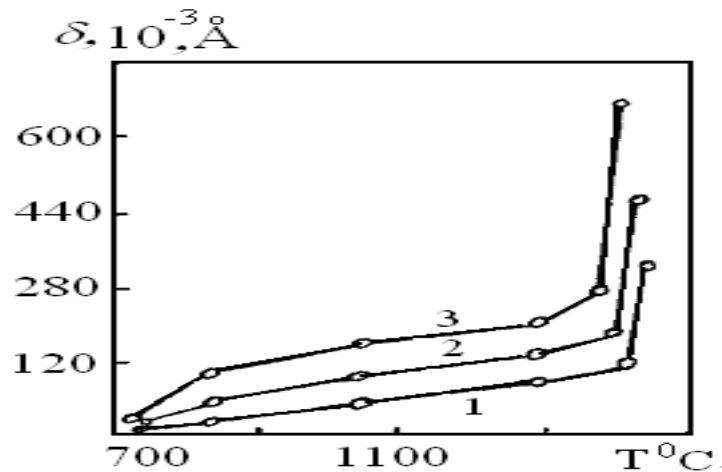
При преобразовании уравнения (1.1) отмечается параболическая зависимость - толщина оксидного слоя изменяется во времени.

$$X^2 = Ki + c. \quad (1.2)$$

При рентгеноструктурном исследовании оксидных пленок, полученных при температурах до 1570°C на жидком алюминии [35] отмечается, что структурой образовавшегося оксида является модификация  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (корунд), которая подтверждена результатами интенсивностей

дифрактограммы оксида и данными по межплоскостным расстояниям. На рисунке 1.12 приводится толщина образующихся на металле пленок за различный период окисления.

*Окисление жидкого кремния.* Большой интерес представляет изучение процесса окисления кремния, который широко используется в производстве чёрных и цветных металлов, электронике, радиотехнике и т.д. Кремний имеет высокую температуру плавления, равную 1687 К, его подвергали окислению кислородом воздуха при  $P_{O_2}=0.21$  атм. при 1703 и 1853 К, то есть температурах, близких к температуре плавления и с перегревом в 153 К над точкой плавления.



**Рисунок 1.12** - Толщина образующихся на алюминии пленок при температурах 700-1570°C: 1 - время окисления 5 мин; 2 – 10 мин; 3 - 15 мин [35].

При использовании чистого кремния процесс окисления происходит относительно быстро в течение 2-5 мин. Отмечается незначительная прибыль веса, кривые окисления имеют параболический характер, к 20-й минуте окисление кремния практически завершается. Окисление чистого кремния сопровождается образованием плотной оксидной плёнки, имеющей кислородные вакансии. При 1703 К истинная скорость окисления равна -  $6,6 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·сек. Отмечается достаточно высокая кажущаяся энергия активации окисления, составляющая 175.9 кДж/моль, что приближается к литературным данным (таблица 1.5).

**Таблица 1.5** - Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления жидкого кремния [37]

| Элемент | Температура плавления, К | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления ( $K \cdot 10^{-4}$ ), $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---------|--------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| Si      | 1687                     | 1703                     | 6.6  | 175,0                                 |
|         |                          | 1853                     | 18.8   |                                       |

*Окисление жидких сплавов системы алюминий-кремний* [38-40]. Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий-кремний, сплавы для исследования были получены авторами [38-40] в доэвтектической, эвтектической и заэвтектической областях, чтобы установить зависимость энергии активации процесса окисления.

Окисление чистого алюминия проводилось при температурах 973, 1023 и 1073 К. При повышении температуры отмечается увеличение удельной массы образца ( $g/s$ ) в зависимости от времени. Жидкий алюминий интенсивно окисляется в первые 20 минут по прямолинейному характеру. Далее формируется защитный оксидный слой, состоящий в основном из  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , отмечается снижение процесса окисления, при котором характер кривых имеет параболический вид. Дальнейшее окисление до 60 мин не приводит к заметному росту удельной массы. При температурах 973-1073 К скорость окисления жидкого алюминия находится в интервале от  $2.78 \cdot 10^{-4}$  до  $6.6 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$ , что соответствует литературным данным. Величина кажущейся энергии активации процесса окисления равна 74.48 кДж/моль.

Увеличение истинной скорости окисления (до  $7.5 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$  при 1073 К) происходит за счёт модифицирования алюминия двумя мас.% кремния, при этом энергия активации окисления снижается 65.32 кДж/моль и процесс носит параболический характер. Скорость окисления процесса увеличивается при повышении температуры от 973 до 1023 и 1073 К. При

973 К формирование защитного оксидного слоя на сплаве завершается к тридцатой минуте, при повышении температуры до 1073 К этот процесс протекает значительно быстрее, завершаясь в течение 15-20 минут.

При температурах 973, 1023 и 1073 К исследовалось окисление сплавов, содержащих 4 и 8 мас.% кремния. Кинетические кривые подтверждают параболический характер взаимодействия расплава с газовой фазой, при котором диффузионные процессы являются лимитирующими. В зависимости от температуры скорость окисления данных сплавов находится в пределах от 3,6 до 9,2 кг·м<sup>-2</sup>·сек для сплавов с содержанием кремния 4 мас.%; и от 3.7 до 14.1 кг·м<sup>-2</sup>·сек - для сплавов с содержанием кремния 8 мас.%. Величина кажущейся энергии активации окисления изученных сплавов составила 64.90 и 61.12 кДж/моль, соответственно [37].

Более интенсивно протекает окисление околоэвтектического (10% кремния) и эвтектического (12.6% кремния) сплавов, для которых первоначальная скорость окисления достаточно высока и соответствует привесу образца 40-105 мг/см<sup>2</sup>.

Для данных сплавов окончательное формирование защитной плёнки происходит к 15-20 минутам. Для сплава эвтектического состава интенсивная скорость окисления при 873, 923 и 973 К равна, соответственно,  $8.30 \cdot 10^{-4}$ ,  $12.22 \cdot 10^{-4}$  и  $14.17 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек. Величина кажущейся энергии активации данного процесса составляет 51.08 кДж/моль [37].

Сопоставляя результаты термодинамических исследований и данные физико-химического анализа жидких сплавов Al-Si, можно сделать вывод о сложном строении расплавов силуминов, изменяющихся в зависимости от температуры и состава. При небольших перегревах физико-химические свойства жидких сплавов Al-Si близки к свойствам растворов с положительными отклонениями от идеальности, в то время как при высоких температурах установлено образование промежуточных метастабильных фаз. Согласно термодинамическим данным, для расплавленных силуминов характерны отрицательные отклонения от идеальности, что вызвано не



тепловым, а энтропийным членом гиббсовской свободной энергии.

Анализ структурной диаграммы жидкой фазы системы Al-Si свидетельствует, что при плавлении элементов с рыхлой структурой в твёрдом состоянии образуются микрообласти с упаковкой двух типов: упаковкой, характерной для кристаллов, и с плотной упаковкой, характерной для металлической межатомной связи. Подобная картина должна быть и в жидких сплавах металл-элемент с рыхлой упаковкой в твёрдой фазе (Si, Ge и др.). Поэтому с учётом рассмотренных выше данных физико-химического анализа жидких силуминов, центральная область (при низких температурах) структурной диаграммы жидких сплавов Al-Si соответствует, видимо, состоянию  $J(Al)+(Si_M)+(Si_K)$ , где  $(Si_M)$  - кремний, находящийся в металлическом состоянии,  $(Si_K)$  - кремний в ковалентном состоянии [37-40].

Можно полагать, что структура расплава в области  $J(Al)+(Si_M)+(Si_K)$  представляет собой раствор кремния в алюминии со статическим распределением атомов, в котором имеются группировки (кластеры) атомов  $(Si_M)$  и  $(Si_K)$ . При повышении температуры и переходе через область порядок  $\leftrightarrow$  беспорядок кремний полностью переходит в металлическое состояние:  $(Si_K) \rightarrow (Si_M)$ , чему соответствует область  $J_{(Al)}+(Si_M)$  (аналогичная область имеется на структурной диаграмме (Al-Ge) [37].

При окислении силуминов, содержащих 16 и 25 мас.% кремния, начальный этап окисления значительно увеличивается при понижении температуры. После 20-25 минут отмечается начало формирования оксидных плёнок, процесс заканчивается к 40-50 минутам, что связано с протеканием на поверхности расплава сложных процессов при формировании оксидных плёнок. Формирование оксидных плёнок идёт быстрее при повышенных температурах и с минимальным количеством кислородных вакансий. О параболическом законе окисления указанных сплавов свидетельствует также прямолинейная зависимость  $(g/S)^2$ - $\tau$ . Величина кажущейся энергии активации окисления в промежутке первых 15-20 минут взаимодействия с кислородом газовой фазы для сплава с 16 мас.%

кремния равна 68.67 кДж/моль, для сплава с 25 мас.% кремния равна 87.30 кДж/моль [37].

Исследованию подвергались также жидкие сплавы, содержащие 40, 50, 60 и 80 мас.% кремния, а также чистый кремний. Окисление данных сплавов производилось в интервале температур 1223-1673 К, то есть превышающих линию ликвидуса на 50, 100, 150°C для каждого конкретного сплава. Окисление данных сплавов характеризуется относительно высоким уровнем окисления в первоначальный период. Для сплава с 80 мас.% кремния прибыль массы достигает 160 мг/см<sup>2</sup> при 1673 К. При этих условиях истинная скорость окисления равняется  $25.0 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>2</sup>·сек. Окисление данных групп сплавов протекает по параболическому характеру. Величина кажущейся энергии активации окисления составляет: сплава с 40 мас.% кремния - 103 кДж/моль, сплава с 80 мас.% кремния - 159 кДж/моль [37].

Скорость окисления процесса увеличивается при добавлении кремния до 12.6 мас.%, при этом уменьшается кажущаяся энергия активации окисления сплавов эвтектического состава. Как отмечалось выше, в эвтектических сплавах благодаря появлению кластеров кремния, обладающих структурой, близкой к структуре кристаллического кремния с устойчивой  $sp^3$ -конфигурацией электронов, с увеличением концентрации кремния увеличивается кажущаяся энергия активации окисления, что свидетельствует о значительном затруднении диффузионных процессов в оксидной пленке жидкого металла.

Состав продуктов окисления жидких сплавов системы Al-Si методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах в основном состоит из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и силлиманита. Только в продуктах окисления сплава, содержащего 80 мас.% кремния, наряду с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> обнаружены полосы поглощения, относящиеся к SiO<sub>2</sub> (465, 1030 см<sup>-1</sup>). Характеристические линии на ИК-спектрах относятся к продуктам окисления сплавов алюминия с кремнием.

### 1.3. Анодное поведение сплавов систем Al-PЗМ (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd) [41-44]

В литературе имеется недостаточно информации об электрохимическом поведении легированного редкоземельными металлами (PЗМ) алюминия. При взаимодействии алюминия и PЗМ происходит образование некоторых интерметаллических соединений, из которых фазы состава  $RAI_4$  (где R – PЗМ) находятся в равновесии с твёрдым раствором алюминия [41-44].

Авторами [41] исследования проводились по методике, описанной в работе [45]. Потенциодинамические кривые при разных скоростях развёртки (5.10 и 20 мВ/с) показали, что из-за быстрой пассивации рабочей поверхности электрода область активного растворения выявляется слабо при скоростях развёртки 5 и 10 мВ/с. Однако, при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с на потенциодинамических кривых область активного растворения алюминия проявляется наиболее чётко. На полученных, таким образом, потенциодинамических кривых определяли потенциалы репассивации ( $E_{\text{реп.}}$ ), питтингообразования ( $E_{\text{п.о.}}$ ), плотность токов начальной пассивации ( $E_{\text{н.п.}}$  и  $i_{\text{н.п.}}$ ). Представленные ниже результаты исследований коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с PЗМ даны по двум методикам - при высокой скорости развёртки потенциала (5, 10, 20 мВ/с) [46] и при низкой - в виде поляризационных кривых обратного и прямого хода при скорости развёртки потенциала 1 мВ/с [47].

*Сплавы системы алюминий-скандий* [48]. По методике, разработанной в работе [46] авторами [49] изучено анодное поведение алюминия, легированного скандием в количестве до 2 мас.%. Исследованиями подтверждено, что при легировании скандием алюминия электродный потенциал последнего смещается в область положительных значений. Если у алюминия за 1 ч выдержки электродный потенциал составляет 1.04 В, то у легированного 2.0 мас.% скандия алюминия он составляет 0.81 В. При этом на электродный потенциал алюминия сильно влияют добавки скандия в

пределах его растворимости (0.01-0.5%) в твёрдый алюминий. При добавлении в сплав 0.5 мас.% скандия электродный потенциал сплава составляет 1.01-0.02 В. Электродные потенциалы облагораживаются при увеличении концентрации скандия. На потенциодинамических кривых алюминиево-скандиевых сплавов отмечается присутствие одного пика, интенсивность которого по мере роста содержания скандия снижается. Например, когда у нелегированного алюминия плотность тока начала пассивации ( $i_{Нп}$ ) равна 0.9 мА/см<sup>2</sup>, то у сплава, легированного 0.5% скандием она составляет 0.4 мА/см<sup>2</sup> (таблица 1.6).

**Таблица 1.6** - Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-скандий в среде 3% раствора NaCl [49]

| Содержание<br>Sc в алюминии,<br>мас.% | -E <sub>ст.</sub> | -E <sub>н.п.</sub> | -E <sub>п.п.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | Скорость коррозии               |   |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|---|
|                                       | В                 |                    |                    |                    | $i_{корр.}$<br>А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/м <sup>2</sup> · час |
| -                                     | 1.04              | 1.60               | 1.42               | 0.600              | 0.90                            | 0.22  |
| 0.01                                  | 1.04              | 1.65               | 1.50               | 0.630              | 0.50                            | 0.19  |
| 0.06                                  | 1.01              | 1.62               | 1.40               | 0.620              | 0.50                            | 0.20  |
| 0.10                                  | 1.01              | 1.62               | 1.40               | 0.630              | 0.54                            | 0.13  |
| 0.50                                  | 1.02              | 1.55               | 1.35               | 0.640              | 0.40                            | 0.08  |
| 1.00                                  | 0.93              | 1.50               | 1.10               | 0.600              | 1.08                            | 0.20  |
| 2.00                                  | 0.81              | 1.38               | 1.15               | 0.600              | 1.00                            | 0.19  |

Особенно интенсивно уменьшают  $i_{Нп}$  малые добавки (0.01-0.05 мас.%) скандия. Зависимость  $i_{Нп}$  от состава для алюминиево-скандиевых сплавов показывает, что малые добавки скандия в алюминий повышают коррозионную стойкость алюминия. При увеличении концентрации модифицирующего элемента до 2 мас.% отмечается повышение плотности тока активного растворения по сравнению с нелегированным металлом. Модифицирование алюминия скандием в концентрации до 0.5% снижает плотность тока полной пассивации от 0.22 до 0.08 мА/см<sup>2</sup>, при этом

практически не влияя на потенциал питтингообразования алюминия. По мере роста концентрации легирующего элемента отмечается снижение в положительную область потенциала коррозии сплавов. При этом происходит сужение ширины пассивной области, особенно для сплавов, которые содержат 1-2% скандия.

*Сплавы системы алюминий-иттрий* [41, 49]. При добавлении к алюминию иттрия незначительно снижается плотность тока полной пассивации алюминия, достигая минимального значения плотности тока ( $E$ ), равного 17 мА/см<sup>2</sup>. Для алюминия плотность тока 0.22 мА/см<sup>2</sup> соответственна сплаву с 0.1-0.5% иттрия. При легировании алюминия иттрием потенциал питтингообразования алюминия, равный 600 мВ, сдвигается в область отрицательных значений. Так, потенциал питтингообразования сплава с 10.0% иттрия равен 700 мВ. Добавки скандия и иттрия заметно снижают величину тока начала пассивации алюминия в 3% растворе NaCl. Скорость развёртки потенциала составляет 10 мВ/с (таблица 1.7) [41, 49].

**Таблица 1.7** - Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-иттрий в среде 3% раствора хлористого натрия [49]

| Содержание Y в системе Al-Y, мас.% | -E <sub>п.п.</sub> | -E <sub>н.п.</sub> | E <sub>п.о.</sub> | Скорость коррозии                    |  |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|--|
|                                    | В                  |                    |                   | i <sub>кор.</sub> , А/м <sup>2</sup> | K·10 <sup>-3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·час |
| 0                                  | 1.60               | 1.42               | 0.60              | 0.90                                 | 0.22                                       |
| 0.01                               | 1.72               | 1.54               | 0.69              | 0.49                                 | 0.18                                       |
| 0.10                               | 1.75               | 1.63               | 0.67              | 0.45                                 | 0.17                                       |
| 0.50                               | 1.74               | 1.63               | 0.68              | 0.47                                 | 0.17                                       |
| 1.00                               | 1.77               | 1.60               | 0.68              | 0.83                                 | 0.20                                       |
| 3.00                               | 1.77               | 1.52               | 0.70              | 0.83                                 | 0.20                                       |
| 5.00                               | 1.75               | 1.55               | 0.70              | 0.86                                 | 0.18                                       |
| 10.00                              | 1.74               | 1.56               | 0.70              | 0.91                                 | 0.18                                       |

При повышении в алюминии концентрации иттрия величина  $i_{Нп}$  увеличивается, достигая уровня для нелегированного металла при

концентрации иттрия 10.0%.

*Сплавы системы Al-La* [41, 50]. Изучение коррозионно-электрохимических свойств сплавов системы Al-La в среде 3% хлорида натрия показало, что при выдержке данных сплавов в течение 400 часов электродные потенциалы существенно не меняются и являются достаточно стабильными. В алюминиево-лантановых сплавах проводились исследования зависимости стационарных потенциалов от времени выдержки, которые выявили, что при добавлении к алюминию лантана электродный потенциал системы смещается в область более положительных значений (таблица 1.8) [41, 50].

**Таблица 1.8** - Изменение электродных потенциалов сплавов системы Al-La во времени [50]

| Содержание La в алюминии, мас.% | Электродный потенциал (E, В) при времени выдержки, час |       |       |       |
|---------------------------------|--|-------|-------|-------|
|                                 | 1  | 100   | 200   | 400   |
| -                               | 1.040  | 1.050 | 1.030 | 1.040 |
| 0.05                            | 0.970  | 0.950 | 0.960 | 0.960 |
| 0.10                            | 0.860  | 0.860 | 0.880 | 0.870 |
| 0.4                             | 0.740  | 0.720 | 0.720 | 0.720 |
| 1.0                             | 0.740  | 0.800 | 0.790 | 0.730 |
| 4.0                             | 0.840  | 0.880 | 0.850 | 0.850 |
| 7.0                             | 0.850  | 0.830 | 0.840 | 0.850 |
| 10                              | 0.820  | 0.790 | 0.800 | 0.860 |
| 12                              | 0.800  | 0.840 | 0.840 | 0.800 |
| 15                              | 0.790  | 0.840 | 0.900 | 0.800 |

При легировании алюминия лантаном в концентрации до 1.0 мас.% происходит снижение электродного потенциала. Далее при повышении концентрации легирующего элемента с 4.0 до 10.0% наблюдается устойчивое снижение, а затем (в сплавах, содержащих 12.0-15.0% лантана) – постепенный рост величины стационарных потенциалов.

В целом стационарные потенциалы сплавов, содержащих максимальное количество лантана (12-15%), на 150-200 мВ меньше, чем у алюминия.

Из данных таблицы 1.8 видно, что стационарные потенциалы алюминиевых сплавов, содержащих различное количество лантана, существенно не зависят от времени выдержки в электролите 3% NaCl.

При изучении потенциодинамических кривых алюминиево-лантановых сплавов, снятых в растворе 3% NaCl при скоростях развёртки потенциала 5 и 10 мВ/с видно, что при модифицировании алюминия лантаном (0.05 мас.%) отмечено незначительное уменьшение питтингообразования, полной пассивации, а также токов пассивации. При увеличении концентрации лантана в алюминии от 1.0 до 7.0 мас.% заметно увеличиваются плотности токов пассивации и полной пассивации, а питтингообразование при этом в 2 раза превышает значения для нелегированного металла. При дальнейшем увеличении концентрации модифицирующего металла до 12.0 мас.% незначительно возрастает плотность тока пассивации и питтингообразования. На пересечении эвтектической точки (в сплаве, содержащем 15.0 мас.% лантана) отмечается скачкообразное увеличение токов пассивации, полной пассивации и питтингообразования, что, по-видимому, зависит от наложения внешнего потенциала первично закристаллизовавшейся фазы  $LaAl_4$  при интенсивном растворении.

В доэвтектических сплавах, вероятно, при коррозионном разрушении плотность тока незначительно изменяет свои значения с увеличением концентрации лантана. На диаграмме алюминий-лантан интенсивный рост плотности тока коррозии происходит лишь при переходе эвтектической точки [50].

Таким образом, можно сделать вывод, что незначительное добавление лантана к алюминию практически не оказывают влияния на потенциал язвенной коррозии; плотности тока пассивации и язвенной коррозии при этом увеличиваются. Показано, что стационарный потенциал алюминия при

легировании его до 1.0 мас.% лантаном сдвигается в положительную область и с дальнейшим ростом концентрации лантана практически не изменяется.

*Сплавы системы алюминий-церий* [41]. В литературе имеются противоречивые данные об коррозии легированного церием алюминия. Имеются сведения, как о незначительном снижении коррозионной стойкости, так и об её увеличении [41, 50, 51]. При изучении зависимости изменения от времени выдержки электродных потенциалов алюминиево-цериевых сплавов в среде 3% хлорида натрия выявлено, что стационарный потенциал при выстаивании в течение 500 часов изменяется незначительно.

При увеличении в алюминии концентрации церия (до 1.0 мас.%) отмечен незначительный сдвиг стационарного потенциала в область положительных значений, далее с увеличением концентрации легирующего элемента до 12 мас.% отмечается повышение потенциала до уровня нелегированного металла. При сдвиге потенциала в область положительных значений отмечено незначительное уменьшение значений плотностей токов начала и полной пассивации (таблица 1.9). Большие концентрации церия незначительно отодвигают в отрицательную область потенциал питтингообразования алюминия.

**Таблица 1.9** - Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-церий в среде 3% NaCl (скорость развёртки потенциала 5мВ/с) [49]

| Содержание Се<br>в алюминии,<br>мас.% | -E <sub>н.п.</sub> | -E <sub>п.п.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | Скорость коррозии                        |   |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|---|
|                                       | В                  |                    |                    | i <sub>корр.</sub> ,<br>А/м <sup>2</sup> | K·10 <sup>-3</sup> ,<br>г/м <sup>2</sup> ·ч |
| -                                     | 1.600              | 1.400              | 0.600              | 0.16                                     | 0.18  |
| 0.05                                  | 1.200              | 1.000              | 0.600              | 0.12                                     | 0.14  |
| 0.1                                   | 1.100              | 1.010              | 0.600              | 0.10                                     | 0.14  |
| 0.4                                   | 1.100              | 1.100              | 0.610              | 0.11                                     | 0.14  |
| 1.0                                   | 1.200              | 1.100              | 0.610              | 0.12                                     | 0.12  |
| 7.0                                   | 1.300              | 1.200              | 0.610              | 0.10                                     | 0.12  |
| 10.0                                  | 1.300              | 1.200              | 0.620              | 0.12                                     | 0.12  |
| 12.0                                  | 1.300              | 1.180              | 0.650              | 0.20                                     | 0.14  |



В работе [52] рассматривается возможность использования сплавов системы Al-Ce, как протекторный материал для защиты стали от коррозии в водных средах. Испытывали сплавы алюминия с содержанием церия 0.02; 0.2 и 2.0 мас.% по массе и техническим мишметаллом, основу которого составляет церий. Площадь образцов для потенциодинамических исследований 1 см<sup>2</sup>.

При исследовании коррозионно-электрохимического поведения сплавов данных систем были изучены зависимости электродных потенциалов при выдержке в электролите в течение 1 часа, в результате выявлено, что при легировании алюминия празеодимом и неодимом его электродный потенциал смещается в область положительных значений (таблица 1.10).

**Таблица 1.10** - Электродные потенциалы (-E, В) сплавов систем Al-Pr (числитель) и Al-Nd (знаменатель) в течение часа выдержки в 3% растворе NaCl [53]

| РЗМ,<br>мас.% | 0.0  | 0.01 | 0.05 | 0.1  | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 12.0 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| -E, В         | 1.04 | 0.91 | 860  | 0.78 | 0.90 | 0.99 | 1.00 | 1.02 | 1.03 |
|               |      | 1.00 | 1.01 | 0.74 | 0.97 | 0.97 | 0.98 | 1.00 | 1.05 |

При переходе границы однофазной области в этих системах (сплавах, содержащих более 0.1 мас.% РЗМ) наблюдается плавное увеличение электродного потенциала. Далее электродные потенциалы сплава и алюминия становятся равными по мере приближения к эвтектической точке (12%).

*Сплавы системы алюминий-неодим* [41, 53]. Характеристики электрохимических значений сплавов системы алюминий-неодим сняты авторами [53] при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с и приведены в таблице 1.11. Из таблицы видно, что добавки к алюминию празеодима и неодима, также других РЗМ, незначительно сдвигают несколько потенциал питтингообразования алюминия в область отрицательных значений.

Небольшие добавки этих элементов оказывают влияние на интенсивное снижение плотности тока начала пассивации.

**Таблица 1.11** - Электрохимические характеристики (х.с.в.) сплавов системы Al-Nd в среде 3% раствора хлористого натрия [53]

| Содержание Nd<br>в алюминии,<br>мас. % | -E <sub>н.п.</sub> | -E <sub>п.п.</sub> | -E <sub>по.</sub> | Скорость коррозии                        |   |
|--|--------------------|--------------------|-------------------|--|---|
|  | В                  |                    |                   | $i_{\text{корр.}}$ ,<br>А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/м <sup>2</sup> · ч |
| -                                      | 1.600              | 1.42               | 0.60              | 0.90                                     | 0.22  |
| 0.01                                   | 1.650              | 1.45               | 0.58              | 0.33                                     | 0.13  |
| 0.05                                   | 1.650              | 1.48               | 0.60              | 0.38                                     | 0.12  |
| 0.1                                    | 1.640              | 1.47               | 0.60              | 0.35                                     | 0.14  |
| 0.5                                    | 1.660              | 1.50               | 0.60              | 0.38                                     | 0.14  |
| 2.0                                    | 1.680              | 1.49               | 0.62              | 0.47                                     | 0.12  |
| 5.0                                    | 1.620              | 1.42               | 0.63              | 0.54                                     | 0.12  |
| 12.0                                   | 1.610              | 1.39               | 0.62              | 0.56                                     | 0.18  |

Изучена зависимость тока начала пассивации  $i_{\text{Н.п}}$  (мА/см<sup>2</sup>) от содержания в алюминии неодима празеодима. Из анализа потенциодинамических кривых алюминия и его сплавов с неодимом видно, что, как и в других системах алюминия с РЗМ, что на всех анодных кривых отмечается один максимум, значение которого при концентрациях легирующего элемента 0.1-6.5 мас.% снижается более чем в 2 раза.

Также значительно снижают токи начала пассивации малые добавки неодима (0.01 мас.%), однако уступают более высоким его содержаниям по эффективности. При повышении от 2 до 12 мас.% концентрации легирующего элемента отмечается незначительный рост тока пиков потенциодинамических кривых, который не достигает уровня для исходного металла и мало зависит от концентрации неодима.

Изучение зависимости плотности тока активного растворения потенциодинамических кривых от содержания в алюминии неодима

показало, что добавки неодима в концентрациях от 0.04 до 0.05 мас.% эффективно уменьшают ток активного растворения алюминия в среде 3% раствора NaCl.

У легированного неодимом алюминия за счёт уменьшения интенсивности пика активного растворения потенциодинамических кривых отмечено незначительное расширение пассивной области. Добавки неодима к алюминию марки А995 практически не оказывают влияния на потенциал питтингообразования [53].

При концентрации РЗМ в алюминии от 0.1 до 0.5 мас.% наблюдается смещение потенциала коррозии в область положительных значений, далее с увеличением концентрации модифицирующего элемента отмечается снова сдвиг потенциалов в область отрицательных значений. Это объясняется тем, что при больших скоростях охлаждения сплавов, имевших место в нашем случае, заметно увеличивается растворимость РЗМ в алюминии и пересыщенный твёрдый раствор алюминия характеризуется более положительным потенциалом коррозии и невысокой скоростью электрохимической коррозии. Однако с появлением в структуре сплавов эвтектики ( $\varphi$ -Al+R<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>) картина заметно изменяется. Помимо структурного фактора большое значение имеет также образующаяся в результате легирования алюминия оксидная плёнка [53].

#### **1.4. Структура применения высокочистого алюминия и его сплавов [54]**

В литературе отсутствуют сведения об использовании высокочистого алюминия и его сплавов в новейших отраслях техники. Основными областями применения высокочистого алюминия и его сплавов следует считать производство электролитических конденсаторов, в виде фольги, криоэлектронику, криомагнетику, производство полупроводников, интегральных микросхем, стоматологию, атомную технику и наметившееся использование алюминия высокой степени чистоты в качестве материала для гиперпроводников. Эти сведения представлены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 - Потребление высокочистого алюминия

| Область применения                  | Форма использования  | Потребление, т в год |
|-------------------------------------|--|----------------------|
| Электролитические конденсаторы      | Анодная фольга   | 12000                |
| Материал для напыления              | Покрытия   | 1500                 |
|                                     | Полупроводники   | 13,5                 |
| Проволока                           | Обмотка силовых трансформаторов и внутри корпусные соединения ИС | 0,63                 |
|                                     | Проволока для интегральных микросхем                             | 0,17                 |
| Стабильный сверхпроводящий материал | Проволока и лента  | Изучается            |
| Высокочистые сплавы                 | Материал для магнитных дисков                                    | 200                  |
|                                     | Многоугольные зеркала  | 100                  |

Наиболее широкая область применения высокочистого алюминия - электролитические конденсаторы. На их долю приходится более 80 мас.% Al.

Высок спрос на малогабаритные электролитические конденсаторы, что требует высокой электростатической ёмкости на единицу объёма. Для анодов электролитических конденсаторов применяется алюминиевая фольга; в целях увеличения площади поверхности фольга протравливается. После травления за счёт химической обработки на её поверхности образуется оксидная пленка. Электростатическая ёмкость тем больше, чем тоньше окисная плёнка и чем больше площадь поверхности.

Материальных факторов, влияющих на электростатическую ёмкость электростатического конденсатора, несколько. Известно, что такой примесный элемент, как железо, тормозит травление и оказывает отрицательное влияние на характеристики формования, поэтому желательно, чтобы содержание примесного железа было как можно ниже [54].

Чистота алюминия, используемого в качестве анодной фольги электролитических конденсаторов, колеблется в зависимости от области применения, а именно от выдерживаемого напряжения. Для фольги конденсаторов низкого и среднего напряжения используется алюминий чистотой 99,95-99,93%, для конденсаторов высокого напряжения и стробоскопических конденсаторов сверхвысокого напряжения - чистотой 99,999%.

Высокочистый алюминий используется также в качестве напыляемого материала. Напыление применяется для нанесения покрытий, копирования, для упаковочных материалов, теплоизоляции (вследствие отражения световых и тепловых лучей), для приборов, в строительных материалах.

Для нанесения покрытий на полосы и листы вакуумным напылением используется алюминий чистотой 99,9-99,99%. Низкая стоимость, блеск, сходный с серебряным, красивый цвет обеспечивают стабильный рынок спроса. Высокочистый алюминий применяется также для изготовления фирменных дощечек, карандашей, облицовки резервуаров. В этой области его применения рынок совершенно новый, но использование алюминия имеет тенденцию к расширению благодаря таким характеристикам, как стоимость и внешний вид. Алюминий применяется в упаковочных материалах для кондитерских изделий, пищевых продуктов, для герметичной упаковки, для клейкой ленты и т.д., причем в последнее время использование его в упаковке для пищевых продуктов значительно возросло [55].

Алюминиевая фольга уже давно применяется там, где требуется отражение световых и тепловых лучей, для укрытий от солнца, теплиц, для

получения адиабатического материала, но напыленная пленка значительно превосходит фольгу по прочности и блеску и вытесняет ее.

В области полупроводников применяется напыление высокочистого алюминия для создания электрических схем. Характеристики этого металла в качестве напыляемого материала следующие: 1) низкое электросопротивление; 2) хорошая адгезия с Si, служащим подложкой для схемы; 3) хороший электрический контакт с Si. В данном случае применяется алюминий чистотой выше 99.999%.

Выводные провода из алюминия для полупроводников по контакту между полупроводниками и выводами проводов и по электропроводности делятся на провода диаметром менее 50 мкм для интегральных схем (ИС) и диаметром 100-150 мкм для гибридных ИС и для силовых транзисторов. В материал сверхтонких проводов диаметром менее 50 мкм для прочности добавляется 1% кремния. В гибридных ИС и силовых транзисторах диаметр провода должен быть больше для пропускания больших токов. В этих целях используется высокочистый алюминий. Однако стоимость алюминиевых проводов выше, чем проводов из других металлов [55].

Изучается возможность использования высокочистого алюминия в качестве стабильного материала, обладающего сверхпроводимостью. С научной точки зрения имеются в виду сверхпроводимые керамические материалы, но на практике для аккумулялирования энергии сверхпроводимости для линейных двигателей требуются сверхпроводимые материалы из металлов. Они используются при сверхнизких температурах, но в магнитном поле состояние сверхпроводимости нарушается. Тогда для его восстановления необходим стабильный материал. В качестве такого материала высокочистый алюминий обладает следующими характеристиками: 1) низкое по сравнению с медью электросопротивление при сверхнизких температурах; 2) незначительное возрастание электросопротивления в сильном магнитном поле; 3) хорошая обрабатываемость в небольших количествах; 4) высокая теплопроводность.

Для стабилизации сверхпроводящих материалов наиболее всего подходит алюминий чистотой 99,999% и выше, обладающий низким электросопротивлением [55].

В целях удовлетворения потребностей технологии разрабатываются сплавы на основе алюминия высокой чистоты. В качестве основы для магнитных дисков используется алюминиево-магниевый сплав. С возрастанием плотности памяти уменьшается размер бита и возникает необходимость в более строгом регулировании интерметаллических примесей в материале. Этой цели наиболее соответствует использование сплавов на основе алюминия чистотой 99,99% [55].

### **1.5. Постановка задачи**

Интерес к РЗМ возник и все время растет в связи с тем, что они оказывают положительное действие на многие сплавы, а также в связи с наличием особых физико-химических свойств у многих соединений РЗМ. Большое значение имеет также обстоятельство, что в последние годы были получены в металлическом виде и стали доступны для исследования все индивидуальные РЗМ [56].

Наиболее важными и ближайшими задачами научного исследования редкоземельных металлов и их сплавов, на наш взгляд, должны быть следующие:

1) всестороннее исследование свойств чистых РЗМ, а также скандия и иттрия (механических, электрических, оптических, магнитных, ядерных и др.) при низких и высоких температурах, при обычных и высоких давлениях с целью изыскания новых областей их применения в технике;

2) исследование кристаллической структуры сплавов РЗМ между собой и с другими металлами с целью нахождения металлических соединений с особыми физико-химическими свойствами (сверхпроводники, полупроводники, ферромагнетики, катодные материалы, люминофоры, катализаторы);

3) изучение строения и физико-химических свойств РЗМ, как легирующих компонентов, и выяснение механизма отдельного влияния легирующих добавок РЗМ и их смесей на структуру и свойства (особенно на пластичность, жаропрочность, жаростойкость и технологичность) сплавов на основе алюминия, магния, меди, железа, никеля, марганца, титана, хрома, молибдена, ванадия, ниобия и вольфрама. Разработка оптимальных составов сплавов и лигатур, технологии их изготовления и термомеханической обработки;

4) изыскание сплавов РЗМ и иттрия с особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, оптическими, эмиссионными, ядерными. В связи с этим должны быть подробно исследованы физические свойства соединений РЗМ;

5) выявление и обоснование технологии экономического эффекта применения РЗМ в промышленности.

Таким образом, если проанализировать особенности окисления доэвтектических и эвтектических силуминов при изотермической температуре, равной 973 К, то можно отметить, что при увеличении концентрации в алюминии кремния вплоть до эвтектического состава происходит увеличение истинной скорости окисления от  $2.78 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (чистый алюминий) до  $14.166 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (сплав эвтектического состава). При увеличении скорости окисления наблюдается снижение величины кажущейся энергии окисления от 74.48 кДж/моль (нелегированный металл) до 51.08 кДж/моль (эвтектический силумин), что является свидетельством при легировании алюминия кремнием значительного ухудшения структуры защитной оксидной плёнки. Также немаловажной при окислении является строение самой эвтектики, которая в жидком состоянии образует кластеры, незначительно различные, как заэвтектических сплавах, так и в доэвтектических.

Сведения, имеющиеся в литературных источниках, описывают, в основном, коррозию алюминия и известных промышленных сплавов с



редкоземельными металлами в различных средах. Почти нет сведений о коррозии промышленных алюминиево-кремниевых сплавов с участием третьего компонента и редкоземельных металлов. Имеющиеся сведения в основном описывают физико-механические свойства сплавов.

Недостаточность исследований в этой области требует постановки новых задач по изучению свойств сплавов в агрессивных средах, а также при температурах металлургических производств.

На основании вышеизложенного принято решение провести исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов, кинетики процесса высокотемпературного окисления и электрохимического поведения сплавов АК1 и АК1М2 с постоянным содержанием меди, равным 2 мас.%, модифицированных редкоземельными металлами, в частности, скандием, иттрием, празеодимом и неодимом.

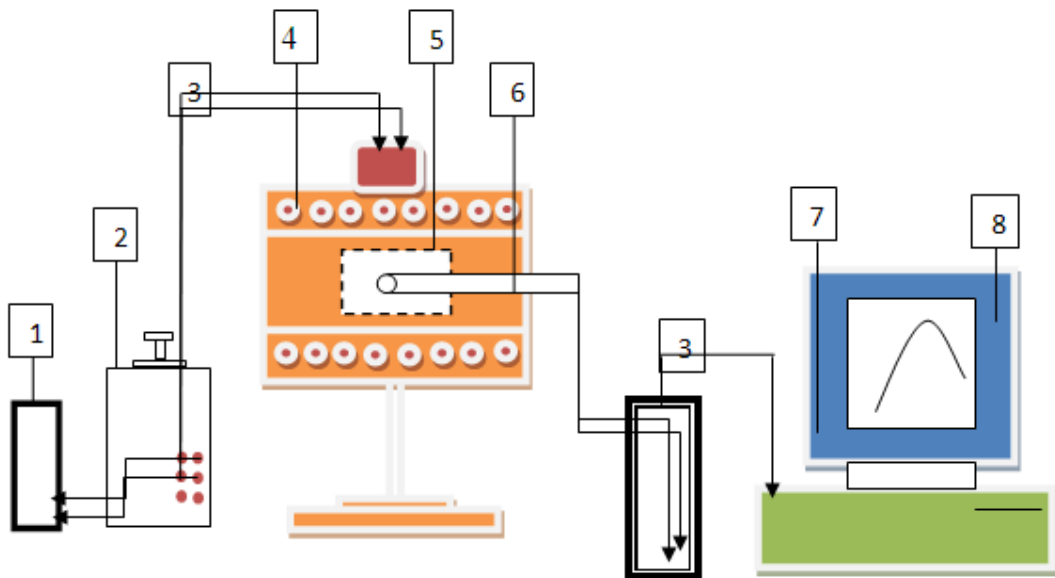
## **ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АК1М2 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

### **2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел**

В последние десятилетия значительно растет внимание ученых к сплавам на основе алюминия, так как они стали широко применяться во многих областях промышленности. В интернете и общедоступной технической литературе практически отсутствуют данные о температурной зависимости теплоёмкости сплава АК1М2 с редкоземельными металлами. Имеется малое количество работ, посвященных исследованиям чистых металлов в режиме «нагрева», что связано со сложностями экспериментов из-за наличия целой цепочки внешних факторов (теплопроводность окружающей среды, напряжение в сети питания печки и пр.), то есть с многофакторностью эксперимента. С этой точки зрения более простым и удобным методом можно считать режим «охлаждения» образца.

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400 по методике Е.С. Платунова, которая разработана для изучения температурной зависимости удельной теплоемкости [57]. В данной работе теплоемкости металлов измерялись на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Работа данной установки основана на методе динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [1, 58-61].

Электропечь (4) располагается на скамье, по которой она может двигаться по двум направлениям. Образец (5) (также подвижный) является цилиндром высотой 30 мм и диаметром 16 мм, с одного края которого просверлен канал для термопары (6). Концы термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B7, на котором проводится прямая фиксация результатов измерений на компьютере (8) в виде таблицы. Точность измерения температуры составляет  $0,1^{\circ}\text{C}$ .



**Рисунок 2.1** - Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [57-61].

Печь подключают к сети через автотрансформатор (ЛАТР) (2), устанавливая стандартное напряжение 30 В (Digital Multimeter Di 9208 L1). Начальную температуру фиксируем по показаниям термометра. Образец вдвигаем в печь, нагретую до определённой температуры, затем температуру контролируем по показаниям Digital Multimeter UT71B7. Далее из печи быстро выдвигаем образец. Начиная с этого момента, отмечаем с помощью компьютера (8) значения температуры и одновременно через каждые 10 с начинаем отсчет времени до охлаждения образца (до температуры ниже 35°C). Результаты измерений обработаны в программе MSExcel. График зависимости температуры охлаждения ( $T$ ) образца от времени  $T=f(\tau)$ , строится по шкале Кельвина, по оси абсцисс откладывая время  $\tau$ , а по оси ординат - температуру  $T$ . При этом использовалась программа SigmaPlot. Необходимо подобрать такую зависимость, при которой значение коэффициента регрессии было не ниже 0,998 [57-61].

Для определения термодинамических свойств веществ проводят измерение теплоемкости при различных интервалах температур. При расчетах изменения энтропии и энтальпии веществ в пределах 0- $T$  используют интегралы от теплоёмкости:

$$H(T) = H(\omega) + \int_{\omega}^T C_p(T) dT; \quad S(T) = \int_{\omega}^T C_p(T) d \ln T; \quad (2.1)$$

Энергия Гиббса равна:

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.2)$$

При измерении теплоемкости проходящий через среднее сечение тепломера тепловой поток направлен на разогрев ампулы с исследуемым образцом. По перепаду температур на тепломере и тепловой проводимости тепломера рассчитывается величина теплового потока, определяемая независимыми градуировочными экспериментами с медным образцом. Температурный диапазон - до 400°C. Погрешность методики не превышает 6%.

Удельная теплоемкость сплавов в широкой области температур измерялась с использованием закона охлаждения Ньютона-Рихмана, согласно которому любое физическое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, охлаждается, и на скорость охлаждения влияют коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  и величина теплоемкости тела.

Теряемое предварительно нагретым телом массой  $m$  при охлаждении на  $dT$  градусов количество теплоты рассчитывают по формуле:

$$dQ = cm dT. \quad (2.3)$$

Потеря энергии осуществляется через поверхность тела. Отсюда, можно сказать, что теряемое поверхностью тела количество теплоты за период времени  $d\tau$  пропорционально разности температуры тела  $T$  и окружающей среды  $T_0$ , площади поверхности  $S$  и времени:

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau. \quad (2.4)$$

Равенство  $C_p m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau$  имеет место, когда тело выделяет тепло так, что температура изменяется равномерно во всех его точках.

При перепаде температур на 1 К коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  измеряется в Вт/(м<sup>2</sup>·К), однако он может зависеть от разности температур, не всегда является постоянным, в результате чего закон становится

приблизительным. При рассмотрении теплового потока, как вектора, отмечается, что его направление перпендикулярно площади поверхности, через которую проходит  $\alpha$ -количество теплоты, выделяемое при единичном температурном напоре за единицу времени с  $1 \text{ м}^2$  поверхности. Он зависит от вида и температуры теплоносителя; геометрии тела; направления обтекания и состояния поверхности; температуры напора, вида конвекции и режима течения. Поэтому  $\alpha$ - функция процесса теплоотдачи определяется экспериментально, не является табличной величиной.

Когда телом тепло выделяется так, что изменяется одинаково температура всех его точек, то можно применять уравнения:

$$dQ = dQ_s \text{ и } C_p m dT = -\alpha(T - T_0) S d\tau . \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) представим следующим образом:

$$C_p \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S . \quad (2.6)$$

Когда значения  $C$ ,  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  не зависят от одинаковой температуры окружающей среды и координат точек поверхности образца в малом интервале температур, нагретых до одинаковой температуры, уравнение (2.6) для двух образцов следующее:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2 . \quad (2.7)$$

При использовании данного соотношения для двух образцов (эталонного и другого), которые имеют равные размеры  $S_1 = S_2$  и состояния поверхностей, допускают, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ :

$$C_1 m_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2 . \quad (2.8)$$

Отсюда, зная удельную теплоемкость  $C_1$ , скорости охлаждения  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1$  образцов, а также массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , можно рассчитать скорость охлаждения  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2$  и теплоёмкость другого вещества  $C_2$ :

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{S_2}{S_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 \left/ \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2 \right. , \quad (2.9)$$

где:  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - коэффициенты теплоотдачи эталона и образца;  $S_1$  и  $S_2$  - их площади поверхности;  $m_1$  и  $m_2$  - их массы. Обычно при расчёте соотношения (2.9) допускают, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

Для доказательства такого допущения авторами [58, 62] исследованы зависимости температуры образцов меди и алюминия от времени охлаждения [60, 61]. Исследования теплоемкости меди проведены многими авторами [1-6], причем полученные данные подтверждают друг друга. Далее в качестве эталона были приняты алюминиевые и медные образцы.

*Аналитическое определение основных компонентов сплава.*  
Содержание редкоземельных металлов перед получением сплавов в лигатурах определено химическим методом анализа, основанном на растворении лигатуры в 20% растворе соляной кислоты, отделении из раствора алюминия и определении примесей методом гравиметрии.

В результате растворения лигатуры получали солянокислый раствор, упаривали до влажных солей, далее разбавляли дистиллированной водой до объема 150 мл. Алюминий в виде гидроксида осаждали четырёх нормального аммиачным раствором в присутствии 5 г хлорида аммония. В полученном фильтрате после отделения осадка определяли содержание ЩЗМ по методикам [63, 64].

В исследуемый раствор, содержащий кальций, в присутствии индикатора метилового красного добавлялась соляная кислота, затем раствор нагревали и приливали в него избыток насыщенного горячего раствора оксалата аммония. Для получения чистых крупнокристаллических осадков постоянного состава необходимо их осаждении из кислых растворов и нейтрализация аммиаком до изменения окраски индикатора. Осадок выдерживают в маточном растворе, отфильтровывают и промывают раствором оксалата аммония. Оксалат кальция не используют, как весовую форму, так как он чрезвычайно гигроскопичен. Поэтому весовой формой был выбран карбонат кальция [63, 64].

При температуре 623 К начинается переход оксалата кальция в

карбонат, при 773 К оксалат переходит в карбонат полностью, а при 823 К из осадка удаляется  $\text{CO}_2$ . В связи с чем оксалат кальция прокаливали при 750-795 К и взвешивали в виде карбоната.

Методом определения редкоземельных металлов является метод гравиметрии, он наиболее прост и доступен из аналитических методов. Оксалаты редкоземельных металлов слабо растворимы в разбавленных растворах сильных кислот. Поэтому в исследуемый раствор предварительно добавлялась соляная кислота. Далее раствор нагревался, в него прибавляли 30 мл (на 150 мл исходного раствора) концентрированный раствор щавелевой кислоты, затем выдерживали на водяной бане 12 часов. Полученный осадок фильтровали, промывали 2% раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (рН=0.5) с добавлением  $\text{HCl}$ . Авторы [65] рекомендуют прокаливать оксалаты редкоземельных металлов при 973 К, при этом образуются оксиды с общей формулой  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , исключение составляет празеодим, образуя соединение  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  [63-65].

В 2% лигатурах с алюминием потери редкоземельных и щелочноземельных металлов составляли менее 1% от их исходного веса, а потери в лигатурах с содержанием ЩЗМ и РЗМ 5-10% не превышали 3%. Поэтому при подготовке исходных лигатур к сплавлению исходные вещества брались в избытке.

Для получения сплавов взяты: особо чистый алюминий марки А5N, (99.999% Al); кремний кристаллический (ГОСТ 25347-82); медь марки М09995 (ГОСТ 97172-82); промышленная лигатура на основе алюминия с содержанием 2.5 мас.% скандия; неодим - НМ-2 (ТУ48-40-205-72); празеодим марки ПрМ-1(ТУ 48-40-215-72); иттрий марки ИтМ-1(ТУ48-4-208-72). Для получения сплавов алюминия использована вакуумная печь сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ, сплавы получены под избыточным давлением 0.5 мПа в атмосфере гелия. При шихтовке сплавов учитывался угар металлов. Легирование сплавов проводили в шахтных открытых печах типа СШОЛ. Для контроля составов полученных сплавов проводили

выборочный химический анализ образцов, а также образцы взвешивали перед сплавлением и после него. Дальнейшему исследованию подвергались сплавы, имеющие разницу в весе до сплавления и после него не более 2% (отн.) [66].

## 2.2. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2 [ 67, 68]

Для повышения механической прочности промышленных алюминиевых сплавов, в них обычно вводят не менее двух-трех легирующих элементов. Сплав АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки АН5 (99,999% Al) используется в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах [54, 55]. Однако в литературе имеется недостаточное количество сведений о теплофизических и термодинамических свойствах сплава АК1М2.

Поэтому в настоящей работе исследованы теплофизические свойства и термодинамические функции сплава марки АК1М2 в режиме «охлаждения» в широком интервале температур. Измерения проводились на установке, принцип работы которой описан в разделе 2.1.

Для определения удельной теплоёмкости в режиме «охлаждения» для каждой группы сплавов необходимо использовать значения коэффициента теплоотдачи исходного сплава или металла.

Полученные в ходе исследования зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются следующим уравнением:

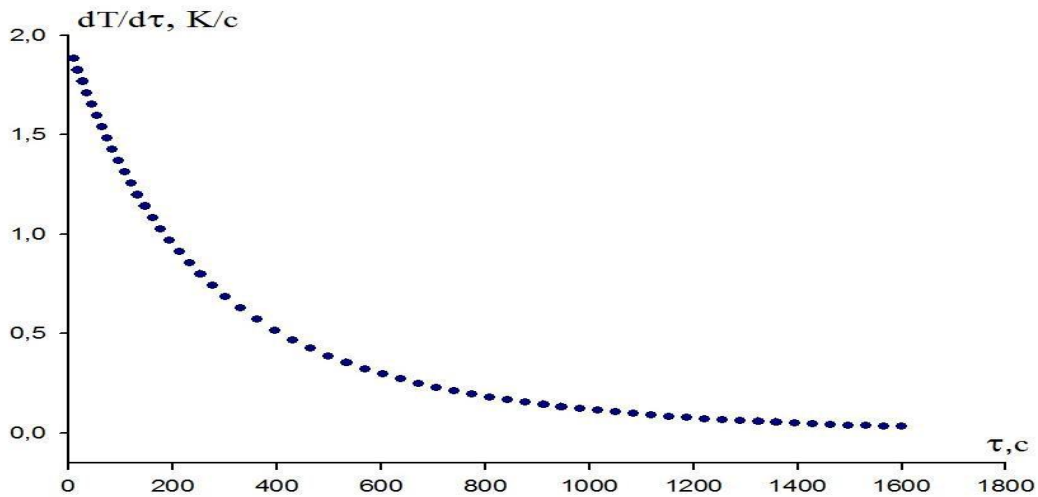
$$T = 286,3517 + 211,7488 \cdot \exp(-0,0053\tau) + 420,3545 \cdot \exp(-0,0020\tau). \quad (2.10)$$

Для описания скорости охлаждения образцов во времени дифференцируем уравнение (2.10) по  $\tau$ , получая уравнение,

$$dT/d\tau = (0,84 \cdot \exp(-\tau/500)) + (1,12 \cdot \exp(-\tau/189)). \quad (2.11)$$

По формуле (2.11) вычисляли температурную зависимость скорости охлаждения образцов сплава АК1М2, который представлен на рисунке 2.2.





**Рисунок 2.2** - Зависимость температуры от скорости охлаждения образцов сплава АК1М2 [67, 68].

Ввиду того, что в литературе отсутствуют сведения о величине коэффициента теплоотдачи особо чистого алюминия марки А5N, кремния и меди, авторами [58, 62, 68] выполнен расчёт температурной зависимости  $\alpha(T)$ ,  $C_p$  для данных металлов по уравнению:

$$\alpha(T) = \frac{C_p(T)m\left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{(T-T_0) \cdot S}, \quad (2.12)$$

где:  $T$  и  $T_0$  – температура образца и окружающей среды;  $m$  и  $S$  - масса и площадь поверхности образца;  $C_p$  - удельная теплоёмкость.

Для алюминия были получены следующие уравнения температурных зависимостей коэффициента теплоотдачи и теплоёмкости:

$$\alpha(T) = -11,3039 + 0,0936T - 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,5508 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (2.13)$$

$$C_p(T) = 19,7162 + 2,044T - 2,16 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,612 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.14)$$

Рассчитанные значения  $C_p$  обобщены в таблице 2.1.

Вставляя значения  $C_p$  для чистого алюминия и скорости охлаждения ( $dT/d\tau$ ) для образцов сплава АК1М2 было вычислено значение  $\alpha(T)$ , которое имеет вид:

$$|\alpha(T)|_{(AK1M2)} = 8,4799 + 0,0127T + 1,9817 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,0021 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (2.15)$$

По формуле (2.14) была вычислена температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2, используя значения скорости

охлаждения ( $dT/d\tau$ ) и  $\alpha(T)$ , выраженная уравнением:

$$C_p(T) = 718,6017 + 0,7574T - 8,018 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,9092 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (2.16)$$

Для расчета зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры были использованы интегралы от молярной теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.17)$$

Значение  $H(T)$  определено по разности энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К, с точностью до значения при температуре 0 К  $H(0)$ .

**Таблица 2.1-** Зависимость температуры и удельной теплоёмкости ( $C_p$ ) для сплава АК1М2 и алюминия марки А5N[6] [67, 68]

| Т, К | Алюминий А5N [6] | Сплав АК1М2     |
|------|------------------|-----------------|
|      | $C_p$ , Дж/кг·К  | $C_p$ , Дж/кг·К |
| 350  | 854.62           | 910.743         |
| 400  | 901.55           | 931.002         |
| 450  | 949.48           | 950.790         |
| 500  | 997.46           | 970.552         |
| 550  | 1044.58          | 990.728         |
| 600  | 1089.89          | 1011.762        |
| 650  | 1132.48          | 1034.095        |
| 700  | 1171.40          | 1058.172        |
| 750  | 1205.74          | 1084.433        |
| 800  | 1234.55          | 1113.322        |
| 900  | 1254.62          | 1145.280        |

Для сплава АК1М2 получены следующие уравнения для зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) от температуры:

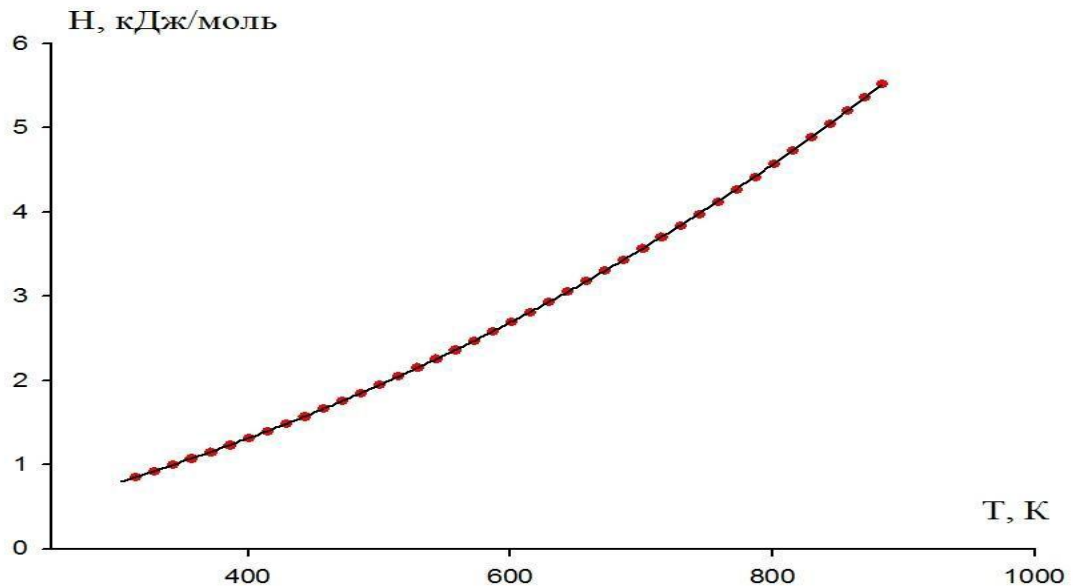
$$H(T) = H(0) + 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.18)$$

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (2.19)$$

$$G(T) = -19,923T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,71 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,365 \cdot 10^{-9}T^4. \quad (2.20)$$

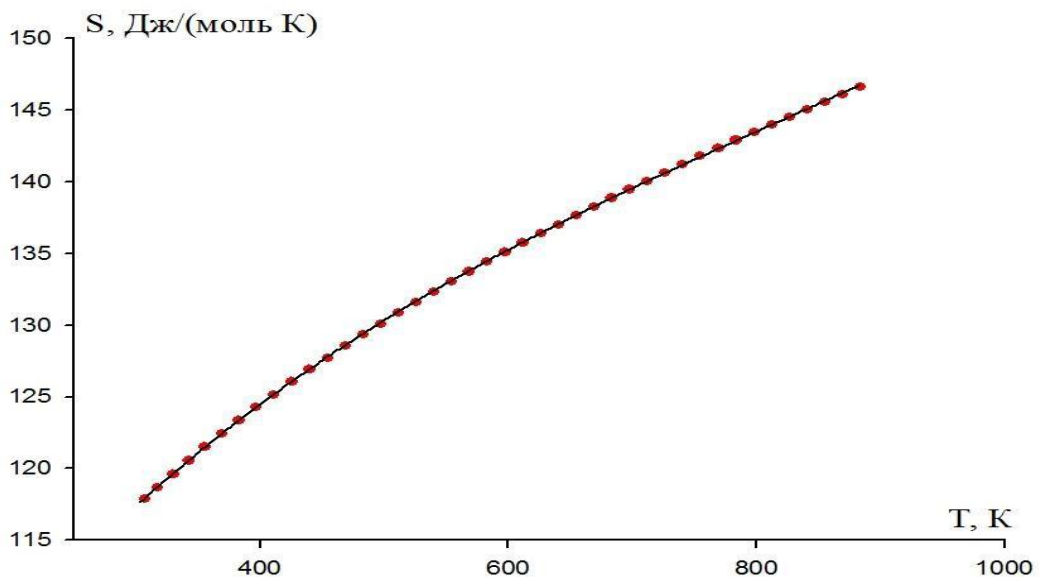
Для сплава АК1М2 на рисунках 2.3-2.5 представлены графические зависимости указанных функций. На графике температурной зависимости

энтальпии для сплава АК1М2 (рисунок 2.3) отмечается рост энтальпии от температуры (сплошная линия - расчет по формуле (2.18), точки - эксперимент).



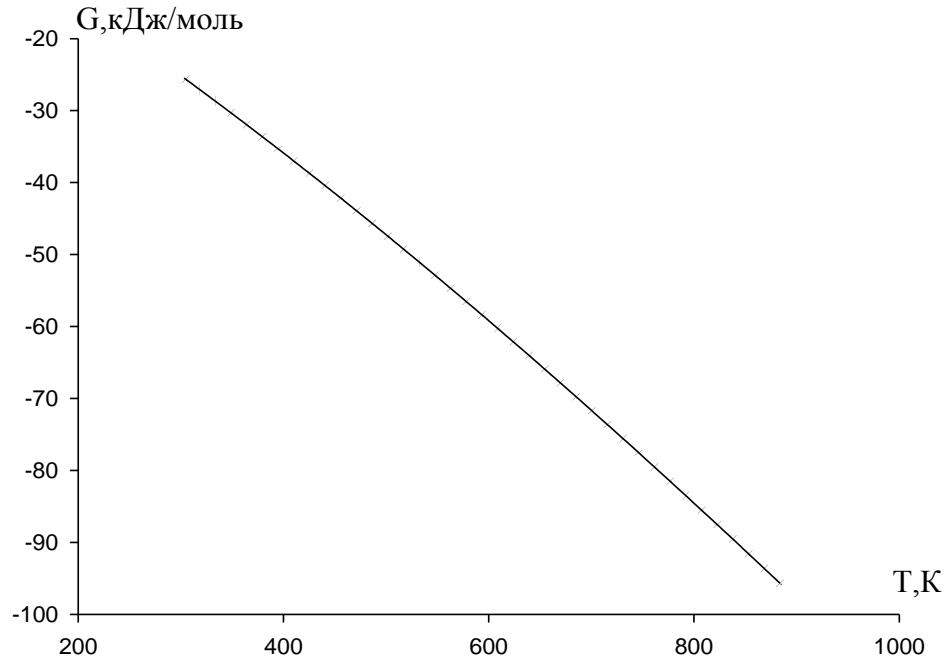
**Рисунок 2.3** - Зависимость энтальпии от температуры для сплава АК1М2 [67, 68] (сплошная линия - расчет по формуле (2.18), точки - эксперимент).

Рассчитанная по уравнению (2.19) температурная зависимость энтропии сплава АК1М2 представлена на рисунке 2.4, где отмечается увеличение значений энтропии от увеличения температуры.



**Рисунок 2.4** - Зависимость энтропии от температуры для сплава АК1М2 (сплошная линия - расчет по формуле (2.19), точки - эксперимент).

Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 представлена на рисунке 2.5. Кривая описывается уравнением (2.20) и показывает уменьшение энергии Гиббса с ростом температуры.



**Рисунок 2.5** - Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 [67, 68].

Таким образом, выявлено, что удельная теплоёмкость, энтальпия, энтропия и коэффициент теплоотдачи сплава АК1М2 увеличиваются при повышении температуры, а значение энергии Гиббса уменьшается.

### **2.3. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамические функции сплава АК1М2, легированного скандием [67, 68]**

Теплофизические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиевых сплавов в последние десятилетия интенсивно изучаются [54-55]. Эти сплавы применяют в качестве рабочих тел в объектах новой техники; в технологии полупроводников, они являются перспективными теплоносителями, используемыми в современных энергетических установках и др. При детальном изучении свойств данных сплавов возможно изготовление материалов и сплавов с заранее заданными свойствами.

В литературных источниках имеется незначительное количество

экспериментальных данных по теплоёмкости алюминиевых сплавов, легированных различными металлами. В данной работе экспериментально исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2, на основе особо чистого алюминия марки А5N, с содержанием скандия 0.05-0.5 мас. %.

Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения достаточно хорошо описываются уравнением (2.10).

Скорость охлаждения образцов описывается уравнением (2.11), по которому вычислена скорость охлаждения образцов сплавов. Значения коэффициентов в уравнении (2.11) приведены в таблице 2.2.

Для установления теплоемкости сплава АК1М2, легированного скандием, использовали  $\alpha(T)$  для чистого алюминия, считая, что скандий не вносит вклад, как легирующий компонент.

В литературе имеются данные о теплоёмкости особо чистого алюминия, на основе которых были вычислены коэффициенты теплоотдачи для нелегированного алюминия:

$$|\alpha(T)| = -4.7850 + 0.0418T + 4.2516 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.7191 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.23)$$

Применяя значения  $dT/d\tau$  и рассчитанные значения коэффициента теплоотдачи чистого алюминия, выведено уравнение, характеризующее для особо чистого алюминия марки А5N зависимость теплоёмкости от температуры [61]:

$$C_p = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (2.24)$$

Затем нами рассчитана удельная теплоёмкость легированных сплавов по формуле:

$$C_P = \frac{|\alpha(T)|S(T-T_0)}{m(dT/d\tau)}, \quad (2.25)$$

где:  $T$  и  $T_0$  - температуры образца и окружающей среды,  $S$  и  $m$  - соответственно, площадь и масса поверхности образца. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры легированного скандием сплава АК1М2 представлена в таблице 2.2.

**Таблица 2.2** - Значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.11) для исследованных сплавов [67, 68]

| Система       | $a$ , К  | $b$ , $c^{-1}$ | $p$ , К  | $k$ , $c^{-1}$ | $(a \cdot b)$ ,<br>К/ $c^{-1}$ | $(p \cdot k)$ , К/ $c^{-1}$ |
|---------------|----------|----------------|----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Al (ОСЧ)      | 520,641  | 0,0025         | 358,4859 | 0,000073       | 1,302                          | 0,0262                      |
| AK1M2         | 534,793  | 0,0032         | 373,596  | 0,0001         | 1,711                          | 0,0374                      |
| AK1M2+0,05 Sc | 571.6714 | 0.0026         | 347.666  | 7.75E-05       | 1.4863                         | 0.0269                      |
| AK1M2+0,1 Sc  | 566.5798 | 0.0026         | 350.616  | 8.01E-05       | 1.4731                         | 0.0281                      |
| AK1M2+0,5 Sc  | 537.7818 | 0.0027         | 367.740  | 0.0001         | 1.4520                         | 0.0368                      |

С учётом правила аддитивности Неймана-Коппа для сплава АК1М2 были рассчитаны величины теплоёмкости в зависимости от температуры.

По уравнению (2.25), а также значениям  $\alpha(T)$  и скорости охлаждения рассчитана удельная теплоёмкость легированного скандием сплава АК1М2.

Для расчёта удельной теплоемкости сплава АК1М2 получены уравнения:

$$C_p^{AK1M2} = 636,6712 + 0,3694T + 1,428 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1913 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (2.26)$$

$$C_p^{Sc} = 489,8333 + 0,3765T + 4,7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3,0556 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000), \quad (2.27)$$

для сплавов системы АК1М2+Sc, мас.% Sc:

$$0,05\% \text{ Sc: } C_p = 636,5971 + 0,3694T - 1,4249 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,1909 \cdot 10^{-6}T^3,$$

$$0,1\% \text{ Sc: } C_p = 636,5237 + 0,3694T + 1,4219 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1904 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (2.28)$$

$$0,5\% \text{ Sc: } C_p = 636,9363 + 0,3694T + 1,3973 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1869 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплава АК1М2, легированного скандием через 50 К, представлены в таблице 2.3.

Из таблицы 2.3 видно, что при высоких температурах теплоёмкость легированного скандием сплава выше, чем исходного сплава АК1М2, а при более низких температурах отмечается обратная картина.

При расчетах зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры использовали уравнения (2.17).

**Таблица 2.3** - Температурная зависимость и удельной теплоёмкости  $C_p$  (Дж/кг·К), легированного скандием сплава АК1М2 [67, 68]

| Т, К | Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|--|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                      | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | 889.572                                  | 789.977  | 803.832  | 803.569  |
| 350  | 910.743                                  | 837.162  | 845.082  | 854.740  |
| 400  | 931.002                                  | 884.917  | 888.512  | 901.779  |
| 450  | 950.790                                  | 932.252  | 932.862  | 944.737  |
| 500  | 970.552                                  | 978.177  | 976.872  | 983.669  |
| 550  | 990.728                                  | 1021.702 | 1019.283 | 1018.625 |
| 600  | 1011.762                                 | 1061.837 | 1058.833 | 1049.659 |
| 650  | 1034.095                                 | 1097.592 | 1094.263 | 1076.822 |
| 700  | 1058.172                                 | 1127.977 | 1124.313 | 1100.169 |
| 750  | 1084.433                                 | 1152.002 | 1147.723 | 1119.750 |
| 800  | 1113.322                                 | 1168.677 | 1163.233 | 1135.619 |
| 850  | 1145.280                                 | 1177.012 | 1169.583 | 1147.827 |
| 900  | 1180.752                                 | 1176.017 | 1165.513 | 1156.429 |

Для сплава АК1М2, легированного скандием, получены следующие уравнения зависимости энтальпии (Дж/моль) от температуры:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.29)$$

для легированного скандием сплава АК1М2, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{ Sc: } H(T) = 22,64T + 1,788 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,898 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2442 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Sc: } H(T) = 18,2084T + 0,01341T^2 - 4,621 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,3251 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.30)$$

$$0.5\% \text{ Sc: } H(T) = 25,238T + 1,826 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,621 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,203 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Расчитанные по вышеприведенным уравнениям значения энтальпии легированного скандием сплава АК1М2 представлены в таблице 2.4.

Зависимость энтропии от температуры для легированного скандием сплава АК1М2, можно описать уравнениями:

для сплава АК1М2:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (2.31)$$

и его сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{ Sc: } S(T) = 22,64 \ln(T) + 3,576 \cdot 10^{-3} T + 0,7347 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,659 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.1\% \text{ Sc: } S(T) = 18,208 \ln(T) + 0,02682 T - 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,767 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (2.32)$$

$$0.5\% \text{ Sc: } S(T) = 25,238 \ln(T) + 3,6513 \cdot 10^{-3} T + 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,604 \cdot 10^{-9} T^3$$

**Таблица 2.4** – Температурная зависимость энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2, легированного скандием [67, 68]

| Т, К | Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|--|---------|---------|---------|
|      | 0,0                                      | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 6.6569                                   | 5.4798  | 5.8636  | 5.0670  |
| 350  | 7.8868                                   | 6.5911  | 6.9859  | 6.2000  |
| 400  | 9.1450                                   | 7.7675  | 8.1655  | 7.4001  |
| 450  | 10.4306                                  | 9.0090  | 9.4046  | 8.6616  |
| 500  | 11.7431                                  | 10.3144 | 10.7034 | 9.9789  |
| 550  | 13.0830                                  | 11.6811 | 12.0607 | 11.3466 |
| 600  | 14.4510                                  | 13.1052 | 13.4734 | 12.7593 |
| 650  | 15.8487                                  | 14.5813 | 14.9366 | 14.2116 |
| 700  | 17.2781                                  | 16.1029 | 16.4439 | 15.6982 |
| 750  | 18.7420                                  | 17.6618 | 17.9869 | 17.2139 |
| 800  | 20.2436                                  | 19.2488 | 19.5556 | 18.7536 |
| 850  | 21.7869                                  | 20.8532 | 21.1385 | 20.3122 |
| 900  | 23.3763                                  | 22.4630 | 22.7219 | 21.8848 |

Зависимость энтропии от температуры легированного скандием сплава АК1М2 приведена в таблице 2.5.

Как видно из таблицы 2.5, с повышением концентрации скандия уменьшаются значения энтропии системы. Зависимость энергии Гиббса от температуры для легированного скандием сплава АК1М2 можно представить уравнениями:



для сплава АК1М2:

$$G(T)_1 = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.33)$$

и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } G(T)_3 &= -22,643T(\ln(T-1)) - 1,79 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,45 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,42 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Sc: } G(T) &= -18,208T(\ln(T-1)) - 0,0134T^2 + 2,3103 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,44 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Sc: } G(T) &= -25,24T(\ln(T-1)) - 1,83 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,31 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,401 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \quad (2.34)$$

**Таблица 2.5** - Температурная зависимость энтропии (Дж/моль·К) сплава АК1М2, легированного скандием [67, 68]

| Т, К | Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|--|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                      | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | 117.3547                                 | 94.19263 | 106.4673 | 75.3052  |
| 350  | 121.1454                                 | 97.61656 | 109.9251 | 78.79568 |
| 400  | 124.5048                                 | 100.7565 | 113.0737 | 81.9987  |
| 450  | 127.5325                                 | 103.6798 | 115.9912 | 84.9690  |
| 500  | 130.2979                                 | 106.4297 | 118.7271 | 87.7440  |
| 550  | 132.8515                                 | 109.0344 | 121.3137 | 90.3504  |
| 600  | 135.2319                                 | 111.5124 | 123.7715 | 92.8082  |
| 650  | 137.4691                                 | 113.8755 | 126.1136 | 95.1327  |
| 700  | 139.5875                                 | 116.1311 | 128.3474 | 97.3357  |
| 750  | 141.6072                                 | 118.2828 | 130.4765 | 99.4270  |
| 800  | 143.5452                                 | 120.3322 | 132.5015 | 101.4143 |
| 850  | 145.4162                                 | 122.2787 | 134.4210 | 103.3040 |
| 900  | 147.2330                                 | 124.1203 | 136.2315 | 105.1016 |

Зависимость энергии Гиббса от температуры для легированного скандием сплава АК1М2 приведена в таблице 2.6, из которой видно, что с увеличением доли скандия энергия Гиббса уменьшается.

Исследована зависимость коэффициента теплоотдачи и удельной теплоёмкости от температуры для легированного скандием сплава АК1М2.

**Таблица 2.6** - Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АК1М2, легированного скандием [67, 68]

| Т, К | Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас. % |          |          |          |
|------|---|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                       | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | -28.5495                                  | -22.778  | -26.0766 | -17.5246 |
| 350  | -34.5141                                  | -27.5747 | -31.4879 | -21.3785 |
| 400  | -40.6569                                  | -32.5351 | -37.0640 | -25.3994 |
| 450  | -46.9590                                  | -37.6469 | -42.7915 | -29.5745 |
| 500  | -53.4058                                  | -42.9004 | -48.6601 | -33.8930 |
| 550  | -59.9853                                  | -48.2878 | -54.6618 | -38.3461 |
| 600  | -66.6881                                  | -53.8022 | -60.7895 | -42.9256 |
| 650  | -73.5062                                  | -59.4378 | -67.0372 | -47.6247 |
| 700  | -80.4331                                  | -65.1889 | -73.3993 | -52.4368 |
| 750  | -87.4633                                  | -71.0503 | -79.8705 | -57.3564 |
| 800  | -94.5925                                  | -77.0169 | -86.4456 | -62.3778 |
| 850  | -101.8170                                 | -83.0837 | -93.1193 | -67.4962 |
| 900  | -109.1330                                 | -89.2453 | -99.8864 | -72.7067 |

Выявлено, что при увеличении в сплаве АК1М2 содержания скандия и повышении температуры значения коэффициента теплоотдачи, удельной теплоемкости, энтальпии и энтропии увеличиваются, а величина энергии Гиббса снижается.

#### **2.4. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамические функции сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]**

В данном разделе представлены результаты по экспериментальному исследованию температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АК1М2, легированным иттрием.

В таблице 2.7 представлены результаты расчёта по уравнению (2.11) скорости охлаждения легированного иттрием сплава АК1М2.

При определении удельной теплоемкости сплава АК1М2, легированного иттрием, использовали значения  $\alpha(T)$  по уравнению (2.15), считая, что они не зависят от концентрации легированного металла [67]. Величины удельной теплоемкости сплавов рассчитаны по формуле (2.25).

**Таблица 2.7** - Значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.11) для сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]

| Система      | $a$ , К  | $b$ , $c^{-1}$ | $p$ , К  | $k$ , $c^{-1}$ | $(a \cdot b)$ ,<br>К/ $c^{-1}$ | $(p \cdot k)$ , К/ $c^{-1}$ |
|--------------|----------|----------------|----------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Al (ОСЧ)     | 520,641  | 0,0025         | 358,4859 | 0,000073       | 1,302                          | 0,0262                      |
| AK1M2        | 602.2994 | 0.0027         | 322.357  | 4.98E-05       | 1.6262                         | 0.0160                      |
| AK1M2+0,05 Y | 557.438  | 0.0028         | 347.905  | 9.14E-05       | 1.5608                         | 0.0318                      |
| AK1M2+ 0,1 Y | 575.131  | 0.0028         | 343.670  | 8.80E-05       | 1.6104                         | 0.0303                      |
| AK1M2+ 0,5 Y | 602.2994 | 0.0027         | 322.357  | 4.98E-05       | 1.6262                         | 0.0160                      |

В таблице 2.8 приведена температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, содержащего различные концентрации иттрия, из которой видно, что при низких температурах теплоемкость легированного иттрием сплава АК1М2 ниже, чем исходного сплава, а при высоких температурах выше для всех концентраций. Теплоемкость легированного иттрием сплава АК1М2 практически не зависит от концентрации легирующего элемента.

**Таблица 2.8** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $C_p$  (Дж/кг·К) сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]

| Т, К | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|---|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                     | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | 889.572                                 | 640.161  | 651.361  | 644.017  |
| 350  | 910.743                                 | 703.819  | 698.955  | 709.050  |
| 400  | 931.002                                 | 763.424  | 749.649  | 768.349  |
| 450  | 950.790                                 | 818.683  | 801.888  | 822.024  |
| 500  | 970.552                                 | 869.303  | 854.113  | 870.185  |
| 550  | 990.728                                 | 914.990  | 904.769  | 912.940  |
| 600  | 1011.762                                | 955.452  | 952.297  | 950.401  |
| 650  | 1034.095                                | 990.394  | 995.142  | 982.675  |
| 700  | 1058.172                                | 1019.525 | 1031.745 | 1009.873 |
| 750  | 1084.433                                | 1042.550 | 1060.551 | 1032.104 |
| 800  | 1113.322                                | 1059.176 | 1080.001 | 1049.477 |
| 850  | 1145.280                                | 1069.110 | 1088.540 | 1062.102 |
| 900  | 1180.752                                | 1072.059 | 1084.609 | 1070.089 |

При расчётах зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры были применены интегралы от молярной теплоёмкости по уравнениям (2.1) и (2.2).

Численное значение  $H(T)$  определяется с точностью до такого значения при температуре 0 К. Для определения температурной зависимости значений энтальпии для легированного иттрием сплава АК1М2 при различных концентрациях иттрия (мас.%), получены уравнения (таблица 2.9):

для сплава АК1М2:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (2.35)$$

и сплавов с иттрием, мас.% Y:

$$0.05\% \text{ Y: } H(T) = 19,311T + 5,475 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,109 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,3511 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Y: } H(T) = 18,308T + 7,4924 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,294 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,42796 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.36)$$

$$0.5\% \text{ Y: } H(T) = 16,84T + 0,01284T^2 - 2,772 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,2015 \cdot 10^{-9}T^4.$$

**Таблица 2.9** - Температурная зависимость энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]

| Т, К | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|---|---------|---------|---------|
|      | 0,0                                     | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 6.6569                                  | 3.4709  | 4.5631  | 3.3126  |
| 350  | 7.8868                                  | 4.3893  | 5.4849  | 4.2374  |
| 400  | 9.1450                                  | 5.3919  | 6.4741  | 5.2472  |
| 450  | 10.4306                                 | 6.4731  | 7.5337  | 6.3341  |
| 500  | 11.7431                                 | 7.6265  | 8.6648  | 7.4905  |
| 550  | 13.0830                                 | 8.8458  | 9.8663  | 8.7091  |
| 600  | 14.4510                                 | 10.1240 | 11.1351 | 9.9825  |
| 650  | 15.8487                                 | 11.4537 | 12.4658 | 11.3035 |
| 700  | 17.2781                                 | 12.8272 | 13.8509 | 12.6652 |
| 750  | 18.7420                                 | 14.2365 | 15.2808 | 14.0607 |
| 800  | 20.2436                                 | 15.6728 | 16.7438 | 15.4832 |
| 850  | 21.7869                                 | 17.1274 | 18.2260 | 16.9264 |
| 900  | 23.3763                                 | 18.5908 | 19.7115 | 18.3836 |

В таблице 2.10 приведена температурная зависимость значений энтропии для сплава АК1М2, легированного различными концентрациями иттрия (мас.%), которые получены следующим уравнениями:

для сплава АК1М2:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (2.37)$$

и сплавов с иттрием, мас.%Y:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Y: } S(T) &= 19,311 \ln(T) + 0,011T + 0,166 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,468 \cdot 10^{-9}T^3; \\ 0.1\% \text{ Y: } S(T) &= 18,308 \ln(T) + 0,015T + 0,194 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,571 \cdot 10^{-9}T^3; \\ 0.5\% \text{ Y: } S(T) &= 16,84 \ln(T) + 0,026T - 0,416 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,269 \cdot 10^{-9}T^3 \end{aligned} \quad (2.38)$$

**Таблица 2.10** - Температурная зависимость энтропии (Дж/моль·К) сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]

| Т, К | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% |         |          |         |
|------|---|---------|----------|---------|
|      | 0,0                                     | 0,05    | 0,1      | 0,5     |
| 300  | 117.3547                                | 42.5312 | 81.9547  | 35.4758 |
| 350  | 121.1454                                | 45.3592 | 84.7940  | 38.3234 |
| 400  | 124.5048                                | 48.0344 | 87.4335  | 41.0177 |
| 450  | 127.5325                                | 50.5795 | 89.9278  | 43.5763 |
| 500  | 130.2979                                | 53.0089 | 92.3098  | 46.0120 |
| 550  | 132.8515                                | 55.3322 | 94.5990  | 48.3340 |
| 600  | 135.2319                                | 57.5558 | 96.8060  | 50.5493 |
| 650  | 137.4691                                | 59.6841 | 98.9354  | 52.6636 |
| 700  | 139.5875                                | 61.7196 | 100.9877 | 54.6815 |
| 750  | 141.6072                                | 63.6639 | 102.9602 | 56.6069 |
| 800  | 143.5452                                | 65.5179 | 104.8482 | 58.4430 |
| 850  | 145.4162                                | 67.2815 | 106.6451 | 60.1927 |
| 900  | 147.2330                                | 68.9545 | 108.3431 | 61.8586 |

Для сплава АК1М2, легированного иттрием, температурная зависимость значения энергии Гиббса выражена уравнениями:

для сплава АК1М2:

$$G(T) = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.39)$$

и сплавов с иттрием, мас.% Y:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Y: } G(T) &= -19,311T(\ln(T-1)) - 5,48 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,545 \cdot 10^{-7}T^3 + 1,17 \cdot 10^{-10}T^4; \\ 0.1\% \text{ Y: } G(T) &= -18,308T(\ln(T-1)) - 7,49 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,469 \cdot 10^{-7}T^3 + 1,43 \cdot 10^{-10}T^4; \\ 0.5\% \text{ Y: } G(T) &= -16,838T(\ln(T-1)) - 0,0128T^2 + 1,386 \cdot 10^{-6}T^3 - 6,72 \cdot 10^{-11}T^4 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Температурная зависимость значения энергии Гиббса в кДж/моль для сплава АК1М2, легированного иттрием, приведена в таблице 2.11. Как видно из таблицы 2.11, значения энергии Гиббса снижаются с повышением содержания иттрия и температуры.

**Таблица 2.11** - Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АК1М2, легированного иттрием [67, 68]

| Т, К | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|---|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                     | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | -28.5495                                | -9.22348 | -20.0233 | -7.3312  |
| 350  | -34.5141                                | -11.3661 | -24.193  | -9.17713 |
| 400  | -40.6569                                | -13.6168 | -28.4993 | -11.1615 |
| 450  | -46.9590                                | -15.9593 | -32.9338 | -13.2771 |
| 500  | -53.4058                                | -18.3774 | -37.4901 | -15.5175 |
| 550  | -59.9853                                | -20.8541 | -42.1632 | -17.8769 |
| 600  | -66.6881                                | -23.3718 | -46.9485 | -20.3497 |
| 650  | -73.5062                                | -25.9117 | -51.8423 | -22.9308 |
| 700  | -80.4331                                | -28.4541 | -56.8406 | -25.6152 |
| 750  | -87.4633                                | -30.9782 | -61.9395 | -28.3982 |
| 800  | -94.5925                                | -33.4621 | -67.1349 | -31.2752 |
| 850  | -101.8170                               | -35.8827 | -72.4224 | -34.242  |
| 900  | -109.1330                               | -38.2156 | -77.7973 | -37.2941 |

Таким образом, проведено исследование зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, а также удельной теплоемкости от температуры для легированного иттрием сплава АК1М2. Выявлено, что при увеличении содержания иттрия в сплаве АК1М2 температура удельной теплоемкости, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса уменьшаются.

## 2.5. Температурная зависимость теплоемкость и термодинамические функции сплава АК1М2, легированного празеодимом [67, 68]

По вышеописанной в разделе 2.1 методике были экспериментально получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения по формуле (2.11), нами были рассчитаны скорости охлаждения образцов, приведённые в таблице 2.12.

**Таблица 2.12** - Значения коэффициентов в уравнениях (2.10) и (2.21) для сплава АК1М2, легированного празеодимом [67, 68]

| Системы       | a, К     | b, c <sup>-1</sup> | p, К     | k, c <sup>-1</sup> | (a·b) <sub>1</sub> , К/c <sup>-1</sup> | (p·k), К/c <sup>-1</sup> |
|---------------|----------|--------------------|----------|--------------------|--|--------------------------|
| Al (ОСЧ)      | 520,641  | 0,0025             | 358,4859 | 0,000073           | 1,302                                  | 0,0262                   |
| АК1М2         | 534.7927 | 0.0032             | 373.596  | 0.0001             | 1.7113                                 | 0.0374                   |
| АК1М2+0,05 Pr | 599.5825 | 0.0026             | 323.681  | 5.00E-05           | 1.5589                                 | 0.0162                   |
| АК1М2+ 0,1 Pr | 594.9183 | 0.0026             | 325.265  | 4.58E-05           | 1.5468                                 | 0.0149                   |
| АК1М2+ 0,5 Pr | 569.3923 | 0.0028             | 343.628  | 7.65E-05           | 1.5943                                 | 0.0263                   |

В таблице 2.13 приведена зависимость удельной теплоемкости Дж/(кг·К) сплава АК1М2, легированного различными концентрациями празеодима от температуры [67, 68].

**Таблица 2.13** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $C_p$  (Дж/кг·К) сплава АК1М2, легированного празеодимом [67, 68]

| Т, К | Содержание празеодима в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|---|----------|----------|----------|
|      | 0,0   | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | 889.572                                     | 640.954  | 612.984  | 687.569  |
| 350  | 910.743                                     | 702.256  | 679.935  | 747.639  |
| 400  | 931.002                                     | 760.2736 | 746.114  | 801.5694 |
| 450  | 950.790                                     | 814,751  | 810,553  | 849,839  |
| 500  | 970.552                                     | 865,434  | 872,284  | 892,929  |
| 550  | 990.728                                     | 912,066  | 930,340  | 931,319  |
| 600  | 1011.762                                    | 954,394  | 983,754  | 965,489  |
| 650  | 1034.095                                    | 992,161  | 1031,558 | 995,919  |
| 700  | 1058.172                                    | 1025,114 | 1072,784 | 1023,089 |
| 750  | 1084.433                                    | 1052,996 | 1106,465 | 1047,479 |
| 800  | 1113.322                                    | 1075,554 | 1131,634 | 1069,569 |
| 850  | 1145.280                                    | 1092,531 | 1147,323 | 1089,839 |
| 900  | 1180.752                                    | 1103,674 | 1152,564 | 1108,769 |

Из таблицы 2.13 видно, что теплоемкость для всех концентраций легированного празеодимом сплава АК1М2 при низких температурах меньше, чем для исходного сплава, и больше исходного при высоких температурах. Отмечается, что теплоемкость легированного празеодимом сплава АК1М2 практически не зависит от концентрации легирующего элемента [67, 68].

Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для легированного празеодимом сплава АК1М2 рассчитали по уравнениям (2.1) и (2.2).

**Таблица 2.14** - Температурная зависимость энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2, легированного празеодимом [67, 68]

| Т, К | Содержание празеодима в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|---|---------|---------|---------|
|      | 0,0   | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 6.6569                                      | 3.5769  | 3.4574  | 3.7177  |
| 350  | 7.8868                                      | 4.4945  | 4.3404  | 4.6986  |
| 400  | 9.1450                                      | 5.4934  | 5.3145  | 5.7573  |
| 450  | 10.4306                                     | 6.5692  | 6.3779  | 6.8858  |
| 500  | 11.7431                                     | 7.7167  | 7.5274  | 8.0767  |
| 550  | 13.0830                                     | 8.9306  | 8.7588  | 9.3233  |
| 600  | 14.4510                                     | 10.2051 | 10.0663 | 10.6195 |
| 650  | 15.8487                                     | 11.5343 | 11.4430 | 11.9600 |
| 700  | 17.2781                                     | 12.9116 | 12.8804 | 13.3398 |
| 750  | 18.7420                                     | 14.3303 | 14.3689 | 14.7550 |
| 800  | 20.2436                                     | 15.7832 | 15.8975 | 16.2021 |
| 850  | 21.7869                                     | 17.2630 | 17.4539 | 17.6784 |
| 900  | 23.3763                                     | 18.7617 | 19.0244 | 19.1817 |

Для определения зависимости энтальпии от температуры для легированного различными концентрациями (мас.%), празеодима сплава



AK1M2 получены уравнения, значения которых представлены в таблице 2.14:

для сплава AK1M2:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.41)$$

и сплавов с празеодимом, мас.% Pr:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Pr: } H(T) &= 20,199T + 8,11 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,2014 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,463 \cdot 10^{-9}T^4, \\ 0.1\% \text{ Pr: } H(T) &= 19,8031T + 8,1 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,848 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,6303 \cdot 10^{-9}T^4, \\ 0.5\% \text{ Pr: } H(T) &= 20,72T + 2,576 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,393 \cdot 10^{-6}T^3 - 2,9503 \cdot 10^{-9}T^4. \end{aligned} \quad (2.42)$$

В таблице 2.15 приведена температурная зависимость значений энтропии легированного различными концентрациями празеодима сплава AK1M2, которые получены следующим уравнением:

для сплава AK1M2:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (2.43)$$

**Таблица 2.15** - Температурная зависимость энтропии сплава AK1M2, легированного празеодимом [67, 68]

| T, К | Содержание празеодима в сплаве AK1M2, мас.% |         |         |         |
|------|---|---------|---------|---------|
|      | 0,0   | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 117.3547                                    | 46.1183 | 47.9373 | 42.8219 |
| 350  | 121.1454                                    | 48.9442 | 50.6562 | 45.8427 |
| 400  | 124.5048                                    | 51.6102 | 53.2548 | 48.6680 |
| 450  | 127.5325                                    | 54.1431 | 55.7575 | 51.3249 |
| 500  | 130.2979                                    | 56.5603 | 58.1782 | 53.8333 |
| 550  | 132.8515                                    | 58.8738 | 60.5241 | 56.2088 |
| 600  | 135.2319                                    | 61.0915 | 62.7985 | 58.4639 |
| 650  | 137.4691                                    | 63.2192 | 65.0014 | 60.6092 |
| 700  | 139.5875                                    | 65.2606 | 67.1311 | 62.6540 |
| 750  | 141.6072                                    | 67.2183 | 69.1844 | 64.6065 |
| 800  | 143.5452                                    | 69.0940 | 71.1569 | 66.4742 |
| 850  | 145.4162                                    | 70.8885 | 73.0435 | 68.2639 |
| 900  | 147.2330                                    | 72.6021 | 74.8384 | 69.9822 |

и сплавов с празеодимом, мас.% Pr:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Pr: } S(T) &= 20,199 \ln(T) + 0,01622T + 0,1802 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,951 \cdot 10^{-9}T^3, \\
 0.1\% \text{ Pr: } S(T) &= 19,8031 \ln(T) + 0,0162T + 0,2772 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,174 \cdot 10^{-9}T^3, \\
 0.5\% \text{ Pr: } S(T) &= 20,72 \ln(T) + 5,151 \cdot 10^{-3}T + 1,109 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,934 \cdot 10^{-9}T^3.
 \end{aligned} \quad (2.44)$$

Энергии Гиббса для сплава АК1М2 рассчитывается уравнением:

$$G(T) = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.45)$$

и сплавов с празеодимом, мас.% Pr:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Pr: } G(T)_3 &= -20,199T(\ln(T-1)) - 8,11 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,601 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,488 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.1\% \text{ Pr: } G(T) &= -19,803T(\ln(T-1)) - 8,1 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,924 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,5434 \cdot 10^{-9}T^4; \\
 0.5\% \text{ Pr: } G(T) &= -20,7196T(\ln(T-1)) - 2,6 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,697 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,983 \cdot 10^{-9}T^4.
 \end{aligned} \quad (2.46)$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры для легированного празеодимом сплава АК1М2 приведена в таблице 2.16, из которой видно, что значения энергии Гиббса снижаются с повышением температуры и содержанием празеодима.

У легированного празеодимом сплава АК1М2 энтальпия и энтропия выше, чем у исходного сплава, а энергия Гиббса ниже.

**Таблица 2.16** - Температурная зависимость энергии Гиббса сплава АК1М2, легированного празеодимом [67, 69]

| Т, К | Содержание празеодима в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|---|----------|----------|----------|
|      | 0,0   | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | -28.5495                                    | -10.2577 | -10.9238 | -9.1289  |
| 350  | -34.5141                                    | -12.6348 | -13.3892 | -11.3464 |
| 400  | -40.6569                                    | -15.1491 | -15.9874 | -13.7099 |
| 450  | -46.9590                                    | -17.7932 | -18.7130 | -16.2104 |
| 500  | -53.4058                                    | -20.5610 | -21.5617 | -18.8399 |
| 550  | -59.9853                                    | -23.4470 | -24.5295 | -21.5915 |
| 600  | -66.6881                                    | -26.4462 | -27.6127 | -24.4588 |
| 650  | -73.5062                                    | -29.5540 | -30.8079 | -27.4360 |
| 700  | -80.4331                                    | -32.7660 | -34.1114 | -30.5180 |
| 750  | -87.4633                                    | -36.0780 | -37.5194 | -33.6999 |
| 800  | -94.5925                                    | -39.4857 | -41.0280 | -36.9772 |
| 850  | -101.8170                                   | -42.9852 | -44.6331 | -40.3459 |
| 900  | -109.1330                                   | -46.5723 | -48.3302 | -43.8023 |

## 2.6. Температурная зависимость теплоёмкость и термодинамических функций сплава АК1М2, легированного неодимом [67, 69]

Полученные экспериментально зависимости температуры образцов от времени охлаждения описываются уравнением (2.10).

Скорости охлаждения образцов сплавов рассчитаны по уравнению (2.11). Для исследованных сплавов в таблице 2.17 представлены значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$  вычисленные по уравнению (2.11).

Для установления теплоемкости легированного неодимом сплава АК1М2 использовали  $\alpha(T)$ , рассчитанный для особо чистого алюминия, считая, что концентрация легирующего компонента не влияет на полученные значения.

**Таблица 2.17** - Значения  $a, b, p, k, ab, pk$  в уравнении (2.11) для исследованных сплавов [67, 69]

| Система         | $a, K$  | $b, c^{-1}$ | $p, K$   | $k, c^{-1}$ | $(a \cdot b), K/c^{-1}$ | $(p \cdot k), K/c^{-1}$ |
|-----------------|---------|-------------|----------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| Al (ОСЧ)        | 520,641 | 0,0025      | 358,4859 | 0,000073    | 1,302                   | 0,0262                  |
| АК1М2           | 534,793 | 0,0032      | 373,5966 | 0,0001      | 1,711                   | 0,0374                  |
| АК1М2+ 0,005 Nd | 568,684 | 0,0029      | 350,8176 | 9,26E-05    | 1,649                   | 0,0325                  |
| АК1М2+0,05 Nd   | 618,693 | 0,0027      | 331,1196 | 6,19E-05    | 1,670                   | 0,0205                  |
| АК1М2+ 0,1 Nd   | 607,138 | 0,0029      | 344,215  | 8,22E-05    | 1,761                   | 0,0283                  |
| АК1М2+ 0,5 Nd   | 581,375 | 0,0028      | 340,6075 | 8,18E-05    | 1,628                   | 0,0279                  |

Значения удельной теплоёмкости легированных сплавов нами рассчитаны по формуле (2.25).

Для сплава АК1М2 были получены следующие уравнения теплоемкости:

$$C_p^{AK1M2} = 636,6712 + 0.3694T + 1.428 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1913 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (2.47)$$

$$C_p^{Nd} = 164.4881 + 0.0846T - 1.5278 \cdot 10^{-5}T^2 + 5.9252 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.48)$$

для сплава АК1М2, легированного неодимом, мас.% Nd:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Nd: } C_p &= 636.4344 + 0.3693T + 1.4274 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.191 \cdot 10^{-6} T^3, \\
 0.1\% \text{ Nd: } C_p &= 636.1983 + 0.3691T + 1.427 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.190 \cdot 10^{-6} T^3, \\
 0.5\% \text{ Nd: } C_p &= 636.4344 + 0.36T + 1.4216 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.1883 \cdot 10^{-6} T^3.
 \end{aligned}
 \tag{2.49}$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплава АК1М2, легированного неодимом, через 50 К представлены в таблице 2.18, из которой видно, при теплоёмкость сплавов легированных неодимом при низких температурах меньше, чем для сплава АК1М2 без легирующих компонентов.

**Таблица 2.18** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2, легированного неодимом [67, 69]

| Т, К | Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|--|---------|---------|---------|
|      | 0,0                                      | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 766,80                                   | 766,53  | 766,24  | 764,00  |
| 350  | 799,54                                   | 799,27  | 798,96  | 796,64  |
| 400  | 837,82                                   | 837,54  | 837,22  | 834,82  |
| 450  | 882,54                                   | 882,24  | 881,91  | 879,41  |
| 500  | 934,58                                   | 934,27  | 933,92  | 931,31  |
| 550  | 994,84                                   | 994,52  | 994,15  | 991,41  |
| 600  | 1064,22                                  | 1063,88 | 1063,49 | 1060,60 |
| 650  | 1143,60                                  | 1143,25 | 1142,83 | 1139,78 |
| 700  | 1233,89                                  | 1233,51 | 1233,07 | 1229,84 |
| 750  | 1335,97                                  | 1335,57 | 1335,10 | 1331,66 |
| 800  | 1450,74                                  | 1450,31 | 1449,81 | 1446,14 |
| 850  | 1579,09                                  | 1578,63 | 1578,09 | 1574,16 |

Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры рассчитаны по уравнению (2.17).

Для легированного неодимом сплава АК1М2 получены уравнения зависимости энтальпии от температуры:

для сплава АК1М2:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (2.50)$$

и легированного неодимом сплава АК1М2, мас.% Nd:

$$0.05\% \text{ Nd: } H(T) = 19,941T + 3,715 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,822 \cdot 10^{-6}T^3 - 3,4096 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Nd: } H(T) = 18,191T + 0,013095T^2 - 6,653 \cdot 10^{-6}T^3 + 2,6499 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (2.51)$$

$$0.5\% \text{ Nd: } H(T) = 18,909T + 7,47 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,973 \cdot 10^{-6}T^3 - 3,547 \cdot 10^{-9}T^4.$$

В таблице 2.20 представлены значения энтальпии легированного неодимом сплава АК1М2, рассчитанные по уравнению (2.51).

**Таблица 2.20** - Температурная зависимость энтальпии сплава АК1М2, легированного неодимом [67, 69]

| Т, К | Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|--|---------|---------|---------|
|      | 0,0                                      | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 6.6569                                   | 3.4987  | 3.0863  | 4.1261  |
| 350  | 7.8868                                   | 4.4218  | 3.9588  | 5.0634  |
| 400  | 9.1450                                   | 5.4287  | 4.9226  | 6.0686  |
| 450  | 10.4306                                  | 6.5140  | 5.9723  | 7.1392  |
| 500  | 11.7431                                  | 7.6722  | 7.1021  | 8.2718  |
| 550  | 13.0830                                  | 8.8976  | 8.3055  | 9.4625  |
| 600  | 14.4510                                  | 10.1842 | 9.5758  | 10.7067 |
| 650  | 15.8487                                  | 11.5261 | 10.9054 | 11.9994 |
| 700  | 17.2781                                  | 12.9169 | 12.2863 | 13.3346 |
| 750  | 18.7420                                  | 14.3503 | 13.7102 | 14.7060 |
| 800  | 20.2436                                  | 15.8197 | 15.1678 | 16.1064 |
| 850  | 21.7869                                  | 17.3183 | 16.6497 | 17.5283 |

После обработки уравнений (2.17) зависимость энтропии от температуры для легированного неодимом сплава АК1М2 имеет вид:

для сплава АК1М2:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3, \quad (2.52)$$

и сплавов с неодимом, мас.% Nd:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Nd: } S(T) &= 19,941 \ln(T) + 7,43 \cdot 10^{-3}T + 0,8733 \cdot 10^{-5}T^2 - 4,5461 \cdot 10^{-9}T^3; \\
 0.1\% \text{ Nd: } S(T) &= 18,191 \ln(T) + 0,026T - 0,9981 \cdot 10^{-5}T^2 + 3,5332 \cdot 10^{-9}T^3, \quad (2.53) \\
 0.5\% \text{ Nd: } S(T) &= 18,909 \ln(T) + 0,01494T + 0,5961 \cdot 10^{-5}T^2 - 4,7299 \cdot 10^{-9}T^3.
 \end{aligned}$$

В таблице 2.21 представлены значения зависимости энтропии от температуры легированного неодимом сплава АК1М2, из которой видно, что энтропия системы снижается с повышением концентрации легирующего компонента.

**Таблица 2.21** - Температурная зависимость энтропии сплава АК1М2, легированного неодимом [67, 69]

| Т, К | Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас.% |         |         |         |
|------|--|---------|---------|---------|
|      | 0,0                                      | 0,05    | 0,1     | 0,5     |
| 300  | 117.3547                                 | 42.7705 | 34.5072 | 62.5792 |
| 350  | 121.1454                                 | 45.6124 | 37.1947 | 65.4667 |
| 400  | 124.5048                                 | 48.2985 | 39.7674 | 68.1500 |
| 450  | 127.5325                                 | 50.8529 | 42.2399 | 70.6709 |
| 500  | 130.2979                                 | 53.2917 | 44.6208 | 73.0570 |
| 550  | 132.8515                                 | 55.6260 | 46.9157 | 75.3264 |
| 600  | 135.2319                                 | 57.8638 | 49.1274 | 77.4916 |
| 650  | 137.4691                                 | 60.0108 | 51.2573 | 79.5610 |
| 700  | 139.5875                                 | 62.0712 | 53.3059 | 81.5403 |
| 750  | 141.6072                                 | 64.0482 | 55.2726 | 83.4330 |
| 800  | 143.5452                                 | 65.9440 | 57.1564 | 85.2412 |
| 850  | 145.4162                                 | 67.7603 | 58.9556 | 86.9658 |
| 900  | 147.2330                                 | 69.4983 | 60.6686 | 88.6069 |

Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплава легированного неодимом АК1М2 представлена в виде:

для сплава АК1М2:

$$G(T) = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.54)$$

и сплавов с неодимом, мас.% Nd:

$$0.05\% \text{ Nd: } G(T) = -19,941T(\ln(T-1)) - 3,72 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,91 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,137 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{ Nd: } G(T) = -18,191T(\ln(T-1)) - 0,0131T^2 + 3,327 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,883 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.55)$$

$$0.5\% \text{ Nd: } G(T) = -18,909T(\ln(T-1)) - 7,47 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,987 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,183 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры для легированного неодимом сплава АК1М2 представлена в таблице 2.22, из которой видно, что энергия Гиббса снижается по мере увеличения концентрации неодима.

**Таблица 2.22** - Температурная зависимость энергии Гиббса сплава АК1М2, легированного неодимом [67, 69]

| Т, К | Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас.% |          |          |          |
|------|--|----------|----------|----------|
|      | 0,0                                      | 0,05     | 0,1      | 0,5      |
| 300  | -28.5495                                 | -9.3343  | -7.2640  | -14.6479 |
| 350  | -34.5141                                 | -11.5451 | -9.0570  | -17.8507 |
| 400  | -40.6569                                 | -13.8942 | -10.9813 | -21.1928 |
| 450  | -46.9590                                 | -16.3744 | -13.0318 | -24.6652 |
| 500  | -53.4058                                 | -18.9796 | -15.2035 | -28.2604 |
| 550  | -59.9853                                 | -21.7043 | -17.4922 | -31.9722 |
| 600  | -66.6881                                 | -24.5436 | -19.8935 | -35.7952 |
| 650  | -73.5062                                 | -27.4928 | -22.4034 | -39.7244 |
| 700  | -80.4331                                 | -30.5475 | -25.0178 | -43.7552 |
| 750  | -87.4633                                 | -33.7034 | -27.7326 | -47.8833 |
| 800  | -94.5925                                 | -36.9566 | -30.5438 | -52.1044 |
| 850  | -101.8170                                | -40.3029 | -33.4471 | -56.4143 |
| 900  | -109.1330                                | -43.7385 | -36.4383 | -60.8089 |

Аналогичным образом исследована зависимость теплоёмкости и термодинамических функций от температуры сплава АК1М2 с иттрием, празеодимом и неодимом. Полученные результаты для сплава АК1М2 с 0.5 мас.% РЗМ обобщены в таблицах 2.23 и 2.24.

**Таблица 2.23** - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2-Sc (Y, Pr) [67, 69]

| Т, К | АК1М2        | АК1М2<br>+0,5 Sc | АК1М2<br>+0,5 Y | АК1М2<br>+0,5 Pr | АК1М2<br>+0,5 Nd | P3M |     |     |     |
|------|--------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|
|      | Теплоемкость |                  |                 |                  |                  | Sc  | Y   | Pr  | Nd  |
| 300  | 889          | 803              | 644             | 687              | 764              | 568 | 298 | 184 | 190 |
| 600  | 1011         | 1049             | 950             | 965              | 1060             | 611 | 321 | 224 | 223 |
| 900  | 1180         | 1156             | 1070            | 1108             | 1574             | 669 | 346 | 269 | 271 |

**Таблица 2.24** - Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АК1М2-Sc (Y, Pr, Nd) [67, 69]

| Т, К           | АК1М2     | АК1М2 +<br>0.5 Sc | АК1М2 +<br>0.5 Y | АК1М2 +<br>0.5 Pr | АК1М2 +<br>0.5 Nd |
|----------------|-----------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|                | Энтальпия |                   |                  |                   |                   |
| 300            | 6.656     | 5.067             | 3.312            | 3.717             | 4.126             |
| 600            | 14.451    | 12.759            | 9.982            | 10.619            | 10.706            |
| 900            | 23.376    | 21.884            | 18.383           | 19.181            | 17.528            |
| Энтропия       |           |                   |                  |                   |                   |
| 300            | 117.354   | 75.305            | 35.475           | 42.821            | 62.579            |
| 600            | 135.231   | 92.808            | 50.549           | 58.463            | 77.491            |
| 900            | 147.233   | 105.101           | 61.858           | 69.982            | 88.606            |
| Энергия Гиббса |           |                   |                  |                   |                   |
| 300            | -28.549   | -17.524           | -7.331           | -9.128            | -14.649           |
| 600            | -66.688   | -42.925           | -20.349          | -24.458           | -35.795           |
| 900            | -109.133  | -72.706           | -37.294          | -43.802           | -60.808           |

Таким образом, исследована зависимость удельной теплоемкости от температуры для сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом. Показано, что с ростом температуры и содержания



редкоземельных металлов в сплаве АК1М2 удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Из таблиц 2.23 и 2.24 видно, что при переходе от сплавов, содержащих скандий, к сплавам с иттрием теплоёмкость, энтальпия и энтропия уменьшаются, а к сплавам с неодимом – увеличивается. Зависимость энергии Гиббса от порядкового номера РЗМ имеет обратную зависимость, что согласуется с литературными данными теплоёмкости для чистых РЗМ (таблица 2.23).

## **ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ АК1 И АК1М2, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

### **3.1. Получение сплавов и методика исследования кинетики их окисления [70, 71]**

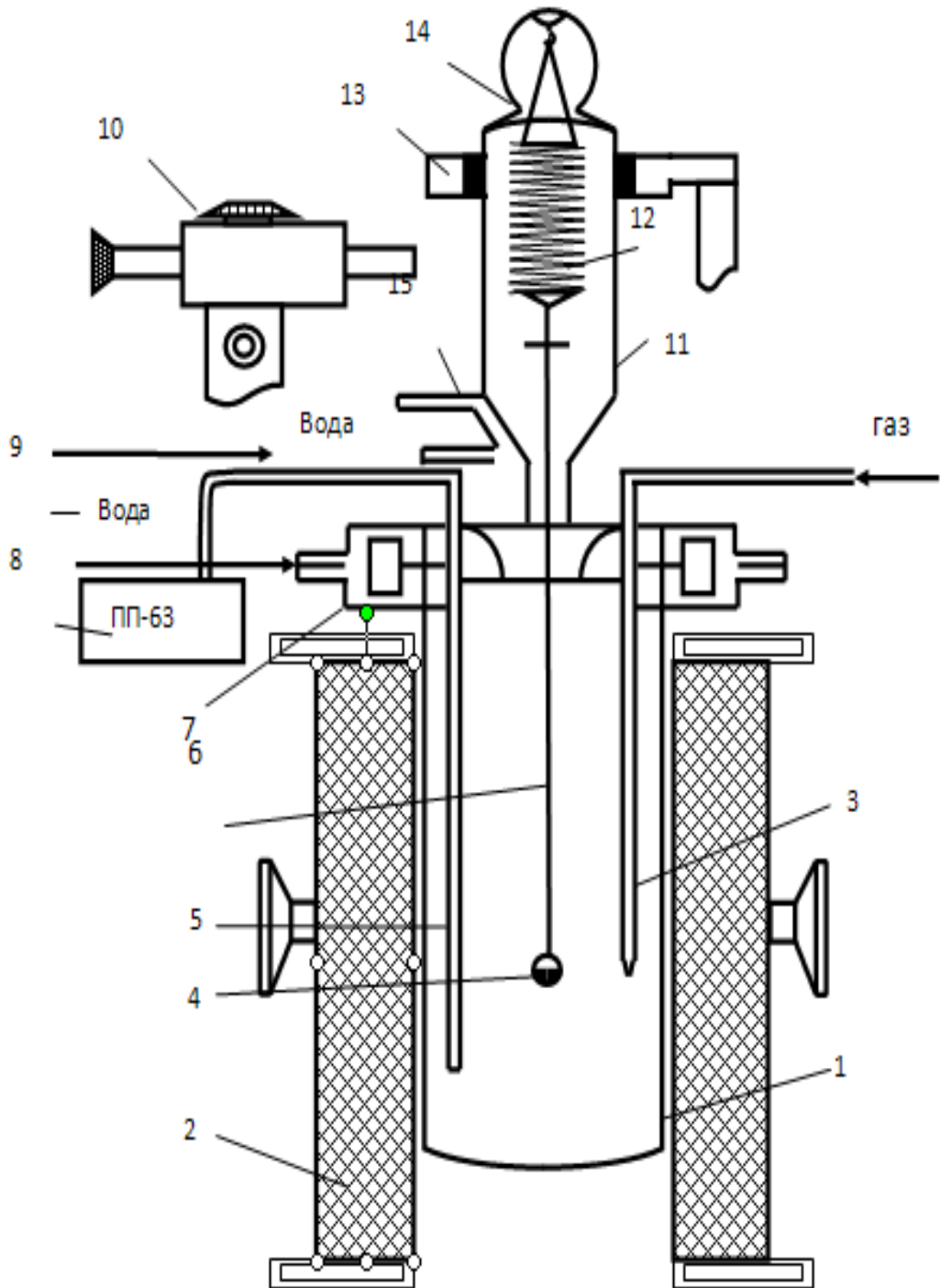
Кинетика процесса окисления металлов и сплавов изучалась термогравиметрическим методом на установке, описанной в работе [70]. На рисунке 3.1 представлена схема данной установки.

Установка состоит из печи Таммана (1), для создания контролируемой атмосферы покрытой чехлом из оксида алюминия (2). На верхнем конце чехла располагаются охлаждающие крышки (7), в отверстия которых вставляются термопары (5), газопроводящие трубки (3) и тигель (4) с образцом для исследования, который платиновой нитью (6) подвешен к пружине из молибденовой проволоки (12).

Пружину предварительно калибровали, помещали в баллон из молибденового стекла (11), который закрывали притёртой крышкой (14). Для исключения сотрясения и вибрации чехол с пружиной крепится на подставке (13), независимой от печи. На нижнем конце стеклянного баллона помещался холодильник (15) и трон, служащие для защиты весов от теплового излучения печи.

При помощи катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м, фиксировалось по растяжению пружины изменение веса. Для исследования взяты тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм и диаметром 18-20 мм. Предварительно перед опытом тигли прокаливали до постоянного веса в кислой среде при температуре 1173 К в течение 1.5 часов.

Исследуемый металл помещали в изотермической зоне печи в тигле (4). Металл разогревали в атмосфере чистого аргона. Температуру в печи повышали со скоростью 2-3°C в минуту. Катетометр настраивался на указатель пружины после разогрева печи, на шкале фиксировалась точка отсчёта, и изменение веса контролировалось в течение нагрева. Новая точка отсчёта фиксировалась после достижения заданного режима.



**Рисунок 3.1** - Схема установки для исследования кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана, 2 - чехол из оксида алюминия, 3 - газопроводящая трубка, 4 - тигель, 5 - термопара, 6 - платиновая нить, 7 - водоохлаждаемая крышка, 8 - потенциометр, 9 - вода, 10 - катетометр, 11 - чехол из молибденового стекла, 12 - пружина из молибденовой проволоки, 13 - подставка, 14 - крышка, 15 - трон и холодильник [70].

Дальнейшее исследование проводилось в атмосфере воздуха. Инертные газы от паров воды очищались на установке, состоящей из склянки Тищенко с гранулированным КОН, и сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой. Для улавливания инертных газов на выходе устанавливали низкотемпературную ловушку.

Аргон очищали от кислорода с использованием раствора сернокислого вещества с амальгамой из цинка. Расход газа контролировался показаниями реометра. На уровне поверхности образца температура измерялась платино-платинородиевой термопарой (5), которая была помещена в чехол из оксида алюминия. Холодный спай термопары выдерживали в термостате при 0°C для стабильности показаний температуры с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В».

Регистрирующим прибором температуры служил милливольтметр. Заданную температуру поддерживали с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ , а нагрузку печи регулировали тиристорами. По окончании опыта система охлаждалась, взвешивался тигель с содержимым, и определялась реакционную поверхность.

Погрешность эксперимента была определена, основываясь на исходной формуле константы скорости окисления (K):

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

где:  $t$  – время,  $s$  – площадь поверхности,  $g$  – вес металла.

Относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок:

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

Для чистоты эксперимента каждое слагаемое формулы (3.2) рассмотрим отдельно. Точность взвешивания была определена по формуле:

$$\Delta g/g = \Delta G/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}}/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{\text{ТВ}}/100 + \Delta L. \quad (3.3)$$

Значение  $0.0001_{\text{ТВ}}$  является числителем второго и третьего слагаемого, оставляет ошибку взвешивания образцов на аналитических весах до- и после опыта. Чувствительность, или точность взвешивания пружинных весов

( $\Delta g$ ) в процессе эксперимента определяется калибровкой весов вместе с тиглем с навеской, платиновой нитью и подвеской. Параллельно весы проверялись на постоянство модуля упругости пружин. В работе использованы весы, имеющие следующие параметры:

$$D = 3.8 \cdot 10^2 \text{ м}, W = 20 \text{ витков}, w = 0.05 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Схема калибровки:

$$\begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \} \Delta h \quad (3.6)$$

где:  $k$  – постоянная добавка ( $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг);  $m$  – вес всей системы;  $\Delta h$  – растяжение пружины, фиксируемое катетометром КМ-8 с ценой деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м [70, 71].

Отсчёт вели по перемещению укрепленного на нижнем конце пружины указателя. Чувствительность ( $\Delta G$ ) градуированных весов по используемой схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг равна  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг.  $\Delta L$  характеризует ошибку, которая в ходе эксперимента учитывает испарение металла.  $\Delta L$  имеет свою величину для каждого металла, рассчитывалась следующим образом: металл нагревали до определенной температуры и выдерживали в атмосфере очищенного от влаги и кислорода инертного газа, далее определяли потерю массы металла по разности веса металла до и после нагрева. Таким образом, рассчитанное по уравнению (3.3) значение погрешности ( $\Delta g/g$ ), равно 2.24% [70, 71].

Расчет площади поверхности реагирования производили катетометром КМ-8, имеющим границы измерения от 0.0 до 0.5 м. С учётом шероховатости поверхности при точности измерений  $\pm 0.000030$  м погрешность составляет 1.9%. Следующий член  $\Delta t/t$  уравнения (3.2) имеет малые значения:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\%, \quad (3.7)$$

его можно не учитывать при расчётах.

Температуру измеряли с точностью  $\pm 5^0$ . При этом ошибка в измерениях будет равна:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (3.8)$$

Относительную ошибку эксперимента, вычисленную по уравнению (3.2) рассчитывали:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.61. \quad (3.9)$$

Фазовый состав образующихся плёнок исследовали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры были сняты на двулучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 и спектрометре SPECORD-75 в области  $400-3000 \text{ см}^{-1}$ .

Предварительно оксидную плёнку растирали в порошок в вибраторе. Навеска массой  $0.02 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  перемешивалась с бромистым калием марки ОСЧ. В вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании воздуха под давлением  $1500 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2$  прессовали таблетку диаметром  $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ , которую затем помещали в спектрофотометр вместе с оболочкой. Фазовый состав оксидной плёнки определяли сравнением полученных спектров со спектрами стандартных образцов [70, 71].

### **3.2. Исследование процесса окисления сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, легированного иттрием и эрбием [72]**

Исследование высокотемпературного окисления твёрдых алюминиево-кремниевых сплавов, легированных иттрием, проводили при температурах 773 и 873 К. Из полученных в шахтных печах сплавов вырезали геометрические фигуры определённого размера и подвергали окислению кислородом воздуха. По полученным кривым зависимости изменения массы образца от времени определяли энергетические и кинетические параметры процесса окисления. Результаты исследования приведены в таблице 3.1 [72].

**Таблица 3.1** - Энергетические и кинетические параметры процесса окисления легированного иттрием сплава АК1 [72]

| Содержание иттрия в сплаве АК1, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---------------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0                                     | 773                      | 4.630   | 104.60                                |
|                                       | 873                      | 5.320   |                                       |
| 0.005                                 | 773                      | 4.470   | 117.80                                |
|                                       | 873                      | 5.120   |                                       |
| 0.05                                  | 773                      | 4.030   | 127.00                                |
|                                       | 873                      | 4.050   |                                       |
| 0.1                                   | 773                      | 3.750   | 139.10                                |
|                                       | 873                      | 4.250   |                                       |
| 0.5                                   | 773                      | 3.100   | 168.00                                |
|                                       | 873                      | 3.960   |                                       |

Полученные по зависимости изменения удельной массы от времени кинетические кривые подчиняются параболическому закону. С увеличением температуры окисления скорость окисления растет. С увеличением концентрации легирующего компонента наблюдается обратная закономерность [72].

Снижение скорости окисления вызывает повышение значений кажущейся энергии активации от 104.6 до 168.0 кДж/моль. Видимо, образующаяся оксидная плёнка обладает достаточными защитными свойствами. При окислении алюминиевых сплавов наблюдается образование оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  с хорошими защитными характеристиками [72].

### **Кинетика окисления сплава АК1, легированного эрбием, в твёрдом состоянии [72]**

Кинетика окисления твёрдого легированного эрбием (в количестве 0.005-0.5 мас.%) сплава АК1 изучалась в атмосфере воздуха при температурах 823 и 873 К. Результаты исследования обобщены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2** - Энергетические и кинетические параметры процесса окисления легированного эрбием сплава АК1

| Содержание эрбия в сплаве АК1, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|--------------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.00                                 | 773                      | 4.630   | 104.60                                |
|                                      | 873                      | 5.320   |                                       |
| 0.005                                | 823                      | 3.340   | 102.20                                |
|                                      | 873                      | 4.100   |                                       |
| 0.01                                 | 823                      | 3.180   | 140.20                                |
|                                      | 873                      | 3.750   |                                       |
| 0.05                                 | 823                      | 3.080   | 144.30                                |
|                                      | 873                      | 3.320   |                                       |
| 0.1                                  | 823                      | 2.120   | 153.20                                |
|                                      | 873                      | 2.250   |                                       |
| 0.5                                  | 823                      | 2.060   | 187.00                                |
|                                      | 873                      | 2.230   |                                       |

Отмечается, что в отличие от иттрия, добавки эрбия повышают кажущуюся энергию активации окисления сплавов. Выявлено, что у тройных сплавов при одинаковых температурах несколько снижены константы скорости и окисления по сравнению с исходным двойным сплавом АК1. Таким образом, скорости окисления двойных сплавов при добавлении в них эрбия в исследованных диапазонах снижаются.

Более высокая неустойчивость легированных эрбием сплавов, на наш взгляд, объясняется более низкими защитными способностями продуктов окисления, образованными на их поверхностях.

Было изучено влияние редкоземельных металлов (Y, Er) на окисляемость сплава АК1, где наблюдается единая закономерность: при одинаковом РЗМ и температуре исследования, эрбий и иттрий уменьшают скорость окисления сплава АК1. Следует отметить, что скорость окисления сплава, содержащего более 0.5 мас.% эрбия, почти в два раза меньше, чем у остальных сплавов.



### 3.3. Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 [71, 73]

Скандий выбран, как модифицирующий элемент, в связи с тем, что он является более стойким против окисления при нагревании вплоть до температуры 1173 К по сравнению с другими редкоземельными металлами [74]. Скандий практически не окисляется при долгом хранении на воздухе при комнатной температуре, так как на его поверхности образуется защитная пленка толщиной  $\sim 50 \text{ \AA}$  [75].

Для изучения влияния скандия на кинетику окисления сплавов АК1М2 в твердом состоянии, содержащих 2.0 мас.% меди, была синтезирована серия сплавов, содержащих в качестве легирующего компонента скандий в количестве 0.005, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.%.

Твердые сплавы окисляли на воздухе с дальнейшим измерением увеличения массы образца за счет роста оксидной пленки при постоянной температуре в определенный промежуток времени.

Скорость окисления рассчитывали по проведенным к нескольким точкам кривых окисления касательным, а значение кажущейся энергии активации - по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg K-1/T$ . Результаты исследования обобщены в таблице 3.3.

Кинетика окисления исходного твердого сплава АК1М2 изучалась при температурах 723, 773 и 823 К. Оксидная пленка, формирующаяся на начальных стадиях процесса, по-видимому, имеет недостаточные защитные свойства, что видно на кривых роста скорости окисления (рисунок 3.2а). Скорости окисления сплава АК1М2 при температурах 723, 773 и 823 К равны, соответственно,  $2.13 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.20 \cdot 10^{-4}$  и  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$  (таблица 3.3).

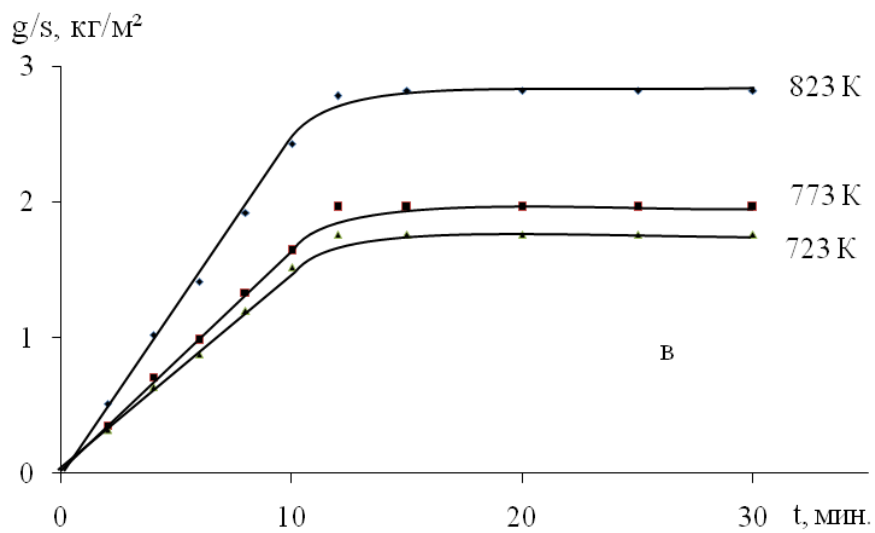
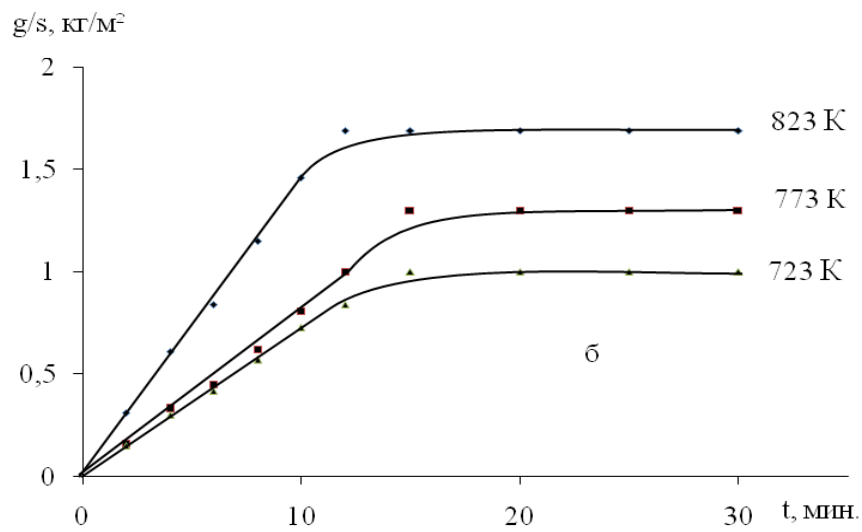
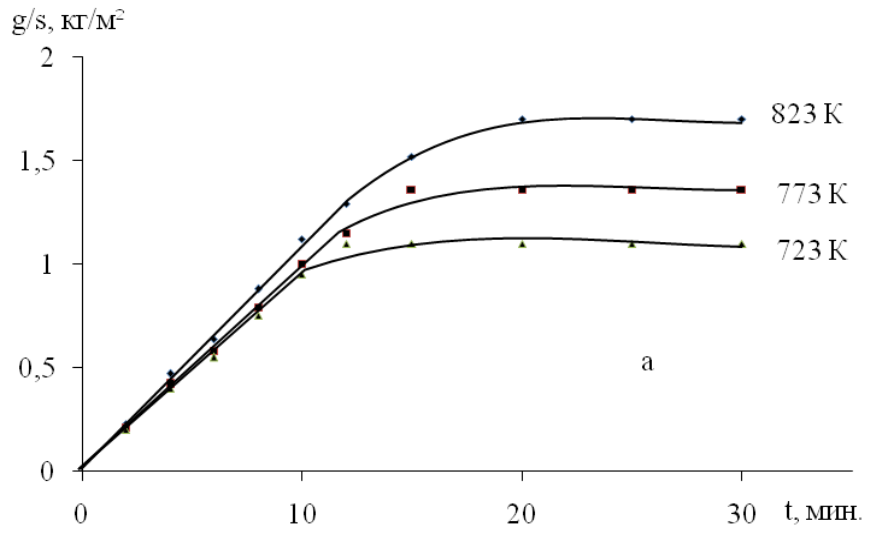
На рисунке 3.2б в качестве примера приведены кинетические кривые окисления легированного скандием сплава АК1М2 (с содержанием скандия 0.005 мас.%). В начальном периоде процесса окисления кинетическим кривым характерно резкое повышение удельного веса образца, затем замедление. Заканчивается окисление примерно через 20-25 минут от начала процесса, после чего изменения массы образца вплоть до 60 минут не

наблюдается.

**Таблица 3.3** - Энергетические и кинетические параметры окисления легированного скандием сплава АК1М2, в твердом состоянии

| Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ | Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|--------------------------|---|---|
| 0.0                                      | 723                      | 2.130   | 114.90  |
|  | 773                      | 2.200   |   |
|  | 823                      | 2.500   |   |
| 0.005                                    | 723                      | 1.660   | 38.30   |
|  | 773                      | 2.330   |   |
|  | 823                      | 3.000   |   |
| 0.05                                     | 723                      | 2.080   | 35.30   |
|  | 773                      | 2.500   |   |
|  | 823                      | 3.750   |   |
| 0.1                                      | 723                      | 3.000   | 33.70   |
|  | 773                      | 3.330   |   |
|  | 823                      | 3.830   |   |
| 0.5                                      | 723                      | 2.160   | 86.20   |
|  | 773                      | 2.500   |   |
|  | 823                      | 2.910   |   |

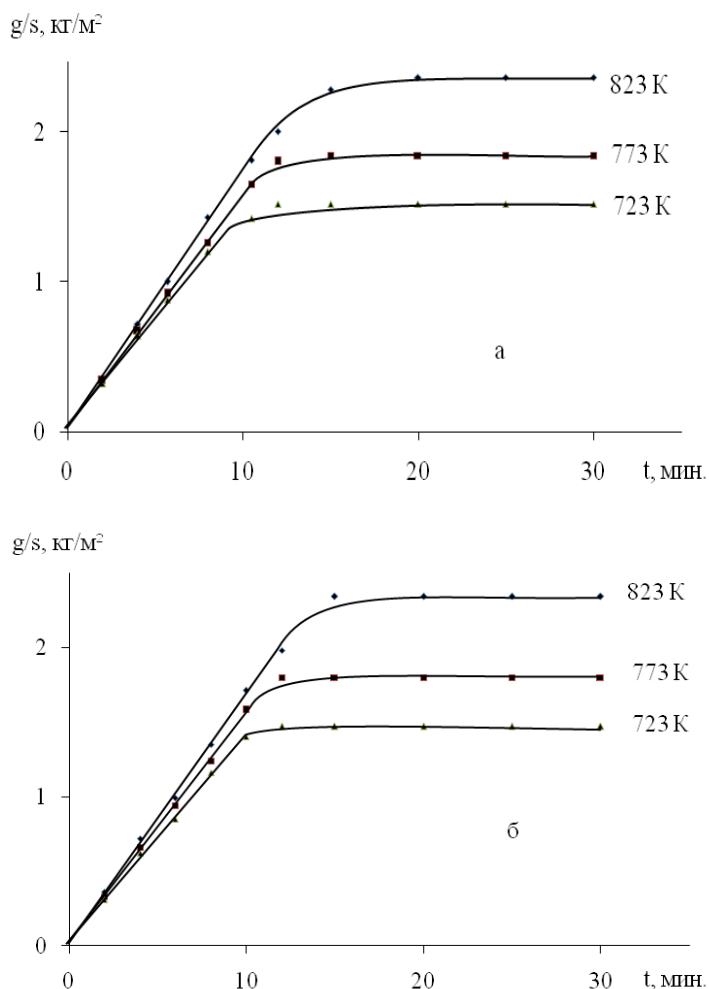
У сплава, содержащего 0.005 мас.% скандия, отмечается сниженная окисляемость в сравнении с исходным сплавом. Снижение скорости окисления вызывает увеличение кажущейся энергии активации. При значении энергии активации исходного сплава 114.9 кДж/моль величина этого же параметра для легированного скандием сплава (0.005 мас.% скандия) составляет 38.3 кДж/моль.



**Рисунок 3.2** - Кинетические кривые окисления легированного скандием твердого сплава АК1М2 (а), мас.% Sc: 0.005 (б); 0.05 (в).

Окисление легированного скандием сплава АК1М2 (0.05 мас.% скандия) исследовали при 723, 773 и 823 К. Из рисунка 3.2в видно, что при окислении минимальная величина  $\Delta g/s$  составляет  $1.62 \text{ кг/м}^2$ , а максимальная -  $2.8 \text{ кг/м}^2$ . В процессе окисления кажущаяся энергия активации окисления, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой зависимости скорости окисления от обратной температуры, равна  $35.3 \text{ кДж/моль}$  (таблица 3.3).

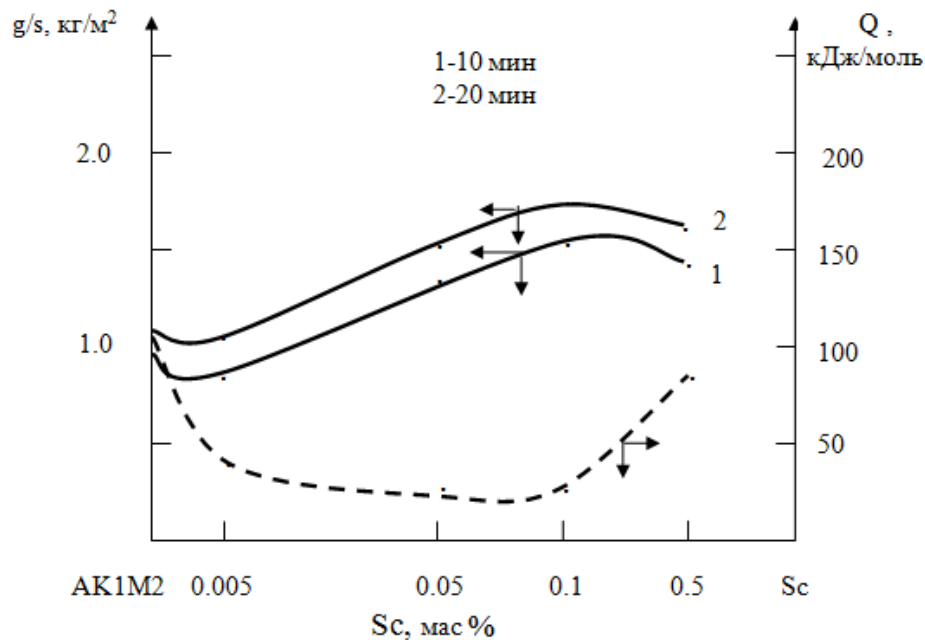
Окисление сплава АК1М2 при 723 и 823 К отличается более высокой скоростью в сравнении с легированным скандием сплавом (0.1 мас.% скандия) (рисунок 3.3а). В зависимости от температуры истинная скорость окисления колеблется от  $3.00 \cdot 10^{-4}$  до  $3.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ . Величина кажущейся энергии активации процесса окисления равна  $33.7 \text{ кДж/моль}$ .



**Рисунок 3.3** - Кинетические кривые окисления легированного скандием твердого сплава АК1М2, мас.% Sc: 0.1 (а); 0.5 (б).

На рисунке 3.3б представлены результаты кинетики окисления легированного скандием твердого сплава АК1М2 (0.5 мас.% скандия) при температурах 723, 773 и 823 К. Кинетические кривые процесса имеют параболический характер, что подтверждает диффузионный характер взаимодействия сплава с газовой фазой. При 723 К скорость окисления составляет  $2.16 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек, при 823 К -  $2.91 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек. Вычисленное значение кажущейся энергии активации процесса окисления равно 86.2 кДж/моль.

На рисунке 3.4 приведены изохроны окисления сплавов, легированных скандием. Показано, что скорость окисления снижается при повышении содержания скандия, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Данная закономерность наиболее четко проявляется при 723 К. Также отмечается прямая зависимость кажущейся энергии активации и роста концентрации скандия. В исследованном интервале температур при дальнейшем повышении концентрации скандия снижается скорость окисления сплава АК1М2, кажущаяся энергия активации также снижается.



**Рисунок 3.4** - Изохроны окисления легированного скандием сплава АК1М2, при 723К.

Оксидные пленки, образованные при окислении сплава, исследовались нами на инфрактометре UR-20. В ИК-спектрах оксидов, образованных при окислении легированного скандием сплава АК1М2 (0.005 мас.% скандия), отмечается полоса поглощения при  $590\text{-}630\text{ см}^{-1}$ , идентифицированная нами, как относящаяся к  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Присутствует также полоса поглощения при  $425\text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, не относится ни к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ни к  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , а подтверждает наличие сложного оксида  $\text{ScAlO}_3$ . На ИК-спектрах продуктов окисления легированного скандием сплава (0.5 мас.% Sc), выделяются полосы поглощения при  $525, 635, 1090\text{ см}^{-1}$ , которые нами отнесены к  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Влияние концентрации легирующего компонента на окисляемость сплава АК1М2 отмечено при всех исследованных концентрациях скандия. Легированный 0.005 мас.% скандия сплав АК1М2 имеет минимальную скорость окисления в сравнении с исходным. Можно сделать вывод, что легирование сплава АК1М2 допустимо концентрациями от 0.005 до 0.05 мас.% скандия.

#### **3.4. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии [76-78]**

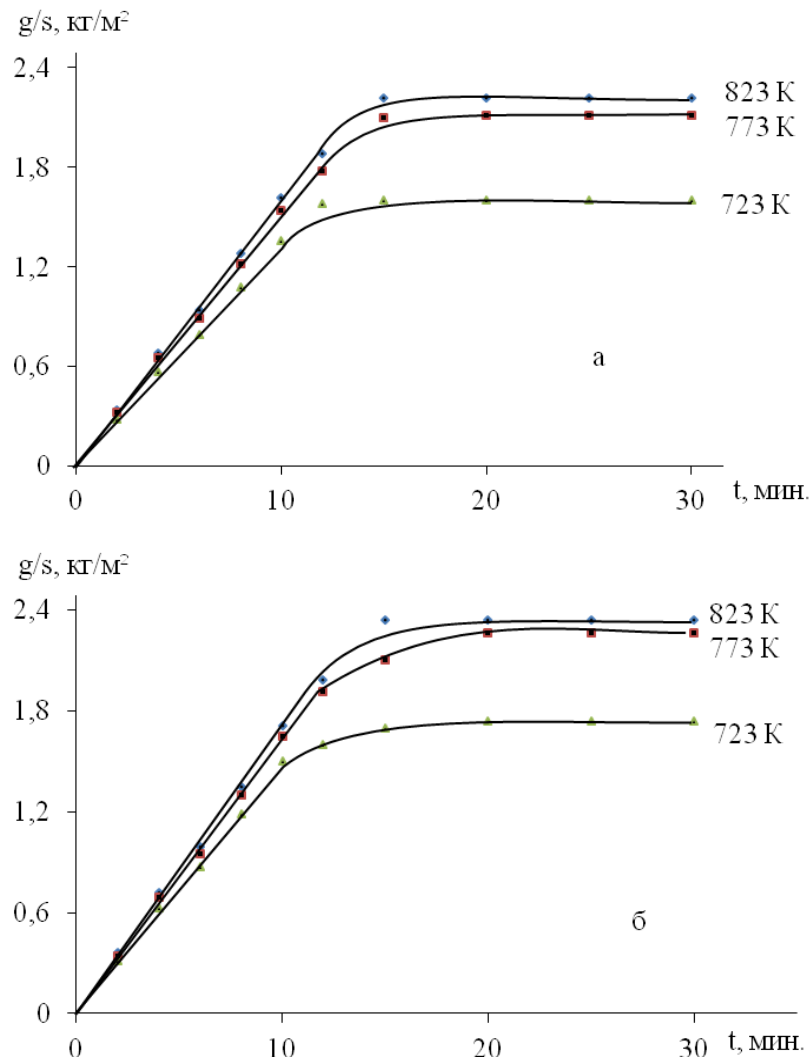
Иттрий является химически активным металлом, реагирующим с кислотами, щелочами и кислотами, при нагревании на воздухе способен к окислению, как добавка к сталям и сплавам повышает их сопротивление к окислению.

В качестве легирующих и модифицирующих компонентов иттрий используют как добавку ко многим металлам и сплавам. Авторы [77-79] отмечают, что при добавлении иттрия в сплавы повышается жаропрочность алюминиевых сплавов.

Результаты изучения кинетики окисления легированного иттрием сплава АК1М2 представлены на рисунках 3.5-3.7 и в таблицах 3.4 и 3.5.

При изучении процесса окисления легированного иттрием сплава АК1М2 (от 0.005 до 0.5 мас.% иттрия) при температурах 723, 773 и 823 К (рисунки 3.5 и 3.6) в атмосфере воздуха доказано, что введение иттрия

снижает окисляемость исходного сплава (таблица 3.4). При дальнейшем повышении содержания иттрия до 0.5 мас.% отмечено плавное понижение окисления сплава АК1М2. При легировании исходного сплава иттрием от 0.005 до 0.05 мас.% отмечается незначительное снижение скорости окисления. На процесс окисления добавки иттрия влияют в концентрациях 0.1 и 0.5 мас.% (таблица 3.4). Отмечено, что скорость окисления сплава при легировании иттрием в количестве 0.05 мас.% при температуре 723 К составляет  $2.22 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек, то при этой же температуре при легировании сплава иттрием в количестве 0.5 мас.% скорость окисления падает, составляя  $1.67 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек (таблица 3.4) [76-78].



**Рисунок 3.5** - Кинетические кривые окисления легированного иттрием твердого сплава АК1М2, мас.% Y: 0.005 (а); 0.05 (б) [76-78].

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены кривые зависимости изменения скорости окисления сплава от содержания легирующего компонента. Их хода кинетических кривых видно, что в начальном периоде отмечается рост процесса окисления, замедляющийся к 15-20 минуте, так как образуется оксидный слой, препятствующий поступлению кислорода на поверхность реагирования [76-78]. В таблице 3.5 приводятся результаты обработки кривых окисления легированного иттрием твердого сплава АК1М2.

**Таблица 3.4** – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления легированного иттрием твердого сплава АК1М2 [76-78]

| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$ | Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|--------------------------|--|---|
| 0.0                                     | 723                      | 2.130  | 114.90  |
|   | 773                      | 2.200  |   |
|   | 823                      | 2.500  |   |
| 0.005                                   | 723                      | 2.220  | 95.70   |
|   | 773                      | 2.500  |   |
|   | 823                      | 2.670  |   |
| 0.05                                    | 723                      | 2.500  | 84.10   |
|   | 773                      | 2.670  |   |
|   | 823                      | 2.830  |   |
| 0.1                                     | 723                      | 1.900  | 114.90  |
|   | 773                      | 2.080  |   |
|   | 823                      | 2.220  |   |
| 0.5                                     | 723                      | 1.670  | 134.60  |
|   | 773                      | 2.000  |   |
|   | 823                      | 2.010  |   |



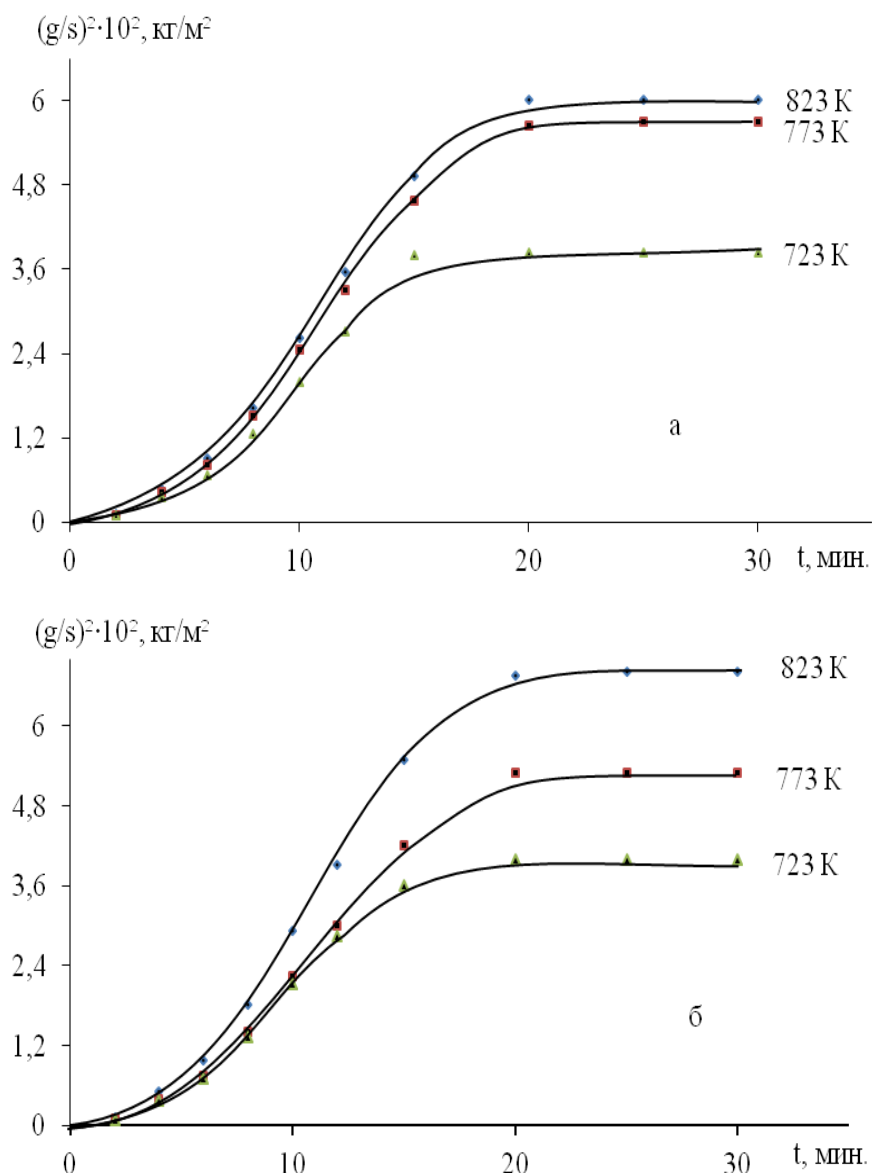
Окисление сплавов проводили в интервале температур 723-823К в твердом состоянии. Кривые окисления, представленные на рисунке 3.6, подчиняются уравнению  $Y=Kt^n$ , где в зависимости от состава окисляемого сплава  $n$  изменяется от 2 до 5 (таблица 3.5). Нелинейная зависимость  $(g/s)^2$ - $t$  (рисунки 3.6а, б и таблица 3.3) показывает, что окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости [76-78].

**Таблица 3.5** - Результаты обработки кривых окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии [76-78]

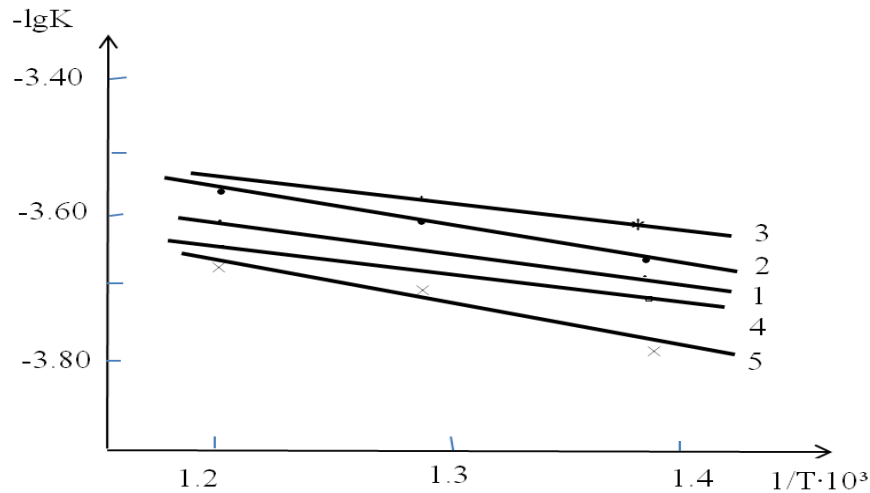
| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас. % | Температура окисления, К | Уравнения кривых окисления                                | Коэффициент регрессии, R |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| 0.0                                      | 723                      | $y=7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0049x^2 + 0,0959x$            | 0.998                    |
|  | 773                      | $y=9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0058x^2 + 0,0828x$            | 0.996                    |
|  | 823                      | $y=6E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0016x^2 + 0,0981x$            | 0.993                    |
| 0.005                                    | 723                      | $y=1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0051x^2 + 0,1296x$            | 0.997                    |
|  | 773                      | $y=1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0091x^2 + 0,1268x$            | 0.996                    |
|  | 823                      | $y=1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0099x^2 + 0,1319x$            | 0.995                    |
| 0.05                                     | 723                      | $y=9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0019x^2 + 0,1582x$            | 0.992                    |
|  | 773                      | $y=1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0067x^2 + 0,1487x$            | 0.997                    |
|  | 823                      | $y=2E-05x^4 - 0,0009x^3 + 0,0103x^2 + 0,1399x$            | 0.996                    |
| 0.1                                      | 723                      | $y=1E-06x^5 - 6E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0403x^2 - 0,0781x$ | 0.992                    |
|  | 773                      | $y=3E-06x^5 - 0,0001x^4 + 0,0014x^3 + 0,0238x^2 - 0,018x$ | 0.999                    |
|  | 823                      | $y = 5E-05x^4 - 0,0035x^3 + 0,0748x^2 - 0,1717x$          | 0.997                    |
| 0.5                                      | 723                      | $y=6E-07x^5 + 3E-06x^4 - 0,0021x^3 + 0,0506x^2 - 0,0955x$ | 0.996                    |
|  | 773                      | $y=3E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,002x^3 + 0,0148x^2 + 0,0053x$ | 0.999                    |
|  | 823                      | $y=3E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,002x^3 + 0,0148x^2 + 0,0053x$ | 0.999                    |

На рисунке 3.7 показана логарифмическая зависимость  $\lg K - 1/T$  сплава АК1М2, легированного 0.05; 0.3; 0.6 и 1.0 мас.% иттрия, представляющая прямую линию, что подтверждает параболический характер протекания процесса окисления исследованных сплавов [76-78].

Кристаллохимические и физико-химические свойства образующегося оксида оказывают основное влияние на условия торможения процесса окисления.



**Рисунок 3.6** - Квадратичные кинетические кривые окисления твердого сплава АК1М2, легированного иттрием, мас.% Y: 0.1 (а); 0.5 (б) [76-78].



**Рисунок 3.7** - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для легированного иттрием сплава АК1М2 (1), мас. %: 0.005(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5) [76-78].

Во-первых, пористая и не защищаемая оксидная пленка образуется на поверхности сплава, когда объем металла или сплава больше объема образовавшегося оксида, в связи с тем, что процесс окисления происходит на канале пор, и кислород проникает вглубь металла, ускоряя процесс. Оксидный слой отлагается на внешней поверхности образца, его слагают твердые нелетучие вещества. При недостаточной пористости материала процесс диффузии проходит на твердой фазе. Окисление происходит по временному параболическому закону в случае, когда скорость диффузии определяется скоростью окисления. Диффузия металла затрудняется, когда легирующий компонент входит в состав оксидов защищаемого металла, при этом общий процесс окисления замедляется [76-78].

При окислении исследованных составов на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий, что вызвано образованием слоев оксидов различного состава. Этот градиент способствует прямой диффузии металла и через оксид противоточной диффузии кислорода [77, 78].

### **3.5. Кинетика окисления сплава АК1М2,**

#### **легированного празеодимом, в твердом состоянии [79, 80]**

Для исследования кинетики окисления твердого сплава АК1М2, легированного празеодимом, были синтезированы сплавы, содержащие от

0.005 до 0.5 мас.% празеодима. Легирование сплавов проводили при температурах 723, 773 и 823 К в атмосфере воздуха. Полученные результаты представлены в виде рисунков 3.8-3.10 и в таблице 3.6.

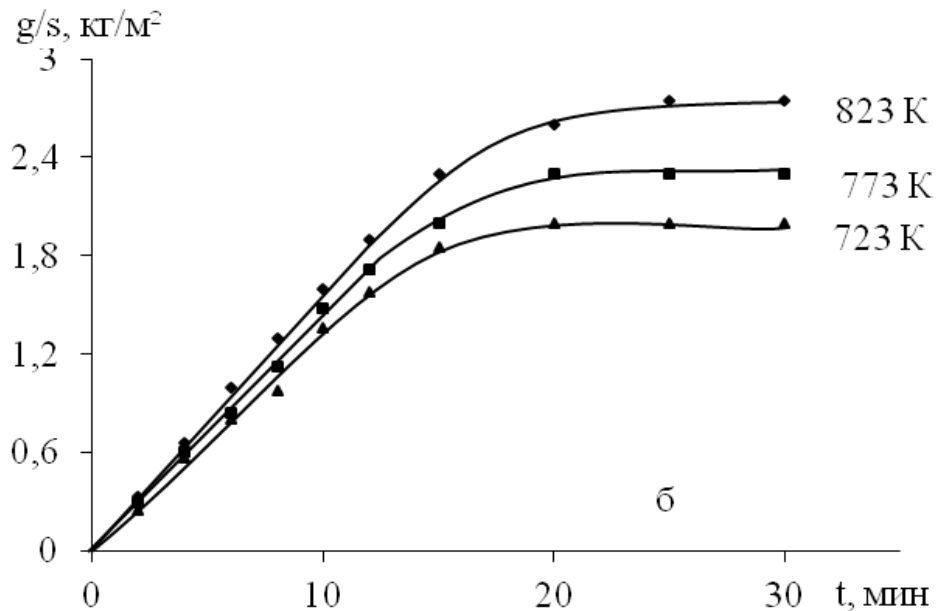
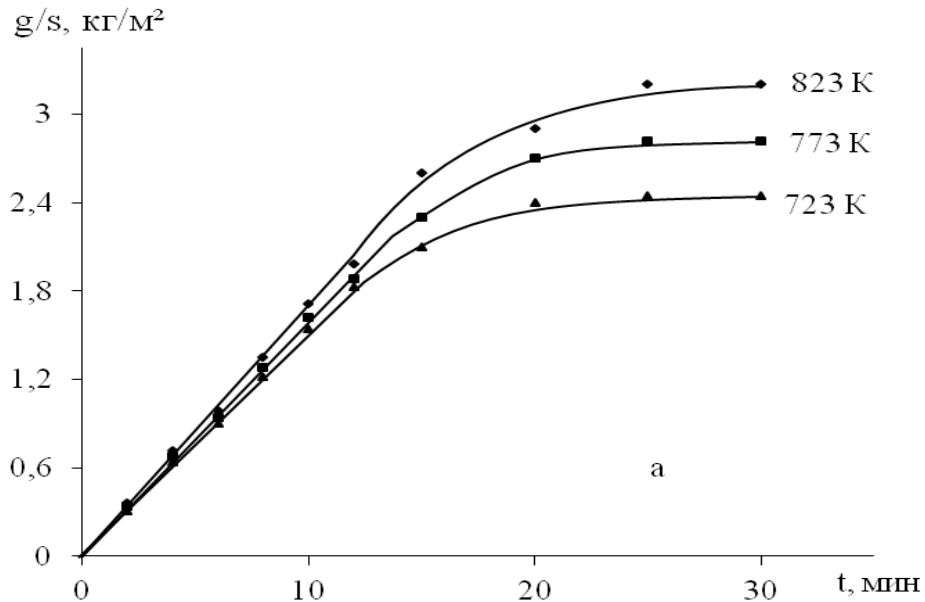
Выявлено, что истинная скорость окисления сплава, легированного празеодимом (0,005 мас.% празеодима), изменяется от  $2.22 \cdot 10^{-4}$  до  $2.91 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек (рисунок 3.8а). Значение кажущейся энергии активации при этом равно 76.6 кДж/моль.

**Таблица 3.6** - Кинетические и энергетические параметры окисления легированного празеодимом твердого сплава АК1М2

| Содержание празеодима в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления, К·10 <sup>-4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·сек | Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|--------------------------|---|---|
| 0.0   | 723                      | 2.13  | 114.90  |
|   | 773                      | 2.20  |   |
|   | 823                      | 2.50  |   |
| 0.005                                       | 723                      | 2.22  | 76.60   |
|   | 773                      | 2.50  |   |
|   | 823                      | 2.91  |   |
| 0.05  | 723                      | 2.22  | 84.70   |
|   | 773                      | 2.35  |   |
|   | 823                      | 2.50  |   |
| 0.1   | 723                      | 2.08  | 121.70  |
|   | 773                      | 2.22  |   |
|   | 823                      | 2.50  |   |
| 0.5   | 723                      | 2.00  | 153.00  |
|   | 773                      | 2.05  |   |
|   | 823                      | 2.08  |   |

На рисунке 3.8б приведены полученные кинетические кривые процесса окисления легированного 0.05 мас.% празеодима сплава АК1М2. Из рисунка

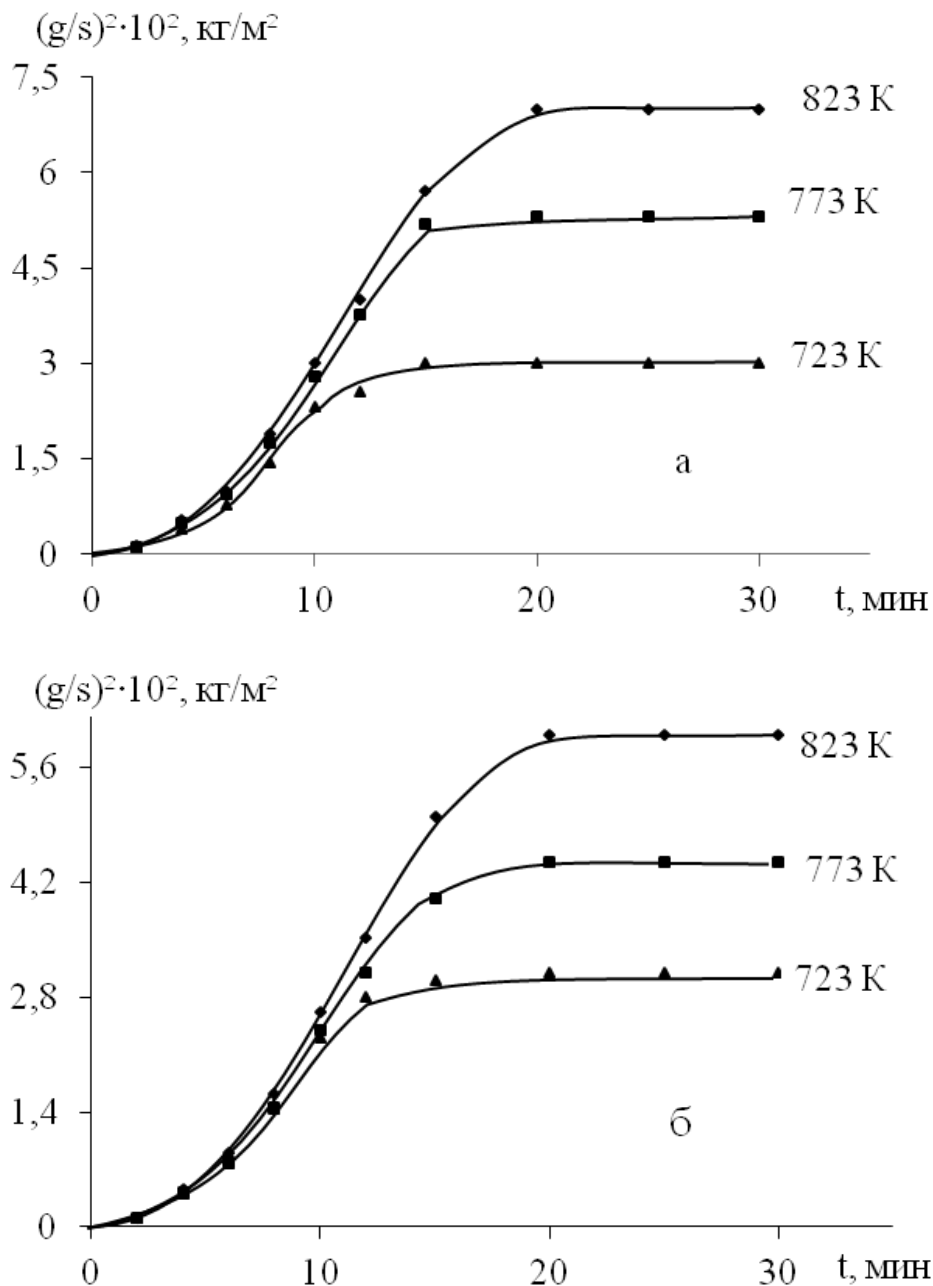
3.8б видно, что кривые окисления данного сплава имеют гиперболический характер. При температурах 723, 773 и 823 К, истинная скорость окисления составляет, соответственно,  $2,22 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,35 \cdot 10^{-4}$  и  $2,50 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек. Кажущаяся энергия активации процесса окисления при этом составляет 84.7 кДж/моль.



**Рисунок 3.8** - Кинетические кривые окисления твердого сплава АК1М2, легированного празеодимом, мас.% Pr: 0.005 (а); 0.05 (б).

На рисунке 3.9а представлены кинетические кривые окисления легированного 0.1 мас.% празеодима сплава АК1М2. При температурах 723, 773 и 823 К величины истинной скорости окисления данного сплава

составляют, соответственно  $2.08 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.22 \cdot 10^{-4}$  и  $2.50 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ .  
 Вычисленная кажущаяся энергия активации данного процесса равна 121.7 кДж/моль (таблица 3.6).

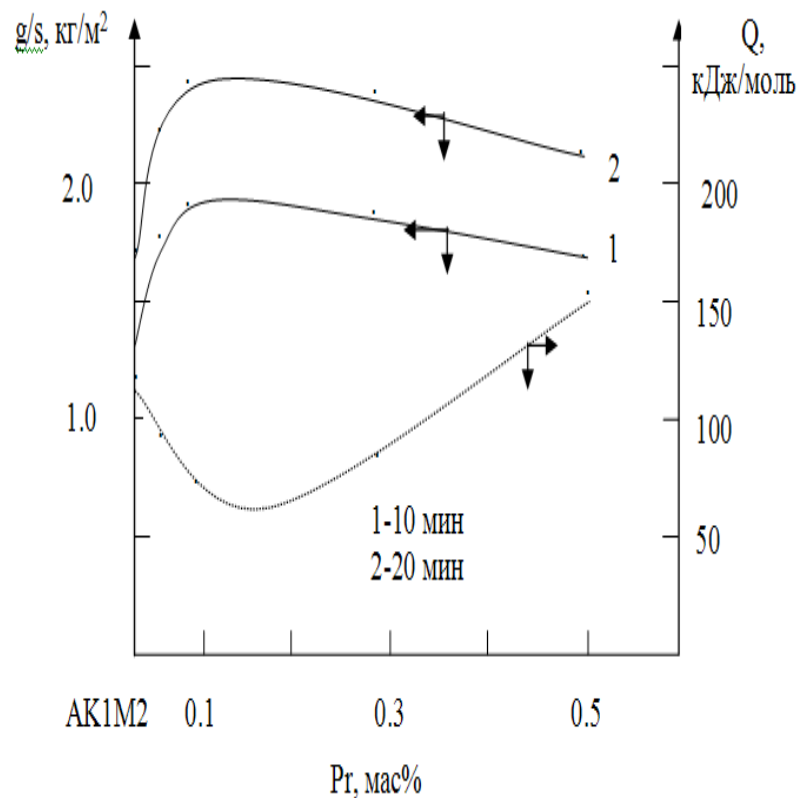


**Рисунок 3.9** - Квадратичные кинетические кривые окисления легированного празеодимом твердого сплава АК1М2, мас.%Pr: 0.1 (а); 0.5 (б).

Исследованы кинетические кривые окисления легированного 0.5 мас.% празеодима сплава АК1М2, полученные при температурах 723, 773 и 823 К, которые представлены на рисунке 3.9б. По характеру кинетических кривых можно утверждать, что окисление сплава заканчивается на 15-20-й минуте, а

процесс подчиняется гиперболическому закону, испытывая диффузионные затруднения. Истинная скорость процесса составляет от  $2.00 \cdot 10^{-4}$  до  $2.08 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ , а вычисленное значение кажущейся энергии активации равно  $153.0$   $\text{кДж/моль}$  (таблица 3.6).

На рисунке 3.10 представлены изохроны окисления легированного празеодимом сплава АК1М2, из которого видно, что скорость окисления сплава возрастает с ростом концентрации празеодима, как при 10-минутной выдержке сплавов в кислой среде (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Данная закономерность наиболее четко проявляется при  $823\text{К}$ . Значения кажущейся энергии активации также увеличиваются с увеличением концентрации легирующего компонента.



**Рисунок 3.10** - Изохроны окисления легированного празеодимом сплава АК1М2, при температуре  $823\text{К}$  [79, 80].

Сплав АК1М2, модифицированный празеодимом, менее склонен к окислению, так как оксидная пленка на его поверхности обладает сильными защитными свойствами, а сам празеодим слабо активен.

Оксидные пленки на поверхности сплава были исследованы на инфрактометре UR-20. Для оксидов, образованных при окислении легированного 0.5 мас.% празеодима сплава АК1М2, сняты ИК-спектры, на которых четко проявляется полоса поглощения при  $590-630\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к связям в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Также проявляется полоса поглощения при  $425\text{ см}^{-1}$ , которую нельзя отнести к оксидам  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответствующая сложному оксиду  $\text{PrAlO}_3$ . В ИК-спектрах продуктов окисления сплавов отмечены также полосы поглощения при 1090, 635 и  $525\text{ см}^{-1}$ , подтверждающие наличие оксида  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  [79, 80].

### **3.6. Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК1М2 [81]**

Металлический неодим подвергается окислению уже при комнатной температуре, при повышении температуры до 473К скорость его окисления монотонно увеличивается, а выше 523 К процесс окисления резко усиливается. При окислении неодима от комнатной температуры до 673 К образуется С-форма  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Нами исследовано окисления твердого сплава АК1М2, легированного 0.005, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% неодима. Окисление сплава проводилось при температурах 723, 773 и 823 К в атмосфере воздуха, результаты исследования приведены в таблице 3.7 и графически – на рисунке 3.11.

На рисунке 3.11 графически представлены кинетические кривые окисления легированного неодимом твердого сплава АК1М2 (содержание неодима- 0.005(а) и 0.05 мас.%(б)). Как видно, скорость окисления возрастает при увеличении температуры процесса. Максимальная скорость окисления отмечается у сплава, содержащего 0.005 мас.% неодима (рисунок 3.11а).

Сплав АК1М2, легированный 0.1 мас.% неодима, также окисляется на начальной стадии более интенсивно, так как оксидная пленка только начинает образовываться по всей площади реагирования. Далее наблюдается торможение процесса окисления, так как за счет образования пленки уменьшается поверхность реагирования. Отмечается, что окисление может остановиться, в зависимости от свойств образующейся пленки, или



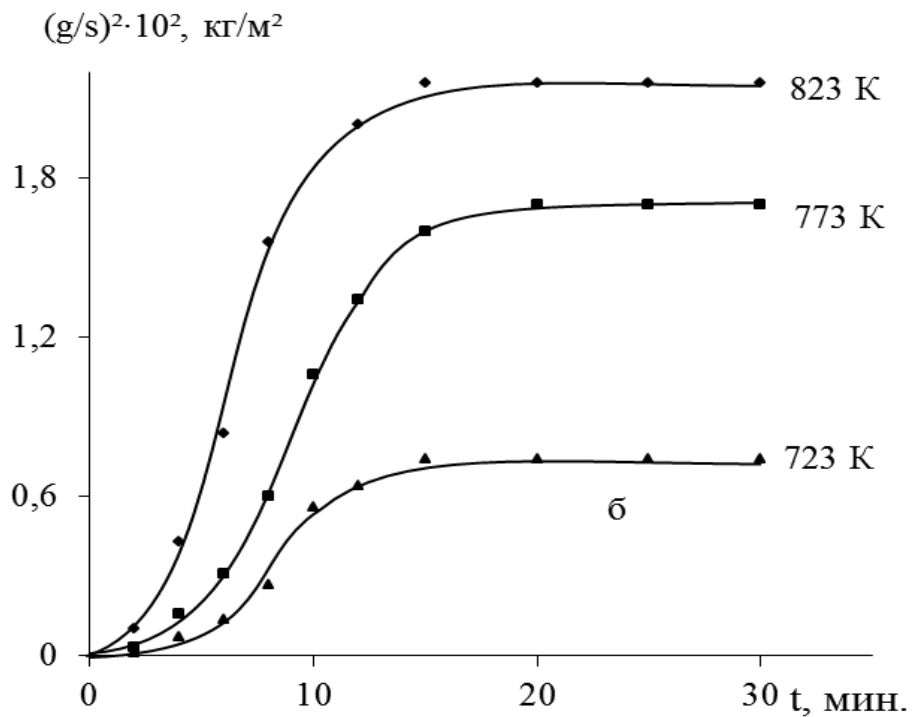
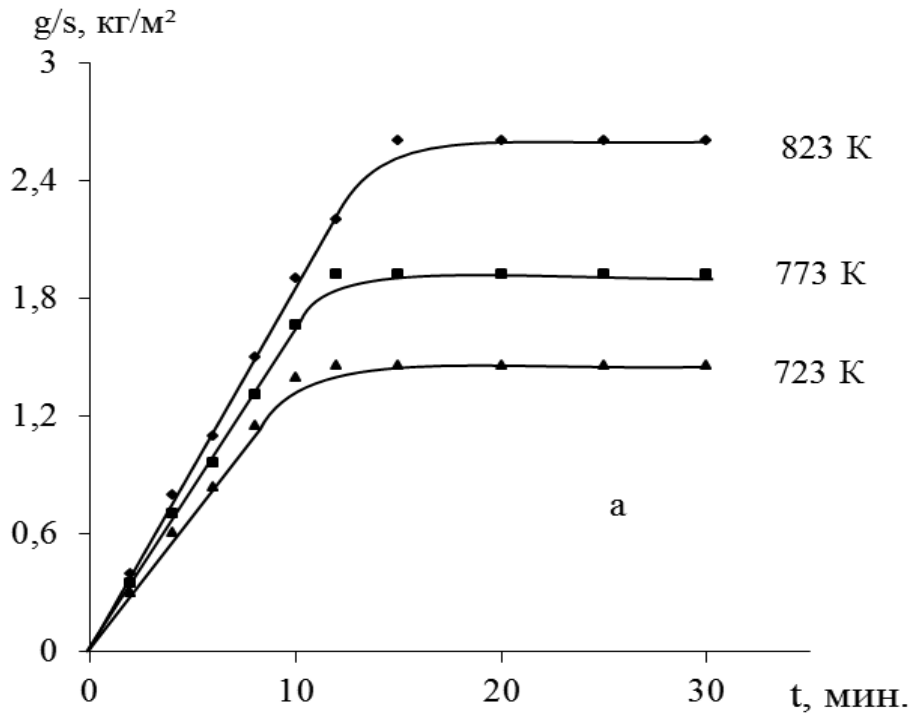
протекать далее в случае пористости, растрескивания пленки, её меньшего объёма и др. Однако на начальном этапе процесса отмечается максимальная скорость образования пленки. При легировании сплава АК1М2 0.1 мас.% неодима образуется достаточно плотная пленка, которая исключает доступ кислорода к сплаву, что подтверждается рассчитанными значениями скорости окисления, приведенными в таблице 3.7.

**Таблица 3.7** - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления легированного неодимом твердого сплава АК1М2

| Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot сек$ | Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|--------------------------|--|---|
| 0.0                                      | 723                      | 2.13   | 114.90  |
|  | 773                      | 2.20   |   |
|  | 823                      | 2.50   |   |
| 0.005                                    | 723                      | 2.08   | 77.50   |
|  | 773                      | 2.50   |   |
|  | 823                      | 2.67   |   |
| 0.05                                     | 723                      | 1.25   | 94.70   |
|  | 773                      | 1.67   |   |
|  | 823                      | 2.50   |   |
| 0.1                                      | 723                      | 1.00   | 124.00  |
|  | 773                      | 1.25   |   |
|  | 823                      | 2.22   |   |
| 0.5                                      | 723                      | 0.83   | 145.30  |
|  | 773                      | 1.00   |   |
|  | 823                      | 2.22   |   |

Как видно из таблицы 3.7, при постоянной температуре в 823 К скорость окисления легированного 0.005 мас.% неодима сплава выше, чем

при легировании данного сплава 0.5 мас.% неодима, составляя, соответственно,  $2.67 \cdot 10^{-4}$  и  $2.22 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек.



**Рисунок 3.11** - Кинетические кривые окисления легированного неодимом твердого сплава АК1М2, мас.% Nd: 0.005 (а); 0.05 (б).

Величина кажущейся энергии активации окисления выше у сплава, легированного 0.5 мас.% неодима по сравнению со сплавом, легированным 0.005 мас.% неодима, составляя, соответственно, 145.3 и 77.5 кДж/моль. Можно констатировать, что добавки неодима в сплавы исследованных составов уменьшают окисляемость алюминиево-кремниевого сплава АК1М2.

В ИК-спектрах продуктов окисления изученных сплавов связь Al-O подтверждается полосами поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685 и 790  $\text{см}^{-1}$ . Отмеченные полосы поглощения указывают на минимальное содержание (0.005-0.05 мас.%) редкоземельных металлов в оксидных сплавах алюминия. Частоты 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, можно отнести к ортоалюминатами, в которых имеются редкоземельные металлы ( $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ). Такой механизм образования оксидов свойственен и другим сплавам с редкоземельными металлами.

Формирование оксидной пленки зависит от активности металла и степени участия второго компонента. Известно, что медь и алюминий в малых концентрациях способствуют образованию на сплавах гетерогенных по структуре плёнок, а при повышенных содержаниях в сплавах являются основными образованиями оксидной пленки.

Ранее отмечено, что исследование продуктов окисления твердых сплавов было проведено методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектрами подтверждено образование в исследуемых сплавах как простых, так и сложных оксидов.

Образование и взаимодействие между собой простых оксидов зависит от множества факторов - температуры, активности компонентов, стандартной теплоты образования, стандартной свободной энергии образования и т.д. Доминирующей фазой в продуктах окисления можно считать оксид алюминия, так как его стандартная свободная энергия и стандартная теплота образования в 3 раза больше, а редкоземельных металлов в 3,5 раз больше, чем у оксида кремния [81].

### 3.7. Заключение по 3 главе

Вначале РЗМ использовались в виде небольших добавок для улучшения свойств некоторых марок сталей и сплавов в виде лигатур с алюминием и кремнием и вводились преимущественно в виде суммы металлов или суммы оксидов.

В дальнейшем были начаты работы по применению индивидуальных РЗМ и соединений для специальных целей, а также началось изучение индивидуального влияния каждого из этих металлов на свойства промышленных металлов и сплавов. Эти работы могли быть начаты только после разработки надежных способов выделения индивидуальных РЗМ, а также разработки полупромышленных методов их получения [56].

Известно, что РЗМ с примесями кислорода, серы, водорода, фосфора и мышьяка, улучшают механические свойства сталей и сплавов цветных металлов. Кроме того, добавки РЗМ дробят зерна металлических материалов, повышая тем самым механические свойства сплавов [56].

Редкоземельные металлы обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, который, с учетом богатых сырьевых ресурсов РЗМ, обеспечивает им широкую перспективу для применения в металлургии, машиностроении и приборостроении. Отсюда вытекает необходимость значительного расширения и углубления научно-исследовательских и опытных работ в этом направлении. Первоочередными задачами таких работ должны быть: установление физико-химических констант их сплавов и соединений, установление индивидуального действия РЗМ и иттрия на управление структурой и свойствами сплавов на всех основах, выявление условий наиболее эффективного и экономически выгодного применения РЗМ в производстве чугуна, стали и цветных металлов, в машиностроительных деталях и приборах, а также в атомной, химической промышленности, медицине и сельском хозяйстве [56].

Как известно, химические и большинство физических свойств элементов определяются преимущественно строением внешних электронных

уровней. Близость свойств редкоземельных металлов объясняется особенностями их электронного строения. По мере увеличения заряда ядра (увеличения порядкового номера) структура двух внешних электронных уровней (оболочки s и p) у атомов лантанидов почти не изменяется, так как дополнительные электроны заполняют более глубоко лежащий 4f-уровень [82]. В таблице 3.8 приводится электронная структура изолированных атомов РЗМ. Общая формула для этой структуры имеет вид  $4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ . Начиная с церия, аналогия с четвертым и пятым периодом нарушается; электроны начинают заполнять более глубоко лежащую четвертую оболочку.

**Таблица 3.8** - Электронная структура изолированных атомов редкоземельных металлов ( $4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ ) [56, 82]

| Элемент |           | Номера и индексы электронных групп |    |    |                |    |    |                |    |    |                |    |    |    |                |  |  |                |
|---------|-----------|------------------------------------|----|----|----------------|----|----|----------------|----|----|----------------|----|----|----|----------------|--|--|----------------|
| Номер   | Символ    | n=1 (K-группа)                     |    |    | n=2 (L-группа) |    |    | n=3 (M-группа) |    |    | n=4 (N-группа) |    |    |    | n=5 (O-группа) |  |  | n=6 (P-группа) |
|         |           | 1s                                 | 2s | 2p | 3s             | 3p | 3d | 4s             | 4p | 4d | 4f             | 5s | 5p | 5d | 6s             |  |  |                |
| 21      | Скандий   | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 1  | 2              | -  | -  | -              | -  | -  | -  | -              |  |  |                |
| 39      | Иттрий    | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 10 | 2              | 6  | 1  | -              | 2  | -  | -  | -              |  |  |                |
| 57      | Лантан    | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 10 | 2              | 6  | 10 | -              | 2  | 6  | 1  | 2              |  |  |                |
| 58      | Церий     | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 10 | 2              | 6  | 10 | 2              | 2  | 6  | -  | 2              |  |  |                |
| 59      | Празеодим | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 10 | 2              | 6  | 10 | 3              | 2  | 6  | -  | 2              |  |  |                |
| 60      | Неодим    | 2                                  | 2  | 6  | 2              | 6  | 10 | 2              | 6  | 10 | 4              | 2  | 6  | -  | 2              |  |  |                |

Этот процесс застройки четвертой оболочки за счет четырнадцати 4f-электронов происходит от церия до лутеция. Последний из них, лутеций, имеет структуру с полностью достроенной 4f-оболочкой. Изучение спектров РЗМ дало возможность детально проследить заполнение 4f-оболочки. В нормальном состоянии у всех РЗМ (за исключением лантана) нет 5d-

электронов [82].

Поскольку суммарная скорость окисления состоит из различных по своей природе этапов, то можно выявить определенные закономерности, которые характерны для окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии (таблица 3.9) [56, 82].

Исследования кинетики окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), показывают, что увеличение скорости окисления влечет за собой повышение температуры и концентрации в сплаве редкоземельного компонента; величины привеса оксидной плёнки сплава АК1М2 с редкоземельными металлами близки между собой и кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием РЗМ до 0.5 мас.% при переходе от скандия к неодиму увеличивается. У сплавов, легированных 0.005-0.05 мас.% РЗМ, энергия активации от скандия к иттрию растёт, к празеодиму - уменьшается (таблица 3.9). Механизм окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии, подчиняется гиперболическому закону [76, 81].

**Таблица 3.9** - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твердого сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd) [71-73, 76-81]

| Система    | Содержание РЗМ, мас.% |       |      |       |       |
|------------|-----------------------|-------|------|-------|-------|
|            | 0.0                   | 0.005 | 0.05 | 0.1   | 0.5   |
| АК1М2 + Sc | 114.9                 | 38.3  | 35.3 | 33.7  | 86.2  |
| АК1М2 + Y  | 114.9                 | 95.7  | 84.1 | 114.9 | 134.6 |
| АК1М2 + Pr | 114.9                 | 76.6  | 84.7 | 121.7 | 153.0 |
| АК1М2 + Nd | 114.9                 | 77.5  | 94.7 | 124.0 | 145.3 |

## **ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ АК1 И АК1М2, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

### **4.1. Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов**

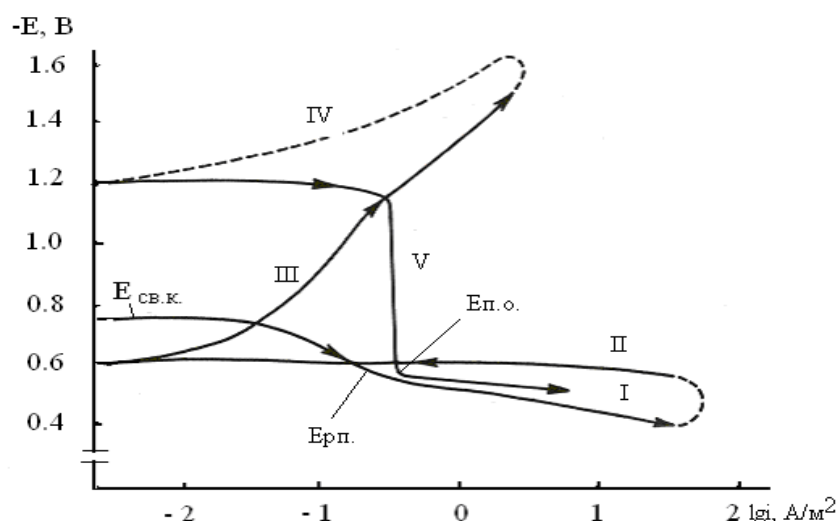
Трудности синтеза алюминиевых сплавов, легированных редкоземельными металлами, связаны с высокой химической активностью легирующих компонентов, так как температуры плавления многих двойных и тройных сплавов имеют более высокие значения, чем температуры плавления чистых сплавов. Поэтому для получения легированных сплавов необходима дополнительная специальная аппаратура - вакуумные печи, инертная атмосфера (гелий или аргон), обогащенная алюминием лигатура.

Для исследования электрохимических и коррозионных свойств из расплава отливали образцы в форме цилиндров длиной 0,6-10 см и диаметром 0,8-1,0 см с изолированной боковой поверхностью в качестве электрода. После выплавки образцы шлифовали, обезжиривали спиртом, для установления бестокового потенциала коррозии образцы помещали в раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) [63-66].

Были проведены электрохимические исследования алюминиево-кремниево-медные сплавов с РЗМ. Использовался потенциостат ПИ-50-1. Термостатом МЛШ-8 поддерживалась температура раствора в ячейке (20°C). Основным электродом для исследования был выбран хлорсеребрянный, вспомогательный являлся платиновый [63-66].

Опытные образцы поляризовали в положительную сторону от потенциала, который определяли при погружении в исследуемый раствор ( $E_{\text{св.кор.}}$  – стационарный потенциал свободной коррозии), до значения потенциала, при котором плотность тока резко усиливается до величины 2 А/м<sup>2</sup> (рисунок 4.1, кривая I). Далее опытные образцы поляризовали в обратную сторону до величины потенциала -0,600 В, для подщелачивания приэлектродного поверхностного слоя (рисунок 4.1, кривая II). На

следующем этапе исследования образцы поляризовали в катодную область (кривая III), когда оксидная плёнка удалялась с поверхности рабочего электрода. На заключительном этапе образцы снова поляризовали в анодную область (без оксидной пленки, кривая IV). Наконец, образцы повторно положительно поляризовали (кривая V), фиксируя потенциал начала пассивации ( $E_{\text{нп}}$ ) при переходе от катодного к анодному ходу.



**Рисунок 4.1** - Поляризационная кривая (2 мВ/с) особо чистого алюминия марки А5N в среде 3%-ного электролита NaCl [66].

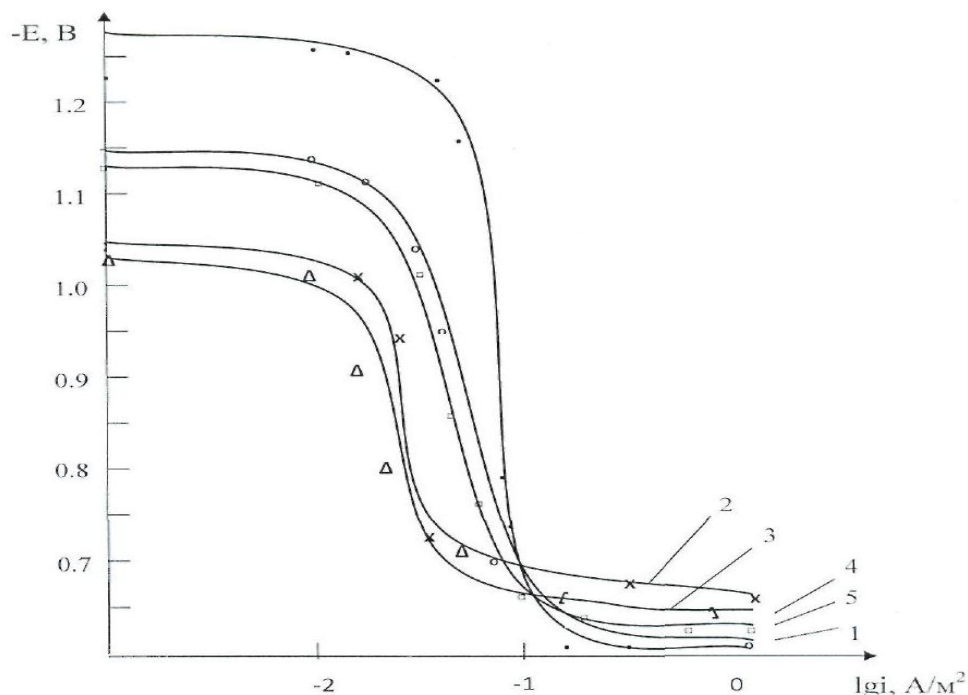
Были проведены электрохимические испытания потенциодинамическим методом. Опытные образцы погружали в раствор NaCl, измеряли потенциал и поляризовали положительно до ярко выраженного скачка тока при питтингообразовании. Далее поляризовали в обратном направлении до значения  $-1600$  мВ до подщелачивания электродного слоя на поверхности сплава, затем вновь - в положительном направлении (рисунок 4.2) [83].

Поляризацию проводили согласно ГОСТ 9.017–74 в нейтральной среде 3% раствора NaCl (иммитате морской воды), учитывая воздействие хлорид-ионов на электрохимическое и коррозионное поведение легированных РЗМ алюминиево-кремниево-медистых сплавов.

Были определены основные электрохимические характеристики сплавов: ток и потенциал коррозии ( $I_{\text{кор}}$  и  $E_{\text{кор}}$ ), потенциалы



питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ) и репассивации ( $E_{рп.}$ ), последний определяли графическим способом - это первый изгиб на обратном ходе анодной кривой.



**Рисунок 4.2** - Полная поляризационная кривая сплава АК1М2 в среде 3% электролита NaCl [83].

Ток коррозии измеряли по катодной кривой, учитывая таффеловский наклонный коэффициент ( $v_k=0.12$  В) [68]. Скорость коррозии, которая является функцией тока коррозии, находили по уравнению:

$$K = i_{кор} \cdot K,$$

где: K для алюминия составляла 0.335 г/А·ч [69].

**Гравиметрический метод.** Исследования коррозионной стойкости сплавов проводились согласно ГОСТ 9.017-74. Были взяты образцы одинаковых форм и размеров, их поверхность была подготовлена одинаково. Поверхности опытных образцов обезжиривали ацетоном, затем в течение 1-2 мин протравливали 10% раствором NaOH при температуре 55°C. Затем образцы промывали водой, в течение 2-3 мин выдерживали в 30% растворе HNO<sub>3</sub>, снова промывали проточной водой, затем дистиллированной водой и высушивали при температуре 70-90°C [81].

Коррозионную стойкость сплавов определяли следующим образом. Опытные образцы взвешивали на аналитических весах (погрешностью не

более 0.0001 г) до и после выдерживания в растворе 3% NaCl+0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, удалив предварительно продукты коррозии. Продукты коррозии удаляли после выдерживания образцов в течение 10-30 мин при температуре 95-98°C в растворе (35 мл 85% фосфорной кислоты + 20 г хромового ангидрида + 945 мл дистиллированной воды). Удалив продукты коррозии с поверхности образцов, образцы промывались проточной, затем дистиллированной водой, сушились в течение 5 мин в сушильном шкафу при температуре 105±2°C, помещались в эксикатор на 24 часа и затем взвешивались.

Коррозионные потери образца ( $\Delta m$ , г/м<sup>2</sup>) рассчитывали:

$$\Delta m = m_0 - m / S,$$

где:  $m_0$  и  $m$  - массы образца до и после удаления продуктов коррозии,  $S$  - площадь образца, м<sup>2</sup>.

Скорость коррозии ( $K$ , г/м<sup>2</sup>·ч) рассчитывали по формуле:

$$K = \Delta m / t \cdot S,$$

где  $t$  – продолжительность испытаний, ч.

#### **4.2. Влияние добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия [84-88]**

Редкоземельные металлы (РЗМ) благодаря своим свойствам нашли применение в промышленности, металлургии, электронике и т.д. О коррозионно-электрохимическом поведении алюминиевого сплава АК1, легированного лантаном данных в литературе нет. В связи с тем, что механизм электрохимической коррозии сплавов алюминия в нейтральной среде электролита NaCl носит анодный характер, необходимо определить параметры, определяющие данный процесс. Это прежде всего плотность тока анодной коррозии ( $i_{кор.}$ , А/м<sup>2</sup>), с помощью которого рассчитывается скорость коррозии ( $K$ , г/м<sup>2</sup>·час), а также электрохимические потенциалы коррозии ( $-E_{кор.}$ , В), питингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) и репассивации ( $-E_{р.п.}$ , В). С помощью последних и по их сравнительной величине дается оценка влиянию компонентов на коррозионную стойкость базового сплава АК1. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 4.1-4.4.

Результаты коррозионно-электрохимического исследования алюминия различной степени чистоты в обобщенном виде представлены в таблице 4.2. На примере алюминия марки А995 исследовано действие концентрации хлорид-ионов на коррозию сплавов. Видно, что с увеличением степени разбавления раствора NaCl скорость коррозии уменьшается. Потенциалы питтингообразования и репассивации смещаются в область более положительных значений. Потенциал свободной коррозии  $E_{\text{св.кор.}}$  при разбавлении электролита также смещается в положительную сторону. Потенциал коррозии активированного электрода при этом сдвигается в область более отрицательных значений. Все указанные изменения электрохимических характеристик алюминия в растворе NaCl различной концентрации свидетельствуют о разной динамике формирования защитной оксидной пленки.

**Таблица 4.1** - Содержание примесей в алюминии различных марок

| Марка | Суммарное содержание примесей, мас.% | Содержание примесей, мас.% |                   |                     |                   |                   |
|-------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
|       |                                      | Fe                         | Cu                | Si                  | Zn                | Ti                |
| А6NO  | $1 \cdot 10^{-4}$                    | $1 \cdot 10^{-5}$          | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$   | $1 \cdot 10^{-6}$ | -                 |
| А995  | $5 \cdot 10^{-4}$                    | $1.5 \cdot 10^{-3}$        | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| А6    | 0.4                                  | 0.25                       | 0.03              | 0.20                | 0.06              | 0.03              |

**Таблица 4.2** - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминия различной степени чистоты в растворе NaCl

| Марка А1           | $C_{\text{NaCl}}, \%$ | $-E_{\text{св.кор.}}$ | $-E_{\text{по.}}$ | $-E_{\text{реп.}}$ | $-E_{\text{кор.}}$ | $\Delta E_{\text{пс}}$ | Скорость коррозии              |  |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|--|
|                    |                       | В                     |                   |                    |                    |                        | $\text{А} \cdot \text{М}^{-2}$ | $\text{Г} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{Ч}^{-1}$ |
| А6 (99.6% А1)      | 3.0                   | 0.730                 | 0.625             | 0.700              | 0.760              | 0.105                  | 0.024                          | $8.04 \cdot 10^{-3}$                               |
| А995 (99.995% А1)  | 3.0                   | 0.950                 | 0.680             | 0.750              | 0.960              | 0.270                  | 0.003                          | $1.01 \cdot 10^{-3}$                               |
|                    | 0.3                   | 0.850                 | 0.620             | 0.680              | 1.120              | 0.230                  | 0.006                          | $2.01 \cdot 10^{-3}$                               |
|                    | 0.03                  | 0.760                 | 0.540             | 0.600              | 1.160              | 0.220                  | 0.009                          | $3.01 \cdot 10^{-3}$                               |
| А6NO (99.9999% А1) | 3.0                   | 0.955                 | 0.740             | -                  | 1.180              | 0.215                  | 0.00048                        | $1.65 \cdot 10^{-4}$                               |

Исследования поведения алюминия различной степени чистоты в 3% растворе NaCl показали, что электрохимические характеристики, как  $E_{\text{по.}}$ ,  $E_{\text{реп.}}$  и  $E_{\text{кор.}}$ , достаточно сильно зависят от степени чистоты металла, их величины изменяются в широком интервале (например:  $E_{\text{по.}}$  - от -0.625 для А6 до -0.740 В для алюминия марки А6N0;  $E_{\text{кор.}}$  - от -0.760 до -1.180 В, соответственно) и могут использоваться для ориентировочной оценки степени чистоты металла. Наименее чувствительным к изменению чистоты металла оказался потенциал свободной коррозии. При коррозии алюминия, независимо от его чистоты, первостепенное значение имеет структура и состояние исходной поверхностной оксидной пленки, которая и определяет дальнейшее поведение металла.

В таблице 4.3 представлена динамика изменения потенциала свободной коррозии сплава АК1 от времени и концентрации легирующих компонентов. Зависимость изменения потенциала свободной коррозии сплава АК1 от количества вводимого лантана и времени характеризуются монотонным сдвигом в область положительных значений (таблица 4.3). Потенциал образцов стабилизируется к 30-40 минутам, то есть процесс формирования оксидной плёнки заканчивается за это время [85, 87].

Динамика изменения потенциала свободной коррозии при увеличении времени выдержки в 3% растворе NaCl свидетельствует о скорости формирования защитного оксидного слоя на поверхности сплава. Так, если для особо чистого алюминия и исходного сплава АК1  $E_{\text{св.кор.}}$  стабилизируется в течение 1 ч, то для сплавов, легированных лантаном и скандием, данный процесс завершается в течение 30-40 мин, что свидетельствует об ускорении процесса формирования защитного оксидного слоя у легированных сплавов по сравнению с исходным сплавом.

У особо чистого алюминия, сплава АК1, а также легированных сплавов при увеличении времени выдержки наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в положительную область.

**Таблица 4.3** - Зависимость потенциала свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , В) от времени выдержки сплава АК1, легированного лантаном (числитель) и скандием (знаменатель), в среде электролита 3% NaCl [85, 88]

| Время выдержки, мин | Содержание лантана и скандия, мас. % |       |                       |                       |                       |                   |
|---------------------|--------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
|                     | А6NO                                 | 0.0   | 0.005                 | 0.05                  | 0.1                   | 0.5               |
| 1/8                 | 1.360                                | 1.145 | <u>0.970</u><br>0.920 | <u>0.877</u><br>0.900 | <u>0.844</u><br>0.890 | <u>0.800</u><br>- |
| 1/4                 | 1.320                                | 1.135 | <u>0.963</u><br>0.905 | <u>0.863</u><br>0.890 | <u>0.840</u><br>0.885 | <u>0.798</u><br>- |
| 1/2                 | 1.285                                | 1.130 | <u>0.958</u><br>0.895 | <u>0.860</u><br>0.880 | <u>0.836</u><br>0.870 | <u>0.795</u><br>- |
| 2/3                 | 1.245                                | 1.125 | <u>0.952</u><br>0.885 | <u>0.854</u><br>0.870 | <u>0.834</u><br>0.865 | <u>0.790</u><br>- |
| 1                   | 1.235                                | 1.115 | <u>0.947</u><br>0.880 | <u>0.850</u><br>0.860 | <u>0.826</u><br>0.850 | <u>0.785</u><br>- |
| 2                   | 1.210                                | 1.095 | <u>0.940</u><br>0.870 | <u>0.844</u><br>0.850 | <u>0.821</u><br>0.845 | <u>0.782</u><br>- |
| 3                   | 1.195                                | 1.080 | <u>0.938</u><br>0.865 | <u>0.840</u><br>0.845 | <u>0.815</u><br>0.840 | <u>0.782</u><br>- |
| 4                   | 1.180                                | 1.060 | <u>0.930</u><br>0.860 | <u>0.832</u><br>0.840 | <u>0.810</u><br>0.840 | <u>0.780</u><br>- |
| 5                   | 1.160                                | 1.040 | <u>0.924</u><br>0.855 | <u>0.825</u><br>0.840 | <u>0.800</u><br>0.830 | <u>0.780</u><br>- |
| 10                  | 1.125                                | 1.005 | <u>0.920</u><br>0.850 | <u>0.820</u><br>0.825 | <u>0.800</u><br>0.820 | <u>0.780</u><br>- |
| 20                  | 1.095                                | 0.985 | <u>0.820</u><br>0.840 | <u>0.810</u><br>0.800 | <u>0.796</u><br>0.800 | <u>0.780</u><br>- |
| 30                  | 1.015                                | 0.975 | <u>0.815</u><br>0.835 | <u>0.800</u><br>0.785 | <u>0.780</u><br>0.785 | <u>0.780</u><br>- |
| 40                  | 0.975                                | 0.950 | <u>0.812</u><br>0.835 | <u>0.800</u><br>0.780 | <u>0.780</u><br>0.775 | <u>0.780</u><br>- |
| 50                  | 0.960                                | 0.940 | <u>0.810</u><br>0.830 | <u>0.800</u><br>0.775 | <u>0.780</u><br>0.765 | <u>0.780</u><br>- |
| 60                  | 0.955                                | 0.935 | <u>0.810</u><br>0.830 | <u>0.800</u><br>0.775 | <u>0.780</u><br>0.765 | <u>0.780</u><br>- |

Наиболее положительное значение потенциала ( $-0.765$  В) имеет сплав АК1, легированный 0.005-0.5 мас.% La - 0.1 мас.% Sc. Добавки лантана и скандия, независимо от их количеств, увеличивают потенциал свободной

коррозии. При этом величина сдвига потенциала в область положительных значений у легированных сплавов составляет около 160-190 мВ по сравнению с исходным алюминием и сплавом АК1. В соответствии с изменением величины потенциала во времени наиболее интенсивное формирование защитной оксидной пленки на поверхности электрода происходит в течение первых 3-5 мин после погружения электрода в раствор.

Если установившийся потенциал коррозии нелегированного сплава АК1 составляет -0.850 В, то при введении 0.005 и 0.05 мас.% лантана и скандия этот показатель колеблется в интервале -0.780 и -0.765 В. При этом плотность тока коррозии уменьшится для нелегированного сплава АК1 от  $1.1 \cdot 10^{-3}$  до  $0.54 \cdot 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup> и для легированного 0.005-0.5 мас.% лантана и скандия сплава до  $0.5 \cdot 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup>, что сопровождается снижением скорости электрохимической коррозии от  $0.36 \cdot 10^{-3}$  до  $0.19 \cdot 10^{-3}$  г/м·час, соответственно (таблица 4.4) [85, 87].

Коррозионные и электрохимические характеристики исследованных сплавов, представленные в таблице 4.4, показывают, что легирование особо чистого алюминия кремнием и сплава АК1 лантаном и скандием способствует сдвигу потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и коррозии в положительную сторону. Свободный потенциал коррозии всех исследованных сплавов находится в пассивной области, то есть между потенциалами коррозии и питтингообразования. Если легирование алюминия кремнием несколько сужает область пассивации  $\Delta E_{\text{пс}}$  (от 0.440 до 0.420 В), то введение лантана и скандия в сплав АК1, особенно в количествах 0.005-0.05 мас.%, значительно расширяет ее (от 0.420 до 0.490 В) (таблица 4.4). В целом, тройные сплавы как по электрохимическим характеристикам, так и коррозионной стойкости превосходят исходный сплав АК1. Например, сплавы, содержащие 0.05 и 0.1 мас.% скандия, по коррозионной стойкости в 2 раза превосходит исходный сплав АК1 [85, 88].

**Таблица 4.4** - Сравнительные анодные характеристики алюминия А6N0 и легированного лантаном и скандием сплава АК1, в среде электролита 3% NaCl

| Содержание<br>La и Sc в<br>сплаве АК1,<br>мас.% | Электрохимические потенциалы<br>(х.с.э.) |             |             |             | Скорость<br>коррозии |                   |
|---|--|-------------|-------------|-------------|----------------------|-------------------|
|   | $-E_{св.кор.}$                           | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{корр.}$          | $K \cdot 10^{-3}$ |
|   | В  |             |             |             | $A/m^2$              | $г/м^2 \cdot час$ |
| А6N0  | 0.955                                    | 1.180       | 0.740       | 0.440       | 0.00048              | 0.161             |
| АК1   | 0.935                                    | 1.170       | 0.750       | 0.420       | 0.00060              | 0.20              |
| 0.005 La  | 0.812                                    | 1.382       | 0.680       | 0.765       | 0.00054              | 0.18              |
| 0.05 La   | 0.800                                    | 1.380       | 0.675       | 0.755       | 0.00057              | 0.19              |
| 0.1 La  | 0.796                                    | 1.380       | 0.675       | 0.755       | 0.00062              | 0.21              |
| 0.5 La  | 0.780                                    | 1.378       | 0.675       | 0.754       | 0.00064              | 0.22              |
| 0.005 Sc  | 0.830                                    | 1.160       | 0.680       | 0.480       | 0.00036              | 0.121             |
| 0.05 Sc   | 0.775                                    | 1.150       | 0.660       | 0.490       | 0.00033              | 0.111             |
| 0.10 Sc   | 0.765                                    | 1.080       | 0.650       | 0.330       | 0.00029              | 0.097             |

Дальнейший рост концентрации лантана и скандия приводит к незначительному увеличению скорости электрохимической коррозии. В целом, оптимальной концентрацией лантана и скандия можно считать 0.005-0.05 мас.% [85-88].

#### **4.3. Анодное поведение сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, легированного эрбием и иттербием [90]**

Алюминий и его сплавы, как конструкционный материал, используют в самых различных областях техники [85]. Сплавы в определенном состоянии и в жестких условиях эксплуатации могут подвергаться опасным видам коррозионных разрушений. Особый интерес представляет коррозия алюминия в растворах, близких к нейтральным ( $6 < pH < 8$ ). К ней относится коррозия в природных средах, таких, как морская, озерная или речная вода,

питьевая вода и атмосферные осадки. В этих условиях при обычных температурах скорость ионов  $H^+$  или молекул  $H_2O$  пренебрежимо мала [54].

В настоящей работе исследования проводили в нейтральных растворах, содержащих  $NaCl$  различной концентрации, согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, то есть в иммитате морской воды, с целью определения влияния хлорид-ионов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия различной степени чистоты в сплаве АК1. Как известно, сплав АК1, содержащий особо чистый алюминий, применяют в микроэлектронной технике для получения в интегральных микросхемах эпитаксиальных слоев [85]. Легирование алюминия особой чистоты монокристаллическим кремнием имеет много преимуществ, однако имеются и недостатки - легирование кремнием несколько снижает коррозионную стойкость исходного металла. Поэтому важной задачей современного материаловедения для микроэлектроники можно считать усиление коррозионной стойкости сплава АК1.

Исследования проведены на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в гостированной среде 3% электролита  $NaCl$  [86].

Зависимость потенциала свободной коррозии от времени выдержки легированного эрбием сплава АК1 на основе особо чистого алюминия представлена в таблице 4.5.

Потенциал свободной коррозии сплавов, независимо от содержания эрбия, смещается в область положительных значений и в течение 50-60 минут становится постоянной величиной. Изменение значения потенциала свободной коррозии в течение одного часа для разных сплавов разное. Так, для сплава АК1, легированного 0.005 и 0.5 мас.% эрбия, оно составляет 0.170 и 0.100 В, соответственно. Такая закономерность наблюдается и в зависимости от изменения концентрации эрбия. Так, сплав, содержащий 0.005 мас.% эрбия, в течение 10 мин имеет потенциал свободной коррозии



0.900 В, в то же время сплав, легированный 0.5 мас.% эрбия, имеет потенциал, равный 0.814 В.

**Таблица 4.5** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) от времени выдержки легированного эрбием сплава АК1, в среде электролита 3% NaCl

| Время выдержки, мин | Содержание эрбия, мас.% |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 0.0                     | 0.005 | 0.05  | 0.01  | 0.1   | 0.5   |
| 0                   | 1.145                   | 1.010 | 0.970 | 0.950 | 0.920 | 0.865 |
| 0.15                | 1.135                   | 0.990 | 0.962 | 0.900 | 0.900 | 0.856 |
| 0.30                | 1.130                   | 0.980 | 0.950 | 0.861 | 0.880 | 0.845 |
| 0.45                | 1.125                   | 0.960 | 0.944 | 0.845 | 0.850 | 0.835 |
| 1                   | 1.115                   | 0.945 | 0.935 | 0.812 | 0.850 | 0.830 |
| 2                   | 1.095                   | 0.930 | 0.922 | 0.790 | 0.840 | 0.815 |
| 5                   | 1.080                   | 0.920 | 0.905 | 0.786 | 0.837 | 0.805 |
| 10                  | 1.060                   | 0.900 | 0.880 | 0.780 | 0.830 | 0.814 |
| 15                  | 1.040                   | 0.886 | 0.872 | 0.780 | 0.820 | 0.790 |
| 20                  | 1.025                   | 0.874 | 0.860 | 0.779 | 0.817 | 0.778 |
| 30                  | 0.975                   | 0.850 | 0.842 | 0.778 | 0.794 | 0.770 |
| 40                  | 0.940                   | 0.844 | 0.838 | 0.779 | 0.778 | 0.768 |
| 60                  | 0.935                   | 0.840 | 0.828 | 0.775 | 0.777 | 0.765 |

Потенциал коррозии сплавов уменьшается от 1.270 до 1.430 В. При этом потенциалы питтингообразования и репассивации увеличиваются. Это сопровождается ростом плотности тока коррозии и скорости коррозии. Отмечается, что скорость коррозии сплава, содержащего более 0.5 мас.% эрбия, в два раза больше, чем у остальных сплавов.

Расчитанные значения основных коррозионно-электрохимических характеристик сплава АК1, содержащих различные концентрации эрбия, приведены в таблице 4.6.

**Таблица 4.6** - Коррозионно-электрохимические характеристики (2 мВ/с) легированного эрбием сплава АК1, в среде электролита 3% NaCl

| Содержание эрбия в сплаве АК1, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |                     |                    |                    | Скорость коррозии  |                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
|                                       | $-E_{\text{св.корр.}}$                | $-E_{\text{корр.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $-E_{\text{реп.}}$ | $i_{\text{корр.}}$ | $K \cdot 10^{-3}$     |
|                                       | В                                     |                     |                    |                    | А/м <sup>2</sup>   | г/м <sup>2</sup> ·час |
| 0                                     | 0,935                                 | 1,170               | 0,750              | 0,770              | 0,0048             | 1,61                  |
| 0.005                                 | 0.840                                 | 1.270               | 0.680              | 0.810              | 0.0084             | 2.81                  |
| 0.05                                  | 0.825                                 | 1.360               | 0.640              | 0.760              | 0.0085             | 2.85                  |
| 0.1                                   | 0.777                                 | 1.430               | 0.620              | 0.737              | 0.0155             | 5.19                  |
| 0.5                                   | 0.765                                 | 1.430               | 0.620              | 0.740              | 0.0161             | 5.36                  |

Приведённые в таблице 4.7 значения зависимости потенциала свободной коррозии легированного иттербием сплава АК1, показывают, что сплавы, легированные иттербием, имеют более низкое значение потенциала

**Таблица 4.7** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) от времени выдержки легированного иттербием сплава АК1, в среде электролита 3% NaCl

| Время выдержки, мин | Содержание иттербия, мас. % |       |      |      |      |      |
|---------------------|-----------------------------|-------|------|------|------|------|
|                     | 0.0                         | 0.005 | 0.05 | 0.01 | 0.1  | 0.5  |
| 0                   | 1,15                        | 0.86  | 0.83 | 0.84 | 0.85 | 0.82 |
| 0.15                | 1,14                        | 0.82  | 0.80 | 0.83 | 0.82 | 0.81 |
| 0.30                | 1,13                        | 0.80  | 0.79 | 0.82 | 0.81 | 0.80 |
| 0.45                | 1,13                        | 0.77  | 0.79 | 0.81 | 0.80 | 0.79 |
| 1                   | 1,12                        | 0.77  | 0.79 | 0.80 | 0.80 | 0.78 |
| 2                   | 1,10                        | 0.76  | 0.77 | 0.79 | 0.77 | 0.75 |
| 4                   | 1,08                        | 0.76  | 0.79 | 0.76 | 0.74 | 0,76 |
| 6                   | 1,06                        | 0.75  | 0.75 | 0.77 | 0.76 | 0.74 |
| 10                  | 1,04                        | 0.74  | 0.74 | 0.75 | 0.76 | 0.74 |
| 15                  | 1,03                        | 0.73  | 0.73 | 0.74 | 0.74 | 0.74 |
| 20                  | 0,98                        | 0.73  | 0.73 | 0.72 | 0.73 | 0.73 |
| 30                  | 0,95                        | 0.73  | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 |
| 40                  | 0,94                        | 0.72  | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.71 |
| 60                  | 0,94                        | 0.72  | 0.72 | 0.72 | 0.71 | 0.71 |

свободной коррозии по сравнению с нелегированным сплавом. С ростом

концентрации иттербия потенциалы смещаются в положительную область. К 40-50 минутам сплавы потенциал свободной коррозии становится постоянным.

Потенциал коррозии сплавов (таблица 4.8) увеличивается с увеличением концентрации иттербия. Плотность тока коррозии увеличивается от 0.0069 до 0.0145 А/м<sup>2</sup>. Сплав, содержащий 0.5 мас.%

**Таблица 4.8** - Коррозионно-электрохимические характеристики (2 мВ/с) легированного иттербием сплава АК1, в среде электролита 3% NaCl

| Содержание иттербия в сплаве АК1, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |                     |                    |                    | Скорость коррозии  |                       |
|--|---------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
|  | -E <sub>св.корр.</sub>                | -E <sub>корр.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | -E <sub>реп.</sub> | i <sub>корр.</sub> | K·10 <sup>-3</sup>    |
|  | В                                     |                     |                    |                    | А/м <sup>2</sup>   | г/м <sup>2</sup> ·час |
| 0  | 0,935                                 | 1,170               | 0,750              | 0,770              | 0,0048             | 1,61                  |
| 0.005                                    | 0.720                                 | 1.370               | 0.680              | 0.760              | 0.0069             | 2.31                  |
| 0.05                                     | 0.718                                 | 1.370               | -                  | -                  | 0.0072             | 2.41                  |
| 0.1                                      | 0.715                                 | 1.354               | -                  | -                  | 0.0175             | 4.51                  |
| 0.5                                      | 0.710                                 | 1.330               |                    |                    | 0.0145             | 4.86                  |

иттербия, имеет максимальное значение скорости коррозий (4.86 г/м<sup>2</sup>·час). Оптимальная концентрация иттербия равна 0.005 и 0.05 мас.%.

#### **4.4. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АК1М2, легированного скандием, в среде электролита NaCl [71, 83, 86]**

Методы и строго регламентированное проведение научно обоснованных ускоренных коррозионных испытаний являются основой для поиска и отбора среди множества материалов, которые обладали бы максимально выраженными коррозионными свойствами. По результатам таких исследований возможно выявить основные внешние и внутренние факторы, влияющие на коррозионностойкость материалов, создать защитные системы против коррозии металлов и сплавов, дать сравнительную количественную оценку различных легирующих добавок, выявить среди них лучшие.

Скандий является традиционно удачным легирующим компонентом

для алюминиевых сплавов, он обладает всеми лучшими легирующими качествами - высокой твердостью, являясь самым твердым в ряду РЗМ, улучшенными механическими, электрохимическими свойствами, высокой теплопроводностью.

При рассмотрении диаграмм состояния комплекса алюминий-скандий отмечается эвтектическая реакция со стороны алюминия, выражаемая, как  $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{ScAl}_3$ , которая при температуре  $655^\circ\text{C}$  отмечается при концентрациях 0.5-0.6 мас.% Sc. Растворимость скандия в твёрдом алюминии составляет 0.27 мас.%. Для алюминия скандий является лучшим легирующим компонентом [54, 55].

В таблицах 4.9-4.11 представлена зависимость потенциала свободной коррозии легированного скандием (в различных содержаниях Sc) сплава

**Таблица 4.9** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) от времени выдержки сплава АК1М2 с различным содержанием скандия в среде 0.03% NaCl

| Время выдержки,<br>мин | Содержание скандия, мас.% |       |       |       |       |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 0.0                       | 0.005 | 0.05  | 0.1   | 0.5   |
| 0                      | 0,980                     | 0,964 | 0,950 | 0,990 | 1,010 |
| 1/8                    | 0,925                     | 0,914 | 0,890 | 0,930 | 0,940 |
| 1/4                    | 0,900                     | 0,870 | 0,860 | 0,860 | 0,890 |
| 1/2                    | 0,860                     | 0,830 | 0,830 | 0,820 | 0,830 |
| 1                      | 0,815                     | 0,750 | 0,810 | 0,806 | 0,810 |
| 2                      | 0,780                     | 0,700 | 0,730 | 0,762 | 0,775 |
| 3                      | 0,775                     | 0,670 | 0,680 | 0,668 | 0,750 |
| 4                      | 0,740                     | 0,630 | 0,650 | 0,630 | 0,734 |
| 5                      | 0,720                     | 0,600 | 0,625 | 0,614 | 0,712 |
| 10                     | 0,700                     | 0,592 | 0,590 | 0,608 | 0,680 |
| 15                     | 0,670                     | 0,580 | 0,572 | 0,588 | 0,675 |
| 20                     | 0,640                     | 0,515 | 0,565 | 0,570 | 0,620 |
| 25                     | 0,632                     | 0,562 | 0,557 | 0,565 | 0,610 |
| 30                     | 0,615                     | 0,556 | 0,544 | 0,560 | 0,608 |
| 40                     | 0,605                     | 0,550 | 0,540 | 0,560 | 0,600 |
| 50                     | 0,600                     | 0,550 | 0,540 | 0,560 | 0,600 |
| 60                     | 0,600                     | 0,550 | 0,540 | 0,560 | 0,600 |

AK1M2, от времени выдержки, в средах 0.03; 0.3 и 3.0% NaCl, из данных которых видно, что вначале потенциал свободной коррозии резко смещается в область положительных значений, что связано с увеличением концентрации скандия в сплаве, при этом на ход реакции состав электролита и время выдержки влияния не оказывают.

Максимальное значение потенциала свободной коррозии отмечается с содержанием скандия 0,055 мас.%. Отмечается, что при выдержке в растворе электролита 3% NaCl в течение 1 часа потенциал свободной коррозии сплава, легированного скандием (0.005 мас.% Sc) составляет  $-0.656$  В, а в сплаве, легированном 0.05 мас.% скандия  $-0.645$ В. Данная закономерность выявлена во всех исследованных средах (0.03; 0.3 и 3.0% NaCl) [83].

**Таблица 4.10** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) от времени выдержки сплава AK1M2 с различным содержанием скандия, в среде 0.3% NaCl

| Время выдержки,<br>мин | Содержание скандия, мас.% |       |       |       |       |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 0.0                       | 0.005 | 0.05  | 0.1   | 0.5   |
| 0                      | 1,020                     | 1,020 | 1,000 | 1,012 | 1,033 |
| 1/8                    | 0,930                     | 1,000 | 0,948 | 0,956 | 0,974 |
| 1/4                    | 0,875                     | 0,970 | 0,927 | 0,937 | 0,952 |
| 1/2                    | 0,815                     | 0,101 | 0,896 | 0,876 | 0,900 |
| 1                      | 0,760                     | 0,860 | 0,879 | 0,815 | 0,872 |
| 2                      | 0,738                     | 0,843 | 0,862 | 0,773 | 0,833 |
| 3                      | 0,722                     | 0,810 | 0,856 | 0,740 | 0,805 |
| 4                      | 0,700                     | 0,753 | 0,792 | 0,710 | 0,950 |
| 5                      | 0,690                     | 0,708 | 0,730 | 0,673 | 0,720 |
| 10                     | 0,682                     | 0,680 | 0,685 | 0,655 | 0,700 |
| 15                     | 0,675                     | 0,650 | 0,670 | 0,660 | 0,692 |
| 20                     | 0,670                     | 0,655 | 0,650 | 0,653 | 0,684 |
| 25                     | 0,666                     | 0,650 | 0,630 | 0,650 | 0,680 |
| 30                     | 0,660                     | 0,640 | 0,622 | 0,640 | 0,677 |
| 40                     | 0,653                     | 0,633 | 0,620 | 0,638 | 0,670 |
| 50                     | 0,650                     | 0,630 | 0,618 | 0,638 | 0,665 |
| 60                     | 0,650                     | 0,630 | 0,618 | 0,638 | 0,655 |

При дальнейшем увеличении концентрации скандия в сплаве отмечается смещение потенциала свободной коррозии в более отрицательные значения.

**Таблица 4.11** - Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) от времени выдержки сплава АК1М2 с различным содержанием скандия, в среде электролита 3% NaCl

| Время выдержки,<br>мин | Содержание скандия, мас.% |       |       |       |       |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 0.0                       | 0.005 | 0.05  | 0.1   | 0.5   |
| 0                      | 1.090                     | 1.050 | 1.008 | 1.075 | 1.084 |
| 1/8                    | 1.050                     | 1.015 | 0.966 | 0.999 | 1.040 |
| 1/4                    | 1.025                     | 0.964 | 0.938 | 0.945 | 1.010 |
| 1/2                    | 1.00                      | 0.914 | 0.910 | 0.905 | 0.990 |
| 1                      | 0.985                     | 0.870 | 0.890 | 0.874 | 0.970 |
| 2                      | 0.954                     | 0.830 | 0.846 | 0.805 | 0.925 |
| 3                      | 0.897                     | 0.786 | 0.816 | 0.774 | 0.818 |
| 4                      | 0.870                     | 0.770 | 0.795 | 0.763 | 0.796 |
| 5                      | 0.830                     | 0.764 | 0.780 | 0.760 | 0.770 |
| 10                     | 0.797                     | 0.756 | 0.727 | 0.745 | 0.750 |
| 15                     | 0.790                     | 0.734 | 0.708 | 0.723 | 0.730 |
| 20                     | 0.784                     | 0.714 | 0.678 | 0.711 | 0.719 |
| 25                     | 0.777                     | 0.688 | 0.668 | 0.708 | 0.710 |
| 30                     | 0.770                     | 0.674 | 0.650 | 0.705 | 0.707 |
| 40                     | 0.760                     | 0.658 | 0.645 | 0.690 | 0.700 |
| 50                     | 0.760                     | 0.656 | 0.645 | 0.680 | 0.695 |
| 60                     | 0.760                     | 0.656 | 0.695 | 0.680 | 0.695 |

Приведённые в таблице 4.12 исследования показали, что при увеличении концентрации хлорид-ионов происходит снижение коррозионной стойкости сплавов.

В таблице 4.13 представлены результаты исследования влияния концентрации NaCl и добавок скандия (0,005-0,5 мас.%) на скорость коррозии сплава АК1М2. Отмечается, что во всех исследованных средах

добавки скандия до 0.05 мас.% повышают коррозионную стойкость сплавов. В средах 0.3 и 3% NaCl скорость коррозии сплава снижается примерно в 1.5 раза, среде 0.03% NaCl - в 1 раз.

**Таблица 4.12** - Зависимость коррозионно-электрохимических характеристик легированного скандием (различных концентраций) сплава АК1М2 от концентрации электролита NaCl

| Среда      | Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |         |        |        | Скорость коррозии                     |   |
|------------|--|---------------------------------------|---------|--------|--------|---------------------------------------|---|
|            |  | -E св.кор.                            | -E кор. | -E п.о | -E рп. | $i_{\text{корр.}}$ , А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·час |
|            |  | В                                     |         |        |        |                                       |   |
| 0.03% NaCl | 0.0                                      | 0,600                                 | 1,090   | 0,580  | 0,660  | 0,016                                 | 5,36                                      |
|            | 0.005                                    | 0,550                                 | 1.620   | 0.420  | 0.620  | 0.0158                                | 5.29                                      |
|            | 0.05                                     | 0.540                                 | 1.840   | 0.410  | 0.610  | 0.0142                                | 4.76                                      |
|            | 0.1                                      | 0.560                                 | 1.020   | 0.400  | 0.615  | 0.0148                                | 4.96                                      |
|            | 0.5                                      | 0.600                                 | 1.810   | 0.400  | 0.610  | 0.0155                                | 5.14                                      |
| 0.3% NaCl  | 0.0                                      | 0.700                                 | 1.125   | 0.600  | 0.720  | 0.018                                 | 6.03                                      |
|            | 0.005                                    | 0.630                                 | 1.070   | 0.570  | 0.680  | 0.0166                                | 5.56                                      |
|            | 0.05                                     | 0.618                                 | 1.095   | 0.550  | 0.660  | 0.0158                                | 5.29                                      |
|            | 0.1                                      | 0.638                                 | 0.977   | 0.600  | 0.654  | 0.0172                                | 5.76                                      |
|            | 0.5                                      | 0.665                                 | 0.903   | 0.610  | 0.622  | 0.0190                                | 6.36                                      |
| 3% NaCl    | 0.0                                      | 0.760                                 | 1.208   | 0.700  | 0.725  | 0.024                                 | 8.04                                      |
|            | 0.005                                    | 0.656                                 | 1.188   | 0.645  | 0.780  | 0.0238                                | 7.97                                      |
|            | 0.05                                     | 0.645                                 | 1.124   | 0.640  | 0.720  | 0.0166                                | 5.56                                      |
|            | 0.1                                      | 0.680                                 | 1.145   | 0.620  | 0.710  | 0.0190                                | 6.36                                      |
|            | 0.5                                      | 0.695                                 | 1.210   | 0.610  | 0.700  | 0.0193                                | 6.46                                      |

**Таблица 4.13** - Зависимость коррозии сплава АК1М2 от концентрации электролита NaCl и добавок скандия

| Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% | Концентрация NaCl, мас.%      |   |                               |   |                               |   |
|--|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
|  | 0.03                          |   | 0.3                           |   | 3.0                           |   |
|  | $i_{кор.}$ , А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·час | $i_{кор.}$ , А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·час | $i_{кор.}$ , А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·час |
| 0.0                                      | 0.016                         | 5.36                                      | 0.018                         | 6.03                                      | 0.024                         | 8.04                                      |
| 0.005                                    | 0.0158                        | 5.29                                      | 0.0166                        | 5.56                                      | 0.0238                        | 7.97                                      |
| 0.05                                     | 0.0142                        | 4.76                                      | 0.0158                        | 5.29                                      | 0.0166                        | 5.56                                      |
| 0.1                                      | 0.0148                        | 4.96                                      | 0.0172                        | 5.76                                      | 0.0190                        | 6.36                                      |
| 0.5                                      | 0.0155                        | 5.14                                      | 0.0190                        | 6.36                                      | 0.0193                        | 6.46                                      |

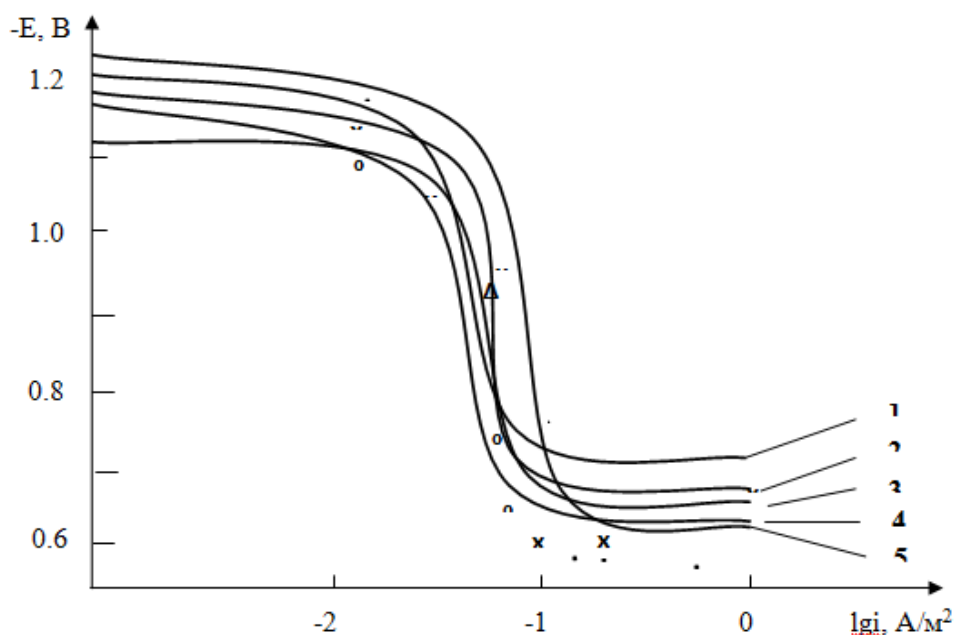
В таблице 4.14 обобщены результаты исследования потенциала питтингообразования сплава АК1М2 в зависимости от легирующего элемента (концентрации Sc от 0,05 до 0,5 мас.%) и концентрации электролита NaCl. Из данных таблицы видно, что потенциал питтингообразования, как и потенциал коррозии сплавов снижается при увеличении концентрации хлорид-ионов.

**Таблица 4.14** - Зависимость потенциала питтингообразования ( $- E_{п.о.}$ , В) легированного скандием сплава АК1М2, от концентрации скандия и NaCl

| Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% | Концентрация NaCl, мас.% |       |       |
|--|--------------------------|-------|-------|
|  | 0.03                     | 0.3   | 3.0   |
| 0.0                                      | 0.580                    | 0,660 | 0.760 |
| 0.05                                     | 0.420                    | 0,570 | 0.645 |
| 0.05                                     | 0.410                    | 0,550 | 0.640 |
| 0.1                                      | 0.400                    | 0.600 | 0.620 |
| 0.5                                      | 0.400                    | 0.610 | 0.610 |



На рисунке 4.3 представлены анодные поляризационные кривые сплава АК1М2, легированного скандием (0,005-0,5 мас.%), в среде 3% раствора NaCl.

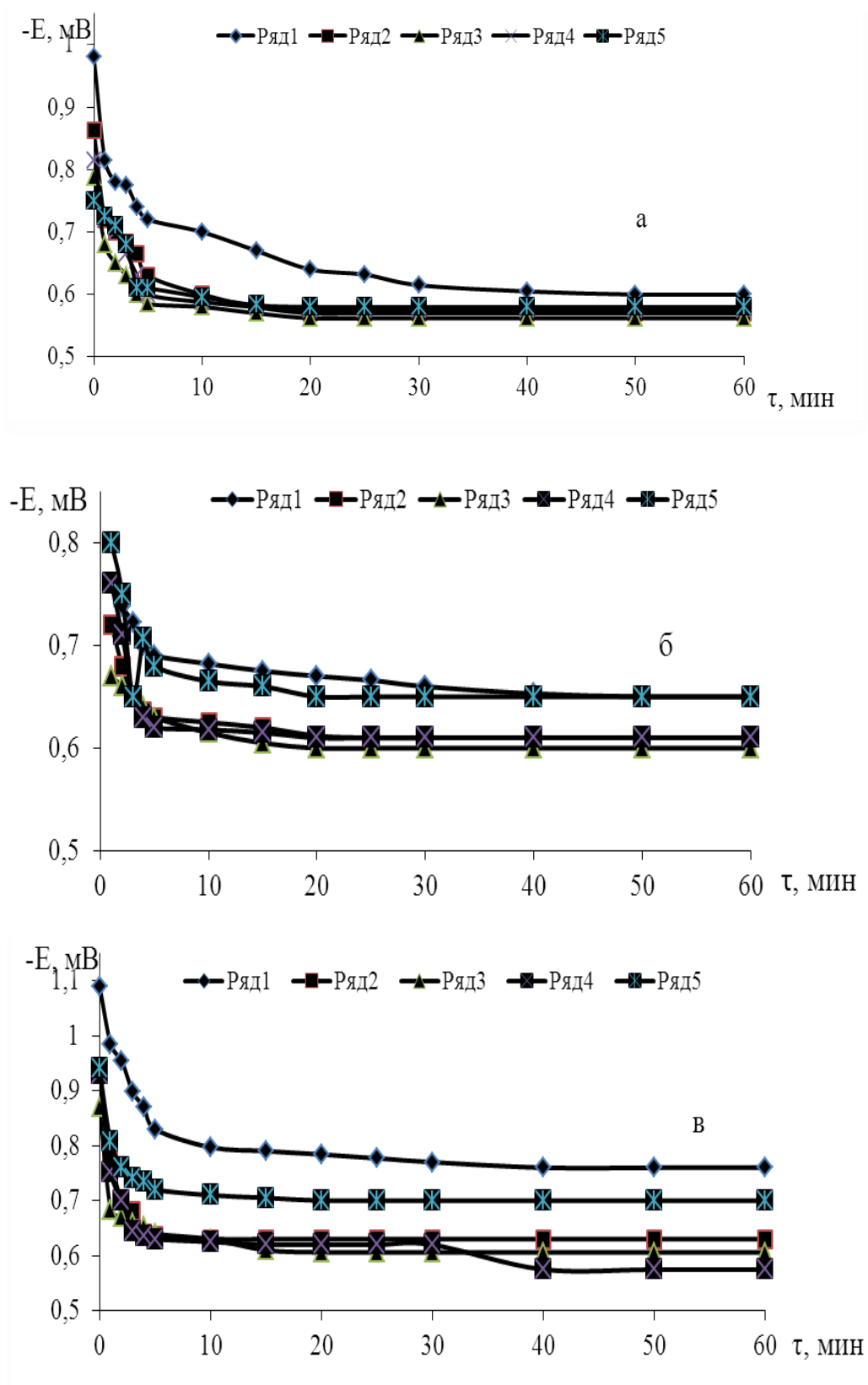


**Рисунок 4.3** - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава АК1М2 (1), легированного скандием, мас.‰: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) в среде 3% NaCl при 298К [71, 83].

Из рисунка 4.3 видно, что легирование скандием исследуемого сплава изменяет ход анодных кривых, прослеживается прямая зависимость значений потенциалов, как свободной коррозии, так и потенциала питтингообразования, то есть с ростом концентрации скандия увеличивается значение потенциала питтингообразования. [71, 83].

#### 4.5. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК1М2 [91, 92]

Иттрий широко применяется в промышленности, металлургии, электронике и т.д. [86]. Добавки иттрия, как легирующего компонента, улучшают механические свойства и повышают жаростойкость сплавов. Однако в литературе отсутствуют данные о коррозионно-электрохимическом поведении алюминиевых сплавов при легировании их иттрием. Нами исследовано коррозионное поведение сплава АК1М2 при легировании иттрием, результаты которого приведены в таблицах 4.15-4.17 и графически на рисунках 4.4-4.5.



**Рисунок 4.4** - Зависимость потенциала свободной коррозии во времени сплава АК1М2 (1), легированного иттрием, мас. %: 0.005 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), в среде NaCl: 0.03% (а) , 0.3% (б) и 3.0% (в).

Выявлена зависимость потенциала свободной коррозии сплава АК1М2 от различной концентрации иттрия в среде электролита NaCl от 0,03 до 3%. Как видно из рисунка 4.4, на начальном этапе отмечается резкое смещение потенциала свободной коррозии в область положительных значений, независимо от концентрации NaCl. Далее к 20-30 минутам потенциалы свободной коррозии становятся постоянными у всех сплавов. Максимальный сдвиг потенциала при 30 минутах выдержки в растворе 3% NaCl в сплаве, содержащем 0.05 мас.% иттрия, равен -0,606 В, в сплаве, легированном 0.5 мас.% иттрия - -0.700 В. Данная зависимость отмечается во всех исследованных средах NaCl.

В таблицах 4.15-4.17 приведены результаты исследования электрохимических характеристик исследованных сплавов с иттрием. Потенциалы коррозии во всех исследованных средах электролитов смещаются в положительную область, однако при исследовании добавок иттрия от 0,005 до 0,5 мас.% выявлено, что у сплава с минимальным содержанием иттрия (0.05 мас.%) отмечено минимальное значение потенциала коррозии, которое увеличивается по мере роста концентрации иттрия. Легирование иттрием сплава АК1М2 практически не изменяет потенциалы питтингообразования и репассивации сплава.

**Таблица 4.15** - Коррозионно-электрохимические характеристики легированного иттрием сплава АК1М2, в среде электролита 0.03% NaCl

| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |                    |                    |                    | Скорость коррозии                    |  |
|---|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--|
|   | -E <sub>св.кор</sub>                  | -E <sub>кор.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | -E <sub>р.п.</sub> | i <sub>кор.</sub> , А/м <sup>2</sup> | K·10 <sup>-3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч |
|   | В                                     |                    |                    |                    |                                      |  |
| 0.0                                     | 0,600                                 | 1,090              | 0,580              | 0,660              | 0,016                                | 5,36                                     |
| 0.005                                   | 0.570                                 | 0.975              | 0.580              | 0.650              | 0.0165                               | 5.52                                     |
| 0.05                                    | 0.562                                 | 0.950              | 0.484              | 0.600              | 0.011                                | 3.68                                     |
| 0.1                                     | 0.575                                 | 1.000              | 0.450              | 0.680              | 0.014                                | 4.69                                     |
| 0.5                                     | 0.580                                 | 1.000              | 0.420              | 0.580              | 0.0155                               | 5.19                                     |

При увеличении концентрации электролита от 0,03 до 3% снижается потенциал коррозии исследованных сплавов, что подтверждается расчётами скорости коррозии исследованных сплавов по катодным ветвям потенциодинамических кривых.

**Таблица 4.16** - Коррозионно-электрохимические характеристики легированного иттрием сплава АК1М2, в среде электролита 0.3% NaCl

| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |             |             |             | Скорость коррозии               |   |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|---|
|   | $-E_{св.кор}$                         | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{р.п.}$ | $i_{кор.},$<br>А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3},$<br>г/м <sup>2</sup> ·ч |
|   | В                                     |             |             |             |                                 |   |
| 0.0                                     | 0.700                                 | 1.125       | 0.600       | 0.720       | 0.018                           | 6.03                                      |
| 0.005                                   | 0.610                                 | 1.004       | 0.650       | 0.700       | 0.017                           | 5.69                                      |
| 0.05                                    | 0.600                                 | 0.980       | 0.640       | 0.680       | 0.013                           | 4.36                                      |
| 0.1                                     | 0.610                                 | 1.010       | 0.630       | 0.660       | 0.015                           | 5.02                                      |
| 0.5                                     | 0.650                                 | 1.037       | 0.624       | 0.660       | 0.016                           | 5.36                                      |

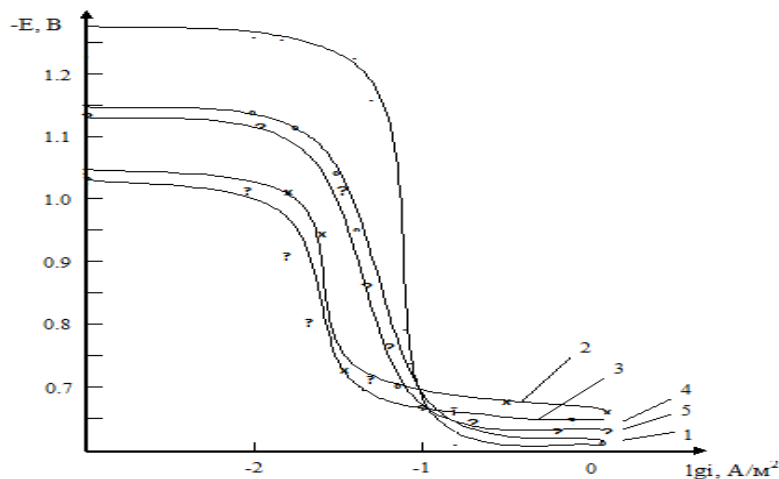
Из таблиц 4.15-4.17 также видно, что во всех исследованных средах максимальная коррозионная стойкость сплавов отмечается при легировании их 0.05 мас.% иттрия.

**Таблица 4.17** - Коррозионно-электрохимические характеристики легированного иттрием сплава АК1М2, в среде электролита 3% NaCl

| Содержание Y в сплаве АК1М2, мас.% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.) |             |             |             | Скорость коррозии               |   |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|---|
|                                    | $-E_{св.кор}$                         | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{р.п.}$ | $i_{кор.},$<br>А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3},$<br>г/м <sup>2</sup> ·ч |
|                                    | В                                     |             |             |             |                                 |   |
| 0.0                                | 0.760                                 | 1.208       | 0.700       | 0.725       | 0.024                           | 8.04                                      |
| 0.005                              | 0.630                                 | 1.055       | 0.680       | 0.720       | 0.0188                          | 6.29                                      |
| 0.05                               | 0.606                                 | 1.020       | 0.675       | 0.720       | 0.0140                          | 4.69                                      |
| 0.10                               | 0.620                                 | 1.128       | 0.664       | 0.710       | 0.166                           | 5.56                                      |
| 0.5                                | 0.700                                 | 1.740       | 0.660       | 0.700       | 0.0181                          | 6.06                                      |

На рисунке 4.5 в качестве примера представлены потенциодинамические анодные поляризационные кривые легированного

иттрием различных концентраций сплава АК1М2, в среде 3% NaCl.



**Рисунок 4.5** - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава АК1М2 (1), содержащего иттрий, мас. %: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 3% NaCl.

Из результатов данного исследования можно сделать вывод, что при легировании иттрием сплава АК1М2 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область, то есть сплав становится более устойчивым к коррозионным разрушениям.

#### 4.6. Обсуждение результатов

Учитывая питтинговый механизм коррозии сплавов АК1 и АК1М2, легированных редкоземельными металлами, исследования были направлены на определение влияния легирующего элемента и концентрации электролита на потенциалы питтингообразования данных сплавов. Питтинг возникает на отдельных участках поверхности сплавов под воздействием анионов-активаторов. В результате питтинга оксидные пленки, образованные на поверхности сплава, начинают ускоренно разрушаться, в результате чего поверхность сплава из пассивного состояния переходит в активное, приводя к увеличению скорости коррозии.

Часто точечная коррозия образуется на границе металл-неметалл, так как это связано с низкими защитными свойствами оксидных пленок и адсорбции анионов-активаторов.

Точечная коррозия возникает там, где происходит местное нарушение пассивности - пробой пленки, она характеризуется величиной потенциала питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ). Точечная коррозия и потенциал питтингообразования находятся в обратной зависимости друг от друга, то есть чем больше склонность сплава к точечной коррозии, тем ниже значение потенциала питтингообразования.

**Таблица 4.18** - Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) сплавов АК1 и АК1М2, легированных редкоземельными металлами, в среде 3% NaCl [83, 85, 86, 90-92]

| Сплав    | Содержание РЗМ, мас.% |       |       |       |       |
|----------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
|          | 0.0                   | 0.01  | 0.05  | 0.10  | 0.50  |
| АК1+Er   | 0.750                 | 0.630 | 0.640 | 0.620 | 0.620 |
| АК1+Yb   | 0.750                 | 0.680 | 0.680 | 0.680 | 0.680 |
| АК1М2+Sc | 0.760                 | 0.645 | 0.640 | 0.620 | 0.610 |
| АК1М2+Y  | 0.760                 | 0.580 | 0.484 | 0.450 | 0.420 |

Что касается сплавов АК1 и АК1М2, легированных редкоземельными металлами, то приведённые в таблице 4.18 результаты показывают, что питтингоустойчивость сплавов при росте концентрации РЗМ до 0.5 мас.% увеличивается, и наблюдается сдвиг потенциала питтингообразования в область более положительных значений

Результаты исследования влияния содержания РЗМ на скорость коррозии сплавов АК1 и АК1М2 в среде 3% электролита NaCl приведены в таблице 4.19.

**Таблица 4.19** - Влияние РЗМ на скорость коррозии ( $K \cdot 10^{-3}$ , г/м<sup>2</sup>ч) сплавов АК1 и АК1М2, в среде 3% NaCl [83, 85, 86, 90, 91, 92]

| Системы  | Содержание РЗМ, мас.% |       |      |      |      |
|----------|-----------------------|-------|------|------|------|
|          | 0.0                   | 0.005 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| АК1+Er   | 1.61                  | 2.81  | 2.85 | 5.19 | 5.26 |
| АК1+Yb   | 1.61                  | 2.31  | 2.41 | 4.51 | 4.86 |
| АК1М2+Sc | 8.04                  | 7.97  | 5.56 | 6.36 | 6.46 |
| АК1М2+Y  | 8.04                  | 5.52  | 3.68 | 4.69 | 5.19 |

Из таблицы 4.19 видно, что скорость коррозии плавно снижается с ростом содержания РЗМ до 0.05 мас.%, при дальнейшем увеличении содержания РЗМ скорость коррозии сплавов начинает незначительно увеличиваться [83, 85, 86, 90, 91, 92].

Рост коррозионной устойчивости сплавов АК1 и АК1М2, легированных 0.05 мас.% РЗМ, можно объяснить их хорошей растворимостью в исследуемых сплавах, а также образованием на поверхности образцов защитной плёнки, отличающейся устойчивостью к хлор-ионам и отсутствием дефектов.

## ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования сплавов АК1 и АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N редкоземельными металлами, с целью разработки новых сплавов, использующихся в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и термодинамические функции легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом сплава АК1М2 в диапазоне 300-900 К. Установлено, что температурная зависимость удельной теплоемкости исследованных сплавов при низких температурах ниже, чем у сплава АК1М2, а при высоких температурах выше во всех концентрациях исследованного диапазона. Изменение удельной теплоемкости сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами (Sc, Y, Pr, Nd), показывает уменьшение при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием, далее у сплавов с празеодимом и неодимом - увеличение, что согласуется с теплоемкостями чистых редкоземельных металлов.

3. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций сплава АК1М2 с редкоземельными металлами показано, что энтальпия и энтропия при переходе от сплавов со скандием к иттрию уменьшаются, далее к празеодиму и неодиму увеличиваются. С ростом температуры и концентрации РЗМ в сплаве АК1М2 энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

4. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, исследована термогравиметрическим методом. Показано, что легирующие добавки повышают устойчивость исходного сплава к окислению. Установлены механизмы влияния редкоземельных металлов на кинетические параметры процесса окисления сплава АК1М2. Скорость окисления сплавов имеет порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек. Вычислены кажущаяся энергия активации окисления легированного РЗМ



сплава АК1М2, которое составляет от 114.9 до 153.0 кДж/моль в зависимости от природы легирующего элемента.

5. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами, и показано, что они в основном состоят из оксидов алюминия -  $Al_2O_3$ , РЗМ (R - Sc, Y, Pr, Nd)- $R_2O_3$  и оксидов сложного состава  $RAIO_3$ .

6. Потенциостатическим методом исследовано анодное поведение сплавов АК1 и АК1М2 с РЗМ в среде электролита NaCl и выявлено, что в зависимости от концентрации электролита NaCl легирование подавляет скорость коррозии исходных сплавов в 1-1,5 раза. При исследовании влияния хлорид-ионов на электрохимические характеристики легированного РЗМ сплава АК1М2 установлено, что снижение концентрации хлорид-ионов снижает скорости коррозии сплавов и сдвигает электродные потенциалы в более положительную область.

7. На основании выполненных исследований разработан и защищен малый патент Республики Таджикистан ТЖ№753 «Способ повышения коррозионной стойкости сплавов на основе особо чистого алюминия».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия,-1989. -384 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. / Под редакцией В.П. Глушкова. -М.: Наука, -1982. -559 с.
3. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия, -1985. -671 с.
4. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Huilgren P and all Ohio. -Metals park, -1973.
5. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminum of high temperatures. Some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol. -1979. - Vol.55. -№2. -P.159-162.
6. 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. -Vol.3. -№1.
7. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия,-1984.-200 с.
8. Thermal properties of matter. Thermal diffusivity ed by Touloukan Y. S – N, Y, W IFI/Plenum, -1973. -Vol.10. -649 p.
9. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина. - М.: Энергоатомиздат, -1984. -321 с.
10. Desal, P.D. Electrical resistivity of aluminum and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1984. -Vol.13. - №4.-P.1131-1172.
11. Williams, R.K. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys / R.K. Williams, W. Fulkerson // Thermal Conductivity Proc. 1-th Conf. W. Laf. – USA. -1968. – P.1-180.
12. TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties. Thermal Conductivity Plenum Pub. Corp. – New-York. -1969. - Vol.1-5.
13. White, G.K. Heat capacity of reference materials Cu and W / G.K. White, G.K. Collocott // J. Phys. Chem. Rev. Data. -1984. -Vol.13. -P.125-1257.

14. Новыкова, С. И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новыкова. –М.: Наука, 1974. – 294 с.
15. Touloukian, J. S. Thermal expansion, metallic elements and and allous / J.S. Touloukian, K.L. Kirbey, K.Y. Taylor, P.B. Deaal // Thermophys Prop. Matter. –New-York – Washington, IFI / Plenum. -1975. –Vol.12.
16. Matula, R.A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium and silver / R.A. Matula // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1979. –Vol.8. –P.1147-1298.
17. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина. –М.: Атомиздат, 1976. –1006 с.
18. Alexander, S. Critical behavior the electrical resistivity on magnetic systems / S. Alexander, J.S. Helman, I. Balder // Phys. Rev. -1979. -Vol.130. -P.304-315.
19. Landolt, B. Nurmenical data and fuctional relationships in science and technology Metals, phonon states and Fermi surfaces / B. Landolt. –Berlin: Springer, 1983. –683 p.
20. Williams, R.K. Serapation of the electronic and lattice contribution to the terminal conductivity of metals and alloys / R.K. Williams, W. Fulkerson // Thermal Conductivity Proc 1-th Conf. W. Laf. –USA. -1968. –P.1-180.
21. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: справочник / И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий. –М.: Машиностроение, 1982. -328 с.
22. Зиновьев, В.Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных материалов при высоких температурах: обзоры по теплофизическим свойствам веществ / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов. – М.: ИВТАН СССР, 1978. –Ч.1. -№4. –С.121.
23. Мардыкин, И.П. Фазовые переходы в тяжелых лантаноидах и их тепловые свойства / И.П. Мардыкин. -М.: Наука, 1976. -С.105-111.
24. Температуропроводность и теплопроводность 3d- переходных металлов в твердом и жидком состоянии / В.Е. Зиновьев, В.Ф. Полев, С.Г. Талуц [и др.] // ФММ. –1986. –Т.61. –С.1128-1235.

25. Gerlich, D. The high temperature elastic moduli of aluminum / D. Gerlich, E.S. Fisher // J. Phys. Chem. Sol. –1969. –Vol.30. –P.1197-1205.
26. Colvin, R.V. Electrical resistivity of Sc / R.V. Colvin, S.Arajs // J. Appl. phys. – 1963. –Vol.34. – P.286-290.
27. Алиев, Н.Г. Теплопроводность скандия и иттрия при низких температурах / Н.Г. Алиев, Н.В. Волкештейн // ФММ. -1965. –Т.19. – С.793-796.
28. О переносных свойствах редкоземельных металлов при высоких температурах / В.И. Костюков, Л.П. Филлипов, И.И. Новиков, С.Н. Банчила // ТВТ. –1982. –Т.30. -№5. –С.986-988.
29. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. –192 с.
30. Новыков, И.И. Тепловые свойства иттрия и гольмия при высоких температурах / И.И. Новыков, И.П. Мадыкин // Известия АН СССР. Металлы. -1976. -№1. –С.27-30.
31. Новыков, И.И. Температуропроводность и электросопротивление иттрия гадолиния при высоких температурах / И.И. Новыков, И.П. Мадыкин // Атомная энергия. –1976. –Т.40. -№1. –С.63-64.
32. Новыков, И.И. Исследование теплофизических свойств лантаноидов при высоких температурах / И.И. Новыков, В.И. Костюков // ИФЖ. –1980. – Т.34. -С.1010-1012.
33. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. -М.: Наука, 1979. -116 с.
34. Елютин, В., Митин, Б., Самотейкин, В. // Изв. АН СССР. Металлы. -1979. -№9. -С.227-231.
35. Лепинский, В.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / В.М. Лепинский, В.И. Киселев // Рук. Деп. В ВИНТИ. -1976. -№5. -С.342-354.
36. Павлов, П.В., Шитова Э.В. // Кристаллография. -1967. -Т.12. -Вып.1. - С.119.

37. Олимов, Н.С. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Олимов Насриддин Солехович. -Душанбе. 1994. -26 с.
38. Окисление жидких сплавов высокочистого алюминия с кремнием и германием кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов, Б.Б. Джабборов, Х.М. Мухиддинов // XIX совещание «Высокочистые вещества и металлические материалы на их основе»: тезисы докладов. - Суздаль, 1993.
39. Ганиев, И.Н. Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Металлы РАН. -2000. -№ 2. -С.129-133.
40. Олимов, Н.С. Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния при соотношении 1:1 / Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев, Н.К. Каримов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2008. -С.56-60.
41. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах: монография / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. -Душанбе: Дониш, 2007. -258 с.
42. Franke, E., JIMMA 21, 1045.
43. Sharan, R, etc., Met A 2, 350299.
44. Алюминиевые сплавы: справочное руководство / Металловедение алюминия и его сплавов. -М.: Металлургия, 1971. -352 с.
45. Розенфельд, И.Л., Персианцева, В.В., Зорина, В.Е. // Защита металлов. - 1979. -№1. -С.89-94.
46. Ганиев, И.Н. Влияние рН среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат., хим. и геолог. наук. -1986. -№1. - С.79-81.
47. Каримова, Т.М. Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-марганцевых сплавов в нейтральных средах /

- Т.М. Каримова, И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский // Журнал прикладной химии. -1988. -Т.61. -№1. -С.51-54.
48. Ганиев, И.Н. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиево-скандиевых сплавов / И.Н. Ганиев // Защита металлов. -1995. -Т.31. -№ 6. -С.597-600.
49. Юнусов, И. Диаграммы состояния и физико-химические свойства сплавов систем Al-Cu-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd): автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Юнусов Ибрагим. –Душанбе, 1994. -24 с.
50. Ганиев, И.Н. Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с цирконием, стронцием и церием / И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М.Б. Иноятова // Доклады АН Республики Таджикистан. -2002. -Т.45. -№11-12. -С.31-37.
51. Bowen, M.G., etc., JIMMA 16, 11.
52. Пленкова, Л.С. Коррозия некоторых алюминиевых сплавов в водных растворах / Л.С. Пленкова, В.Г. Бундже, П.И. Заботин // Известия АН КазССР. Серия: химическая. -1985. -№1. -С.19.
53. Ганиев, И.Н. Исследование анодного поведения сплавов системы алюминий-скандий (иттрий, празеодим, неодим) в нейтральной среде / Ганиев И.Н., Юнусов И., Красноярский В.В. //Журнал прикладной химии. -1987. -Т.60. -№9. -С.2119-2123.
54. Вахобов, А.В. Высокочистый алюминий и его сплавы / А.В. Вахобов, Ф.У.Обидов, Р.У.Вахобова; в 2 т.-Душанбе.:НПИ Центр, 1990. т.-1. -175 с.
55. Вахобов, А.В. Высокочистый алюминий и его сплавы / А.В. Вахобов, Ф.У.Обидов, Р.У. Вахобова; в 2 т.-Душанбе.:НПИ Центр,1990. т.-2. -232 с.
56. Савицкий, Е.М. Сплавы редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова и др. -М.: Изд-во АН СССР, 1962. -267 с.
57. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. –М.: Энергия, 1973. -144 с.
58. Низомов, З. Исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи меди, алюминия А7 и цинка // З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н.

- Гулов, З. Аvezов // Международная конференция «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики». - Душанбе: Бахт LTD, 2010. –С.38-41.
59. Малый патент №ТJ 510 Республика Таджикистан, МПК G 01 K 17/08. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / Гулов Б.Н.; заявитель и патентообладатель: Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Аvezов З., Иброхимов Н. - №1100659; заявл. 03.10.11; опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012. -3 с.
60. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов З. Аvezов // IV Международная научно-практическая «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе: Изд-во Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, 2010. -С.188-191.
61. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки ОСЧ и А7/З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.
62. Низомов, З. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // Вестник национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
63. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия щелочноземельных металлов / Н.С. Фрумина, Н. И. Горонова, С.Г. Муштокова. - М.:Наука, 1974.-252 с.
64. Полуэктов, Н.С. Аналитическая химия / Н.С. Полуэктов [и др.]. - М.: Наука, 1978. - 224с.
65. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. -М.: Химия, 1969. -С.952-955.
66. Окил, О. Анодное поведение сплава АК12, легированного сурьмой, в среде электролита NaCl / О. Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, А.Э.

- Бердиев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. -2014. - Т.57. -№7. -С.84-87.
67. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1+2% Си, легированного РЗМ/З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х. Ниёзов, А.Э. Бердиев// Международная конференция «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». -Душанбе: Изд-во Таджикского национального университета, 2011. -С.184-187.
68. Низомов, З. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием/ З.Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х. Ниёзов// Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ. мат., хим. и геолог. наук, 2016, № 3(164), с.79-83.
69. Бердиев, А.Э. Термодинамические функции сплава АК1М2, легированного неодимом / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Х.Д. Дадаматов // Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири», посвященная 50-летию Тюменского индустриального института. -Тюмень, ТюмГНГУ, 2013. -С.88-93.
70. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. –№5. –С.51-54.
71. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // Известия вузов. Цветные металлы. -2012. -№12. -С.82-85.
72. Ниёзов, Х.Х. Окисление сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, модифицированного иттрием и эрбием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев [и др.] // Вестник, Технологического университета Таджикистана. 2015, №1(24), –С.35-37.
73. Бердиев, А.Э. Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев // VI Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2012. -С.10-13.



74. Арсеньев, Б.А. Химия редких элементов / Б.А. Арсеньев, Л.С. Ковба, Х.С. Багдасаров. -М.: Наука, 1983. -164 с.
75. Ганиев, И.Н. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиево-скандиевых сплавов / И.Н. Ганиев // Защита металлов. -1995. -Т.31. -№6. -С.597-600.
76. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного иттрием в твердом состоянии /А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // Металлы. -2017, т.1, №1. -С.1-5.
77. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Ф.У. Обидов // Республиканская научно-практическая конференция «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания». -Душанбе, ТГПУ, 2012. -С.90-93.
78. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев [и др.] // Республиканская конференция «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященная 20-летию 16-сессии Верховного совета и 15-летию Дня национальной солидарности. -Душанбе, 2012. -С.87-90.
79. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного празеодимом / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». -Душанбе, ТНУ, 2013. -С.65-66.
80. Ниёзов, Х.Х. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АК1М2 в твердом состоянии / Х.Х. Ниёзов, А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2014. -Т.57. -№5. -С.382-385.
81. Бердиев, А.Э. Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК1М2 в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Ф.С. Пардаев // Республиканская научно-практическая конференция

- «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». - Душанбе, ТГПУ, 2014. - С.67-70.
82. Савицкий, Е.М. // Вестник АН СССР. -1960. -№6. -С.81-88.
83. Анодное поведение сплава АК1М2, легированного скандием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. -2012. -Т.14. -№4. -С.112-115.
84. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов [и др.]. -М.: Металлургия, 1983. -280 с.
85. Бердиев, А.Э. Сравнительное исследование влияния добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов // Журнал прикладной химии. -2015. -Т.88. -№6. -С.887-891.
86. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 753, СПБ: С22С 11/00. Способ повышения коррозионной стойкости сплавов на основе особо чистого алюминия / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Х.Х. Ниёзов и др. - №1500978; заявл. 22.10.2015; опубл. 05.02.2016, Бюл. 62, 2016.- 2 с.
87. Хэтч, Дж. Алюминий: свойства и химическое металловедение: справочник / Под. ред. Дж. Хэтча; пер. с англ. - М.: Металлургия, 1989. - 423 с.
88. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение особо-чистого алюминия и его сплава АК, легированного скандием / И.Н. Ганиев // Журнал прикладной химии. -2004. -Т.77. -№6. -С.939-943.
89. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. - Издский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. -198 с.
90. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, легированного эрбием и иттербием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Б.Б. Эшов // Республиканская научно-практическая

- конференция «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения». -Душанбе, НИТУ «МИСиС», 2016. -С. 45-48.
91. Бердиев, А.Э. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. -2014. -Т.17. -№3. -С.224-227.
92. Ниёзов, Х.Х. Влияние иттрия на электрохимические характеристики сплава АК1М2 / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев [и др.] // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». - Душанбе, -2011. -Ч.1. -С.302-303.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ниёзов Х.Х.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной стойкость сплавов  
на основе особоочистого алюминия**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **753**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И., Эшов Б.Б., Обидов Ф.У.,  
Саидов Р.Х.**

Приоритет изобретения **22.10.2015**

Дата подачи заявки **22.10.2015**

Заявка № **1500978**

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Республики Таджикистан

**19 февраля 2016**

Малый действителен с **22 октября 2015** г. по **22 октября 2025** г.  
Патент

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



*Handwritten signature in blue ink.*



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) 753  
(51) **МПК C22C11/00**

## (12) **Описание изобретения**

### К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1500978

(22) 22.10.2015

(46) Бюл. 115, 2015

(71) Ганиев И.Н. (TJ).

(72) Ганиев И.Н.(TJ); Бердиев А.Э. (TJ);

Ниёзов Х.Х.(TJ); Ганиева Н.И. (TJ); Эшов Б.Б.

(TJ); Обидов Ф.У. (TJ); Саидов Р.Х. (TJ).

(73) Ганиев И.Н. (TJ). (TJ).

**(54) Способ повышения коррозионной стойкости сплавов на основе особо чистого алюминия**

(56) 1. Ганиев И.Н. Способ модифицирования промышленных силуминов для повышения механических и акустодемпфирующих свойств. Малый патент РТ, TJ 212.

2. Обидов Ф.У., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Маркаев А.Г., Исмоилов Р.А., Норова М.Т., Сплав на основе алюминия. Малый патент TJ 212

3. Ганиев И.Н., Назриев Б.Ш., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Сафаров А.М., Обидов З.Р. Сплав на основе алюминия. Малый патент , TJ 311

4. NO Доланн Оле, Зуран Ларс, Фуру Тронн, RU Алюминиевый сплав с высокой коррозионной стойкостью, способностью к протяжке и экструзии. EA 003950B1 20031030

5. Умарова Татьяна Мухсиновна, Ганиев Изатулло Наврузович, Джамолова Зульфия Сухробовна, Рахмонов Киёмиддин Аслонович, Амонов Ильхомджон Тимурович. Сплав на основе алюминия. EA 200500820a1 20061229

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе особо чистого алюминия, используемым для изготовления токопроводящих жил в изделиях электронной техники.

Сущность изобретение заключается в том, что в нагретую до температуры 750-800°C расплав вводят лигатуры алюминия с кремнием и медью, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и затем вводят скандий в виде его лигатуры с алюминия в количествах 0.005-0.5 мас. % и производят разливку изделий.

Реализация предложенного способа позволят за счёт повышения коррозионной стойкости увеличить срок службы изделий из сплавов особо чистого алюминия, их долговечность и надёжность.