

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)**

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

**Душанбе – 2017**

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

**Научные руководители:** **Ганиев Изатулло Наврузович** - доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор;

**Бердиев Асадкул Эгамович** - кандидат технических наук, доцент, зав. кафедры естественнонаучных дисциплин Российско-Таджикский (Славянский) университет.

**Официальные оппоненты:** **Каримов Нусратулло Каримович**- доктор технических наук, и.о. профессора кафедры технология и машиноведения Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни;

**Сафаров Амиршо Гоибович**- кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан.

**Ведущая организация:** Филиал Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов» в г. Душанбе

Защита состоится 4 октября 2017 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 6D. КОА-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

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

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук,  
доцент



Обидов З.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы темы.** В отечественной и зарубежной практике для создания тонких металлических пленок при разработке интегральных микросхем наметился поворот от использования индивидуальных металлических материалов к высокочистым сплавам, содержащим два или более легирующих компонента. Однако, на пути использования микролегирующих добавок возникает ряд проблем. 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.

Сплавы на основе высокочистого алюминия, познание их природы и знание их структуры и свойств позволяют резко изменить в лучшую сторону эксплуатационную характеристику 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 алюминий-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, установление 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 алюминий-кремний-медных 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 изменения 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-иона на анодное поведение сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ.

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

- экспериментально получены уравнения, температурной зависимости удельной теплоёмкости легированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом сплава АК1М2, в интервале температур от 300 до 900 К;
- выявлена зависимость изменения 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.

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

В качестве исходного материала использовали особо чистый алюминий марки АN5 (99.999% Al), кремний монокристаллический (ГОСТ 25347-82), медь марки МО9995 (ГОСТ 97172-82) и его лигатуры с редкоземельными металлами (лигатура на основе особо чистого алюминия, содержащая 2.5 мас. % скандий, 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 очищали поверхность 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 теплоемкость 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.

**Личный 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.

**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).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 18 печатных работ, в том числе 1 монографии, 8 статей в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

**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, выводов. Работа иллюстрирована 33 рисунками и 64 таблицами. Список использованной литературы включает 92 наименования.

## 1. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** изложены предпосылки и обоснована актуальность и проблемы исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, отражена научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** описаны теплоемкость сплавов алюминия с кремнием и редкоземельными металлами, приведен анализ литературных данных по структуре и свойствам сплавов систем Al-Si, Al-PЗМ, Al-Si-PЗМ, а также по высокотемпературному окислению алюминия и его сплавов с кремнием.

На основе анализа литературы сделан вывод, что наиболее важными и ближайшими задачами научного исследования редкоземельных металлов и сплавов с их участием, 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, построение диаграмм состояния и диаграмм состав-свойство сплавов РЗМ между собой и с другими металлами с целью нахождения металлических соединений с особыми физико-химическими свойствами;

3) изучение строения и физико-химических свойств РЗМ с другими металлами и выяснение механизма раздельного 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 экономического эффекта применения РЗМ в промышленности.

В связи с отсутствием в литературе сведений о физико-химических свойствах сплавов особо чистого алюминия с РЗМ сделан вывод о необходимости

выполнения исследований по данной теме.

**Во второй главе** представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2 с РЗМ.

Результаты исследования кинетики окисления легированных РЗМ сплавов АК1 и АК1М2 на основе особо чистого алюминия обобщены в **главе 3**.

**В четвёртой главе** работы приведены результаты экспериментального изучения анодного поведения сплавов АК1 и АК1М2 с РЗМ в нейтральной среде электролита NaCl.

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

Сплавы алюминия были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 по известной методике.

### 2.1. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АК1М2

В настоящей работе в режиме «охлаждения» исследованы теплоемкость и термодинамические функции сплава марки АК1М2 с РЗМ в широком интервале температур.

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

Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (1)$$

где:  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  - постоянные для данного образца,  $\tau$  - время охлаждения.

Дифференцируя (1) по  $\tau$ , получаем уравнение, описывающее скорость охлаждения образцов во времени:

$$dT / d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

По формуле (2) вычисляли температурную зависимость скорости охлаждения образцов сплавов, которая представлена на рисунке 1.

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

$$\alpha(T) = \frac{C_p(T) \cdot m \cdot \left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (3)$$

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

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

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

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

По уравнению (2) нами были вычислены скорости охлаждения образцов

сплавов. Значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  для исследованных сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2) для исследованных сплавов

Сплав	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$p$ , К	$k$ , $c^{-1}$	$(a*b).K/c^{-1}$	$(p*k).K/c^{-1}$
Al(ОСЧ)	520.6409	0.0025	358.4859	0.000073	1.3016	0.0262
AK1	462.8311	0.0031	407.4268	0.0002	1.4348	0.0815
AK1M2(1)	534.7927	0.0032	373.5966	0.0001	1.7113	0.0374
(1)+ Sc 0.005	569.8488	0.0026	346.136	7.58E-05	1.4816	0.0262
(1)+Sc 0.05	571.6714	0.0026	347.6669	7.75E-05	1.4863	0.0269
(1)+Sc 0.1	566.5798	0.0026	350.6165	8.01E-05	1.4731	0.0281
(1)+Sc 0.5	537.7818	0.0027	367.7403	0.0001	1.4520	0.0368
(1)+Y 0.005	560.761	0.0029	346.203	9.09E-05	1.6262	0.0315
(1)+Y 0.05	602.2994	0.0027	322.3571	4.98E-05	1.6262	0.0160
(1)+Y 0.1	557.438	0.0028	347.9058	9.14E-05	1.5608	0.0318
(1)+Y 0.5	575.131	0.0028	343.6705	8.80E-05	1.6104	0.0303
(1)+Pr 0.005	600.1241	0.0029	352.1813	9.80E-05	1.7404	0.0345
(1)+Pr 0.05	599.5825	0.0026	323.6819	5.00E-05	1.5589	0.0162
(1)+Pr 0.1	594.9183	0.0026	325.2654	4.58E-05	1.5468	0.0149
(1)+Pr 0.5	569.3923	0.0028	343.6284	7.65E-05	1.5943	0.0263
(1)+Nd 0.005	568.6838	0.0029	350.8176	9.26E-05	1.6492	0.0325
(1)+Nd 0.05	618.6935	0.0027	331.1196	6.19E-05	1.6705	0.0205
(1)+Nd 0.1	607.1384	0.0029	344.215	8.22E-05	1.7607	0.0283
(1)+Nd 0.5	581.3754	0.0028	340.6075	8.18E-05	1.6278	0.0279

Рассчитанные значения  $C_p$  обобщены в таблице 2.

Вставляя значения  $C_p$  для чистого алюминия и скорости охлаждения ( $dT/dt$ ) по уравнению (2) для образцов сплава АК1М2 было вычислено значение  $\alpha(T)$ , которое имеет вид:

$$|\alpha(T)|_{(AK1M2)} = 8,4799 + 0,0127T + 1,9817 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,0021 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (6)$$

Используя значения скорости охлаждения ( $dT/dt$ ) и  $\alpha(T)$ , для сплава АК1М2 было получено уравнение температурной зависимости удельной теплоёмкости:

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

Результаты расчётов  $C_p(T)$  представлены в таблице 2.

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T) \quad (8)$$

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



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

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

$$G(T) = -19,923T(\ln T - 1) - 0,011T^2 + 3,71 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,365 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (11)$$

Таблица 2 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости ( $C_p$ ) для алюминия марки А5N и сплава АК1М2

Т, К	Алюминий А5N	Сплав АК1М2
	$C_p$ , Дж/кг·К	$C_p$ , Дж/кг·К
350	854.62	889.81
400	901.55	936.67
450	949.48	983.51
500	997.46	1029.46
550	1044.58	1073.61
600	1089.89	1115.07
650	1132.48	1152.95
700	1171.40	1186.35
750	1205.74	1214.39
800	1234.55	1236.16

На рисунках 2-4 представлены зависимости указанных функций для сплава АК1М2 (сплошная линия - расчет по формулам (9) -(11), точки - эксперимент). Из рисунков 2-4 видно, что с ростом температуры удельная теплоёмкость (табл.2), коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплава АК1М2 увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

## 2.2. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АК1М2, легированного скандием

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно хорошей точностью описываются уравнением (1).

По имеющимся в литературе данным о теплоёмкости особо чистого алюминия были вычислены значения коэффициента теплоотдачи для нелегированного металла:

$$|\alpha(T)| = -4.7850 + 0.0418T + 4.2516 \cdot 10^{-5}T^2 - 5.7191 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (12)$$

Используя значения  $dT/d\tau$  и полученные значения коэффициента теплоотдачи чистого алюминия, было выведено уравнение зависимости теплоёмкости от температуры для особо чистого алюминия марки А5N:

$$C_p = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (13)$$

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

Величина удельной теплоёмкости сплава АК2М2, легированных скандием, была вычислена по формуле (3).

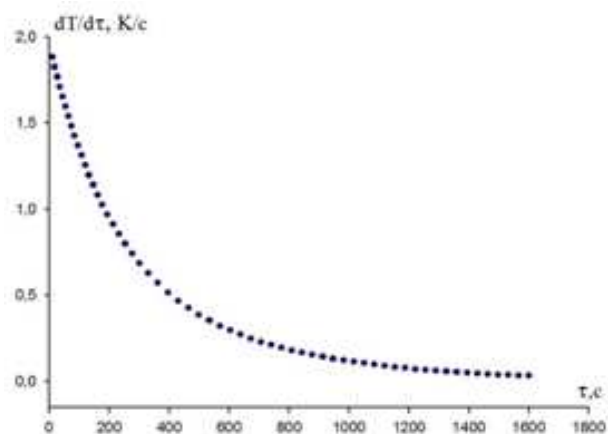


Рисунок 1 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава АК1М2.

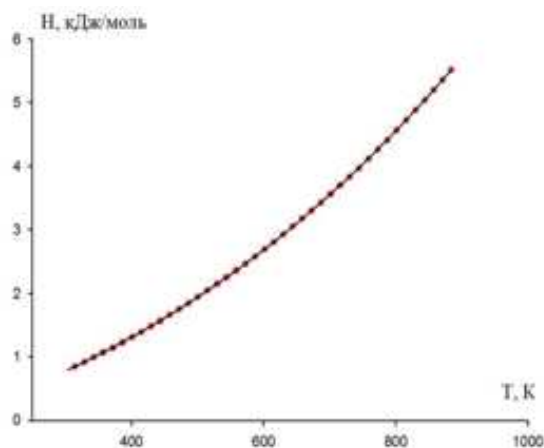


Рисунок 2 – Температурная зависимость энтальпии образцов сплава АК1М2.

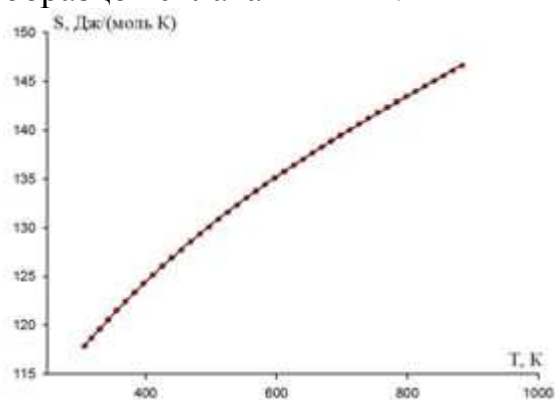


Рисунок 3 – Температурная зависимость энтропии образцов сплава АК1М2.

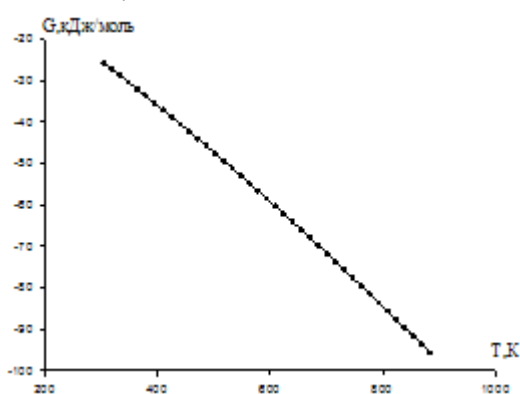


Рисунок 4 – Температурная зависимость энергии Гиббса образцов сплава АК1М2.

Используя значения скорости охлаждения и  $\alpha(T)$  была вычислена удельная теплоёмкость сплава АК1М2, легированного скандием.

Получены следующие уравнения для теплоемкости сплава АК1М2, и скандия:

$$C_p^{AK1M2} = 636,6712 + 0,3694T + 1,428 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1913 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (14)$$

$$C_p^{Sc} = 489,8333 + 0,3765T + 4,7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3,0556 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000), \quad (15)$$

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

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc:} \quad C_p &= 636,5971 + 0,3694T - 1,4249 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,1909 \cdot 10^{-6}T^3, \\ 0.1\% \text{ Sc:} \quad C_p &= 636,5237 + 0,3694T + 1,4219 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1904 \cdot 10^{-6}T^3, \\ 0.5\% \text{ Sc:} \quad C_p &= 636,9363 + 0,3694T + 1,3973 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,1869 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \quad (16)$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплава АК1М2, легированного скандием, через 50 К представлены в таблице 3, из которой видно, что при низких температурах теплоёмкость легированного скандием сплава меньше, чем исходного сплава АК1М2, а при более высоких температурах наблюдается обратная картина.

Таблица 3 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АК1М2, легированного скандием

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

Используя уравнение (9), получены следующие зависимости для температурной зависимости энтальпии для сплава АК1М2:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (17)$$

и для сплава АК1М2, легированного скандием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } H(T) &= 22,64T + 1,788 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,898 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,2442 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.1\% \text{ Sc: } H(T) &= 18,2084T + 0,01341 T^2 - 4,621 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,3251 \cdot 10^{-9}T^4; \\ 0.5\% \text{ Sc: } H(T) &= 25,238T + 1,826 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,621 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,203 \cdot 10^{-9}T^4; \end{aligned} \quad (18)$$

Рассчитанные по уравнению (18) значения энтальпии сплава АК1М2, легированного скандием, представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Температурная зависимость энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2, легированного скандием

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

Температурная зависимость энтропии для сплава АК1М2, легированного скандием описывается следующими уравнениями:  
для сплава АК1М2:

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

и сплавов, легированных скандием, мас. % Sc:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } s(T) &= 22,64 \ln(T) + 3,576 \cdot 10^{-3} T + 0,7347 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,659 \cdot 10^{-9} T^3 \\ 0.1\% \text{ Sc: } s(T) &= 18,208 \ln(T) + 0,02682 T - 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,767 \cdot 10^{-9} T^3; \\ 0.5\% \text{ Sc: } s(T) &= 25,238 \ln(T) + 3,6513 \cdot 10^{-3} T + 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,604 \cdot 10^{-9} T^3. \end{aligned} \quad (20)$$

Температурная зависимость энтропии легированного скандием сплава АК1М2 приведена в таблице 5, из которой видно, что с повышением концентрации скандия энтропия системы уменьшается.

Таблица 5 - Температурная зависимость энтропии (Дж/моль·К) сплава АК1М2, легированного скандием

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

Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного скандием выражается следующими уравнениями:  
для сплава АК1М2:

$$G(T)_1 = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9} T^4 \quad (21)$$

и сплавов со скандием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } G(T)_2 &= -22,643 T(\ln(T-1)) - 1,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,45 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,42 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.1\% \text{ Sc: } G(T) &= -18,208 T(\ln(T-1)) - 0,0134 T^2 + 2,3103 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,44 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.5\% \text{ Sc: } G(T) &= -25,24 T(\ln(T-1)) - 1,83 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,31 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,401 \cdot 10^{-9} T^4. \end{aligned} \quad (22)$$

Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК1М2, легированного скандием, приведена в таблице 6, из которой видно, что с увеличением доли скандия в сплаве энергия Гиббса уменьшается.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических характеристик сплава АК1М2, легированного скандием. Показано, что с ростом содержания скандия в сплаве АК1М2 и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 6 - Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) для сплава АК1М2, легированного скандием

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	-37.064	-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

Аналогичным образом исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции сплава АК1М2, легированного иттрием, празеодимом и неодимом. В таблицах 7 и 8 обобщены указанные характеристики для сплава АК1М2, легированного 0.5 мас. % РЗМ.

Таблица 7 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2, легированного Sc, Y, Pr и Nd

Т, К	АК1М2	АК1М2 +0,5 Sc	АК1М2 +0,5 Y	АК1М2 +0,5 Pr	АК1М2 +0,5 Nd	РЗМ			
	Теплоемкость					Sc	Y	Pr	Nd
300	889.57	803.56	644.01	687.56	764	568	298	184	190
600	1011.76	1049.65	950.40	965.48	1060	611	321	224	223
900	1180.75	1156.42	1070.08	1108.76	1574	669	346	269	271

Таблица 8 - Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплава АК1М2, легированного Sc, Y, Pr и Nd

Т, К	АК1М2	АК1М2+0.5 Sc	АК1М2+0.5 Y	АК1М2+0.5 Pr	АК1М2+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	
Т, К	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
Т, К	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 температурная зависимость удельной теплоёмкости 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 7 и 8 видно, что при переходе от сплавов, содержащих скандий к сплавам с иттрием теплоёмкость, энтальпия и энтропия уменьшаются, а к сплавам с неодимом - увеличиваются. Зависимость энергия Гиббса о порядковые номера РЗМ имеет обратную зависимость, что согласуется с литературными данными теплоёмкости для чистых РЗМ (таблица 7).

### 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ АК1 И АК1М2, ЛЕГИРОВАННЫХ РЗМ

Кинетику окисления твердых сплавов изучали термогравиметрическим методом по общепринятым методикам. ИК-спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 и спектрометре SPECORD-75 в области 400-4000 см<sup>-1</sup>.

#### Кинетика окисления сплавов АК1 и АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии

Исследование высокотемпературного окисления сплава АК1, легированного иттрием проводили при температурах 773 и 873 К. Из полученных в шахтных печах сплавов вырезали образцы определённого размера и подвергали окислению кислородом воздуха. По полученным кривым зависимости изменения массы образца от времени определяли кинетические и энергетические параметры процесса окисления. Результаты исследования приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1, легированного иттрием

Содержание иттрия в сплаве АК1, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>-4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·сек	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0	773	4.63	104.6
	873	5.32	
0.005	773	4.47	117.8
	873	5.12	
0.05	773	4.03	127.0
	873	4.05	
0.1	773	3.75	139.1
	873	4.25	
0.5	773	3.10	168.0
	873	3.96	

Отмечается, что снижение скорости окисления сопровождается ростом 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и оксидов сложного состава, обладающих достаточными защитными характеристиками.

Исследование процесса окисления сплава АК1М2, легированного от 0.005 до 0.5 мас.% иттрием при температурах 723, 773 и 823 К (рисунки 5 и 6) в атмосфере воздуха показало, что введение иттрия в сплав оказывает

положительное воздействие на его окисляемость (таблица 10). Легирование иттрием до 0.5 мас.% плавно повышает окисление сплава АК1М2. Легирование сплава 0.005-0.05 мас.% иттрием приводит к росту значения скорости окисления сплавов. Заметное влияние иттрия оказывает при концентрациях 0.1 и 0.5 мас.% (таблица 10). Если значение скорости окисления сплава, содержащего 0.05 мас.% иттрия, при 723 К равняется  $2.22 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек, то при этой же температуре значение скорости окисления сплава, легированного 0.5 мас.% иттрием, снижается и составляет  $1.67 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек (таблица 10).

Таблица 10 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии

Содержание иттрия 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	114.9
	773	2.20	
	823	2.50	
0.005	723	2.22	95.7
	773	2.50	
	823	2.67	
0.05	723	2.50	84.1
	773	2.67	
	823	2.83	
0.1	723	1.90	114.9
	773	2.08	
	823	2.22	
0.5	723	1.67	134.6
	773	2.00	
	823	2.01	

Зависимость изменения скорости окисления сплава от содержания иттрия можно проследить по кривой изменения удельного веса во времени (рисунки 5 и 6). Как видно из кинетических кривых, в начальном периоде наблюдается ускоренное протекание процесса окисления с замедлением к 15-20 минуте, вследствие образования оксидного слоя, препятствующего доступу кислорода к поверхности реагирования.

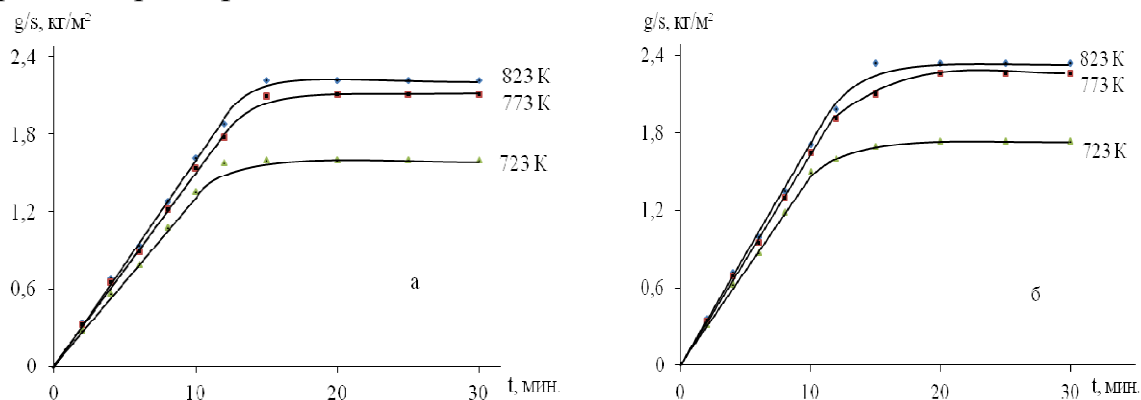


Рисунок 5 - Кинетические кривые окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии, мас. % Y: 0.005 (а); 0.05 (б).

Окисление сплавов проводили в твердом состоянии в интервале температур 723-823 К. Приведённые на рисунке 6 кривые подчиняются уравнению  $Y=Kt^n$ , в котором  $n$  меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (таблица 11). Судя по нелинейной зависимости  $(g/s)^2-t$  (рисунок 6) и данным таблицы 11 следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 11 - Результаты обработки кривых окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии

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	$y = 3E-06x^5 - 0,0001x^4 + 0,0014x^3 + 0,0238x^2 - 0,0186x$	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

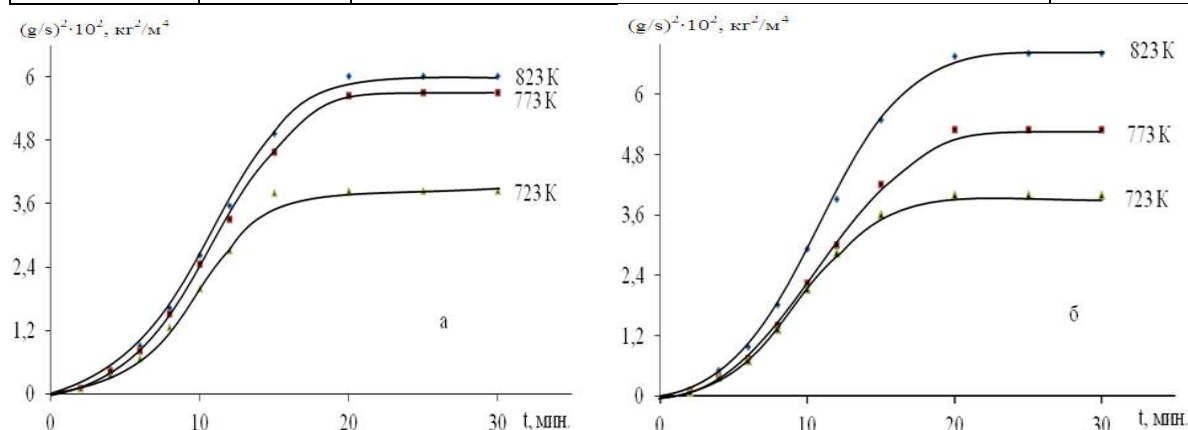


Рисунок 6 - Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК1М2, легированного иттрием, в твердом состоянии, мас.% Y: 0.1 (а); 0.5 (б).

На рисунке 7 изображена логарифмическая зависимость  $\lg K-1/T$  для сплава АК1М2, содержащего 0.05; 0.3; 0.6; 1.0 мас.% иттрия, которая имеет прямолинейный характер.

Главным условием торможения процесса окисления являются физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида.



Во-первых, если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма металла или сплава, то следует ожидать получения пористой оксидной пленки. В этом случае кислород может проникать вглубь, и окисление происходит на канале пор, ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону. Легирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняет диффузию этого металла, тем самым замедляет общий процесс окисления.

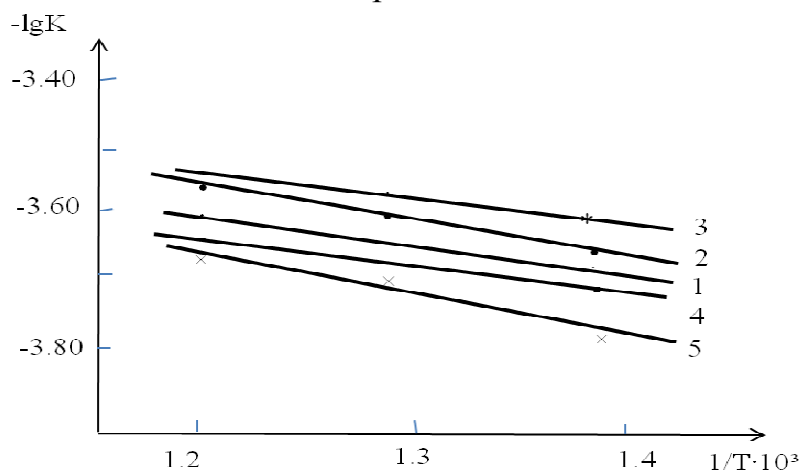


Рисунок 7 - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АК1М2 (1), легированного иттрием, мас.% 0.005(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5).

При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении исследованных составов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии иона металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к ее поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решетки или по границам зерен.

Так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе, то можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии (таблица 12).

Таблица 12 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии

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

Исследования кинетики окисления сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), показывают, что имеет место общая тенденция к уменьшению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве редкоземельного компонента; 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 12). Механизм окисления твердого сплава АК1М2, легированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd) подчиняется гиперболическому закону.

#### **4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ АК1 И АК1М2, ЛЕГИРОВАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Электрохимические исследования алюминиево-кремниево-медистых сплавов с РЗМ проводились по общепринятой методике на потенциостате ПИ-50-1.1. Исследования проводились в нейтральной среде 3% раствора NaCl согласно ГОСТ 9.017-74, то есть в иммитате морской воды, с учётом влияния хлор-иона на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ. На полученных поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ), потенциал и ток коррозии ( $E_{кор}$  и  $I_{кор}$ ), потенциал репассивации ( $E_{рп.}$ ), определяемый графически, как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии, как основной электрохимической характеристики процесса коррозии, проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной  $v_k = 0.12$  В. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, находимой по формуле:  $K = i_{кор} \cdot K$ , где  $K = 0.335$  г/А·ч для алюминия.

#### **Влияния добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия**

Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 13-15. Результаты коррозионно-электрохимического исследования алюминия различной степени чистоты в обобщенном виде представлены в таблице 14. На примере алюминия марки А995 исследовано влияние концентрации хлорид-иона на скорость коррозии 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  $E_{св.кор.}$  по мере разбавления 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.

Исследования поведения алюминия различной степени чистоты в 3% растворе NaCl показали, что электрохимические характеристики, как  $E_{п.о.}$ ,  $E_{рп.}$  и  $E_{кор.}$ , достаточно сильно зависят от степени чистоты металла, их величины

изменяются в широком интервале (например  $E_{по.}$  от -0.625 для А6 до -0.740 В для алюминия марки А6НО,  $E_{кор.}$  - 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.

Таблица 13 - Содержание примесей в алюминии различных марок

Марка	Суммарное содержание примесей, мас. %	Содержание примесей, мас. %				
		Fe	Cu	Si	Zn	Ti
А6НО	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
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 14 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминия различной чистоты в растворе NaCl

Марка А1	$C_{NaCl}, \%$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{по.}$	$-E_{реп.}$	$-E_{кор.}$	$\Delta E_{пс}$	Скорость коррозии	
		В					$A \cdot M^{-2}$	$\Gamma \cdot M^{-2} \cdot ч^{-1}$
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	$3.01 \cdot 10^{-3}$
А6НО 99.9999% А1)	3.0	0.955	0.740	-	1.180	0.215	0.00048	$1.65 \cdot 10^{-4}$

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  $E_{св.кор.}$  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 область более положительных значений. Наиболее положительное значение потенциала (-0.765 В) имеет сплав АК1, легированный 0.005-0.5% La, 0.1% Sc (таблица 15).

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.

Коррозионные и электрохимические характеристики исследованных сплавов, представленные в таблице 15, показывают, что легирование особоистого 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  $\Delta E_{пс.}$  (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) (таблица15). 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 превосходят исходный сплав АК1.

Таблица 15 - Сравнительные анодные характеристики алюминия А6N0 и сплава АК1, легированного лантаном и скандием, в среде электролита 3% NaCl

Содержание La и Sc в сплаве АК1, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</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
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.%.

#### **Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АК1М2, легированного РЗМ, в среде электролита NaCl**

Учитывая питтинговый механизм коррозии сплавов АК1 и АК1М2, легированных редкоземельными металлами, особое внимание было уделено определению потенциала питтингообразования сплавов и влиянию легирующего элемента, а также концентрации электролита на него.

При анодной поляризации возрастает адсорбция анионов-активаторов, и при достижении некоторого потенциала, который называется потенциалом питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ), происходит местное нарушение пассивности - пробой пленки и возникает точечная коррозия. Величина потенциала питтингообразования является показателем склонности металлов к точечной коррозии: чем меньше (отрицательнее) потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии.

Что касается сплавов АК1 и АК1М2, легированных редкоземельными металлами, то результаты, приведённые в таблице 16, показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.5 мас.% питтингоустойчивость сплавов увеличивается, о чём свидетельствует смещение потенциала питтингообразования в более положительную область.

Таблица 16 - Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ, в среде 3% NaCl

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

Таблица 17 - Влияние РЗМ на скорость коррозии ( $K \cdot 10^{-3}$ , г/м<sup>2</sup> · час) сплавов АК1 и АК1М2, в среде 3% NaCl

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

Результаты исследования скорости коррозии сплавов АК1 и АК1М2, легированных РЗМ, от концентрации последнего в среде 3% NaCl представлены в таблице 17. Приведенные данные показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.05 мас.% наблюдается плавное снижение скорости коррозии, а дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии сплавов.

Повышение коррозионной стойкости сплавов АК1 и АК1М2, содержащих до 0.05 мас.% РЗМ, объясняется, на наш взгляд, их растворимостью в сплаве и образованием защитной плёнки на поверхности образцов, отличающейся отсутствием дефектов и устойчивостью к хлорид-иону.

## 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 при 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. Вычислена 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, РЗМ (R - Sc, Y, Pr, Nd)-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ортоалюминатами состава RAlO<sub>3</sub>.
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-иона на электрохимические характеристики легированного РЗМ сплава АК1М2 установлено, что снижение концентрации хлорид-иона уменьшает скорости коррозии сплавов и сдвигает электродные потенциалы в более положительную область.

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

**Основные положения диссертации опубликованы в:**

**- статьях рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:**

1. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Ниёзов** и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2012, №12, с.82-85.
2. **Ниёзов, Х.Х.** 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.
3. 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.
4. Бердиев, А.Э. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Ниёзов** и др. // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники, 2014, т.17, №3, с.224-227.
5. **Ниёзов, Х.Х.** Влияния 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.
6. **Ниёзов, Х.Х.** Окисление сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, модифицированного иттрием и эрбием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Ф.Н. Пардаева // Вестник Технологического университета Таджикистана, 2015, №1(24), с.35-37.
7. 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.
8. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления сплава АК1М2, легированного иттрием в твердом состоянии /А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Ниёзов** // Металлы, 2017, т.2, №2, с.47-51.

**- материалах научных конференций, симпозиумов и семинаров:**

9. 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.
10. Бердиев, А.Э. Термодинамические функции сплава АК1М2, легированного неодимом /А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Ниёзов**, Х.Д. Дадаматов // Матер. Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», посвящ. 50-летию Тюменского индустриального института. –Тюмень, ТюмГНГУ, 2013, с.88-93.
11. **Ниёзов, Х.Х.** Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Ф.У. Обидов // Матер.

- Респуб. научно-практ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания». – Душанбе, ТГПУ, 2012, с.90-93.
12. Бердиев, А.Э. Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, **Х.Х. Ниёзов**, И.Н. Ганиев // Матер. VI Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, 2012, с.10-13.
  13. **Ниёзов, Х.Х.** Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев и др. // Матер. Респуб. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвящ. 20-летию 16-сессии Верховного Совета и 15-летию дня национальной солидарности. – Душанбе, ТГПУ, 2012, с.87-90.
  14. **Ниёзов, Х.Х.** Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, легированного празеодимом / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Матер. Респуб. научно-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе, ТНУ, 2013, с.65-66.
  15. Бердиев, А.Э. Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК1М2, в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Ниёзов**, Ф.С. Пардаева // Матер. Респуб. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». – Душанбе, ТГПУ, 2014, с.67-70.
  16. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1+2%Cu, легированного РЗМ / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, А.Э. Бердиев, **Х.Х. Ниёзов** // Матер. Междунар. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». – Душанбе, ТНУ, 2011, с.184-187.
  17. **Ниёзов, Х.Х.** Влияние иттрия на электрохимические характеристики сплава АК1М2 / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев и др. // Матер. V Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, ТТУ, 2011, ч.1, с.302-303.

#### **Изобретения по теме диссертации**

18. 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.

#### **Другие издания**

19. **Ниёзов, Х.Х.** Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами: монография / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев. – Душанбе:ООО «Сармад-Компания», 2017.- 146 с.



## АННОТАТСИЯ

**ба рисолаи Ниёзов Ҳамзакул Ҳамрокулович «Ҳосиятҳои физикӣ-химиявии хӯлаҳои алюминии махсусан тозаи тамғаҳои АК1 ва АК1М2 бо металлҳои нодирзаминӣ» барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисосӣ 05.02.01 – Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)**

Дар речаи «хунуккунӣ» вобастагии ҳарорати гармигунҷоиши хос ва функцияҳои термодинамикии ҷавҳарони хӯлаи АК1М2 бо скандий, иттрий, празеодим ва неодим бо дар ҳудуди 300-900К таҳқиқ карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки вобастагии ҳарорати гармигунҷоиш хоси хӯлаҳои тадқиқшаванда дар ҳарорати паст нисбат аз хӯлаи АК1М2 кам мебошад, аммо дар ҳарорати баланд дар ҳамаи консентратсияҳои тадқиқотшудаи ҳудуд баланд аст. Тағирёбии гармигунҷоиши хоси хӯлаи АК1М2, бо металлҳои нодирзаминӣ (МН), нишон медиҳад, ки ҳангоми гузариш аз хӯлаҳои скандийдор ба хӯлаҳои иттрийдор камшавӣ, минбаъд хӯлаҳои празеодимдор ва неодимдор баландшавӣ нишон медиҳад, ки бо гармигунҷоиши металлҳои нодирзамини тоза мувофиқат мекунад.

Тадқиқоти вобастагии ҳарорати функцияи термодинамикии хӯлаи АК1М2 бо металлҳои нодирзаминӣ нишон медиҳад, ки энталпия ва энтропия дар рафти гузариш аз хӯлаҳои скандийдор ба хӯлаҳои иттрийдор паст шуда, минбаъд ба празеодим ва неодим баланд бардошта мешавад. Бо баланд шудани ҳарорат ва консентратсияи МН дар хӯлаи АК1М2, энталпия ва энтропия баланд шуда, энергияи Гиббс паст мешавад.

Кинетикаи оксидшавии хӯлаи АК1М2, бо скандий, иттрий, празеодим ва неодим ҷавронидашудааст, бо усули термогравиметрии тадқиқот гузаронида шудааст. Нишон дода шудааст, ки иловаи металлҳои нодирзаминӣ суботи ибтидои хӯларо ба оксидшавӣ баланд мебардорад. Таъсири механизми металлҳои нодирзаминӣ ба параметри кинетикии раванди оксидшавии хӯлаи АК1М2 нишон дода мешавад. Суръати оксидшавии хӯлаҳо тартиботи  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> доранд. Энергияи фаъоли оксидшавии хӯлаи АК1М2 бо скандий, иттрий, празеодим ва неодим ҷавронидашуда аз 114.9 то 153.0 кДж/моль, ташкил дода аз табиати элементи ҷавҳаронидашуда вобаста мебошад.

Бо усули ИК-спектроскопӣ маҳсули оксидшавии хӯлаи АК1М2, ки бо скандий, иттрий, празеодим ва неодим, ҷавронидашуда шудааст, ва нишон дода шудааст, ки онҳо асосан аз оксидҳои алюминий -  $Al_2O_3$ , МН (R - Sc, Y, Pr, Nd)- $R_2O_3$  ва таркиби ортоалюминатҳо  $RAIO_3$  иборат мебошанд.

Бо усули потенсиостатикӣ рафтори анодии хӯлаҳои АК1 ва АК1М2 бо МН дар муҳити электролити NaCl тадқиқ карда шуда, нишон дода шудааст, ки вобаста аз консентратсияи электролити NaCl суръати ибтидоии зангзании хӯлаҳоро 1-1,5 маротиба паст мекунад. Дар рафти тадқиқот таъсири ионҳои хлорид дар характеристикаи электрохимикии инчунин бо усули потенсиостатикӣ муайян карда шудааст, ки пасткунии консентратсии ионҳои хлорид суръати зангзании хӯлаҳоро паст мекунад ва потенциали электродро ба самти мусбат бар меангезад.

Рисола аз мундариҷа, 4 боб, муҳокимаи онҳо ва сарчашмаи рӯйхати адабиётҳои истифодашуда 92 ададро ташкил дода, аз 33 расм 64 ҷадвал иборат мебошанд.

**Калимаҳои калидӣ:** хӯлаи АК1М2, скандий, иттрий, празеодим, неодим, гармигунҷоиши хос, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, усули термогравиметрӣ, оксидшавӣ, кинетикаи оксидшавӣ, суръати ҳақиқии оксидшавӣ, вобастагии ҳарорат, энергияи фаъол, рафтори анодӣ, ба зангзании устувор.

## АННОТАЦИЯ

на диссертацию Ниёзова Хамзакула Хамрокуловича «Физико-химические свойства сплавов особо чистого алюминия марок АК1 и АК1М2 с редкоземельными металлами» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение (в машиностроение)

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 при 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.

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.

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. Вычислена кажущаяся энергия активации окисления, легированного РЗМ сплава АК1М2, которое составляет от 114.9 до 153.0 кДж/моль в зависимости от природы легирующего элемента.

Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами, и показано, что они в основном состоят из оксидов алюминия - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, РЗМ (R - Sc, Y, Pr, Nd)-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ортоалюминатами состава RAlO<sub>3</sub>.

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-иона на электрохимические характеристики легированного РЗМ сплава АК1М2 установлено, что снижение концентрации хлорид-иона снижает скорости коррозии сплавов и сдвигает электродные потенциалы в более положительную область.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы 92 наименований, 64 таблиц, 33 рисунков.

**Ключевые слова:** сплав АК1М2, скандий, иттрий, празеодим, неодим, теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, термогравиметрический метод, окисление, кинетика окисления, температурная зависимость, энергия активации, истинная скорость окисления, анодное поведение, коррозионная стойкость.

## ANNOTATION

on the dissertation of the theme "Physical and chemical properties of alloys of extremely pure aluminum of AK1 and AK1M2 grade with rare-earth metals" submitted for the degree of candidate of technical sciences on 05.02.01-specialty - materials sciences (machine building) on the thesis of

Niyozov Hamzakul Hamrokulovich

In the mode of "cooling" were investigated the temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions alloyed with scandium, yttrium, praseodymium and neodymium alloys AK1M2 in the range 300-900 K. It was established that the temperature dependence of the specific heat of the investigated alloys at low temperatures is lower than that of alloy AK1M2, and at a high temperatures is higher in all concentrations of the investigated range. The change of the specific heat capacity of alloy AK1M2 that are doped with rare earth metals (Sc, Y, Pr, Nd) shows the decrease when moving from alloys with scandium alloys with yttrium, then the alloys with praseodymium and neodymium - increasing, which is consistent with the heat capacities of the pure rare earth metals.

The survey of temperature dependences of thermodynamic functions of AK1M2 alloy with rare earth metals it is shown that the enthalpy and entropy at the transition from alloys with scandium to yttrium is reduced, then the praseodymium and neodymium increase. With the increasing temperature and concentration of rare earth metals in the alloy AK1M2 enthalpy and entropy increased and Gibbs free energy decreases.

The kinetics of oxidation of alloy AK1M2 doped with scandium, yttrium, praseodymium and neodymium, were investigated by thermo gravimetric method. It is shown that dopants enhance of the stability of the source alloy is increase the addition to oxidation. The mechanisms of influence of rare-earth metals on the kinetic parameters of the oxidation process of the alloy AK1M2. The oxidation rate of alloys is of the order of  $10^{-4}$  kg·m<sup>-2</sup>·sec. The calculated apparent activation energy of oxidation of doped REE alloy AK1M2, that is up to 114.9 153.0 kJ/mol depending of the nature of the alloying element.

The method of IR-spectroscopy the oxidation products of alloy AK1M2 doped with rare earth metals, and showed that they are mainly consists of aluminum oxide - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rare earth metals (R - Sc, Y, Pr, Nd)-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and orthoaluminate RAlO<sub>3</sub> composition.

Potentiostatic method has been investigated the anodic behavior of alloy AK1 and AK1M2 with rare earth metals in the electrolyte medium NaCl and revealed that depending on the concentration of electrolyte NaCl doping suppresses the corrosion rate of original alloy in 1-1.5 times. During conducting the survey of the influence of chloride ions on the electrochemical characteristics of the doped REE alloy AK1M2 established that the decrease of the concentration of chloride ions reduces the corrosion rate of alloys and shifts the electrode potential to more positive region.

The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion and list of used literatures and sources.

**Key words:** AK1M2 alloy, scandium, yttrium, praseodymium, neodymium, specific heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermogravimetric method, oxidation, kinetics of the oxidation, temperature dependence, activation energy, true rate of oxidation, anodic behavior, corrosion resistance.

Разрешено к печати 23.06.2017.  
Подписано в печать 26.07.2017.  
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,63. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии «*Донишварон*».  
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1  
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru