

На правах рукописи



БЕРДИЕВ АСАДКУЛ ЭГАМОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И
ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени доктора технических наук

Душанбе – 2018

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

Научный консультант: **Ганиев Изатулло Наврузович** - доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан

Официальные оппоненты:

- 1. Новоженев Владимир Антонович** – доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета
- 2. Рузиев Джура Рахимназарович**- доктор технических наук, главный научный сотрудник Государственного учреждения «Научно - исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания»
- 3. Зарипова Мохира Абдусаломовна** – доктор технических наук, доцент кафедры «Газотеплоснабжения, вентиляция и теплоэнергетика» Таджикского технического университета им. М.С. Осими

Ведущая организация: кафедра физической и коллоидной химии Таджикский национальный университет

Защита состоится **27 марта 2019 года в 9⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: dissovet@ikai.tj;

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

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Б.Б.Эшов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В практике создания тонких металлических плёнок при разработке интегральных микросхем наметился поворот от использования индивидуальных металлических материалов к сплавам на основе высокочистых металлов, содержащих два или более компонента. Такой поворот весьма естественен, поскольку при использовании в качестве проводникового материала чистых металлов возможен целый ряд технологических и эксплуатационных отклонений, устранение которых возможно, при использовании процесса микромодифицирования. Однако в процессе использования модифицирующих элементов возникает ряд проблем, незнание которых и пренебрежение ими может привести к отрицательным результатам. К их числу проблем, относятся: выбор вида и оптимального состава добавок; примесная чистота компонентов, которая на сегодняшний день трудноразрешима; наличие стабильной технологии и надежной аппаратуры для получения сплавов высокой чистоты и отсутствие в достаточной степени разработанной теоретической базы для выбора нужных композиций.

Сплавы особочистого алюминия, познание их природы, структуры и свойств позволяют резко изменить в лучшую сторону служебные характеристики приборов, а также служат источником расширения сферы применения особочистого алюминия в других областях науки, техники и порой раскрывают у них новые свойства. В этом плане работа, связанная с разработкой новых сплавов на основе особочистого алюминия, 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 особочистого и вторичного алюминия. К числу таких систем можно отнести сплавы системы Al-Si, это сплав АК1 (1% кремний) и сплав с медью АК1М2 (2% медь) с и редкоземельных металлов (РЗМ).

На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделано заключение о необходимости модифицирования сплавов системы Al-Si (силуминов) это сплавы АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 с редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой, а также изучения их физико-химических свойств с целью улучшения коррозионной устойчивости данных сплавов. Все это определяет возможность использования их в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах и конструкционных материалов для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности.

В настоящей работе обобщены результаты исследования автора, посвященные исследованию влияния добавок редкоземельных металлов, сурьмой и элементов подгруппы германия, на физико-химические свойства и

коррозионно-электрохимическое поведение сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2.

Тема диссертационной работы является неотъемлемой частью «Стратегии Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 гг.», а также программы «Внедрения важнейших разработок в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2015 гг.».

Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования

В качестве исходного материала использовали особочистый алюминий марки А5N (ГОСТ 110669-01) и алюминий марки А0 (ГОСТ 110669-01), вторичный алюминий, кремний кристаллический (ГОСТ 25347-82), медь марки МО9995 (ГОСТ 859-2001), лигатура Al+10% La, полученного с использованием лантана марки Ла-ЭО (ГОСТ 48-295-85), промышленная лигатура на основе алюминия с содержанием 2 мас.% скандия; 7 мас.% иттрия марки ИтМ-1 (ТУ48-4-208-72); 10 мас.% празеодима марки ПрМ-1 (ТУ 48-40-215-72); 10 мас.% неодима - НМ-2 (ТУ48-40-205-72); германий- монокристаллический, стронций марки СтМ1, свинец металлический, олово - монокристаллический, сурьма металлической марки СуМ1.

Взвешивание шихты проводилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $\pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ кг, 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 анодного поведения и физико-химических свойств полученных сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Pr, Nd), элементами подгруппы германия и сурьмы, использовали следующие современные физико-химические методы исследования и приборы:

- методы микроструктурного анализа синтезированных сплавов на микроскопе (НЕОРНОТ-31);
- исследование теплофизических характеристик сплавов в режиме «охлаждения»;
- термогравиметрический метод изучения кинетических параметров процессов окисления сплавов кислородом воздуха, в твердом состоянии;
- методы ИК-спектроскопия (спектрометре SPECORD-75) и РФА (дифрактометре ДРОН-2,5) продуктов окисления исследованных сплавов;
- потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме (на потенциостате ПИ-50.1.1).

Цель исследования заключается в разработке физико-химических основ синтеза новых составов алюминиево-кремниево-медистых сплавов на основе особо чистого алюминия марки А5N чистотой 99.999% и алюминия технических марок А0, модифицированных редкоземельными металлами, сурьмой и элементами подгруппы германия для использования в

микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах, а также как конструкционный материал.

Для достижения поставленной цели, в диссертационной работе решены следующие *задачи*:

- исследована зависимость C_p° , модифицированного РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 от температуры;

- проведён расчет изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd, Yb), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой в зависимости от температуры и концентрации;

- установлены кинетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), сурьмой и элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb), кислородом газовой фазы;

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

- изучено анодное поведение сплавов АК1, АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N и сплавов технического алюминия марок АК7М2, АК12 и АК12М2 с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, в среде электролита хлорида натрия различной концентрации;

- определено влияние хлорид-иона на анодное поведение сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой.

Научная новизна исследования заключается в установлении:

- температурная зависимость C_p° и изменение термодинамических функции сплавов АК1, АК12, АК1М2 (РЗМ) и АК7М2 (Ge, Sn, Pb);

- изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12, АК12М2 на основе технического алюминия с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой в твердом состоянии;

- место модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, и определена их роль в механизме окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Практическая значимость исследования заключается в разработке оптимального состава сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12 и АК12М2 на основе технического алюминия марки А0 с РЗМ, сурьмой и элементами подгруппы германия,

отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их патентами Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- температурная зависимость C_p^0 и изменение термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса), модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия и сурьмой сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, в зависимости от концентрации и температуры модифицирующего компонента;

- закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, в зависимости от концентрации модифицирующего компонента и температуры, в твердом состоянии;

- результаты ИК- спектроскопии и РФА продуктов окисления сплавов системы Al-Si и Al-Si-Cu (2%Cu) с редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой при высоких температурах;

- закономерности изменения анодного поведения Al-Si и Al-Si-Cu (2%Cu) сплавов с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой от концентрации электролита NaCl.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов с целью решения поставленных задач; подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация исследования. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

международных: I-Межд. научно-техн. конф. «Генезис, теория и технология литых материалов» (Владимир-Суздаль, 2002); II-Межд. научно-техн. конф. «Современные проблемы машиностроения», (Томск, 2004); Межд. конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты», Академия наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2006); II-Межд. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвященной 50 - летию ТГУ–ТПИ, Таджикский технический университет (ТГУ) им. М.С.Осими (Душанбе, 2006); V- Межд. научно-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТГУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2011); Межд. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2011); Межд. научно-практ. конф.

«Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», ХМИ им. Ж.Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Межд. научно-практ. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», ТНУ (Душанбе, 2011); XVIII- Межд. конф. «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); VI- Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2012); Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», ТюмГНГУ (Тюмень, 2013); Межд. научно-практ. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения», ТНУ (Душанбе, 2013); Межд. научно-практ. конф. «Новые технологии нефтегазовому региону», ТюмГНГУ (Тюмень, 2015); Межд. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); III –Межд. научно-практ. конф. «Технические науки в мире: от теории к практике», (Ростов-на-Дону, 2016);

республиканских: «16- Сессия Шурои Оли Республики Таджикистан и её историческая значение в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002); «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004); «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2009); «Прогрессивные методы производства, посвященной 35-летию кафедры ТММС и И», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2009); «Перспективы развития науки и образования», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2010); «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50 летию образования «Механико-технологического факультета», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2011); «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методике их преподавания», Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С.Айни (Душанбе, 2012); «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», ТНУ (Душанбе, 2013); «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство», Технологический университет Таджикистана (ТУТ) (Душанбе, 2013); «Стратегия обеспечения здорового питания в условиях деятельности Республики Таджикистан в ВТО», ТУТ (Душанбе, 2014); «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2014); «Актуальные проблемы современной науки», Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015); «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения», ФНИТУ «МИС и С» (Душанбе, 2016), «Перспективы развития естественных наук», Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2018).

Публикации. Результаты работы отражены в 75 научных публикациях, из которых 2 монографии, 32 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации: «Известия Самарского

научного центра РАН»; «Журнал прикладной химии»; «Известия ВУЗов. Материалы электронной техники»; «Известия вузов. Цветная металлургия»; «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)»; «Известия ВУЗов. Химия и химическая технология»; «Цветные металлы»; «Металлы»; «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук»; «Доклады АН Республики Таджикистан»; «Вестник Таджикского технического университета»; «Вестник Технологического университета Таджикистана» и в 36 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура исследования. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 256 страницах компьютерного набора, включая 93 таблиц, 100 рисунков и 178 наименование литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объемы исследований, обоснован выбор методов, сформулирована цель и изложены основные положения, выносимые на защиту и результаты.

В первой главе приведены литературные сведения по структурообразованию и свойствам алюминия, кремния, меди и редкоземельных металлов, 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.

В связи с отсутствием в литературе сведений о физико-химических свойствах сплавов особо чистого алюминия с PЗМ сделан вывод о необходимости выполнения исследований по данной теме.

Во второй главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой.

Третья глава посвящена исследованию кинетики высокотемпературного окисления алюминиево-кремниевых сплавов с редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмы, в твердом состоянии.

В четвёртой главе приведены результаты исследования анодного поведения сплавов АК1, АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12, АК12М2 на основе технического алюминия, модифицированных PЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И
ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ,
СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ**

Алюминий и кремний обладают различной природой межатомных взаимодействий. Так, для алюминия характерен металлический тип связей, а структура кристаллического кремния определяется ковалентной связью. При плавлении и значительном перегреве ковалентная связь металлизуется. Этот процесс сопровождается затратой энергии, и для данной системы характерны большие избыточные энтропии смешения и отрицательные отклонения от закона Рауля. Система Al-Si характеризуется асимметрией термодинамических величин, экспериментальные точки которых соответствуют эвтектическому составу.

Сведения об исходных материалах, синтезе и химическом анализе исследуемых сплавов подробно описаны в разделе общая характеристика исследования. Состав основных компонентов алюминиевых сплавов определяли спектральным методом по стандартным (эталонным) образцам в центральной заводской лаборатории Алюминиевой компании ГУП «ТалКо».

Синтез сплавов массой 20 гр. осуществляли в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3.1/16ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 МПа. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.).

Основные структурные составляющие силуминов – алюминиевый твердый раствор (α -Al) и α -Al+Si- эвтектика. Модифицирующие элементы и примеси (Mg, Cu, Mn, Fe и др.), обычно присутствующие в промышленных силуминах, как правило, образуют интерметаллические фазы с алюминием и друг с другом (табл. 1).

Таблица 1. Сплавы алюминиевые литейные на основе систем Al-Si и Al-Si-Cu

Марка (ГОСТ 110669-01)	Массовая доля основных компонентов (Al- остальное), мас.%				
	Магний	Кремний	Марганец	Медь	Титан
AK5M2	0.15-0.75	4.5-6.01	0.15-0.75	2.0-3.0	0.06-0.25
AK5M7	0.2-0.60	4.45-6.25	-	6.5-8.0	-
AK6M2	0.35-0.55	5.4-6.25	-	2.0-3.0	0.14-0.23
AK7	0.25-0.50	6.30-8.0	0.25-0.50	-	-
AK8M	0.34-0.53	7.35-9.0	0.30-0.60	1.5-3.0	0.15-0.30
AK9	0.25-0.45	7-12	0.35-0.40	-	-
AK9M2	0.21-0.84	8.0-9.5	0.20-0.55	0.60-2.0	0.05-0.23
AK12	-	11.7-13	-	-	-
AK12M2	-	11-13	-	1.6-2.4	- 0.5-1.0

На рисунке 1 представлены некоторые варианты микроструктур двойных Al+Si сплавов, сформировавшихся в различных условиях затвердевания. Структура охлажденного в кокиле сплава с 12% Si состоит из кустообразных полей эвтектики и сильно развитых дендритов алюминиевого твердого раствора, окружающих первичные выделения кремния (рис. 1а). Более медленная кристаллизация вызывает огрубение частиц эвтектического кремния, эвтектика теряет свой нормальный облик (рис.1б).



Рисунок 1. Микроструктуры (x300) сплава АК12: а) охлажденного в кокиле; б) медленная кристаллизация.

С уменьшением концентрации исходного сплава и ростом содержания сурьмы в эвтектической структурной составляющей сплава увеличивается число иглообразных сечений пластинчатых кристаллов β -фазы. Обычно эти кристаллы отличаются от пластинчатых ответвлений эвтектического кремния более четкой огранкой и светлой окраской, однако при варьировании содержания примесей и режимов травления их окраска может изменяться до темно - коричневой (рис. 2).

Химический состав и результаты исследования сплавов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание примесей в алюминии различных марок

Марка алюминия	Общая содержание примесей, мас.%	Содержание примесей, мас.%				
		Железо	Медь	Кремний	Цинк	Титан
A5N	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
A995	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
A6	0.4	0.25	0.03	0.20	0.06	0.03
A0	0.65	0.3	0.02	0.3	-	0.03

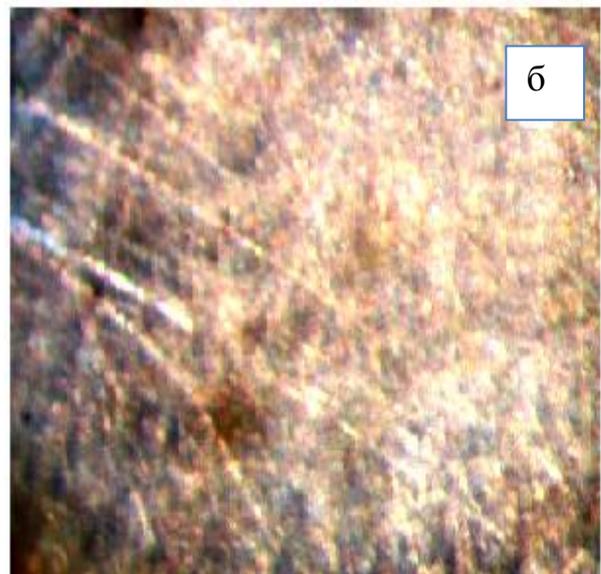
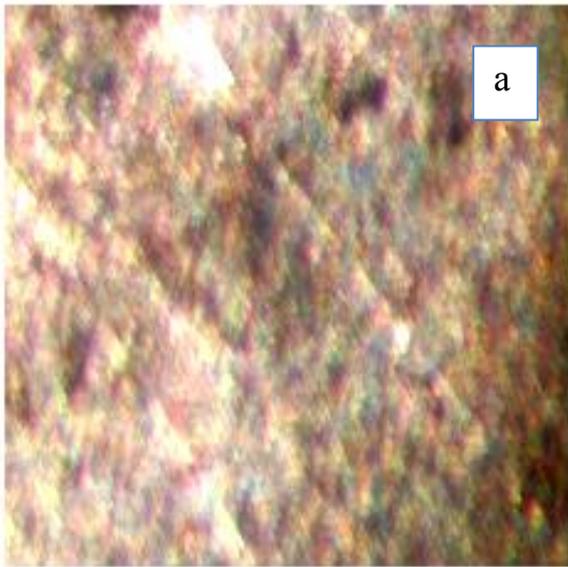


Рисунок 2. Микроструктуры (x100) сплава АК12(а), модифицированного сурьмой, мас. %: 0,1 б); 0,5 в); 1,0 г).

Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения». Измерения теплоемкости и ее температурной зависимости играют большую роль в исследованиях сплавов. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Поскольку монотонные изменения температуры объекта в режиме "нагрева" осуществить крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), т.е. из-за многофакторности эксперимента наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим "охлаждения" образца.

Теплоемкость металлов и сплавов измерялась нами на установке, схема которой представлена на рисунке 3.

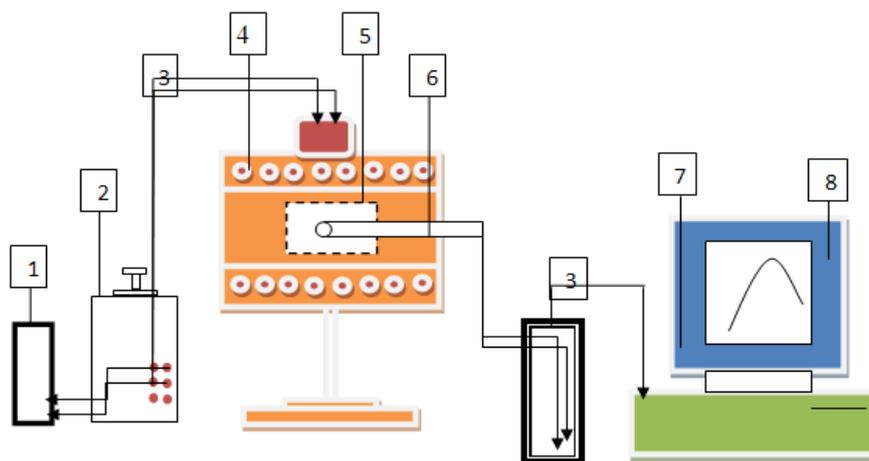


Рисунок 3. Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов.

Принцип работы установки: электропечь смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец представляет собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара. Печь подключается к сети через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), установив напряжение 30 В. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до 650 К, контролируя температуру по показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208», образец быстро выдвигаем из печи. Концы термопары подведены к цифровому измерителю «Digital Multimeter UT71В», который позволял прямую фиксацию результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Строим график зависимости температуры охлаждения (T) образца от времени τ : $T=f(\tau)$. Вся обработка результатов измерений проводилась на компьютере с помощью программы Microsoft Office Excel, а графики строились с помощью программы Sigma Plot. Как правило, удалось подобрать такой режим в данной установке, что погрешность аппроксимации не превышала 1%, о чём свидетельствует сокращение времени обработки экспериментальных данных и увеличение их точности.

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон - до 900 К.

Для измерения удельной теплоёмкости металлов использован закон охлаждения Ньютона-Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то, сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты δQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градус, будет

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где C_p^0 - стандартная удельная теплоемкость вещества, при постоянном давлении из которого состоит тело.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты δQ_s , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (2)$$

Коэффициент теплоотдачи α при перепаде температуры на 1К измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площадке поверхности, через которую протекает α – количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Тепловой поток зависит от вида теплоносителя и его температуры; температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания; геометрии тела. Поэтому α – функция процесса теплоотдачи – величина расчетная, а не табличная, и определяется экспериментально.

Если тело выделяет теплоту так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (3)$$

Выражение (4.3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры и одинаковой температуры окружающей среды, напишем соотношение (4) для двух образцов:

$$C_{p1}^0 m_1 S_1 a_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p2}^0 m_2 S_2 a_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (5)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталоны и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей, предполагают равными их коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$:

$$C_{p1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (6)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и образца $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и удельную теплоемкость C_{p1}^0 эталона, можно вычислить теплоемкость неизвестного вещества C_{p2}^0 :

$$C_{p2}^0 = \frac{C_{p1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием

Теплофизические свойства и термодинамические функции материалов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения данных материалов при различных внешних воздействиях. К сожалению, до настоящего времени такие сведения отсутствует как для сплавов АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, так и для более сложных по составу сплавов.

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно точностью выражены уравнением:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (8)$$

где a, b, p, k – константы, τ - время охлаждения. Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов

$$dT/d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

По уравнению (9) нами были вычислены скорости охлаждения образцов.

В таблице 3 представлены значения коэффициентов уравнении (9) скорости охлаждения сплавов во времени, температурной зависимости удельной теплоёмкости, изменение термодинамических функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами и сурьмой. Используя интегралы от молярной удельной теплоёмкости сплавов, рассчитаны изменение термодинамических функций: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для указанных сплавов.

Таблица 3. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (9) для сплава АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами

Сплав системы	a, K	b, c^{-1}	p, K	k, c^{-1}	$a \cdot b, K/c^{-1}$	$p \cdot k, K/c^{-1}$
Al (ОСЧ)	520,642	0,0024	358,475	0,000069	1,310	0,0270
AK1M2	532,657	0,0028	373,584	0,0003	1,720	0,0382
AK1M2+0,05 Sc	570.547	0.0027	347.670	7.75E-04	1.486	0.0274
AK1M2+ 0,1 Sc	565.456	0.0025	350.623	8.01E-04	1.474	0.0290
AK1M2+ 0,5 Sc	538.458	0.0026	367.747	0.0001	1.453	0.0375
AK1M2+0,05 Y	556.353	0.0029	347.915	9.14E-04	1.562	0.0322
AK1M2+ 0,1 Y	574.112	0.0029	343.675	8.80E-04	1.611	0.0312
AK1M2+ 0,5 Y	602.298	0.0023	322.365	4.98E-04	1.627	0.0173
AK1M2+Pr 0.005	600.152	0.0032	352.128	9.80E-03	1.738	0.028
AK1M2+Pr 0.05	599.538	0.0072	323.628	5.00E-03	1.562	0.021
AK1M2+Pr 0.1	594.971	0.0082	325.256	4.58E-03	1.551	0.010
AK1M2+Pr 0.5	569.349	0.0092	343.682	7.65E-03	1.589	0.019
AK1M2+Nd 0.005	568.648	0.0029	350.871	9.26E-03	1.653	0.041
AK1M2+Nd 0.05	618.659	0.0082	331.191	6.19E-03	1.668	0.032
AK1M2+Nd 0.1	607.183	0.0042	344.261	8.22E-03	1.758	0.031
AK1M2+Nd 0.5	581.357	0.0032	340.614	8.18E-03	1.631	0.020

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

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

Применяя значения скорости охлаждения ($dT/d\tau$) и рассчитанные значения коэффициента теплоотдачи для чистого алюминия, выведено уравнение, описывающее зависимость теплоёмкости от температуры для особочистого алюминия марки А5N:

$$C_p^0 = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-5} T^3 \quad (11)$$

Далее были рассчитаны теплоёмкость модифицированных сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2 по формуле:

$$C_p^0 = \frac{|\alpha(T)|S(T-T_0)}{m(dT/d\tau)} \quad (12)$$

где: T и T_0 - температуры образца и окружающей среды, S и m - соответственно площадь и масса поверхности образца. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, представлена на рисунке 4.

По уравнению (12), а также значениям $\alpha(T)$ и скорости охлаждения рассчитана удельная теплоёмкость сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного различным количеством скандия и иттрия.

Для расчёта удельной теплоёмкости сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия и скандия, иттрия выведены уравнения:

$$C_p^{0AK1M2} = 636.6712 + 0.3694T + 1.428 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.1913 \cdot 10^{-6} T^3; \quad (13)$$

$$C_p^{0Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7} T^3; \quad (R=1.0000) \quad (14)$$

$$C_p^{0Y} = 278.2143 + 0.0604 T + 1.7857 \cdot 10^{-3} T^2 - 8.6689 \cdot 10^{-19} T^3. \quad (R=0.9999) \quad (15)$$

Для сплавов системы АК1М2+Sc (мас.%) получены уравнения:

$$0.05\% \text{ Sc: } C_p^0 = 636.5971 + 0.3694T - 1.4249 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.1909 \cdot 10^{-6} T^3;$$

$$0.1\% \text{ Sc: } C_p^0 = 636.5237 + 0.3694T + 1.4219 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.1904 \cdot 10^{-6} T^3; \quad (16)$$

$$0.5\% \text{ Sc: } C_p^0 = 636.9363 + 0.3694T + 1.3973 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.1869 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Из рисунке 4 видно, что при высоких температурах теплоёмкость сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием выше, чем у исходного сплава АК1М2, а при более низких температурах отмечается обратная картина.

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от удельной теплоемкости по ниже приведённым уравнениям:

$$H^0(T) = H^0(298.15) + \int_{298.15}^T C_p^0 dT \quad S^0(T) - S^0(298.15) = \int_{298.15}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)] \quad (17)$$

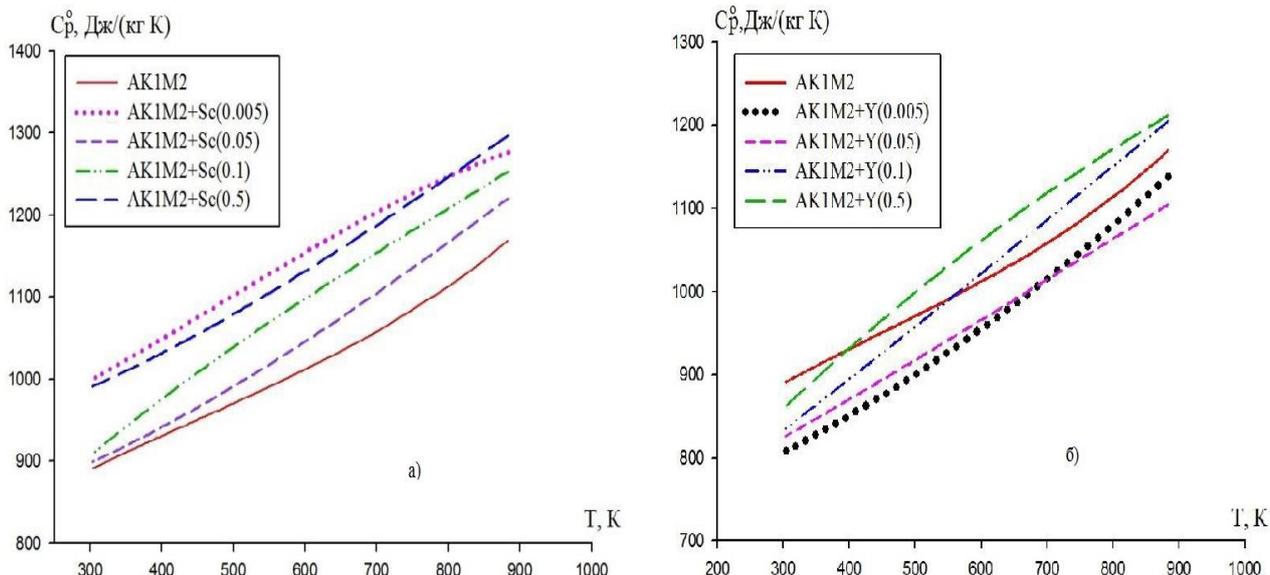


Рисунок 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p^0 , Дж/кг·К) сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б).

Для сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, получены следующие полиномы зависимости изменения энтальпии (Дж/моль) от температуры:

для сплава АК1М2:

$$H(T) = 19,923T + 0,0105T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (18)$$

для сплавов со скандием, мас.‰:

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

$$0.1\% \text{ Sc: } H(T) = 18,2084T + 0,01341T^2 - 4,621 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,3251 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (19)$$

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

и сплавов с иттрием, мас.‰:

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

$$0.1\% \text{ Y: } H(T) = 18,308T + 7,4924 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,294 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,42796 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (20)$$

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

Рассчитанные по вышеприведенным уравнениям значения изменений энтальпии сплава АК1М2, модифицированного скандием и иттрием, представлены в таблице 4.

Зависимость изменения энтропии от температуры для сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием описываются полиномами:

для сплава АК1М2:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5}T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (21)$$

и сплавов со скандием, мас.‰:

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

$$0.1\% \text{ Sc: } S(T) = 18,208 \ln(T) + 0,02682T - 0,6931 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,767 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (22)$$

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

сплавов с иттрием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Y: } S(T) = 19,311 \ln(T) + 0,011T + 0,166 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,468 \cdot 10^{-9}T^3;$$

$$0.1\% \text{ Y: } S(T) = 16,84 \ln(T) + 0,026T - 0,416 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,269 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (23)$$

$$0.5\% \text{ Y: } S(T) = 18,308 \ln(T) + 0,015T + 0,194 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,571 \cdot 10^{-9}T^3.$$

Таблица 4. Температурная зависимость изменения энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием

Т, К	Содержание скандия и иттрия в сплаве АК1М2, мас. %						
	0,0	0,05 Sc	0,1 Sc	0,5 Sc	0,05Y	0,1Y	0,5Y
300	6.6570	5.4789	5.8663	5.0668	3.4790	4.5628	3.3162
350	7.8859	6.5922	6.9895	6.2010	4.3839	5.4894	4.2347
400	9.1448	7.7657	8.1665	7.4012	5.3991	6.4714	5.2468
450	10.4310	9.0088	9.4064	8.6661	6.4713	7.5373	6.3334
500	11.7427	10.3145	10.7043	9.9798	7.6256	8.6684	7.4912
550	13.0829	11.6808	12.0612	11.3466	8.8485	9.8636	8.7086
600	14.4521	13.1025	13.4743	12.7539	10.1204	11.1315	9.9832
650	15.8491	14.5831	14.9354	14.2161	11.4573	12.4685	11.3052
700	17.2777	16.1092	16.4493	15.6928	12.8227	13.8590	12.6642
750	18.7417	17.6681	17.9896	17.2193	14.2356	15.2880	14.0613
800	20.2442	19.2476	19.5565	18.7563	15.6782	16.7483	15.4843
850	21.7869	20.8525	21.1385	20.3122	17.1265	18.2252	16.9264
900	23.3754	22.4642	22.7219	21.8848	18.5917	19.7121	18.3836

На рисунке 5 приведена зависимость энтропии от температуры для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, где очевидно с повышением концентрации скандия и иттрия уменьшается значение энтропии сплавов.

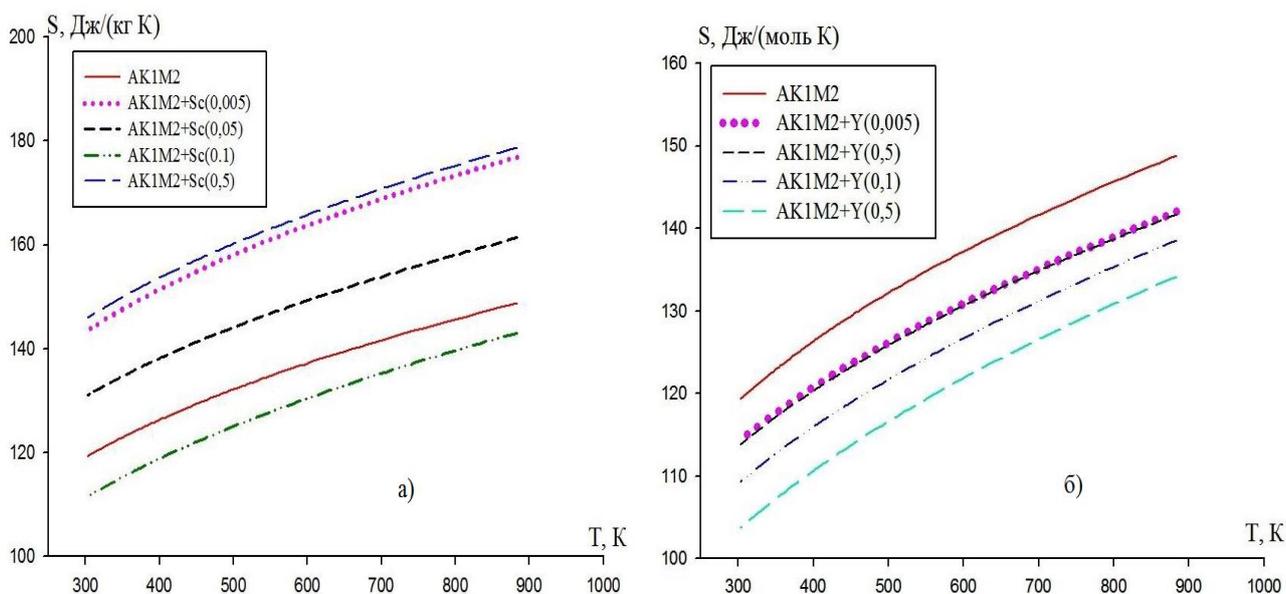


Рисунок 5. Температурная зависимость изменения энтропии (Дж/моль·К) для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б).

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, представляется уравнениями:

для сплава АК1М2:

$$G(T)_1 = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (24)$$

и сплавов со скандием, мас.% Sc:

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

сплавов с иттрием, мас.% Y:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Y: } & G(T) = -19,311T(\ln(T-1)) - 5,48 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,545 \cdot 10^{-7}T^3 + 1,17 \cdot 10^{-10}T^4; \\ 0.1\% \text{ Y: } & G(T) = -18,308T(\ln(T-1)) - 7,49 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,469 \cdot 10^{-7}T^3 + 1,43 \cdot 10^{-10}T^4; \\ 0.5\% \text{ Y: } & G(T) = -16,838T(\ln(T-1)) - 0,0128T^2 + 1,386 \cdot 10^{-6}T^3 - 6,72 \cdot 10^{-11}T^4. \end{aligned} \quad (26)$$

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, представлена в таблице 5. Видно, что с увеличением доли скандия и иттрия в сплаве энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 5. Температурная зависимость изменение энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием

Т, К	Содержание скандия и иттрия в сплаве АК1М2, мас.%						
	0.0	0.05Sc	0.1Sc	0.5Sc	0.05Y	0.1Y	0.5Y
300	-28.549	-22.780	-26.076	-17.525	-9.2235	-20.023	-7.331
350	-34.514	-27.575	-31.488	-21.378	-11.366	-24.193	-9.1771
400	-40.657	-32.535	-37.064	-25.399	-13.617	-28.499	-11.161
450	-46.959	-37.647	-42.791	-29.575	-15.959	-32.934	-13.277
500	-53.406	-42.900	-48.660	-33.893	-18.377	-37.490	-15.517
550	-59.985	-48.288	-54.662	-38.346	-20.854	-42.163	-17.876
600	-66.688	-53.802	-60.789	-42.926	-23.372	-46.948	-20.349
650	-73.506	-59.438	-67.037	-47.625	-25.912	-51.842	-22.931
700	-80.433	-65.189	-73.399	-52.437	-28.454	-56.841	-25.615
750	-87.463	-71.050	-79.871	-57.356	-30.978	-61.939	-28.398
800	-94.592	-77.017	-86.446	-62.378	-33.462	-67.135	-31.275
850	-101.817	-83.084	-93.119	-67.496	-35.883	-72.422	-34.242
900	-109.134	-89.245	-99.886	-72.707	-38.216	-77.797	-37.294

В таблицах 6-9 обобщены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и термодинамических функций сплавов АК1М2 и АК12 со скандием, иттрием, празеодимом, неодимом и иттербием на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% РЗМ.

Таблица 6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК1М2 со Sc (Y, Pr, Nd)

Т, К	Сплав АК1М2	Сплав АК1М2 +0,5 Sc	Сплав АК1М2 +0,5 Y	Сплав АК1М2 +0,5 Pr	Сплав АК1М2 +0,5 Nd	РЗМ (литературные данные)				
						Sc	Y	Pr	Nd	
Теплоемкость, Дж/(кг·К)										
300	885	806	650	690	770	570	299	185	191	
600	1015	1055	957	970	1065	612	323	226	224	
900	1187	1164	1075	1175	1582	670	330	270	272	

Из таблиц 6, 7 видно, что при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием, теплоёмкость, энтальпия и энтропия уменьшаются, а к сплавам с неодимом – увеличиваются. Энергия Гиббса от порядкового номера РЗМ имеет обратную зависимость, что согласуется с литературными данными теплоёмкости для чистых РЗМ (табл. 6, 8). Термодинамические функции (энтальпия, энтропия) сплавов при переходе от исходного сплава к сплавам с иттрием уменьшаются, далее от празеодимом к неодиму растут. Энергия Гиббса в указанном ряду характеризуется обратной зависимостью (табл. 7).

Из таблиц 6, 9 видно, что при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием, теплоёмкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, к сплавам же с иттербием – уменьшаются, а энергия Гиббса от порядкового номера РЗМ имеет обратную зависимость (табл. 9).

Таблица 7. Температурная зависимость изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК1М2 со Sc (Y, Pr, Nd)

Т, К	АК1М2	АК1М2+ 0.5 Sc	АК1М2+ 0.5Y	АК1М2+ 0.5Pr	АК1М2+ 0.5Nd
Энтальпия, Дж/моль					
300	6.665	5.076	3.331	3.752	4.192
600	14.415	12.795	9.928	10.691	10.780
900	23.367	21.858	18.383	19.109	17.582
Энтропия, Дж/моль·К					
300	117.354	75.350	35.467	42.812	62.567
600	135.223	92.880	50.594	58.417	77.468
900	147.231	105.104	61.885	69.997	88.621
Энергия Гиббса, Дж/моль					
300	-28.594	-17.523	-7.331	-9.182	-14.694
600	-66.687	-42.935	-20.348	-24.485	-35.754
900	-109.143	-72.721	-37.294	-43.801	-60.812

Таблица 8. Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК12 со Sc (Y, Yb)

Т, К	Сплав АК12	Сплав АК12+0.5Sc	Сплав АК12+0.5Y	Сплав АК12+0.5Yb	РЗМ (литературные данные)		
	Теплоемкость, Дж/(кг·К)				Sc	Y	Yb
300	865	860	850	835	570	299	205
600	984	979	980	955	612	323	224
800	1078	1078	1076	1050	670	330	275

Таблица 9. Температурная зависимость изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК12 со Sc (Y, Pr, Yb)

Т, К	АК12	АК12 + 0.5 Sc	АК12 + 0.5 Y	АК12 + 0.5 Yb
Энтальпия, Дж/моль				
300	1.602	1.507	1.508	1.507
600	278.84	277.54	277.25	269.12
800	484.53	482.72	482.56	468.34
Энтропия, Дж/моль·К				
300	0.0048	0.0025	0.0052	0.0035
600	0.3626	0.3645	0.3645	0.3553
800	0.5543	0.5593	0.5514	0.5356
Энергия Гиббса, Дж/моль				
300	-0.063	-0.013	-0.004	-0.015
600	-105.53	-105.43	-105.29	-101.96
800	-264.04	-263.53	-263.30	-255.03

В целом результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2 с РЗМ выявили, что самым минимальным значением теплоемкости обладает сплав АК1М2 с иттрием, а максимальные относятся к модифицированным неодимом сплавам. С ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается.

Температурная зависимость теплопроводности сплава АК7М2 на основе вторичного алюминия, модифицированного элементами подгруппы германия

Для измерения теплопроводности сплава АК7М2 на основе вторичного алюминия, модифицированного элементами подгруппы германия, нами использован метод монотонного разогрева, предложенного Е.С. Платуновым.

Методы монотонного теплового режима основываются на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности. При этом под монотонным тепловым режимом понимается плавный разогрев (охлаждение) тела в широком диапазоне измерения температуры со слабо переменным полем скоростей внутри образца. Эти методы являются обобщением квазистационарных методов на случай переменных теплофизических параметров [$\lambda=\lambda(t)$; $a=a(t)$; $c_p=c_p(t)$] и скорости нагревания (охлаждения) $b=f(x,t)$. Они позволяют из одного опыта получить

температурную зависимость исследуемого образца и носят иногда название динамических методов.

Исследуемый объект размещается внутри металлического стакана (диаметром 5-15мм и высотой 5-30мм) монотонно разогревается вместе с ним тепловым потоком, непрерывно поступающим к стакану через тепломер. При этом тепломер может окружать стакан со всех сторон или контактировать только с дном стакана.

Результаты измерения теплопроводности сплава АК7М2, легированного германием и оловом в зависимости от температуры и концентрации, представлены в таблице 10.

Таблица 10. Температурная зависимость теплопроводности (λ , Вт/(м·К)) сплава АК7М2, легированного германием и оловом

Температура, К	Содержание германия и олова в сплаве АК7М2, мас.%								
	0.0	0.05Ge	0.3Ge	0.6Ge	1.0Ge	0.05Sn	0.3Sn	0.6Sn	1.0Sn
298	233.20	235.4	234.8	234.0	233.5	235.18	233.22	233.14	232.20
323	235.19	236.2	235.5	235.0	234.4	236.14	235.17	234.19	234.14
348	236.21	237.4	236.4	235.9	235.0	236.22	236.14	235.18	234.22
373	237.18	237.9	237.0	236.7	235.5	237.19	236.23	236.16	235.19
398	238.14	238.0	237.5	237.0	236.1	237.21	237.17	236.22	236.14
423	238.16	238.2	237.6	237.2	236.3	237.22	237.16	236.20	236.12
448	238.14	238.1	237.4	237.0	236.1	237.20	237.15	236.18	235.13
473	237.23	238.0	237.2	236.8	235.8	237.14	236.18	235.22	235.14
498	237.20	237.8	236.8	236.2	235.0	236.18	236.14	235.16	234.14
523	236.16	236.0	235.1	234.2	233.4	234.22	234.12	232.21	232.16
548	234.14	234.8	233.6	233.0	232.2	233.14	232.11	231.14	230.18
573	232.23	233.2	232.3	231.5	230.4	231.14	230.16	229.13	227.16
598	231.18	232.0	231.0	230.3	229.3	229.16	228.18	227.21	226.18
623	229.22	230.8	229.5	228.8	227.8	227.14	226.15	225.16	224.22
648	228.14	229.0	228.1	227.4	226.3	225.20	224.22	224.14	223.18
673	226.22	227.8	226.4	225.8	224.3	224.14	223.18	222.20	221.21

Поскольку теплопроводность германия больше чем теплопроводность олова, соответственно теплопроводность сплавов, содержащих германий больше, чем теплопроводность сплавов с оловом во всем интервале температур.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В настоящее время алюминий и его сплавы по объемам производства и потребления занимают второе место после стали. Производство алюминия и его сплавов в последние годы развивается опережающими темпами. Это связано с уникальными свойствами алюминия, среди которых в первую очередь

следует отметить высокую прочность в сочетании с малой плотностью, достаточную коррозионную стойкость, хорошую способность к формоизменению путём литья, давления и резки; способность к нанесению защитных и декоративных покрытий, сварке, пайке и т.д.

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с различными агрессивными средами при высоких температурах являются очень важными, так как большинство используемых в технике металлов или сплавов подвергаются разрушению либо вследствие коррозии, либо из-за окисления при высокой температуре. Проблема высокотемпературного окисления сплавов поддается достаточно глубокой расшифровке и теоретическим оценкам. Главным условием торможения процесса окисления является физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма сплава, то следует ожидать получения не сплошной и пористой оксидной плёнки. В этом случае кислород может проникать в глубь, 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. Модифицирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого сплава, затрудняет диффузию этого сплава, тем самым замедляет общий процесс окисления.

Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления. Кинетику высокотемпературного окисления сплавов, в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденовой проволоки. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Нагрузку печи регулировали тиристорам, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа.

ИК-спектры продуктов окисления сплавов снимались на двухлучевом инфракрасном спектро-фотометре UR-20 и спектрометре SPECORD-75, в

области $400-4000\text{см}^{-1}$. Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску $0.002 \cdot 10^{-4}$ кг перемешивали с бромистым калием марки ЧДА. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением $1500 \cdot 10^3$ кг/м² и таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) образцов получали на дифрактометре ДРОН-2,5 (CuK α – излучение). Выбор излучения проводили по рекомендации, которые предлагают для неорганических соединений CuK α – излучение ($\lambda=1,5418\text{Å}$) с никелевым фильтром как наилучшее сочетание.

Окисление алюминиево-кремниевых сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой, в твердом состоянии

Для исследования процесса окисления была получена серия алюминиево-кремниевых сплавов с содержанием модифицирующего компонента в диапазоне 0.005-1.0 мас.% (РЗМ, Ge, Sn, Pb, Sb). Термогравиметрическим методом исследовали кинетику окисления сплавов в твердом состоянии на воздухе, для чего измеряли привес массы образца, вследствие роста оксидной плёнки во времени, при постоянных температурах 723К, 773К, 798К и 823К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, по формуле: $K = g / s \cdot t$, а значение эффективной энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$.

Приведенные на рисунке 6 кинетические кривые окисления на примере сплавов АК1М2 и АК12, модифицированных скандием, показывают, что процесс окисления в начальных стадиях протекает по линейному, далее к 15-25 мин по гиперболическому закону, о чём свидетельствует формирование защитной оксидной плёнки, которое заканчивается к 25-35 минутам взаимодействия с кислородом воздуха.

Такой механизм окисления объясняется образованием на поверхности сплавов оксидов сложного состава, которые характеризуются высокими защитными свойствами. Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - t$ окисления твердых сплавов АК1М2 и АК12, модифицированных РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, кинетические кривые не укладываются на прямые линии и показывают, что процесс окисления сплавов не подчиняется параболическому закону. Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплава АК1М2, модифицированного скандием, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 11. Видно, что добавки скандия в пределах 0.005-0.01 мас.% способствуют значительному уменьшению средней скорости окисления исходного сплава АК1М2. Так, средняя скорость окисления при температуре

773К имеет величину $2.20 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ для исходного сплава, а для сплава, содержащего 0.05 мас.% скандия, достигает величины $2.50 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹.

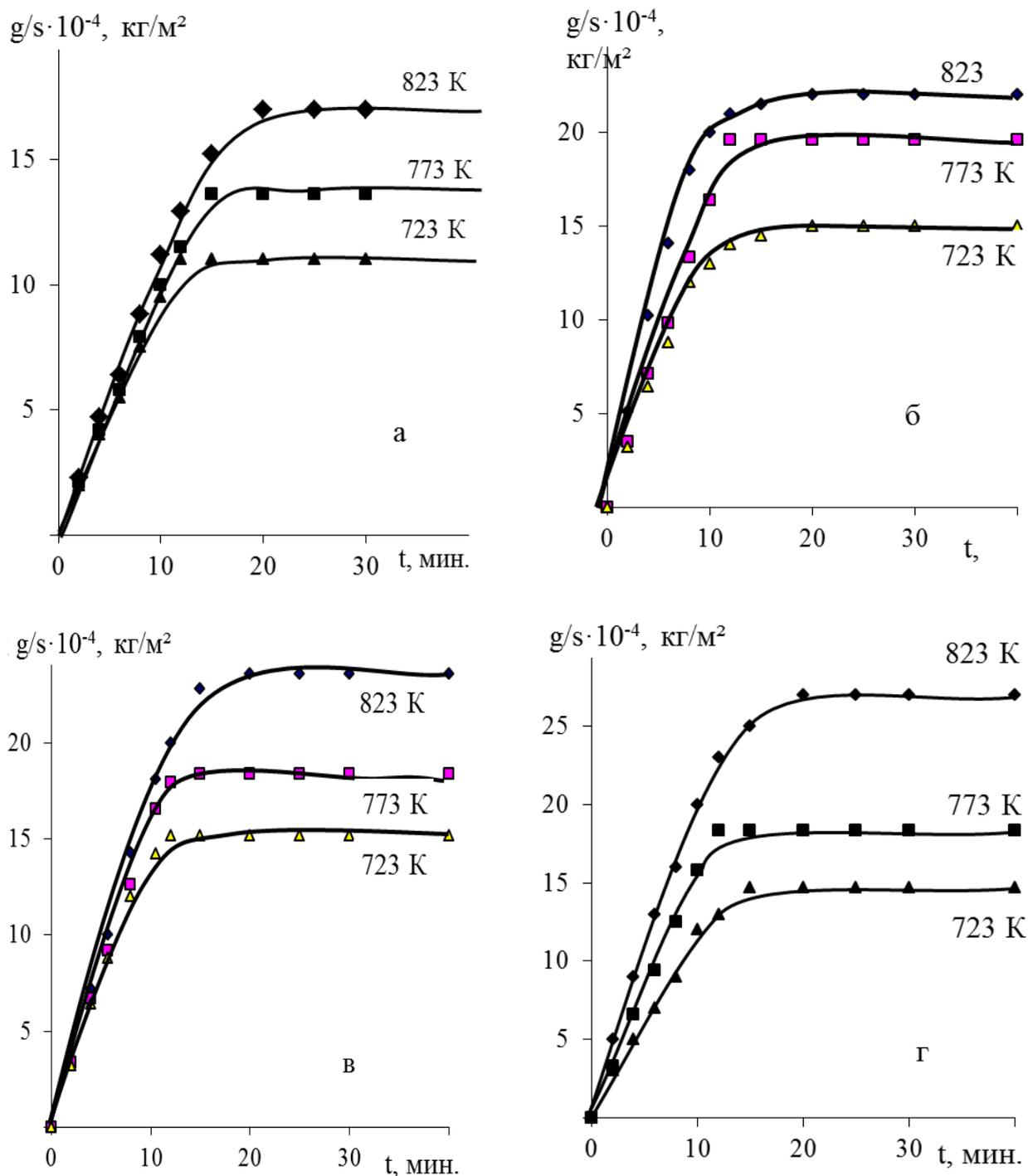


Рисунок 6. Кинетические кривые окисления сплава АК1М2(а) со скандием (мас.%), в твердом состоянии: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5(г).

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

Таблица 11. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2, модифицированного скандием, в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль.
0.0	723	2.09	114.93
	773	2.18	
	823	2.45	
0.005	723	2.23	103.30
	773	2.40	
	823	3.07	
0.05	723	2.30	84.42
	773	2.57	
	823	3.82	
0.1	723	3.07	52.81
	773	3.40	
	823	3.90	
0.5	723	2.43	86.26
	773	2.81	
	823	2.98	

Таблица 12. Зависимость эффективной энергии активации окисления сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии

Содержание РЗМ, мас. %	0.0	0.005	0.05	0.1	0.5
Система					
АК1М2+ Sc	114.93	103.30	84.45	52.81	86.26
АК1М2+ Y	114.93	95.70	84.11	114.92	134.32
АК1М2+Pr	114.93	76.65	84.72	121.71	153.05
АК1М2+Nd	114.93	77.55	94.76	124.12	145.41

Из таблицы 12 видно, что у сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd) наблюдается общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентраций в сплаве редкоземельного металла до 0.05 мас.%; величины привеса оксидной плёнки сплава АК1М2 с редкоземельными металлами близки между собой. Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием РЗМ до 0.5 мас.% при переходе от скандия к неодиму увеличивается. У сплавов, модифицированных 0.005- 0.05 мас.% РЗМ, энергия активации от скандия к празеодиму уменьшается. Механизм окисления сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии подчиняется гиперболическому закону.

Динамика увеличения удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом, свинцом, представлена в таблице 13.

Таблица 13. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом, в твердом состоянии

Содержание Ge, Sn и Pb в сплаве АК7М2, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773	5.00	13.75
	798	5.36	
	823	5.80	
0.3 Ge	773	2.50	63.22
	798	2.63	
	823	2.77	
0.6 Ge	773	2.61	32.53
	798	2.70	
	823	2.80	
1.0 Ge	773	2.77	26.79
	798	2.84	
	823	2.91	
0.3 Sn	773	3.60	13.90
	798	3.90	
	823	4.20	
0.6 Sn	773	3.30	15.30
	798	3.75	
	823	4.20	
1.0 Sn	773	2.90	18.15
	798	3.12	
	823	3.30	
0.3 Pb	773	3.48	19.35
	798	3.50	
	823	3.65	
0.6 Pb	773	3.20	21.40
	798	3.45	
	823	3.70	
1.0 Pb	773	3.05	25.48
	798	3.20	
	823	3.40	

Видно, что с ростом температуры увеличивается скорость окисления сплавов, содержащих более высокие концентрации германия (0.6 и 1.0 мас.%). Окисление характеризуется относительно растянутым процессом формирования оксидной пленки по сравнению с маломодифицированными сплавами. Такой механизм окисления объясняется образованием оксидов

сложного состава на поверхности сплава, которые характеризуются более высокими защитными свойствами. Сплавам, содержащим 0.05 и 0.3 мас.% германия, характерны небольшие показатели средней скорости окисления и соответственно более высокие величины эффективной энергии активации окисления (табл. 13).

Как видно, добавки олова незначительно увеличивают кажущуюся энергию активации окисления сплавов. Константа скорости окисления при одинаковых температурах у сплава АК7М2 с оловом несколько меньше, чем у исходного сплава АК7М2 (табл. 13).

В целом свинец в исследованном диапазоне концентрации несколько уменьшает скорость химической коррозии сплава АК7М2, о чем свидетельствует величина эффективной энергии активации окисления сплавов, в твердом состоянии (табл.13).

Анализ характера окисления сплава АК7М2 с элементами IVA подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева выявил, что наблюдается стройная зависимость эффективной энергии активации от заряда ядра элемента, т.е. при переходе от германия к олову закономерно уменьшается величина эффективной энергии активации (табл. 13).

Из анализа результатов, представленных на рисунке 7 в виде изохрон окисления сплава АК7М2, модифицированного германием и свинцом, вытекает, что при переходе от исходного сплава АК7М2 к сплавам модифицированным германием, наблюдается увеличение средней скорости окисления исходного сплава. Это сопровождается увеличением эффективной энергии активации сплавов как при 10 минутах, так и при 20 минутах процесса окисления (рис. 7).

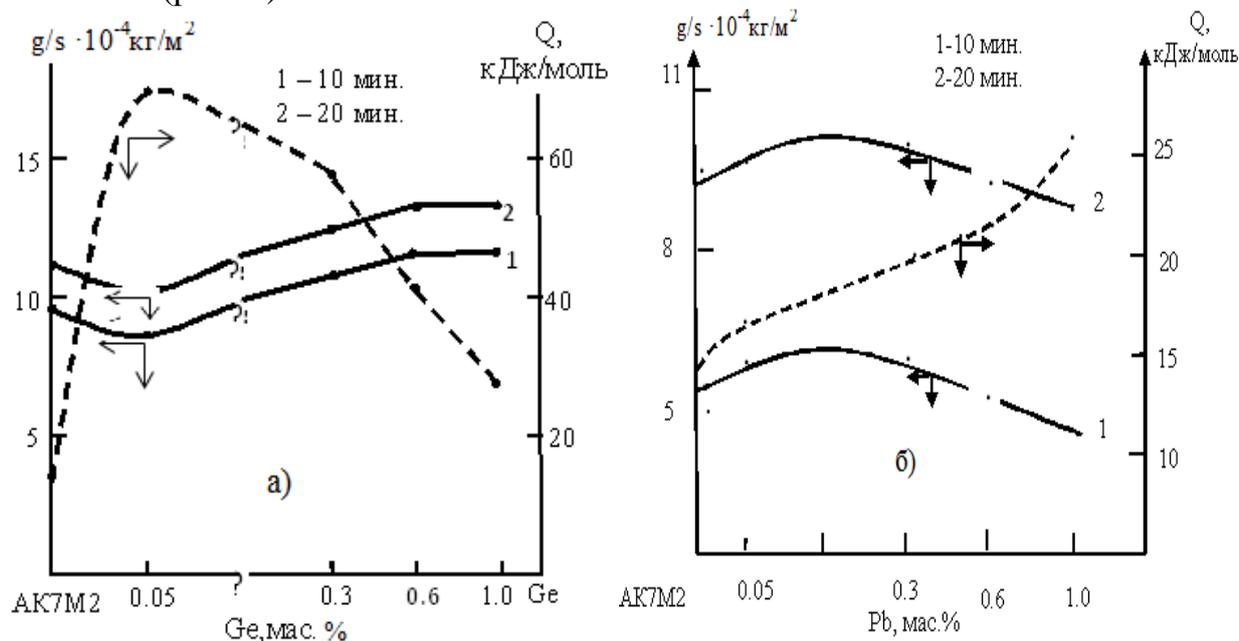


Рисунок 7. Изохроны окисления сплава АК7М2, модифицированного германием (а) и свинцом (б), при 823К.

Динамика изменения скорости окисления и энергии активации окисления сплава АК7М2 от содержания свинца показывает, что с повышением его

содержания скорость окисления уменьшается, а величина эффективной энергии активации сплавов при этом увеличивается (рис. 7). Это согласуется с изменением свойства элементов в пределах подгрупп. Изменения средней скорости окисления сплавов находятся в зависимости от электронного строения и кристаллической структуры, активности, растворимости и других свойств модифицирующего компонента в исходном сплаве.

Продукты окисления сплавов исследовались с использованием различных методов физико-химического анализа, в частности, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Из данных ИК- спектров продуктов окисления сплава АК7М2 с германием, представленных в таблице 14, видно, что в продуктах окисления сплава АК7М2 + Ge доминирующей фазой является γ - Al_2O_3 , что подтверждается наличием частот поглощения при 427, 465, 500, 615, 650, 775, 1100 cm^{-1} . В ИК-спектрах продуктов окисления указанных сплавов также обнаружены полосы поглощения, которые отнесены нами к оксидам SiO_2 и GeO_2 .

Таблица 14. Фазовый состав продуктов окисления сплава АК7М2 с германием

Содержание германия в сплаве АК7М2, мас. %	Частоты ИК- спектров, cm^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным РФА
0.0	465, 505, 670, 775, 1095	γ - Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO_2
0.3	460, 610, 650, 1100, 700,	γ - Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2
0.6	460, 610, 1100,	γ - Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2
1.0	460, 600, 1100,	γ - Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2

В дальнейшем с увеличением содержания германия в сплавах доля оксида германия возрастает, и это играет существенную роль в формировании защитной пленки, что очевидно на изохроне окисления.

В таблице 15 обобщена средняя скорость окисления и величины эффективной энергии активации процесса окисления сплава АК12, модифицированного РЗМ и сурьмой различной концентрации. Среди сплавов с РЗМ и сурьмой наибольшее значение величины эффективной энергии активации имеют сплавы со скандием, неодимом и сурьмой. Данная зависимость также подтверждается сравнением значений средней скорости окисления сплава АК12, модифицированного по 0.10 мас. % РЗМ, в зависимости от порядкового номера модифицирующего компонента при температуре 823К (рис. 8).

Таблица 15. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12, модифицированного Sc, Y, Ce, Pr, Nd и Sb

Содержание Sc, Y, Ce, Pr, Nd и Pb в сплаве АК12, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	723	2.65	139.75
	773	3.10	
	823	3.40	
0.1 Sc	723	2.29	155.35
	773	2.55	
	823	3.12	
0.5 Sc	723	2.10	166.46
	773	2.45	
	823	2.91	
0.1 Y	723	2.46	76.40
	773	2.65	
	823	3.42	
0.5 Y	723	2.63	38.22
	773	2.80	
	823	3.54	
0.1 Ce	723	2.55	50.02
	773	3.40	
	823	3.51	
0.5 Ce	723	3.45	24.13
	773	3.61	
	823	3.72	
0.10 Pr	723	2.41	50.11
	773	3.35	
	823	3.54	
0.50 Pr	723	2.41	19.23
	773	3.31	
	823	3.50	
0.10 Nd	723	2.22	177.62
	773	2.65	
	823	2.74	
0.50 Nd	723	2.10	192.16
	773	2.18	
	823	2.60	
0.10 Sb	723	2.25	163.42
	773	2.50	
	823	2.85	
0.50 Sb	723	2.10	173.53
	773	2.41	
	823	2.70	

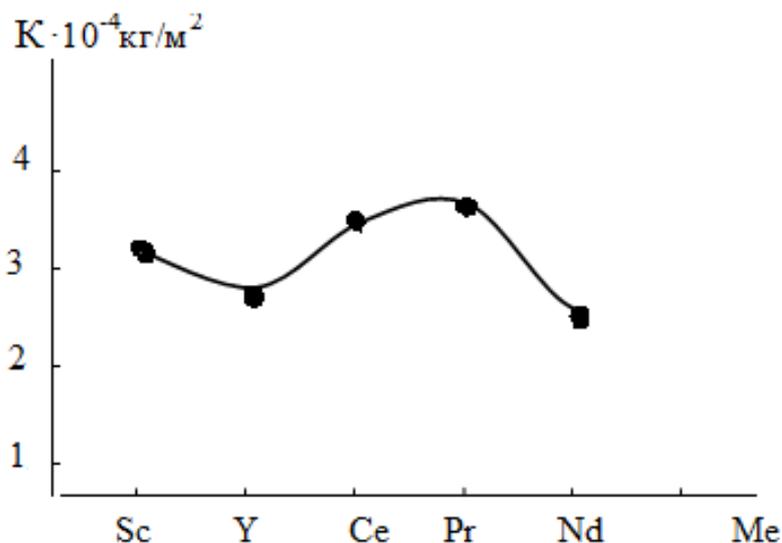


Рисунок 8. Сравнительная зависимость изменения средней скорости окисления сплава АК12, содержащего по 0.1 мас.% РЗМ и сурьмы, от порядкового номера модифицирующего компонента при 823К.

На рисунке 9а приведены квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего 0.10 мас.% неодима, в твердом состоянии. Кинетические кривые окисления подчиняются гиперболическому закону. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 25-30-й минуте. При температуре 823К максимальное значение величины $\Delta g/S$ равняется $4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^2$. Эффективная энергия активации окисления составляет величину 177.5 кДж/моль.

Процесс окисления сплава АК12, содержащего 0.50 мас.% неодима, (рис. 9б) подчиняется гиперболическому закону и характеризуется относительно низкими скоростями окисления по сравнению с предыдущим составом. Эффективная энергия активации окисления достигает 192.8 кДж/моль.

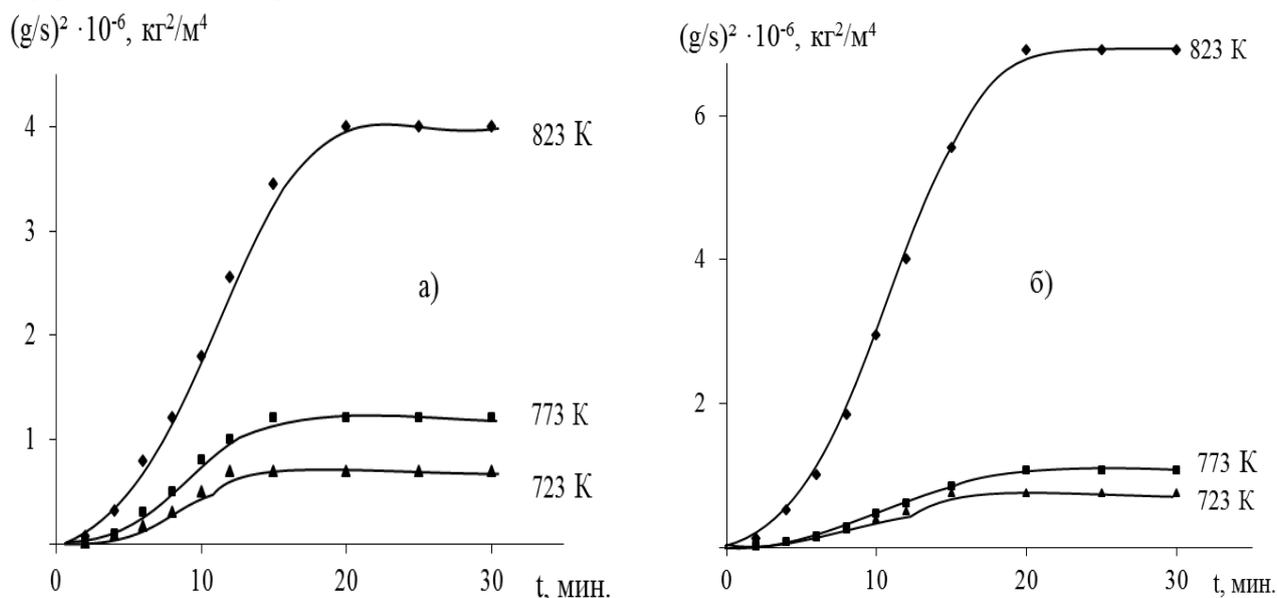


Рисунок 9. Квадратичные кривые окисления сплава АК12, модифицированного неодимом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б), в твердом состоянии.

Окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, что видно из кривых зависимостей $(g/s)^2-t$ (рис. 9), которые не укладываются на прямые линии, а также из аналитических зависимостей $Y=Kt^n$, где $n=2\div 4$ (табл.16).

Таблица 16. Результаты обработки кривых окисления сплава АК12, модифицированного неодимом, в твёрдом состоянии

Содержание неодима в сплаве АК12, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициента корреляции, R^2 , %
0.0	723	$y=0,000x^4-0,003x^3 + 0,008x^2 + 2,248x$	0.993
	773	$y=2E-05x^4-0,001x^3 - 0,038x^2 + 1,988x$	0.983
	823	$y=0,000x^4+0,000x^3 - 0,068x^2 + 1,904x$	0.978
0.10	723	$y= - 0,002x^3 + 0,051x^2 - 0,102x$	0.996
	773	$y= - 0,001x^3 + 0,022x^2 - 0,041x$	0.993
	823	$y= - 0,000x^3 + 0,014x^2 - 0,024x$	0.974
0.50	723	$y= - 0,003x^3 + 0,083x^2 - 0,193x$	0.997
	773	$y= - 0,000x^3 + 0,012x^2 - 0,029x$	0.997
	823	$y= - 1E-05x^4-0,000x^3+0,012x^2 - 0,028x$	0.974

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, в твердом состоянии, установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

-установлено, что окисления сплавов подчиняются гиперболическому закону со средней скоростью порядка $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$;

-выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы со скандием, иттрием, неодимом и сурьмой, а максимальные – относятся к сплавам, модифицированным церием и празеодимом;

-установлено, что добавки РЗМ (Sc, Y, Nd) и Sb в пределах 0.05-0.10 мас.% уменьшают окисляемость исходных сплавов (АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2);

-определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из одинарных оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Sc_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , GeO_2 , а также оксидов шпинельного типа Al_2SiO_3 , ScAlO_3 , PrAlO_3 , NdAlO_3 .

Таким образом, имеет место прямая связь между окисляемостью и физико- химическими свойствами модифицированных сплавов. В целом, модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой (0.005-1.0 мас.%), позволяет рекомендовать их

в качестве конструкционных материалов для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ

Таким образом, из синтезированных сплавов различного состава отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца сплавов в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в среде электролите NaCl.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-кремниевых сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12, АК12М2, модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой, проводилось в среде электролита 0.03, 0.3, 3.0% NaCl.

Результаты коррозионно-электрохимического исследования алюминия различной степени чистоты в обобщенном виде представлены в таблице 17. На примере алюминия марки А995 исследовано влияние концентрации хлорид-иона на скорость коррозии сплавов. Видно, что с увеличением степени разбавления электролита 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 электролите NaCl различной концентрации свидетельствуют о разной динамике формирования защитной оксидной пленки.

Таблица 17. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминия различной чистоты, в среде электролита NaCl

Марка алюминия	C _{NaCl} , мас.%	Электрохимические потенциалы, (х.с.э.), В					Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	-E _{кор.}	ΔE _{пс}	А·м ⁻²	г·м ⁻² ·ч ⁻¹
А6 (99.6% А1)	3.0	0.730	0.625	0.700	0.760	0.105	0.024	8.04·10 ⁻³
А995 (99.995% А1)	3.0	0.950	0.680	0.750	0.960	0.270	0.003	1.01·10 ⁻³
	0.3	0.850	0.620	0.680	1.12	0.230	0.006	2.01·10 ⁻³
	0.03	0.760	0.540	0.600	1.16	0.220	0.009	3.01·10 ⁻³
А5N (99.9999% А1)	3.0	0.955	0.740	-	1.18	0.215	0.00048	1.65·10 ⁻⁴

Исследования поведения алюминия различной степени чистоты, в среде электролита 3% ного NaCl показали, что электрохимические характеристики, как E_{по.}, E_{реп.} и E_{кор.}, достаточно сильно зависят от степени чистоты металла, их величины изменяются в широком интервале (например E_{по.} от -0.625 для А5 до

-0.740 В для алюминия марки А5N, $E_{кор.}$ 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 (табл. 17).

Динамика изменения потенциала свободной коррозии при увеличении времени выдержки, в среде электролита 3%-ного 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, модифицированных лантаном и скандием, данный процесс завершается в течение 30-40 мин, что свидетельствует об ускорении процесса формирования защитного оксидного слоя у модифицированных сплавов по сравнению с исходным сплавом. У особо чистого алюминия, сплава АК1, а также модифицированных 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, модифицированный 0.005-0.5% La, 0.1% Sc (табл.18).

Таблица 18. Сравнительные анодные характеристики алюминия А5N и сплава АК1, модифицированного лантаном и скандием, в среде электролита 3%-ного NaCl

Содержание La и Sc в сплаве АК1, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{корр.}, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^{-3}, \text{г/м}^2 \cdot \text{час}$
А5N	0.955	1.175	0.730	0.440	0.00049	0.16
АК1	0.938	1.157	0.745	0.421	0.00056	0.18
0.005 La	0.819	1.384	0.675	0.765	0.00052	0.16
0.05 La	0.807	1.367	0.672	0.750	0.00058	0.19
0.1 La	0.778	1.365	0.670	0.752	0.00060	0.20
0.5 La	0.768	1.375	0.668	0.748	0.00064	0.21
0.005 Sc	0.835	1.148	0.678	0.476	0.00035	0.10
0.05 Sc	0.775	1.135	0.657	0.479	0.00029	0.08
0.10 Sc	0.765	1.068	0.650	0.338	0.00025	0.05

Добавки лантана и скандия независимо от их количеств увеличивают потенциал свободной коррозии. При этом величина сдвига потенциала в область положительных значений у модифицированных 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 электролит. Если установившийся потенциал коррозии немодифицированного 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. 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.

Учитывая механизм коррозии литейных алюминиевых сплавов (АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами и элементами подгруппы германия, исследования были направлены на определение влияния легирующих элементов 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.

Результаты исследования анодного поведения сплавов АК1 и АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами, приведены в таблице 19. Видно, что питтингоустойчивость сплавов при росте концентрации редкоземельных металлов до 0.5 мас.% увеличивается и наблюдается сдвиг потенциала питтингообразования в область более положительных показателей.

Таблица 19. Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов АК1 и АК1М2, модифицированных редкоземельными металлами, в среде электролита 3%-ного NaCl

Сплав	Содержание РЗМ, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.10	0.50
АК1+Er	0.745	0.625	0.635	0.615	0.630
АК1+Yb	0.760	0.666	0.678	0.678	0.675
АК1М2+Sc	0.775	0.638	0.650	0.630	0.615
АК1М2+Y	0.764	0.575	0.475	0.448	0.425

Результаты исследования скорости коррозии сплавов АК1 и АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами, в среде 3%-ного NaCl, приведены в таблице 20. Видно, что с ростом содержания РЗМ до 0.05 мас.% скорость коррозии плавно снижается и при дальнейшем увеличении содержания РЗМ до 0.1 и 0.5 мас.% скорость коррозии сплавов АК1 и АК1М2 АК1 и АК1М2 начинает незначительно увеличиваться.

Таблица 20. Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м² · час) сплавов АК1 и АК1М2, модифицированных РЗМ, в среде электролита 3-ного NaCl

Системы	Содержание РЗМ, мас.%				
	0.0	0.005	0.05	0.10	0.50
АК1+Er	1.58	2.90	2.75	5.30	5.40
АК1+Yb	1.63	2.28	2.38	4.45	4.78
АК1М2+Sc	8.18	7.85	5.65	6.30	6.50
АК1М2+Y	8.09	5.60	3.76	4.55	5.35

Результаты исследования скорости коррозии, модифицированных элементами подгруппы германия, оловом, свинцом сплава АК7М2, в зависимости от концентрации электролита NaCl, представлены в таблице 21.

С увеличением концентрации элементов подгруппы германия в сплаве АК7М2 наблюдается увеличение скорости коррозии, за исключением отдельных составов.

Таблица 21. Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом, в среде электролита 3%-ного NaCl

Сплав АК7М2, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
	$-E_{\text{св. кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{по.}}$	$\Delta E_{\text{пас.}}$	$i_{\text{кор.}}$, А/м ²	K, г/м ² .ч
(Al)A7	0.750	0.750	0.640	0.370	0.009	0.003
АК7М2	0.633	0.775	0.670	0.350	0.025	0.008
0.05Ge	0.630	0.760	0.600	0.300	0.023	0.007
0.3 Ge	0.604	0.750	0.620	0.450	0.020	0.006
0.6 Ge	0.595	0.780	0.620	0.500	0.035	0.011
1.0 Ge	0.595	0.770	0.6207	0.450	0.045	0.015
0.05Sn	0.665	0.820	0.620	0.600	0.035	0.012
0.3 Sn	0.680	0.850	0.580	0.500	0.06	0.020
0.6 Sn	0.880	0.950	-	-	0.10	0.033
1.0 Sn	1.080	1.060	-	-	0.20	0.067
0.05Pb	0.570	0.730	0.560	0.410	0.025	0.008
0.3 Pb	0.560	0.670	0.575	0.440	0.040	0.013
0.6 Pb	0.565	0.660	0.570	0.450	0.040	0.013
1.0 Pb	0.580	0.650	0.560	0.600	0.035	0.011

Таблица 22. Зависимость скорости коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г·м⁻²·ч⁻¹) сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой, от концентрации электролита NaCl

Содержание сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2, мас.%	Концентрация NaCl, мас.%		
	0.03	0.3	3.0
АК12			
0.0	0.580	0.640	0.715
0.01	0.564	0.620	0.707
0.05	0.515	0.610	0.670
0.10	0.500	0.590	0.665
0.50	0.480	0.570	0.644
1.0	0.440	0.550	0.620
АК12М2			
0.0	0.445	0.534	0.593
0.05	0.400	0.520	0.530
0.50	0.340	0.500	0.515
1.00	0.320	0.480	0.500
3.00	0.320	0.472	0.484

При погружении образцов в раствор во всех случаях потенциал коррозии спустя некоторое время смещается в положительную сторону. Если у

немодифицированных сплавов АК12 и АК12М2 стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у модифицированных сплавов это происходит в два раза быстрее, в течение 25-40 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок сурьмы.

Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0.03% NaCl скорость коррозии немодифицированного сплава составляет – 0.580 В, а у сплава, содержащего 1 мас.% сурьмы, –0.440 В (табл. 22, 23).

Таблица 23. Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования (- $E_{п.о.}$, В) сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой, в среде электролита NaCl

Содержание сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2, мас.%	Концентрация NaCl, мас.%		
	0.03	0.3	3.0
АК12			
0.0	0.458	0.544	0.650
0.01	0.436	0.520	0.640
0.05	0.384	0.500	0.620
0.10	0.353	0.480	0.600
0.50	0.322	0.460	0.595
1.0	0.318	0.420	0.580
АК12М2			
0.0	0.460	0.500	0.550
0.05	0.440	0.475	0.520
0.50	0.420	0.450	0.500
1.00	0.410	0.430	0.480
3.00	0.400	0.416	0.480

В целом проведенные исследования анодного поведения алюминиевых сплавов с добавкой редкоземельных металлов и элементов подгруппы германия, в нейтральной среде электролита 0.03; 0.3; 3%-ного NaCl показывают уменьшение коррозионной стойкости за счет оптимизации их состава: концентрация модифицирующего компонента должна составлять 0.005-0.05 мас.%. Скорость коррозии данных сплавов уменьшается в 1.5–3 раза по сравнению с исходными сплавами.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости модифицирования сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 редкоземельными металлами и элементами подгруппы германия, а также изучении их физико-химических свойств с целью, использования в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах; конструкционных материалов для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности.

2. Впервые в режиме “охлаждения” исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ в диапазоне 298,15К–800К. Определено, что при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов от концентрации модифицирующего компонента увеличиваются. Энергия Гиббса сплавов характеризуется обратной зависимостью, т.е. от температуры – уменьшается, от содержания модифицирующего компонента – растёт.

3. Методом монотонного разогрева определены теплопроводность сплава АК7М2, модифицированного элементами подгруппы германия в зависимости от концентрации и температуры. Выявлено, что теплопроводность сплава АК7М2, модифицированного германием и свинцом больше, чем у сплавов с оловом в исследованном интервале температур 298К-673К. Теплопроводность сплава АК7М2, от содержания модифицирующего элементов подгруппы германия температуры уменьшается.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, сурьмой и элементами подгруппы германия, кислородом воздуха, в твердом состоянии. Показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, а средняя скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹.

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

- определено, что у сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), наблюдается общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве редкоземельного металла до 0.05 мас.%; величины привеса оксидной плёнки сплава АК1М2 с редкоземельными металлами близки между собой. Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием РЗМ до 0.5 мас.% при переходе от скандия к неодиму увеличивается. У сплава АК1М2, модифицированных 0.5 мас.% РЗМ, эффективная энергия активации от скандия к празеодиму растёт, к неодиму – уменьшается;

- выявлено, что наиболее минимальные значениями скорости окисления обладает сплав АК1М2 со скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, а максимальные относятся к сплавам АК12 и АК12М2, модифицированным скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и сурьмой;

- установлено, что добавки РЗМ (Sc, Y, Nd) и Sb 0.05 - 0.1 мас.% уменьшают окисляемость сплавов (AK1, AK1M2, AK12 и AK12M2);

- выявлено, что добавки Ge до 0.05 мас.% уменьшают скорость окисления сплава AK7M2, о чем свидетельствует увеличение значения эффективной энергии активации процесса окисления от 14.7 до 79.8 кДж/моль, которая с повышением содержания Ge до 1.0 мас.% снова падает до 25.2 кДж/моль. Величина истинной скорости окисления меняется в пределах $(4.30-6.00) \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) в зависимости от количества модифицирующего компонента;

- показано, что среди РЗМ наиболее эффективными модифицирующими компонентами являются скандий и церий, которые значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов AK1M2, AK12 и AK12M2.

- установлено, что эффективная энергия активации процесса окисления в зависимости от состава изменяется для сплава AK1M2 с РЗМ от 149.9 до 53.7 кДж/моль; AK7M2-Ge (Pb, Sn) от 13.72 до 63.22 кДж/моль, а для сплавов AK12-РЗМ от 139.8 до 19.1 кДж/моль, соответственно при содержании модифицирующего компонента 0.005-3.0 мас.%.

5. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлен фазовый состав сплавов AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2 с РЗМ и элементами подгруппы германия продуктов их окисления и их роль в формировании процесса окисления. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из одинарных оксидов γ -Al₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, GeO₂, а также оксидов шпинельного типа Al₂SiO₃, ScAlO₃, PrAlO₃, NdAlO₃.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме исследованы коррозионно-электрохимические параметры алюминиево - кремниевых сплавов AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2, модифицированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Ce, Pr, Nd) и элементами подгруппы германия, в среде электролита 0.03-, 0.3- и 3%-ного NaCl.

Установлены следующие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик исследованных сплавов:

- показано, что зависимость потенциала свободной коррозии исходных сплавов AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2 от содержания РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой имеет экстремальный характер, то есть добавки модифицирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов в положительную область, однако при концентрациях более >0.1 мас.% модифицирующего элемента величина $E_{св.корр.}$ сплавов последовательно смещается отрицательном направлении оси ординат;

- выявлено, что увеличение концентрации хлорид-иона способствует уменьшению величины электрохимических потенциалов сплавов;

- показано, что анодные ветви поляризационных кривых модифицированных сплавов, в среде электролита NaCl смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривым для исходных сплавов AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;

- выявлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов с ростом концентрации модифицирующего элемента (0.005-1.0 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2. Это объясняется образованием продуктов коррозии, отличающихся устойчивостью к хлорид-ионам, в среде электролита NaCl различной концентрации;

- установлено, что модифицирование сплава АК1М2 до 0.5 мас.% иттрием уменьшает скорость коррозии, в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Повышение концентрации хлорид-иона в электролите способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и увеличению скорости их коррозии;

- определено, что переход от алюминия особой чистоты к алюминию технической чистоты приводит к увеличению скорости коррозии примерно в 20 раз. Добавки лантана и скандия к сплаву АК1 почти в 2 раза повышают его коррозионную стойкость;

- сравнение микроструктур сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, показывает, что сплавы со скандием, церием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с иттрием, празеодимом, неодимом. Это даёт основание резюмировать, что среди указанных элементов периодической таблицы скандий и церий являются более эффективными модификаторами структуры Al-Si сплавов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Монографии:

1. Ниёзов, Х.Х. Сплавы особоочистого алюминия с редкоземельными металлами: монография / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Душанбе: ООО «Сармад-Компания», 2017. - 146 с.
2. Бердиев, А.Э. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов. Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. –152с.

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и включенных в системы цитирования РИНЦ:

3. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2, модифицированного празеодимом и неодимом/ И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З. Низомов, А.Э. Бердиев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2017. -№3(21). -С. 32-39.
4. Бердиев, А.Э. Кинетика окисления сплава АК1М2, модифицированного

- иттрием в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // *Металлы*. -2017. -Т.2. -№2. -С.47-51.
5. Саидов, Р.Х. Влияния добавок некоторых металлов на кинетику окисления сплава Al_4Sr в жидком состоянии / Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Д.Б. Эшова // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. -2016. -№4(18). -С. 8-13.
 6. **Бердиев, А.Э.** Сравнительное исследование влияния добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе осочистого алюминия / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // *Журнал прикладной химии*. -2015. -Т.88. -№ 5. -С.887-891.
 7. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления сплава АК7М2 + 0,05%Sr, легированного германием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. -2014. -№4. -С. 21-24.
 8. **Бердиев, А.Э.** Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. -2014. -Т.17. -№3(67). -С.224-227.
 9. Осими Окил, Анодное поведение сплава АК12, модифицированного сурьмой в среде электролита NaCl / Осими Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев** // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. -2014. -Т.57. -№7. -С.84-87.
 10. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления твердого сплава АК7М2, модифицированного германием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов, М.М. Сангов // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. -2013. -Т.56. -№3. -С. 28-30.
 11. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК12, модифицированного скандием кислородом из газовой фазы / Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, С.С. Гулов // *Приднепровский научный вестник*. -2013. -№8(144). -С. 10-14.
 12. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1М2, модифицированного скандием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. -2012. -Т.14. -№4(1). -С.112-115.
 13. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // *Цветные металлы*. -2012. -№12. -С.82-85.
 14. Ганиев, И.Н. Тройные диаграммы состояния алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, М.М. Хакдодов, **А.Э. Бердиев** // *Металловедение и термическая обработка металлов*. -2002. -№2. -С. 10.
 15. **Бердиев, А.Э.** Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК12 в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.Т. Бадурдинов // *Доклады АН Республики Таджикистан*. -2016. -Т.59. -№11-12. -С.509-513.
 16. 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.35-38.

17. Саидов, Р.Х. Влияния скандия и неодима на кинетику окисления сплава Al_4Sr в жидком состоянии / Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Д.Б.Эшова // Доклады АН Республики Таджикистан. -2015. -Т.58. -№3. -С. 248-251.
18. 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.
19. Зокиров, Ф.Ш. Температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12М2 / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрахимов, **А.Э. Бердиев** // Вестник Технологического университета Таджикистана. - 2014. -№1(22). -С. 22-24.
20. Осими Окил. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твёрдом состоянии/ Осими Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№10. - С.805-809.
21. Бадурдинов, С.Т. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК12 / С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Х.П. Султонмамадов // Вестник Таджикского технического университета. -2012. -№2(18). -С.48-50.
22. Низомов, З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№11. -С.917-921.
23. Бадурдинов, С.Т. Потенциодинамическое исследование сплава АК12, модифицированного скандием, в среде электролита NaCl / С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№6. -С.485-488.
24. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного германием, в среде 3% электролита NaCl / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев** // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук. -2011. -№3. -С.97-101.
25. Гулов, С.С. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК7М2+0.05%Sr, модифицированного германием, в среде 3% раствора NaCl / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. -№6. -С.460-464.
26. Ганиев, И.Н. Ликвидус системы Al-Si-YAl₂ / И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, **А.Э. Бердиев**, С.С. Гулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№4. -С. 275-278.
27. Ганиев, И.Н. Окисление кислородом газовой фазы сплава АК12, модифицированного празеодимом/ И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№11. -С.841-844.
28. Гулов, С.С. Влияния свинца на кинетику окисления твердого сплава АК7М2 / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Вестник Таджикского технического университета. -2008. -№3. -С.30-35.
29. Ганиев, И.Н. Политермические разрезы системы Al-Si-YAl₂ / И.Н.Ганиев,

М.М.Сангов, **А.Э. Бердиев**, С.С.Гулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№2. - С.126-129.

30. Сангов, М.М. Окисление кислородом из газовой фазы сплава АК12, модифицированного церием / М.М. Сангов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. -Т.46. -№1. - С.24-29.
31. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплава АК1, модифицированного в среде 3%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. -2003. - Т.46. -№1.-С.58-62.
32. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплава АК1, модифицированного скандием / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Т. Убайдуллоев, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан. -2002. -№1. -С.51-54.
33. Убайдуллоев, Т. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии/ Т. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, А. Шамсиддинов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2001, т. 44, №1-2, С.71-75.
34. Убайдуллоев, Т. Особенности растворения скандия и иттрия в алюминиевом расплаве / Т. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд-ние физ.- мат., хим. и геолог. Наук. -2001. -№1. -С.122-132.

Изобретения по теме диссертации:

35. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 203, МПК С22С21/00. Литейный сплав на основе алюминия / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, Гулов С.С., Сангов М.М. / №0800257; заявл. 17.11.2008; опубл. 31.12.2008, Бюл. 53, 2009.-2 с.
36. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 452, МПК С22С21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, Гулов С.С., Сангов М.М. [и др.] /№1100641; заявл.11.07.2011; опубл.05.09.2011, Бюл. 65, 2011.-2 с.
37. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 753, МПБ 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.
38. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 878, МПК С22С21/00. Способ получения модифицированных силуминов с наименьшей окисляемостью / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, [и др.] / №1601050; заявл. 08.06.2016; опубл. 23.02.2018, Бюл. 133, 2017.-2 с.
39. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 777, МПК С22С21/04 Способ повышения устойчивости алюминиево-кремниевых сплавов к высокотемпературному окислению /**А.Э.Бердиев**, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, М.М.Сангов, Осими Окил, Ф.Ш.Зокиров // №1500993; заявл. 11.12.2015; опубл.14.07.2016. -Бюл.120. -2016. - 6с.

Статьи, опубликованные в материалах международных конференций:

40. Зокиров, Ф.Ш. Анодное поведение сплава АК12М2, модифицированного бариером, в среде электролита NaCl / Ф.Ш.Зокиров, И.Н.Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. V-Межд. науч.-практ. конф. «Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации». –Пенза. -2017. -С. 49-52.
 41. **Бердиев, А.Э.** Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, содержащего неодимом с кислородом газовой фазы / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.Т. Бадурдинов // Мат. Межд. науч.-практ. конф. «Технические науки в мире: от теории к практике». -Ростов -на-Дону. -2016. -С.46-51.
 42. Назаров, Х.М. Электрохимическая коррозия сплава АК12, модифицированного сурьмой в среде электролита 0,03%-ного NaCl / Х.М. Назаров, Осими Окил, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. V-Межд. науч.-практ. конф.. –Киев. -2014. -С.103.
 43. **Бердиев, А.Э.** Термодинамические функции сплава АК1М2, модифицированного неодимом / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Х.Д. Дадаматов // Межд. науч.-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», посвященная 50-летию Тюменского индустриального института. -Тюмень. -2013. -С.88-93.
 44. Бадурдинов, С.Т. Влияние скандия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита NaCl / С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. Межд. науч. -практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» Абишевские чтения. -Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. –Казахстан. -2011. -С.166-168.
 45. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного свинцом в среде 3%-ного раствора NaCl / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев** // Мат. Межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения. -Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. –Казахстан. -2011. -С.172-174.
 46. Убайдуллоев, Т. Особенности растворения скандия и иттрия в жидком алюминии / Т. Убайдуллоев, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.И. Ганиева // Мат. I- Межд. науч.- техн. конф. «Генезис, теория и технология литых материалов». -Владимир- Суздаль. -2002. -С. 129-130.
 47. Ганиев, И.Н. Модифицирование вторичных силуминов бариером и сурьмой / И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев** // I-Межд. науч.-техн. конф. «Генезис, теория и технология литых материалов». -Владимир-Суздаль. -2002. -№2. -С. 27-28.
 48. Ганиев, И.Н. Тройные диаграммы состояния алюминия с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Хакдодов М.М, **А.Э. Бердиев**// Сб. тр. 5-го собрания металлургов России. –Краснодар. -2001. -С. 221-222.
 49. Осими Окил. Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, с сурьмой с кислородом газовой фазы / Осими Окил, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Х.О. Одинаев // Мат. V- Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». –Чкаловск. -2014. -С.82-83.
-

50. Осими Окил. Кинетика окисления сплава АК12М2, в твердом состоянии / Осими Окил, **А.Э. Бердиев**, Х.М. Назаров // Мат. V- Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан». –Чкаловск. -2014. -С.84-86.
51. **Бердиев, А.Э.** Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АК7М2, модифицированного свинцом в среде электролита NaCl / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов // Мат. Межд. науч. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». –Душанбе. –ТНУ. -2013. -С.25-27.
52. Бадурдинов, Т.С. Окисление сплава АК12, модифицированного скандия / Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. V-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». –Душанбе. –ТТУ. -2011. Ч.1. -С.302-303.
53. Ниёзов, Х.Х. Влияние иттрия на электрохимические характеристики сплава АК1М2 / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов // Мат. V-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». Душанбе. –ТТУ. -2011. -Ч.1. -С.309-313.
54. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1+2% Cu, модифицированного РЗМ / З.Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х. Ниёзов, **А.Э. Бердиев** // Межд. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред».-Душанбе.-ТНУ. -2011. -С.184-187.
55. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного германием в среде 3%-ного раствора NaCl / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.И. Ганиева // Мат. IV-й Межд. науч.- практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе. -2010. -С.154-156.
56. **Бердиев, А.Э.** Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, содержащего гольмия с кислородом газовой фазы / **А.Э. Бердиев**, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // Мат. Межд. конф. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе. -2006. -С.96–98.
57. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления сплава АК 12, легированного эрбием / **А.Э. Бердиев**, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // Мат. II-Межд. науч.- практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвященной 50 - летию ТТУ–ТПИ. –Душанбе. -2006. -С. 252-254.

Статьи, опубликованные в материалах республиканских конференций, симпозиумах, форумах и семинарах:

58. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, модифицированного эрбием и иттербием / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, **А.Э. Бердиев** // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения». -Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИС

и С» в г. Душанбе. -2016. -С.45-48.

59. **Бердиев, А.Э.** Температурная зависимости теплопроводности сплава АК7М2, модифицированного германием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов // Мат. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки», Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИС и С» в г. Душанбе. -2015. -С. 25-26.
60. Осими Окил. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12, модифицированной сурьмой / Осими Окил, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.Ф. Иброхимов // Респ.. науч.-практ. конф. "Роль КГУ в подготовке педагогических кадров", посвященной 70-летию вуза. –Куляб. - 2015. -С.45-47.
61. **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 // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». – Душанбе. -ТГПУ им. С. Айни. -2014. -С.67-70.
62. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного празеодимом / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», -Душанбе. –ТНУ. - 2013. -С.65-66.
63. **Бердиев, А.Э.** Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного оловом в среде электролита NaCl / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов // Мат. респ. науч. -практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». -Душанбе. –ТУТ. -2013. -С.9-10.
64. **Бердиев, А.Э.** Влияния скандия на кинетику окисления сплава АК12, в твердом состоянии/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Т.С. Бадурдинов // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». –Душанбе. –ТУТ. -2013. -С.7-8.
65. Бадурдинов, Т.С. Влияния иттрия на окисления сплава АК12/ Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Мат. респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16- сессии верховного совета и 15 летию дня национальной солидарности. –Душанбе. –ТТУ. -2012. -С.87-90.
66. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** и др. //Мат.. респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16-сессии Верховного Совета и 15-летию дня национальной солидарности. – Душанбе. –ТГПУ. -2012. -С.87-90.
67. **Бердиев, А.Э.** Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного оловом в среде электролита NaCl / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов // Мат. респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16-й сессии Верховного Совета и 15-летию Дня государственной независимости. –

Душанбе. -2012. -С.93-96.

68. **Бердиев, А.Э.** Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев // VI- Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе. -2012. -С.10-13.
 69. **Бердиев, А.Э.** Влияния германия на окисления сплава АК7М2, в твердом состоянии/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов, А.Х. Хакимов // Мат. респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16-й сессии Верховного Совета и 15-летию Дня государственной независимости. – Душанбе. –ТГУ. -2012. -С.93-96.
 70. **Бердиев, А.Э.** Теплофизические свойства сплава АК7М2, модифицированного элементами подгруппы германия и стронцием/ А.Э. Бердиев, С.С. Гулов // Мат. респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства» посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50 летию образованию «Механико-технологического факультета». –Душанбе. –ТГУ. - 2011. -С.92-93.
 71. **Бердиев, А.Э.** Влияние иттрия и скандия на коррозионно-электрохимическое поведение литейного сплава АК12 / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // Мат. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений». –Душанбе. -2009. -С.63-65.
 72. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление твёрдого сплава АК7М2, модифицированного германием / И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, С.С. Гулов // Материалы научно-практ. конф. «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений». –Душанбе. -ТГПУ им. С. Айни. -2009. -С.61-63.
 73. Гулов, С.С. Окисление сплава АК7М2, модифицированного оловом/ С.С. Гулов, **А.Э. Бердиев**// Мат. науч.-практ. конф. VI- Нумановских чтений. – Душанбе. -Институт химии АН Республики Таджикистан. -2009. -С.190-192.
 74. Сангов, М.М. Фазовый состав и коррозионно - электрохимическое поведение сплава АК 12, модифицированного иттрием / М.М. Сангов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Т.С.Убайдуллоев, **А.Э.Бердиев** // Мат. меж-вуз. науч.-практ. конф. «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». –Душанбе. -2004. -С.35-36.
 75. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий- кремний- скандий / И.Н. Ганиев, Т. Убайдуллоев, **А.Э. Бердиев**, К.А. Рахмонов // Мат. науч.-практ. конф. «16- сесии Шурои оли Республики Таджикистан и её историческая значение в развитии науки и образования». –Душанбе. -2002. - С.98-99.
-

