

На правах рукописи



Попов Николай Александрович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ Al+PЗМ С РЕАКЦИОННЫМИ СРЕДАМИ
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 100-600°С**

специальность 02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Екатеринбург
2015**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Акашев Лев Александрович**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Кудяков Владимир Яковлевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей

Чикова Ольга Анатольевна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский государственный педагогический университет, профессор, зав. кафедрой технологии и экономики

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита диссертации состоится «15» декабря 2015 г. в 12-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Российской Академии наук или на сайте ИХТТ УрО РАН:
www.ihim.uran.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 004.004.01,
кандидат химических наук



Дьячкова Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами (R, PЗМ) нашли широкое применение в промышленности. Увеличение прочности алюминия при легировании небольшими добавками (до 5 ат.%) редкоземельных (Sc и лантаноиды) металлов определило их использование в производстве высокопрочных проводов линий электропередач [1]. Мелкодисперсные интерметаллические соединения $Al_{11}R_3$ (Al_3R) обуславливают увеличение прочности сплавов в широком интервале температур (до 200°C). Актуально изучение термической устойчивости таких сплавов.

Другим направлением использования сплавов Al+PЗМ являются порошки для металлических горючих топлив. Термоаналитические исследования [2] показали, что малые добавки (0.1 ат.%) в алюминий любого редкоземельного металла способствуют снижению температуры, которая соответствует максимальной скорости окисления, по сравнению с дисперсным алюминием марки АСД-4. В этом случае, максимальная скорость окисления возрастает в несколько раз. Исследование ультрадисперсных порошков алюминия с добавками La и Sm в качестве модельных топлив показало увеличение скорости горения на 50% по отношению к ультрадисперсному алюминию без легирующих добавок. Остается актуальным изучение влияния добавок редкоземельных металлов на термокинетические характеристики алюминия, в том числе на растрескивание барьерного слоя продуктов окисления на поверхности частиц.

Известны результаты дериватографии сплавов Al+PЗМ для температур выше 600°C, когда начинается интенсивное взаимодействие с кислородом воздуха [2]. При температурах до 600°C исследования процессов окисления сплавов Al+PЗМ не проводились, хотя именно на этом этапе формируются оксидные слои, предопределяющие кинетику процессов в высокотемпературной области. В этом случае оправдано применение эллипсометрии, как наиболее подходящего метода для исследований кинетики роста поверхностных пленок. Необходимость исследований обусловлена оптимизацией условий хранения металлических горючих, также представляет интерес изучение термической устойчивости сплавов Al+PЗМ при их использовании в качестве электрических проводников.

При окислении на воздухе порошков Al+PЗМ, также образуются промежуточные нитридные фазы. Экзотермическая реакция окисления приводит к значительному саморазогреву сплавов, что, в свою очередь, способствует их взаимодействию с азотом, как основным компонентом воздуха [2]. В данной работе изучалась возможность образования нитридных фаз при взаимодействии сплавов со средой, обогащенной азотом ($N_2/O_2 = 99\%/1\%$) в условиях постепенного нагрева образца и определялась роль легирующих добавок редкоземельных металлов в этом процессе. Полученные данные создают представление о закономерностях формирования нитридных фаз при увеличении степени легирования алюминия редкоземельными

металлами. Эти результаты актуальны при проектировании изделий из сплавов Al+РЗМ, эксплуатируемых в любых азотно-кислородных газовых смесях.

Кроме этого, в данной работе сплавы Al+РЗМ изучались для использования в гидрореагирующих топливах, где металлические порошки являются основным горючим веществом, отвечающим за удельный импульс [6]. Проведено исследование интенсивности взаимодействия сплавов с водой, как окислителем, в точке ее кипения, в зависимости от степени легирования алюминия редкоземельным металлом.

Таким образом, расширение представлений об активирующей способности различных РЗМ в алюминии в низкотемпературном интервале, исследование характера формирования поверхностных слоев при их взаимодействии с активными газовыми средами является актуальной задачей физической химии поверхности.

Исследования по теме диссертации поддержаны молодежным грантом РФФИ «Мой первый грант» № 12-02-31401 «мол_а» (Эллипсометрические исследования процессов окисления поверхности сплавов алюминий-РЗМ).

Цель работы - определение влияния добавок редкоземельных металлов на процесс взаимодействия алюминия с реакционными средами (воздух, азотно-кислородная смесь, вода) в интервале температур 100-600°C.

При низких температурах, для определения реакционной способности поверхности сплавов требуется метод измерений с высокой чувствительностью, а также с возможностью неразрушающего контроля поверхности *in-situ*, в атмосфере окисляющего газа. Необходим элементный и фазовый анализ продуктов химических превращений на поверхности. В связи с этим, для достижения цели работы были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование поверхности массивных образцов сплавов (Al+1-2,5 ат.%РЗМ и Al + 21-29 ат.%РЗМ)(модельные эксперименты) в процессе их взаимодействия с воздухом, азотно-кислородной смесью и водой на основе анализа их оптических параметров (показатель преломления, коэффициент поглощения, толщина поверхностных пленок)
2. Аттестация фазового состава поверхностных слоев образцов, исходных и прошедших термическую обработку в различных средах.
3. Исследование элементного состава металлической подложки и поверхностных пленок образцов, исходных и прошедших термическую обработку в различных средах.
4. Разработка методики определения доли активного металла в компактированном порошке алюминия методом эллипсометрии при его окислении.

Научная новизна работы заключается в следующем:

– Впервые методом эллипсометрии исследован процесс реакционного взаимодействия сплавов Al+РЗМ (La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu, 1-22ат.%)

в интервале температур 25-600°C с кислородом воздуха, азотно-кислородной смесью и кипящей водой.

- Показано, что характер взаимодействия сплавов Al+PЗМ с реакционными средами определяется нарушением сплошности оксидной пленки, типом и количеством легирующего металла.

- Установлено, что сплавы Al+PЗМ (1-2.5ат.%) при взаимодействии с кислородом воздуха термически устойчивы в интервале температур 25-400°C, оксидная пленка представляет собой смесь оксидов Al и PЗМ с преобладанием аморфного оксида алюминия и имеет непрерывную сплошную структуру. В интервале температур 400-600°C процесс окисления интенсифицируется за счет увеличения количества фаз оксидов PЗМ, нарушающих ее сплошность. В области температур 500-600°C кристаллизуется основной компонент оксидных пленок - Al_2O_3 , что приводит к еще большему увеличению скорости окисления исследованных сплавов.

– Методами электронной микроскопии и эллипсометрии показано, что окисление сплавов в большом содержанием интерметаллидов $Al_{11}R_3$ (~22ат.%) начинается при температуре ниже 400°C, и интенсифицируется за счет наличия фаз, более богатых PЗМ.

– Методами эллипсометрии, ИК- и Оже-спектроскопии установлено, что процессу взаимодействия с азотно-кислородной смесью в наибольшей степени подвергается металлический алюминий. При азотировании сплавов Al+PЗМ, легирующая добавка редкоземельного металла, активно взаимодействуя с примесным кислородом, препятствует формированию нитридных слоев на поверхности алюминия в данных экспериментальных условиях.

– Методами эллипсометрии, ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии показано, что при взаимодействии сплавов Al+PЗМ с кипящей водой активной реагирующей фазой является алюминий, несмотря на высокую химическую активность PЗМ.

– Разработана отражающая модель (номограмма) для применения эллипсометрии в исследовании кинетики окисления прессованных металлических порошков, которая позволяет проводить оценку содержания активного металла и толщину оксидного слоя порошков металлов и сплавов в процессе их взаимодействия с активных средами.

Практическая значимость работы. Результаты, полученные в данной работе, представляют интерес для оптимизации условий эксплуатации и хранения сплавов Al+PЗМ в атмосферных средах и воде как в виде порошков (металлические горючие вещества), так и массивном состоянии (электротехнические сплавы). Данные по взаимодействию сплавов Al+PЗМ и алюминия с азотом могут быть использованы в области синтеза наноразмерных нитридных слоев. Разработанный эллипсометрический метод исследования прессованных металлических порошков

позволяет определять долю активного металла, относительную устойчивость порошков при окислении на воздухе при низких температурах, где применение традиционных методов (например, волюмометрии), ограничено.

Личный вклад автора. Автором или при его личном участии получена основная часть экспериментальных результатов, приведенных в диссертационной работе. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем.

На защиту выносятся:

– Результаты по исследованию окисления поверхности сплавов Al+PЗМ методами эллипсометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии.

– Интерпретация экспериментальных данных по изучению взаимодействия сплавов Al+PЗМ с атмосферой азота методами эллипсометрии и Оже-электронной спектроскопии;

– Результаты исследования взаимодействия указанных сплавов с водой при температуре 100°C методами эллипсометрии, ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии.

– Способ определения оптических параметров: толщины оксида и доли активного металла, прессованных наноразмерных и ультрадисперсных металлических порошков при их окислении.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференции «Информационная школа молодого ученого» (г.Екатеринбург, 2011), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 6-10 февраля 2012), III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г.Москва, 2012), VII школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (г.Улан-Удэ, 2013), Международной конференции “Functional Materials-2013” (Украина, Гаспра, 2013).

Публикации. По основным результатам работы опубликованы 5 статей в научных журналах, рекомендуемых ВАК, 5 тезисов докладов конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на **126** страницах, включает **52** рисунка, **9** таблиц. Список цитируемой литературы содержит **113** наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность изучения начальных стадий взаимодействия сплавов алюминия с добавками редкоземельных металлов,

сформулирована цель работы, показаны ее научная новизна и прикладное значение.

В **первой главе** рассматриваются теоретические основы процессов окисления металлов и сплавов. Перечислены основные термодинамические и кинетические параметры, характеризующие процессы окисления. Сделан вывод, что механизм окисления поверхности сплавов Al+РЗМ в наибольшей степени подчиняется теории разупорядоченности Вагнера-Хауффе. Анализируются литературные данные об экспериментальных и теоретических исследованиях взаимодействия азота и воды с поверхностью алюминия. Рассмотрены физические основы метода эллипсометрии и показана его актуальность. Представлен общий вид основного уравнения эллипсометрии, а также его частный случай для однослойной отражающей модели. Широкий спектр возможностей эллипсометрического метода обосновывает его применение для изучения взаимодействия поверхности металлов и сплавов с активными газовыми и жидкими средами.

Вторая глава содержит описание методов синтеза и подготовки образцов сплавов Al+РЗМ для эллипсометрических измерений. С целью систематического исследования влияния добавок редкоземельных металлов на взаимодействие алюминия с воздухом, с азотно-кислородной смесью и водой, выбран ряд сплавов, которые имели химический состав, близкий к эвтектическому Al + 1-2.5ат.%R (где R – La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu). Кроме этого, синтезированы некоторые сплавы с химическим составом ближайшего к алюминию интерметаллида Al₁₁R₃ (La, Ce, Pr, Nd, Sm).

Все сплавы были получены сплавлением в вакуумной печи в среде гелия (марка ВЧ) при температурах 1500°С с последующим охлаждением в алундовых тиглях.

Таблица 1. Химический состав сплавов Al с РЗМ

№	Состав	№	Состав
1	Al + 2.57 ат.%La	13	Al + 21.5 ат.%La
2	Al + 2.57 ат.%Ce	14	Al + 28.9 ат.%Ce
3	Al + 2.54 ат.%Pr	15	Al + 22.8 ат.%Pr
4	Al + 1.5 ат.%Sm	16	Al + 22.5 ат.%Nd
5	Al + 2.25 ат.%Eu	17	Al + 22.4 ат.%Sm
6	Al + 2.0 ат.%Gd		
7	Al + 1.7 ат.%Tb		
8	Al + 2.5 ат.%Dy		
9	Al + 1.8 ат.%Ho		
10	Al + 1.0 ат.%Er		
11	Al + 1.0 ат.%Yb		
12	Al + 1.0 ат.%Lu		

Исходными материалами для получения сплавов являлся алюминий высокой чистоты 99.999% и редкоземельные металлы с составом не менее 99.87% основного металла. В таблице 1 приведен химический состав исследуемых сплавов.

Поверхность образцов для эллипсометрического исследования предварительно полировали алмазными пастами до получения зеркального отражения. Чистота обработки поверхности, согласно измерениям оптического профилометра, а также

техническим условиям производства алмазных паст, соответствует 11-12 классу шероховатости (Ra=0.047-0.051мкм). Затем образцы тщательно промывали в ацетоне и

спирте и отжигали в вакууме ($1 \cdot 10^{-7}$ торр) при температурах 450-500°C в течение 1 часа.

Для изучения взаимодействия сплавов Al+PЗМ с воздухом, образцы помещали в предварительно нагретую муфельную печь, подвергая их изотермическому окислению при температурах 400, 500, 600°C. Окисление сплавов во всех экспериментах проводилось ступенчато, с интервалами в 5, 10, 15 минут. Взаимодействие воды с поверхностью сплавов Al+PЗМ осуществляли погружением образцов в дистиллированную воду с температурой 100°C. Измерения эллипсометрических параметров проводили нулевым методом на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М после охлаждения образцов на воздухе до комнатной температуры. Таким образом получали временную зависимость изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ исследуемой поверхности при определенной температуре. Взаимодействие сплавов Al+PЗМ с азотно-кислородной смесью исследовали на установке, состоящей из эллипсометра ЛЭФ-3М, высокотемпературной вакуумной камеры, снабженной окнами из плавленого кварца, вакуумным насосом и клапаном для запуска инертного газа. Перед началом нагрева давление азота в камере составляло 0.123 МПа. Изучение взаимодействия азота с алюминием и сплавами проводили в условиях постепенного нагрева камеры в диапазоне температур 25 – 620 °С.

Для определения оптических констант тонких пленок и подложек на указанных исследуемых сплавах использован иммерсионный метод [4], который заключается в измерении параметров Δ и ψ при погружении образца в прозрачные среды с различными показателями преломления n_0 и построении фазовых номограмм в координатах $\Delta_1 - \Delta_2$, где Δ_1, Δ_2 – параметры, измеренные во внешних средах с разным n_0 . Получены таблицы оптических констант подложки (n_2, k_2) и оксидного слоя (n_1, k_1) ($\lambda=0,6328\text{мкм}$) на поверхности исследуемых сплавов, которые могут быть использованы для расчета энергетических свойств (излучательная и отражательная способности) исследуемых систем.

В случае взаимодействия поверхности сплавов Al+PЗМ с азотно-кислородной смесью и водой, при расчете толщины учитывался имеющийся пассивационный слой оксида на поверхности образца, использовалась двухслойную отражательную модель: подложка (сплав) – пленка 1 (тонкий оксидный слой) – пленка 2 (гидроксидный или нитридный слой в зависимости от активной среды). Зависимость толщины пленки от времени взаимодействия образца и активной среды определялась путем усреднения результатов трех экспериментов. В качестве дополнительных методов исследования, использовали ИК-спектроскопию, Оже- и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию.

В **третьей главе** представлены результаты исследования взаимодействия сплавов алюминия с малыми добавками PЗМ, а также сплавов Al+PЗМ (~22ат.%) с кислородом воздуха.

На рис.1 построены зависимости толщин оксидных пленок от времени окисления сплавов на воздухе при температуре 400°C. Небольшое уменьшение толщин в первые 5-10 минут выдержки связано с процессами термодесорбции веществ, сорбированных на образцах (молекулы воды, карбонаты).

Из представленных зависимостей видно, что толщины оксидных пленок на поверхности сплавов выше, чем на поверхности металлического алюминия, т.е. небольшие добавки (до 2.5 ат.%) редкоземельных металлов в данных условиях модифицируют оксидный слой алюминия. Он представляет собой смесь полустехиометрических оксидов Al и РЗМ. Возрастание толщин пленки в интервале окисления 25-65 минут окисления на воздухе очень мало. Можно говорить о сохранении ее защитных свойств вплоть до этой температуры.

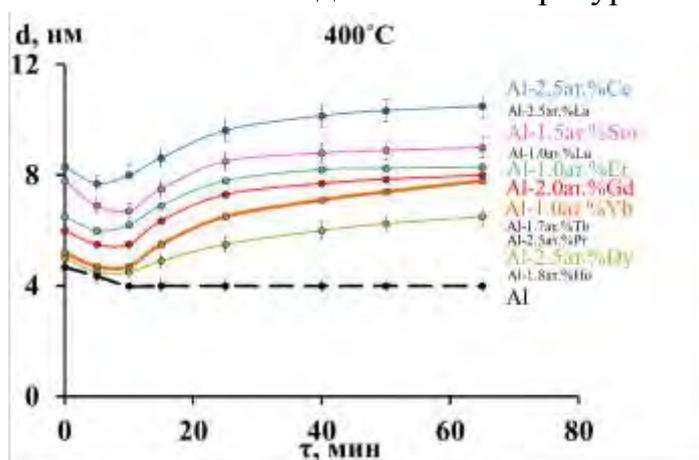


Рис.1. Толщина оксидных пленок на поверхности образцов сплавов Al+1-2.5ат.%РЗМ в зависимости от времени их нагрева на воздухе при 400°C

Окисление поверхности тех же сплавов при температуре 500°C происходит более энергично (рис.2).

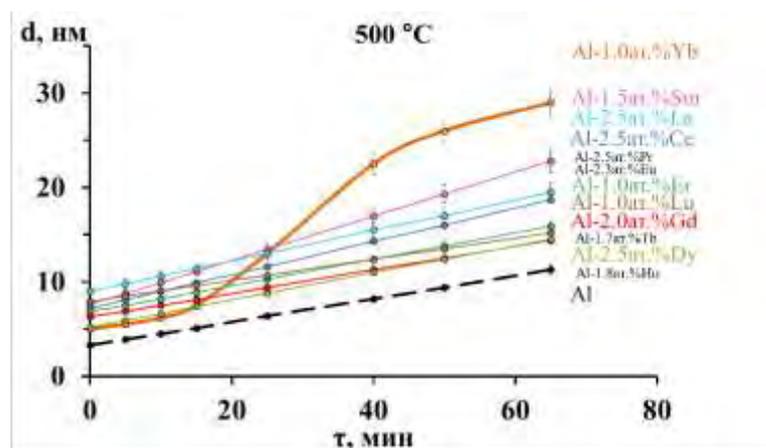


Рис. 2. Зависимости толщин оксидных пленок на поверхности образцов сплавов Al+1-2.5ат.% РЗМ от времени их окисления на воздухе при 500°C

За 65 минут окисления наибольший прирост толщины пленок наблюдается для сплавов Al+1.0ат.%Yb, Al+1.5ат.%Sm, т.е. сплавов, легированных редкоземельными металлами, которые считаются поверхностно-активными [2] по отношению к Al.

Кинетика окисления сплава с Yb значительно отличается от остальных, что свидетельствует о более сложном механизме ее формирования (см.ниже).

Используя параболический закон окисления, проводили анализ полученных кинетических зависимостей:

$$d = k\sqrt{\tau} + d_0, \quad (1)$$

где d_0 – исходная толщина оксида; τ – время выдержки, k -константа скорости процесса окисления.

Кинетические данные при обеих температурах хорошо описываются прямой в координатах $d - \sqrt{\tau}$, что подтверждает преобладание диффузионного механизма процессов при этих температурах (диффузия реагентов сквозь оксидный слой) (Рис.3).

С помощью уравнения температурной зависимости скорости химической реакции Аррениуса,

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (2)$$

(где k_0 -предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации окисления)

были получены эффективные энергии активации процессов окисления указанных сплавов окисления (таблица 2).

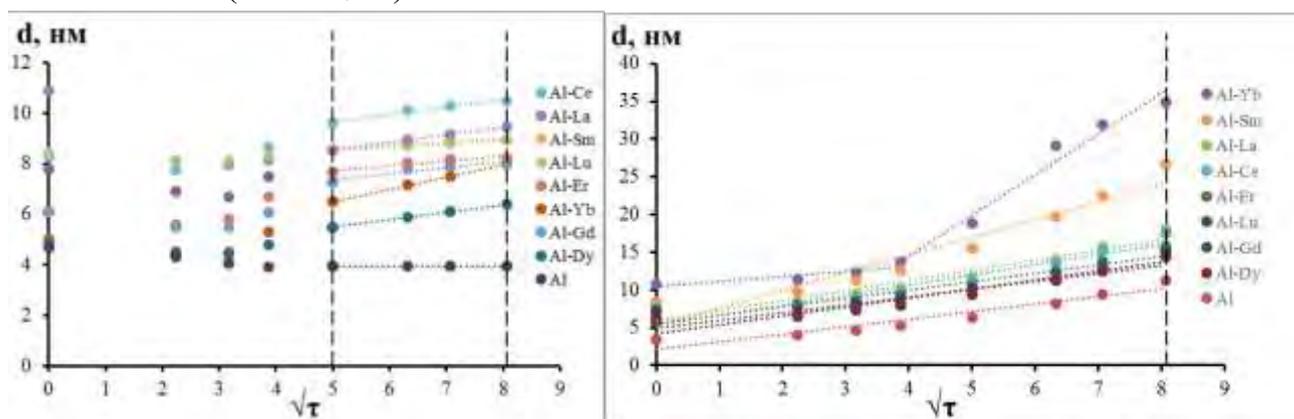


Рис.3. Определение констант скоростей окисления для параболического закона при 400 и 500°C.

Таблица 2

Значения эффективной энергии активации окисления сплавов Al+1-2.5ат.%РЗМ на воздухе, кДж/моль

Сплав	E_a , кДж/моль	Сплав	E_a , кДж/моль
Al	298	Al+Dy	55.2
Al+La	64	Al+Ho	105.6
Al+Ce	66.2	Al+Er	76.7
Al+Pr	144	Al+Lu	95.8
Al+Sm	118.8	Al+Eu	61
Al+Gd	63	Al+Yb	33.6
Al+Tb	61.2		

Из таблицы видно, что небольшие добавки редкоземельных металлов в 2 – 8 раз снижают эффективную энергию активации окисления поверхности алюминия.

На рис. 4 представлены зависимости толщин оксидных пленок от времени окисления сплавов при температуре 600°C. Как видно из рис. 3, кривые роста оксидов на поверхности сплавов, в основном, имеют ступенчатый характер. Увеличение скорости окисления большинства сплавов в интервале 0-25 мин. объясняется тем, что в процессе отжига поверхности сплавов при 600°C происходит кристаллизация аморфной (естественной) пленки оксида алюминия в γ -Al₂O₃. Температура кристаллизации аморфного оксида алюминия на воздухе, согласно литературным данным, находится в области 475–550°C. Кристаллизация аморфной пленки оксида алюминия создает условия для ускорения ее роста за счет диффузии кислорода по границам зерен, нарушения ее защитных свойств.

Кроме кристаллизации оксида алюминия, другим фактором, влияющим на сплошность оксидной пленки и увеличение ее толщины данной температуре являются образование фаз индивидуальных оксидов РЗМ. Особенно это проявляется при структурном превращении оксидов Yb в пленке сплава Al+1ат.%Yb.

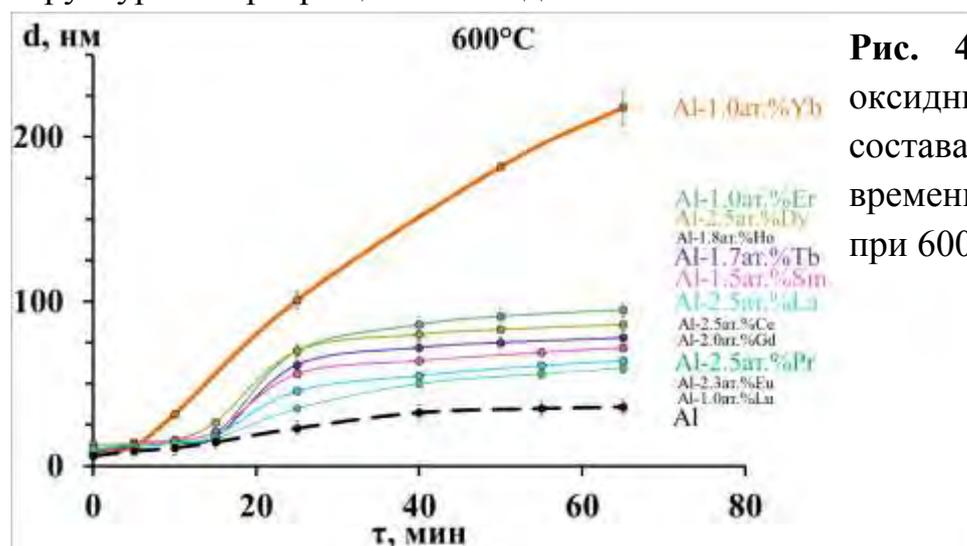


Рис. 4. Зависимости толщин оксидных пленок на образцах состава Al+1-2.5ат.%РЗМ от времени окисления на воздухе при 600°C

В работе [2] при изучении окисления порошка иттербия на воздухе было показано, что в широком температурном интервале (от 250 до 650°C и выше) в порошке присутствуют сразу три оксидные фазы: низший оксид YbO, кристаллизующийся в ГЦК структуру (в отличие от низших оксидов других РЗМ, формирующихся в ОЦК решетке), орторомбическая форма Yb₃O₄, которая обнаруживается в области 300-650°C, а также полуторный Yb₂O₃ ОЦК оксид (>400°C). Таким образом, при температурах 550-600°C оксидная пленка многофазна и содержит сразу три оксидные стехиометрические фазы, наличие которых подтверждалось также и в виде максимумов на термогравиметрических кривых [2].

В нашем случае, это приводит к изменению защитных характеристик оксидного слоя. Оксидный слой содержит развитую сеть межфазных границ, дающих путь кислороду к поверхности сплава, что является причиной существенного роста его

толщины при 500 и 600°C (рис.2,4) Анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных показал, что в исследуемой температурной области, для оксидов других редкоземельных металлов (лантаноидов) характерно существование не более двух стехиометрических фаз. Так, оксиды элементов от Nd до Lu обычно формируются в виде высшего оксида R_2O_3 (характерная валентность РЗМ – 3⁺), имеющего ОЦК-решетку. В случае с La, Ce, Pr возможны следующие структурно-фазовые переходы: La (ОЦК $La_2O_3 \xrightarrow{>550^\circ C}$ ГПУ La_2O_3), Ce (ОЦК $Ce_2O_3 \xrightarrow{>550^\circ C}$ ГЦК CeO_2), Pr (ОЦК $Pr_2O_3 \xrightarrow{>650^\circ C}$ ГПУ Pr_2O_3).

С помощью уравнения Максвелла-Гарнетта для поляризуемости молекул, была проведена оценка состава оксидной пленки на поверхности исследованных сплавов, которая образуется на начальных стадиях (0-15 минут) окисления на воздухе. При этом использовали полученные иммерсионным методом показатели преломления оксидной пленки (смеси оксидов $Al_2O_3 - R_xO_y$), а также справочные и экспериментальные данные об оптических параметрах каждого отдельного оксида:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = q \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - q) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \quad (3)$$

где q – объемная доля Al_2O_3 ; $(1 - q)$ – объемная доля оксида редкоземельного металла; n – показатель преломления пленки; n_1 – показатель преломления Al_2O_3 , n_2 – показатель преломления R_2O_3

Таблица 3

Состав оксидных пленок на поверхности образцов сплавов Al+1-2.5ат.% РЗМ

Сплав, ат. %	Al_2O_3 , % об. ($\pm 5\%$)	Оксид РЗМ, % об. ($\pm 5\%$)	Сплав, % ат.	Al_2O_3 , % об. ($\pm 5\%$)	Оксид РЗМ, % об. ($\pm 5\%$)
Al+2.57La	64	36	Al+2.0Gd	24	76
Al+2.57Ce	73	27	Al+2.5Dy	80	20
Al+2.54Pr	82	18	Al+1.0Er	87	13
Al+1.5Sm	67	33	Al+1.0Lu	80	20

В табл. 3 представлены результаты расчетов процентного содержания оксидных фаз для некоторых исследованных сплавов. Из таблицы видно, что во всех случаях содержание Al_2O_3 в оксидных пленках в 2-4 раза превышает содержание оксидов РЗМ.

Исследование окисления поверхности сплавов Al + ~22ат.% РЗМ проводили при температурах 400 и 500°C (рис.5а,б).

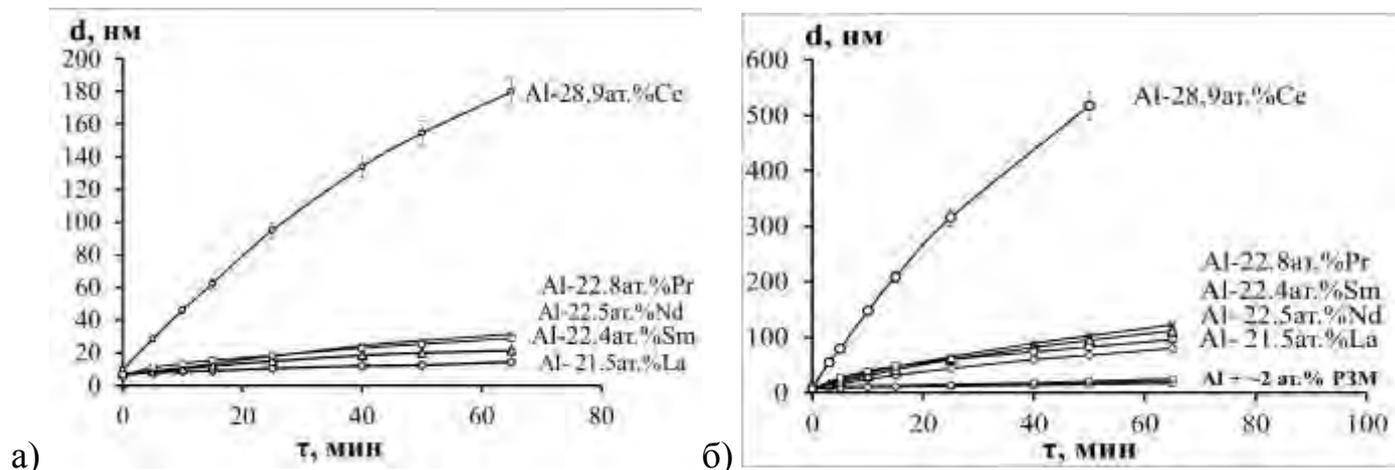


Рис. 5. Кинетические зависимости роста толщин оксидных пленок на образцах Al+P3M (~22ат.%) от времени окисления на воздухе при а) 400°С, б) 500°С

Из рисунков видно, что сплав Al с Ce при обеих температурах окисляется наиболее существенно. Это может быть связано с повышенным содержанием Ce в сплаве (см. табл.1). Состав с 28.9ат.%Ce в алюминии, согласно диаграмме состояния, находится в области $Al_3Ce - Al_2Ce$. В сплаве присутствует соединение Al_2Ce , наиболее богатое церием, вследствие этого, наиболее активно реагирующее с кислородом воздуха. На рисунке 5б для сравнения приведены зависимости толщин пленок для сплавов Al + 1-2,5ат.%P3M. Из рисунка видно, что с увеличением степени легирования алюминия P3M увеличивается скорость роста оксидной пленки на всем интервале времени взаимодействия. При этом, наличие фазы с повышенным содержанием P3M в сплаве Al+28.9ат.%Ce резко увеличивает его реакционную активность. Приведенные зависимости толщин оксидных пленок на сплавах Al + ~22ат.% P3M показывают, что процессы их окисления начинаются при температуре ниже 400°С. В таблице 4 приведены константы скоростей для параболического закона окисления и энергии активации, полученные из уравнения Аррениуса.

	$k, \text{nm} \cdot \text{с}^{-1/2}$		$E_a, \text{кДж/моль}$
	400°С	500°С	
Al+28.9 ат.%Ce	26,8	88	51,4
Al+22.8 ат.%Pr	4,1	17,2	62
Al+22.4 ат.%Sm	2,3	15,6	82,8
Al+22.5 ат.%Nd	3,1	11,5	56,7
Al+ 21.5 ат.%La	1,1	10,9	99,2

Таблица 4
Константы скоростей окисления сплавов на основе интерметаллидов, $\text{nm} \cdot \text{с}^{-1/2}$, энергии активации, кДж/моль

Микрофотографии поверхностей образцов сплавов Al+1-2.5ат.%P3M (La, Ce) (рис.6,7а) указывают на сходство их морфологии: интерметаллидные включения $Al_{11}R_3$ разной формы (светлые участки) находятся в матрице алюминия. Поверхности сплавов Al+P3M (~22ат.%) с La и Ce отличаются друг от друга. Фазовый анализ поверхности образца, содержащего 28.9ат.%Ce показал наличие фаз Al_3Ce и Al_2Ce (рис.7б). Поверхности образцов Al+22.8 ат.%Pr и Al+22.5ат.%Nd согласно стабильной диаграмме состояния и данным фазового анализа характеризуются наличием

соединений Al_3R и $Al_{11}R$, также они характеризуются меньшей толщиной оксидного слоя чем образец $Al+28.9\text{ат.}\%Ce$ (рис.5а,б). Поверхность сплавов образцов $Al+21.5\text{ат.}\%La$ (рис.6б) и $Al+22.4\text{ат.}\%Sm$ имеют следующий фаз состав: эвтектика + $Al_{11}La_3$ и эвтектика + Al_3Sm . Толщина оксидного слоя на поверхности данных образцов наименьшая. Таким образом, установлена связь между фазовым составом образца и толщиной оксидной пленки.

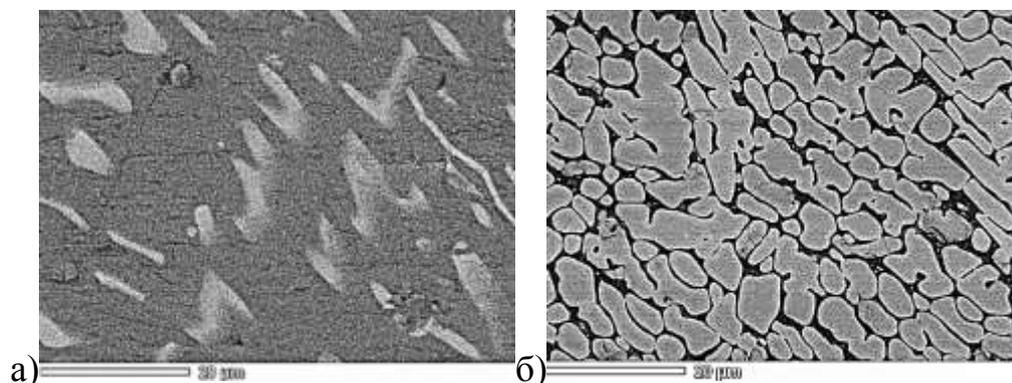


Рис. 6. Поверхность сплавов **а)** $Al-2.57\text{ат.}\%La$; **б)** $Al+21.5\text{ ат.}\%La$

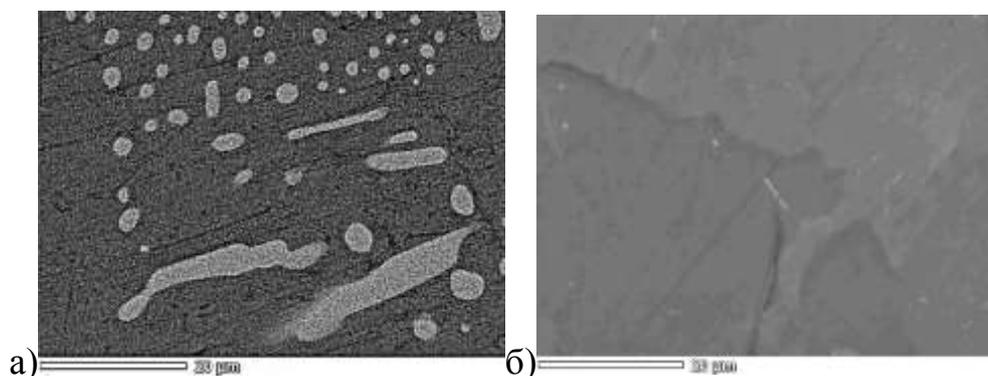


Рис. 7. Поверхность сплавов **а)** $Al + 2.57\text{ ат.}\%Ce$; **б)** $Al+28.9\text{ ат.}\%Ce$

Дополнительно проводилось исследование процесса окисления на воздухе поверхности образца $Al+25\text{ат.}\%Y$ при температурах 400 и 600°C. Y – d-элемент, но его обычно относят, как и Sc, к редкоземельным элементам. Находясь в одной группе с лантаноидами, Y и Sc проявляют высокую химическую активность. На рис. 8 показаны зависимости толщин оксидной пленки на поверхности образца $Al+\sim 25\text{ат.}\%Y$ от времени окисления на воздухе при температурах 400 и 600°C.

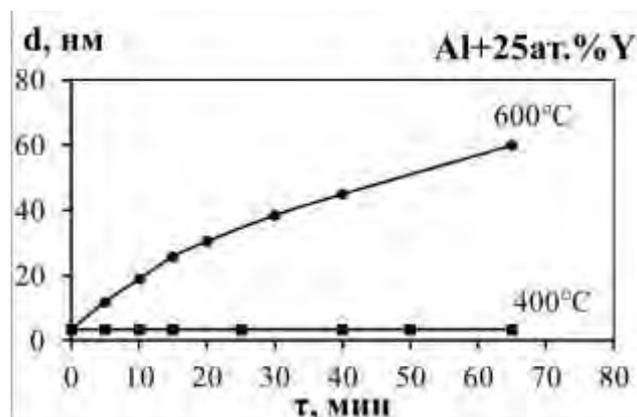


Рис. 8. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности образца $Al+\sim 25\text{ат.}\%Y$ от времени окисления на воздухе при 400 и 600°C

Скорость роста толщины оксидной пленки сопоставима с аналогичной величиной для сплавов Al+~2.5ат. %РЗМ (La, Ce, Pr, Eu, Tb, Gd, Lu). Сплав Al с Y наиболее устойчивым к окислению, что согласуется с данными по высокотемпературному окислению порошков аналогичных составов [2].

Методом РФЭС был проведен анализ валентного состояния элементов на поверхности образцов сплавов Al+1.5ат. %Sm и Al+22.4ат. %Sm до и после их окисления на воздухе в течение 60 минут при 500°С. На рис. 9 (а, б) приведены РФЭС спектры для образца Al+1.5ат. %Sm в области 60-155эВ для отполированной поверхности, после 15 минут травления ионами аргона в вакууме, и для того же образца, подвергнутого окислению на воздухе в течение 1 часа при 500°С с последующим ионным травлением в течении 6 минут. О наличии тонкой оксидной пленки свидетельствуют два состояния алюминия, одно из которых – металлическое (Al⁰). Толщина пленки, учитывая глубину выхода фотоэлектронов и среднюю длину свободного пробега фотоэлектрона, равна ~8 нм. После отжига, алюминий находится только в трехвалентной форме, что свидетельствует о значительном утолщении оксидного слоя. Для спектра Sm3d_{5/2} (рис.9б) основной пик (1084эВ) соответствует Sm₂O₃. Компонента при 1071-1073эВ соответствует Sm²⁺. На спектре Sm4d-уровня (Рис.9а, 135-143эВ) присутствие двухвалентного самария в большей степени проявляется в виде пика при 125-130эВ, появляющегося при травлении пленки в течении 15 минут.

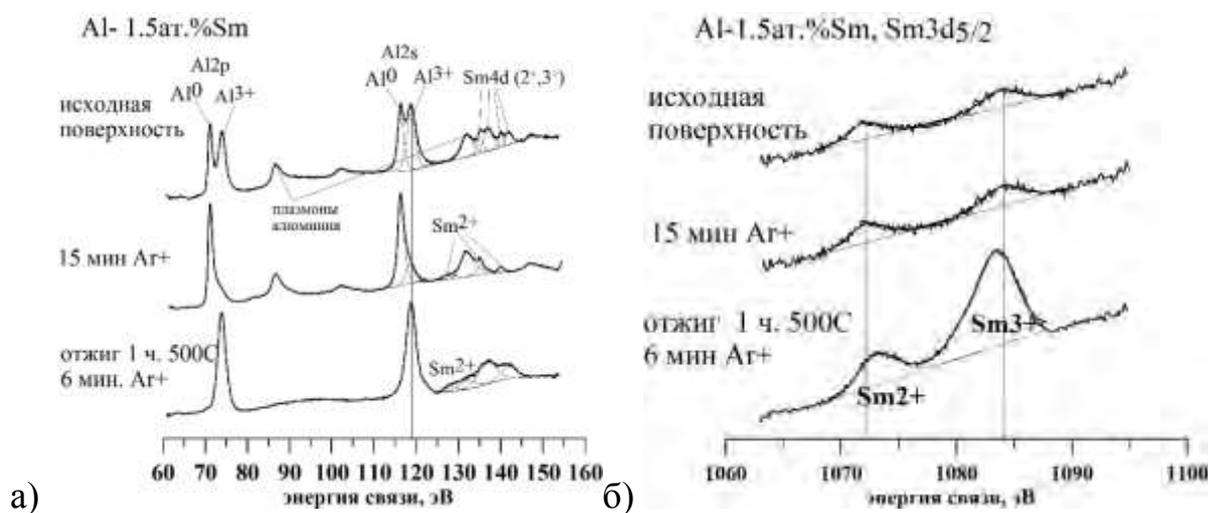


Рис. 9. РФЭС спектр образца сплава Al+1.5ат. %Sm **а)** 60–155эВ **б)** 1060–1100эВ

Таким образом, в нижней части оксидного слоя (вблизи подложки) самарий находится преимущественно в виде оксида SmO, и с увеличением расстояния от подложки, его количество уменьшается, а кол-во оксида Sm₂O₃ увеличивается. После отжига при 500°С на воздухе и 6 минут ионного травления заметно увеличивается доля оксида Sm₂O₃ (Sm³⁺) в поверхностном слое. Высокотемпературное окисление существенно утолщает оксидный слой, в котором самарий находится преимущественно в виде высшего оксида, находящегося во внешней части этого слоя. Распределение оксидных

фаз по глубине оксидной пленки имеет место как до так и после отжига. Образец, содержащий 22.4ат.%Sm в исходном состоянии имеет большую толщину оксидной пленки, при этом самарий изначально находится полностью в оксиде Sm_2O_3 .

Таблица 5

Химический состав поверхности образцов, полученный методом РФЭС

	Al+1,5 ат.% Sm		Al+22.4 ат.% Sm	
	Al, ат.%	Sm, ат.%	Al, ат.%	Sm, ат.%
Исходная поверхность	96,41	3,59	82,17	17,41
15 мин Ar+	98,33	1,67	80,47	19,53
Отжиг 500 на воздухе	~91,4	~8,6	77,12	22,89
6 мин. Ar+	94,02	5,98	80,53	19,47

Ранее, на основе экспериментальных результатов по поверхностному натяжению данных сплавов оценено значение адсорбции РЗМ для расплавов Al-РЗМ [2]. Установлено, что при малом содержании (до 10ат%) Sm в алюминии атомы самария концентрируются на поверхности расплава, и по мере увеличения его содержания в расплаве его поверхностная концентрация Sm снижается. Данный факт коррелирует с результатами, приведенными в таблице 5, т.е. сегрегация атомов самария в поверхностном слое образцов имеет место и в твердом состоянии.

Во второй части 3 главы приведены результаты исследования взаимодействия азотно-кислородной смеси с поверхностью алюминия и сплавов Al+РЗМ. В этом случае, при решении основного уравнения эллипсометрии использовали двухслойную модель, где верхний слой имел оптические постоянные $n_1=2.0$ (2.1), $k_1=0$, что близко к нитриду алюминия. Исследованы сплавы Al+La (2,57 ат.% и 21.5ат.% La), Al+Ce (2,57 ат.% и 28.9 ат.% Ce). На рисунке 11 представлены температурные зависимости толщины пленки на поверхности, при взаимодействии с азотно-кислородной смесью.

Установлено, что до определенной температуры не происходит существенного изменения поверхности образца, в этом случае эллипсометрические данные хорошо описываются однослойной моделью: подложка – пассивационная оксидная пленка. Начало роста пленки на поверхности алюминия совпадает с температурой фазового превращения аморфной пленки оксида в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в процессе которого резко увеличивается проницаемость оксидной пленки и усиливается поток атомов азота и примесного кислорода к поверхности алюминия (рис.10). Дальнейший рост толщины пленки приводит к торможению процесса взаимодействия алюминия с атмосферой и переходу его в диффузионный режим.

Методом ИК-спектроскопии показано, что взаимодействие азотно-кислородной смесью с порошком алюминия (удельная поверхность – $6,4\text{м}^2/\text{г}$) в тех же экспериментальных условиях приводит к образованию соединения AlN.

Наличие нитридных фаз на образцах подтверждено также методом Оже-электронной спектроскопии. Для очистки поверхности, проводили травление ионами аргона в течение 15 минут.

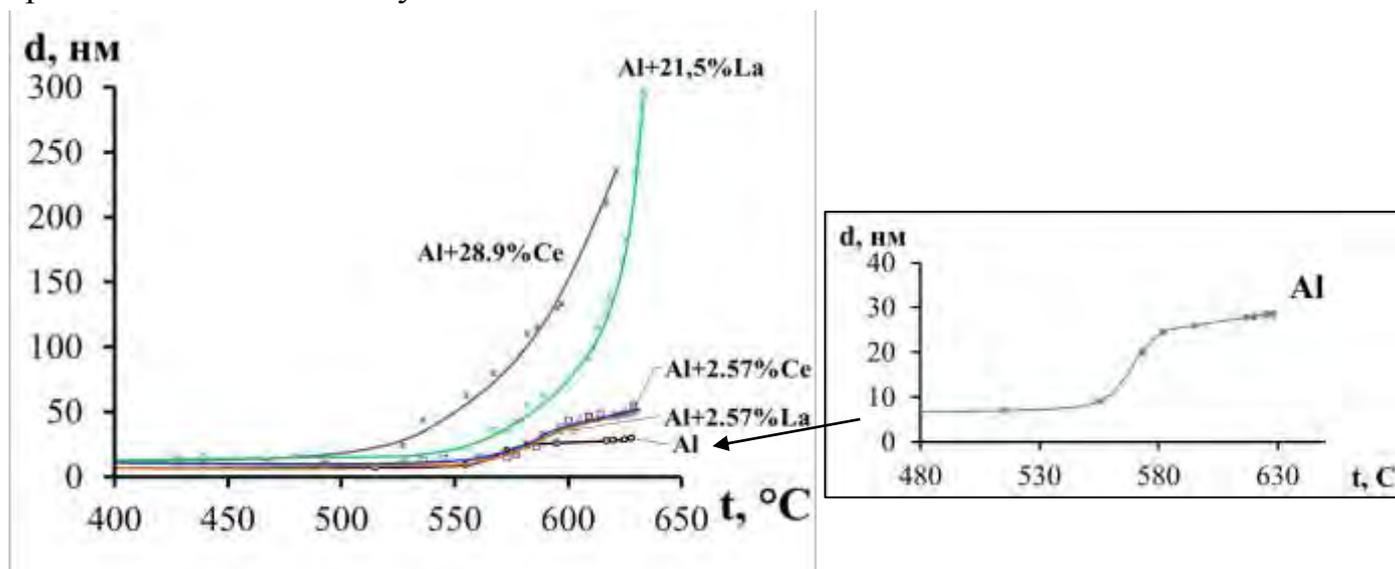


Рис. 10. Температурная зависимость толщин пленок при взаимодействии сплавов Al+PЗМ с азотно-кислородной смесью.

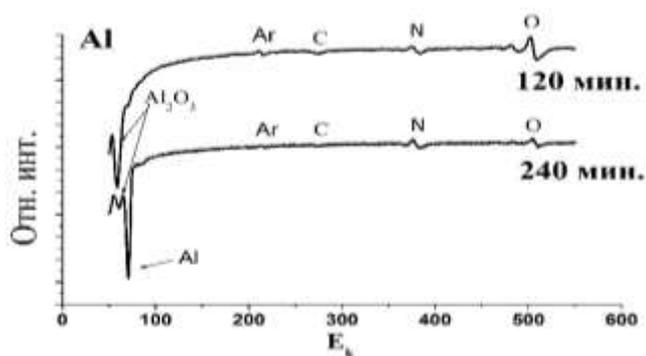


Рис. 11. Оже-спектры поверхности алюминия после взаимодействия с азотно-кислородной смесью (полученные в дифференциальном режиме). Показаны спектры после 120 минут и 240 минут травления поверхности ионами аргона.

На Оже-спектре алюминия (рис.11) после взаимодействия образцов с азотно-кислородной смесью и дополнительной очистки его поверхности, зафиксированы сигналы от кислорода, азота и алюминия в связанной форме. Ионное травление поверхности в течение 4 часов привело к появлению сигнала от металлической формы алюминия и уменьшению сигнала по кислороду. При этом интенсивность сигнала от азота оставалась неизменной и достаточно высокой. Таким образом, утолщение пленки на поверхности алюминия (рис.10) обуславливается ростом нитридной или оксинитридной фазы, которая равномерно распределена по глубине пленки.

Оже-электронные спектры поверхности образцов Al+La после взаимодействия с азотно-кислородной смесью показаны на рисунках 12а,б. Послойное стравливание поверхности образца после взаимодействия с азотом и предварительной очистки [рис.12а], показывает ослабление дифференциальных сигналов от N для образца доэвтектического состава.

Этот факт свидетельствует, что весь азот сконцентрирован в поверхностной пленке, а на границе сплав – пленка его количество пренебрежимо мало. Сигнал от

азота для образца Al+21.5ат. %La (рисунок 13б) практически отсутствует. Очевидно, активный рост пленки на этом сплаве в большей степени обусловлен процессом окисления поверхности кислородом, присутствующим в реакционной среде, а взаимодействие с азотом очень незначительно. Для сплавов Al+Ce Оже-электронные спектры аналогичны.

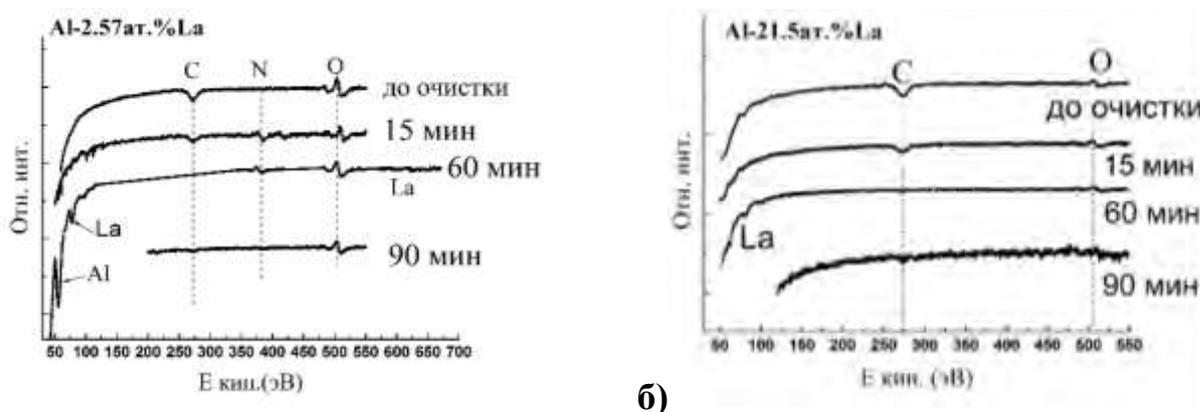


Рис. 12. Оже-спектры поверхности образцов **а)** Al+2.57ат. %La, **б)** Al+21.5ат. %La после взаимодействия с азотно-кислородной смесью.

Таким образом установлено, что процессу азотирования, который является конкурирующим с процессом окисления, в данных экспериментальных условиях в наибольшей степени подвергается металлический алюминий. Взаимодействие поверхности образцов с малыми добавками РЗМ с азотом происходит во внешней части оксидного слоя. Взаимодействие образцов с большим содержанием РЗМ с азотом практически не наблюдается. Редкоземельные металлы в сплаве и оксидной пленке, при относительно низких температурах данного эксперимента, не вступают в реакцию нитридообразования, однако активно реагируют с примесным кислородом, присутствующим в техническом азоте. Вследствие высокого сродства РЗМ к кислороду, на поверхности образцов образуется оксидный слой, затрудняющий диффузию азота в зону реакции (к поверхности сплава).

В третьей части 3 главы приведены результаты исследования начальных стадий взаимодействия поверхности образцов доэвтектических сплавов Al+РЗМ (Al+2.57ат. %La, Al+2.57ат. %Ce, Al+2.54ат. %Pr, Al+1.5 ат. %Sm, Al+1.8ат. %Ho), а также сплавов с большим содержанием РЗМ (Al+21.5ат. %La, Al+28.9ат. %Ce, Al+22.8ат. %Pr, Al+22.4ат. %Sm) с дистиллированной водой при температуре 100°С, выполненных методом эллипсометрии. В качестве отражающей системы принята двухслойная модель: поглощающая подложка – прозрачная оксидная пленка – слабопоглощающая гидроксидная пленка с показателем преломления 1.56. Методом инфракрасной спектроскопии показано, что при взаимодействии поверхности алюминия с водой, при 100°С идет образование бемита AlOОН. На рис.13 представлены кинетические зависимости толщин пленок от времени взаимодействия с дистиллированной водой.

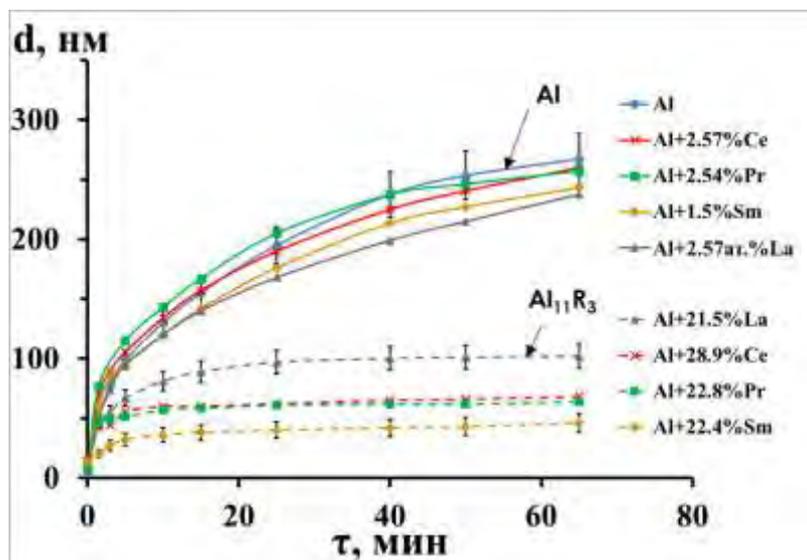


Рис. 13. Зависимости толщины оксидно-гидроксидных пленок на образцах Al+РЗМ и алюминии от времени взаимодействия с дистиллированной водой при 100°C

Установлено на поверхности чистого алюминия и образцов Al+РЗМ с малыми добавками редкоземельных металлов процесс образования продуктов взаимодействия идет с более высокой скоростью, чем на поверхности образцов Al+~22ат.%РЗМ. Малые добавки РЗМ в алюминий почти не влияют на толщину пленок, образующихся в данных условиях на поверхности (рис.13). Эллипсометрические данные указывают на то, за 1-3 мин. на поверхности образца образуется неоднородная (пористая) пленка гидроксида алюминия. В дальнейшем образовавшийся слой уплотняется. Толщины пленок на поверхности образцов Al+~22ат.%РЗМ за это время оказались в 2.5 раза ниже, при этом не наблюдалось какого-либо заметного их роста. Соответственно, малое количество алюминия, как реагента химической реакции на поверхности, приводит к уменьшению толщины гидроксидной пленки.

Наличие пористой пленки, образующейся на поверхности образцов Al+РЗМ и чистого алюминия в течение 1-3 минут взаимодействия с дистиллированной водой было подтверждено методом атомно-силовой микроскопии (рис.14а,б).

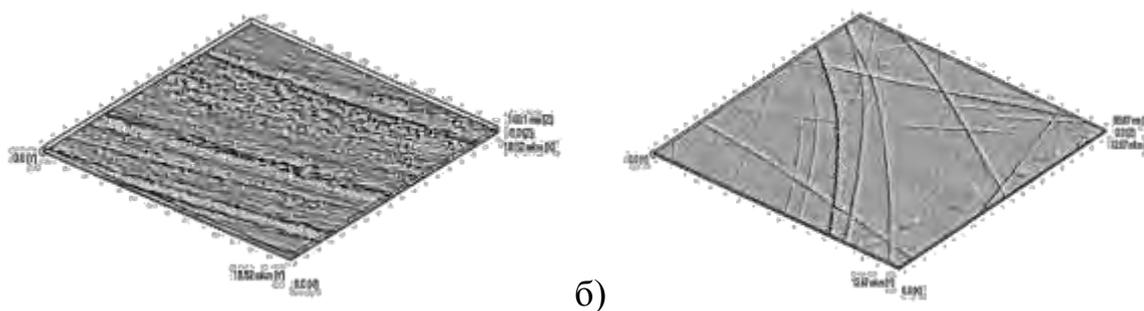


Рис. 14. а) АСМ-фотография поверхности алюминия Al, после 1.5 мин взаимодействия с водой, Ra=12.65нм, б) АСМ поверхности образца Al+22.8 ат.%Pr, 1.5 мин взаимодействия с водой, Ra=6.3нм.

На поверхности алюминия после 1.5 минут взаимодействия обнаружена повышенная шероховатость (среднее отклонение профиля Ra=~12.65нм), что может свидетельствовать о пористой структуре гидроксида алюминия на его поверхности в начальной стадии взаимодействия. Полосы – следы от предварительной механической

полировки поверхности. Образец сплава Al+PЗМ 22ат.% алюминия с празеодимом (рис.14б) в этих условиях имеет среднее отклонение профиля $Ra \approx 6.3 \text{ нм}$, что существенно ниже.

Дополнительно исследованы порошки данных сплавов, приготовленные механическим измельчением монокристаллических слитков в ступке и просеиванием на лабораторных ситах (диаметр частиц порядка $< 63 \text{ мкм}$), которые подвергали кипячению в тех же условиях в течение 65 минут. На рис.15 показаны ИК-спектры пропускания порошков для всех полученных сплавов. На спектрах порошков эвтектического состава можно выделить полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям ОН-связей в гидроксиде алюминия (3433 см^{-1} , 1631 см^{-1} , 1078 см^{-1}), а также слабо выраженные полосы около 750 см^{-1} и $450-500 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, относящиеся к колебаниям связей Al-O и PЗМ-O.

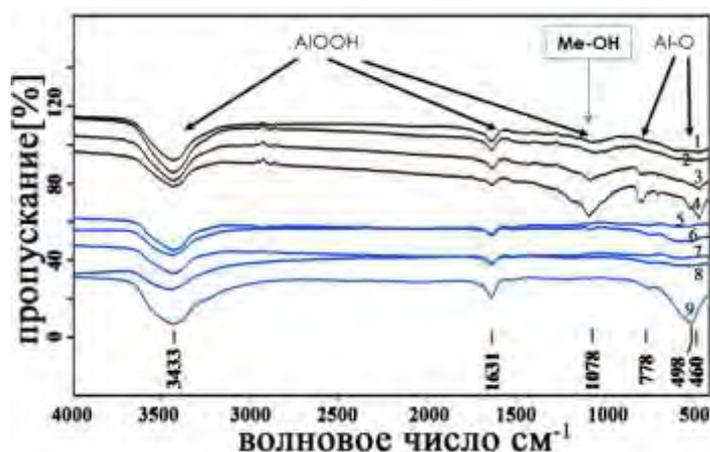


Рис. 15. ИК-спектры пропускания порошков сплавов Al+PЗМ после 65 минут взаимодействия с водой 1- Al+2.57ат.%Ce, 2-Al+2.54ат.%Pr, 3- Al+1.8ат.%Ho, 4 - Al+1.5ат.%Sm, 5 - Al+28.9 ат.%Ce, 6 - Al+ 21.5 ат.%La, 7 - Al+22.8 ат.%Pr, 8 - Al-22.5 ат.%Nd , 9 -

На спектрах сплавов Al+21.5ат.%La, Al+28.9ат.%Ce, Al+22.8ат.%Pr, Al+22.4ат.%Sm слабо выражена или отсутствует полоса при 1078 см^{-1} , что свидетельствует о малом количестве гидроксида, образующего поверхностную пленку. Исходя из морфологии поверхности, можно предположить, что металлический алюминий в сплавах Al+PЗМ в воде при 100°C является основной реагирующей фазой и с ее уменьшением в объеме и поверхности сплава, снижается количество гидроксида, образующего поверхностную пленку.

В четвертой части 3 главы представлен способ использования эллипсометрии для определения толщины прозрачной оксидной пленки, образующейся на поверхности частиц прессованного металлического порошка и объемной доли активного металла в нем, при его взаимодействии с активными газовыми или жидкими средами. Предложенный способ заключается в построении модифицированной номограммы, в которой точка, соответствующая нулевой толщине меняется согласно уменьшению доли активного металла в подложке в процессе его окисления (рис.16). Оптические параметры (показатель преломления и коэффициент поглощения) подложки изменяются в процессе окисления, так как объемная доля активного металла в процессе окисления уменьшается. Изменения этих оптических параметров определяли с помощью уравнения Максвелла – Гарнетта, указанного выше (1). В

данном случае q – объемная доля активного металла; $(1 - q)$ – объемная доля оксида алюминия. Указанный метод был использован для исследования термического окисления прессованных в таблетки ультрадисперсных порошков алюминия с удельной поверхностью 0,5, 6 и 18 м²/г. В процессе окисления при температуре 600°С измерялись эллипсометрические параметры Δ и ψ . Результаты измерений наносили на построенную $\Delta - \psi$ номограмму (рис.16).

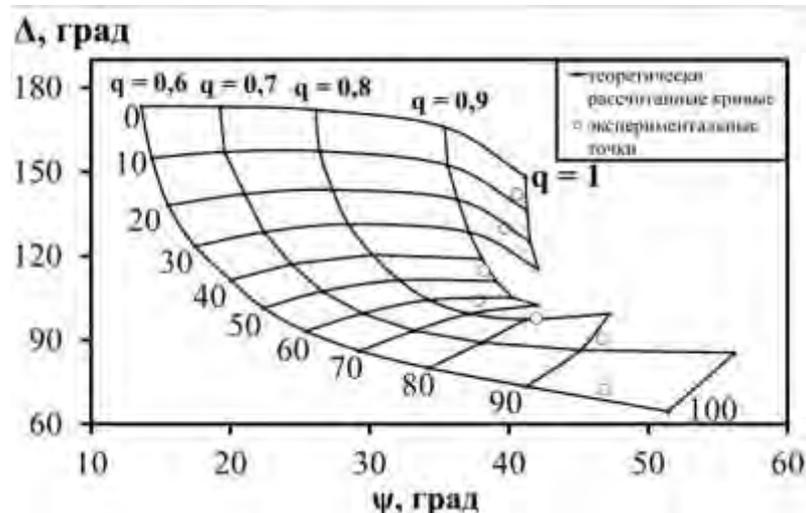


Рис. 16. Δ – ψ номограмма для определения оптических параметров металлических порошков, q –объемная доля активного металла, цифры у радиальных линий –толщина оксидной пленки в нанометрах

На рис.17 представлены зависимости объемной доли активного металла порошков алюминия от времени окисления на воздухе при $T = 873\text{K}$. С увеличением удельной поверхности порошка уменьшается объемная доля активного металла.

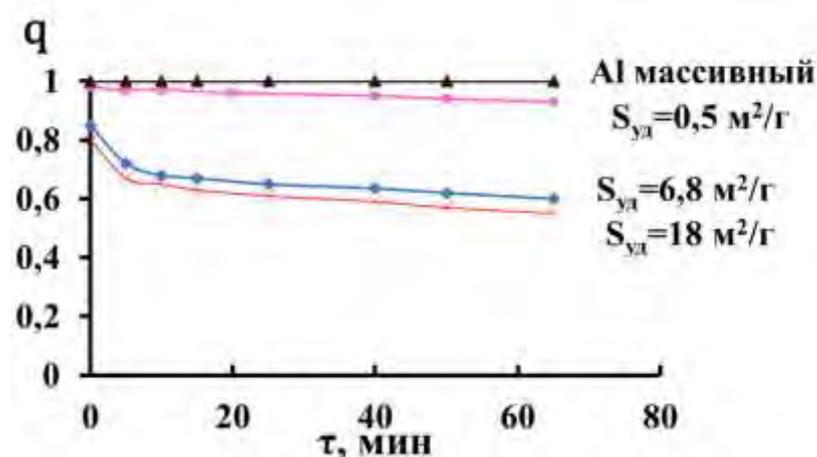


Рис.17. Зависимости объемной доли активного металла от времени окисления порошков

Заключение

1. Впервые исследован процесс реакционного взаимодействия поверхности образцов Al+PЗМ (La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu, 1-22ат.%) в интервале температур 25-600°С с кислородом воздуха, азотно-кислородной смесью и кипящей водой. Показано, что характер взаимодействия определяется нарушением сплошности оксидной пленки, типом и количеством легирующего металла.

2. Установлено, что естественная сплошная оксидная пленка образцов сплавов Al+PЗМ (1-2.5%) состоит из аморфного Al_2O_3 с включениями оксидов PЗМ. В интервале температур от 500 до 600°C процесс окисления на воздухе интенсифицируется за счет увеличения количества фаз оксидов PЗМ и кристаллизации аморфного Al_2O_3 . Наименьшую устойчивость к окислению в этом температурном интервале проявляет сплав Al+1ат.%Yb за счет образования наибольшего количества оксидов PЗМ.
3. Показано, что окисление образцов сплавов Al+PЗМ(~22ат.%) на воздухе начинается при температуре ниже 400°C. Скорость окисления зависит как от типа и количества легирующего металла, так и фазового состава: наличие в сплаве интерметаллидов, наиболее богатых PЗМ, резко усиливает его реакционную способность.
4. Обнаружено, что процессу взаимодействия образцов Al+PЗМ с атмосферой, насыщенной азотом, при нагревании до 600°C в наибольшей степени подвергается металлический алюминий с образованием AlN. Установлено, что легирующая добавка PЗМ, активно взаимодействуя с кислородом данной атмосферы, препятствует формированию нитридных фаз.
5. Установлено, что при взаимодействии образцов сплавов Al+PЗМ с кипящей водой, активной реагирующей фазой является алюминий.
6. Разработан и защищен патентом РФ эллипсометрический метод определения объемной доли металла в порошках алюминия в процессе их окисления.

Список цитируемой литературы

1. Matveeva, I. Development and Research of New Aluminium Alloys with Transition and Rare-Earth Metals and Equipment for Production of Wire for Electrotechnical Applications by Methods of Combined Processing / I. Matveeva, N. Dovzhenko, S. Sidelnikov [et al.] // Proceedings of the symposia «Light metals 2013». -New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2013. –P. 443–447.
2. Кононенко, В.И. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия / В.И. Кононенко, В.Г Шевченко. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. -238 с.
3. Голубев, С.В. Сегрегация на поверхности и в объеме жидких сплавов алюминия с PЗМ и ее влияние на процесс их окисления / С.В. Голубев, В.И. Кононенко, И.Н. Латош, В.Г. Шевченко. // Поверхность и новые материалы. Информационные материалы. -Свердловск: УрО АН СССР, 1990.- С. 56-61.
4. Элементный состав поверхности алюминия в присутствии церия / В.Н. Кожанов, В.Г. Шевченко, Ю.М. Ярмошенко, В.И. Кононенко // Журнал прикладной химии. - 1998. -Т.71, Вып. 5. – С. 712-715.

5. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al+РЗМ / В.Г. Шевченко, И.Н. Латош, И.Г. Григоров [и др.] // Расплавы. -2009. -№3.-С.60-68.
6. Цуцуран, В. И. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учеб. / В.И. Цуцуран, Н.В. Петрухин, С.А. Гусев. - М.: МО РФ, 1999. -201 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, Т.1 / Н.П. Лякишев, О.А.Баннных, Л.Л. Рохлин [и др.] - М.: Машиностроение, 1996. -127 с..
8. Глушкова, В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова. –Ленинград: Наука, 1967. -133 с.
9. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова [и др.] - М.: Metallurgia, 1978. - 472с.
10. Vargel, C. Corrosion of aluminium / C. Vargel. –Netherlands: Elsevier, 2004. -700p.

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Эллипсометрическое исследование окисления поверхности сплавов алюминия с «тяжёлыми» РЗМ / Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.А. Кочедыков, В.Г. Шевченко // Расплавы. -2011. -№2.-С.58-62.
2. Термическое окисление поверхности интерметаллида Al_3Y / Н.А. Попов, Л.А. Акашев, В.А. Кочедыков, В.Г. Шевченко // Расплавы. -2013. -№1. –С.55-60.
3. Синтез наноразмерных слоев нитрида алюминия / Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.А. Кочедыков, В.Г. Шевченко // Письма в журнал технической физики. -2013.-№3. – С.26-32
4. Попов, Н. А. Исследование влияния состава двойных сплавов Al–РЗМ на взаимодействие их поверхности с водой методами эллипсометрии и ИК-спектроскопии / Н.А. Попов, Л. А. Акашев, В. А. Кочедыков // Журнал физической химии. -2013. -Т.87, №11. -С.1932-1936.
5. Термическое окисление поверхности бинарных сплавов Al+РЗМ / Л.А. Акашев, Н.А. Попов, М.В. Кузнецов, В.Г. Шевченко // Журнал физической химии. -2015. – Т.89, №5. -С.287-291.

Патенты:

1. Пат. 2463554 Российская Федерация, МПК G01B11/06, G01N21/21. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки / Акашев Л.А., Шевченко В.Г., Кочедыков В.А., Попов Н.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. - № 2011118830/28; Заявл. 10.05.11; Опубл. 10.10.12. –3с. ил.

Статьи в сборниках и тезисы:

1. Попов, Н.А. Исследование кинетики взаимодействия поверхности сплавов алюминий-РЗМ с водой / Н.А. Попов // Доклады конф. «Информационная школа молодого ученого». – Екатеринбург: ЦНБ УрО РАН. 2011. –С.207-214.
2. Акашев, Л.А., Влияние редкоземельных металлов на реакционную способность алюминия в активных газовых средах / Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.А. Кочедыков, В.Г. Шевченко // Химия твердого тела и функциональные материалы - 2012: Тезисы докладов Всерос. конф. г. Екатеринбург 6-10 февраля 2012. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. –С.206.
3. Попов Н.А. Синтез наноразмерных слоев нитрида алюминия / Н.А. Попов // тезисы III Всерос. мол. конф. с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». –М.: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. -С.475.
4. Попов, Н.А. Эллипсометрическое исследование процессов окисления сплавов алюминия с РЗМ / Н.А. Попов, С.А. Бибанаева // Тезисы VII школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». -Улан-Удэ: Бурятский науч. Центр СО РАН, 2013. -С.290-293.
5. Попов, Н.А. Interaction of nitrogen with the surface of alloys Al+Ln / Н.А. Попов, Л.А. Акашев // International Conference “Functional Materials-2013” (29 Сент. – 5 Окт.). - Украина, Гаспра. –Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. -С.129.