

Влияние добавки редкоземельного металла на прочностные характеристики алюминиевых электродов

И. Ю. Гоц, В. О. Лукьянова

Изучено явление вторичной периодичности в наноструктурированных пленках состава алюминий – редкоземельные элементы (РЗЭ: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu), полученных методом катодного внедрения из неводных органических растворов солей РЗЭ. Из данные, измеренных потенциостатическим методом, рассчитаны диффузионно-кинетические характеристики: константа внедрения, концентрация внедривших в матрицу атомов, коэффициент диффузии и значение адсорбции. Полученные значения отражают явление вторичной периодичности, проявляющейся в сплавах Al – РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп с одинаковой частотой. Микроструктурный анализ показал наличие схожей во всех образцах зернисто-столбчатой структуры. Внешне наблюдаемая структура согласуется со значениями микротвердости, что подтверждает влияние размера зерна на прочностные свойства сплавов. В результате катодной обработки Al в неводных растворах органических солей РЗЭ в диметилформамиде (ДМФ) образуются соединения типа Al – РЗЭ различного стехиометрического соотношения. Установлено влияние природы РЗЭ на диффузионно-кинетические и физико-химические свойства полученных электродов. Исследована зависимость размеров зародышей на структуру и свойства наноструктурированных Al-РЗЭ пленок.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, материалы для электродов, микроструктурный анализ, микротвердость, метод вторично-ионной масс-спектрологии.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-2-39-47

Введение

Сплавы алюминия с редкоземельными элементами (РЗЭ) все чаще используют в различных областях машиностроения, электроники, а также энергетики. Добавки РЗЭ в алюминий позволяют улучшать физико-механические и технологические свойства материала, такие как пластичность, ударную вязкость и прочность [1].

Главная проблема электродов связана со значительной разницей объема исходных основных компонентов и внедряемых элементов, которая отрицательно сказывается на механической прочности. Снижение механической прочности при длительном циклировании приводит к ухудшению электрических характеристик химических источников тока (ХИТ). Одним из путей решения данной задачи является введение легирующего компонента в состав Al матрицы.

В последнее время сплавы Al – РЗЭ широко применяют в топливных энергетических элементах. Такой выбор материала объясняется тем, что алюминий является не только одним из самых распространенных элементов на земле, но и обладает достаточно высоким энергетическим потенциалом [2]. Внедрение РЗЭ влияет на микроструктуру исходного алюминия, при этом образуются дефекты в кристаллической решетке материала. Увеличение концентрации растворенного компонента в алюминиевой матрице приводит к уменьшению энергии дефектов упаковки, в результате изменяются пределы текучести и торможение дислокации на примесях. Все эти структурные изменения позволяют получить необходимые свойства материала и в дальнейшем успешно применять его в качестве элемента в топливной энергетике и микроэлектронике, использовать в аккумуляторах, полевых транзисторах, логических устройствах и др.

Цель настоящей работы — исследование наноструктурированных пленок состава Al – PЗЭ и установление влияния природы PЗЭ на диффузионно-кинетические и физико-химические свойства полученных электродов.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали рабочие электроды из алюминиевой фольги (А99,99, ГОСТ 11069 – 74) толщиной 100 мкм. Перед проведением эксперимента поверхность электродов очищали от механических загрязнений и полировали тонкодисперсным влажным стеклянным порошком размером 30 – 40 мкм. Катодную поляризацию электродов осуществляли потенциостатом П-8 с программным обеспечением в течение 1 ч при потенциале –2,9 В, относительно неводного хлорсеребряного электрода, при температуре 25 °С в растворе 0,5 М салицилатов PЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu) в диметилформамиде (ДМФА) [3]. Выбор данного органического растворителя обусловлен тем, что он является достаточно хорошим растворителем для многих солей (в том числе салицилатов PЗЭ), он обладает следующими физико-химическими характеристиками: его диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 37$, интервал температур его жидкого состояния: от –61 до +153 °С [4].

Определение параметров химической диффузии в твердых сплавах, в которых атомы одних химических элементов более подвижны по сравнению с другими, является интересным как с теоретической, так и с практической точек зрения, в частности это относится к электродам типа Al – PЗЭ [5].

Применение импульсного потенциостатического метода позволяет учитывать замедленную диффузию частиц в объеме электрода и затрудненный перенос заряда через границу электрод – раствор и теоретически из полученных кривых определять диффузионно-кинетические характеристики.

В режиме малого потенциостатического возмущения выражение транзиента тока имеет вид [6, 7]:

$$i = \frac{2\Delta E}{R_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 Dt / L^2)}{1 + 2\alpha_n / \sin 2\alpha_n}, \quad (1)$$

где i — плотность тока, R_s — эффективное удельное электрическое сопротивление границы раздела, D — химический коэффициент диффузии внедряющихся частиц, t — время от момента включения импульса напряжения ΔE , L — толщина слоя материала, α_n — n -й положительный корень характери-

стического уравнения $\alpha_n \cdot \operatorname{tg} \alpha_n = hL$, где $h = \frac{dE/dc}{nFDR_s}$ — характеристический параметр, определяющий вид $(i - t)$ -кривых, dE/dc — производная потенциала электрода E по объемной концентрации c , n — число электронов, F — число Фарадея. Обработка транзиентов тока с целью определения кинетических параметров электрода может быть проведена либо компьютерным моделированием с использованием уравнения (1), либо линейризацией начального и конечного участков $(i - t)$ -кривых в соответствии со следующими из уравнения (1) асимптотическими выражениями:

$$i = \frac{\Delta E}{R_s} \left(1 - \frac{2h\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \right) \text{ при } t \ll L^2/D, \quad (2)$$

$$i = \frac{2\Delta E \exp(-\alpha_1^2 Dt / L^2)}{R_s (1 + 2\alpha_1 / \sin 2\alpha_1)}, \text{ при } t \gg L^2/D. \quad (3)$$

Микроструктурный анализ образцов проводили на микроскопе фирмы “Epiagnost”. Микротвердость сплавов Al – PЗЭ измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) методом статического выдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с углом в вершине 136° при нагрузке индентора 100 г. По результатам испытания определяли величину диагонали восстановленного отпечатка и рассчитывали значение твердости по формуле:

$$H = \frac{1854P}{C^2}, \quad (4)$$

где P — масса гири, г; C — длина диагонали, мм.

Исследование образцов методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) проводили на магнитном масс-спектрометре МИ-1305. Диапазон исследуемых атомных масс составил от 1 до 230 а.е.м. Из рабочей камеры установки откачивали воздух до получения вакуума на уровне давления $133,3 \cdot 10^{-6}$ Па, далее в нее устанавливали мишень. Бомбардировке мишени осуществляли ионами аргона с энергией 2 кэВ при плотности тока $i = 1 \text{ мА/см}^2$, с диаметром пучка на образце 1 мм, при интенсивности тока 5 мкА.

Результаты

Исследование диффузионно-кинетических характеристик полученных электродов

Внедрение PЗЭ в алюминиевую фольгу проводили в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации $E_{\text{кп}} = -2,9 \text{ В}$ в стеклянной трехэлектродной ячейке. Полученные

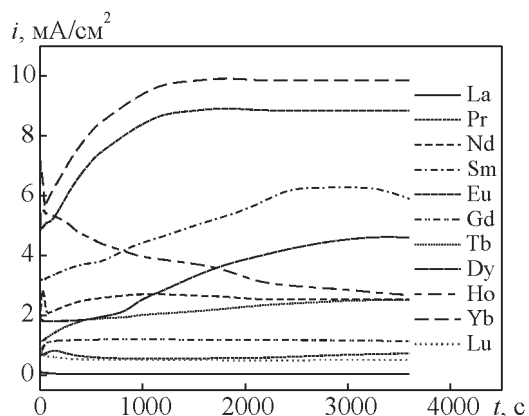


Рис. 1. Зависимость $(i - t)$ -кривых (i — плотность тока, t — время) катодного внедрения РЗЭ в алюминиевый электрод.

Fig. 1. $(i - t)$ -curves of cathode incorporation of REE into aluminum electrode (i — current density, t — time).

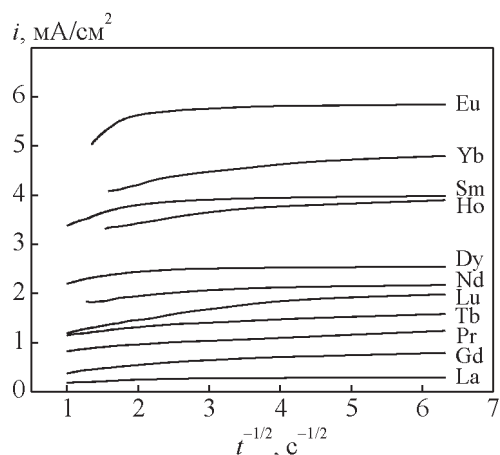


Рис. 2. Зависимость $(i - 1/\sqrt{t})$ -кривых катодного внедрения РЗЭ в алюминиевый электрод.

Fig. 2. $(i - 1/\sqrt{t})$ -curves of cathode incorporation of REE into aluminum electrode.

$(i - t)$ -кривые представлены на рис. 1, пересчитанные в $(i - 1/\sqrt{t})$ -кривые показаны на рис. 2.

Анализ полученных $(i - t)$ -кривых (рис. 1) показывает, что при более длительной поляризации в координатах $(i - 1/\sqrt{t})$ (рис. 2) имеет место линейная зависимость, при этом прямые $(i - 1/\sqrt{t})$ в условиях более длительной поляризации не экстраполируются в начало координат, а отсекают на оси ординат отрезки $[i; \infty]$. Положение полученных отрезков зависит от катиона редкоземельного металла и может быть связано с протеканием на начальном этапе параллельного процесса — адсорбции.

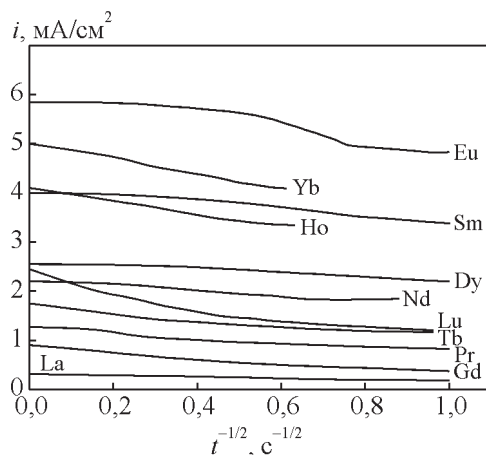


Рис. 3. Зависимость $(i - \sqrt{t})$ -кривых катодного внедрения РЗЭ в алюминиевый электрод.

Fig. 3. $(i - \sqrt{t})$ -curves of cathode incorporation of REE into aluminum electrode.

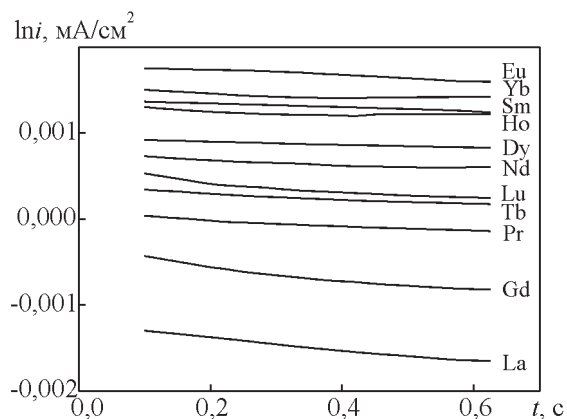


Рис. 4. Зависимость $\ln(i - t)$ -кривых катодного внедрения РЗЭ в алюминиевый электрод.

Fig. 4. $\ln(i - t)$ -curves of cathode incorporation of REE into aluminum electrode.

Используя кривые $(i - \sqrt{t})$ (рис. 3) и $\lg(i - t)$ (рис. 4), а также уравнения (4) и (5), вычисляем по D , h , и dE/dc .

Построение зависимости $(i - \sqrt{t})$ (рис. 3) позволило определить значение плотности тока i_0 в начальный момент времени t , а затем из зависимости $\ln(i - t)$ — значение адсорбции (Γ), вычисленное по формуле:

$$\Gamma_E = \text{const} = \frac{-i_{t=0}}{nF(\partial \ln i / \partial t)_E} \quad (5)$$

Для определения диффузионно-кинетических параметров формирования пленочных электродов

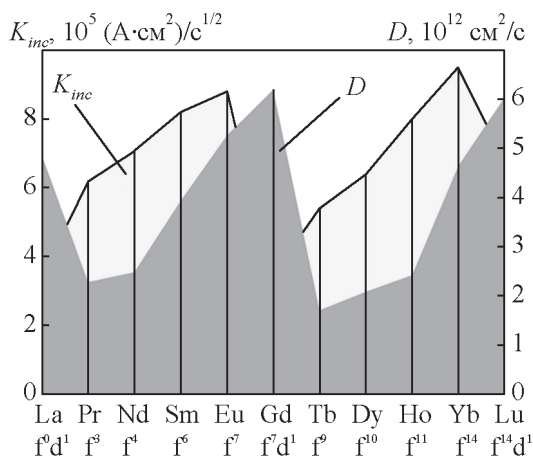


Рис. 5. Зависимость константы внедрения K_{inc} и коэффициента диффузии D от электронной конфигурации для Al – РЗЭ сплава.

Fig. 5. Dependence of incorporation constant K_{inc} and diffusion coefficient D on the electronic configuration for Al – REE alloy.

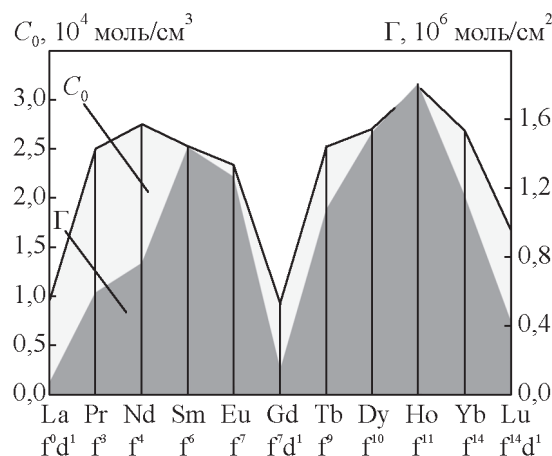


Рис. 6. Зависимость равновесная концентрации внедрившихся атомов лантаноидов C_0 и адсорбции Γ от электронной конфигурации для Al – РЗЭ сплава.

Fig. 6. Dependence of concentration of incorporated lanthanoid atoms C_0 and adsorption Γ on electronic configuration for Al – REE alloy.

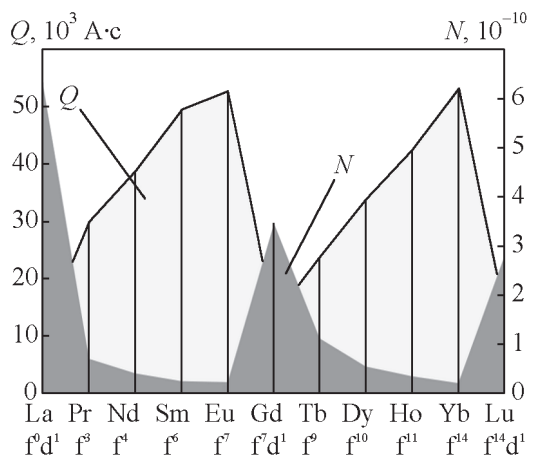


Рис. 7. Зависимость количества электричества Q и числа зародышей N от электронной конфигурации для Al – РЗЭ сплава.

Fig. 7. Dependence of amount of electricity Q and nucleus number N on electronic configuration for Al – REE alloy.

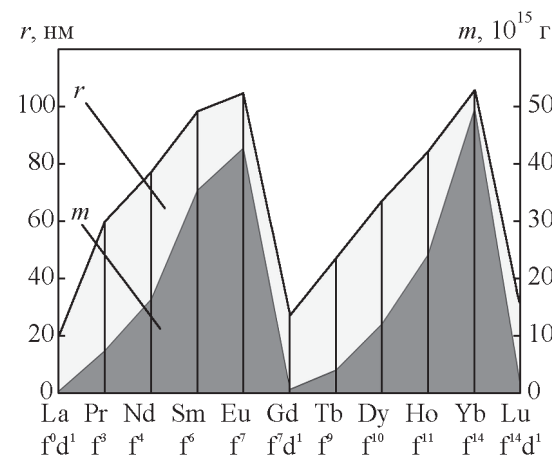


Рис. 8. Зависимость радиуса r и массы m зародышей от электронной конфигурации для Al – РЗЭ сплава.

Fig. 8. Dependence of radius r and mass of nucleus m on electronic configuration for Al – REE alloy.

начальные участки $(i - t)$ -кривых, отвечающие стадии образования твердого раствора внедряющихся атомов в металл электрода, перестраивали в координатах $(i - 1/\sqrt{t})$ и по угловому коэффициенту наклона определяли константу внедрения K_{inc} :

$$K_{inc} = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}. \quad (6)$$

Как видно из рис. 5, 6, значения адсорбции (Γ) и константы внедрения (K_{inc}) в зависимости от природы катиона внедряющегося РЗЭ наблюдаются

три минимума, отвечающих катионам следующей электронной конфигурации La — f^0d^1 , Gd — f^7d^1 , Lu — $f^{14}d^1$, и два максимума Eu — f^7 , Yb — f^{14} .

Величину D можно определить или из наклона линейного графика $\ln(i - t)$ или по пересечению прямой $\ln(i - t)$ с осью $\ln i$ (при $t = 0$) (рис. 4). Согласно изложенному выше, был проведен расчет коэффициента диффузии D и концентрации C_0 внедрившихся атомов лантаноидов (рис. 5 и 6).

Кинетика суммарного электрохимического процесса на стадии роста зародышей определяет-

ся скоростью продвижения границы раздела “слой новой фазы – металл электрода” и изменением ее эффективной площади во времени [8 – 11]. Это позволяет по количеству электричества, прошедшему через электрод с момента образования зародышей интерметаллического соединения Al – Ln, которому соответствует минимум и максимум на $(i - t)$ -кривых (рис. 1), интегрируя площадь под кривой, определить максимальное количество электричества Q_{\max} (рис. 7 и 8):

$$Q_{\max} = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} i dt. \quad (7)$$

Затем из Q_{\max} рассчитано число зародышей N :

$$N = \frac{\pi^2}{144} S^3 \left(\frac{\rho_{Al} F}{M_{Al} Q_{\max}} \right)^2, \quad (8)$$

их массы m :

$$m_n = \frac{2}{3} \pi r_n^3 \rho_{Al} \cdot \frac{M_{REE} + M_{Al}}{M_{Al}}, \quad (9)$$

и радиусы r :

$$r_i = \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{Q_i}{\pi F} \cdot \frac{M_{Al}}{\rho_{Al}} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Влияние заполненности f-подуровня также сказывается на размерных характеристиках зародышей образовавшейся новой фазы. Так, согласно рис. 7 и 8, в пределах значений $Q_{\max} = 53,275 \cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{с}$ для Yb и $Q_{\min} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{с}$ для La свойства меняются монотонно в пределах цериевой и иттриевой подгрупп ряда лантаноидов. Полученные данные в этих подгруппах близки по значениям, что указывает на периодичность свойств в ряду лантаноидов.

Анализ микроструктуры поверхности электродов

Микроструктура полученных пленок (рис. 9) существенно влияет на микротвердость (H), также наблюдается внутренняя периодичность свойств цериевой и иттриевой подгрупп (табл. 1).

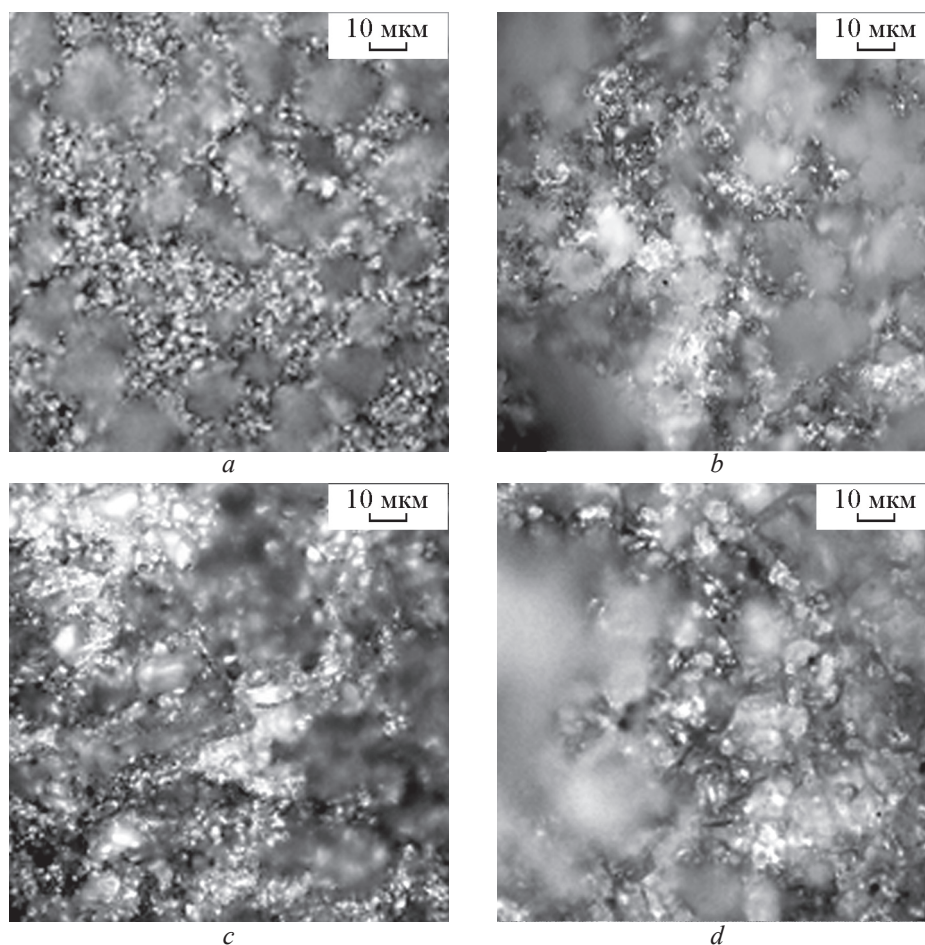


Рис. 9. Микроструктура сплавов: a — Al – Ho, b — Al – Pr, c — Al – Sm, d — Al – Tb.

Fig. 9. Microstructure of alloys: a — Al – Ho, b — Al – Pr, c — Al – Sm, d — Al – Tb.

Таблица 1

Зависимость микротвердости на сплавах Al – РЗЭ от природы внедряющего металла

Table 1

The dependence of microhardness on Al – REE alloys on the nature of the introducing metal

Сплав	Микротвердость, <i>HV</i> , МПа
Al	191,23
Цериевая группа	
Al – La	2041,84
Al – Pr	927,91
Al – Nd	701,57
Al – Sm	441,30
Al – Eu	382,46
Иттриевая группа	
Al – Gd	1284,28
Al – Tb	841,61
Al – Dy	701,57
Al – Ho	644,30
Al – Yb	545,84
Al – Lu	1365,67

По данным ВИМС, проведенной на поверхности и в глубине диффузионного слоя на примере Al – Nd электрода, были обнаружены изотопы РЗЭ, входящих в структуру их оксидов, карбидов и гидридов (табл. 2). Их образование возможно связано с процессами взаимодействия РЗЭ и электролита.

Таблица 2

Результаты ВИМС распределения элементного состава сплава Al – Nd

Table 2

SIMS results of the distribution of the elemental composition of the Al – Nd alloy

	Химический состав, ат. %			
	C	O	Al	Nd
Исходный	—	—	100	—
После механической обработки	19,55	9,96	70,49	—
На поверхности	44,09	21,25	28,46	6,19
На глубине 20 мкм	28,06	16,42	54,33	1,19
На глубине 40 мкм	23,29	15,59	60,46	0,56

Обсуждение результатов

Полученные потенциостатические (*i* – *t*)-кривые при различных постоянных катодных потенциалах позволили проанализировать закономерности

процесса диффузии внедряющихся атомов РЗЭ в поверхностном слое алюминиевого электрода — матрицы, оценить влияние природы анионов раствора на кинетику последующих процессов внедрения РЗЭ; определить скорость роста зародышевой фазы и возможность образования других интерметаллических соединений.

Взаимодействие внедряющихся атомов РЗЭ с кристаллической решеткой Al электрода имеет сложный характер. Согласно [12] особенно интересны случаи, когда ионная и электронная разновидности частиц в кристаллических твердых телах высоко подвижны. Материалы с такой комбинацией свойств, так называемые смешанные проводники, могут иметь необычно высокие значения химического коэффициента диффузии.

Для всех лантаноидов величина коэффициента диффузии *D* имеет порядок 10^{12} см²/с, а равновесная концентрация внедрившихся атомов лантаноидов *C*₀ — 10^4 моль/см³, причем коэффициент диффузии увеличивается по цериевому ряду, а затем наблюдается повторение (периодичность) в подгруппе тербия по мере смещения потенциала в отрицательную сторону, а *C*₀ уменьшается с той же периодичностью на порядок. Поскольку отличие в структуре атомов семейства лантаноидов проявляется лишь в третьем снаружи электронном слое, мало влияющем на химические свойства, лантаноиды очень сходны друг с другом. Однако, при исключительной близости семейства лантаноидов, все же они отличаются. При этом некоторые их свойства в ряду La – Lu изменяются монотонно, другие — периодически. Монотонное изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием — постепенным уменьшением атомных радиусов. Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а затем по два электрона — определяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов. Таким образом, полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с твердо устоявшимися взглядами по вопросу вторичной периодичности свойств в ряду La – Lu. Рассчитанные диффузионно-кинетические характеристики по ряду имеют близкие значения — подчеркивая схожесть свойств этого семейства.

Внедрение РЗМ в алюминиевый катод сопровождается образованием на поверхности электрода шаровидных кристаллов, которые со временем укрупняются и разрастаются на поверхности. Вместе с тем, растет количество мелких кристаллов. Из сопоставления данных электрохимических и микроструктурных исследований можно сказать, что закрытие сплошным слоем интерметалличе-

ских соединений наступает уже через 1 час, когда на электроде устанавливается постоянная, не меняющаяся во времени плотность тока, и скорость образования интерметаллических соединений лимитируется электрохимической стадией внедрения, протекающей с заметным перенапряжением. С увеличением числа электронов на f-подуровне, образуются более крупные зародыши, то есть уменьшается дисперсность металлической фазы Al – Ln.

Выводы

Проведено исследование наноструктурированных пленок состава Al – РЗЭ и установлено влияние природы РЗЭ на диффузионно-кинетические и физико-химические свойства полученных электродов.

Показано, что внедрение РЗЭ в Al из неводного органического электролита идет с образованием новой фазы интерметаллического соединения.

Рассчитанные диффузионно-кинетические характеристики (равновесная концентрация внедренных атомов C_0 , коэффициент диффузии D , константа внедрения K_{inc} , $C_0\sqrt{D}$, величина адсорбции Γ) по ряду La – Lu, имеют близкие значения, подчеркивая схожесть свойств этого семейства. Отчетливо видно периодическое повторение диффузионно-кинетических характеристик сплавов Al – Ln цериевой и иттриевой подгрупп. Влияние природы внедряющегося металла прослеживается и при определении размерных характеристик (массы m , количества зародышей N и их радиуса r) образовавшихся зародышей на поверхности Al-электрода.

Установлено, что размер зародышей сильно влияет на физико-химические свойства (микроструктуру и микротвердость) полученных тонкопленочных электродов.

Показано, что при повышенном значении адсорбции уменьшается микротвердость.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00101).

Литература

1. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.Ф., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины. Вопросы атомной науки и техники, 2008, № 1, с.195 – 201.

2. Жук А.З., Илюхина А.В., Илюхин А.С., Клейменов Б.В., Нагаяма М. Температурная зависимость поляризационных и коррозионных характеристик различных сплавов алюминия в щелочном электролите. Электрохимическая энергетика, 2013, т. 13, № 2, с. 83 – 89.
3. Гоц И.Ю., Климов А.С., Попова С.С. Влияние природы редкоземельных элементов на электрохимическое поведение Al – Ln электродов при потенциалах электровыделения водорода в водно-органических растворах. Глобальный научный потенциал, 2012, № 4 (13), с. 89 – 93.
4. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989, 256 с.
5. Маджуло А.С., Гоц И.Ю., Нечаев Г.Г., Кивокурцев А.Ю. Влияние магнитного поля на размерные эффекты алюминиевых электродов, модифицированных самарием и водородом, их электрохимические и физико-химические параметры Перспективные материалы, 2016, № 1, с. 24 – 31.
6. Чуриков А.В. К определению скорости коэффициента диффузии лития в интеркалируемых материалах. Электрохимическая энергетика, 2003, № 3, с. 124 – 131.
7. Придатко К.И., Чуриков А.В., Волгин М.А. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом. Электрохимическая энергетика, 2003, № 4, с. 184 – 191.
8. Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Ольшанская А.А., Клепиков А.П. Физико-химические основы активации отрицательного электрода литиевого аккумулятора, работающего по принципу электрохимического внедрения. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, № 2, с. 56 – 61.
9. Буров И.В. Проблемы теории и использование редкоземельных металлов. М.: Наука, 1964, 116 с.
10. Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Шукроев М.Ш., Бадалов М.Д. Фазовый состав и электрохимическая коррозия сплавов системы Al – Li – Sm. Журнал прикладной химии, 1998, № 9, с. 1554 – 1557.
11. Попова С.С. Фазы внедрения в электрохимии и электрохимической технологии. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 1993, 78 с.
12. Томашова Н.Н., Попова С.С., Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Теплицкая Г.Л., Чекавцев А.В. Катодное поведение алюминия в водных растворах хлористого лантана. Электрохимия, 1987, т. 23, № 5, с. 670 – 672.

References

1. Azhazha V.M., Borc B.V., Vanzha A.F., Rybal'chenko N.D., Shevjakova Je.P. Vozmozhnosti primenenija redkozemel'nyh jelementov pri sozdanii konstrukcionnyh materialov dlja atomnoj promyshlennosti Ukrainy [Possibilities of application of rareearth elements at creation of constructional materials

- for the nuclear industry of Ukraine]. *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki — Problems of Atomic Science and Technology (Ukraine)*, 2008., no. 1, pp. 195 – 201.
- Zhuk A.Z., Ilyuhina A.V., Ilyuhin A.S., Klejmenov B.V., Nagayama M. Temperatur'naya zavisimost' polyarizatsionnykh i korrozionnykh harakteristik razlichnykh splavov alyuminiya v shchelochnom elektrolite [Temperature dependence of polarization and corrosion characteristics of different aluminum alloys in alkaline electrolyte]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 83 – 89.
 - Goc I.Yu., Klimov A.S., Popova S.S. Vliyanie prirody redkozemel'nykh elementov na elektrohimicheskoe povedenie alln elektrodov pri potencialah elektroydeleniya vodoroda v vodno-organicheskikh rastvorah [Influence of nature of rare earth elements on the electrochemical behavior of alln electrodes at potentials of electroextraction of hydrogen in aqueous-organic solutions]. *Global'nyi Nauchnyi Potencial — Global Scientific Potential*, 2012, no. 4 (13), pp. 89 – 93.
 - Karapetyan Y.A., Ejchis V.N. *Fiziko-himicheskie svoystva elektrolitnykh nevodnykh rastvorov* [Physico-chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 256 p.
 - Madzhulo A.S., Goc I.Yu., Nechaev G.G., Kivokurcev A.Yu. Vliyanie magnitnogo polya na razmernye efekty alyuminiyevykh elektrodov, modifitsirovannykh samariem i vodorodom, ih elektrohimicheskoi fiziko-himicheskie parametry [Influence of magnetic field on dimensional effects of aluminum electrodes modified by samarium and hydrogen, their electrochemical and physical and chemical parameters]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials (in Russ)*, 2016, no. 1, pp. 24 – 31.
 - Churikov A.V. K opredeleniyu skorosti koeffitsienta diffuzii litiya v interkaliruemyykh materialah [To determine the speed of the diffusion coefficient of lithium intercalate materials]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2003, no. 3, pp. 124 – 131.
 - Prydatko K.I., Churikov A.V., Volgin M.A. Opredelenie skorosti diffusii litiya impulsnym potentsiosticheskim metodom [Determination of the rate of diffusion of lithium pulse potentiostatic method]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2003, no. 4, pp. 184 – 191.
 - Ol'shanskaya L.N., Lazareva E.N., Ol'shanskaya A.A., Klepikov A.P. Fiziko-himicheskie osnovy aktivatsii otritsatel'nogo elektroda litievogo akkumulyatora, rabotayushchego po principu elektrohimicheskogo vnedreniya [Physical and chemical bases of activation of the negative electrode of a lithium battery, operating on the principle of electrochemical implantation.]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology*, 2005, no. 2, pp. 56 – 61.
 - Burov I.V. *Problemy teorii i ispol'zovanie redkozemel'nykh metallov* [Problems of the theory and use of rare earth metals]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 116 p.
 - Ganiev I.N., Nazarov H.M., Shukroev M.SH., Badalov M.D. Fazovyy sostav i elektrohimicheskaya korroziya splavov sistemy Al-Li-Sm [Phase composition and electrochemical corrosion of Al – Li – Sm system alloys]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 1998, no. 9, pp. 1554 – 1557.
 - Popova S.S. *Fazy vnedreniya v elektrohimii i elektrohimicheskoy tekhnologii* [Phases of introduction in electrochemistry and electrochemical technology]. Saratov, St. Tech. Univ. Publ., 1993, 78 p.
 - Tomashova N.N., Popova S.S., Kabanov B.N., Kiseleva I.G., Teplickaya G.L., Chekavcev A.V. Katodnoe povedenie alyuminiya v vodnykh rastvorah hloristogo lantana [The cathode behavior of aluminum in aqueous solutions of lanthanum chloride]. *Elektrokhimiya — Russian Journal of Electrochemistry*, 1987, vol. 23, no. 5, pp. 670 – 672.

Статья поступила в редакцию — 18.07.2019 г.
после доработки — 11.11.2019 г.
принята к публикации — 12.11.2019 г.

Гоц Ирина Юрьевна — ФГБУН “Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук” (101990, Москва, Малый Харитоньевский переулок, 4), научный сотрудник; Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (410054, Саратов, ул. Политехническая, 77), кандидат химических наук, доцент, специалист в области химических источников тока. E-mail: gozt2001@mail.ru.

Лукьянова Виктория Олеговна — Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (410054, Саратов, ул. Политехническая, 77), аспирант, специализируется в области химических источников тока. E-mail: lukyanova.viky@yandex.ru.

Influence of the introducing rare-earth metal on the strength of the aluminum electrodes

I. Yu. Gots, V. O. Lukyanova

The article is devoted to the study of the phenomena of secondary periodicity in nanostructured aluminum films — rare earth elements (REE: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu) obtained by cathode incorporation from non-aqueous solid solutions of salts. REE. The data measured during the potentiostatic measurement made it possible to calculate the diffusion-kinetic characteristics, such as the constant distribution, the concentration embedded in the matrix, the diffusion coefficient, and the adsorption value. The values obtained reflect the phenomenon of secondary periodicity, manifested in the Al-REE-cerium and yttrium subgroups with the same frequency. Microstructural analysis showed the presence of a grain-like structure similar in all samples. The external observable structure corresponds to the microhardness values that affect the grain size on the strength properties of the alloys. As a result of the cathode treatment of Al in non-aqueous organic solutions of REE salts in DMF (dimethylformamide), compounds of the Al-REE type of various stoichiometric ratios are formed. As a result of this work, the influence of nature on the diffusion-kinetic properties and physicochemical properties of the obtained electrodes was established, and the effect of size on the properties and properties of nanostructured Al-REE films was studied.

Keywords: rare earth metals, materials for electrodes, microstructural analysis, microhardness, secondary-ion mass spectrometry.

***Gozt Irina** — Federal budget — funded research “Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences” (Moscow, 101990, 4 Maly Kharitonyevsky Pereulok), researcher Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, Politechnicheskay street, 77), PhD, associate professor of the department Physical materials science and biomedical engineering, specialist in the field of chemical power sources. E-mail: gozt2001@mail.ru.*

***Lukyanova Victoria** — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, Politechnicheskay street, 77), post-graduate student, department Chemistry and Chemical Technology of Materials, specialist in the field of material science. E-mail: lukyanova.viky@yandex.ru.*