

На правах рукописи



ХАКИМОВ АБДУВОХИД ХАМИДОВИЧ

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ
С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе-2015

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

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Умарова Татьяна Мухсиновна

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,
академик Академии Наук Республики Таджикистан
Ганиев Изатулло Наврузович

Официальные оппоненты: Сафаров Ахрор Мирзоевич
доктор технических наук, доцент, заведующий
кафедрой «Технология машиностроения» Таджикского технического университета имени академика М.Осими.

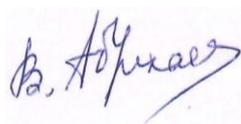
Олимов Насриддин Салихович
кандидат химических наук, доцент, заведующий
кафедрой «Технология машиноведения» Таджикского Государственного педагогического университета имени С.Айни.

Ведущая организация: Научно-экспериментальное производственное учреждение Академии Наук Республики Таджикистан

Защита состоится «_____» _____ 2015г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И.Никитина Академии Наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе-63, ул.Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj.
Автореферат разослан « » _____ 2015г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абдулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В области защиты металлов от коррозии Одним из наиболее перспективных способов борьбы с коррозией металлических конструкций остается электрохимическая защита с использованием анодов (протекторов). Актуальность широкого применения электрохимической защиты заключается в высокой эффективности, доступности, простоте исполнения и экономичности, неограниченном сроке службы, безопасности для окружающей среды.. Использование анодов (протекторов) из алюминиевых сплавов невозможно без знания процессов их высокотемпературного окисления, особенно у сплавов, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ). Знание закономерностей окисления сплавов позволяют научно-обосновано подойти к вопросам синтеза, плавки и литья отливок из указанных сплавов.

Перспективным направлением в расширении внедрения протекторной защиты является разработка новых составов протекторных материалов на основе металлов технической чистоты. Так, для разработки состава анода может быть использован вторичный алюминий с повышенным содержанием железа.

Таким образом, в диссертационной работе кроме основной задачи повышения стойкости алюминиевых сплавов к окислению, выявлении закономерностей электрохимической коррозии сплавов путем их модифицирования, решается вторая задача - защита стальных конструкций разработанными составами протекторов на основы алюминия с повышенным содержанием железа. Сплавы алюминия с железом вызывают большой интерес в качестве конструкционного материала, так как железо всегда присутствует в алюминии, поэтому использование в качестве материала-основы алюминия с повышенным содержанием железа дает возможность осуществить превращение некондиционного алюминия в конструкционный материал путем модифицирования.

Цель работы заключается в разработке состава новых анодных сплавов на основе низкосортного алюминия с повышенным содержанием железа, модифицированных редкоземельными металлами, обладающих повышенными антикоррозионными, механическими свойствами и высоким значением коэффициента полезного использования при защите от коррозии стальных конструкций.

Намеченная цель достигается решением *следующих задач*:

- исследована кинетика окисления сплава Al+2,18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом термогравиметрическим методом;
- установлены основные кинетические и энергетические характеристики процесса окисления алюминиево-железовых сплавов с РЗМ;
- изучены продукты окисления тройных сплавов и показана их роль в определении механизма окисления;
- установлено модифицирующее влияние РЗМ на структуру и физико-механические свойства алюминиево-железовых сплавов;
- изучено анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с концентрацией последнего до 3 мас.% в среде электролита хлористого натрия;
- изучено влияние хлорид-ионов на анодное поведение алюминиево-железового сплава эвтектического состава, модифицированного РЗМ;
- разработаны составы протекторов на основе модифицированных алюминиево-железовых сплавов с максимальным значением КПД; проведены их опытно-промышленные испытания и внедрены в практике противокоррозионной защиты.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- установлены концентрационные и температурные зависимости основных кинетических характеристик процесса окисления алюминиево-железовых сплавов с церием, празеодимом и неодимом;
- определены продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;
- выявлены зависимости между структурой, составом и анодными свойствами сплава Al+2,18%Fe с РЗМ в нейтральной среде;
- установлены закономерности влияния РЗМ на анодное поведение и механические свойства алюминиево-железового сплава Al+2,18%Fe.

Практическая значимость работы заключается в разработке состава новых анодных алюминиевых сплавов на основе некондиционного металла для эффективной защиты стальных конструкций от коррозионного разрушения.

Результаты исследований апробированы и внедрены: в производство АООТ «Душанбинский спиртзавод» и ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС Республики Таджикистан для защиты стальных конструкций от коррозии.

Методы исследования:

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- электрохимический метод исследования алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме;
- метод катодной защиты с использованием протекторов;
- металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»;
- гравиметрический метод аналитического определения РЗМ;
- химический анализ сплавов на микроанализаторе сканирующего электронного микроскопа SEM (в Свободном университете Исламской Республики Иран);
- ИК- спектроскопии исследования фазового состава образующихся плёнок.

Основные положения, выносимые на защиту:

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2,18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом;
- механизм окисления сплавов и роль продуктов окисления в протекании процесса;
- установленные анодные характеристики алюминиевых сплавов с железом в нейтральной среде;
- установленные зависимости анодных параметров алюминиево-железого сплава эвтектического состава Al+2,18%Fe, модифицированного РЗМ от концентрации хлорид - ионов;
- состав новых анодных алюминиево-железовых сплавов защищенных малыми патентами Республики Таджикистан.

Вклад автора состоит в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных и промышленных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: II-ой Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в 21 веке» (Душанбе, 2007г.); Межд.конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006); Межд. конф., посв.100-летию ак. Умарова С.У. (Душанбе, 2008г.); Респ. науч.практ.конф. «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений». (Душанбе, 2009г.); Респ. науч.практ.конф. «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011 г.); Респ.

науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посв. 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. Аминджанова А.А. (Душанбе, 2011 г.); Респ. науч. практ.конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». (Душанбе, 2011 г.); Респ. науч.-техн. конф.«Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». (Душанбе, 2011 г.); Респ.науч.практ.конф.«Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство» (Душанбе, 2013 г.); Межд. науч.-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2013г.); Межд. науч.-техн.конфер. «Комплексные соединения и аспекты их применения: Материалы межд. конф.» (Душанбе, 2013 г.); Межд. науч.- ракт.конф. «Перспективы развития науки и образования» ТГУ им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2014 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 4 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 2 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и приложения, изложена на 120 страницах компьютерного набора, включает 44 рисунков, 1 схема, 25 таблиц, 90 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы.

В первой главе «Структурообразование и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами » приведен анализ литературных данных по структуре и свойствам сплавов систем Al-Fe, Al-PЗМ, Al- Fe –PЗМ, а также по высокотемпературному окислению сплавов алюминия с PЗМ.

Показано, что влияние PЗМ на физико-механические свойства алюминия и его сплавов в литературе освещено достаточно подробно, что нельзя отметить о физико-химических свойствах алюминия, модифицированного PЗМ.

В завершающем разделе 1 главы рассмотрен ряд химических элементов в качестве потенциальных модификаторов, которые являются катодами по отношению к алюминию, что приведет к изменению электрохимических параметров, как за счет измельчения структуры, так и в результате изменения химического состава сплавов. В числе наиболее перспективных микродобавок к новым композициям алюминиевых протекторных материалов отмечены PЗМ.

В заключении показано, что в сплавах, богатых алюминием, продукты окисления алюминия преимущественно состоят из оксида алюминия, с увеличением содержания РЗМ до 66.7 ат.% основным продуктом окисления сплавов является моналюминат состава $RAIO_3$ (где R-РЗМ) с сопутствующими фазами. В сплавах, богатых РЗМ, образуются оксиды РЗМ и встречается моноалюминат РЗМ. Вместе с тем, отмечается, что и в литературе отсутствуют сведения об окислении алюминиево - железových сплавов с РЗМ.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА $Al+2.18\%Fe$

2.1. Химический и микроструктурный анализ сплавов

Сплавы для исследования получали из алюминия марок-99.995, А7 (ГОСТ 11069-74), железа - ЧДА и иттрия-99.87 (ИтМ-1 ТУ 48-295-85) прямым сплавлением компонентов в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ, с использованием алюминиевых лигатур, что позволило снизить угар модифицирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах.

Химический анализ полученных алюминиевых сплавов проводили с помощью простого и доступного метода аналитического определения РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er) - гравиметрическим методом. Известно, что в разбавленных растворах сильных кислот оксалаты РЗМ мало растворимы. Для этого в анализируемый раствор предварительно добавляли соляную кислоту не более 5н концентрации. Затем раствор нагревали и к 150 мл исходного раствора прибавляли 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и отстаивали 12 часов на водяной бане. Осадок отфильтровывали и промывали 2% раствором $H_2C_2O_4$ (рН 0.5) с добавлением HCl. Оксалаты РЗМ прокаливали при 973 К, при этом получают оксиды трехвалентных РЗМ с общей формулой Me_2O_3 .

Для приготовления микрошлифов образцы помещались в специальные цилиндрические формы и заливались полистиролом. Выравнивание поверхности образцов проводили шлифовкой на наждачной бумаге с постепенным переходом на более тонкую бумагу. В связи с высокой чувствительностью РЗМ к коррозии в воде и на воздухе в качестве

шлифовальной жидкости использовали керосин, чтобы избежать переноса абразивных частиц при переходе на более тонкую наждачную бумагу.

Полирование поверхности микрошлифа осуществляли механически, при медленном вращении диска. На сукно наносили оксид хрома (0.3 мкм), предварительно смешанный в керосине. Затем образец полировали вручную на хлопчатобумажной ткани с алмазной пастой. Продолжительность каждой стадии полировки составляла две-три минуты. После каждой стадии образец промывали в спирте. Отполированные образцы травили в специально приготовленном водном растворе 5-55% NaOH, продолжительность травления от 5 до 30 сек., в зависимости от состава образца. После травления микрошлиф промывали спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Микроструктурный анализ образцов проводили на металлографическом микроскопе «Neophot-31» при 400 кратном увеличении.

2.2. Аппаратура, методика исследования кинетики окисления сплавов

Кинетику окисления сплавов изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из окиси алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденовой проволоки.

Изменения веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5м. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1173 К в окислительной среде в течение 1.5 часа до постоянного веса.

Нагрузку печи регулировали тиристорам, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали милливольтметр. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность.

2.3. Влияния церия на кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe

Для исследования влияния церия на кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe, были синтезированы серия сплавов с содержанием церия от 0.01 до 0.50% (по массе). Кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe в твёрдом состоянии исследовали при температурах 673, 773 и 873 К (рис.1а). Параболический характер кинетических кривых показал, что процесс взаимодействия сплава с газовой фазой лимитируется диффузионными процессами.

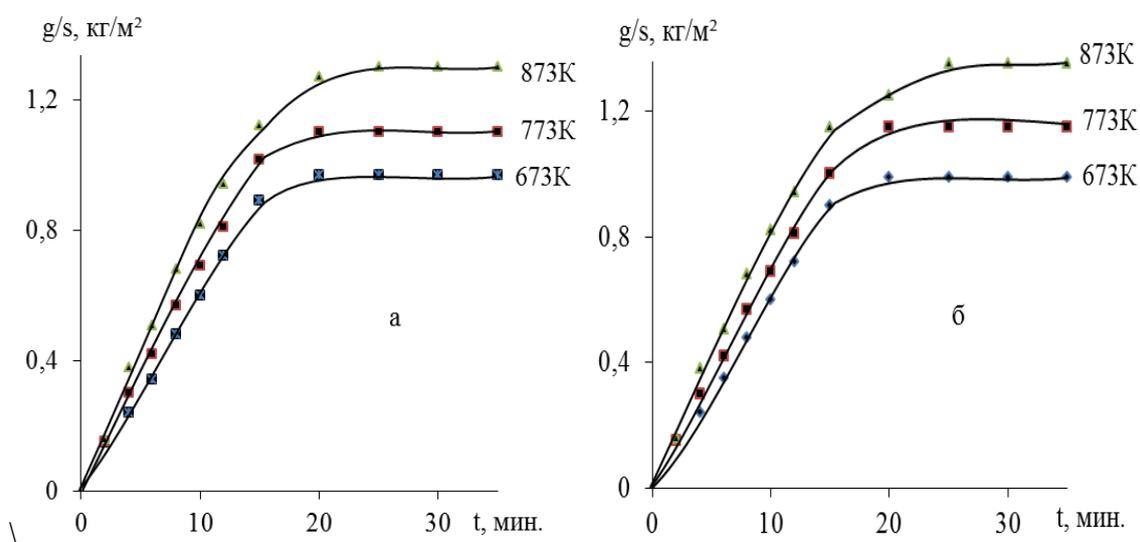


Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления твердого алюминиево-железowego сплава (2.18 мас.% Fe) (а); модифицированного 0.01масс.% Се (б).

Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $2.00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 673 К до $2.41 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 873К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 148.0 кДж/моль (табл. 1).

Окисление сплава Al+2.18%Fe, модифицированного 0.01 масс.% церием изучали при температурах 673, 773 и 873 К (рис.1б).

Процесс окисления характеризуется высокими скоростями формирования оксидных пленок, который завершается к 10-20 минутам от начала окисления и заканчивается к 30-35-и минутам. При высоких температурах формирование защитных оксидных пленок идет быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес при окислении равняется $1.18 \text{ кг} / \text{м}^2$ при 673 К и $1.45 \text{ кг} / \text{м}^2$ при 873К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 134.2 кДж/моль в зависимости от количества церия (табл. 1).

Таблица 1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием

Содержание церия в сплаве Al+2.18%Fe, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	2.05	134.2
	773	2.38	
	873	3.00	
0.05	673	2.17	107.4
	773	2.56	
	873	3.20	
0.10	673	2.35	98.7
	773	2.77	
	873	3.39	
0.20	673	2.44	75.6
	773	2.83	
	873	3.40	
0.50	673	2.58	54.2
	773	3.12	
	873	3.68	

Окисление сплава Al+2.18%Fe, содержащего 0.5 мас.% церия, изучали, при температурах 673 и 87. Как и следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями и нарастает со временем. Наибольшее его значение, равное 1.5 кг/м^2 , достигается при температуре 873К, а наименьшее - 1.1 кг/м^2 при 673К. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону с энергией активации 54.2 кДж/мол.

2.4. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe

Окисление твердого сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом проводили при температурах 673К, 773К и 873К в атмосфере воздуха. Концентрация модифицирующего компонента - празеодима регулировалась от 0.01 до 0.50 мас.%. Результаты исследования представлены в табл. 2 и на рис. 2. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe (1), содержащего различное количество празеодима, при температуре 673К. Все кинетические кривые окисления в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха.

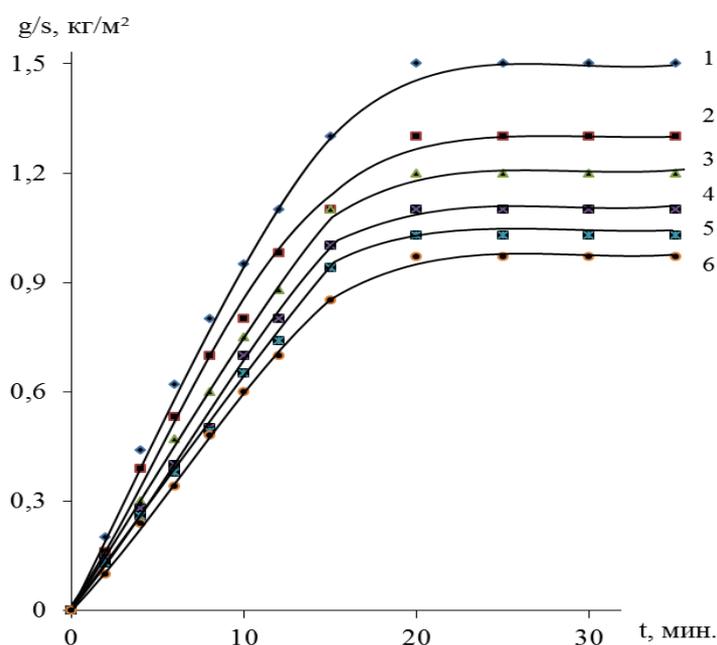


Рисунок 2 - Кинетические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe (1), содержащего празеодима, мас.‰: (2) 0.05; (3) 0.10; (4) 0.20 (5); 0.50 (6) при T=673 К, в твердом состоянии.

Как видно из табл. 2, для всех сплавов независимо от состава с ростом температуры наблюдается увеличение скорости окисления. Скорость окисления с ростом количества модифицирующего элемента уменьшается. Наименьшей окисляемостью обладает сплав, модифицированный 0.50 мас.‰ Pr. Если значение скорости окисления сплава, модифицированного 0.01 Pr мас.‰ при температуре 873 К составляет $2.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, то при этой же температуре скорость окисления сплава, модифицированного 0.50 мас.‰, равняется $1.92 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 2 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Al+2.18%Fe, модифицированного празеодимом

Содержание Pr в сплаве Al+2.18%Fe, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, Дж / моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	1.99	148.5
	773	2.11	
	873	2.40	
0.05	673	1.97	153.4
	773	2.03	
	873	2.36	
0.10	673	1.86	159.2
	773	1.98	
	873	2.13	
0.20	673	1.54	167.1
	773	1.72	
	873	2.00	
0.50	673	1.38	184.2
	773	1.66	
	873	1.92	

В ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Fe-Pr частоты поглощения при 455, 470, 598, 680, 640, 685, 790 см^{-1} относятся к связям Al-O. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в продуктах окисления сплавов алюминия, содержащих минимальное содержание (0.01-0.05 мас.%) РЗМ. Частоты при 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495 см^{-1} , по-видимому, относятся к оксидам сложного состава с участием празеодима (Pr AlO_3). Такой

механизм образования оксидов характерен и для других сплавов с участием РЗМ.

2.5. Кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом

Металлический неодим окисляется при комнатной температуре и его скорость окисления медленно увеличивается с повышением температуры до 473 К. При температуре превышающей 523 К скорость окисления резко возрастает. При окислении неодима на воздухе, как при комнатной температуре, так и при нагревании до 673 К образуется С-форма Nd_2O_3 .

Для исследования влияния неодима на кинетику окисления сплава Al+2.18% Fe, была синтезирована серия сплавов с содержанием неодима от 0.01% до 0.50% по массе. Исследования проводили в атмосфере воздуха при температурах 673 К, 773 К и 873 К. Результаты исследования представлены в табл. 3 и на рис. 3, 4.

На рис. 3 изображена логарифмическая зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава системы Al+2.18% Fe, содержащего 0.01; 0.05; 0.10; 0.20; 0.50 мас.% Nd, который имеет прямолинейный характер. Динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для алюминиево-железовых сплавов с неодимом показывает, что с повышением температуры увеличивается скорость окисления. Сплавы, содержащие более высокие концентрации неодима, т.е. 0.10 и 0.50 мас.%, характеризуются относительно растянутым процессом формирования оксидной пленки. Такой механизм окисления объясняется образованием оксидов сложного состава на поверхности сплавов, которые характеризуются более высокими защитными свойствами.

Изохроны окисления сплава Al+2.18% Fe, модифицированного неодимом приведены на рис.4. Видно, что с увеличением содержания неодима привес сплава уменьшается (кривые 2-5). Сравнение параметров процесса окисления модифицированных сплавов с исходным сплавом показало, что первые почти в 1.5 раза более устойчивее к высокотемпературной коррозии. Анализ проведенных исследований свидетельствует, что добавки неодима- как модификатора алюминиево-железового сплава в два раза уменьшает окисляемость твердых сплавов.

Таблица 3 - Влияние добавок неодима на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+2.18%Fe

Содержание неодима в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %	Температура окисления, K	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.01	673	1.98	149.2
	773	2.13	
	873	2.39	
0.05	673	1.96	157.1
	773	2.04	
	873	2.27	
0.10	673	1.88	165.8
	773	1.96	
	873	2.15	
0.20	673	1.60	177.4
	773	1.71	
	873	2.01	
0.50	673	1.42	190.7
	773	1.65	
	873	1.87	

Это объясняется повышением защитных способностей оксидного слоя формирующегося над поверхностью сплава при его окислении. Модифицирование неодимом способствует уменьшению размеров зерна в структуре, меняется её фазовый состав, о чем свидетельствуют результаты исследований.

В продуктах окисления всех исследованных сплавов данной системы обнаружены фазы γ -Al₂O₃, FeAl₂O₄, NdAlO₃, доля последнего, по мере увеличения содержания неодима, в сплавах незначительно растет. Добавки неодима к алюминиево-железовому сплаву эвтектического состава значительно улучшают жаростойкость, о чем свидетельствует уменьшение величины скорости окисления сплавов, содержащих неодим.

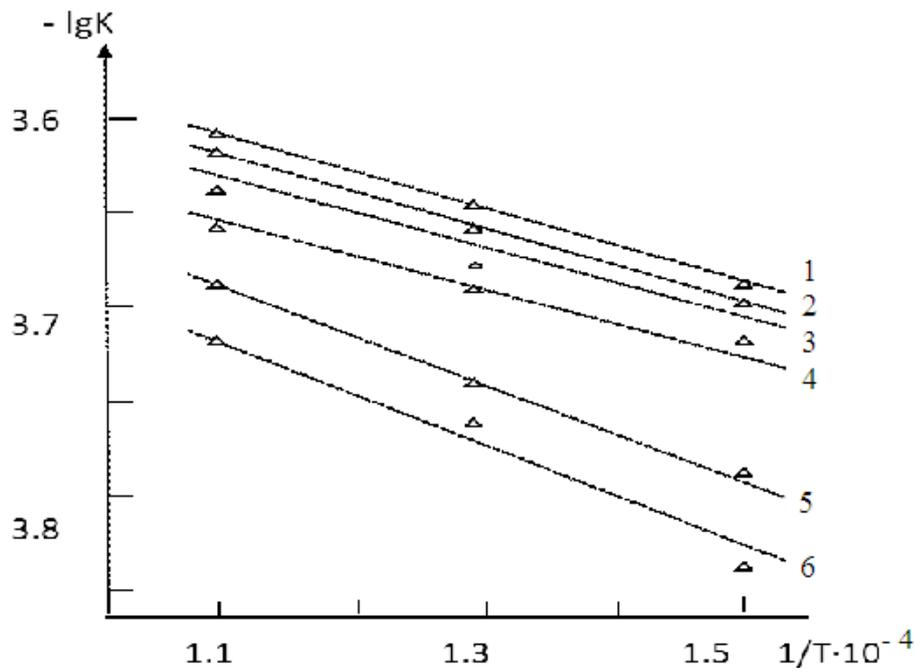


Рисунок 3 - Зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава $Al+2.18\%Fe$ (1), модифицированного неодимом, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.10 (4); 0.20 (5); 0.50 (6) в твёрдом состоянии.

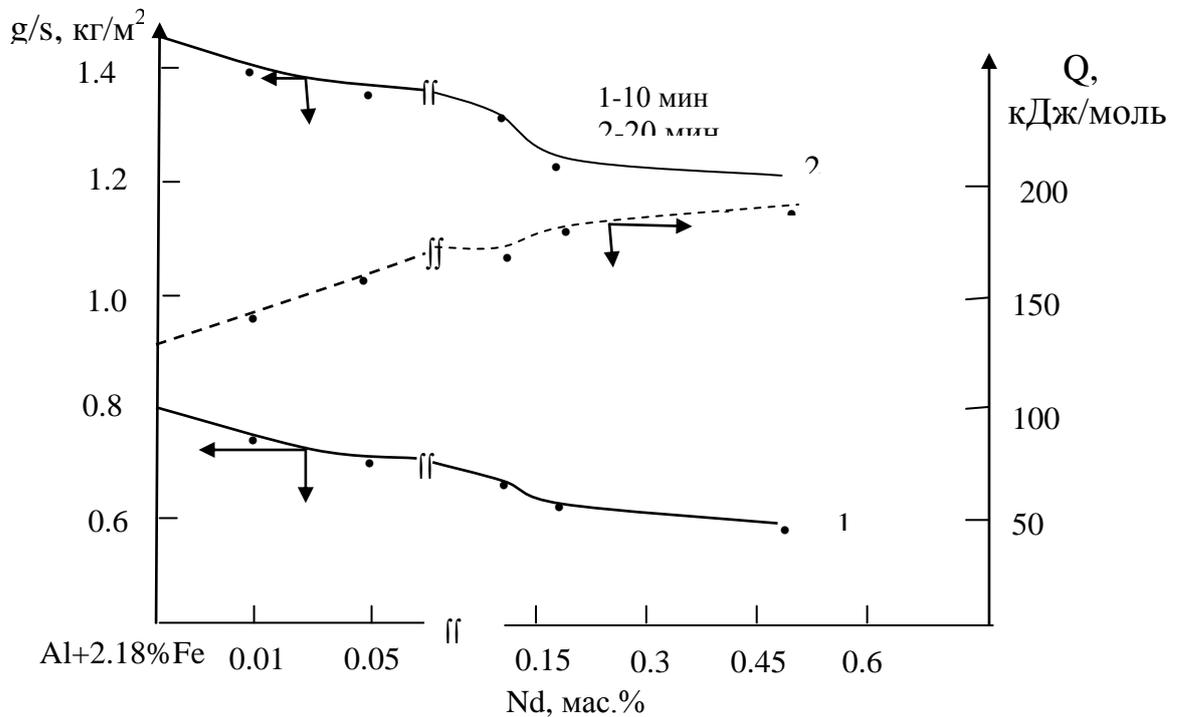


Рисунок 4 - Изохроны окисления сплава $Al+2.18\%Fe$, модифицированного неодимом при 773К.

Таким образом, определены кинетические характеристики процесса окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного церием, празеодимом и неодимом в интервале температур 673К, 773К и 873К при концентрации РЗМ (от 0.01 до 0.50 мас.%) (табл. 4).

Установлено, что введение церия в исходный сплав Al+2.18%Fe несколько снижает его устойчивость к окислению в атмосфере воздуха, а добавки празеодима и неодима наоборот увеличивают кажущуюся энергию активацию окисления, что свидетельствует о повышении устойчивости модифицированных сплавов к окислению.

Таблица 4 - Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного РЗМ (Ce, Pr, Nd), в твердом состоянии

система \ содержание РЗМ в сплаве, мас.%	0.0	0.01	0.05	0.10	0.20	0.50
Al+2.18%Fe + Ce	148.0	134.2	107.4	98.7	75.6	54.2
Al+2.18%Fe + Pr	148.0	148.5	153.4	159.2	167.1	184.2
Al+2.18%Fe + Nd	148.0	149.2	157.1	165.8	177.4	190.7

Известно, что образующиеся при окислении сплавов продукты определённым образом влияют на механизм процесса окисления. В системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ отсутствуют химические соединения сложного состава до температуры 194 К. Выше этой температуры имеет место кристаллизация фаз CeAlO_3 и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. В условиях наших опытов, где температура окисления сплавов не превышает 773К, продукты окисления сплавов в основном состоят из Al_2O_3 , FeO, Fe_2O_3 и CeO_2 . Как выше отмечалось (раздел 1.3) между оксидами лантана (La_2O_3) и алюминия (Al_2O_3) образуются сложные оксиды типа $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Анализ ИК-спектров оксидов образующихся при окислении тройных сплавов Al-Fe-La свидетельствуют об образовании оксидов Al_2O_3 , FeO, Fe_2O_3 , La_2O_3 и LaAl_2O_3 ($469,650 \text{ см}^{-1}$). В сплавах, модифицированных неодимом также при окислении образуются гидратные формы оксидов типа $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (полосы поглощения при 427, 675, 3605 см^{-1}), NdAlO_3 , Al_2O_3 , FeO, Fe_2O_3 и др.

3. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО – ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Методики исследования электрохимических и протекторных свойств сплавов

Электрохимические свойства алюминиевых сплавов исследовались на потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. При электрохимических испытаниях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.к}$ – потенциал свободной коррозии) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока растворения из пассивного состояния ($i_{рпс}$). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала -1.6 В. Наконец, повторно поляризовали в положительном направлении, при этом фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{нп}$). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры: $E_{св.к}$ – потенциал свободной коррозии, $E_{рп}$ – потенциал репассивации, $E_{по}$ – потенциал питтингообразования; $E'_{по}$ – потенциал питтингообразования, снятый после катодной поляризации; $E_{нп}$ – потенциал начала пассивации; $E_{пп}$ – потенциал полной пассивации; $i_{кор}$ – ток коррозии; $i_{рпс}$ – ток растворения из пассивного состояния. Основным показателем коррозионной устойчивости K – скорость коррозии рассчитывался по формуле: $K = i_{кор} \cdot k$, где $k = 0.335$ г/А·ч для алюминия с учетом таффелевской касательной $b_k = 0.12$ В.

3.2. Влияние железа на анодное поведение алюминия в нейтральной среде

Изучено влияние чистоты алюминия на его коррозионное поведение в зависимости от марки алюминия, при этом железо рассматривалось в качестве основной примеси. В табл. 5 представлены результаты электрохимических исследований алюминия, легированного железом, значения потенциалов пересчитаны на нормальный водородный электрод (нвэ).

Анализ данных табл. 5 показывает, что с увеличением содержания железа в алюминии происходит следующее:

Таблица 5 - Влияние добавок железа на анодные характеристики алюминия в среде 3%-ного раствора NaCl

содержание Fe, в алюминий, мас. %	электрохимические параметры						
	$-E_{св.к.}$	$-E_{рп}$	$-E_{по}$	$-E'_{по}$	$\Delta E_{пас}$	$i_{кор}$ А/м ²	К·10 ⁻³ г/м ² .ч
	В, (н.в.э.)						
1.0·10 ⁻⁵	0.78	0.55	0.48	0.46	0.38	0.0030	1.00
1.5·10 ⁻³	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0.0033	1.11
5·10 ⁻³	0.75	0.55	0.48	0.46	0.36	0.0035	1.17
0.01	0.70	0.54	0.46	0.45	0.35	0.004	1.34
0.15	0.54	-	0.40	0.45	0.35	0.005	1.67
0.20	0.53	0.50	0.36	0.42	0.35	0.010	3.35
0.30	0.52	-	0.37	0.41	0.35	0.012	4.69
1.0	0.53	-	0.42	0.42	0.33	0.020	8.04
1.5	0.50	0.52	0.40	0.40	0.30	0.027	26.8
2.18	0.57	0.54	-	0.41	0.44	0.008	13.4
3.00	0.51	0.52	0.42	0.40	0.35	0.050	16.7

- значения потенциалов свободной коррозии и коррозии (после прохождения анодной области) смещаются в более положительную область;
- сплавы системы алюминий-железо репассивируются в области значений потенциалов $-0.50 \div -0.55$ В;
- питтингообразование наступает в интервале $-0.36 \div -0.48$ В;
- для всех исследованных сплавов характерна пассивация, которая отмечается в интервале $0.33-0.38$ В, исключением можно считать лишь сплав с 1.5% Fe (с минимальной пассивной областью 0.30 В); эвтектическому составу принадлежит наиболее широкая пассивная область;
- скорость коррозии алюминия на прямую зависит от содержания железа (до 1%), дальнейшее увеличение которого снижает коррозионную стойкость в два-три раза по сравнению со сплавом Al-1%Fe.

Таким образом, при высоких содержаниях железа (1 ÷ 3%) наиболее коррозионностойким сплавом является сплав эвтектического состава Al+2.18%Fe (по массе). В целом, изучение сплавов системы Al-Fe представляет большой

практический интерес, поскольку это даёт возможность использовать вторичный алюминий в качестве анода-протектора.

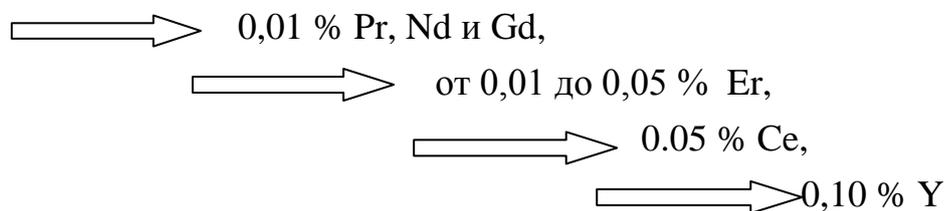
3.3. Влияние редкоземельных металлов на анодное поведение алюминиево-железовых сплавов

Модифицирование алюминия РЗМ приводит к нейтрализации влияния железа и кремния, повышению прочности без потери пластичности, измельчению зерна и улучшению обрабатываемости резанием.

В табл. 6 представлены результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава Al+2.18%Fe, модифицированного (поочередно) РЗМ (Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Er) в среде 3%-ного раствора хлористого натрия. Наблюдаются следующие изменения электрохимических параметров сплавов в зависимости от содержания РЗМ: модифицирование иттрием приводит к смещению электрохимических потенциалов в сторону положительных значений по сравнению со сплавом - основой, наиболее заметно это влияние проявляется на величине потенциала питтингообразования.

В целом, празеодим и неодим во многом проявляют аналогичное влияние на электрохимические свойства алюминиево-железового сплава эвтектического состава, хотя по значениям плотности тока коррозии сплавы, модифицированные празеодимом являются более коррозионноустойчивыми.

Анализ результатов, представленных в табл. 6 показывает, что для достижения минимальных значений скорости коррозии алюминиево-железовой эвтектики необходимо неодинаковое содержание РЗМ:



Таким образом, наилучшими модификаторами алюминиево-железовой эвтектики, способными снизить скорость коррозии сплавов данной системы в 4 раза являются Pr, Nd, Gd и Er в среде 3% раствора NaCl.

Таблица 6 - Электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe, модифицированного Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Er в среде 3%-ного раствора NaCl

Содержание РЗМ, мас. %		Потенциалы, В (по н.в.э.)				Плотность тока, А/м ²	
		-E _{св.к.}	-E _{по}	-E _{рп}	ΔE _{пас}	i _{рпс}	i _{кор}
		0.58	-	0.52	0.36	0.40	0.040
Y	0.01	0.56	0.275	-	0.35	0.40	0.030
	0.05	0.55	-	0.445	0.34	0.40	0.026
	0.10	0.52	-	0.460	0.38	0.30	0.020
	0.20	0.52	-	-	0.35	0.30	0.025
	0.50	0.51	0.29	-	0.32	0.30	0.036
Ce	0.01	0.58	0.44	0.525	0.35	0.25	0.022
	0.05	0.60	0.42	0.535	0.38	0.40	0.020
	0.10	0.64	0.40	0.540	0.35	0.40	0.024
	0.20	0.64	0.43	0.545	0.33	0.30	0.025
	0.50	0.65	0.48	0.550	0.30	0.20	0.027
Pr	0.01	0.65	0.44	0.540	0.35	0.05	0.010
	0.05	0.64	0.42	0.535	0.32	0.20	0.020
	0.10	0.62	0.40	0.535	0.31	0.30	0
	0.20	0.61	0.40	0.535	0.30	0.30	0.022
	0.50	0.60	0.41	0.530	0.30	0.30	0.028
Nd	0.01	0.600	0.48	0.530	0.34	0.06	0.012
	0.05	0.570	0.40	0.530	0.34	0.025	0.022
	0.10	0.580	0.38	0.530	0.32	0.025	0.035
	0.20	0.590	0.539	0.530	0.35	0.027	0.040
	0.50	0.600	0.400	0.530	0.36	0.030	0.044
Gd	0.01	0.590	0.475	0.540	0.36	0.06	0.010
	0.05	0.580	0.460	0.540	0.35	0.07	0.015
	0.10	0.580	0.450	0.545	0.33	0.10	0.022
	0.20	0.565	0.440	0.545	0.34	0.12	0.025
	0.50	0.560	0.400	0.545	0.36	0.16	0.035
Er	0.01	0.580	0.410	-	0.30	0.10	0.013
	0.05	0.560	0.380	-	0.30	0.20	0.010
	0.10	0.540	-	-	0.40	0.32	0.020
	0.20	0.540	-	-	0.40	0.36	0.021
	0.50	0.540	-	-	0.41	0.40	0.025

3.4. Влияние концентрации хлорид-ионов на анодное поведение

алюминиево-железовых сплава Al+2,18%Fe

Изучено влияние концентрации хлорид -ионов среды на электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe. Результаты электрохимических исследований в среде электролита NaCl различной концентрации представлены в табл. 7.

Таблица 7 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe, в среде NaCl различной концентрации.

Среда NaCl, %	Электрохимические потенциалы (по нвэ)					Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{по}	-E _{рп}	- E _{нп}	ΔE _{пас}	i _{рнс}	i _{кор}
	В					А/м ²	
0.03	0.440	0.13	-	0.60	0.31	0.055	0.0026
0.3	0.435	0.29	0.50	0.76	0.40	0.120	0.0200
3.0	0.580	-	0.52	0.78	0.36	0.400	0.0400

Сравнивая значения электрохимических параметров алюминиево-железистой эвтектики можно заметить, что по мере роста концентрации хлорид-ионов скорость коррозии сплавов увеличивается.

3.5. Разработка состава анодных сплавов на основе алюминия с повышенным содержанием железа

Известно, что, как марганец и хром, (как переходные металлы) подавляют влияние железа в алюминиевых сплавах. Поэтому, с целью улучшения электрохимических свойств алюминиевых сплавов, предполагаемых для работы в качестве анодов для защиты стали от коррозии, в качестве активирующих добавок вводили Mn, In, Sn, Ga и др. Сплавы с данными добавками обладают высоким значением коэффициент полезного использования и высоко электроотрицательные значения рабочих потенциалов сплавов данной системы на прямую зависят от содержания активатора (табл. 8).

Таблица 8 - Анодные характеристики алюминиевых сплавов с добавкой олова, используемых в качестве протекторов

Химический состав, мас.%				Анодные характеристики	
Fe	Mn	Се-миш-металл	Sn	- E _{раб} , В	КПИ, %
1.0	1.0	-	-	0.530	68
1.0	1.0	0.1	0.05	0.600	99
1.0	1.0	0.1	0.20	0.640	99
1.0	1.0	0.1	1.00	0.720	89
1.5	-	-	-	0.505	84
1.5	-	0.1	0.05	0.555	99
1.5	-	0.1	0.20	0.600	96
1.5	-	0.1	1.00	0.690	91

По результатам проведенных испытаний можно рекомендовать состав низколегированного анода, полученного на основе вторичного алюминия с добавкой цериевого мишметалла до 0.10% и олова 0.20 мас.%, который позволит обеспечить надежную защиту стальных сооружений от коррозионного разрушения. Наилучшими составами в аналогичном сплаве при замене олова на индий можно считать сплав с содержанием индия 0.2 мас.%, у которого КПИ достигает 96% при значении E_{раб} = - 0.84В.

Опытно-промышленные испытания алюминиевых протекторов в условиях Душанбинского спиртового завода и в условиях ГЭС-3 Варзобского каскада ГЭС

Опытно-промышленные испытания алюминиевых сплавов, прошедших предварительно лабораторные испытания проведены на двух предприятиях Республики Таджикистан: Душанбинского спиртового завода и на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС.

На Душанбинском спиртзаводе наиболее уязвимыми в коррозионном отношении), являются стальные конструкции брагоректификационного цеха, которые ежедневно подвергаются разрушению по причине использования в производстве спирта пара высокого давления (3-6 атм.). В производстве спирта одним из основных циклов является процесс осахарования. Поскольку процесс

осахаревания происходит при высоких температурах в интервале от 100 до 55°C, соответственно корпус осахаревателя, включая водяную рубашку подвержен коррозии. Ослабить процесс коррозионного разрушения бражной колонны можно путем замены материала (черного металла на алюминиевый сплав) соединительных фланцев. В остальных случаях защита от коррозионного разрушения производилась путем катодной защиты с помощью протекторов, изготовленных из алюминиевого сплава. Составы литых алюминиевых протекторов для защиты отдельных частей конструкции оборудования спиртового завода и ГЭС одинаковы.

В условиях ГЭС-3 Варзобского каскада ГЭС контроль за работой электрохимической защиты щита с применением алюминиевых протекторов осуществляли проверкой потенциалов щита и протектора, а также расчетом КПИ по потере массы протектора. Несмотря на разницу температуры в разное время года, результаты протекторной защиты алюминиевых сплавов в речной воде Варзоб ГЭС-3 свидетельствуют об эффективной защите стальной конструкции ГЭС от коррозионного разрушения.

Таким образом, принятый к промышленной эксплуатации алюминиевый протекторный сплав с повышенным содержанием Fe (до 1.5%), с добавкой In до 0.2%, микродобавкой цериевого мишметалла 0.05 мас.%, установленный на щите шугасброса ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС, равно как и на брагоректификационной установке спиртового завода, эффективно защищает стальные конструкции от коррозионного разрушения.

Указанные составы алюминиевых сплавов, прошедшие испытания удовлетворяют требованиям, предъявляемым к анодам – протекторам для защиты стальных конструкций от коррозионного разрушения в хлоридсодержащих водных средах, из которых два защищены патентами Республики Таджикистан. Разработанные и защищенные патентами (патент на изобретение № ТД 43 и № ТД 114 Республики Таджикистан) составы протекторного материала на основе алюминия были внедрены для защиты от коррозионного разрушения на двух предприятиях Республики Таджикистан: Душанбинского спиртового завода и на ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости модифицирования алюминиево-железовых сплавов редкоземельными металлами с целью разработки состава анодных материалов для защиты от

коррозии стальных конструкций.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава $Al+2.18\%Fe$, модифицированного церием, празеодимом и неодимом (поочередно) и показано, что добавки церия увеличивают окисляемость исходного сплава, а празеодима и неодима повышают его устойчивость к окислению.
3. Установлены основные кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава $Al+2.18\%Fe$, модифицированного церием, празеодимом и неодимом в зависимости от температуры и содержания РЗМ. Установлен параболический механизм окисления сплавов.
4. Изучением коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы $Al-Fe$ в среде электролита $NaCl$ показано, что модифицирование их редкоземельными металлами (Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er) до 0.1 мас.% позволяет повысить их коррозионную стойкость в два-четыре раз. Наилучшими модификаторами для повышения коррозионной стойкости сплава эвтектического состава $Al+2.18\% Fe$ являются гадолиний и эрбий. При этом установлено, что чем ниже концентрация хлорид-ионов в растворе электролита, тем меньшее содержание РЗМ требуется для повышения стойкости к питтинговой коррозии.
5. Разработаны составы анодов-протекторов на основе сплавов алюминия с железом, марганцем, индием, оловом, цериевого мишметалла, которые прошли опытно-конструкторские испытания в условиях ГЭС-3 Варзобского Каскада ГЭС Республики Таджикистан и Душанбинского спиртового завода с рабочим потенциалом -0.90 В и коэффициентом полезного использования протектора 88.5%. Сплавы защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ43 и № ТЈ114 и рекомендованы к внедрению. Имеются акты внедрения.

Основные положения диссертации опубликованы в:

- статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ:

1. Хакимов, А.Х.. Анодное поведение модифицированных алюминиево-железовых сплавов [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2007.- Т.50. - № 11-12. - С.869-875.

2. Хакимов, А.Х. Влияние церия на электрохимические и механические свойства алюминиево-железных сплавов [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Журнал прикладной химии . - Санкт-Петербург, 2008. –Т.81. - № 1. - С.71-74.
 3. Хакимов, А.Х. Влияние редкоземельных металлов (Y, Ce, Pr, Nd, Gd и Er) на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-железовых сплавов [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - Душанбе, 2008. - Т.51.– № 11. – С.834-840.
 4. Хакимов, А.Х. Влияния церия на кинетику окисления твердого сплава Al+2.18%Fe [Текст] / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН РТ. 2012. - № 3(148). - С.87-91.
- материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:**
5. Хакимов, А.Х. Коррозионно-электрохимические свойства алюминиево-марганцевых сплавов, модифицированных церием [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, З.С. Джалолова, И.Н. Ганиев // Материалы II-ой Междун. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». - Душанбе, 2007. - Ч.1.- С.295-297.
 6. Хакимов, А.Х. Влияние иттрия на коррозионно-электрохимические и механические свойства алюминиево-марганцевых сплавов [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, З.С. Джалолова, И.Н. Ганиев //Материалы междун. конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты». - Душанбе, 2006. - С.98-100.
 7. Хакимов, А.Х. Экологические аспекты защиты гидроэлектростанций от коррозионного разрушения [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. //Материалы Междун. конфер., посвящ. 100-летию ак. С.У. Умарова. - Душанбе, 2008г. - С.232-237.
 8. Хакимов, А.Х. Защита стальных конструкций ГЭС протекторами на основе алюминиевых сплавов [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, Б.Б. Маджидов, И.Н. Ганиев // Материалы конфер., посвящ. 75-летию проф. Н.К. Каримова. - Душанбе, 3-5 января, 2009. - С.160-162.
 9. Хакимов, А.Х. Конструкционные сплавы на основе тройных систем [Текст] / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, К.А. Рахмонов. //Информационный листок НПИ Центра РТ. - Душанбе, 2009. - № 1 - 9с.
 10. Хакимов, А.Х. Разработка анодных сплавов для защиты от коррозии стальных конструкций [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев, И.Т.

- Амонов. //Материалы IV Республ. научно-практич.конфер. «Из недр земли до горных вершин».- Чкаловск, 2011.- С. 83-84.
11. Хакимов, А.Х. Потенциодинамическое исследование алюминиево-железовых сплавов, модифицированных эрбием [Текст] / А.Х. Хакимов,Т.М. Умарова, И.Т. Амонов //Материалы Республ. науч.конф. «Проблемы современной координационной химии», посвящ. 60-летию чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. Аминджанова А.А.- Душанбе, 2011.- С. 60-61.
 12. Хакимов, А.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18% Fe, модифицированного празеодимом и неодимом [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Т. Амонов // Материалы Республ. научно-практич. конфер. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им. М.Осими. - Душанбе, 2011. - С. 166-168.
 13. Хакимов, А.Х. Протекторные алюминиевые сплавы, содержащие железа и редкоземельные металлы [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И.Т. Амонов, З.Р. Обидов // Материалы респ. научно-технич. конфер. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». - Душанбе, 2011. - С.58-59.
 14. Хакимов, А.Х. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Al+2.18%Fe [Текст] / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев //Материалы республ. научно –практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». – Душанбе, 2013. - С.30-31.
 15. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами [Текст] / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Материалы Междун. научно-техн. конф.«Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень, 2013. - С.107-110.
 16. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления сплава Al+2.18%Fe, модифицированного неодимом [Текст] / А.Х. Хакимов, И.Н.Ганиев, И.Т.Амонов, А.Э. Бердиев //Сборник трудов Междун. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, – ТНУ. 2013. - С.29-30.
 17. Хакимов, А.Х. К вопросу обоснования выбора модификатора к алюминиевым сплавам [Текст] / А.Х. Хакимов, Т.М. Умарова // Материалы V научно-практ. конф., посвящ. юбилею М.В.Ломоносова. (24-25 апреля 2015 г. Душанбе).- Душанбе, 2015. (6с.).
 18. Хакимов, А.Х. Исследование механических свойств алюминиево-железистой эвтектики, легированной РЗМ (Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Er) [Текст] / А.Х. Хакимов,

Т.М. Умарова, И.Н.Ганиев // Сборник материалов Межд. Научно-практ.конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. – Душанбе. Изд-во ОАО «Дониш». 2015. – С. 133- 136.

Изобретения по теме диссертации

19. Протекторный сплав на основе алюминия. [Текст]: Малый патент № TJ 43. Респ.Тадж. Бюллетень изобретений 43 (3), 2006. / Авторы и заявители Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Ганиев И.Н., Джалолова З.С.
20. Протекторный сплав на основе алюминия. [Текст]: Малый патент № TJ 114. Респ.Тадж. Бюллетень изобретений 49 (1), 2008. / Авторы и заявители Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Ганиев И.Н., Джалолова З.С.

Разрешено к печати 03.06.15 Сдано в печать 06.06.15

Бумага офсетная.Формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Заказ № 4. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии: «Дониш», г.Душанбе,
ул.Айни 121, корп.2.