

На правах рукописи



ХАЛИМОВА МАВДЖУДА ИСКАНДАРОВНА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ И РАЗРАБОТКА СПЛАВОВ С ЕГО УЧАСТИЕМ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2015

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им.акад. М.С.Осими.

Научные руководители: **Джураев Тухтасун Джураевич**
доктор химических наук, профессор, зав. кафедры
«Металлургия цветных металлов» ТТУ им. акад. М.С.
Осими

Официальные оппоненты: **Луцык Василий Иванович**
доктор химических наук, профессор, зав. сектором
компьютерного конструирования материалов Института
физического материаловедения СО РАН, Россия

Норова Муатгара Турдиевна
кандидат химических наук, ведущий сотрудник
Института химии им. В.И.Никитина АН РТ

Ведущая организация: Государственное научно-экспериментальное и
производственное учреждение АН РТ

Защита состоится « 6 » мая 2015 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в 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 « ___ » 2015 года.

Учёный секретарь

диссертационного совета,
докт. хим. наук, профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время разработка новейших промышленных сплавов сделало возможным широкое практическое использование бериллия. В сплавах с алюминием, медью, никелем, магнием и другими металлами, содержащими небольшие добавки (0.2-2.5%) бериллия, он трёх- и даже пятикратно увеличивает твердость, коррозионную стойкость и пластичность основного металла. Достижение высоких показателей физико-механических и химических свойств сплавов с малыми добавками бериллия экономически оправдывает его применение. Однако для более эффективного использования этого металла пока не известно его взаимодействие с рядом химических элементов. Для того чтобы восполнить данный пробел, следует уделить особое внимание процессу построения и изучения диаграмм состояния с их участием.

Как известно, наиболее целесообразным при построении диаграмм состояния является комплексный метод, включающий в себя сочетание, на первый взгляд, различных задач – систематизацию, анализ, расчёт и эксперимент. Его использование позволило построить ряд диаграмм состояния, объяснить некоторые экспериментальные факты, в частности, касающиеся метастабильных превращений, и выявить определённые закономерности.

Учитывая вышеизложенное, актуальной представляется проблема систематизации и анализа имеющейся информации по двойным и тройным системам бериллия с другими элементами периодической таблицы для получения новых результатов, построения диаграмм состояния и определения термодинамических параметров взаимодействия в этих системах с помощью заранее составленных программ на ЭВМ и использования минимального количества экспериментальных данных.

Целью работы явилось построение двойных диаграмм состояния бериллия с редкоземельными металлами и тройных диаграмм состояния бериллия с алюминием и редкоземельными металлами, а также разработка сплавов на основе системы Al-Be-La с высокими физико-химическими и механическими свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие основные задачи:

- систематизированы виды взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы и выявлены в них общие закономерности фазовых равновесий;
- спрогнозированы типы взаимодействия компонентов в расслаивающихся системах на основе бериллия с применением статистических и термодинамических критериев;

- построены с применением уравнений двухзонной модели и теории идеальных и регулярных растворов расчётные диаграммы состояния двойных и тройных систем на основе бериллия;
- изучено влияние лантана на механические свойства и кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых, разноимённых частиц и степень ближнего порядка) бериллия с элементами периодической таблицы;
- методами прогноза и расчёта построены 34 двойные и тройные диаграммы состояния систем на основе бериллия;
- экспериментально построены двойные диаграммы состояния систем Be-La и Be-Yb;
- экспериментально установлена совместная растворимость Be и La в алюминии и построено изотермическое сечение системы Al-Be-La в области богатой алюминием.

Практическая значимость. Полученные сведения по построенным диаграммам состояния и термодинамическим параметрам взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы, являясь справочными данными, способствуют более широкой научно-обоснованной разработке технологии по получению и применению сплавов бериллия в современных областях науки и техники. Предложенные оптимальные составы сплавов системы Al-Be-РЗМ с высокими физико-химическими и механическими свойствами, защищённые малыми патентами Республики Таджикистан и прошедшие опытно-промышленные испытания, приняты к внедрению в Государственном унитарном производственном объединении (ГУПО) «Таджиктекстильмаш» в качестве исходного материала для напыления конструкционных материалов. Кроме того результаты данной работы внедрены в учебный процесс курса «Физическое металловедение», «Металлургия лёгких и редких металлов» и «Моделирование процессов и объектов в металлургии» на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им.акад.М.С.Осими и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском национальном университете, Таджикском технологическом университете, Институте химии АН и других вузах Республики Таджикистан.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на I-ой Международной научно-технической конференции «Генезис, теория и технология

литых материалов» (Владимир, Россия, 2002 г.); Межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летиям г. Душанбе и Министерству образования РТ «Достижения в области металлургии и Машино-строения РТ» (Душанбе, 2004 г.); Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности», проводимой Министерством промышленности Республики Таджикистан (Душанбе, 2005 г.); IX-ом и XII-ом Международном симпозиуме новейших материалов (Исламабад, Пакистан, 2005 и 2011 гг.); III-ей Международной конференции по порошкообразным наноструктурным материалам (Барселона, Испания, 2008 г.) Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009 г.); II-ой, IV-ой и V-ой Международных научно-практических конференциях «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2006, 2010, 2011 гг.) IV Всероссийской научно-технической конференции «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (Самара, 2012 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты прогнозирования типов взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы;
- результаты расчёта параметров взаимодействия бериллия с редкоземельными металлами и строения их диаграмм состояния;
- результаты расчёта границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем Al-Be-PЗМ и строения их диаграмм состояния;
- результаты экспериментального построения двойных систем Be-La, Be-Yb и тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием;
- результаты экспериментального исследования физико-химических и механических свойств алюминиевого-бериллиевого сплава, легированного лантаном.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работ, в том числе 13 статей, 6 из них в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 6 тезиса докладов, 1 монография и 2 малых патента на изобретение.

Вклад автора в работу, выполненную в соавторстве, состоял в систематизации литературных данных по проблеме тематики с целью выявления закономерностей, проведении расчётов на ЭВМ, получении экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы из 91 наименований библиографических ссылок, приложения. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость работы.

В первой главе приведён литературный обзор, включающий в себя сведения об особенностях взаимодействия в двойных системах Al-Be, Al-РЗМ и Be-РЗМ.

Вторая глава посвящена систематизации видов взаимодействия в двойных системах бериллия с элементами периодической таблицы, анализу их степени изученности и прогнозу строения их диаграмм состояния с помощью существующих статистических критериев.

В третьей главе приводятся результаты расчётов параметров взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы, диаграмм фазового равновесия бериллия с редкоземельными металлами, а также расчётов границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем Al-Be-РЗМ.

Четвёртая глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия в системах Be-La, Be-Yb и Al-Be-La и построению их диаграмм состояния

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

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ (ПТ)

Систематизация видов взаимодействия в двойных системах на основе бериллия. Обобщение и систематизация сведений о диаграммах состояния и характере взаимодействия элементов являются весьма полезными в практическом и теоретическом отношении. По двойным системам бериллия такие обобщения уже проводились, они в определенной мере послужили этапами развития изучения этого металла и его сплавов. Однако в настоящее время требуется более полная систематизация информации, появившейся за последние два десятка лет в периодической литературе. В этом разделе приводятся новые обобщённые нами данные о взаимодействии бериллия с элементами периодической таблицы (ПТ). На основе проведённого анализа установлено:

1) металлический бериллий в обычных условиях не образует ни одной системы с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твёрдом состояниях;

2) бериллий почти со всеми элементами образует химические соединения, за исключением Li, Na, Al, Ga, In, Si, Ge и Sn, с которыми бериллий ограниченно смешивается в жидком состоянии и образует системы монотектического типа (кроме систем с Al и Si, характеризующиеся образованием ограниченных твёрдых растворов и механических смесей с бериллием);

3) полностью изучены системы бериллия с элементами VIA, IB и IIIB групп периодической таблицы, которые характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов, химических соединений и механических смесей;

4) ограниченная растворимость бериллия в элементах несколько больше, чем последних в бериллии, в частности, в системах бериллия с d-элементами;

5) к неизученным или малоизученным системам относятся системы бериллия с 70 элементами, в частности, с элементами IIА (ЩЗМ), IIIА (редкоземельными и радиоактивными металлами), VIIА, IIB, VB, VIB, VIIB групп периодической таблицы.

Согласно теории металлических сплавов, на тип диаграммы состояния оказывают влияние физико-химические факторы, зависящие от положения элементов в периодической таблице: электронное строение элементов, их валентность, атомный радиус, электроотрицательность, ионизационный потенциал, теплота испарения, энтропия, температура плавления и кипения, коэффициент всестороннего сжатия, тип кристаллической решетки, объем элементарной ячейки и другие факторы. Ни одно из этих свойств в отдельности не является достаточным для определения характера взаимодействия элементов. Все они взаимно связаны.

В данной работе рассматриваются критерии, определяющие характер физико-химического взаимодействия в каждом конкретном случае:

- 1) смешиваемость или расслаивание в жидком состоянии;
- 2) взаимная растворимость металлов в твердом состоянии;
- 3) образование металлических соединений;
- 4) образование невариантных превращений и невариантных точек и возможность предсказания на их основе типа диаграмм состояния.

Смешиваемость или расслаивание компонентов в системах бериллия с другими элементами в жидком состоянии. Для изучения характера взаимодействия элементов в жидком состоянии необходимой предпосылкой, прежде всего, является образование жидких растворов или расслоение в жидком состоянии. Для этой оценки в настоящее время применяются критерии Гильдебранда, Мотта и Воздвиженского.

Гильдебранд, учитывая термодинамические константы (величины теплот сублимации и атомные объёмы) сплавляемых компонентов, вывел математическую зависимость теплоты образования жидкого раствора в случае полной смешиваемости:

$$0.5 (V_1 + V_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 \leq 2RT,$$

где V_i – атомные объёмы компонентов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; δ_i – параметры растворимости компонентов, представляющие собой теплоты сублимации, отнесённые к 1 см^3 .

Если теплота образования жидкого раствора, выраженная левой частью неравенства, превышает величину $2RT$, то предполагается расслоение в жидком состоянии.

Таким образом, анализ взаимодействия показал, что по фактору Гильдебранда из 78 элементов при температуре $273 \text{ }^\circ\text{K}$ с бериллием полностью должны смешиваться всего 12 элементов: В, V, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt и Gd. Остальные элементы при этих условиях в системах с бериллием не смешиваются. Количество элементов, смешивающихся при температуре плавления бериллия, увеличивается до 18 (кроме Gd), в число которых входят: Cu, Nb, Tc, Pd, W, Re и Os.

Исходя из предположения об увеличении вероятности взаимной растворимости в жидком состоянии в случае образования химического соединения, Мотт модифицировал неравенство Гильдебранда, введя в него разность электроотрицательностей (ΔE) взаимодействующих компонентов:

$$K = 0.5 (V_1 + V_2) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 - 2RT / [23060 (\Delta E)^2]$$

и установил, что при $K < 2$ металлы полностью растворимы в жидком состоянии, а при $K > 6$ – более вероятна несмешиваемость, то есть расслоение.

Вероятность прогноза по числу Мотта, в сравнении с фактором Гильдебранда, увеличивается в 1.5 раза, т.е. теперь должны смешиваться 26 элементов (В, С, V, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Nd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pa, U и Np) при $273 \text{ }^\circ\text{K}$ и при температуре плавления бериллия.

Для более точного прогноза взаимодействия бериллия с другими элементами в жидком состоянии нами был построен график зависимости температурного фактора (n_T) от фактора поверхностного натяжения и ионизационного потенциала ($n_{\delta,u}$).

Значения температурного фактора (n_T) определялись по формуле:

$$n_T = 1 - T_1 : T_2, \quad (1)$$

где при $T_1 < T_2$ (T_1 и T_2) – температуры плавления компонентов, $^\circ\text{K}$, а величины объединённого фактора поверхностного натяжения и ионизационного потенциала ($n_{\sigma,u}$) определялись с помощью уравнения:

$$n_{\sigma,u} = (\sigma_1 \sigma_2) : (U_1 U_2),$$

где σ_i – поверхностное натяжение и U_i – ионизационный потенциал.

Результаты расчётов показали, что смешиваемость в жидком состоянии для сплавов на основе бериллия должна наблюдаться в системах с элементами IA (Li), IIA (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), IIIA (Sc, Y, La и лантаноиды, Ac и актиноиды), IVA (Ti, Zr, Hf), VA (V), VIA (Cr, Mo), VIIA (Mn, Tc, Re), VIIIA (Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt), IB (Cu, Ag, Au), IIB (Zn), IIIB (B, Al) и IVB (Si, Ge) групп периодической таблицы.

К расслаивающимся системам в жидком состоянии, согласно данной зависимости, должны относиться системы бериллия с элементами IA (Na, K, Rb, Cs, Fr), VA (Nb, Ta), VIA (W), VIIA (Ru, Os), IIB (Cd, Hg), IIIB (Ga, In, Tl), IVB (Sn, Pb), VB (P, As, Sb, Bi) и VIB (S, Se, Te, Po) групп ПТ.

Неоднозначность вышеприведённых выводов о взаимодействии редкоземельных металлов с бериллием в жидком состоянии подтолкнула нас к необходимости применения дополнительного критерия ($n_{пк}$), зависящего от соотношения температуры кипения легкоплавкого ($T_{кип.л}$) и температуры плавления тугоплавкого ($T_{пл.т}$) компонентов, а также условия образования расслоения в этих системах:

$$n_{пк} = T_{пл.т} : T_{кип.л} \leq 1.03 - 1.10.$$

В результате установлено, что бериллий со всем рядом редкоземельных металлов проявляет монотектический тип взаимодействия, при котором происходит лишь частичное смешиванием компонентов в жидком состоянии. Из этого следует вывод, подтверждающий предыдущие прогнозы о взаимодействии бериллия с РЗМ в жидком состоянии.

Взаимная растворимость бериллия с другими элементами в твёрдом состоянии. По современным воззрениям образование твёрдых растворов определяется тремя факторами: структурным, размерным и электрохимическим.

Структурный фактор отражает сходство или различие кристаллических решеток взаимодействующих элементов, размерный – различие величины атомов. Размерный фактор вычисляется по формуле:

$$n_d = [(d_1 - d_2) / d_1] \cdot 100\%,$$

где d_1 и d_2 – атомные диаметры растворителя и растворённого элемента.

Электрохимический фактор может быть оценён через разницу значений электроотрицательностей элементов. По Горди величина электроотрицательности (эв/связь) элемента выражается формулой:

$$E = 0.31 [(n + 1) / r] + 0.50,$$

где n - количество валентных электронов, r - атомный радиус элемента.

Анализ взаимодействия растворимости в твёрдом состоянии построением статистических графиков по Даркену-Гурри («эллипсы растворимости») с учётом электроотрицательностей взаимодействующих компонентов в двойных системах бериллия с элементами показал, что в благоприятной зоне образования систем с неограниченной и широкой областью твёрдых растворов не имеется ни одного элемента. Большая часть элементов расположилась в зоне образования весьма ограниченных твёрдых растворов и химических соединений.

Для редкоземельных металлов по мере возрастания порядкового номера уменьшается значение размерного фактора, а также уменьшаются различия электрохимических свойств в ряду электроотрицательности. Отсюда можно ожидать, что весьма ограниченная растворимость бериллия с редкоземельными элементами в твёрдом состоянии по мере возрастания порядкового номера редкоземельного элемента должна увеличиваться, что связано с явлением лантаноидного сжатия.

Образование металлических соединений в системах бериллия с другими элементами. Образование металлических соединений определяется рядом условий, главными из которых являются объёмный фактор, разность электроотрицательностей, а также различие химических свойств взаимодействующих компонентов. Нами в работе произведён анализ и изучена роль этих факторов в образовании металлических соединений, результаты которой показали, что элементы IIIA (U), VA (Nb, Ta), VIIA (Ru, Rh, Ir, Pt), IIIB (Ga), IVB (Sn), VB (Bi) групп ПТ с бериллием образуют простые системы (без промежуточных фаз).

С элементами IA (Li, Na), IIA (Mg), IIIA (Sc, U, Np, Pu, Am), IVA (Ti), VA (Nb), VIA (Mo), VIIA (Rh, Pd, Pt), IB (Ag, Au), IIIB (Zn, Cd), IIIB (Al, In, Tl), IVB (Sn), VB (Sb, Bi), VIB (Te) групп ПТ бериллий образует системы с фазами Лавеса, изоморфными с соединениями $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$ и $CaCu_5$.

Образование фаз Лавеса экспериментально установлено для систем бериллия со Sc, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ti, Cu, Ag, Au, В, С и О. Для остальных систем бериллия с элементами ПТ подобные промежуточные фазы не обнаружены, а данные о взаимодействии бериллия с Fr, Ac, Zr, Tl, Cd и Am вообще отсутствуют.

Таким образом, использование критериев температурного фактора (n_T), относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{отн}$), атомных диаметров (d_i) и теплот сублимации (ΔH_i) элементов дало возможность спрогнозировать вероятность образования промежуточных фаз на основе бериллия с элементами периодической таблицы.

Установлено, что в обычных условиях бериллий с группой редкоземельных металлов не образует сложных систем с химическими соединениями. Однако экспериментальные данные различных авторов опровергают наши выводы, которые мы связываем с возможным образованием химических соединений типа $A_{13}B$ между бериллием и РЗМ при вторичной кристаллизации компонентов. Ещё ранее И.И.Корниловым было отмечено образование необычного стехиометрического состава бериллидов, обогащённых атомами бериллия, например, $MeBe_{13}$, $MeBe_{17}$, которое он объясняет его аномальным поведением.

На наш взгляд, существование химических соединений может быть также связано с условиями их получения путём предварительного восстановления окиси бериллия и последующего сплавления компонентов, при котором остаются следы кислорода, провоцирующие обнаружение со стороны экспериментаторов промежуточных фаз в этих системах. Данный факт подтверждается близостью температур плавления установленных соединений $Be_{13}PЗМ$ с температурами аллотропного перехода и плавления оксида бериллия 1700 и 2300 °С, соответственно.

Образования невариантных превращений и невариантных точек в системах бериллия с другими элементами периодической таблицы. Относительно небольшой атомный размер и высокое значение температуры плавления бериллия являются благоприятными факторами для образования эвтектического превращения.

В связи с этим, нами для прогноза вида взаимодействия в системах бериллия использовался совместный учёт температурного (n_T) и объёмного (n_V) факторов, при котором значения n_T рассчитывались из неравенства (1), а объёмного фактора - из следующего уравнения (2):

$$n_V = (d_1 : d_2)^3 + (V_1 : V_2) - 2, \text{ при } d_1 > d_2 \text{ и } V_1 > V_2, \quad (2)$$

где d_i и V_i – атомные диаметры и объёмы взаимодействующих элементов, соответственно.

Результаты расчётов по уравнениям (1) и (2) показали, что бериллий ни с одним элементом ПТ не образует простых перитектических систем. Системы с incongruently плавящимися интерметаллидами и перитектическими превращениями, предположительно, бериллий образует с В, Р, Cr, Zn, Ga, Ru, Os и Ir. С элементами IA – Li; IIA – Mg; IIIA – Np, Pu, U; IVA – Ti, Hf; VA – V, Nb, Ta; VIA – Mo, W; VIIA – Mn, Tc, Re; VIIIA – Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt; IB – Cu, Ag, Au; IIB – Cd, Hg; IIIB – Al; IVB – Si, Ge, Sn; VB – As, Sb; VIB – S, Se групп ПТ бериллий образует системы с congruently плавящимися и эвтектическими превращениями.

Для более точного прогноза взаимодействия элементов нами использовалось также другое сочетание факторов, учитывающих влияние различия атомно-кристаллического строения компонентов на характер их взаимодействия. К ним относятся температурный

(n_T), объемный (n_v) и энтропийный (n_s) факторы. Формула по определению энтропийного (n_s) фактора выглядит следующим образом:

$$n_s = S_1 : S_2, \text{ при } S_1 > S_2,$$

где S_i – энтропия плавления компонентов, соответственно.

На основании анализа результатов прогнозов по статистическим критериям следует, что в системах бериллия с элементами IA – Li; IIA – Mg; IIIA – Np, Pu, U; IVA – Ti, Hf; VA – V, Nb, Ta; VIA – Mo, W; VIIA – Mn, Tc, Re; VIIIA – Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt; IB – Cu, Ag, Au; IIB – Cd, Hg; IIIB – Al; IVB – Si, Ge, Sn; VB – As, Sb; VIB – S, Se групп ПТ наблюдается образование фазовых равновесий эвтектического типа, ограниченных твёрдых растворов, для которых точка предельной растворимости находится на эвтектической горизонтали, и конгруэнтно плавящиеся химические соединения. Исключением являются системы бериллия с щелочными (кроме Li), щелочноземельными (кроме Mg) и редкоземельными металлами, в которых наблюдается полное или частичное отсутствие взаимодействия между компонентами и образование химического соединения при кристаллизации.

Таким образом, взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы поддаётся прогнозу и достаточно хорошо описывается в общих чертах с помощью существующих критериев.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Параметры взаимодействия и прогноз разновидности расслаивающихся систем бериллия с элементами периодической таблицы. Оценка взаимодействия бериллия с другими элементами показала, что существующие статистические критерии не позволяют провести чёткое разделение диаграмм фазовых равновесий с расслаиванием на системы с монотектическим типом взаимодействия и на системы, где компоненты кристаллизуются из собственных расплавов (они практически не растворимы друг в друге в твёрдом состоянии), что можно оценить с помощью термодинамических представлений.

На основании расчёта и анализа значений энергии взаимообмена (Q_{12} , кДж/г-ат.) установлено, что все системы бериллия с другими элементами делятся на два различных класса: 1) с энергией взаимообмена $Q_{12} < 0$; 2) с энергией взаимообмена $Q_{12} > 0$. В соответствии с квазихимической теорией при $Q_{12} < 0$ сплав между компонентами 1-2 может существовать. Вид диаграммы фазового равновесия таких систем характеризуется образованием жидких и твёрдых растворов и наличием промежуточных фаз. К ним

относятся системы бериллия с элементами В, С, Р, S, Se, V, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pa, U и Np.

В случае $Q_{12} > 0$ компоненты 1-2 в системе (бериллий-элемент) не смешиваются в жидком состоянии. К ним относятся системы бериллия с элементами: Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Hg, Tl, Pb, Bi, Ra, Th, Pu и Am.

Учитывая, что энергия взаимодействия с характерным значением $Q_{12} > 0$, которое для всего набора видов диаграмм состояния с расслаиванием является недостаточным критерием и носит качественный характер, в работе нами была использована в качестве дополнительного критерия - степень ближнего порядка (σ_{12}).

Таким образом, на примере систем, включающих бериллий, показано, что полному расслаиванию соответствуют значения $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$ ($\sigma_{12} \neq -1$), а монотектическому равновесию - $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = 1$.

Используя данный критерий, установлено, что к системам бериллия, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы бериллия с Li, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Ta, Tl, Pb, Th, Pu, Am. Они характеризуются расслаиванием компонентов в жидком состоянии и образованием ограниченных растворов в твёрдом состоянии, т.е. в них проявляется нонвариантное монотектическое равновесие.

К системам бериллия с другими элементами, имеющими $Q_{12} > 0$ и $\sigma \approx -1$ относятся системы бериллия с Na, K, Ca, Rb, Sr, I, Cs, Ba, Eu, Yb, Hg, Bi, Ra. Это указывает на преобладающее образование обособленных группировок одноименных частиц. В этих системах при охлаждении расплава происходит последовательная кристаллизация каждого из компонентов в зависимости от их температур плавления.

В системах, для которых значения σ_{12} близки к нулю, можно предположить образование промежуточных видов расслаивания. Многие из них подтверждены экспериментально.

Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях в системах бериллия с РЗМ и построение их диаграмм состояния. Предполагаемые эвтектические превращения и незначительная растворимость РЗМ в бериллии и бериллия в РЗМ в твердом состоянии объясняется большими различиями размерного, структурного и электрохимического факторов у взаимодействующих компонентов.

Согласно теории двухзонной модели твердых растворов (А.К. Бескровный), первую и вторую концентрационные границы в бинарных системах бериллия определяли выражениями:

$$a_1 = \frac{(P_1 - P_2) \cdot R_1 R_2^3}{k \cdot R_2^3} \quad \text{и} \quad x_1 = \frac{100}{a_1 + 1},$$

$$a_2 = \frac{(P_1 - P_2) \cdot R_2 R_1^3}{k \cdot R_1^3} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{100}{a_2 + 1}.$$

где P_i – внутренний потенциал компонентов, R_i – атомные радиусы, k – предельная энергия электронов.

Температуры невариантных равновесий со стороны бериллия определялись по известному уравнению (3) Шредера-Ван-Лаара с учётом образования твёрдых и жидких растворов:

$$T_{\text{э}} = \left[\frac{T_1^{\text{пл}}}{1 - \left(R T_1^{\text{пл}} \ln \frac{x_{\text{ТВ}}}{x_{\text{ж}}} / \Delta H \right)} \right], \quad (3)$$

где T_1 – температура плавления основного компонента; $x_{\text{ТВ}}$ и $x_{\text{ж}}$ – значения концентраций твёрдых и жидких растворов; ΔH – теплота фазового перехода и R – газовая постоянная.

Отсутствующие данные температур невариантных равновесий со стороны РЗМ находились из полуэмпирического соотношения:

$$\frac{T_{\text{э}}}{T_{\text{пл}}} = 0.65.$$

Температуру и состав критического распада определяли по следующим уравнениям:

$$T_{\text{кр}} = \frac{2(Q_1 - Q_2)}{R} x_2^{\text{кр}} (-x_2^{\text{кр}}) + \frac{6Q_2}{R} (-x_2^{\text{кр}})^2$$

$$x_2^{\text{кр}} = -\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2} \right)^2 + \frac{Q_1 - Q_2}{9Q_2}}.$$

На основании этих расчётов нами, не прибегая к эксперименту, что весьма важно для практических целей, было впервые построено 17 диаграмм состояния бериллия с редкоземельными металлами (на рис. 1 приведены лишь некоторые из них), которые представляют собой системы монотектического типа с наличием областей гомогенности

[кроме систем с Eu и Yb, характеризующихся полным отсутствием взаимодействия между компонентами (см.рис. 2)].

Во всех системах бериллия с РЗМ (кроме Eu и Yb) со стороны ординаты легкоплавкого или тугоплавкого компонента наблюдаются эвтектические или монотектические превращения. В системах Be-Eu и Be-Yb взаимное легирование компонентов практически не изменяет температуру их плавления.

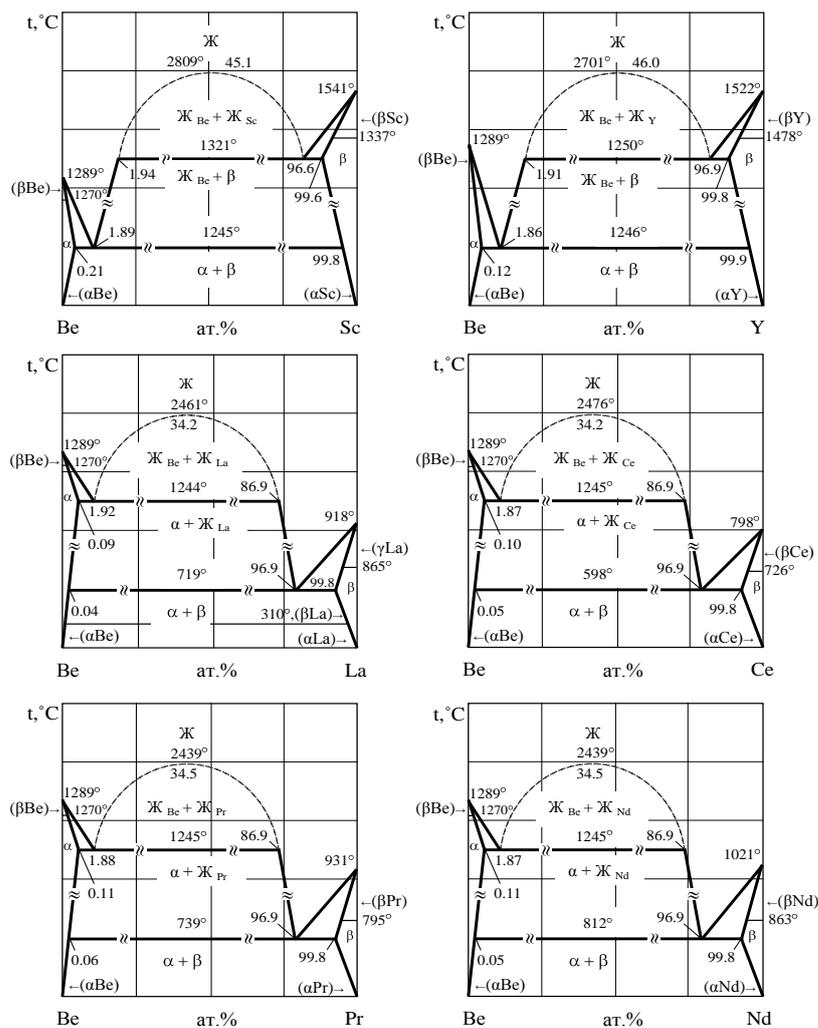


Рисунок 1. Диаграммы состояния двойных систем бериллия со скандием, иттрием, лантаном, церием, празеодимом и неодимом

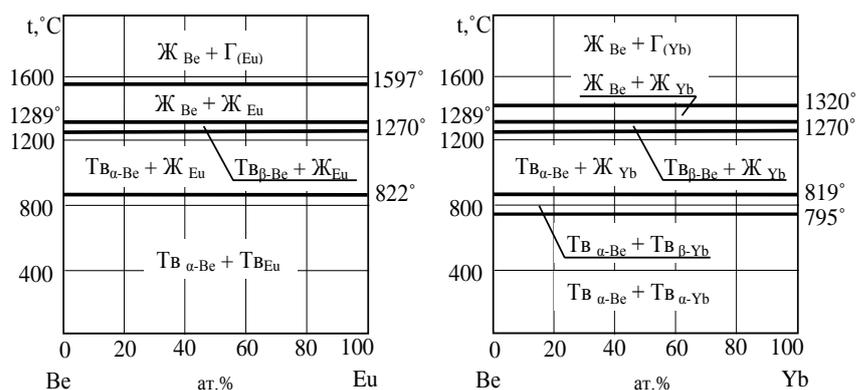


Рисунок 2. Диаграммы состояния двойных систем бериллия с европием и иттербием

Все расчеты выполнены на ЭВМ по заранее составленной программе на языке „VisualBasic”.

Расчёт границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем алюминий-бериллий-РЗМ. В этих целях, согласно теории регулярных растворов, нами было использовано выражение, представляющее собой уравнение симметричной спинодали:

$$\lambda x_1 x_2 x_3 + 2\alpha x_1 x_2 + 2\beta x_1 x_3 + 2\gamma x_2 x_3 = 1 \quad (4)$$

где λ , α , β , γ – безразмерные величины, выражающиеся через энергии взаимобмена компонентов, составляющих тройную систему: $\alpha = Q_{12}/RT$; $\beta = Q_{13}/RT$; $\gamma = Q_{23}/RT$; $\lambda = \alpha/(RT)^2$; x_1 , x_2 и x_3 – мольные доли компонентов.

Учитывая, что сумма атомных долей компонентов равна единице, и, подставляя в уравнение (4) значение температур и энергии взаимобмена (табл. 1) компонентов, получили координаты кривой (например, рис. 3), определяющей границу неустойчивости фаз в тройных системах. Результаты по применению уравнения (4) нашли своё экспериментальное подтверждение для систем Al-ЦЗМ-РЗМ.

Анализ влияния значений энергий взаимобмена (табл. 1) показал, что по мере роста Q_{23} и Q_{13} понижается растворимость компонентов, т.е. увеличение концентрации третьего компонента увеличивает глубину расслаивания.

Таблица 1

Значения энергии взаимобмена в системах Al-Be-РЗМ

Система Al-Be-РЗМ	Q_{23}	Q_{13}	Система Al-Be-РЗМ	Q_{23}	Q_{13}
	кДж/г-ат.			кДж/г-ат.	
Al-Be-Sc	78.10	-17.40	Al-Be-Gd	2756	-34.90
Al-Be-Y	119.1	31.50	Al-Be-Tb	190.5	-4.900
Al-Be-La	147.5	-51.10	Al-Be-Dy	188.5	-5.200
Al-Be-Ce	104.7	-54.60	Al-Be-Ho	171.7	-11.60

Al-Be-Pr	151.4	-45.40	Al-Be-Er	181.0	-7.100
Al-Be-Nd	204.8	-27.60	Al-Be-Tm	211.7	-8.800
Al-Be-Sm	285.1	-39.70	Al-Be-Yb	420.2	-79.40
Al-Be-Eu	503.9	-105.9	Al-Be-Lu	149.3	-18.50

Примечание: Здесь $Q_{12} = 57.7$ кДж/г-ат.

Таким образом, для тройных систем, где в одной из составляющих двойных систем существует область расслаивания и Q_{ij} – большая положительная величина, можно говорить о весьма малой растворимости в тройной системе, где большое влияние оказывает не только величина, но и знак энергии обмена компонентов.

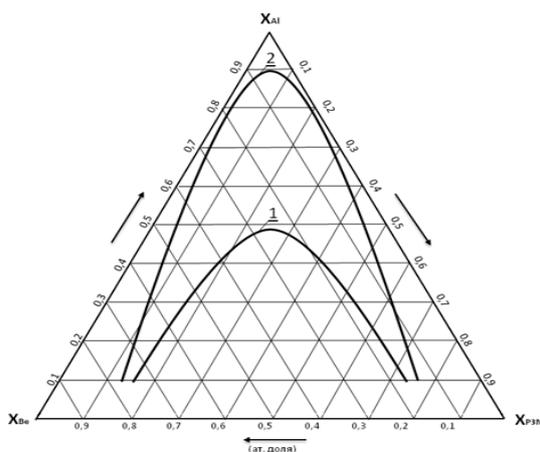


Рисунок 3. Граница несмешиваемости компонентов для тройных систем при 1000°C:

1 – для системы Al-Be-Sc; 2 – для системы Al-Be-Y

Построенные границы расслаивания для тройных систем Al-Be-РЗМ приводятся впервые. Эти данные могут быть подтверждены или уточнены последующими экспериментальными исследованиями. Полученные нами данные имеют не только теоретическое, но и прикладное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Be-La, Be-Yb И Al-Be-La И ПОСТРОЕНИЕ ИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Диаграммы состояния систем Be-La и Be-Yb. Согласно произведённым нами термодинамическим расчётам система Be-La должна характеризоваться частичным расслаиванием компонентов в жидком состоянии и весьма ограниченной растворимостью в твёрдом (рис.1), а система Be-Yb – полным отсутствием взаимодействия между компонентами как в твёрдом, так и в жидком состояниях (рис.2). С целью экспериментальной проверки этих положений проводились исследования сплавов систем Be-La и

Be-Yb микроскопическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа в сочетании с измерением микротвёрдости структурных составляющих фаз.

Диаграмма состояния системы Be-La. Микроструктурным анализом установлено, что в сплавах системы Be-La при содержании от 2 до 87 % ат. La наблюдается расслаивание компонентов на два слоя. Результаты дифференциально-термического анализа показали, что в системе Be-La имеют место два термических эффекта при различных температурах (например, 1248 и 730°C), соответствующие монотектическому (со стороны бериллия) и нонвариантному эвтектическому (со стороны лантана) равновесиям:



Таким образом, экспериментальными исследованиями сплавов разного состава установлено, что диаграмма состояния системы Be-La относится к монотектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях. Согласно расчётам максимальная растворимость лантана в твёрдом бериллии составляет 0.09 % ат., содержание бериллия в эвтектической точке составляет 1.92 % ат. Максимальная растворимость бериллия в твёрдом лантане не превышает 0.2 % ат. При затвердевании в системе химические соединения не образуются.

Построенная диаграмма состояния системы Be-La на основании проведённого комплексного физико-химического и термодинамического анализа представлена на рис. 4. Составы образцов, отожженных при 500°C, отмечены на диаграмме состоянием отдельными точками.

Диаграмма состояния системы Be-Yb. Исследованиями сплавов разного состава установлено, что диаграмма состояния Be-Yb характеризуется расслаиванием компонентов в жидком состоянии

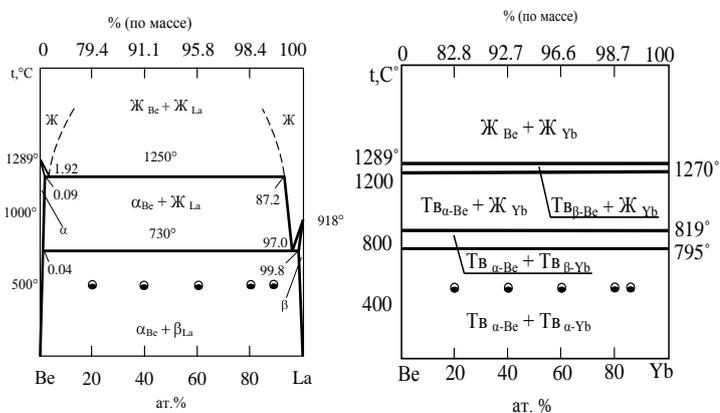


Рисунок 4. Диаграммы состояния систем Be-La и Be-Yb

На микроструктурах образцов с различным содержанием иттербия чётко наблюдаются два слоя, что подтверждает отсутствие взаимодействия между компонентами. На термограммах сплавов имеют место также два термических эффекта при 1279 и 790°C, соответствующие ликвидусу (температура плавления бериллия) и солидусу (температура плавления иттербия) диаграммы состояния системы Ве-Уб. Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих до 40 % ат. иттербия, показал две системы линий, одна из которых относится к плотноупакованной гексагональной решётке с параметрами, отвечающими параметрам нелегированного бериллия ($a = 2.286 \text{ \AA}$; $c = 3.583 \text{ \AA}$; $c/a = 1.567$), а другая – к объёмно-центрированной кубической решётке, тип и параметры которой ($a = 5.486$) подтверждают фазовый состав иттербия. Это указывает на отсутствие растворимости компонентов в твёрдом состоянии. Установлено, что в системе Ве-Уб не образуются интерметаллические соединения. Компоненты не влияют на температуру полиморфных превращений друг друга.

Исходя из анализа полученных расчётных и экспериментальных результатов следует, что система Ве-Уб характеризуется полным отсутствием взаимодействия между компонентами как в жидком, так и в твёрдом состояниях, а диаграмма состояния данной системы имеет следующий вид (см. рис. 4).

Совместная растворимость бериллия и лантана в алюминии. В целях изучения совместной растворимости бериллия и лантана в алюминии было получено 25 сплавов. Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуированных кварцевых ампулах при 500°C в течении 100 часов с последующей закалкой в ледяной воде.

В качестве основного метода определения границы области твёрдого раствора на основе алюминия использовали метод измерения микротвёрдости на приборе ПМТ-3 с последующим металлографическим контролем изучаемых фаз. Точность измерения составила $\pm 2 \text{ кг/мм}^2$.

Исследованиями по трём лучевым разрезам при соотношениях Ве :La = 2 : 1; 1 : 1 и 1 : 2 и суммарном содержании бериллия и лантана в алюминии в пределах от 0.015 до 0.06 % (по массе) по перегибу на кривых зависимости «состав - микротвёрдость» нами были определены границы фазовых областей в алюминиевом угле системы Al-Ве-La при 500°C, в результате которых построено изотермическое сечение данной системы (см.рис.5). Как показали исследования совместной растворимости, по мере увеличения содержания лантана микротвёрдость твёрдого раствора на основе алюминия возрастает, и её максимальная величина составляет 240 МПа для соотношения Ве :La = 1 : 2. Максимальная растворимость по лучевому разрезу с соотношением Ве :La = 1 : 2 составляет 0.048% (по массе) суммарно Ве и La.

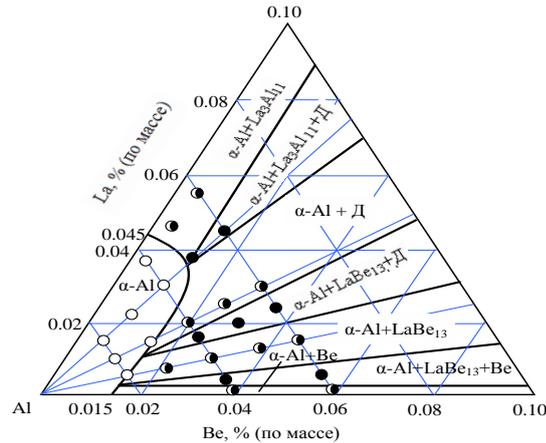


Рисунок 5. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al-Be-La при 500°C:

○ - однофазные; ◐ - двухфазные и ● - трехфазные сплавы

Из полученных данных следует заключить, что твёрдый раствор на основе алюминия находится в равновесии с двухфазными областями $\alpha\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11}$, $\alpha\text{Al} + \text{D}$, $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13}$ и $\alpha\text{Al} + \text{Be}$ и трёх-фазными $\alpha\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11} + \text{Be}$, $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{D}$ и $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{Be}$.

Исходя из анализа изотермического сечения диаграммы состояния (см.рис.5) можно сделать вывод, что редкоземельный металл (La) и бериллий незначительно растворяются в алюминии, а механизмом упрочнения сплавов в системе Al-Be-La, на наш взгляд, является образование ограниченной области $\alpha\text{-Al}$ твёрдого раствора, появление в сплавах зёрен бериллия, химических соединений $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaBe_{13} , Д ($\text{Al}_{3-2.25}\text{Be}_{1-1.75}\text{La}$) и их соответствующее распределение при кристаллизации.

Исследование механических свойств сплавов системы Al-Be-La в области богатой Al. Данные, полученные при испытании механических свойств сплавов системы Al-Be-La, показали, что микродобавки лантана от 0.01 до 0.05% (по массе) повышают прочностные характеристики исходного сплава Al+1%Be, а при увеличении его содержания до 0.5% наблюдается некоторое снижение твёрдости и прочности и небольшое увеличение пластичности (рис.7).

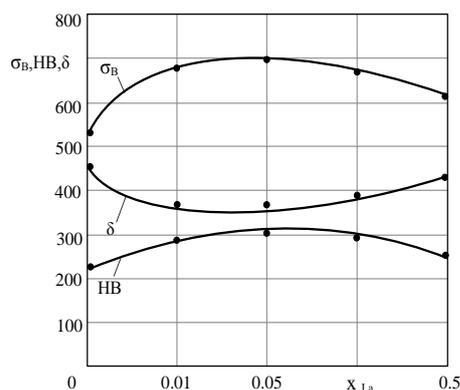


Рисунок 7. Влияние лантана на механические свойства: предел прочности при растяжении σ_B (МПа), твердости (НВ) и относительное удлинение δ (%) сплава Al+1%Be

Такое изменение механических свойств (рис.7) алюминиево-бериллиевого сплава, легированного редкоземельным металлом, подтверждает фазовые равновесия, наблюдаемые при первичной кристаллизации в системе Al-Be-La в области богатой алюминием.

Изучение влияния лантана на кинетику окисления сплава Al+1%Be. Изучение кинетики процесса окисления твердого алюминиево-бериллиевого сплава, легированного La, проводилось методом термогравиметрии при температурах 773, 823 и 873 К. Установлено, что добавки лантана от 0.01 до 0.5 % (по массе) увеличивают стойкость сплавов к окислению.

ВЫВОДЫ

1. Составлена систематическая таблица по методу Корнилова И.И., в которой приведены сведения о взаимодействии бериллия с 93-мя элементами периодической таблицы. Установлено, что полностью построено 23 двойных диаграмм состояния на основе бериллия, что составляет всего 25 % от их общего количества.
2. Выявлены общие закономерности взаимодействия бериллия с элементами ПТ и установлено, что бериллий не образует системы с неограниченной растворимостью ни с одним элементом; почти со всеми элементами образует химические соединения, за исключением Li, Na, Al, Ga, In, Si, Ge и Sn, с которыми бериллий ограниченно смешивается в жидком состоянии (кроме систем с Al и Si, характеризующиеся образованием ограниченных твердых растворов и механических смесей с бериллием); с элементами VIA, IB и IIIB групп бериллий образует ограниченные твердые растворы, механические смеси и химические соединения.
3. Установлено, что взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы

поддаётся прогнозу и достаточно хорошо описывается с помощью статистических и термодинамических критериев.

4. Впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия обмена, энергия связи одноимённых и разноимённых частиц, а также степень ближнего порядка) бериллия с элементами периодической таблицы.
5. Впервые построено 17 двойных и 17 тройных расчётных диаграмм состояния систем Al-Be и Al-Be-РЗМ (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) с применением уравнений двухзонной модели и теории регулярных растворов.
6. Экспериментально построены двойные диаграммы состояния систем Be-La, Be-Yb и изотермическое сечение тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием.
7. Экспериментально изучены свойства алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных лантаном, и установлены их оптимальные составы с высокими механическими и физико-химическими свойствами, которые составили: для бериллия – 1% (по массе); РЗМ – 0.01-0.050 % (по массе) и остальное алюминий.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Джураев, Т.Д. Термодинамическая оценка видов взаимодействия бериллия с элементами Периодической таблицы Д.И.Менделеева (ПС) / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**, З.Ш. Набиев // Материалы I научно-технической конференции "Генезис, теория и технология литых сплавов". Владимир.- 2002. С. 177.
2. Газизова, Э.Р. Диаграмма состояния системы бериллий-висмут / Э.Р. Газизова, **М.И. Халимова**, Т.Д. Джураев // Материалы межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летию г. Душанбе и Министерства образования РТ. "Достижения в области металлургии и машиностроения РТ". Душанбе, 2004.- С. 80-81.
3. Джураев, Т.Д. О диаграммах фазового равновесия систем Be-Hg и Be-Vi/Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова** // Сборник материалов республиканской конференции "Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности" Душанбе, 2005.- С. 41.

4. **Халимова, М.И.** Features of interaction of beryllium with bismuth / М.И. Халимова, Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова // Материалы 9-ого междуна. симпозиума по новейшим материалам "ISAM-2005". Исламабад, Пакистан, 2005. - С. 70.
5. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт двух- и трёхкомпонентных систем Be-Hg, Be-Bi и Al-Be-Hg (Bi) / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**, Э.Р. Газизова, Н.И. Юнусов, А.М. Сафаров // Материалы II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе: ЭР-граф, 2006. - С. 271-274.
6. **Halimova, M.I.** The tecknology of bring in high-melting alloing in founding of the alumininum alloys / **M.I. Halimova** Z.M. Karieva //Abstract Book of the 3rd International Conference on Surface, Coartingsand Nanostructured Materials, Barcelona-Spain,2008. - P.54-55
7. Джураев,Т.Д. Прогноз и расчет диаграмм состояния расслаивающихся систем на основе бериллия с щелочноземельными металлами / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова** Э.Р. Газизова, А.М. Сафаров. // Доклады АН РТ, 2009. -Т. 52, № 8. С. 623-628.
8. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного иттрием, с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров,Х.О. Одинаев, Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**// Доклады АН РТ, 2009. - Т. 52, № 12. С. 955-958.
9. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт диаграммы фазового равновесия системы Eu-Be / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова А.М. Лаба, **М.И. Халимова** //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009.- С.143-145.
10. **Халимова, М.И.** О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного неодимом, с кислородом газовой фазы /М.И. Халимова А.М, Сафаров, Х.О. Одинаев. Вестник ТТУ.им.акад. М.С.Осими, Душанбе, 2009. - № 4(8). С.30-33.
11. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного лантаном, с кислородом газовой фазы /А.М. Сафаров, **М.И. Халимова**, Х.О. Одинаев, Т.Д. Джураев / Вестник ТНУ.. Душанбе, 2010. - № 3(59). С. 185-188.
12. Сафаров, А.М. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха/А.М.Сафаров, **М.И. Халимова**, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев //Материалы IV-ой международной научно-практической конференции . Душанбе: ТТУ, 2010. - С. 1502.
13. Ганиев, И.Н. Алюминиево-бериллиевый сплав / И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, З.Р. Обидов, **М.И. Халимова**// Малый патент № TJ 322 от 23.04.2010.

14. Ганиев, И.Н. Алюминиево-бериллиевый сплав / И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, З.Р. Обидов, **М.И. Халимова**. // Малый патент № ТЖ 323 от 23.04.2010.
15. Сафаров, А.М. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха /А.М.Сафаров, **М.И. Халимова**, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев / Доклады АН РТ, 2010. - Т. 53, № 6. С. 483-485.
16. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава легированного церием, с кислородом газовой фазы /А.М.Сафаров, М.И. Халимова, Б.Б. Эшов. // Доклады АН РТ, 2010. - Т. 53, № 7. С. 561-565.
17. Джураев, Т.Д. Параметры взаимодействия и прогноз разновидности расслаивающихся систем бериллия с элементами периодической таблицы /Т.Д. Джураев, **М.И.Халимова**, Э.Р. Газизова //Материалы V-ой международной научно-практической конференции. Душанбе: ТТУ им.акад.М.С. Осими, 2011.- С. 367.
18. Safarov, A.M. Study of corrosion-electrochemical behavior aluminum-beryllium alloys alloyed yttrium, lanthanum and cerium/A.M. Safarov, T.J. Juraev, **M.I. Halimova** //Abstracts Book 12th International Symposium on Advance Materials, Islamabad, Pakistan, 2011.- P. 77-78
19. Джураев, Т.Д. Сплавы бериллия с элементами периодической системы / Т.Д. Джураев, А.М. Сафаров, **М.И. Халимова** //Германия: LAB LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, 2012.- 106 с.
20. Джураев, Т.Д. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях бериллия с РЗМ и построение их диаграмм состояния / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**, Э.Р. Газизова // Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции, Самара: СамГТУ, 2012.- С. 264-269.
21. Джураев, Т.Д. Диаграмма состояния бериллий-лантан и бериллий-иттербий / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов, З.М. Кариева. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов», ТНУ, 6. 12. 2013 г.
22. Джураев, Т.Д. Совместная растворимость бериллия и лантана в тройной системе Al-Be-La / Т.Д. Джураев, **М.И. Халимова**, Э.Р. Газизова, У.У. Касымов, Ф.К. Рахимов. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов», ТНУ, 6-7 декабря 2013 г.

Разрешено к печати

Сдано в печать

Бумага офсетная. Формат А5. Печать на ризографе. Заказ № . Тираж 100 экз.

**ООО «Новые системы и технологии», Полиграфия «Vector», 734025, Таджикистан,
г.Душанбе, ул.Турдыева-26. Тел.: +992 (37)227 33 55, (44) 601 33 55**