

На правах рукописи

МУХАББАТОВ Хамрохон Курбонович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ
СПЛАВОВ**

Специальность
2.6.17 – материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе-2022

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» и на кафедре «Материаловедение, металлургические машины и оборудования» Таджикского технического университета им. М.С. Осими.

Научный руководитель: доктор технических наук,
чл.-корр. НАН Таджикистана, профессор
Одиназода Хайдар Одина

**Официальные
оппоненты:** **Саидзода Рахимджон Хамро,**
доктор технических наук, и.о. профессора
Таджикского технического университета им.
М.С. Осими

Сафаров Амиршо Гоибович
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник ГНУ «Физико-технический
институт им. С.У. Умарова НАН
Таджикистана»

Ведущая организация: Таджикский национальный университет

Защита состоится «09» января 2023 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана», 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им В.И. Никитина НАН Таджикистана», www.chemistry.tj

Автореферат разослан «05» декабря 2022 года

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Халикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание новых и совершенствование уже существующих областей техники вызывает необходимость разработки и внедрения в производство новых металлических материалов, обладающих определенным комплексом физико–химических, механических и технологических свойств.

В настоящее время вопрос снижения материалоемкости изделий, экономии дефицитных материалов, например, используемых при производстве кабелей приобретает все большее значение, т.к. страны СНГ располагают разветвленной сетью кабелей связи различного назначения общей протяженностью сотни тысяч километров. Это относится не только к материалам, которые применяются при изготовлении токопроводящих жил и металлических оболочек, но также к изолирующим материалам и защитным покровам. Экономия защитных покровов достигается за счет применения новых материалов и повышения коррозионной стойкости оболочек кабеля.

Для изготовления токопроводящих жил и оболочек кабеля, вместо остродефицитного свинца, возможно применение алюминия. Алюминиевые оболочки герметичны и в 2-2,5 раза прочнее, чем свинцовые, имеют повышенную стойкость к вибрационным нагрузкам. Кроме того, у них отсутствует наблюдаемый у свинцовых оболочек при некотором повышении температуры самопроизвольный рост кристаллов, вызывающий разрушение оболочки. Кабель в алюминиевой оболочке имеет значительно меньшую массу, чем кабель в свинцовой оболочке.

Однако большим недостатком алюминиевой оболочки является низкая коррозионная стойкость по сравнению со свинцовой, что вызывает необходимость специальных мер защиты кабелей.

Это проблема может быть решена повышением коррозионной стойкости алюминия, из которого изготавливаются оболочки кабеля. Анализ отечественных публикаций и зарубежных данных показал, что ранее разработанные сплавы алюминия не могут быть использованы в кабельной промышленности в силу высокой твердости, низкой плотности и повышенной стоимости.

Для решения данной проблемы необходимо разработать специальные сплавы на основе алюминия технической чистоты, путем легирования малоизученными металлами. Все большее значение приобретает легирование алюминия переходными металлами, введение которых обеспечивает высокую прочность, пластичность, коррозионную стойкость, жаропрочность электропроводных алюминиевых сплавов. Перспективно для этих целей использование в качестве микродобавок редкоземельных и щелочноземельных металлов, которые обладают модифицирующим и рафинирующим действием, улучшив физико–химические свойства алюминиевых сплавов. Поэтому представляет интерес применение комплексного легирования алюминия переходными и поверхностно – активными, т.е. анодными металлами из группы щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных металлов (РЗМ).

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка составов новых алюминиевых проводниковых сплавов и выдачи рекомендаций по их использованию предприятиям Республики Таджикистан» на 2021-2025г (ГР №0121 Tj1151).

Целью работы заключается в разработке состава коррозионностойкого низколегированного алюминиевого сплава для кабельной техники с привлечением циркония, магния, представителей металлов из групп ЦЗМ и РЗМ, путем исследования свойств сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследована совместная растворимость кальция, стронция и бария с цирконием в алюминии при 773 К;
- установлен характер фазового равновесия в алюминиевом угле систем Al– Zr- Ca (Sr, Ba);
- исследовано анодное поведение сплавов систем Al–Zr, Al–Zr – Ca(Sr, Ba), Al–Mg, Al–Mg–Ca(Sr,Ba), Al–Mg–Zr–Ca(Sr,Ba), Al–Zr–Ce, Al–Mg–Ce, Al–Mg–Ca(Sr,Ba)–Ce и др., в среде электролитах 3%-ного NaCl и 0,1н NaOH;
- изучено влияния условий литья и термообработки на коррозионную стойкость сплавов;
- исследованы механические и физические свойства сплавов;
- выполнены расчеты связанные с определением несущей способности прессованных оболочек кабелей из разработанных низколегированных алюминиевых сплавов и показана экономическая эффективность их использования.

Научная новизна работы заключается в исследовании и построении диаграмм фазового равновесия алюминия с цирконием и щелочноземельными металлами, являющихся теоретической основой для разработки сплавов; установлении коррозионно–электрохимического поведения алюминия, легированного цирконием, магнием, щелочноземельными металлами и церием; изучении физико–механических свойств сплавов до и после пластической деформации.

Практическая и теоретическая значимость работы заключается в разработке научных основ синтеза новых низколегированных коррозионностойких алюминиевых сплавов для оболочки кабеля и оценке их пригодности для поставленных целей.

Методология и методы диссертационного исследования.

Объектом исследования служил сплав алюминия с цирконием эвтектического состава, а также металлический кальций, стронций и барий технической чистоты. Для решения поставленной задачи были использованы основные методы физико-химического анализа: рентгенофазовый, дифференциально-термический, микроструктурный в сочетании с измерением микротвердости структурных составляющих фаз сплавов, измерения электросопротивления и электрохимических свойств сплавов.

На защиту выносятся:

1. Впервые построенные изотермические сечения систем Al–Zr–Ca (Sr, Ba), в области Al–Zr–Al₄ ЦЗМ (где ЦЗМ–Ca Sr, Ba) при 773К.

2. Результаты исследования совместной растворимости циркония и щелочноземельных металлов в алюминии при 773К.

3. Результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств большой группы низколегированных алюминиевых сплавов в среде электролитов 3%-ного NaCl, NaOH и HCl с помощью потенциодинамического и гравиметрического методов.

4. Результаты изучения пластической деформации и термообработки на коррозионно-электрохимическое поведение низколегированных магнием, цирконием и ЦЗМ алюминиевых сплавов.

5. Результаты исследования влияния состава на физико-механические свойства низколегированных алюминиевых сплавов.

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

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Развитие энергетики и возможности», Институт энергетики Таджикистана, (Кушониён, 2020); XVI Нумоновские чтения «Достижение химической науки за 30 лет Государственной независимости Республики Таджикистан, посвященной 75-летию Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Институт химии им. В.И. Никитина (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных, педагогических и инженерных кадров», Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике Таджикистан», Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2021).

Публикации. По результатам исследований опубликован 12 научных работ, из них 3 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием современных взаимодополняющих методов исследования, полученной воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке экспериментальных данных. Результаты работы изложены в статьях, которые прошли экспертизу перед опубликованием в рецензируемых научных журналах. Работа прошла проверку на отсутствие плагиата, оригинальность составила 85,5 %.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.17–Материаловедение по п.1; п.2; п.3; п.6.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 23 рисунка и 41 таблиц, список литературы содержит 132 работ. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, в соответствии с которой сформирована цель и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также представлены положения, выносимые на защиту, обоснованы достоверность и апробация результатов работы, приведены сведения о публикациях и личном вкладе автора.

В первой главе приведены (обзор литературы), публикации, посвященные изучению традиционных и новых подходов улучшения физико-механических свойств проводниковых материалов на основе алюминия. Большое внимание уделено основным группам проводниковых алюминиевых сплавов, последним достижениям по улучшению их свойств и границам их применимости. В частности, отмечены недостаточно хорошо изученные области. Кроме того, проведен анализ публикаций по установлению взаимосвязи структура и свойства сплавов алюминия с цирконием, магнием, щелочноземельными металлами и церием. По результатам литературного обзора были сформулированы цель настоящего исследования и основные задачи, необходимые для ее достижения.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ Al–Zr–Ca (Sr, Ba)

Создание новых и совершенствование уже существующих алюминиевых сплавов для оболочек кабеля требует привлечения к исследованию различных легирующих добавок. Комбинации легирующих элементов практически безграничны, поэтому при разработке сплавов необходимо заранее знать какое влияние на свойства оказывает та или иная добавка и обусловленная ею структура.

Для решения поставленной задачи были использованы основные методы физико-химического анализа: рентгенофазовый, дифференциально-термический, микроструктурный в сочетании с измерением микротвердости структурных составляющих фаз сплавов, измерения электросопротивления.

Для исследования влияния различных элементов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия применялись электрохимический и гравиметрический методы. Испытаний механических свойств алюминиевых сплавов проводились измерениями твердости по Бринеллю, относительного удлинения и предела прочности на разрыв.

Сплавы с большим содержанием вводимых компонентов, а также их лигатуры получали в вакуумной печи сопротивления СНВЛ-1,31/16-М-2 в корундовых тиглях под атмосферой гелия. В результате быстрого процесса

кристаллизации сплавы имели мелкозернистую структуру, но неоднородного состава. Поэтому для гомогенизации полученных сплавов они подвергались диффузионному отжигу. Образцы помещались в никелевую фольгу и в течение 250–300 часов отжигались в эвакуированных кварцевых ампулах с последующей закалкой в холодной воде. Богатые щелочноземельными металлами сплавы, на воздухе окисляются, поэтому они хранились под слоем вакуумного масла ВМ-1.

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований выплавляли в электрических печах сопротивления типа СШОЛ. Все легирующие компоненты вводились в виде соответствующих лигатур при температуре расплава 800–850°C. Из каждой плавки в нагретую графитовую изложницу отливали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 150 мм.

Лигатуры вводимых компонентов, а также отдельные сплавы, получаемые из них для последующих исследований контролировались на содержание в них кальция, стронция и бария, а также редкоземельных металлов химическим методом анализа. Метод основан на растворении сплава в 20%-ном растворе соляной кислоты, в отделении алюминия и определении гравиметрическим методом стронция и бария в виде сульфатов, кальция в виде оксалата.

Наиболее простым и доступным методом аналитического определения редкоземельных металлов является гравиметрический метод. В разбавленных растворах сильных кислот оксалаты редкоземельных металлов малорастворимы. Для этого в анализируемый раствор предварительно добавляли соляную кислоту до концентрации не более 5н. Затем раствор нагревали, прибавляли 30 мл (на 150 мл исходного раствора) насыщенного раствора щавелевой кислоты и отстаивали 12 часов на водяной бане. Затем осадок отфильтровывали и промывали 2%-ным раствором H_2CrO_4 (рН=0,5) с добавлением HCl . Оксалаты редкоземельных металлов рекомендуется прокалывать при 973К. При этом получается оксиды с общей формулой Me_2O_3 , только церий давал оксид CeO_2 .

Общие потери щелочноземельных и редкоземельных металлов в 2%-ных лигатурах с алюминием составляли не более 1% от исходного веса, а потери в лигатурах с большим содержанием ЩЗМ и РЗМ (5 и 10%-ные) не превышали 3%. В последующем при подготовке к сплавлению исходных лигатур вводится соответствующий избыток.

Взаимодействие щелочноземельных металлов и циркония с алюминием характеризуется образованием ряда интерметаллических соединений. Отсюда следует ожидать сложную конфигурацию тройных систем алюминий–цирконий–кальций (стронций, барий). Заметное усложнение в строении диаграммы состояния алюминий–цирконий–ЩЗМ вносит также расслаивание компонентов в жидком состоянии, существование которого вытекает из диаграммы состояния цирконий–кальций (стронций, барий) и общих закономерностей строения диаграмм состояния металлических систем.

Для исследования тройных систем Al-Zr-ЩЗМ были получены сплавы весом 20 гр. в вакуумной печи сопротивления в атмосфере гелия. Полученные сплавы подвергались термообработке при 773К в откаченных кварцевых ампулах в течение 720 часов, затем закалялись в холодной воде комнатной температуры.

Значения периодов решеток указанных соединений, вычисленных на основе рентгенографических исследований, хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

Химический состав полученных сплавов и результаты фазового анализа представлены в табл. 2. Фазовый состав сплавов систем Al–Zr–ЩЗМ исследовался методами РФА, металлографическим анализом и измерением микротвердости структурных составляющих фаз. Исследованиями подтверждено существование двойных интерметаллических соединений CaAl_2 , CaAl_4 , SrAl_4 , SrAl_2 , BaAl_4 , BaAl_2 , ZrAl_3 .

Таблица 1

Состав, кристаллическая структура и периоды решеток интерметаллических соединений систем Al–Zr–Ca (Sr, Ba)

Соединение	Способ образования	Структурный тип	Сингония	Пространственная группа	Периоды решетки, нм	
					a	c
ZrAl_3	конгруэн.		тетрагон.	I4/mmm	0,4013÷ 0,4015	0,1732÷ 0,1735
CaAl_4	инконгруэн.	–	тетрагон.	I4/mmm	0,4360	1,1090
CaAl_2	конгруэн.	–	кубичес.	–	0,8038	0,1011
SrAl_4	конгруэн.	BaAl_4	тетрагон.	I4/mmm	0,4463	1,1203
SrAl_2	инконгруэн.		Ромбичес.	–	0,4793	–
Sr_3Al_2	инконгруэн.	–	кубичес.	–	1,2753	–
BaAl_4	конгруэн.	BaAl_4	тетрагон.	I4/mmm	0,4566	1,1278
BaAl_2	инконгруэн.	тригонал.	тригонал.	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	0,6100	1,7250
BaAl	инконгруэн.	гексагон.	гексагон.	$\text{P}\bar{6}_3\text{m}o$	0,6103	1,7800

Фазовые диаграммы состояния систем Al–Zr–Ca (Sr, Ba), в области богатой алюминием построенные по данным исследования структуры и свойств более 100 сплавов представлены на рис. 1.

Системы характеризуются наличием полей с одно-, двух- и трехфазными равновесиями. Однофазные поля представляют собой незначительные области твердых растворов на основе алюминия, двойных интерметаллических соединений CaAl_4 , CaAl_2 , SrAl_4 , SrAl_2 , BaAl_4 , BaAl_2 . Наибольшей областью гомогенности обладает соединения состава ЩЗМ Al_4 , максимальная растворимость циркония в которых при 773К не превышает 2–3 ат.%.

Исследованиями установлено, что с алюминиевым твердым раствором в равновесии находятся в системе Al–Zr–Ca интерметаллиды CaAl_4 и ZrAl_3 ; в системе Al–Zr–Sr соединения SrAl_4 и ZrAl_3 и в системе Al–Zr–Ba фазы BaAl_4 и ZrAl_3 . Двухфазные равновесия существуют между интерметаллидом ZrAl_3 и CaAl_4 , CaAl_2 , SrAl_4 , SrAl_2 , BaAl_4 и BaAl_2 (рис. 1). Взаимная растворимость интерметаллидов не превышает 2 моль%. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что взаимное легирование не приводит к существенным изменениям значений межплоскостных расстояний интерметаллических соединений, а также алюминия.

В системах Al–Zr–Ca (Sr, Ba) установлено существование следующих трехфазных полей: Al–ZrAl₃–CaAl₄, ZrAl₃–CaAl₄–CaAl₂, Al–ZrAl₃–SrAl₄, ZrAl₃–SrAl₄–SrAl₂, Al–ZrAl₃–BaAl₄, ZrAl₃–BaAl₄–BaAl₂.

Как известно, для практических целей наибольший интерес представляют сплавы алюминия, структура которых состоит в основном из алюминиевого твердого раствора. Однофазные сплавы алюминия обладают большей коррозионной стойкостью и пластичностью, так как в них не происходит межкристаллитных разрушений, обусловленных возникновением новой фазы в структуре сплавов. В связи с этим представляет определенный теоретический и практический интерес изучение совместной растворимости щелочноземельных металлов и циркония в алюминии с целью установления границы области гомогенности в алюминиевом угле тройных систем алюминий–цирконий–кальций (стронций, барий).

Поставленная перед нами задача–разработка малолегированных коррозионностойких алюминиевых сплавов для кабельной техники напрямую зависит от решения данного вопроса, т.к. кабельные сплавы алюминия должны обладать повышенной пластичностью и коррозионной стойкостью. Таким сочетанием свойств могут обладать только сплавы из области алюминиевого твердого раствора.

Из литературных данных известно, что растворимость кальция в алюминии при 773К составляет менее 0,01ат.%, стронция–0,12ат.% и бария–0,45ат.%, циркония –0,013ат.%. Исследование растворимости проводили методами микроструктурного анализа и измерением микротвердости структурных составляющих сплавов. С этой целью были приготовлены тройные сплавы при соотношениях ЩЗМ к цирконию 1:1; 1:3; 1:5. При этом суммарное содержание ЩЗМ и циркония в сплавах с алюминием изменялось от 0,01 до 0,5ат.% (табл. 2).

Величину растворимости компонентов определяли по перегибу на кривых изменения «микротвердость–состав», а фазовый состав сплавов контролировалось микроструктурным анализом (табл. 3).

Для исследования микротвердости образцы после закалки подвергались механической полировке с последующим химическим удалением наклепанного слоя. Отсутствие наклепа контролировали измерением микротвердости чистого алюминия, которая составила 180 МПа. По результатам исследований микротвёрдости построена изотерма совместной растворимости ЩЗМ и циркония в алюминии, а также установлены границы фазовых областей системы при 773К (рис. 2).

Величина максимальной растворимости ЩЗМ при постоянном содержании циркония 0,005 ат.% составило: для кальция –0,008 ат.%; для стронция –0,075 ат.%; для бария 0,30 ат.%. Добавки циркония приводят к снижению растворимости ЩЗМ в алюминии при 773К. Значения микротвердости алюминия при совместном легировании цирконием и ЩЗМ возрастает до 230–250 МПа. Алюминиевый твердый раствор находится в двухфазном равновесии с интерметаллидами ZrAl₃, CaAl₄, SrAl₄, BaAl₄ и граничит с областью трехфазного равновесия α -Al+ZrAl₃+ ЩЗМAl₄, где ЩЗМ – Ca, Sr, Ba (рис. 2).

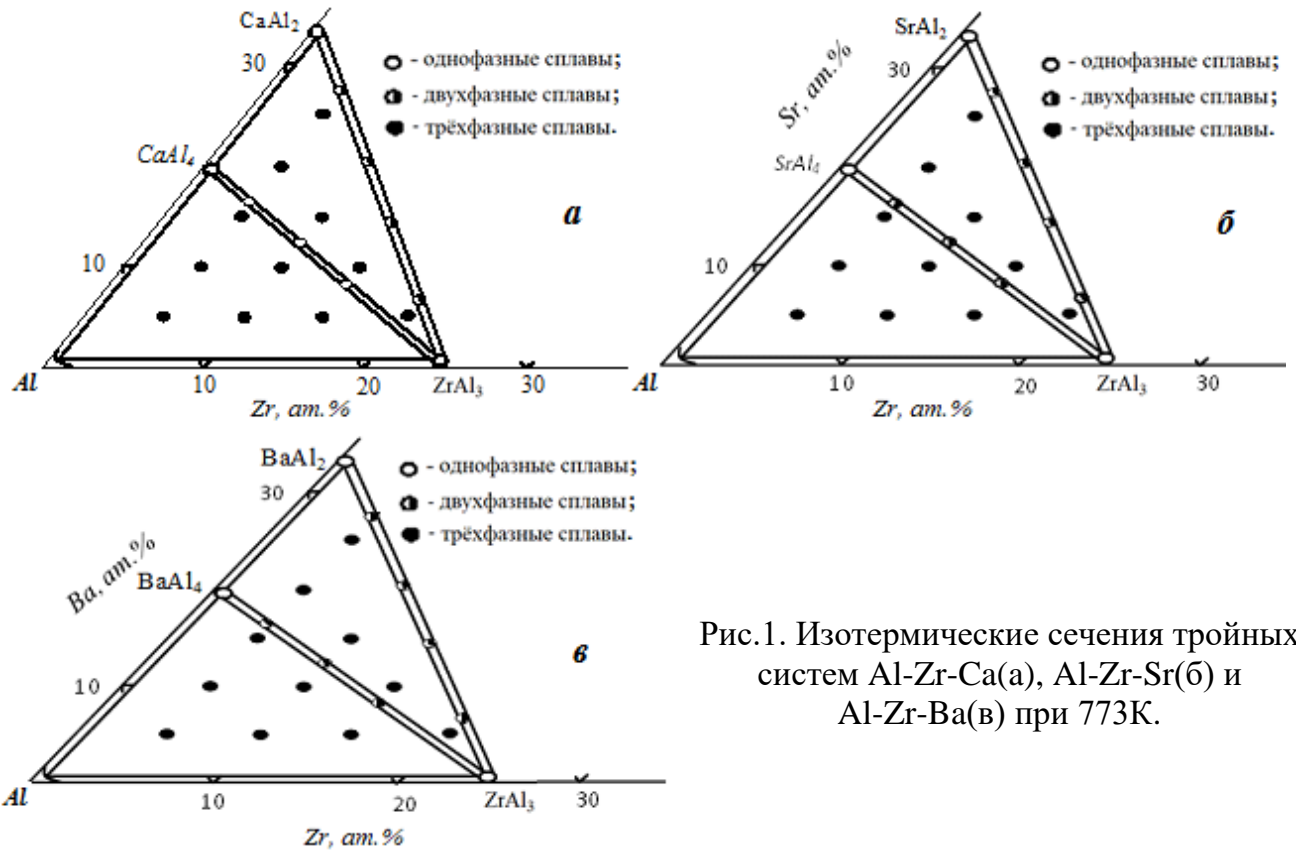


Рис.1. Изотермические сечения тройных систем Al-Zr-Ca(а), Al-Zr-Sr(б) и Al-Zr-Ba(в) при 773К.

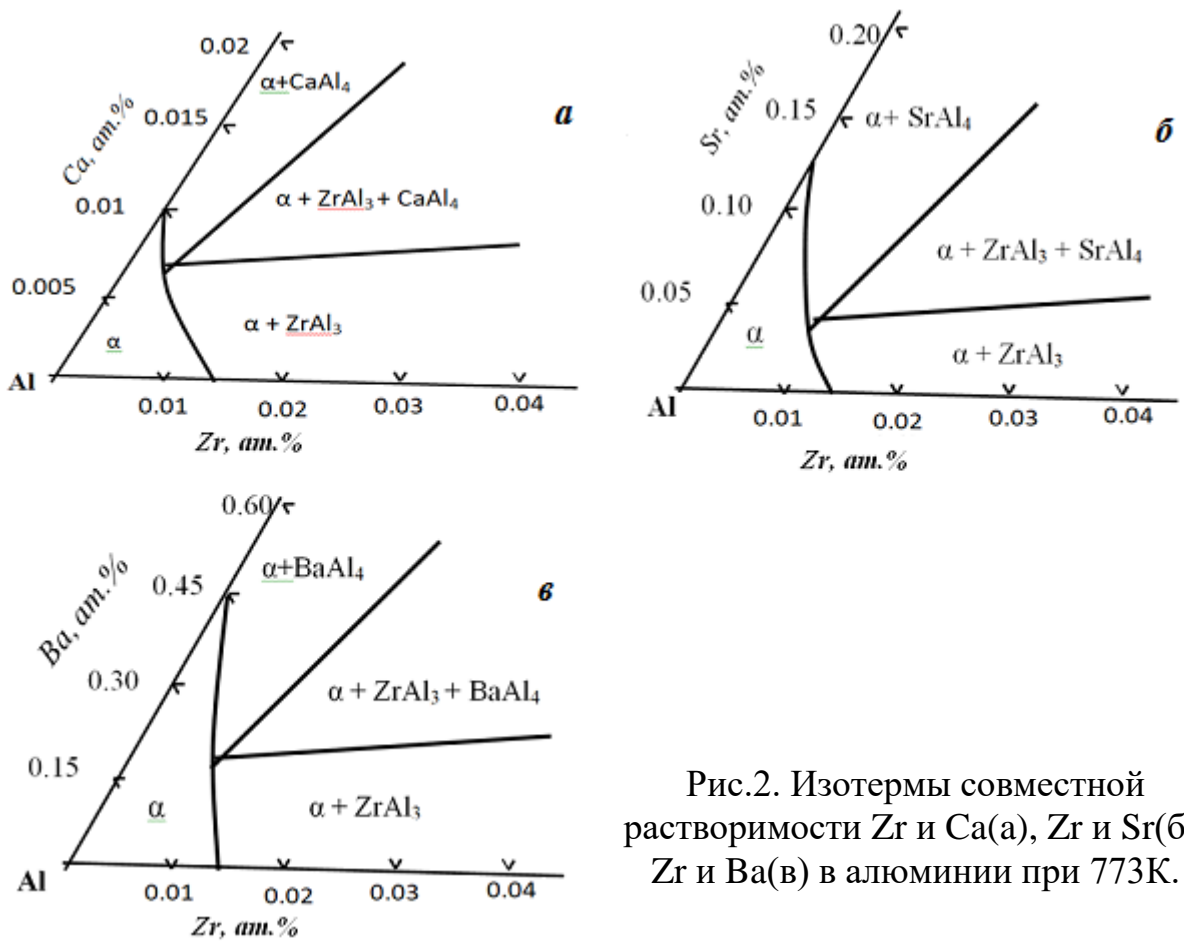


Рис.2. Изотермы совместной растворимости Zr и Ca(а), Zr и Sr(б), Zr и Ba(в) в алюминии при 773К.

Таблица 2

Химический и фазовый состав сплавов систем Al–Zr–Ca (Sr, Ba) при 773К

Состав сплавов, ат.%			Фазовый состав сплавов
Al	Zr	ЦЗМ	
1	2	3	4
90,0	5,0	5,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +ZrAl ₃
85,0	10,0	5,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +ZrAl ₃
80,0	15,0	5,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +ZrAl ₃
75,0	20,0	5,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +CaAl ₃
73,5	20,0	6,5Ca	CaAl ₂ +ZrAl ₃
77,0	15,0	8,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃
85,0	5,0	10,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +ZrAl ₃
80,0	10,0	10,0Ca	α -Al+CaAl ₄ +ZrAl ₃
75,0	15,3	10,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
77,0	10,0	13,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃
80,0	5,0	15,0Ca	α -Al+ZrAl ₃ +CaAl ₄
75,0	10,0	15,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
70,0	15,0	15,0Ca	CaAl ₂ +ZrAl ₃
75,0	5,0	20,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
70,0	10,0	20,0Ca	CaAl ₂ +ZrAl ₃
70,0	5,0	25,0Ca	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
67,0	5,0	28,0Ca	CaAl ₂ +ZrAl ₃
66,7	-	23,0Ca	CaAl ₂
80,0	-	20,0Ca	CaAl ₄
75,0	25,0	-	ZrAl ₃
90,0	5,0	5,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
85,0	10,0	5,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
80,0	15,0	5,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
75,0	20,0	5,0Sr	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
73,0	20,0	7,0Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₂
76,5	15,0	8,5Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₄
85,0	5,0	10,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
80,0	10,0	10,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
80,0	15,0	15,0Sr	α -Al+ZrAl ₃ +SrAl ₄
75,0	10,0	15,0Sr	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
70,0	15,0	15,0Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₂
79,0	5,0	16,0Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₄
75,0	5,0	20,0Sr	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
70,0	10,0	20,0Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₂
70,0	5,0	25,0Sr	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
67,0	5,0	28,0Sr	ZrAl ₃ +SrAl ₂
66,7	-	33,3Sr	SrAl ₂
80,0	-	20,0Sr	SrAl ₄
75,0	25,0	-	ZrAl ₃
1	2	3	4

90,0	5,0	5,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
85,0	10,0	5,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
80,0	15,0	5,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
75,0	20,0	5,0Ba	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
73,0	20,0	7,0Ba	ZrAl ₃ +BaAl ₂
85,0	5,0	10,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
80,0	10,0	10,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
75,0	15,0	10,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
77,0	10,0	13,0Ba	ZrAl ₃ +BaAl ₄
80,0	5,0	15,0Ba	α -Al+BaAl ₄ +ZrAl ₃
75,0	10,0	15,0Ba	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
70,0	15,0	15,0Ba	ZrAl ₃ +BaAl ₄
80,0	-	20,0Ba	BaAl ₄
75,0	5,0	20,0Ba	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
70,0	10,0	20,0Ba	ZrAl ₃ +BaAl ₂
70,0	5,0	25,0Ba	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
67,0	5,0	28,0Ba	ZrAl ₃ +BaAl ₂

Таблица 3

Изменение микротвердости алюминия при совместном легировании цирконием и щелочноземельными металлами при 773К

Разрез	Zr	Ca	H μ , МПа	Sr	H μ , МПа	Ba	H μ , МПа
	ат. %			ат. %		ат. %	
Zr: ЩЗМ=1:1	0,001	0,001	186	0,001	185	0,001	182
	0,025	0,025	193	0,025	194	0,025	194
	0,005	0,005	232	0,005	232	0,005	230
	0,010	0,010	232	0,010	234	0,010	232
	0,025	0,025	231	0,025	234	0,025	232
	0,050	0,050	232	0,050	235	0,050	233
	0,100	0,100	235	0,100	235	0,100	232
Zr: ЩЗМ=1:3	0,001	0,003	183	0,003	183	0,003	182
	0,025	0,0075	192	0,0075	204	0,0075	202
	0,005	0,015	245	0,015	255	0,015	210
	0,010	0,030	255	0,030	252	0,030	230
	0,025	0,075	258	0,075	253	0,075	232
	0,050	0,15	255	0,15	253	0,15	232
	0,100	0,300	254	0,300	255	0,300	234
Zr: ЩЗМ=1:5	0,001	0,005	186	0,005	200	0,005	186
	0,025	0,0125	204	0,0125	240	0,0125	208
	0,005	0,025	225	0,025	242	0,025	250
	0,010	0,050	230	0,050	240	0,050	249
	0,025	0,125	228	0,125	250	0,125	248
	0,050	0,250	230	0,250	250	0,250	249
	0,100	0,500	225	0,500	252	0,500	250

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

Известно положительное влияние магния на физико–механические свойства и коррозионную стойкость алюминия. С учетом этого разработаны серии промышленных алюминиевых сплавов типа АМг6, АМг8 и др., содержащие повышенное количество легирующего элемента. Данные о влиянии малых количеств магния в алюминии носят противоречивый характер и требуют уточнения. В связи с разработкой малолегированных алюминиевых сплавов для электротехники нами были исследованы влияния добавок магния, в пределах 0,01–1,0% отдельно и совместно с щелочноземельными металлами на коррозионно–электрохимическое поведение алюминия марки А6 в нейтральной среде электролита 3%-ного NaCl.

Для получения классических поляризационных кривых, имеющих все три кинетические области: активного растворения, активно – пассивного состояния и перепассивации, применялся потенциодинамический метод в сочетании с предварительной глубокой катодной поляризацией при –2,0 В, в течении 2-х минут. Данная методика позволяет получить хорошо воспроизводимые результаты в том случае, когда после катодной поляризации сразу же производится непрерывная потенциодинамическая поляризация со скоростью изменения потенциала 10–20 мВ/с. Исследования проводили на потенциостате ПИ–50-1.1 с самописцем ЛКД–4. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Сплавы получали в шахтной печи сопротивления из алюминия, магния и лигатур Al+10% щелочноземельного металла. Из расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 10 мм. и длиной 100 мм. Стержни запрессовывали в тефлоновые трубки, зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, травили 10%-ным раствором NaOH, тщательно промывали водой и помещали в рабочий раствор с температурной 20⁰С. Исследования проводили при скорости развертки потенциала 2 и 10 мВ/с.

Как известно, о коррозионном поведении металлов и сплавов можно судить по различным электрохимическим характеристикам. Установившееся значение и характер зависимости потенциала свободной коррозии от времени могут дать ряд важных сведений о поведении металла в коррозионной среде и ее влиянии на металл. Как правило, большое смещение потенциала в положительную область указывает на то, что сильно уменьшилась скорость анодной реакции, и поверхность сплава запассивировалась. Можно заранее предсказать, что такая система в естественных условиях эксплуатации окажется более стойкой.

Для подбора коррозионной среды предварительно было изучено поведения алюминия в среде электролита NaOH различной нормальности. Полученные значения плотности тока потенциодинамических кривых для алюминия марки А5 в среде NaOH представлены в табл. 4.

С понижением концентрации едкого натра плотность тока уменьшается, что свидетельствует об снижении скорости коррозии алюминия. Наиболее резкое

падение скорости коррозии наблюдается в среде 0,05н раствора NaOH. При концентрации едкого натра менее чем 0,05н, алюминий переходит из активного состояния в пассивное. Это обусловлено накоплением на поверхности металла пленки образованными гидроксидом металла. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными относительно поведения алюминия в растворе едкого калия. С учетом этого, дальнейшие исследования проводились в средах 0,1н NaOH и 3%-ного NaCl.

Основные электрохимические характеристики для двойных сплавов системы Al–Mg, полученные из потенциодинамических кривых представлены в табл. 5. Как видно, добавки магния оказывают благоприятное влияние на электрохимические характеристики алюминия. Так, смещение потенциала свободной коррозии в отрицательную область практически не оказывает влияние на величину потенциалов питтингообразования и начало пассивации, что в целом способствует расширению протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых.

Потенциал свободной коррозии у всех исследованных сплавов находится в пассивной области, также как у нелегированного металла, что свидетельствует об их высоких пассивационных характеристиках. При легирования алюминия магнием наблюдается снижение плотности тока пассивации во всем интервале исследованных концентрации, особенно для сплава, содержащего 0,1% Mg. Оценку стойкости к питтинговой коррозии можно провести, применяя одну из характеристик питтингостойкости $\Delta E_{по}$:

$$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор}. \quad (1)$$

Расчёты свидетельствуют, что по данному показателю сплавы значительно превосходят исходный металл, о чем свидетельствует рост величины $\Delta E_{по}$ от 80 мВ для алюминия до 260 мВ для сплава с 1% магнием.

Результаты электрохимического исследования двойных сплавов алюминия с малыми количествами стронция и бария, показывают на уменьшение плотностей токов полной пассивации и начала пассивации на потенциодинамических кривых. Добавки стронция и бария в пределах 0,10 – 0,15 мас.% практически не влияют на основные электрохимические характеристики алюминия. Далее по мере роста концентрации легирующего элемента наблюдается некоторое сужение ширины пассивной области и увеличение плотности токов начала пассивации и полной пассивации.

С учётом ранее проведенных исследований при разработке состава сложных сплавов на основе тройных систем алюминий–магний–щелочноземельный металл был выбран область концентраций: для магния –0,01 –1,0 мас.%, для ЦЗМ –0,01 –0,05 мас.%.

Результаты исследования тройных сплавов систем Al–Mg–Ca (Sr, Ba) представлены в таблице 6. Изменение потенциала свободной коррозии во времени для сплавов оптимального состава, в среде 0,1н NaOH показывает, что стабилизация потенциала коррозии в щелочной среде происходит в течение 2 –3 часов. Резкое смещение потенциала в положительную область наблюдается в

первые 30 минут, дальше происходит небольшой сдвиг потенциала до полной его стабилизации.

Таблица 4

Зависимость плотности тока потенциодинамических кривых алюминия А5, в среде электролита NaOH

Среда	Плотность тока до катодного процесса, мА/см ²	Плотность тока после катодного процесса, мА/см ²
0,05н NaOH	0,84	0,69
0,1н NaOH	2,43	2,68
0,5 н NaOH	20,25	21,50

Таблица 5

Электрохимические характеристики алюминиево – магниевых сплавов в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развертки потенциала 10 мВ/с)

Содержание магния в алюминии, мас. %	Электрохимические характеристики						
	-E _{св. кор}	-E _{нп}	-E _{пп}	-E _{по}	-E _{рп}	i _{нп}	i _{пп}
	В					мА/см ²	
0,0	0,760	1,42	11,32	0,680	0,730	2,10	0,37
0,1	0,900	1,42	11,32	0,660	0,750	1,70	0,25
0,3	0,907	1,42	11,35	0,670	0,750	1,75	0,28
0,5	0,910	1,42	11,37	0,670	0,750	1,75	0,28
0,7	0,920	1,42	11,38	0,670	0,750	1,78	0,28
1,0	0,930	1,42	11,38	0,670	0,750	1,78	0,30

При постоянном содержании ЦЗМ и увеличении концентрации магния, как в случае двойных сплавов системы Al–Mg, наблюдается смешение потенциала коррозии сплавов в отрицательную область (табл. 6). Однако добавки магния при концентрациях до 0,5 мас.% практически не влияют на электрохимические характеристики алюминия: E_{по} и E_{пп} изменяются незначительно. Потенциал свободной коррозии находится в пассивной области, т.е. между E_{пп} и E_{по}, что свидетельствует о хороших пассивационных характеристиках тройных сплавов. Практически все изученные сплавы имеют меньшую плотность тока полной пассивации, чем чистый алюминий (табл. 6).

Исследования проводились потенциодинамическим (10 мВ/с) и гравиметрическим методами. Сравнение характеристик сплавов и исходного алюминия до и после деформации свидетельствуют, что потенциал коррозии смешается в более отрицательную область, что в целом увеличивает показатель питтингостойкости сплавов, после деформации. Понижение значений плотности тока полной пассивации предполагает улучшение коррозионной стойкости сплавов оптимального состава после деформации, что подтверждается данными гравиметрических измерений. Скорость коррозии сплавов подвергнутых деформации на 30–50% ниже, чем у исходного алюминия при тех же условиях (табл. 7).

Таблица 6

Электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевых сплавов с магнием и ЦЗМ в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развертки потенциала 10 мВ/с)

Хим. состав сплавов (Al-остальное), мас.%		Электрохимические характеристики			Скорость коррозии	
Mg	ЦЗМ	-E _{кор.} , В	-E _{пп.} , В	-E _{по} , В	i _{пп} , мА/см ²	K·10 ² , г/м ² · час
0,01	0,01Ca	0,765	1,340	0,680	0,27	-
0,01	0,05 Ca	0,780	1,325	0,680	0,22	-
0,05	0,05 Ca	0,790	1,325	0,680	0,20	1,74
0,10	0,05 Ca	0,800	1,320	0,670	0,25	1,32
0,20	0,05 Ca	0,850	1,320	0,670	0,27	1,22
0,50	0,05 Ca	0,875	1,280	0,700	0,35	-
0,01	0,01Sr	0,760	1,360	0,680	0,24	-
0,05	0,05 Sr	0,770	1,360	0,670	0,20	1,50
0,10	0,05 Sr	0,780	1,360	0,630	0,18	-
0,30	0,05 Sr	0,780	1,300	0,630	0,22	-
0,60	0,05 Sr	0,790	1,320	0,640	0,19	-
1,00	0,05 Sr	0,810	1,250	0,640	0,19	-
0,01	0,01Ba	0,750	1,340	0,650	0,22	-
0,05	0,05 Ba	0,750	1,320	0,640	0,20	1,07
0,10	0,05 Ba	0,760	1,320	0,635	0,22	-
0,30	0,05 Ba	0,775	1,300	0,630	0,19	-
0,60	0,05 Ba	0,780	1,300	0,630	0,19	-
1,00	0,05 Ba	0,810	1,280	0,650	0,18	-
Al (A6)	-	0,760	1,320	0,680	0,35	1,85

Такое явление объясняется тем, что при ориентированной структуре коррозия преимущественно развивается вдоль поверхности, т. е. параллельно вектору максимальной деформации (прессования) при изготовлении полуфабриката. Кроме того, на скорость растворения влияет также образование поверхностной защитной пассивирующей пленки на дефектах кристаллической решетки поверхностного слоя металла.

Все исследованные нами сплавы, содержащие до 1% магния и согласно диаграмме состояния тройных систем Al–Mg–ЦЗМ попадают в область твердого раствора магния и ЦЗМ в алюминии, т. е. являются однофазными. На анодных потенциодинамических кривых сплавов обнаруживается только один пик относящийся к активному растворению данной фазы. Наличие подобного пика на потенциодинамических кривых и его природа разными авторами истальковывается по разному. В частности, все существующие гипотезы сводятся к следующему.

Коррозионно–электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевых сплавов до (числитель) и после деформации (знаменатель), в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развертки потенциала 10 мВ/с)

Хим. состав сплавов (Al-остальное), мас.%		Электрохимические характеристики и скорость коррозии сплавов			
Mg	ЩЗМ	- E _{св.кор.} , В	- E _{п.о.} , В	i _{пп} , mA/cm ²	K·10 ² , г/м ² · час
2,0	0,05 Ba	0,810/ 0,980	0,710/ 0,650	0,22/ 0,20	-
1,0	0,05 Ba	0,780/ 0,790	0,650/ 0,685	0,18/ 0,17	-
0,5	0,05 Ba	0,795/ 0,840	0,660/ 0,680	0,11/ 0,09	1,64/ 1,10
0,5	0,05 Ca	0,765/ 0,960	0,620/ 0,680	0,17/ 0,12	1,70/ 9,40
0,15	0,05 Sr	0,750/ 0,890	0,660/ 0,675	0,15/ 0,11	1,27/ 1,05
Al (A6)	-	0,735/ 0,815	0,660/ 0,695	0,24/ 0,18	1,85/ 1,58

1. Пик обусловлен активным растворением алюминия (его твердого раствора) и последующим образованием окисла. Роль катодной поляризации сводятся к подщелачиванию приэлектродного слоя, вследствие чего происходит химическое растворение оксидной пленки, пассивирующей алюминий.

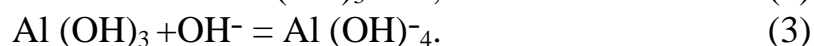
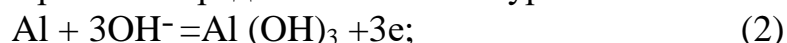
2. Ввиду существования в водных растворах гидроксида алюминия, наличия пика на потенциодинамической кривой связывают с его разложением. Образованию гидроксида способствует катодная поляризация электрода. Показано, существование пика и после выдерживания электрода при потенциалах –2,5 и –3,0 В, т.е. в области, где по диаграмме потенциал –рН для системы Al–H₂O металл термодинамически устойчив, образование гидроксида происходить не должно.

3. Сторонники теории катодного внедрения щелочного металла в алюминии с образованием интерметаллического соединения в растворах хлоридов щелочных металлов, наличия пика на потенциодинамической кривой алюминия объясняют как результат разложения данного интерметаллида, образовавшегося при катодном поляризации электрода. Проведенные ими исследования в средах LiCl, NaCl, KCl, NH₄Cl и CaCl₂ показали наличия пика на кривых в растворах хлоридов щелочных металлов и его отсутствия в NH₄Cl, CaCl₂.

Однако, анализ диаграмм состояний систем Li–Al, Na–Al, K–Al, Ca–Al свидетельствует, что интерметаллиды образуются только в системах Li–Al и Ca–Al, что касается систем Na–Al, K–Al, то здесь имеет место полное отсутствие взаимодействия между компонентами системы, которые характеризуются образованием монотектической системы.

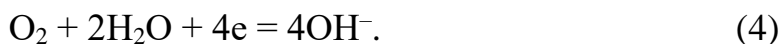
Таким образом, остается согласиться с авторами теорий, которые природу пика объясняют активным растворением алюминия и последующим образованием окисла вызывающего его пассивацию.

Растворение алюминия в нейтральных средах описывается уравнениями:



Процесс лимитируется скоростью доставки ионов OH⁻ к поверхности электрода. Деполяризатором в азрированных нейтральных растворах является

кислород. Его восстановление на границе раздела металл/раствор протекает согласно уравнению



Лимитирует процесс диффузия к электроду растворенного в электролите кислорода, определяющая в конечном счете скорость коррозии металла. В качестве промежуточного продукта взаимодействия металла с ионами OH^- на поверхности осаждается гидратированный оксид общей формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Различные модификации оксида и гидроксида алюминия хорошо растворимы в щелочных и кислых средах, но практически нерастворимы в нейтральных растворах. По этой причине область практического использования алюминия и его сплавов в жидких средах охватывает в основном только растворы, близкие к нейтральным. В таких растворах оксидные пленки на алюминии проявляют высокое защитное действие, а равномерная коррозия алюминия и его сплавов, как правило, невелика и протекает на отдельных дефектах оксидной пленки. Наиболее опасным видом коррозии алюминия и его сплавов является питтинг, чем и объясняется выбор коррозионной среды, для электрохимических коррозионных испытаний.

Согласно литературным данным коррозионный процесс на алюминий в щелочах протекает при достаточно отрицательных потенциалах ($-1,5 \div -1,75$ В) и механизм процесса коррозии представляется в виде совокупности двух сопряженных стадий



При этом в щелочных растворах коррозия протекает практически полностью в условиях водородной деполаризации, причем замедленной стадией реакции выделения водорода является присоединение первого электрона к молекуле воды.

Таким образом, если вопросы коррозии алюминия в различных средах изучены хорошо, этого нельзя сказать о его сплавах, особенно малолегируемых, что создает определённые трудности при подборе легирующих компонентов и разработке состава сплавов.

Данная задача усложняется тем, что в настоящее время не разработаны теории обосновывающие основные принципы коррозионностойкого легирования металлов и сплавов. Существующие предположения по данному вопросу сводятся к повышению термодинамической стабильности системы, уменьшению площади катодных или анодных участков на поверхности сплава.

Наиболее эффективно и приемлемо для алюминиевых сплавов повышение коррозионной стойкости за счет торможения анодных процессов, т.е. за счет повышения их пассивности. С коррозионной точки зрения желательно чтобы упрочняющая структурная фаза сплавов была анодной по отношению к основному (катодному) фону сплава. В таких случаях сплавы должны быть с возможно меньшей относительной площадью анодной составляющей. Уменьшение площади анодов достигается получением структуры сплава с более чистыми тонкими границами зерен, например, за счет повышения чистоты сплава

или применения подходящей термической обработки. Легирование, повышающее анодную пассивируемость сплава, проводится также, путем введения в металл или сплав более пассивирующего легирующего элемента. Для данных целей часто выбирают анодных добавок. В качестве анодной добавки нами выбран кальций и барий с более низкими электроотрицательностью и высоким сродством к кислороду в сравнении с алюминием, а также цирконий. Их выбор в качестве легирующего элемента объясняется тем, что цирконий как переходной металл положительно влияет на прочность, пластичность и жаростойкость алюминия, а щелочноземельные металлы оказывая рафинирующее и модифицирующее действие благотворно влияют на физико–механические свойства и коррозионную устойчивость алюминия.

Нами коррозионно–электрохимическое поведение синтезированных алюминиевых сплавов изучалось в растворах 0,01н; 0,1н NaOH; 3%-ного NaCl и в среде 0,01н HCl с использованием потенциостата ПИ–50-1.1 при скоростях развёртки потенциала 2 и 10 мВ/с. Кроме того, сплавы подвергались исследованию гравиметрическим методом. Результаты исследования представлены в табл. 8-10.

Исследования зависимости электродных потенциалов сплавов системы Al–Zr от времени показывают, что добавки циркония смещают в более отрицательную область потенциал свободной коррозии алюминия. При погружении образцов сплавов в исследуемый раствор 3%–NaCl электродные потенциалы имеют высокое отрицательное значение, но в течение 5–10 минут смещаются в положительную сторону. Дальнейшая выдержка в течение 1 часа приводит к установлению практически стационарного потенциала свободной коррозии, что связано с образованием оксидной пленки на поверхности электрода.

В табл. 8 приведены электрохимические характеристики сплавов системы Al–Zr. Как видно, увеличение концентрации циркония в сплавах смещает потенциалы полной пассивации и питингообразования в более положительную область. В результате этого происходит увеличение ширины пассивной области на потенциодинамических кривых, что в целом благоприятно влияет на коррозионную устойчивость сплавов. Легирования алюминия до 0,3% цирконием несколько снижает величины плотностей токов начала пассивации и полной пассивации.

Механизм действия циркония заключается в том, что являясь эффективным модификатором алюминиевого твердого раствора он способствует измельчению структуры алюминия. Кроме того цирконий повышает температуру рекристаллизации алюминия и его сплавов как после горячей, так и холодной деформации, значительно улучшает устойчивость твердого раствора алюминия.

Растворимость циркония в твердом алюминии при температуре нонвариантного превращения (660°C) составляет 0,28 мас.%. Добавки циркония в пределах его растворимости в алюминии (0,1–0,3 мас.%) положительно влияют на его электрохимические характеристики (табл. 8). Таким образом, полученные результаты показывают, что небольшие добавки циркония (до 0,1 мас.%) могут использоваться для улучшения коррозионной стойкости алюминия.

Динамика изменения потенциала свободной коррозии малолегированных алюминиевых сплавов в среде 0,1н NaOH показывает, что формирование защитной пленки на их поверхности протекает медленно и завершается в течение 2–4 часов, иногда сутки. Изученные сплавы характеризуются более положительным значением потенциала свободной коррозии, чем исходный алюминий. Наибольший сдвиг потенциала в положительную область наблюдается в первые 5-30 минут нахождения образца в коррозионной среде.

Подобные исследования проводились также в средах 0,01н NaOH, 0,01н HCl и 0,5н NaCl. В данных средах также наблюдается смещение потенциала свободной коррозии сплавов в положительную область. Причем сплавы характеризуются более положительной величиной потенциала, чем чистый металл (табл. 9).

Исследования показывают, что алюминий и его сплавы в щелочной среде проявляют меньшую коррозионную устойчивость, чем в кислой, о чем свидетельствуют величины установившегося потенциала свободной коррозии (табл. 9).

Таблица 8

Электрохимические характеристики сплавов системы Al–Zr в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развертки потенциала 10мВ/с)

Содержание циркония в алюминии, мас. %	Электрохимические характеристики				
	-E _{нп.}	-E _{пп}	-E _{по}	i _{нп}	i _{пп}
	В			мА/см ²	
0,0	1,420	1,320	0,680	1,92	0,37
0,01	1,450	1,320	0,680	1,50	0,35
0,05	1,460	1,370	0,670	1,60	0,30
0,10	1,450	1,380	0,650	1,65	0,30
0,30	1,450	1,310	0,650	1,70	0,35
0,50	1,450	1,250	0,640	2,10	0,45

Результаты электрохимического исследования алюминиевых сплавов, содержащих различное количество циркония при постоянной концентрации кальция и бария, в среде электролита 3%-ного NaCl обобщены в табл. 10. С ростом содержания циркония потенциал коррозии сплавов смещается в отрицательную область. Малые количества циркония практически не влияют на величину потенциала питтингообразования, при этом потенциал полной пассивации несколько уменьшается. У сплавов, по сравнению с алюминием, не наблюдается сокращения ширины пассивной области потенциодинамических кривых. Сплавы, особенно легированные 0,01–0,1% Zr, характеризуются меньшей плотностью токов начала пассивации и полной пассивации, чем исходный металл. Таким образом, легирования алюминия цирконием повышает сопротивление коррозии сплавов.

Таблица 9

Сравнительное исследование изменения потенциала свободной коррозии алюминия и его сплавов в различных средах

Среда	Алюминий и сплавы, мас. %	Изменение потенциала (-E, В) от времени, мин.					
		E _{начальн.}	1	5	30	60	E _{установ-ся}
0,01н NaOH	Al (A6)	1,450	1,375	1,342	1,358	1,335	1,335
0,01н HCl	0,01Zr, 0,03Ba	0,790	0,722	0,643	0,605	0,585	0,563
	Al (A6)	0,940	0,800	0,770	0,735	0,700	0,692
0,5н NaCl	0,01Zr, 0,03Ba	1,200	1,020	0,825	0,775	0,755	0,745
	Al (A6)	1,095	0,935	0,840	0,815	0,795	0,785

Таблица 10

Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов алюминия с цирконием, кальцием и барием в среде электролита 3%-ного NaCl. Скорость развертки потенциала 10мВ/с

Хим. состав сплавов (Al-остальное), мас. %			Электрохимические характеристики					
			-E _{св.кор.}	-E _{нп}	-E _{пп}	-E _{по}	i _{нп}	i _{пп}
Zr	Ca	Ba	В				мА/см ²	
0,01	0,05	-	0,750	1,450	1,320	0,680	1,50	0,10
0,05	0,05	-	0,760	1,460	1,370	0,670	1,10	0,10
0,10	0,05	-	0,775	1,450	1,380	0,650	1,65	0,11
0,30	0,05	-	0,780	1,450	1,310	0,650	1,70	0,14
0,50	0,05	-	0,820	1,450	1,250	0,640	2,10	0,15
0,01	-	0,05	0,770	1,400	1,320	0,670	1,70	0,11
0,05	-	0,05	0,795	1,420	1,320	0,650	1,40	0,10
0,10	-	0,05	0,800	1,440	1,380	0,670	1,50	0,11
0,30	-	0,05	0,815	1,440	1,380	0,680	1,60	0,13
0,50	-	0,05	0,825	1,450	1,380	0,680	2,00	0,13
Al (A5)	-	-	0,760	1,420	1,320	0,680	2,10	0,15

Цирконий, кальций и барий, оказывая модифицирующее воздействие, измельчают структуру сплавов, взаимодействуют с газами, растворенными в алюминии. У модифицированных сплавов в отличие от немодифицированных процесс межкристаллитной коррозии ограничивается при поверхностном слое металла и не получает сильного развития даже после длительных коррозионных испытаний.

Роль циркония как легирующего элемента алюминиевых сплавов не ограничивается его модифицирующим действием. Помимо этого, он резко повышает температуру рекристаллизации алюминия и его сплавов, как после

горячей, так и холодной деформации, в результате чего создается возможность получения после термообработки нерекристаллизованной или частичной нерекристаллизованной структуры, а следовательно повышения коррозионной стойкости и механических свойств. Так, исследованные нами сплавы оптимального состава подвергнутые прессованию (степень деформации 80%) характеризуются уменьшением скорости коррозии от 0,0136 г/м²·час, для исходного состояния, до 0,0094 г/м²·час после деформации.

При выборе легирующих добавок для разработки проводниковых сплавов и сплавов для оболочки кабеля на основе алюминия необходимо учитывать их влияние не только на прочностные, технологические и электрические свойства, но также на коррозионную устойчивость. Это в полной мере относится к переходным, щёлочноземельным и редкоземельным металлам, использование которых для этих целей непрерывно растёт. Имеются сведения о положительном влиянии этих металлов на коррозионную стойкость алюминия.

Ниже приводятся результаты исследования влияния малых добавок циркония, стронция и церия на коррозионную стойкость алюминия технической чистоты.

Используя полученные экспериментальные данные для двойных сплавов системы Al–Zr далее проводились работы по легированию исходных сплавов Al+0,01÷0,5% Zr стронцием и церием. Легирование данных сплавов указанными металлами приводит к смещению потенциала свободной коррозии от -0,710÷-0,890 мВ для исходных сплавов до -0,675÷-0,680 мВ, потенциала питтингообразования на 40–80 мВ. Наибольшее смещение потенциала в положительную сторону достигается при совместном введении стронция и церия (табл. 11).

Анализ потенциодинамических кривых в среде 3%-ного NaCl показывает, что потенциал свободной коррозии исследуемых сплавов находится в области пассивного состояния. Необратимость процесса формирования пассивирующих слоёв подтверждается полученными гистерезисными петлями при снятии кривой в обратном направлении.

Вид потенциодинамических кривых сплавов аналогичен виду кривых для чистого алюминия, но значения плотностей тока пассивации сплавов, легированных стронцием и церием, меньше, чем для исходного сплава и чистого алюминия, что свидетельствует о понижении скорости растворения исследуемых сплавов в щелочной среде (табл. 12).

Природа и количество второй фазы в сплавах оказали незначительное влияние на величину потенциала питтингообразования, что было показано испытаниями исследуемых сплавов до и после термической обработке (таблица 13).

Таблица 11

Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов систем Al-Zr и Al-Zr-Sr (Ce) в среде электролита 3%-ного NaCl. Скорость развёртки потенциала 10 мВ/с

Хим. состав сплавов (Al-остальное), мас. %			-E _{св. кор.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	Скорость коррозии		
							i _{нп.} , мА/см ²	i _{п.п.} , мА/см ²	K·10 ² , г/м ² ·час
Zr	Sr	Ce	В						
0,0	0,0	0,0	0,760	1,42	1,32	0,68	2,10	0,37	1,85
0,01	-	-	0,710	1,45	1,30	0,68	1,60	0,35	
0,05	-	-	0,750	1,46	1,37	0,67	1,60	0,30	
0,10	-	-	0,870	1,45	1,38	0,65	1,65	0,30	
0,30	-	-	0,890	1,45	1,31	0,65	1,70	0,35	
0,50	-	-	0,890	1,45	1,25	0,64	2,10	0,45	
0,01	0,05	-	0,745	1,42	1,32	0,64	1,8	0,34	1,52
0,05	0,05	-	0,755	1,42	1,32	0,63	1,5	0,30	
0,10	0,05	-	0,790	1,44	1,32	0,65	1,6	0,30	
0,30	0,05	-	0,820	1,45	1,32	0,65	2,2	0,36	
0,50	0,05	-	0,830	1,45	1,35	0,65	2,5	0,46	
0,01	-	0,05	0,750	1,43	1,38	0,68	1,70	0,23	1,72
0,05	-	0,05	0,770	1,42	1,38	0,66	1,60	0,32	
0,10	-	0,05	0,815	1,43	1,35	0,65	1,60	0,30	
0,50	-	0,05	0,825	1,44	1,35	0,64	1,85	0,35	
0,01	-	0,10	0,745	1,41	1,36	0,65	2,30	0,29	
0,05	-	0,10	0,825	1,45	1,35	0,64	2,00	0,21	
0,10	-	0,10	0,840	1,45	1,36	0,65	2,00	0,23	
0,05	0,05	0,05	0,680	-	-	0,60	-	0,15	
0,05	0,05	0,10	0,675	-	-	0,61	-	0,12	
0,05	0,10	0,05	0,685	-	-	0,64	-	0,18	

Таблица 12

Изменение потенциала свободной коррозии (-E_{св.кор.}) во времени и плотности тока пассивации сплавов систем Al-Zr-Sr (Ce) в щелочной среде 0.1н NaOH

№ сплава	Хим. состав сплавов (Al-остальное), мас.%			Потенциал (-E _{св. кор.} , В) свободной коррозии					i _{п.п.} , мА/см ²
	Zr	Sr	Ce	начальный	1 сутки	3 сутки	10 суток	20 суток	
1	0,05	-	-	1,58	1,22	1,13	1,02	0,99	0,44
2	0,05	0,05	-	1,52	1,12	1,10	0,97	0,99	0,40
3	0,05	0,10	-	1,45	1,10	1,08	0,97	0,95	0,40
4	0,05	0,15	-	1,54	1,09	1,06	0,96	0,96	0,46
5	0,05	-	0,05	1,47	1,13	1,08	0,97	0,93	0,39
6	0,05	-	0,10	1,53	1,15	1,09	0,96	0,96	0,45
7	0,05	-	0,15	1,55	1,18	1,09	0,95	0,94	0,50
8	0,05	0,05	0,05	1,51	1,08	1,02	0,93	0,93	0,35
9	0,05	0,10	0,05	1,51	1,12	1,06	0,96	0,93	0,36
10	0,05	0,05	0,10	1,51	1,11	1,09	0,96	0,94	0,40

Сплавы гомогенизировали при 773 К в течение 6 часов с последующей закалкой в холодной воде. Значение потенциалов питингообразования находятся в пределах $-0,600 \div -0,700$ В. Однако, термообработка значительно повлияла на величину плотности тока пассивации и потенциала коррозии. Из табл. 13 видно, что гомогенизирующей термообработкой можно повысить коррозионную устойчивость алюминиево-циркониевых сплавов, легированных церием и совместно церием и стронцием. У сплавов легированных только стронцием отмечен рост скорости коррозии после термообработки в среде 3%-ного NaCl. В щелочной среде у всех исследованных сплавов после термообработки наблюдается снижение плотности тока полной пассивации по сравнению с таковым для литых образцов (табл. 13). Потенциодинамическим методом показана возможность улучшения коррозионной стойкости алюминия технической чистоты, микролегированием цирконием, стронцием и церием.

Таблица 13

Электрохимические характеристики литых (числитель) и отожжённых (знаменатель) при 773К сплавов систем Al–Zr–Sr (Ce)

№ сплава, состав в табл. 12	В электролите 3%-ного NaCl			В электролите 0,1н NaOH*	
	$-E_{корр.}, В$	$-E_{п.о.}, В$	$i_{п.п.},$ мА/см ²	$i_{п.п.},$ мА/см ²	Скорость коррозии $K \cdot 10^2,$ г/м ² · час
1	0,865/0,855	0,620/0,700	0,32/0,43	0,38	1,06
2	0,815/0,865	0,670/0,700	0,30/0,30	0,28	1,01
3	0,810/0,870	0,650/0,670	0,20/0,30	0,24	0,96
4	0,765/0,875	0,670/0,670	0,18/0,25	0,25	0,94
5	0,775/0,800	0,630/0,650	0,22/0,17	0,23	1,02
6	0,735/0,795	0,630/0,680	0,22/0,19	0,27	1,14
7	0,720/0,860	0,620/0,690	0,26/0,20	0,26	1,09
8	0,680/0,790	0,600/0,640	0,15/0,13	0,20	0,81
9	0,685/0,835	0,640/0,660	0,18/0,20	0,22	1,05
10	0,675/0,785	0,610/0,645	0,12/0,17	0,21	0,93
Al	0,735/0,760	0,680/0,680	0,37/0,37	0,32	1,23

*-данные для отожженных сплавов

Согласно ГОСТ 24641-81 алюминиевые оболочки изготавливаются из слитков, содержащих не более 0,5% примесей, т.е. из алюминия марок А6 и А7 по ГОСТ 11069-2001 «Алюминий первичный, марки».

Прочностные и деформационные характеристики оболочек изготовленные из алюминия и сплава АМг 0,12 Ст 0,02 были определены при испытаниях на растяжение. Для испытаний из оболочек вдоль образующих вырезались образцы в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-73 «Металлы, методы испытаний на растяжение». Учитывая неоднородность механических свойств кабельной оболочки по ее длине образцы вырезались по 3 штуки через каждые 10 метров внутри 1-ой прессовки (от бамбука до бамбука). Испытания на растяжение проводись по выше указанному стандарту на разрывной машине «Instron 1195»

(Англия) НИИКП РФ. В результате были определены минимальные значения условного предела текучести— $\sigma_{0,2}$, временного сопротивления при растяжении— σ_b и относительного удлинения для образцов из алюминия марок А6 и А7, а также сплава АМг0,12 Ст0,02. Результаты испытаний, подвергнутые статистической обработке, предоставлены в табл. 14.

Таблица 14

Статическая прочность образцов из алюминия и сплава на его основе для оболочек силовых кабелей

№ п/п	Материал	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ %
1	Al (А6)	58 \pm 3	80 \pm 3	23 \pm 2
2	Al (А7)	52 \pm 1	72 \pm 2	25 \pm 2
3	АМг0,12 Ст0,02	66,7 \pm 3	92 \pm 2	21 \pm 1

Анализ прочностных и деформационных характеристик показал, что $\sigma_{0,2}$ у образцов из сплава АМг0,12 Ст0,02 на 15–22% выше, чем из алюминия марок А6 и А7. Предел прочности— σ_b у образцов из сплава выше на 13–22%, а относительное удлинение лишь на 2–4% ниже, чем у алюминия.

Микроструктуры некоторых изученных сплавов представлены на рис 3. Вторичные выделения накапливаются на границе области твердого раствора алюминия.

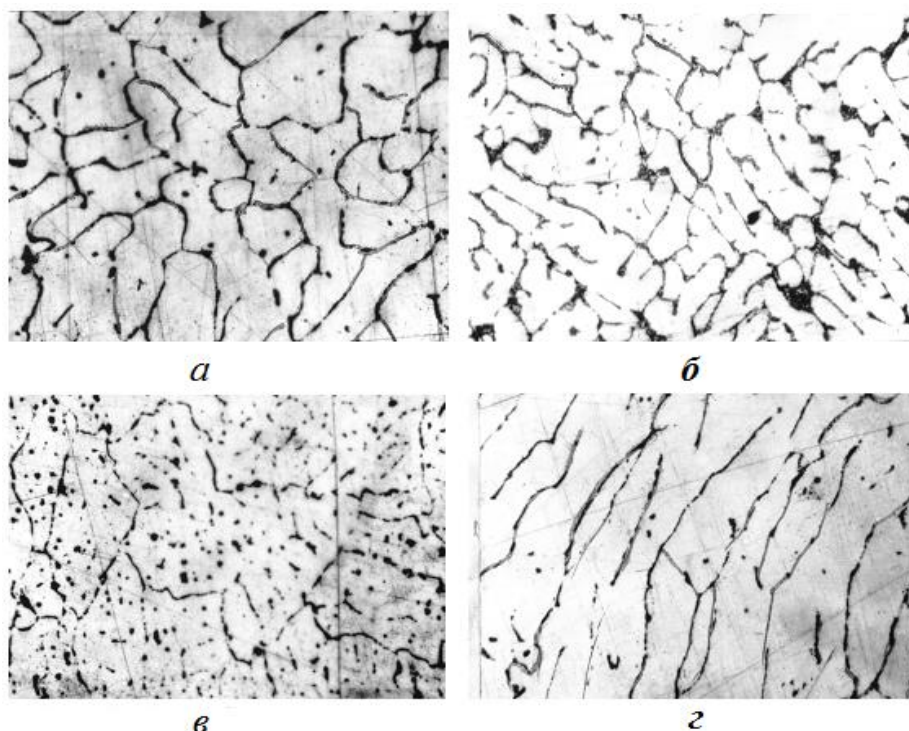


Рис. 3. Микроструктуры (x250) низколегированных алюминиевых сплавов: а) Al+0,1Mg+0,05Zr+0,15Ca; б) Al+0,1Mg+0,05Zr+0,1Ca+0,05Ce; в) Al+0,05Zr+0,15Ce; г) Al+0,05Zr+0,1Ce+0,05Sr.

На рис. 4 представлены кривые упрочнения для алюминия марки А6 и алюминиевого сплава АМг0,12 Ст0,02 условно обозначенном АС–1. Для образцов кабельной оболочки из А6 при $\sigma_b=80,0$ МПа и из сплава АС–1 при $\sigma_b=90,0$ МПа.

В настоящей работе оценка стойкости кабельной оболочки к перегибам была проведена экспериментально на вновь разработанном оборудовании и приспособлениях с использованием для фактографических исследований оболочки растрового электронного микроскопа «РЭМ» (Япония).

В начале испытаниям на перегибы подвергались плоские образцы, вырезанные из оболочек кабелей вдоль их образующих, шириной –50мм и длиной –30 мм из алюминия марок А6, А7 и сплава АМг0,12 Ст0,2. Испытания на перегибы проводились на разрывной машине «Instron 1195» с использованием специального приспособления в НИИКП РФ.

Сравнивая полученные результаты испытания можно сделать вывод о том, что стойкость к перегибам плоских образцов из сплава АМг0,12 Ст0,02 при $\sigma_0=65$ МПа примерно на 25% выше, чем у образцов из алюминия марки А6, причем с увеличением уровня σ_0 разница эта еще более увеличивается и при $\sigma_0=70$ МПа стойкость сплава ~ в 2,7 раза выше, чем у алюминия. Сравнение проводилось по числу циклов, выдерживаемых образцами при заданном напряжении σ_0 .

Испытания натуральных образцов кабеля в оболочках из алюминия марки А6 и сплава АМг0,12 Ст0,02 на перегибы проводились на специально сконструированной гибочной машине.

Оболочки кабеля из алюминиевого сплава АМг0,12 Ст0,02 имеют фактическую стойкость несколько выше расчетной. Это можно объяснить повышенными механическими характеристиками оболочки из сплава по отношению к базовым алюминиевым оболочкам.

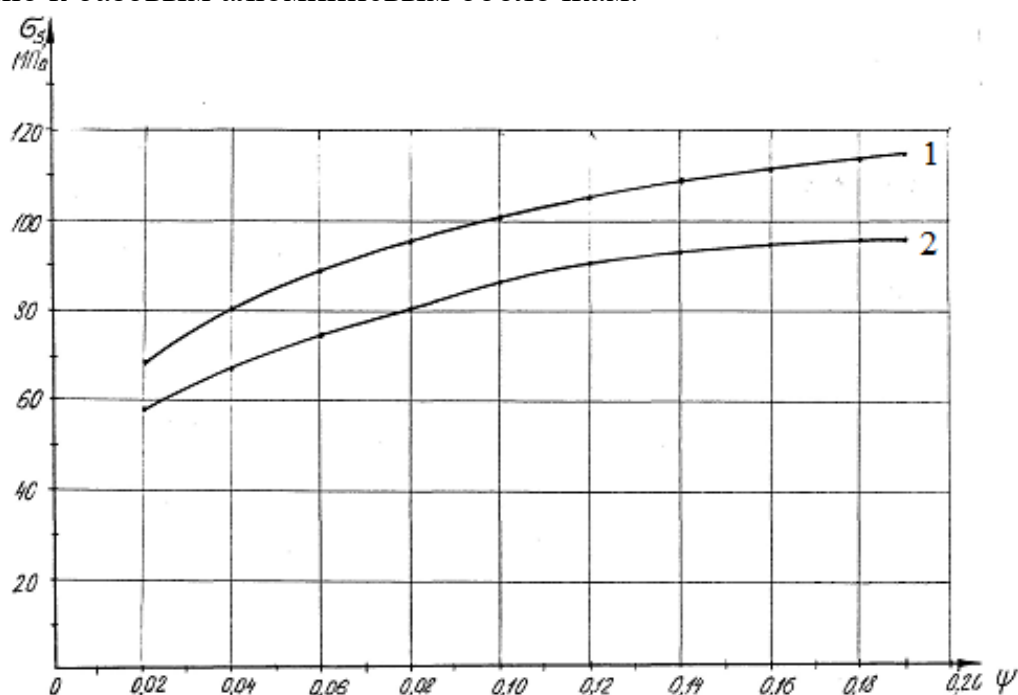


Рис. 4. Кривые упрочнения для образцов алюминия марки А6 (2) и алюминиевого сплава АМг0,12 Ст0,02 (1)

Изучение коррозионной стойкости образцов из указанных материалов проводилось гравиметрическим методом в среде электролита 3%-ного NaCl +0,1H₂O₂ (табл. 15).

Скорость коррозии алюминия и его сплавов, легированных магнием и щелочноземельными металлами, в среде электролита 3%-ного NaCl

№ п/п	Состав сплавов, мас. %	Скорость коррозии $K \cdot 10^2$, г/м ² · час
1	Al+0,1Mg+0,05Sr	1,50
2	Al+0,15Mg+0,05Sr	1,27
3	Al-(А6)	1,85

Таким образом, легирование алюминия магнием и небольшими добавками (0,05%) щелочноземельных металлов позволяют повысить его коррозионную стойкость на 20–42%.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенофазового, микроструктурного, химического анализов, измерением микротвердости структурных составляющих фаз построены изотермические сечения тройных систем Al–Zr–Ca (Sr, Ba), в области Al–ZrAl₃–Al₄ЩЗМ (где ЩЗМ–Ca, Sr, Ba) при 773К. Показано, что алюминиевый твердый раствор находится в равновесии с интерметаллидами ZrAl₃ и Al₄ЩЗМ. В системах кристаллизации тройных соединений не обнаружено.

2. Изучена совместная растворимость циркония и щелочноземельных металлов в алюминии при 773К. Показано, что при легировании щелочноземельными металлами растворимость циркония в алюминии уменьшается. Совместная растворимость циркония и щелочноземельных металлов в алюминии при 773К не превышает 0,05–0,15ат.%.

3. Исследовано анодное и коррозионное поведение алюминиевых сплавов в растворах 3%-ного NaCl и 0,1н NaOH с помощью потенциодинамического и гравиметрического методов исследований. Показано, что легирования алюминия малыми добавками магния, циркония, щелочноземельных металлов способствует уменьшению плотности токов начала пассивации и полной пассивации на потенциодинамических кривых и смещению в более отрицательную область потенциала свободной коррозии. При этом потенциал питтингообразования остается неизменным, что благоприятно влияет на ширину пассивной области потенциодинамических кривых и в целом пассивируемости сплавов и их коррозионной устойчивости. Сплавы, содержащие одновременно магния, циркония и ЩЗМ характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью, чем чистый алюминий.

4. Изучено влияние пластической деформации и термообработки на коррозионное и электрохимическое поведение низколегированных магнием, цирконием и ЩЗМ алюминиевых сплавов. Показано, что пластическая деформация способствует улучшению коррозионной стойкости сплавов на 30-50%, смещению потенциала коррозии в более отрицательную область, улучшению показателя питтингоустойчивости сплавов. Такое явление объясняется ориентированной структурой металла и образованием поверхностной защитной пассивирующей пленки на дефектах кристаллической решетки поверхностного слоя металла. Установлено, что гомогенизирующий отжиг положительно влияет на коррозионную

устойчивость комплекснолегированных алюминиевых сплавов, особенно в щелочной среде.

5. Исследовано влияние состава на физико-механические свойства низколегированных алюминиевых сплавов. Разработан состав оптимального сплава сочетающего высокую коррозионную устойчивость с удовлетворительной пластичностью, прочностью и электропроводностью. Выполнены расчеты связанные с использованием разработанного сплава в качестве защитной оболочки силовых кабелей. Показано, что годовая экономия алюминия от использования разработанного сплава при программе 10 тыс. км/год кабеля составляет 450 т, что в денежном выражении составляет: при стоимости 1т алюминия 2700\$ США, экономия 450 т металла равняется: $450 \text{ т} \cdot 2700 \$ = 1\,215\,000 \$$.

6. Состав разработанного малолегированного алюминиевого электротехнического сплава защищён малым патентом Республики Таджикистан № TJ 1286 от 05.05.2021г.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи опубликованные в журналах входящих в перечень ВАК РФ:

1. Мухаббатов Х.К. Фазовое равновесие и совместная растворимость компонентов в системе Al-Zr-Ba / Х.К. Мухаббатов // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования. –2021. –№2 (54). С. 25-29.

2. Мухаббатов Х.К. Фазовое равновесие и взаимная растворимость компонентов в системе Al-Zr-Sr / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, И.Т. Амонзода // Вестник Технологического университета Таджикистана. –2021. – №2 (45). С. 15-22.

3. Мухаббатов Х.К. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Ca / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Х.О. Одиназода // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрава. Серия: Естественные науки. –2021. –№2/2 (87). С. 15-22.

Изобретения по теме диссертации

4. Алюминиевый электротехнический сплав. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1286 от 05.05.2021г.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

5. Мухаббатов Х.К. Влияние пластической деформации на коррозионно-электрохимическое поведение низколегированного магнием и щелочноземельными металлами алюминия / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода // Материалы Международной научно-практической конференции «Развитие энергетики и возможности», Институт энергетики Таджикистана. –Кушониён, 22 декабря 2020. С. 380-384.

6. Мухаббатов Х.К. Физико-механические свойства малолегированных щелочноземельными металлами и церием алюминиевых сплавов / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода // Материалы Международной научно-практической конференции «Развитие энергетики и возможности», Институт энергетики Таджикистана. –Кушониён, 22 декабря 2020. С. 384-387.

7. Мухаббатов Х.К. Исследование статической прочности кабельной оболочки из алюминия и алюминиевого сплава АМг 0,12 Ст 0,02 / Х.К. Мухаббатов, И.Н.

Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, Х.О. Одиназода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике Таджикистан», посвященной объявлению Четвертой стратегической задачи - быстрой промышленной индустриализации страны и 65-летию создания кафедры «Технологии переработки природного волокна», ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе, 15 апреля 2021. С.155-160.

8. Мухаббатов Х.К. Влияние микролегирование щелочноземельными металлами и термообработки на анодное поведение сплавов Al-Mg-Zr / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Роль естественных и математических наук в подготовке современных научных кадров, преподавании и инжиниринга», посвященного 20-летию (2020-2040 годы) изучения и развития естественных, точных и математических наук, 30-летию Государственной независимости РТ и 90-летию ТГПУ им. С. Айни. Душанбе, 14 сентября 2021. С. 196-198.

9. Мухаббатов Х.К. Влияние коррозионной среды на анодное поведение сплавов Al-Mg-Zr с кальцием и церием / Х.К. Мухаббатов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Роль естественных и математических наук в подготовке современных научных кадров, преподавании и инжиниринга», посвященного 20-летию (2020-2040 годы) изучения и развития естественных, точных и математических наук, 30-летию Государственной независимости РТ и 90-летию ТГПУ им. С. Айни. Душанбе, 14 сентября 2021. С. 198-199.

10. Мухаббатов Х.К. Микротвёрдость алюминия, легированного цирконием и щелочноземельными металлами / Х.К. Мухаббатов // Материалы XVI Нумоновски чтений «Достижение химической науки за 30 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвященной 75-летию Института химии имени В.И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы». Душанбе, 27 октября 2021. С. 192-195.

11. Мухаббатов Х.К. Совместная растворимость и анодное поведение сплавов системы Al-Zr-Ca / И.Н. Ганиев, Х.К. Мухаббатов, Х.О. Одиназода, Ф.Ш. Зокиров // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения», посвящённой памяти проф. Баситовой С.М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., проф. Азизкуловой О.А., Таджикский национальный университет, Душанбе, 30-31 марта 2022. С. 39-42.

12. Мухаббатов Х.К. Совместная растворимость и анодное поведение сплавов системы Al-Zr-Ba / И.Н. Ганиев, Х.К. Мухаббатов, Х.О. Одиназода, Ф.Ш. Зокиров // Материалы Международной научно-практической конференции «XII Ломоносовские чтения», посвященная 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией, Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Душанбе, 29-30 апреля 2022. С.135-140.