

УДК 546.261

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ca–Ge КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

© 2023 г. И. Н. Ганиев^{а, *}, Н. С. Олимов^б, Б. Б. Джабборов^б, М. Ч. Ширинов^б^аГНУ “Институт химии им. В.И. Никитина” НАН Таджикистана,
Душанбе, Таджикистан^бТаджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 26.11.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

При введении комплексных сплавов и металлов-раскислителей в жидкую сталь наблюдается их угар или точнее, окисление газовой фазой печи. Для выбора оптимального состава комплексных раскислителей необходимо знание физико-химических закономерностей данного процесса, которые мало изучены. Для изучения кинетики окисления металлических расплавов используется метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов. Механизм взаимодействия жидких металлов с кислородом близок по природе к высокотемпературной газовой коррозии твердых металлов. В обоих случаях имеет место адсорбция газовых молекул на поверхности металла, зарождение, а затем рост пленки оксида. В работе методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом исследована кинетика окисления расплавов Ca–Ge кислородом воздуха. Показано, что добавки германия до 33,3 ат. % повышают устойчивость расплавов к окислению. Рост температуры способствует увеличению скорости окисления расплавов системы Ca–Ge. Процесс окисления исследуемых расплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от состава сплавов составляет 39,8–526,7 кДж/моль. Продуктами окисления расплавов являются CaGe_4O_9 и GeO_2 . Установлен механизм влияния германия на кинетику окисления расплавов Ca–Ge. Доминирующую роль в формировании защитной оксидной пленки играет оксид CaGe_4O_9 .

Ключевые слова: расплавы Ca–Ge, кинетика окисления, продукты окисления, кажущаяся энергия активации, скорость окисления

DOI: 10.31857/S0235010623020044, **EDN:** MEUKVW

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Высокой химической активностью отличаются расплавленные металлы. Так, расплавы алюминия, кремния, германия и щелочноземельных металлов мгновенно вступают в реакцию с кислородом при ничтожно малых значениях его парциального давления. Эти элементы, благодаря высокому химическому сродству к кислороду и сере и малой растворимости в железе, применяются при обработке стали и чугуна. Однако применение щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в чистом виде связано с существенными трудностями. Это, прежде

всего, невысокая плотность и температура кипения ЩЗМ, возникновение пироэффекта при обработке расплавленной стали, низкая усваиваемость и неравномерное распределение ЩЗМ. Поэтому чистые ЩЗМ в металлургии черных металлов имеют весьма ограниченное применение [1–3].

Применение ЩЗМ в виде лигатур на основе кремния и германия имеет существенные преимущества: сокращается время распределения элементов в объеме обрабатываемого металла, повышается использование и раскислительная способность элементов, упрощается аппаратное оформление [4–6].

Металлический барий также нашел применение для получения устойчивых барьерных облаков, которые в свою очередь, применяются для определения магнитных силовых линий в плотных слоях атмосферы.

В литературе имеются сведения об окислении чистого бария и германия [7], а также сплавов систем алюминий–иттрий (лантан, церий, неодим) [8–12]. Сообщается, что барий быстро окисляется на воздухе даже при комнатной температуре. Вес возрастает почти линейно [7].

Окисление германия изучено при различном давлении кислорода [13]. При температуре ниже 550°C германий окисляется по параболическому закону; при температурах выше 550°C окисление протекает по линейному закону и его скорость изменяется обратно пропорционально P_{O_2} .

Скорость окисления в данном случае определялась скоростью диффузии газообразной окиси германия от поверхности. Линейная скорость окисления зависит от кристаллографической ориентации металлической поверхности, хотя, как оказалось, монокристаллы окисляются медленнее, чем поликристаллический металл. Причиной неодинаковой скорости окисления может быть более высокая степень чистоты монокристаллов, так как чем чище германий, тем медленнее он окисляется.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов для исследования массой 30 г получали в вакуумной печи сопротивления СНВ-1.31.1/16 в атмосфере аргона в корундовых тиглях из металлического кальция марки КМ1 и монокристаллического германия марки Ге 000. Окисление сплавов в жидком состоянии проводили кислородом воздуха на установке, принцип работы которой описан в работах [6]. Исследование продуктов окисления сплавов выполнено методами ИК-спектроскопии на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-20 в области 400–4000 см⁻¹ и рентгенофазовым анализом (РФА) на установке ДРОН-2.5.

Для проведения исследований тигель с исследуемым металлом размещался в изотермической зоне печи. Температуру повышали со скоростью 2–3°C/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1.5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и

определяли реакционную поверхность. Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления

$$k = \frac{m}{S \cdot t^2},$$

где m — масса металла; S — поверхность реагирования; t — время.

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}.$$

Она составила $\frac{\Delta k}{k} = 2.71^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% \approx 10\%$.

Температуру замеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принята равной ± 2 К. Ошибка измерений температуры составила: $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100}{900}\right) = 0.22\%$.

Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов термогравиметрическим методом описано в работах [14–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика окисления сплавов системы кальций–германий нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур со стабильным составом, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержании кальция в сплаве.

Диаграмма состояния системы Ca–Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением CaGe, двумя неустойчивыми Ca_2Ge , CaGe_2 и двумя эвтектиками с содержанием 97.4 и 24.0 мас. % Ca и соответственно температурой плавления 1073 и 1038 К [21–23].

Кинетика окисления сплавов системы кальций–германий, содержащих 2.6; 33.3; 50.0; 66.7 мас. % Ge исследовалась в атмосфере воздуха. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Жидкий сплав эвтектического состава с 2.6 мас. % Ge исследовали при температурах 1123 и 1148 К (рис. 1а). В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид. Максимальное значение величины $\Delta g/S$ равняется 100 мг/см². Кажущаяся энергия активации достигает 119 кДж/моль.

Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что продукты окисления данного сплава состоят из двух фаз CaO и CaGeO_3 (табл. 2 и 3). На рис. 1б приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава системы Ca–Ge, содержащего 33 мас. % Ge (Ca_2Ge), при температурах 1618, 1643 и 1668 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $7.3 \cdot 10^{-4}$ кг · м⁻² · с⁻¹, соответственно при температурах 1618 и 1668 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 526.7 кДж/моль. Продукты окисления данного сплава, как и у предыдущего, состоят из двух фаз: CaO и CaGeO_3 . Это подтверждается двумя независимыми методами — ИКС и РФА (табл. 2 и 3). Сплавы, при окислении которых на поверхности формируется оксид сложного состава CaGeO_3 , имеют высокие значения кажущейся энергии активации, что свидетельствует об их повышенных защитных свойствах. Пленка из данного оксида характеризуется минимальным количеством дефектов.

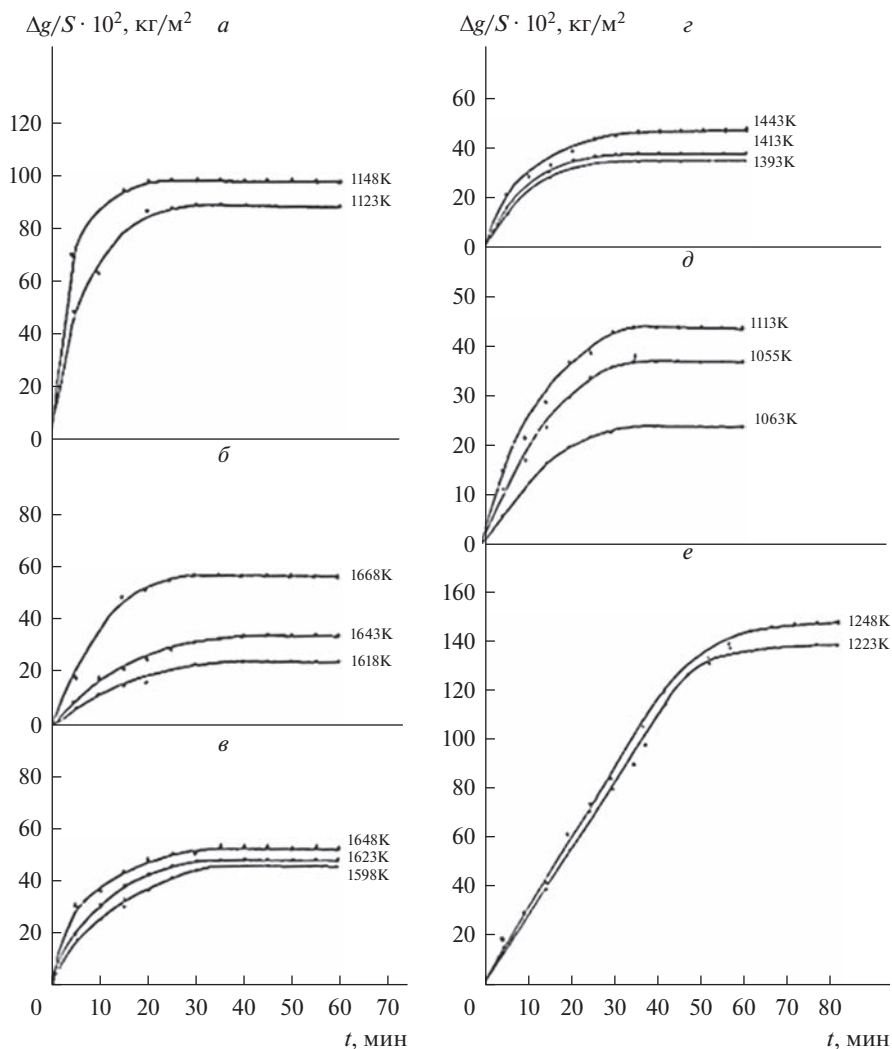


Рис. 1. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca–Ge, содержащего германий, ат. %: *a* – 2.6; *б* – 33.3; *в* – 50, *г* – 66.7; *д* – 76; *е* – 100.

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению CaGe (50 ат. % Ge), исследовали при температурах 1598, 1623 и 1648 К (рис. 1*в*). Характер кривых показывает, что окисление расплава, протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями. При температуре 1648 К удельный привес массы ($\Delta g/S$) соответствует величине, равной 54 мг/см^2 , а минимальный привес 48 мг/см^2 соответствует температуре 1618 К. Кажущаяся энергия активации равняется 391 кДж/моль .

Изохроны окисления сплавов системы Ca–Ge приведены на рис. 2. Сплавы, содержащие 10–70 мас. % Ge, отличаются высоким значением кажущейся энергии активации.

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких расплавов системы кальций–германий

Ca	Ge	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат. %					
100.0	0.0	1115	1173 1273	5.2 7.5	44.8
97.4	2.6	1073	1123 1148	16.0 21.0	119.3
66.7	33.3	1593	1618 1643 1668	2.0 6.1 7.3	526.7
50.0	50.0	1573	1598 1623 1648	5.0 8.0 12.0	391.0
33.3	66.7	1103	1125 1145 1170	4.0 4.7 7.0	185.0
24.0	76.0	1038	1063 1088 1113	1.9 3.0 4.0	136.5
0.0	100.0	1211	1223 1248	4.4 4.7	39.8

Таблица 2. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge

Содержание германия в сплаве, ат. %	Частота, см^{-1}							
0.0	815	860	880	1150	1425	1460	1625	1460
2.6	720	780	860	880	1085	1120	1425	
33.3	780	810	840	1425	1480			
50.0	500	580	780	840				
66.7	500	780	840					
100.0	525 1425	555 1460	585	880	965	1045	1100	1325

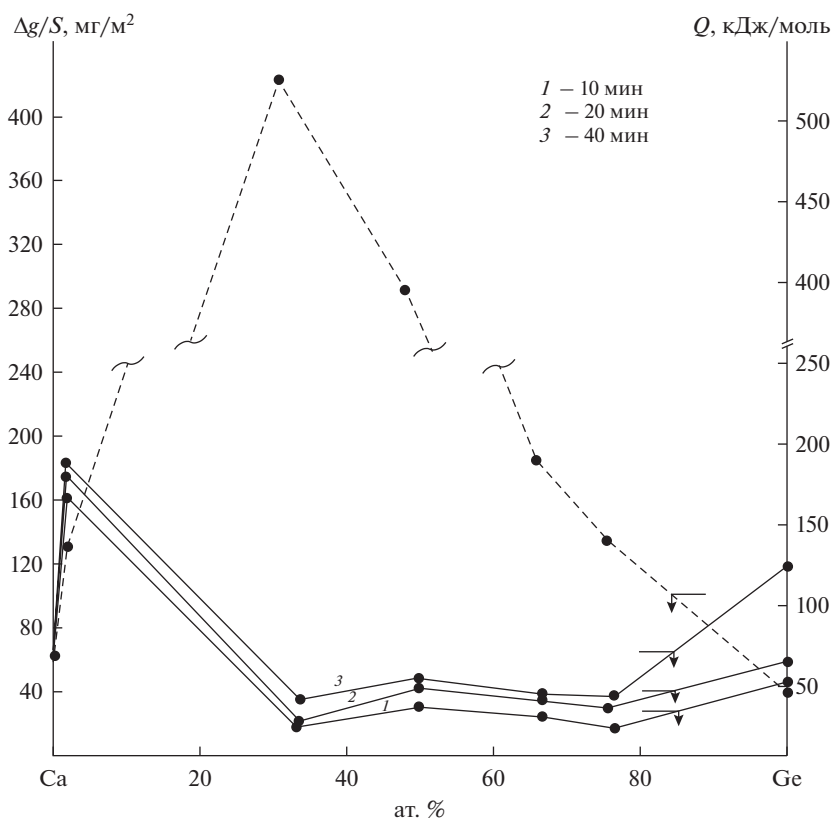
Оксидная пленка над данным расплавом состоит лишь из CaGeO_3 , за исключением небольших примесей CaGe_4O_9 (рис. 3). Данный сплав также характеризуется высокими значениями кажущейся энергии активации. Соотношение компонентов в сплаве определяется составом оксида, формирующимся при окислении.

Окисление расплава, содержащего 66.7 ат. % Ge, соответствующего химическому соединению CaGe_2 с температурой плавления 1103 К, изучали при температурах 1120, 1145 и 1170 К (рис. 1з). Вид кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 40 мин взаимодей-

Таблица 3. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge

Химический состав сплавов до окисления, ат. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ca	Ge	
100.0	0.0	CaO
97.4	2.6	CaO + CaGeO ₃
66.7	33.0	CaO + CaGeO ₃
50.0	50.0	CaGeO ₃
33.3	66.7	CaGe ₄ O ₉
24.0	76.0	CaGe ₄ O ₉ + GeO ₂
0.0	100.0	GeO ₂

ствия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяется от $4.0 \cdot 10^{-4}$ до $7.0 \cdot 10^{-4}$ кг $\cdot$ м $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 186.5 кДж/моль. Методами ИКС (табл. 2) и РФА (табл. 3 и рис. 3) нами показано, что при окислении данного расплава образуется сложный оксид состава из CaGe₄O₉.

**Рис. 2.** Изохроны окисления расплавов системы Ca–Ge.

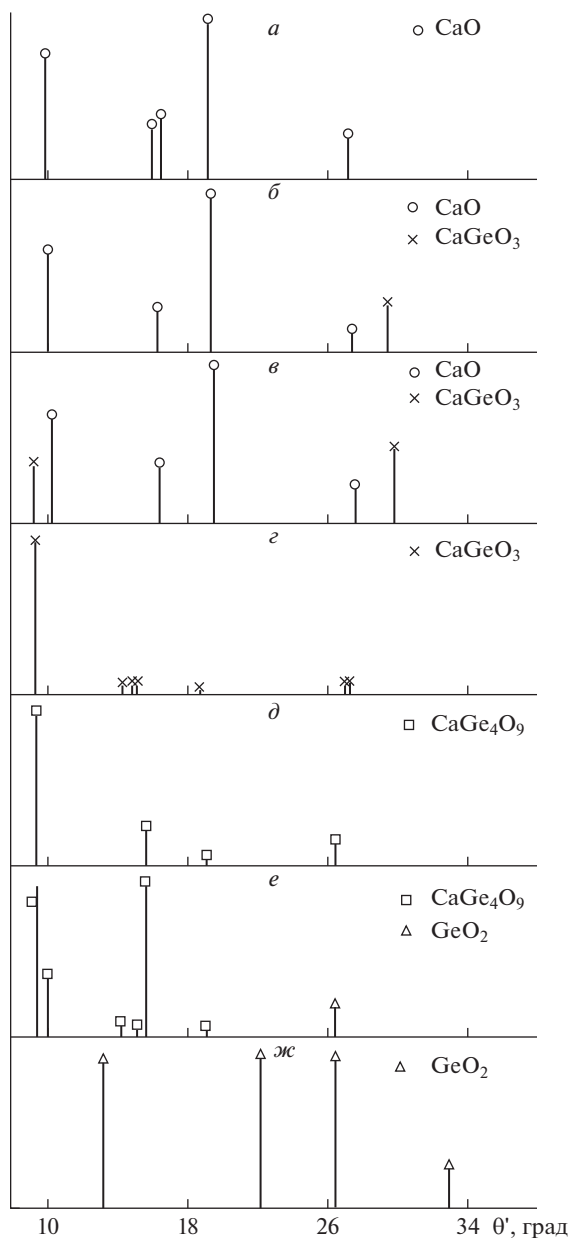


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge, содержащих германий, ат. %: *a* – 2.6; *б* – 33.3; *в* – 50; *г* – 66.7; *д* – 76; *е* – 97.4; *ж* – 100.

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 76.0 ат. % Ge, исследована при температурах 1063, 1088 и 1113 К (рис. 1д). Процесс характеризуется низкими скоростями окисления и протекает по механизму тонких пленок. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 50-й минуте. При температуре 1113 К привес составляет

44 мг/см², а его минимальное значение 28 мг/см² соответствует температуре 1063 К. Кажущаяся энергия активации равняется 136.5 кДж/моль.

Данный сплав характеризуется более высоким значением энергии активации, чем чистый германий. Это во многом определяется составом оксидной пленки, образующейся над чистым жидким германием и его сплавом с кальцием. При окислении расплава эвтектического состава формируются два оксида типа GeO₂ из CaGe₄O₉ (табл. 3 и рис. 3). Образование второго оксида значительно уменьшает физические дефекты пленки и тем самым увеличивает его защитные свойства.

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1248 К (рис. 1е) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины $\Delta g/S$ от t . Линейная зависимость сохраняется в течение 45–50 мин, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной пленки заканчивается к 80 минутам.

Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении германия равняется 150 мг/см² минимальная – 140 мг/см². Энергия активации составляет величину 39.7 кДж/моль. Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из GeO₂ (табл. 2 и 3).

ВЫВОДЫ

1. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления расплавов Ca–Ge кислородом воздуха. Скорость окисления расплавов с ростом температуры увеличивается независимо от химического состава. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{–4} кг/м² · с. Кажущаяся энергия активация окисления в зависимости от состава расплавов составляет 39.8–526.7 кДж/моль. Показано, что окисление расплавов подчиняется параболическому закону.

2. Методами РФА и ИКС показано, что продуктами окисления расплавов являются оксиды состава CaGe₄O₉ и CaO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липинских Б.М., Киселев В.И. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.
2. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш, 1992.
3. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
4. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Кинетика окисления сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии // Изв. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2020. 81. № 55. С. 28–33.
5. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б. Коррозия жидких сплавов системы Al–Si // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд.-ние физ.-мат., хим. и геолог. наук. 1994. № 1. С. 41–47.
6. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. Окисление сплавов системы Al–Ge, в жидком состоянии // Расплавы. 2015. № 4. С. 19–26.
7. Prakofieva V.K., Pavlova L.M. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and characterisation of single-phase BaGe₄ // J. Alloys Compds. 2014. № 599. P. 228–233.
8. Ганиев И.Н., Такташев А.С. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии // Расплавы. 1990. № 4. С. 95–97.
9. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–лантан // Расплавы. 1990. № 5. С. 86–90.
10. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–иттрий // Расплавы. 1990. № 6. С. 87–90.
11. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–церий // Расплавы. 1995. № 4. С. 35–40.

12. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий—неодим // Расплавы. 1995. № 4. С. 41—46.
13. Денисов В.М., Истомин С.Л., Подкопаев О.Я., Белоусова Я.В., Пастухов Э.А., Серебрякова Л.И., Квасова Г.О. Германий его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
14. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием // Вестник технологического университета (г. Казань). 2020. 23. № 8. С. 35—38.
15. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Рашидов А.Р., Якубов У.Ш. Зувайдиллозода Ф.З. Кинетика окисления сплавов алюминия с никелем, в твердом состоянии // Вестник Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2020. № 1. С. 104—108.
16. Давлатов О.Ш., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Раджабалиев С.С. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3Мг1.1Ц4Кр3, легированного оловом, в твердом состоянии // Изв. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2021. 82. № 56. С. 17—22.
17. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. 2019. 40. № 4. С. 34—39.
18. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Irene Calliari, Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6% Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34—40.
19. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6% Li, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3. С. 33—38.
20. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39—47.
21. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al—Ba and Ba—Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. № 40. P. 195—205.
22. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение. 1996.
23. Большаков К.А., Соколов Е.Б., Федров П.И., Чиркин А.Г. Изучение диаграммы плавкости системы кальций—германий методом термического анализа // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. № 10. С. 1822—1825.

KINETICS OF OXIDATION OF Ca—Ge SYSTEM MELTS BY AIR OXYGEN

I. N. Ganiev¹, N. S. Olimov², B. B. Jabborov², M. Ch. Shirinov²

¹*Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan*

²*Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Dushanbe, Tajikistan*

With the introduction of complex alloys and metals — reoxidizers into liquid steel, their waste is observed, or more precisely, oxidation by the gas phase of the furnace. To select the optimal composition of complex deoxidizers, it is necessary to know the physicochemical laws of this process, which are little studied. To study the kinetics of oxidation of metal melts, the method of continuous sample weighing is used, which is usually used in the study of high-temperature corrosion of solid metals. The mechanism of interaction of liquid metals with oxygen is similar in nature to high-temperature gas corrosion of solid metals. In both cases, adsorption of gas molecules on the metal surface, nucleation, and then growth of an oxide film take place. In this work, the kinetics of oxidation of Ca-Ge melts with atmospheric oxygen was studied using thermogravimetry, IR spectroscopy, and X-ray phase analysis. It is shown that germanium additions up to 33.3 at % increase the resistance of melts to oxidation. An increase in temperature contributes to an increase in the rate of oxidation of melts of the Ca—Ge system. The process of oxidation of the investigated melts obeys the parabolic law. The true rate of oxidation is on the order of $10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The apparent activation energy of oxidation, depending on the composition of the alloys, is 39.8—526.7 kJ/mol. The products of melt oxidation are CaGe_4O_9 and GeO_2 . The mechanism of the influence of ger-

manium on the kinetics of oxidation of Ca–Ge melts has been established. The CaGe_4O_9 oxide plays a dominant role in the formation of a protective oxide film.

Keywords: Ca–Ge melts, oxidation kinetics, oxidation products, apparent activation energy, oxidation rate, oxidation products

REFERENCES

1. Lipinskikh B.M., Kiselev V.I. Ob okislenii zhidkikh metallov i splavov kislorodom iz gazovoy fazy [On oxidation of liquid metals and alloys by oxygen from the gas phase] // AN SSSR. Metall. 1974. № 5. P. 51–54. [In Russian].
2. Vakhobov A.V., Ganiyev I.N. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem s uchastiyem bariya i stron-tsiya [State diagrams of binary systems with the participation of barium and strontium]. Dushanbe: Donish, 1992. [In Russian].
3. Belousova N.V., Denisov V. M., Istomin S.A. Vzaimodeystviye zhidkikh metallov i splavov s kislorodom [Interaction of liquid metals and alloys with oxygen]. Yekaterinburg: UB RAS, 2004. [In Russian].
4. Zokirov F.Sh., Ganiyev I.N., Berdiyev A.E., Sangov M.M. Kinetika okisleniya splava AK12M2, modifitsirovannogo bariyem, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of the AK12M2 alloy modified by barium in the solid state] // Izv. Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologich-eskiy institut (tekhnicheskiy institut). 2020. **81**. № 55. P. 28–33. [In Russian].
5. Ganiyev I.N., Olimov N.S., Eshov B.B. Korroziya zhidkikh splavov sistemy Al–Si [Corrosion of liquid alloys of the Al–Si system] // Izv. AN Respubliki Tadzhikistan. Otd.-niye fiz.-mat., khim. i geolog. nauk. 1994. № 1. P. 41–47. [In Russian].
6. Olimov N.S., Ganiyev I.N., Obidov Z.R., Shirinov M.CH. Okisleniye splavov sistemy Al–Ge, v zhidkom sostoyanii [Oxidation of Al–Ge system alloys in liquid state]. Rasplavy. 2015. № 4. P. 1–8. [In Russian].
7. Prakofieva V.K., Pavlova L.M. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and character-isation of single-phase BaGe_4 // J. Alloys Compds. 2014. № 599. P. 228–233.
8. Ganiyev I.N., Taktashev A.S. Kinetika rastvoreniya ittriya v zhidkom alyuminiy [Kinetics of disso-lution of yttrium in liquid aluminum] // Rasplavy. 1990. № 4. P. 95–97. [In Russian].
9. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy-lantan [Oxidation of alumi-num–lanthanum alloys] // Rasplavy. 1990. № 5. P. 86–90. [In Russian].
10. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy-ittriy [Oxidation of alloys of the aluminum–yttrium system] // Rasplavy. 1990. № 6. P. 87–90. [In Russian].
11. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy-tseriy [Oxidation of alumi-num–cerium alloys] // Rasplavy. 1995. № 4. P. 35–40. [In Russian].
12. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy-neodim [Oxidation of alumi-num–neodymium alloys] // Rasplavy. 1995. № 4. P. 41–46. [In Russian].
13. Denisov V.M., Istomin S.L., Podkopayev O.Ya., Belousova Ya.V., Pastukhov E.A., Serebryakova J.I., Kvasova G.O. Germaniy yego soyedineniya i splavy [Germanium, its compounds and alloys]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2002. [In Russian].
14. Bokiye L.A., Ganiyev I.N., Khakimov A.Kh., Dzhayloyev Dzh.Kh., Yakubov U.Sh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH5K10 s tseriyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZh5K10 with cerium] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta (g. Kazan'). 2020. **23**. № 8. P. 35–38. [In Russian].
15. Ganiyev I.N., Dzhayloyev Dzh.Kh., Rashidov A.R., Yakubov U.Sh. Zuvadillozoda F.Z. Kinetika okisleniya splavov alyuminiya s nikelom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of alloys of alu-minum with nickel, in solid state] // Vestnik Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet tekhnologii i dizayna. Ser. 1. Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2020. № 1. P. 104–108. [In Rus-sian].
16. Davlatov O.Sh., Ganiyev I.N., Odinazoda Kh.O., Radzhabaliyev S.S. Kinetika okisleniya aly-uminiyevogo splava AZH2.4M5.3Mg1.1TS4KR3, legirovannogo olovom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of aluminum alloy AZh2.4M5.3Mg1.1Ts4Kr3, alloyed with tin, in solid state] // Izv. Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskiiy institut (tekhnicheskiy institut). 2021. **82**. № 56. P. 17–22. [In Russian].
17. Dzhayloyev Dzh.Kh., Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Yakubov U.Sh., Khakimov A.Kh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH2.18, modifitsirovannogo strontsiyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZh2.18 modified with strontium] // Vestnik Sibirskiy gosudarstvennyy in-dustrial'nyy universitet. 2019. **40**. № 4. P. 34–39. [In Russian].

18. Nazarov Sh.A., Ganiyev I. N., Irene Calliari., Berdiyev A.E., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6% Li, modifitsirovannogo lantanom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of solid state oxidation of Al + 6% Li alloy modified with lanthanum] // *Metally*. 2018. № 1. P. 34–40. [In Russian].
19. Nazarov Sh.A., Ganiyev I.N., Eshov B.B., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6% Li, modifitsirovannogo tseriyem [Kinetics of oxidation of the Al + 6% Li alloy modified with cerium] // *Metally*. 2018. № 3. P. 33–38. [In Russian].
20. Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Eshova D.B. Osobennosti okisleniya alyuminiyevykh rasplavov s redkozemel'nymi metallami [Features of oxidation of aluminum melts with rare-earth metals] // *Metally* 2018. № 3. P. 39–47. [In Russian].
21. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al-Ba and Ba-Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. № 40. P. 195–205.
22. Lyavishev N.P., Bannykh O.A., Rokhlin L.L. i dr. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh system [Diagrams of the state of double metal systems]. M.: Mechanical engineering. 1996. [In Russian].
23. Bol'shakov K.A., Sokolov Ye.B., Fedrov P.I., Chirkin A.G. Izucheniye diagrammy plavkosti sistemy kal'tsiy–germaniy metodom termicheskogo analiza [Study of the fusibility diagram of the calcium–germanium system by thermal analysis] // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskiye materialy*. 1965. № 10. P. 1822–1825. [In Russian].