

2000-182

На правах рукописи

**ГАНИЕВА Наргис Изатуллоевна**

**СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ С КАЛЬЦИЕМ, ЛИТИЕМ И  
БЕРИЛЛИЕМ**

( 02.00.04 - ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ )

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

Душанбе - 2006

Практическая ценность работы. Показано, что сплавы алюминия с кальцием легированные бериллием и литием отличаются повышенной механической и антикоррозионными свойствами. Такие сплавы могут использоваться в качестве оболочка силовых кабелей.

Апробация работы. Основные результаты исследования обсуждались на юбилейной научной конференции, посвященной 95-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан В.И. Никитяна (Душанбе, 1997 г.), на юбилейной научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессор Шукурса С.И. (Душанбе, 1998 г.), на республиканской научно-практической конференции "Технический прогресс и производство" (Душанбе, 1999 г.), на научно-теоретической конференции "Вклад молодых ученых в решении проблем современной науки, образования и общества" (Душанбе, 1999 г.), на республиканской научно-практической конференции "Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения технологии" (Душанбе, 1999 г.), на международной научной конференции "Эвтектика-V" (Днепропетровск, 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статьи, 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 90 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка, 12 таблиц, 53 наименований источников литературы.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулирована цель работы и приводится общая характеристика работы.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по диаграммам состояния двойных систем, так как они являются основой, определяющей фазовые равновесия в тройных системах.

Рассмотрено электронное и кристаллохимическое строение взаимодействующих элементов и соединений, а также механические свойства вышеуказанных сплавов.

Сведения, собранные из литературных источников показали, что диаграммы состояния тройных систем Al-Ca-Li и Al-Ca-Be не изучены.

Исходя из этого была поставлена задача:

- исследовать и построить изотермические сечения и поли-термические разрезы систем Al-Ca-Li и Al-Ca-Be;
- провести сингулярную триангуляцию вышеуказанных систем;
- построить проекции поверхностей ликвидуса сплавов систем Al-Ca-Li и Al-Ca-Be;
- изучить физико-химические и механические свойства сплавов данных систем и разработать новые коррозионностойкие алюминиевые сплавы на их основе для кабельной техники.

В главе II приведены результаты экспериментального исследования диаграмм фазовых равновесий, политермических разрезов и построений поверхностей ликвидуса систем Al-Ca-Li и Al-Ca-Be.

#### МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТРОЕНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ .

Сплавы весом 10 грамм выплавливались в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ, под избыточным давлением (0,5 МПа) инертного газа (гелия), из алюминия марки А-995, лития марки ЛЭ1, кальция марки КЭ1 и бериллия марки БЭ1. Сплавление шихты проводили в молибденовых (сплавы, богатые литием) и графитовых тиглях (сплавы, богатые алюминием), так как по отношению к корунду литий проявляет чрезвычайную активность. Состав полученных сплавов выборочно контролировался взвешиванием образцов до- и после сплавления. Дальнейшему исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до- и после сплавления не превышала 3% (отн.). Полученные таким образом сплавы подвергались термической обработке - гомогенизирующему отжигу в заданных кварцевых ампулах при 150°C (системы Al-Li-Ca) в течение 270 часов, с последующей закалкой в холодной воде. Сплавы системы Al-Ca-Be подвергались исследованию в неоттоженном состоянии. Сплавы, богатые литием и кальцием, хранились под слоем обезвоженного вакуумного масла ВМ-1. Исследование сплавов проводилось рентгенофазовым, дифференциально-термическим методами анализов.

Рентгенофазовый анализ сплавов проводился на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-1,5", с использованием  $\text{CuK}\alpha$  - излучения.

Дифференциально-термический анализ сплавов проводили на установке марки ВДТА-3М (модернизированный вариант установки ВДТА, конструкции Института металлофизики АН Республики Украина), с использованием графитовых и корундовых тиглей, в среде гелия марки ВЧ (ГВ-51-631-75), под давлением 0,5 МПа. Навески для ДТА брались весом 1,0-1,5 г. Скорость нагрева и охлаждения, в зависимости от состава сплава, варьировала в пределах от 40 до 80 град/мин. Датчиком температуры служила (W/W + 20% Re) термопара. Температуру термических эффектов определяли по кривым охлаждения. Градуировку термопар и термический анализ образцов проводили в одинаковых условиях (одинаковых скоростях нагрева и охлаждения, массы образцов, давления гелия и т.д.). Точность измерения температуры составляла  $\pm 1\%$  от измеряемой величины.

#### ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Al-Ca-Li.

Фазовое равновесие (рис. 1а). По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализов построена диаграмма фазового равновесия системы Al-Li-Ca при 150°C. В системе тройных соединений не обнаружено. Основные лучи равновесия исходят от двойного интерметаллида  $\text{CaAl}_2$ , являющегося конгруэнтно плавящимся соединением. Интерметаллид  $\text{CaAl}_2$  находится в двухфазном равновесии с двойными интерметаллидами системы Al-Li и соединением  $\text{CaLi}_2$ . Двойной интерметаллид  $\text{CaAl}_4$  находится в равновесии с алюминиевым твердым раствором и двойным соединением  $\text{AlLi}$ . Таким образом, в системе Al-Li-Ca обнаружено существование 6 одно-, 7 двух- и 6 полей трёхфазных равновесия.

Политермические сечения системы Al-Li-Ca. Изучение фазовых равновесий в системе алюминий-литий-кальций проводилось дифференциально-термическим и микроструктурным методами исследования. Установлено, что квазибинарными разрезами являются:  $\text{CaAl}_2$ - $\text{CaLi}_2$ ,  $\text{CaAl}_2$ -Li,  $\text{CaAl}_2$ - $\text{AlLi}$  и частично квазибинарными сечениями:  $\text{CaAl}_2$ - $\text{Al}_4\text{Li}_9$ ,  $\text{CaAl}_2$ - $\text{Al}_2\text{Li}_3$ ,  $\text{CaAl}_4$ - $\text{AlLi}$ .

Разрез  $\text{CaAl}_2$ - $\text{CaLi}_2$ . Как показали исследования сплавов, разрез является сечением перитектического типа, с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Перитектическая реакция  $\text{Li} + \text{CaAl}_2 \rightleftharpoons \text{CaLi}_2$  протекает при 690°C и 66,8 мол.%

$\text{CaLi}_2$ . Растворимость  $\text{CaLi}_2$  в соединении  $\text{CaAl}_2$  в твёрдом состоянии настолько мала, что её нельзя изобразить в принятом масштабе, а растворимость  $\text{CaAl}_2$  в  $\text{CaLi}_2$  составляет 45,8 мол. %  $\text{CaLi}_2$ .

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-Li}$  также относится к квазибинарным системам перитектического типа. Перитектическая горизонталь проходит при  $670^\circ\text{C}$  и при концентрации 60 ат. %  $\text{Li}$  протекает превращение  $\text{Ж} + \text{CaAl}_2 \rightleftharpoons \text{Li}$ .

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-Al}_4\text{Li}_9$ . В связи с тем, что интерметаллид  $\text{Al}_4\text{Li}_9$  образуется по перитектической реакции  $\text{Ж} + \text{Al}_2\text{Li}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{Li}_9$ , разрез имеет сложное строение и относится к частично квазибинарному. При охлаждении сплавов, составом вплоть до 85 мол. %  $\text{Al}_4\text{Li}_9$ , происходит выделение из жидкости первичных кристаллов интерметаллида  $\text{CaAl}_2$ , который является тугоплавким компонентом системы. С увеличением концентрации  $\text{Al}_4\text{Li}_9$  в сплавах понижается температура выделения кристаллов  $\text{CaAl}_2$ . При  $580^\circ\text{C}$  наблюдается выделение вторичных кристаллов  $\text{AlLi}$  из расплава. Дальнейшее охлаждение приводит к перитектическому превращению  $\text{Al}_4\text{Li}_9$ . При этом исчезают кристаллы интерметаллида  $\text{AlLi}$  и появляется интерметаллид  $\text{Al}_4\text{Li}_9$ . Поэтому закристаллизованный сплав состоит из двух фаз:  $\text{CaAl}_2$  и  $\text{Al}_4\text{Li}_9$ .

Разрез  $\text{CaAl}_4\text{-AlLi}$ . Методом дифференциально-термического анализа установлено, что разрез  $\text{CaAl}_4\text{-AlLi}$  является частично квазибинарным сечением системы, так как интерметаллид  $\text{CaAl}_4$  образуется по перитектической реакции  $\text{Ж} + \text{CaAl}_2 \rightleftharpoons \text{CaAl}_4$ . На термограммах сплавов данной системы наблюдается по три термических эффекта. Первый термический эффект на кривых охлаждения сплавов, содержащих до 65 мол. %  $\text{AlLi}$ , непосредственно связан с первичной кристаллизацией интерметаллида  $\text{CaAl}_2$  из расплава, температура кристаллизации которой, с уменьшением концентрации  $\text{CaAl}_4$ , уменьшается. Вторым термическим эффектом относится к выделению кристаллов  $\text{CaAl}_4$  из жидкости, при участии  $\text{CaAl}_2$ . У сплавов, содержащих более 65 мол. %  $\text{AlLi}$ , из расплава выделяются кристаллы  $\text{AlLi}$ . При понижении температуры ниже  $580^\circ\text{C}$  из расплава вторичной кристаллизацией выделяется  $\text{CaAl}_2$  и, наконец, при  $560^\circ\text{C}$  у всех сплавов наблюдается термический эффект связанный с их окончательной кристаллизацией. В твёрдом состоянии сплавы разреза  $\text{CaAl}_4\text{-AlLi}$  состоят из двух фаз:  $\text{CaAl}_4$  и  $\text{AlLi}$ .

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-AlLi}$ . Данный разрез также является триангулирующим сечением тройной системы  $\text{Al-Li-Ca}$ . Система  $\text{CaAl}_2\text{-Al}$  является квазибинарной эвтектического типа. Эвтектическое превращение  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_2 + \text{AlLi}$  протекает при 580 и 70 мол.%  $\text{AlLi}$ . Растворимость интерметаллида  $\text{AlLi}$  в  $\text{CaAl}_2$  составляет ~ 10 мол.%, а  $\text{CaAl}_2$  в  $\text{AlLi}$  незначительно мала.

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-Al}_2\text{Li}_3$ . Ввиду того, что в системе имеет место инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Al}_2\text{Li}_3$  разрез относится к частично квазибинарному. На термограммах сплавов этой системы также наблюдаются по три термических эффекта. С увеличением концентрации соединения  $\text{Al}_2\text{Li}_3$  в составе сплавов температура выделения из расплава кристаллов снижается. При 300°C заканчивается кристаллизация сплавов системы и ниже этой температуры все сплавы находятся в твёрдом состоянии.

Поверхность ликвидуса системы  $\text{Al-Ca-Li}$ . Изучение политермических разрезов позволило разбить тройную систему алюминий-литий-кальций на ряд квазитройных подсистем:  $\text{Al-CaAl}_2\text{-AlLi}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{-AlLi-Li}$  и  $\text{CaAl}_2\text{-Li-CaLi}_2$  (рис. 1б). Ввиду особой важности применения сплавов на основе алюминия тщательному исследованию были подвергнуты вторичные системы, примыкающие к алюминиевому углу диаграммы алюминий-литий-кальций.

Проекция поверхностей ликвидуса трёх квазитройных систем строилась путём исследования дополнительно полученных сплавов внутри каждой из них и расположенных параллельно сторонам систем. Результаты исследований частных вторичных систем приводятся ниже.

Вторичная система  $\text{Al-CaAl}_2\text{-AlLi}$  тесно примыкает к алюминиево-литиевой стороне исследуемой тройной системы алюминий-литий-кальций. По числу компонентов и промежуточных фаз поверхность ликвидуса состоит из четырёх поверхностей:  $\text{Al}e_1E_1e_2$ ,  $\text{CaAl}_2r_1P_1E_1e_1$ ,  $\text{AlLi}e_2E_1P_1e_5$  и  $\text{CaAl}_2r_1P_1e_5$ . Эти поверхности пересекаются по пяти инвариантным кривым, которые сходятся в одной эвтектической точке  $E_1$  и одной перитектической точке  $P_1$ . В точке  $E_1$ , при температуре 540°C, кристаллизуется тройная эвтектика  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_4 + \text{AlLi} + \text{Al}$ , которая имеет состав 77,5 ат.%  $\text{Al}$ , 2,5 ат.%  $\text{Ca}$  и 20 ат.%  $\text{Li}$ .

Вторичная система  $\text{CaAl}_2\text{-AlLi-Li}$ . По числу компонентов ( $\text{CaAl}_2$ ,  $\text{AlLi}$ ,  $\text{Al}_2\text{Li}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{Li}_9$  и  $\text{Li}$ ) в системе можно выделить пять областей первичной кристаллизации:  $\text{CaAl}_2 e_5 P_2 P_3 P_4 P_4$ ,  $\text{AlLi} e_5 P_2 P_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Li}_3 P_2 P_2 P_3 P_3$ ,  $\text{Al}_4\text{Li}_9 P_3 P_3 P_4 e_3$  и  $\text{Li} e_3 P_4 P_4$ . Поверхности ликвидуса пересекаются по семи моновариантным кривым, которые сходятся в трёх перитектических точках  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$ . Процесс кристаллизации сплавов системы заканчивается в точке  $e_3$  при  $177^\circ\text{C}$ .

Вторичная система  $\text{CaAl}_2\text{-Li-CaLi}_2$ . Поверхность ликвидуса системы  $\text{CaAl}_2\text{-Li-CaLi}_2$  образована тремя отдельными поверхностями первичной кристаллизации  $\text{CaAl}_2 P_4 P_5 P_5$ ,  $\text{Li} P_4 P_5 e_4$  и  $\text{CaLi}_2 e_4 P_5 P_5$ . Они пересекаются по трём моновариантным кривым:  $P_5 P_5$ ,  $P_4 P_5$  и  $P_5 e_4$ . В точке  $e_4$  при  $141^\circ\text{C}$  кристаллизуется двойная эвтектика  $\text{Li} \pm \text{CaLi}_2$ , которая имеет состав 91,8 ат.%  $\text{Li}$  и 8,2 ат.%  $\text{Ca}$ .

Характер линий равных значений температуры начала кристаллизации, построенных по результатам дифференциально-термического анализа дополнительно полученных сплавов в рассматриваемой квазитройной системе, свидетельствует о монотонном повышении температуры ликвидуса от  $300^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  и более, с приближением состава сплавов к области существования промежуточной фазы  $\text{CaAl}_2$ . Максимальное значение температуры ликвидуса соответствует соединению  $\text{CaAl}_2$ , которое равно  $1079^\circ\text{C}$ .

По результатам исследования поверхностей ликвидуса трёх частных квазитройных систем, путём суммирования, была построена общая поверхность ликвидуса системы  $\text{Al-Li-Ca}$ , в области  $\text{Al-Li-CaLi}_2\text{-CaAl}_2$  (рис. 16). В системе установлено существование 8 полей первичной кристаллизации исходных компонентов и двойных интерметаллидов. Значительная часть поверхности первичной кристаллизации в системе  $\text{Al-Li-Ca}$  приходится на долю двойного интерметаллического соединения  $\text{CaAl}_2$ , поверхность ликвидуса которого имеет четко выраженный максимум при  $1079^\circ\text{C}$ , в области существования фазы  $\text{CaAl}_2$ .

В тройной системе  $\text{Al-Li-Ca}$  установлено существование одного четырехфазного эвтектического равновесия  $E_1$  и пяти седловинных точек  $e_1 + e_5$ , составы которых характеризуются кристаллизацией двойных эвтектик на квазибинарных сечениях, от которых берут начало тройные эвтектические равновесия. Точка эвтектики  $E_1$  расположена

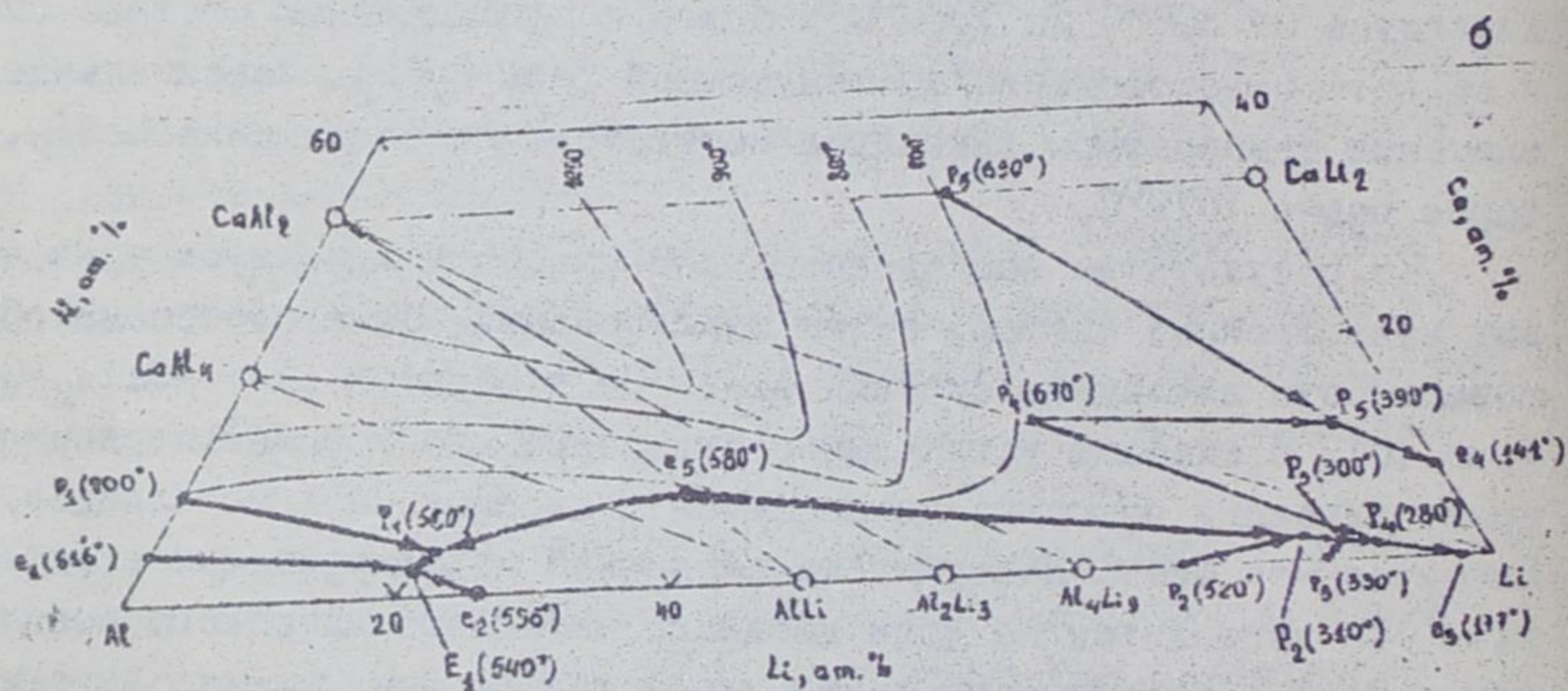
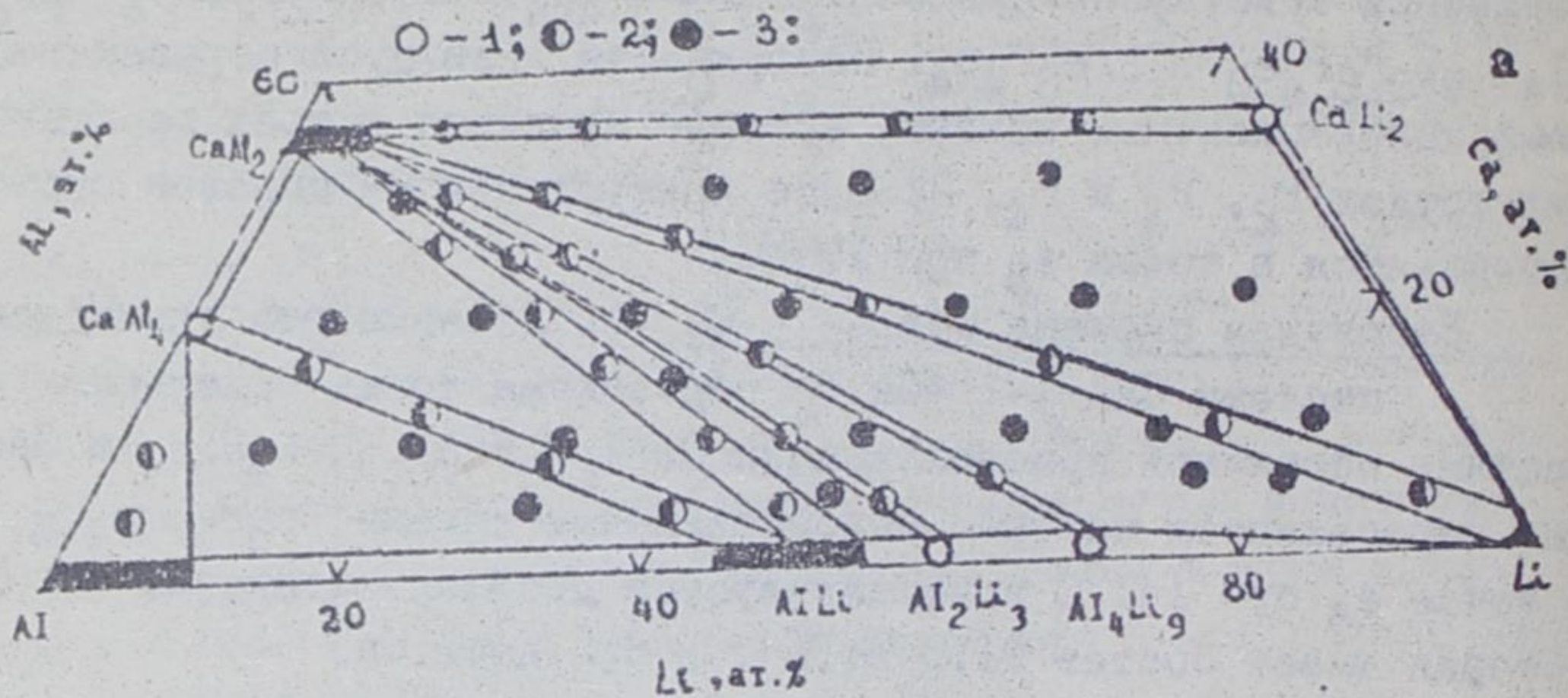


Рис. I. Изотермическое сечение (а) и проекция поверхности ликвидуса (б) сплавов системы Al-Li-CaLi<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>.



вблизи алюминиевого угла системы и содержит 77,5 ат.% Al, 20 ат.% Li и 2,5 ат.% Ca. В системе установлено также существование пяти невариантных равновесий, перитектического типа  $P_1 + P_5$ . В таблице I обобщены состав и температура критических точек, а также типы равновесий, имеющих место в тройной системе Al-Li-Ca.

Таблица I.  
Характеристики невариантных равновесий в системе Al-Li-CaLi<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>.

| Критическая точка (рис. I, б) | Тип равновесия  | Состав, ат.% |      |      | Температура кристаллизации, °C |
|-------------------------------|---|--------------|------|------|--------------------------------|
|                               |   | Al           | Li   | Ca   |                                |
| e <sub>1</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ Al+CaAl <sub>2</sub>   | 94,7         | -    | 5,3  | 516                            |
| e <sub>2</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ Al+AlLi  | 73,7         | 26,3 | -    | 596                            |
| e <sub>3</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ Al <sub>4</sub> Li <sub>9</sub> +Li  | 6,0          | 94,0 | -    | 177                            |
| e <sub>4</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ CaLi <sub>2</sub> +Li  | -            | 91,8 | 8,2  | 141                            |
| e <sub>5</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ CaAl <sub>2</sub> +AlLi  | 54,0         | 38,0 | 8,0  | 580                            |
| P <sub>1</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ CaAl <sub>4</sub>  | 90,0         | -    | 10,0 | 700                            |
| P <sub>2</sub>                | Ж+AlLi $\rightleftharpoons$ Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub>   | 22,5         | 77,5 | -    | 520                            |
| P <sub>3</sub>                | Ж+Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ Al <sub>4</sub> Li <sub>9</sub>                    | 8,6          | 91,4 | -    | 330                            |
| P <sub>4</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ Li <sub>2</sub>  | 25,0         | 60,0 | 14,0 | 670                            |
| P <sub>5</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ CaLi <sub>2</sub>  | 22,7         | 44,0 | 33,3 | 690                            |
| E <sub>1</sub>                | Ж $\rightleftharpoons$ Al+CaAl <sub>4</sub> +AlLi   | 77,5         | 20,0 | 2,5  | 340                            |
| P <sub>1</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ AlLi+CaAl <sub>4</sub>   | 75,0         | 21,0 | 4,0  | 560                            |
| P <sub>2</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ AlLi+Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub>                             | 13,0         | 85,5 | 1,5  | 310                            |
| P <sub>3</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> +Al <sub>4</sub> Li <sub>9</sub> | 10,0         | 88,8 | 1,2  | 300                            |
| P <sub>4</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ AlLi+Li  | 8,0          | 91,0 | 1,0  | 280                            |
| P <sub>5</sub>                | Ж+CaAl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ CaLi <sub>2</sub> +Li  | 5,0          | 83,0 | 12,0 | 390                            |

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Al-Be-Ca.

Фазовое равновесие. В системе установлено наличие квазибинарного сечения между CaAl<sub>2</sub> и твёрдым раствором на основе бериллия и двойным интерметаллидом Be<sub>13</sub>Ca. Твёрдый раствор на основе бериллия находится также в двухфазном равновесии с интерметаллидом CaAl<sub>4</sub>. В системе образование тройных интерметаллидов не ус-

тановлено. В целом, в системе Al-Be-Ca, в области богатой алюминием, обнаружено существование пяти полей однофазных, семи полей двухфазных и четырех полей трёхфазных равновесий.

Политермические сечения системы Al-Be-Ca. По результатам РФА и ДТА в системе Al-Be-Ca в области, богатой алюминием, установлены следующие двухфазные разрезы:  $\text{CaAl}_2\text{-Be}_{13}\text{Ca}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{-Be}$  и  $\text{CaAl}_4\text{-Be}$  (см. рис. 2, а).

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-Be}_{13}\text{Ca}$  является квазибинарным, эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Эвтектическое превращение  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_2 + \text{Be}_{13}\text{Ca}$  протекает при  $1040^\circ\text{C}$  и 5,3 мол.%  $\text{Be}_{13}\text{Ca}$ . На кривых охлаждения до- и заэвтектических сплавов имеются по два термических эффекта, отвечающие соответственно температурам начала и конца кристаллизации сплавов. Все сплавы в твёрдом состоянии состоят из двух фаз:  $\text{CaAl}_2$  и  $\text{Be}_{13}\text{Ca}$ .

Разрез  $\text{CaAl}_2\text{-Be}$  относится к квазибинарным эвтектического типа с метатектическим равновесием  $\beta\text{-Be} \rightleftharpoons \text{Ж} + \alpha\text{-Be}$ , так как бериллий претерпевает полиморфное превращение при  $1270^\circ\text{C}$ . В сплавах, богатых бериллием, метатектическая реакция, при смещении равновесия влево, заключается в оплавлении ранее выпавших кристаллов  $\beta\text{-Be}$ , с одновременным образованием новых кристаллов  $\alpha\text{-Be}$ . Кристаллизация сплавов заканчивается на эвтектической горизонтали при  $1010^\circ\text{C}$  по реакции  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_2 + \alpha\text{-Be}$ . Точка эвтектики содержит 24,7 ат.% Be.

Разрез  $\text{CaAl}_4\text{-Be}$ . Наличие в данном разрезе поля кристаллизации соединения  $\text{CaAl}_4$ , которое плавится incongruently, изменяет ход кривых и характер взаимодействия фаз. Так, политермическое сечение проходит через следующие одно-, двух- и трёх-фазные области:  $\beta\text{-Be}$ ,  $\alpha\text{-Be}$ ,  $\text{Ж} + \beta\text{-Be}$ ,  $\text{Ж} + \alpha\text{-Be}$ ,  $\text{Ж} + \alpha\text{-Be} + \text{CaAl}_2$ ,  $\text{Ж} + \text{CaAl}_2$ ,  $\text{Ж} + \text{CaAl}_4 + \text{CaAl}_2$  и  $\text{CaAl}_4 + \alpha\text{-Be}$ . В системе, со стороны бериллия, протекает метатектическая реакция  $\beta\text{-Be} \rightleftharpoons \text{Ж} + \alpha\text{-Be}$  при  $1140^\circ\text{C}$ . При  $610^\circ\text{C}$  заканчивается процесс кристаллизации сплавов и с одновременным исчезновением жидкости, кристаллов  $\beta\text{-Be}$  и  $\text{CaAl}_2$ , остаются две твёрдые фазы:  $\text{CaAl}_4 + \text{Be}$ .

Проекции поверхности ликвидуса системы Al-Be-Ca. Проведённые исследования фазовых равновесий сплавов системы алюминий-бериллий-кальций и изучение политермических разрезов, позволили выделить в системе ряд простейших тройных подсистем. Эти тройные

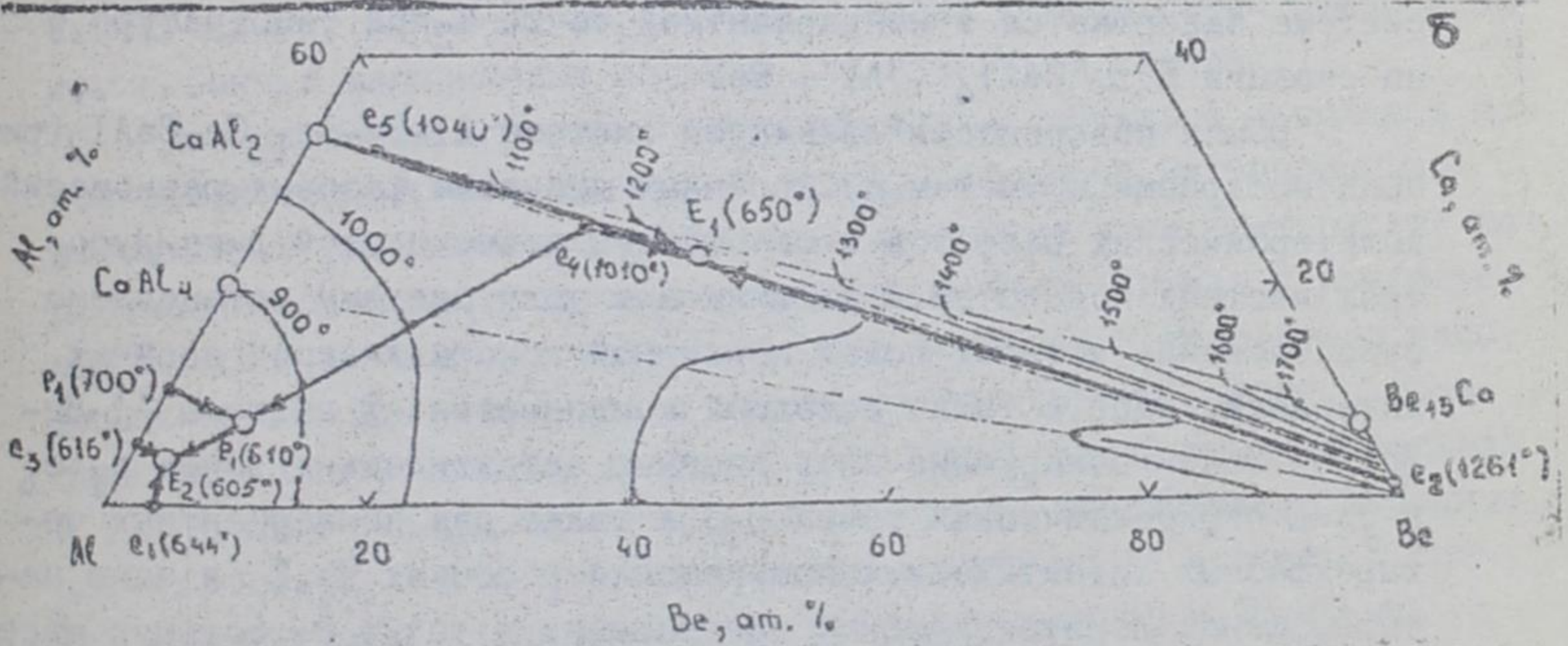
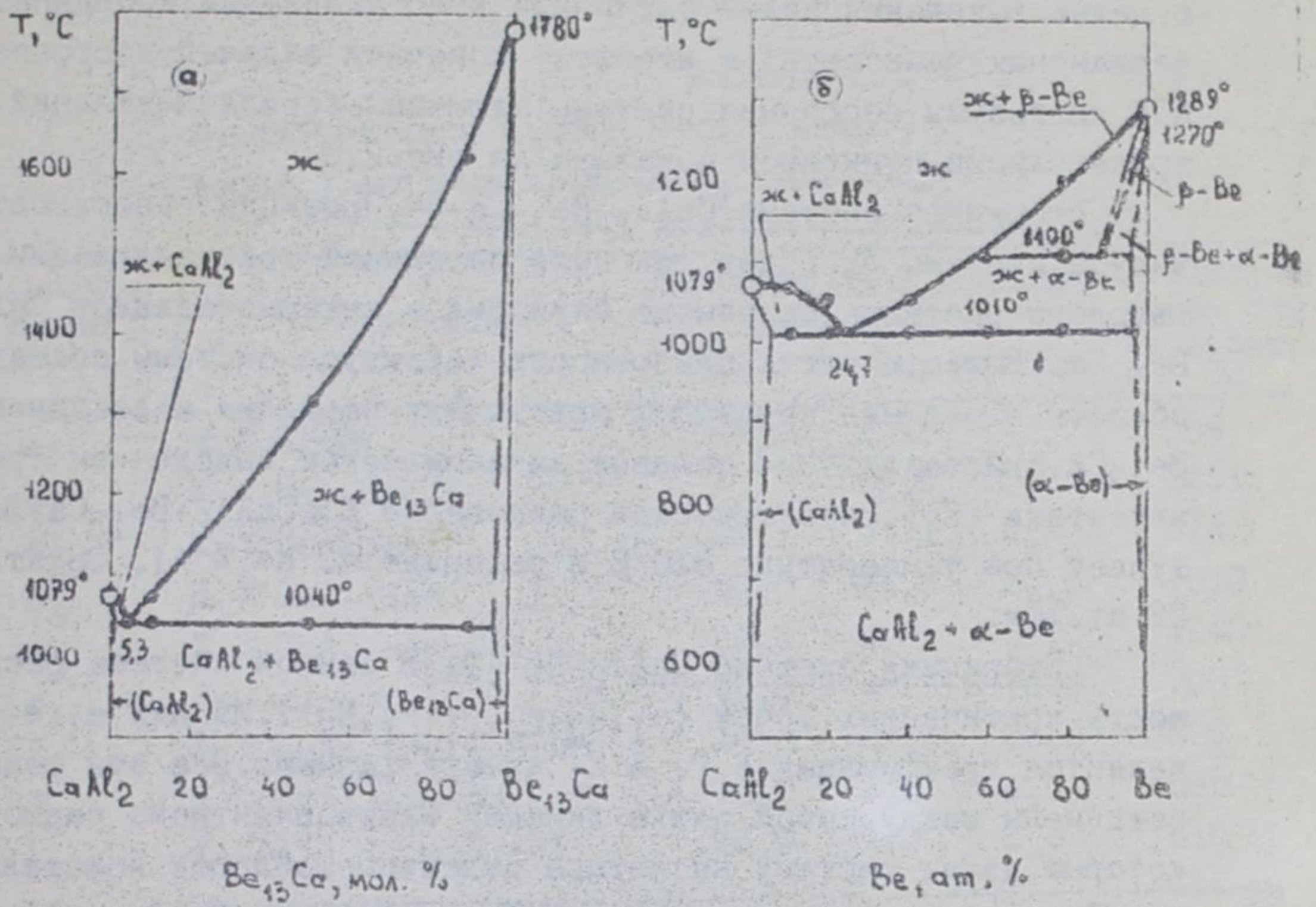


Рис. 2. Некоторые политермические разрезы (а) и проекция поверхности ликвидуса (б) сплавов системы Al-Ca.

вторичные системы были подвергнуты дополнительному исследованию, с целью выявления полей первичной кристаллизации, координат не-вариантных равновесий и имеющему конечной задачей построение полной диаграммы состояния системы алюминий-бериллий-кальций. Схема триангуляции пунктиром показана на рис. 2, б.

Вторичная система  $\text{CaAl}_2\text{-Be}_{13}\text{Ca-Be}$ . Проекция поверхности ликвидуса системы включает три поля первичной кристаллизации сплавов: твёрдого раствора, на основе бериллия, и интерметаллидов  $\text{CaAl}_2$  и  $\text{Be}_{13}\text{Ca}$ . Большую часть поверхности ликвидуса системы составляет область выделения первичных кристаллов бериллия и соединения  $\text{Be}_{13}\text{Ca}$ . Кристаллизация сплавов заканчивается выделением тройной эвтектики ( $E_1$ ). Эвтектическое равновесие  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_2 + \text{Be}_{13}\text{Ca} + \text{Be}$  наступает при температуре  $650^\circ\text{C}$  и содержит 40 ат. % Al, 38 ат. % Be, 22 ат. % Ca.

Вторичная система  $\text{CaAl}_2\text{-Be-Al}$ . В данной системе расположены шесть критических точек ( $e_1, e_3, e_4, p_1, P_1, E_2$ ). Из них  $e_1, e_3, e_4, p_1$  являются трёхфазными, а  $P_1$  и  $E_2$  четырёхфазными. Все эти точки соединены между собой пятью линиями моновариантного равновесия, которые делит систему на четыре отдельные области кристаллизации. Перитектическое превращение  $\text{Ж} + \text{CaAl}_2 \rightleftharpoons \text{CaAl}_4 + \text{Al}$ , в точке  $P_1$ , протекает при температуре  $610^\circ\text{C}$ . Процесс кристаллизации в этой системе завершается в невариантной точке  $E_2$  при температуре  $605^\circ\text{C}$ , по реакции  $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaAl}_4 + \text{Al} + \text{Be}$ .

Общая поверхность ликвидуса системы  $\text{Al-Be-Be}_{13}\text{Ca-CaAl}_2$  (рис. 2, б) была построена с учётом построенных диаграмм фазовых равновесий, политермических разрезов и обобщением поверхностей ликвидусов трёх частных подсистем. В алюминиевом углу системы установлено существование четырёх полей первичной кристаллизации двойных интерметаллидов, а также исходных компонентов. В системы  $\text{Al-Be-Be}_{13}\text{Ca-CaAl}_2$  обнаружено пять двойных эвтектических точек  $e_1 + e_5$  и одна перитектическая точка  $p_1$ , а также два невариантных четырёхфазных эвтектических превращений в точках  $E_1, E_2$  и одно четырёхфазное перитектическое превращение в точке  $P_1$ . Большую часть плоскости концентрационного треугольника занимают поля кристаллизации твёрдого раствора на основе бериллия. В таблице 2 приведены координаты невариантных трёх- и четырёхфазных равновесий сплавов системы  $\text{Al-Be-Be}_{13}\text{Ca-CaAl}_2$ .

Таблица 2.

Характеристики невариантных равновесий в системе Al-Be-Be<sub>13</sub>Ca-Ca-CaAl<sub>2</sub>

| Невариантная точка<br>(рис. 26) | Равновесие                                    | Концентрация компонентов, ат. % |      |      | Температура равновесия, °C |
|---------------------------------|---|---------------------------------|------|------|----------------------------|
|                                 |   | Al                              | Be   | Ca   |                            |
| e <sub>1</sub>                  | Ж = Al+Be                                     | 97,6                            | 2,4  | -    | 644                        |
| e <sub>2</sub>                  | Ж = Be <sub>13</sub> Ca+Be                    | -                               | 99,8 | 0,2  | 1261                       |
| e <sub>3</sub>                  | Ж = CaAl <sub>2</sub> +Al                     | 94,7                            | -    | 5,3  | 616                        |
| e <sub>4</sub>                  | Ж = CaAl <sub>2</sub> +Be                     | 50,0                            | 24,0 | 26,0 | 1010                       |
| e <sub>5</sub>                  | Ж = CaAl <sub>2</sub> +Be <sub>13</sub> Ca    | 61,0                            | 8,0  | 31,0 | 1040                       |
| P <sub>1</sub>                  | Ж+CaAl <sub>4</sub> = Al                      | 90,0                            | -    | 10,0 | 700                        |
| E <sub>1</sub>                  | Ж = CaAl <sub>2</sub> +Be <sub>13</sub> Ca+Be | 40,0                            | 38,0 | 22,0 | 650                        |
| E <sub>2</sub>                  | Ж = CaAl <sub>4</sub> +Al+Be                  | 93,0                            | 3,0  | 4,0  | 605                        |
| P <sub>1</sub>                  | Ж+CaAl <sub>2</sub> = CaAl <sub>4</sub> +Al   | 85,0                            | 7,0  | 8,0  | 610                        |

Глава III посвящена изучению физико-химических свойств сплавов систем Al-Ca, Al-Ca-Be и разработке новых коррозионностойких малолегированных алюминиевых сплавов для кабельной техники.

Для изучения кинетики окисления жидких металлов и сплавов использован термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании расплавленного образца. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины, с помощью катетометра КМ-8. Тигель, с исследуемым сплавом, помещали в изотермическую зону печи. Разогрев и расплавление образца выполняли в атмосфере очищенного аргона. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшую оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её состав. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-25 мм. Истинную скорость окисления  $K = g/s \cdot \Delta t$  вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, а значение кажущейся энергии активации - по тангенсу угла наклона прямой линии зависимости  $\lg K = I/T$  по формуле  $Q = 2,3 \cdot R \cdot t \cdot \alpha$ .

Ж-спектроскопическое исследование продуктов окисления сплавов проводили на двухлучевом спектрометре UR-20 и на спектрометре

Сресорд IR-95 в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Частоты полос поглощений в ИК-спектрах продуктов окисления алюминиевых сплавов с кальцием и оксидов чистых компонентов, приведены в таблице 3, из которой видно, что в продуктах окисления сплавов системы Al-Ca оксид  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 460, 464, 575, 740  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 3.

Частоты поглощения в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов системы Al-Ca.

| Содержание, в ат. % |      | Частота, $\text{см}^{-1}$  |
|---------------------|------|----------------------------|
| Al                  | Ca   |                            |
| 100                 | -    | 410, 435, 455-470, 520-600 |
| 93                  | 7    | 464, 575, 740, 770         |
| 86                  | 14   | 470, 575, 850              |
| 80                  | 20   | 460, 575, 840              |
| 66,7                | 33,3 | 840, 1080                  |
| 27                  | 73   | 855, 875, 1080             |
| 14                  | 86   | 855, 875, 1080             |
| ..                  | 100  | 858.                       |

#### Высокотемпературное окисление сплавов системы Al-Ca-Be кислородом газовой фазы

Влияние бериллия на кинетику окисления исследовано на примере сплава, содержащего 2,5 вес. % кальция, соответствующего эвтектике (Al+Ca), характеризующегося низкой температурой плавления при  $616^\circ\text{C}$ . Содержание бериллия в алюминиево-кальциевом сплаве изменялось в пределах от 0,005 до 0,5 вес. %. Характер кинетических кривых окисления твёрдого сплава без добавок бериллия показывает, что окисление протекает по параболическому закону и определяется взаимодействием металлического расплава с кислородом газовой фазы. Процесс лимитируется диффузионными явлениями, т.е. встречным переносом атомов кислорода и кальция через оксидную плёнку. Энергия активации процесса окисления достигает 144,52 кДж/моль.

Окисление жидкого алюминиево-кальциевого сплава, легирован-

ного бериллием, исследовали в интервале температур  $40-520^{\circ}\text{C}$ . При этом отмечается повышение скорости окисления с увеличением температуры. Почти для всех сплавов отсутствует начальный участок формирования плёнки, характеризующийся быстрыми скоростями окисления. По-видимому, образующаяся оксидная плёнка обладает слабыми защитными свойствами и процесс окисления протекает по механизму тельств плёнок. Энергии активации сплавов указанных систем свидетельствуют о том, что при увеличении содержания легирующей добавки - бериллия, уменьшается от 127,5 до 76,5 кДж/моль. Следовательно растёт скорость окисления сплавов. Минимальным скоростям окисления обладает сплав, содержащий 0,005 мас. % легирующего компонента.

#### Коррозионно-электрохимическое исследование сплавов системы Al-Ca-Be.

Исследование влияния добавок бериллия и кальция на электрохимическое поведение алюминия проводилось потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 10 мВ/сек. С учётом ранее проведённых исследований сплавов тройных систем Al-Ca, содержание кальция сохранялось постоянным - 0,05% по массе, а содержание бериллия изменялось от 0,01 до 0,5% по массе. Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите (3% NaCl) до достижения стационарного потенциала. Значения стационарных потенциалов устанавливаются на основании зависимостей: потенциал (Е, мВ) - время (t, мин).

Электродные потенциалы исследуемых сплавов устанавливаются в течение первого часа выдержки в растворе 3%-ного хлористого натрия. Более длительная выдержка (1-3 сут.) подтверждает установившиеся стационарные потенциалы сплавов. Анодные потенциодинамические кривые снимались с помощью потенциостатов ПИ-50.1.1 и П-5027М на цилиндрических образцах в трехэлектродной ячейке, при комнатной температуре. Электродные потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Таким образом, на полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ( $E_{\text{корр}}$ ), потенциалы

питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) и репассивации ( $E_{реп.}$ ), потенциалы начала пассивации ( $E_{н.п.}$ ) и полной пассивации ( $E_{п.п.}$ ), а также плотность токов начала пассивации ( $i_{н.п.}$ ) и полной пассивации ( $i_{п.п.}$ ).

Результаты потенциодинамического исследования сплавов системы алюминий-кальций-бериллий при скорости развертки потенциала 10 мВ/сек. обобщены в таблице 4.

Таблица 4.

Электрохимические характеристики алюминиевых сплавов, легированных бериллием и кальцием в среде 3% -ного раствора хлорида натрия (скорость развертки потенциала 10 мВ/сек)

| Содержание компонен-<br>тов, % по массе. |      |           | Электрохимические характеристики |            |            |                    |            |            |
|--|------|-----------|----------------------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|
|  |      |           | $E_{кор.}$                       | $E_{н.п.}$ | $E_{п.п.}$ | $E_{п.о.}$         | $i_{н.п.}$ | $i_{п.п.}$ |
| Ca                                       | Be   | Al        | мВ                               |            |            | мА/см <sup>2</sup> |            |            |
| -  | -    | 100       | 735                              | 1650       | 1470       | 690                | 1,18       | 0,70       |
| 0,05                                     | 0,01 | остальное | 750                              | 1460       | 1300       | 680                | 1,50       | 0,35       |
| 0,05                                     | 0,05 | остальное | 760                              | 1460       | 1320       | 670                | 1,10       | 0,20       |
| 0,05                                     | 0,10 | остальное | 775                              | 1450       | 1380       | 650                | 1,65       | 0,30       |
| 0,05                                     | 0,30 | остальное | 780                              | 1450       | 1310       | 650                | 1,70       | 0,40       |
| 0,05                                     | 0,50 | остальное | 820                              | 1450       | 1250       | 640                | 2,10       | 0,80       |

Увеличение концентрации бериллия в сплавах систем Al-Ca-Be смещает потенциал коррозии в более отрицательную область, только небольшие добавки (0,01-0,05%) бериллия незначительно изменяют потенциал коррозии алюминия. Оценку стойкости сплавов с питтинговой коррозией можно провести, применяя одну из характеристик питтинго-стойкости  $\Delta E_{п.о.}$

$$\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{кор.}$$

Значение  $\Delta E_{п.о.}$  увеличивается даже при легировании алюминия небольшими добавками бериллия и кальция:  $\Delta E_{п.о.} (Al) = 45$  мВ,  $\Delta E_{п.о.} (Al + 0,05 Be + 0,05 Ca) = 100$  мВ.

Зависимость токовых характеристик исследуемых сплавов имеет одинаковый экстремальный характер. Минимум значений плотности токов начала пассивации ( $i_{н.п.}$ ) и полной пассивации ( $i_{п.п.}$ ), а следовательно наибольшая коррозионная стойкость наблюдается у сплавов, содержащих 0,05% кальция. С ростом концентрации бериллия плотность



тока увеличивается и при 0,5% бериллия превышает значение плотности тока для нелегированного алюминия. На основании проведённых исследований выбраны оптимальные составы сплавов системы Al-Ca-Ba, для которых была измерена скорость коррозии весовым методом в среде 3%-ного NaCl+0,1%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После того, как были выбраны легирующие добавки и, на основании коррозионно-электрохимических исследований свойств сплавов, установлены допустимые пределы варьирования концентраций входящих в него элементов, необходимо определить окончательный оптимальный состав сплава. При этом необходимо учитывать не только свойства разрабатываемых сплавов, но и технико-экономические показатели характеризующие стоимость единицы сплава.

Выбор вышеуказанных металлов в качестве компонентов сплава связан также с тем, что улучшение физико-химических свойств алюминия может быть достигнуто легированием, в пределах до 0,1%, т.е., получением малолегированных сплавов, устойчивых к различным видам коррозии после деформации.

Поэтому, представляло определённый интерес исследование влияния деформации (прессование) на коррозионно-электрохимические свойства разработанных сплавов. Степень деформации сплавов составляла 80%. Исследование проводилось гравиметрическим и потенциодинамическим (10 мВ/сек) методами. Как видно из таблицы 5, потенциал коррозии сплава оптимального состава смещается в более отрицательную область, что в целом значительно увеличивает показатель питтингостойкости, после деформации. Понижение же значений плотности тока полной пассивации предполагает улучшение коррозионной стойкости деформируемых сплавов оптимального состава. Скорость коррозии сплавов, определённая весовым методом, понижается на 30-50%, по сравнению с алюминием. Это происходит потому, что при ориентированной структуре сплавов коррозия преимущественно развивается вдоль поверхности, т.е. параллельно вектору максимальной деформации при изготовлении полуфабриката.

Для окончательного выбора состава сплава должна быть проведена проверка сплава и исследование получаемых из него изделий, путём опытной эксплуатации в натуре. Для этого были получены сплавы оптимальных составов для опытных испытаний в институте кабельной про-

Таблица 5.

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевых сплавов оптимальных составов до и после деформации (прессование). Скорость развертки потенциала 10 мВ/сек.

| Содержание компонентов, % по массе. |      |      | До деформации (прессование) |          |           |            |          | После деформации   |                     |           |                    | После прессования   |                     |
|-------------------------------------|------|------|-----------------------------|----------|-----------|------------|----------|--------------------|---------------------|-----------|--------------------|---------------------|---------------------|
|                                     |      |      | $-E_{кор}$                  | $-E_{ш}$ | $-E_{но}$ | $-E_{рет}$ | $E_{пп}$ | K                  | $-E_{ст}$           | $-E_{но}$ | $i_{ли}$           |                     | K                   |
| Al                                  | Ca   | Be   | мВ                          |          |           |            |          | мА/см <sup>2</sup> | г/м <sup>2</sup> .ч | мВ        | мА/см <sup>2</sup> | г/м <sup>2</sup> .ч | г/м <sup>2</sup> .ч |
| 100                                 | -    | -    | 735                         | 1470     | 690       | 725        | 0,70     | 0,0165             | 815                 | 95        | 0,18               | 0,0158              | 0,0129              |
| 99,9                                | 0,05 | 0,05 | 700                         | 1320     | 670       | 750        | 0,20     | 0,0136             | -                   | -         | -                  | 0,0105              | 0,0129              |

мгленности (ВНДНН).

В результате проведенных совместных исследований были выбраны составы сплавов для опытно-промышленных испытаний, что позволило разработать технологию получения сплавов применительно к конкретным условиям предприятия. Опытно-промышленные испытания разработанного малолегированного коррозионностойкого алюминиевого сплава, для оболочки кабелей, проводились на ТадиЗе, изготовлением слитков для последующего прессования их на кабельных заводах.

### В ы в о д н

1. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализом построены изотермические сечения тройных систем Al-Ca-Li (при 150°C) и Al-Ca-Be (неотожженное состояние), в области богатой алюминием. В исследованных системах тройных соединений не обнаружено. Алюминиевый твердый раствор находится в равновесии: в тройной системе Al-Ca-Li с интерметаллидами  $CaAl_2$  и  $CaAl_4$ , а в системе Al-Ca-Be с соединением  $CaAl_4$  и твердым раствором на основе берцеллия.
2. Экспериментально построены 9 политермических разрезов в системах Al-Ca-Li, Al-Ca-Be и установлено, что разрезы  $CaAl_2$ - $CaAl_4$ ,  $CaAl_2$ -Li, являются перитектическими, а разрезы  $CaAl_2$ -AlLi,  $CaAl_2$ - $Be_{13}Ca$ ,  $CaAl_2$ -Be эвтектическими, с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
3. Проведена сингулярная триангуляция и построена проекция поверхности ликвидуса тройных систем Al-Ca-Li и Al-Ca-Be. Определены

- области первичных кристаллизаций компонентов систем на поверхности ликвидуса и координаты неинвариантных равновесий.
4. Потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 1 и 20 мВ/сек. исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы алюминий-кальций в среде 3%-ного раствора хлорида натрия. Показано, что при легировании алюминия кальцием наблюдается смещение потенциала коррозии сплавов в отрицательную область.
  5. Методом термogrавиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления тройных жидких сплавов системы Al-Be-Sa кислородом воздуха. Показано, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону.
  6. Исследовано влияние степени деформации, разработанных на основе системы Al-Be-Sa, сплавов на их коррозионно-электрохимические свойства. При степени деформации сплавов 80% скорость их коррозии снижается на 30-50%, по сравнению с чистым алюминием. В результате проведенных исследований выбран оптимальный состав сплавов для использования в кабельной технике в качестве защитной оболочки.
  7. Высокие механико-технологические и антикоррозионные свойства разработанного сплава оптимального состава позволяют, при изготовлении из них оболочки силовых кабелей, на 15% уменьшить толщину покрытия, при этом несколько не уменьшая срок службы кабеля. При объеме использования сплава 1000 тн/год в кабельной промышленности экономия алюминия составляет 150 тн.

Основные результаты диссертации изложены  
в следующих работах:

1. Цой В.Д., Ганкев И.И., Назаров Х.М., Ганиева Н.И. Некоторые политепмические сечения системы Al-Be-Sa // Доклады АН Республики Таджикистан, 1996, Т.39, № 11-12, С. 40-42.
2. Цой В.Д., Назаров Х.М., Ганиева И.И. Ликвидус системы Al-Be-Be<sub>13</sub>Sa-SaAl<sub>2</sub> // Доклады АН Республики Таджикистан, 1997, Т.40, № 1-2, С. 59-61.

3. Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Ганиев И.Н., Азимов И.С. Политермические разрез и поверхность ликвидуса системы  $Al-Be-Be_{13}Sr-SrAl_2$  // Доклады АН Республики Таджикистан. 1996. Т. 39. №11-12. С. 43-47.
4. Ганиева Н.И., Цой В.Д., Назаров Х.М., Ганиев И.Н., Азимов И.С. Изотермические сечения систем  $Al-Li-Ca$  и  $Al-Li-Sr$  при 423 К // Доклады АН Республики Таджикистан. 1997. Т. 40. №1-2. С. 62-65.
5. Цой В.Д., Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Ганиев И.Н. Структурообразование и фазовые превращения в сплавах алюминия с бериллием и кальцием. // ДепонТадЖИИЦентре. Вып. 2. 1997. №43(1134). 6 с.
6. Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Азимов И.С. О взаимодействия компонентов в системе  $Al-Li-Sr$ . // Тезисы докл. юбилейной науч. конф., посвященной 95-летию со дня рождения академика АН РТ. В.И. Никитина. Душанбе. 1997. С. 14-15.
7. Назаров Х.М., Ганиева Н.И., Азимов И.С. Диаграмма состояния системы  $Al-Be-Sr$  // Там же. С. 16-17.
8. Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Каримов Н.К., Мухидинов Х.М. Фазовые равновесия в системе  $Al-Be-Ba$  // Доклады АН Республики Таджикистан. 1998. Т. 41. №1-2. С. 45-47.
9. Ганиева Н.И., Каримов Н.К., Назаров Х.М., Худойназаров А.А. Ликвидус системы  $Al-Be-Ba$  // Доклады АН Республики Таджикистан. 1998. Т. 41. №11-12. С. 81-84.
10. Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Цой В.Д. О взаимодействия алюминия с бериллием и щелочноземельными металлами // Вестник Педагогического Университета (серия естественных наук). Душанбе. ТПУ. 1998. З. С. 124.
11. Назаров Х.М., Ганиева Н.И., Цой В.Д. Псевдодвойные разрез и поверхность ликвидуса системы  $Al-AlLi-SrAl_2Li_2-SrAl_2$  // Там же. С. 125.
12. Ганиева Н.И., Назаров Х.М., Ганиев И.Н. Фазовые равновесие систем  $Al-Li-Ca(Sr, Ba)$  при 423 К. // Известия РАН. Металлы. 1999. №5. С. 107-108.
13. Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Ганиева Н.И. Политермические разрез и поверхность ликвидуса системы  $Al-AlLi-SrAl_2Li_2-SrAl_2$  // Известия РАН. Металлы. 1999. №6. С. 123-125.
14. Курсонова М.З., Назаров Х.М., Ганиева Н.И., Олимов Н.С. Кинетика окисления жидких алюминидо-кальциевых сплавов, легированных бериллием // Вестник ТПУ. 1999. №1. С. 36-39.
15. Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Ганиева Н.И. Система  $Al-Li-Ca$  в области, богатой алюминием. // Известия РАН. Металлы. 2000. №3. С. 124-127.