

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
М.С. ОСИМИ

На правах рукописи

ХАЛИМОВА МАВДУДА ИСКАНДАРОВНА

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор **Джураев Т.Д.**

Душанбе – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЛЮМИНИЕМ И РЕДКОЗЕМЕ- ЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	8
1.1. Особенности электронного строения бериллия и его аналогов	8
1.2. Диаграммы состояния двойных систем Al-Be, Al-РЗМ и Be-РЗМ.....	15
1.3. Получение и области применения бериллия и его сплавов ..	26
ГЛАВА II. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ВИДОВ ВЗАИМО- ДЕЙСТВИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	32
2.1. Систематизация видов взаимодействия в двойных системах на основе бериллия	32
2.2. Прогноз взаимной растворимости бериллия с другими элементами в жидком и твёрдом состояниях	42
2.3. Образование металлических соединений в системах бериллия с другими элементами	57
2.4. Образование невариантных превращений и невариантных точек в системах бериллия с другими элементами.....	64
ГЛАВА III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	70
3.1. Расчёт параметров взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы	70
3.2. Параметры взаимодействия и прогноз разновидности расплаивающихся систем бериллия с элементами периодической таблицы	71
3.3. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях в системах бериллия с редкоземельны- ми металлами (РЗМ) и построение их диаграмм состояния. .	75
3.4. Расчёт границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем алюминий-бериллий-РЗМ.....	84

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Be-La, Be-Yb и Al- Be-La И ПОСТРОЕНИЕ ИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ	89
4.1. Исходные материалы, синтез и методика исследования сплавов	89
4.2. Диаграммы состояния систем бериллий-лантан и бериллий- иттербий	93
4.3. Совместная растворимость бериллия и лантана в алюминии и построение изотермического сечения тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием.	97
4.4. Влияние лантана на механические свойства и кинетику окисления сплава Al+1%Be	101
ВЫВОДЫ	107
ЛИТЕРАТУРА	108
ПРИЛОЖЕНИЕ.	117

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Исходя из этого, актуальность темы диссертации заключается в получении результатов теоретических и практических разработок, направленных на применение расчётных методов по построению двойных и тройных диаграмм состояния на основе бериллия с другими элементами и определению термодинамических параметров их взаимодействия с помощью

заранее составленных программ на ЭВМ с использованием минимального количества экспериментальных данных.

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

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

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие основные задачи:

- систематизированы виды взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы и выявлены в них общие закономерности фазовых равновесий;
- спрогнозированы типы взаимодействия компонентов в расслаивающихся системах на основе бериллия с применением статистических и термодинамических критериев;
- построены с применением уравнений двухзонной модели и теории идеальных и регулярных растворов расчётные диаграммы состояния двойных и тройных систем на основе бериллия;
- изучено влияние лантана на механические свойства и кинетику окисления алюминиево-бериллиевого сплава.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых, разноимённых частиц и степень ближнего порядка) бериллия с элементами периодической таблицы;
- методами прогноза и расчёта построено 34 двойных и тройных диаграмм состояния систем на основе бериллия;

- экспериментально построены двойные диаграммы состояния систем Ве-La и Ве-Yb;
- экспериментально установлена совместная растворимость Ве и La в алюминии и построено изотермическое сечение системы Al-Ве-La в области богатой алюминием.

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

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на I-ой Международной научно-технической конференции «Генезис, теория и технология литых материалов» (Владимир, Россия, 2002 г.); Межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летиям г.Душанбе и Министерству образования РТ «Достижения в области металлургии и машиностроения РТ» (Душанбе, 2004 г.); Республиканской

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 13 статей, 6 из них в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 тезиса докладов, 1 монография и 2 малых патента на изобретение.

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

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

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЛЮМИНИЕМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Особенности электронного строения бериллия и его аналогов

Щелочноземельные металлы (ЩЗМ) – элементы главной подгруппы второй группы периодической таблицы Д.И.Менделеева. В этой подгруппе находятся следующие элементы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Их общее название возникло из-за аналогии между окислами типичных металлов этой группы (CaO, SrO, BaO) и окислами щелочных металлов, а также окисью алюминия – типичным представителем тугоплавких и труднорастворимых окислов, названных «землями». Все металлы этой подгруппы имеют на последнем электронном уровне два валентных электрона на заполненных s^2 или s^2p^6 -оболочках. Из-за различия в строении второй снаружи оболочки бериллий, имеющий электронную конфигурацию $1s^22s^2$, значительно отличается по свойствам от остальных щелочноземельных металлов [1].

Типичные свойства элементов главной подгруппы II группы последовательно меняются от кальция к радю. Свойства бериллия и магния отчасти отклоняются от общих свойств группы: бериллий несколько похож на алюминий, а магний - на цинк. Химические свойства элементов главной подгруппы II группы определяются тем, что их атомы всегда легко отдают два электрона и образуют двухвалентные электроположительные ионы. Эти ионы отличаются от ионов щелочных металлов (с тем же числом электронов) меньшим значением ионного радиуса, так как более сильное притяжение электронов положительным зарядом ядра вызывает сжатие.

Благодаря большому электронному сродству щелочноземельные металлы никогда не встречаются в природе в свободном состоянии, а только в виде соединений (силикатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов, фосфатов и

т.д.). По распространению в природе кальций занимает первое место, за ним идет магний, барий, стронций и, наконец, бериллий, соединения которого встречаются очень редко. Содержание бериллия в земной коре составляет $6.0 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Самые важные минералы бериллия – силикаты.

Берилл, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, содержит 14.15 % бериллия. Он встречается в виде прозрачных гексагональных призм, окрашенных в различные цвета: зеленовато-белый, жёлтый, зеленовато-жёлтый, светло-зелёный, иногда розовый. По цвету различают изумруд (светло-зелёные прозрачные кристаллы), аквамарин (голубые прозрачные кристаллы), воробьевит (розовые прозрачные кристаллы), гелиодор (жёлтые прозрачные кристаллы). Все разновидности берилла имеют стеклянный блеск, твёрдость 7.5-8 по шкале Мооса и плотность 2.53-2.91 г/см³. В пегматитах бериллу сопутствует кварц, ортоклаз, слюда, флюорит, хризоберилл, лепидолит, фенакит, топаз, корунд, турмалин, касситерит, колумбит и другие минералы.

Хризоберилл, $\text{Be}[(\text{AlO}_2)_2]$, содержит 19.8 % окиси бериллия и встречается в виде золотистых кристаллов (жёлтых, зеленовато-жёлтых, иногда зелёных) с плотностью 3.5-3.8 г/см³ и твёрдостью 8.5 по шкале Мооса.

Фенакит, Be_2SiO_4 , содержит 45.5 % окиси бериллия и очень редко встречается в залежах; прозрачные призматические кристаллы окрашены в жёлтый цвет, их твёрдость по шкале Мооса 7.5, плотность 2.96-3 г/см³.

Гельвин, $\text{Mn}_8[(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2]$, содержит 13.6 % окиси бериллия и встречается в виде жёлтых (или жёлто-коричневых, красно-коричневых, редко зелёных) полупрозрачных кубических кристаллов, твёрдость которых 6-6.5 по шкале Мооса и плотность 3.16-3.36 г/см³.

Бериллий – светло-серый блестящий металл, его атомы имеют структуру $2s^2$, валентность II, заряд 2+. Ионы бериллия при кристаллизации металла приобретают гексагональную кристаллическую решётку. У него меньший атомный радиус и атомный объем, чем у остальных элементов группы, и малая плотность – 1.86 г/см³ при 20°. Наиболее важные физико-химические свойства бериллия приведены в табл.1.

Физико-химические свойства бериллия [1]

№/№ п/п	Свойства элемента	Бериллий (Be)
1.	Цвет	Светло-серый
2.	Кристаллическая структура	ГЦК
3.	Атомный номер	4
4.	Атомный вес	9.0122
5.	Атомный радиус, А	1.12
6.	Радиус иона Me^{2+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0.34; 0.31; 0.35
7.	Атомный объем при 20°, $см^3/г-атом$	4.85
8.	Плотность при 20°, $г/см^3$	1.86
9.	Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	60
10.	Твердость по шкале Мооса	4
11.	Температура плавления, °С	1284
12.	Скрытая теплота плавления, $кДж/г$	1089.4
13.	Температура кипения, °С	2967
14.	Удельная теплоемкость при 20°, $кДж/г·град$	1.663
15.	Коэффициент теплопроводность λ , $кал·см^{-1}·сек^{-1}·град^{-1}$ (при 0°)	0.38
16.	Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ при 0°, $ом·см$	6.6
17.	Электропроводность ($Hg=1$)	10.4
18.	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$, эл.-магн.ед. (при 18°)	- 1.0
19.	Теплота образования атомов в газообразном состоянии, $ккал$ (при 25°)	76.63

По сравнению с другими щелочноземельными металлами бериллий самый тугоплавкий ($t_{пл.} = 1284^\circ$), самый высококипящий ($t_{кип.} = 2967^\circ$); у него

самая высокая теплота образования атомов в газообразном состоянии (76.63 ккал при 25°); диамагнитен; его твердость 4 по шкале Мооса; он прочен, пластичен, ковок, хорошо обрабатывается горячим прессованием.

Металлический бериллий вводят в сплавы для улучшения прочности и пластичности металлических изделий [2, 3]. Известны многочисленные сплавы металлического бериллия с медью, никелем, магнием, алюминием и другими металлами. Интерметаллические соединения бериллия, названные «бериллидами», плавятся при высокой температуре и обладают большой твердостью. Так, NbBe_2 имеет $t_{\text{пл.}} = 1880^\circ$, $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$ плавится при 1980° и ZrBe_{13} – при 1920° .

Теплопроводность бериллия низкая, а электропроводность почти в 5 раз ниже, чем у меди, но в 10 раз выше, чем у ртути. В спектре бериллия три цвета: зеленый, голубой, индиго. Бериллий в 16-17 раз более прозрачен для рентгеновских лучей, чем алюминий.

С химической точки зрения бериллий – активный металл, с высоким сродством к кислороду, галогенам и другим элементам. В сухом воздухе бериллий устойчив к коррозии, так как на его поверхности образуется защитная пленка BeO . Нагретый порошок бериллия горит в сухом кислороде ярким пламенем с образованием BeO . В комнатном состоянии при нагревании выше 800° бериллий окисляется до BeO . При нагревании металлический бериллий разлагает воду с образованием Be(OH)_2 и выделением водорода.

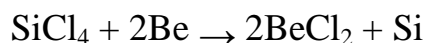
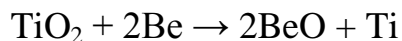
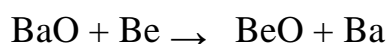
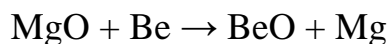
Порошкообразный металлический бериллий взаимодействует при нагревании с галогенами (интенсивно горит во фторе и хлоре), серой, селеном, теллуром, азотом, фосфором, углеродом и кремнием:



Благодаря большому сродству к кислороду и галогенам металлический бериллий восстанавливает при нагревании в вакууме многочисленные

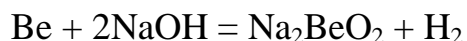
окислы, гидроокиси, галогениды, фосфаты, арсенаты, силикаты бораты.

Ниже приведены примеры реакций восстановления:



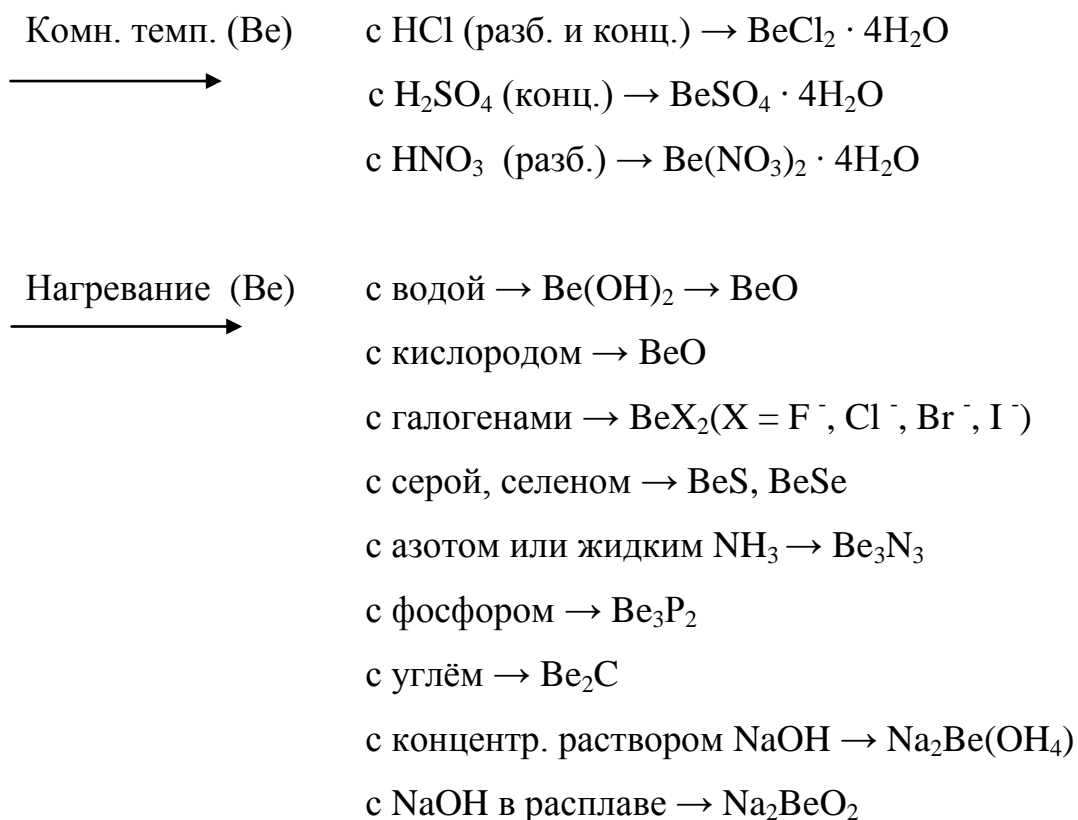
При нагревании металлического бериллия в газообразном аммиаке до 1000° образуется Be_3N_2 ; в токе ацетилена при 450° образуется BeC_2 .

Нормальный потенциал бериллия – 1.69 в для системы Be/Be^{2+} при 25°. Бериллий обладает амфотерными свойствами и растворяется, как алюминий, в концентрированных кислотах (кроме HNO_3 , в которой он пассивируется) и сильных основаниях с выделением водорода и образованием солей или гидросоединений. Разбавленная или концентрированная соляная кислота и разбавленные серная и азотная кислоты реагируют с бериллием как на холоду, так и при нагревании, образуя соли и выделяя водород. Концентрированная серная кислота при нагревании растворяет бериллий; при этом выделяется двуокись серы (или даже сероводород). HCl , HBr и HI в газообразном состоянии легко взаимодействуют с бериллием при температуре сублимации образующегося галогенида. Если растворять порошкообразный металлический бериллий в расплавленных гидроокисях щелочных металлов, то образуются бериллаты и выделяется водород:



Органические кислоты (уксусная, лимонная, яблочная и другие) слабо взаимодействуют с металлическим бериллием, так как этому препятствует слой окиси BeO на поверхности металла. Благодаря химической активности металлический бериллий вытесняет серебро, таллий, олово и свинец из раствора галогенидов. Замещение бериллием цинка, ртути, никеля или кобальта в водных растворах их солей идет быстрее в спиртовой или

аммиачной среде. Более наглядно химическая активность бериллия показана на следующей схеме, из которой видно, что бериллий даже при комнатной температуре и незначительном нагревании вступает в химическое взаимодействие со многими веществами и элементами, соответственно.



С физиологической точки зрения металлический бериллий и его соединения ядовиты. Порошок и пары, которые попадают в организм человека через дыхательные пути, опасны. Отравление бериллием, называемое «бериллезом» может привести к смерти.

Элемент бериллий с точки зрения его физико-химических особенностей всегда привлекал внимание исследователей. Это вызвано положением его в периодической системе и особенностями электронной структуры атома. В самом деле, бериллий является последним элементом, имеющим в структуре только s-электроны $1s^2, 2s^2$. Однако строение атома бериллия стало известно лишь в начале 20 века. До тех пор, пока строение атома бериллия было не известно, основное внимание, естественно, уделялось оценке особенности химического поведения бериллия и его

сходства и различия с аналогами по подгруппе, элементами, соседними по диагонали, а также с элементами, расположенными с ним в одном периоде. Такой подход к изучению свойств бериллия находится в тесной связи с изучением о периодичности. Именно поэтому Д.И. Менделеев и его последователи, главным образом авторы различных учебников по общей и неорганической химии, описывали свойства бериллия, сравнивая их со свойствами магния, кальция, стронция, бария (вертикальное сходство), лития, бора (горизонтальное сходство) и, наконец, алюминия (диагональное сходство).

Вертикальное сходство. Как известно [4-7], значительная близость элементов II-й группы наблюдается только у так называемых щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba. Уже магний значительно от них отличается и по растворимости гидроксида и по растворимости многих солей. Но еще большие отличия имеют соединения бериллия. Если гидроксиды кальция, стронция и бария являются сильными основаниями и их соли мало подвержены гидролизу, то гидроксид магния – основание средней силы и соли магния гидролизуются водой. Гидроксид бериллия является соединением амфотерным.

Горизонтальное сходство. Сравнивая свойства бериллия и лития, Д.И. Менделеев отмечал, что основные свойства окиси бериллия менее выражены, чем у окиси лития, подобно тому, как у окиси бора они менее выражены, чем у окиси бериллия. Говоря о соотношении свойств по горизонтали, отмечая постепенное падение основности от лития к бору, Менделеев указывал, что «хлористый бериллий летучее хлористого лития, а еще больше того летучесть хлористого бора».

Диагональное сходство. Как известно, сам Д.И. Менделеев не занимался изучением свойств бериллия, однако он на основании имевшихся в его распоряжении данных впервые высказал идею диагонального сходства бериллия и алюминия. Трудности, стоявшие перед великим химиком при определении места бериллия в периодической системе заставили его более

внимательно, чем в случае других элементов, приглядеться к свойствам бериллия по горизонтали, вертикали и диагонали. Кристаллографическое подобие минералов бериллия и алюминия, сыгравшие решающую роль в открытии элемента, было первым проявлением этого сходства. Оба металла устойчивы к действию кислот (в связи с образованием на поверхности очень прочной пленки окисла), а окислы BeO и Al_2O_3 высокоплавкие и летучи. Важную роль в специфике открытия бериллия сыграла высокая степень изоморфизма соединений бериллия и алюминия. Сравнительно позднее открытие бериллия объясняется трудностью различия окислов бериллия и алюминия. Впервые высказанная Д.И. Менделеевым на примере бериллия и алюминия идея диагонального сходства получила дальнейшее развитие в трудах В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, В.В. Щербины и других. Логическая схема, предложенная Менделеевым ($\text{Be} : \text{Al} = \text{Li} : \text{Mg} = \text{B} : \text{Si}$) и дающая лишь качественные характеристики бериллия и соседних с ним «диагональных» элементов, получила количественную интерпретацию в трудах крупнейшего русского геохимика А.Е. Ферсмана [4-7].

1.2. Диаграммы состояния двойных систем Al-Be, Al-РЗМ и Be-РЗМ

Диаграмма состояния системы Al-Be. Построенная по совокупности работ [8-16] диаграмма состояния системы алюминий-бериллий представлена на рис.1. Данная система характеризуется наличием эвтектики из двух предельных твёрдых растворов на основе Al и Be. В ней установлены полная смешиваемость в жидком состоянии и отсутствие соединений. Эвтектическая точка диаграммы Al-Be соответствует 645°C и 2.5% (ат.) Be. Растворимость бериллия в твердом алюминии при температуре 600°C составляет примерно 0.02-0.03% (ат.), при температуре 500°C – 0.005-0.1% (ат.) и практически равна нулю при более низких температурах. Растворимость алюминия в бериллии принята равной 0.02% (ат.), изменяется от $0.034 \pm 0.015\%$ (ат.) при температуре 795°C до $0.10 \pm 0.06\%$ (ат.) при температуре 1040°C .

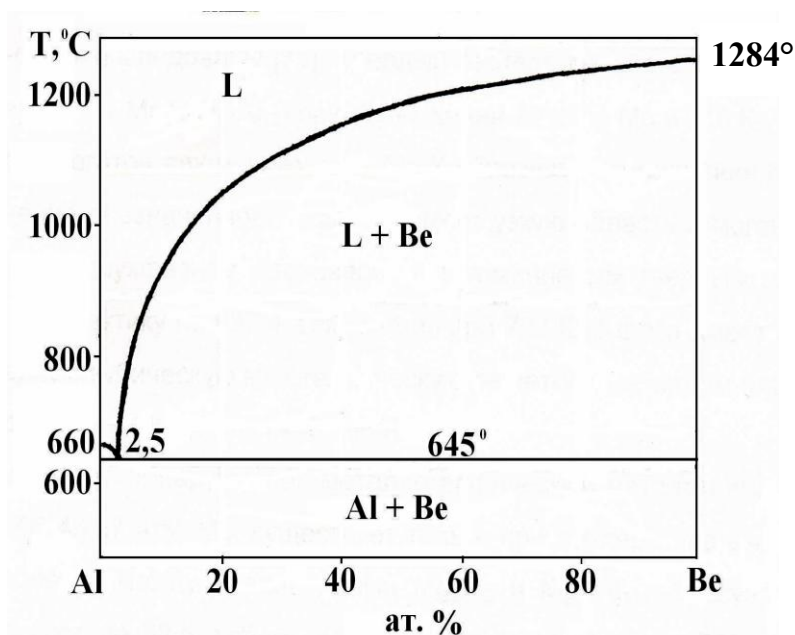


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al-Be [12].

Бериллиевая фаза в сплавах, богатых алюминием, $\alpha(\text{Be})$ имеет гексагональную решетку (пространственная группа $P6_3/mmc$; 2 атома в элементарной ячейке), с параметрами: $a = 0.2286$ нм, $c = 0.3584$ нм [12]. Кубическая фаза $\beta(\text{Be})$ существует только при температуре $>1227^\circ\text{C}$ и может присутствовать только в сплавах, содержащих $<15\%$ Al. По мере увеличения содержания бериллия параметр решетки алюминия уменьшается, но значение 0.4047 нм для сплава с 0.04% Be маловероятно.

Диаграммы состояния систем Al-РЗМ. Большой интерес к алюминиевым сплавам привёл к тому, что к настоящему времени изучены и построены диаграммы Al-РЗМ в полном интервале концентрации, отсутствуют лишь сведения о диаграмме состояния системы алюминий-прометий. Двойные диаграммы состояния Al-РЗМ относятся к диаграммам эвтектического типа и характеризуются наличием от двух до шести интерметаллических соединений. Все известные диаграммы состояния систем Al-РЗМ, где РЗМ – лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, иттрий и скандий – однотипны и представляют собой близкое подобие диаграммы состояния алюминия с кальцием (рис. 2).

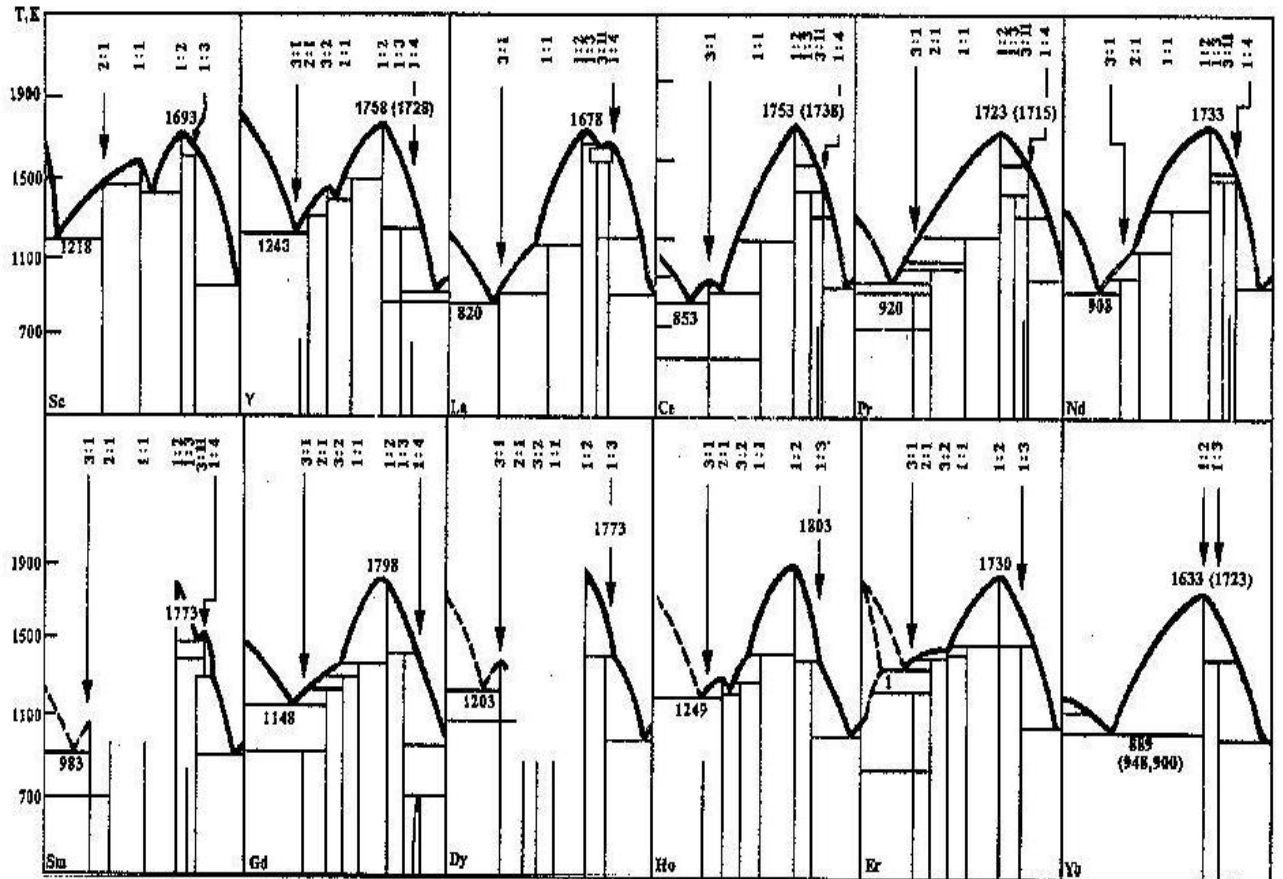


Рис.2. Диаграммы состояния систем Al-РЗМ [8-16].

В богатой алюминием части диаграммы состояния образуется эвтектика при концентрации $\sim 10\%$ (по массе) РЗМ. Температура эвтектики в этих системах изменяется от 625° до 655°C . В таблице 2 приведены координаты эвтектических равновесий в системах алюминий-РЗМ.

С алюминиевым твёрдым раствором находятся в равновесии соединения $\text{РЗМ}_3\text{Al}_{11}$ (где РЗМ-La, Ce, Pr, Nd, Eu) или РЗМAl_3 (где РЗМ-Sm, Yb, Dy, Ho, Er, Tm). Оба соединения образуются по перитектическим реакциям, за исключением $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, SmAl_3 , т.е., с увеличением атомного номера РЗМ в системах алюминия первой половины ряда от лантана до европия (за исключением самария) в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором находится соединение типа $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, а в системах от диспрозия до иттербия - соединение РЗМAl_3 .

Координаты нонвариантных эвтектических равновесий в системах алюминий-редкоземельный металл [12]

РЗМ	Состав эвтектики, % (ат.)		Температура эвтектики, К	Состав эвтектики, % (ат.)		Температура эвтектики, К
	Al	РЗМ		Al	РЗМ	
Sc	99.70	0.30	982	57.00	43.00	1423
Sc	-	-	-	13.00	87.00	1218
Y	92.96	3.08	911	43.10	56.90	1358
Y	-	-	-	24.55	75.45	1243
La	97.00	3.00	915	25.00	75.00	843
La	77.00	23.0	1993	-	-	-
Ce	96.00	4.00	910	15.00	85.00	898
Ce	-	-	-	30.80	69.20	913
Pr	95.00	5.00	910	25.00	75.00	937
Nd	93.00	7.00	927	15.00	85.00	908
Sm	97.00	3.00	906	20.80	79.20	983
Sm	81.10	19.9	1501	-	-	-
Gd	95.00	5.00	923	25.70	74.30	1148
Tb	98.20	1.80	917	-	-	-
Dy	91.25	8.75	910	-	-	1203
Ho	97.50	2.50	920	-	-	-
Eu	98.80	1.20	928	24.20	75.80	1273
Er	-	-	-	43.20	56.80	1328
Tm	98.30	1.70	918	-	-	-
Yb	96.00	4.00	998	22.50	77.50	948

Соединения РЗМА_2 установлены во всех системах РЗМ с алюминием, которые имеют кубические кристаллические решётки типа MgCu_2 , а соединения РЗМА_2 с гексагональными решётками типа MgGd обнаружены

во всех системах, кроме европия и иттербия. Оказалось, что алюминий с РЗМ цериевой подгруппы имеет большее число соединений, чем с иттриевой. Это можно объяснить или сложностью гексагональной структуры РЗМ цериевой подгруппы, или недостаточным исследованием соединений с РЗМ иттриевой подгруппы.

За последнее время многие исследователи, применяя более чистые металлы, а также метод рентгенографического анализа, провели дополнительные работы по этим системам и получили более точные данные. В качестве примера и анализа ниже приводятся некоторые диаграммы состояния систем Al-РЗМ.

Диаграмма состояния системы Al-Sc наиболее полно исследована [12]. Характерным признаком исследованной диаграммы состояния является образование четырёх химических соединений (рис.3): Al_3Sc , Al_2Sc , AlSc и $AlSc_2$, которые имеют узкие интервалы гомогенности. Соединения Al_3Sc и $AlSc_2$ плавятся инконгруэнтно при температурах 1320° и 1195°C , соответственно, а соединения Al_2Sc и AlSc плавятся конгруэнтно при температурах 1420° и 1300°C , соответственно. В системе наблюдаются три эвтектических превращения: $Ж \rightleftharpoons (AlSc_2 + \alpha Sc)$ при $\sim 87\%$ (ат.) Sc и 945°C , $Ж \rightleftharpoons (Al_2Sc + AlSc)$ при $\sim 43\%$ ат.% Sc и 1150°C и эвтектика со стороны алюминия $Ж \rightleftharpoons (Al + Al_3Sc)$, близкая по составу к чистому алюминию, при температуре 655°C и содержании 0.36% (ат.) Sc.

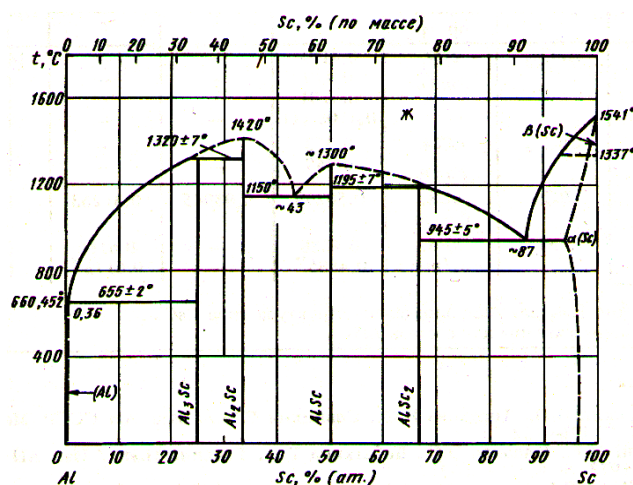


Рис.3. Диаграмма состояния системы алюминий-скандий [12].

Алюминий и скандий сплавляются в жидком состоянии при всех концентрациях. По данным работы [12] растворимость скандия в твёрдом алюминии составляет при температурах: 655°; 640°; 600°; 500°С, соответственно, 0.24; 0.13; 0.09; 0.03 % (ат.) Sc.

Система алюминий-иттрий была исследована во всех интервалах концентраций [12] (рис.4). Взаимодействие иттрия с алюминием протекает по сложной схеме. В системе обнаружено пять интерметаллических соединений: Al_3Y , Al_2Y , AlY , Al_2Y_3 и AlY_2 .

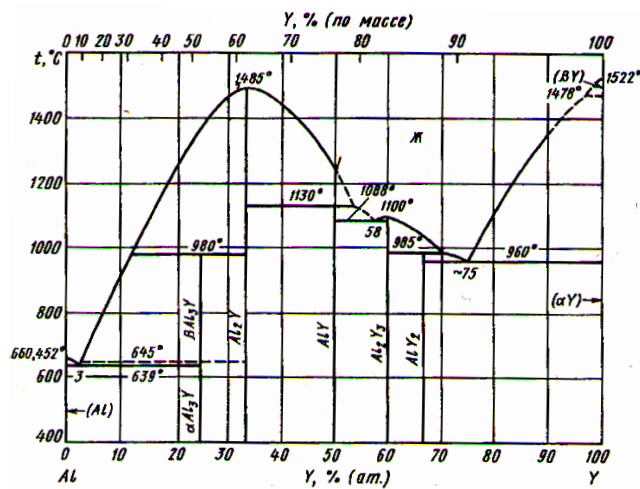


Рис.4. Диаграмма состояния системы алюминий-иттрий [12].

Соединения Al_2Y и Al_2Y_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1485° и 1100°С, соответственно. Соединения Al_3Y , AlY и AlY_2 образуются по перитектическим реакциям при температурах 980°, 1130° и 985°С, соответственно. В системе имеют место два эвтектических превращения: $Ж \rightleftharpoons (Al + Al_3Y)$ при температуре 639°С и содержании ~43 % (ат.) иттрия и $Ж \rightleftharpoons (Y + AlY_2)$ при 960°С и 75 % (ат.) Y. Растворимость иттрия в твёрдом алюминии составляет при температурах 500°, 600° и 620°С, соответственно, 0.024; 0.039; 0.046 % (ат.).

В системе алюминий-лантан (рис.5) [12] образуется шесть интерметаллических соединений $Al_{11}La_3$, Al_3La , Al_xLa , Al_2La , $AlLa$ и $AlLa_3$. Соединения $Al_{11}La_3$ и Al_2La плавятся конгруэнтно при температуре 1240° и 1405°С, соответственно.

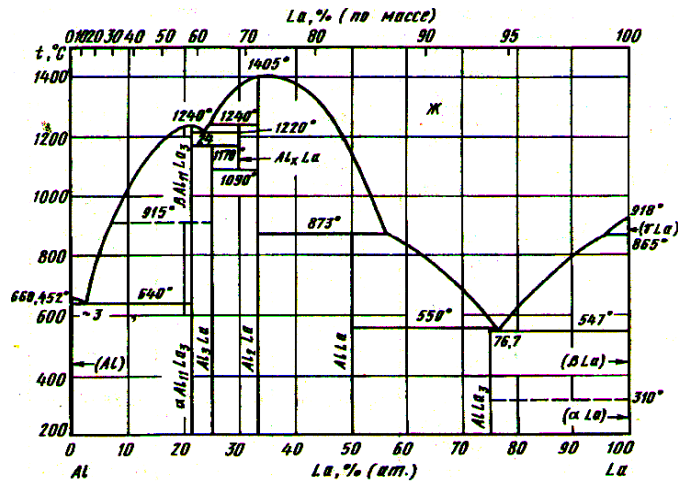


Рис.5. Диаграмма состояния системы алюминий-лантан [12].

Соединения Al_3La , Al_xLa , $AlLa$ и $AlLa_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1170° , 1240° , 873° и 550°C , соответственно. В сплавах системы кристаллизуются три эвтектики $(Al + Al_{11}La_3)_\Delta$ при температуре 640°C , $(Al_{11}La_3 + Al_xLa)_\Delta$ при 1220°C и $(La + AlLa_3)_\Delta$ при температуре 547°C . Предположительно при температуре 915°C соединение $Al_{11}La_3$ претерпевает полиморфное превращение. Алюминий не растворяется в твёрдом лантане. Растворимость лантана в твёрдом алюминии, определённая методами микроструктурного анализа, измерениями электросопротивления и микротвёрдости при температурах 620° , 600° и 500°C составляет 0.006, 0.002 и $<0.002\%$ (ат.), соответственно.

Система алюминий-церий была исследована в полном интервале концентраций [12] (рис.6). В ней обнаружено пять соединений Ce_3Al , $CeAl_2$, $CeAl$, Ce_3Al_{11} и $CeAl_3$.

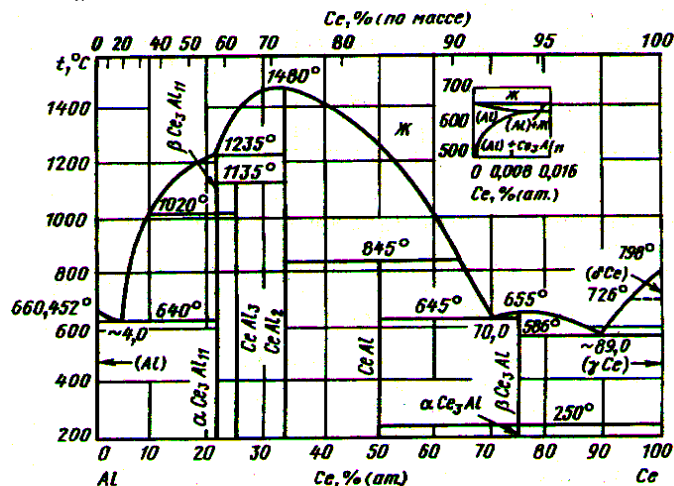


Рис.6. Диаграмма состояния системы алюминий-церий [12].

Соединения Ce_3Al и CeAl_2 плавятся конгруэнтно при температурах 655° и 1480°C , соответственно, а CeAl и $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ образуются по перитектическим реакциям $(\text{Ж} + \text{CeAl}_2) \leftrightarrow \text{CeAl}$ при температуре 845°C и $(\text{Ж} + \text{CeAl}_2) \leftrightarrow \beta\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ при температуре 1235°C . Соединение CeAl_3 образуется по перитектоидной реакции $(\text{CeAl}_2 + \beta\text{Ce}_3\text{Al}_{11}) \leftrightarrow \text{CeAl}_3$ при температуре 1135°C . Соединения $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ и Ce_3Al претерпевают полиморфные превращения при температурах 1020° и 250°C , соответственно. В сплавах кристаллизуются три эвтектики по реакциям: $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Al} + \alpha\text{Ce}_3\text{Al}_{11})$ при содержании $\sim 4.0\%$ (ат.) Ce и температуре 640°C ; $\text{Ж} \rightleftharpoons (\beta\text{Ce}_3\text{Al} + \text{CeAl})$ при $\sim 70,0\%$ (ат.) Ce и 645°C и $\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{Ce} + \beta\text{Ce}_3\text{Al}$ при $\sim 89,0\%$ (ат.) Ce и 580°C . Растворимость церия в алюминии составляет $\sim 0,01\%$ (ат.) Ce при температуре 640°C .

Наиболее полный уточнённый вариант диаграмм состояния систем Al-Pr и Al-Nd приведены в работе [12]. Данные системы характеризуются образованием шести интерметаллических соединений, среди которых лишь Al_2Pr и Al_2Nd плавятся с открытым максимумом. Остальные интерметаллиды кристаллизуются по перитектическим реакциям. Соединение Pr_3Al типично для первых элементов лантаноидной группы – La, Ce, Pr и Nd. Однако переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ модификаций наблюдается только для Ce_3Al и AlPr_3 . В системах Al-Pr и Al-Nd образуются две эвтектики: $(\text{Al} + \alpha\text{Al}_{11}\text{Pr}_3)_\ominus$ и $(\text{AlPr}_2 + \alpha\text{Pr})_\ominus$ при температурах 640° и 650°C и содержании ~ 5 и $\sim 82\%$ (ат.) Pr, соответственно, а также $(\text{Al} + \alpha\text{Al}_{11}\text{Nd}_3)_\ominus$ и $(\text{AlNd}_3 + \alpha\text{Nd})_\ominus$ при температурах 640° и 635°C и содержании ~ 8 и $\sim 85\%$ (ат.) Nd, соответственно. Известно, что они существуют в двух полиморфных модификациях - ромбической и тетрагональной.

Диаграмма состояния алюминий-самарий исследована частично. Со стороны алюминия образуется эвтектика между алюминием и Al_3Sm при температуре 633°C и содержании $\sim 3\%$ (ат.) Sm. Высокотемпературная модификация данной фазы – это $\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$, которая распадается на Al_3Sm и жидкость при охлаждении ниже 1066°C .

Соединению $\alpha\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ свойственна объёмноцентрированная тетрагональная решётка (пространственная группа $14/mmm$, 10 атомов в элементарной ячейке) с периодом решётки $a = 0.428$ нм; $c = 0.990$ нм, она изоморфна соединению BaAl_4 . Решётка модификации $\beta\text{Al}_{11}\text{Sm}_3$ орторомбическая (пространственная группа Imm , 20 атомов в элементарной ячейке) с периодом решётки $a = 0.444$ нм, $b = 0.638$ нм, $c = 1.362$ нм; соединение изоморфно UAl_4 . Решётка соединения Al_3Sm гексагональная (пространственная группа $P6_3/mmc$, 8 атомов в элементарной ячейке) с периодом решётки, $a = 0.635$ нм, $c = 0.459$ нм. В системе также установлено существование интерметаллида Al_2Sm , который плавится с открытым максимумом при 1500°C .

В системе алюминий-гадолиний обнаружены соединения Al_3Gd , Al_2Gd , AlGd , Al_2Gd_3 и AlGd_2 . Интерметаллиды Al_3Gd , AlGd , Al_2Gd_3 и AlGd_2 образуются по перитектическим реакциям при 1125° , 1075° , 980° и 950°C , соответственно. Соединение Al_2Gd плавится с открытым максимумом при 1525°C . Эвтектика со стороны алюминия содержит $\sim 2\%$ (ат.) Gd и плавится при 650°C , со стороны второго компонента - $\sim 77.0\%$ (ат.) Gd и плавится при 875°C . Растворимость гадолиния в твёрдом алюминии практически отсутствует.

Диаграммы состояния систем Ве-РЗМ. Диаграммы состояния систем бериллия с редкоземельными металлами (кроме Y и Yb) не построены. В системах установлено существование соединений РЗМBe_{13} , имеющих ГЦК решетку типа NaZn_{13} (символ Пирсона $cF112$, пр.гр. $Fm\bar{3}c$). Значения параметров элементарной ячейки соединений для систем Ве-РЗМ приведены в табл.3. Соединения получены как путём непосредственного сплавления Ве с РЗМ, так и предварительным восстановлением окиси РЗМ бериллием с последующим сплавлением компонентов [12]. Соединения РЗМBe_{13} имеют переменный состав, о чём свидетельствуют данные измерения параметра решетки (табл.3). В системе Ве-Sc наряду с соединением ScBe_{13} , также установлено образование двух промежуточных соединений: $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$, ScBe_5 .

Кристаллическая структура соединений систем Ве-РЗМ

№/№ п/п	Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм	
				а	с
1.	ScBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.010	-
	Sc ₂ Be ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	hP38, P6 ₃ /mmc	0,761	0.750
	ScBe ₅	CaCu ₅	hP6, P6/mmm	0.455	0.350
2.	YBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0237-1.0254	-
3.	LaBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0440-1.0460	-
4.	CeBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0370-1.0380	-
5.	PrBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0367-1.0398	-
6.	NdBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0352-1.0374	-
7.	PmBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.033	-
8.	SmBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0251-1.0325	-
9.	EuBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0280-1.0300	-
10.	GdBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0271-1.0280	-
11.	TbBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0247-1.0254	-
12.	DyBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0233-1.0240	-
13.	HoBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0219-1.0225	-
14.	ErBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0203-1.0215	-
15.	TmBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0189-1.0199	-
16.	YbBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0182-1.0190	-
17.	LuBe ₁₃	NaZn ₁₃	cF112, Fm3c	1.0170-1.0177	-

На основании результатов микроструктурного, термического и дюрOMETрического анализов сплавов, содержащих от 1 до 52.2% (по массе) La, установлено, что при температуре, близкой к температуре плавления чистого Ве и содержании 0.13% (ат.) La, кристаллизуется эвтектика: (Ве) + LaBe₁₃. Растворимость La в бериллии как при температуре 1000°C, так и при комнатной температуре соответствует ≤ 0.065 % (ат.). Также была исследована взаимная растворимость Се и Ве при различных температурах,

но полученные значения неоднозначны. Предполагается, что La и Ce понижают температуру полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ в бериллии [12].

Ориентировочная диаграмма состояния Ве-У приведена на рис.7. В сплавах системы существует единственное соединение YBe_{13} , которое образует две эвтектики: с иттрием и бериллием, соответственно, при температурах 1070 и $\sim 1284^\circ\text{C}$. Растворимость У в (Ве) изучена с помощью высокотемпературной рентгенографии и активационного анализа диффузионно-насыщенных слоев с применением изотопа ^{90}Y . Не наблюдалось увеличения параметров решетки Ве в сплаве с содержанием иттрия 0.1 % (ат.), что свидетельствует о незначительной растворимости У в Ве в твердом состоянии. Растворимость У в Ве уменьшается от 0.025 % (ат.) при температуре 1220°C до 0.008 % при температуре 1100°C .

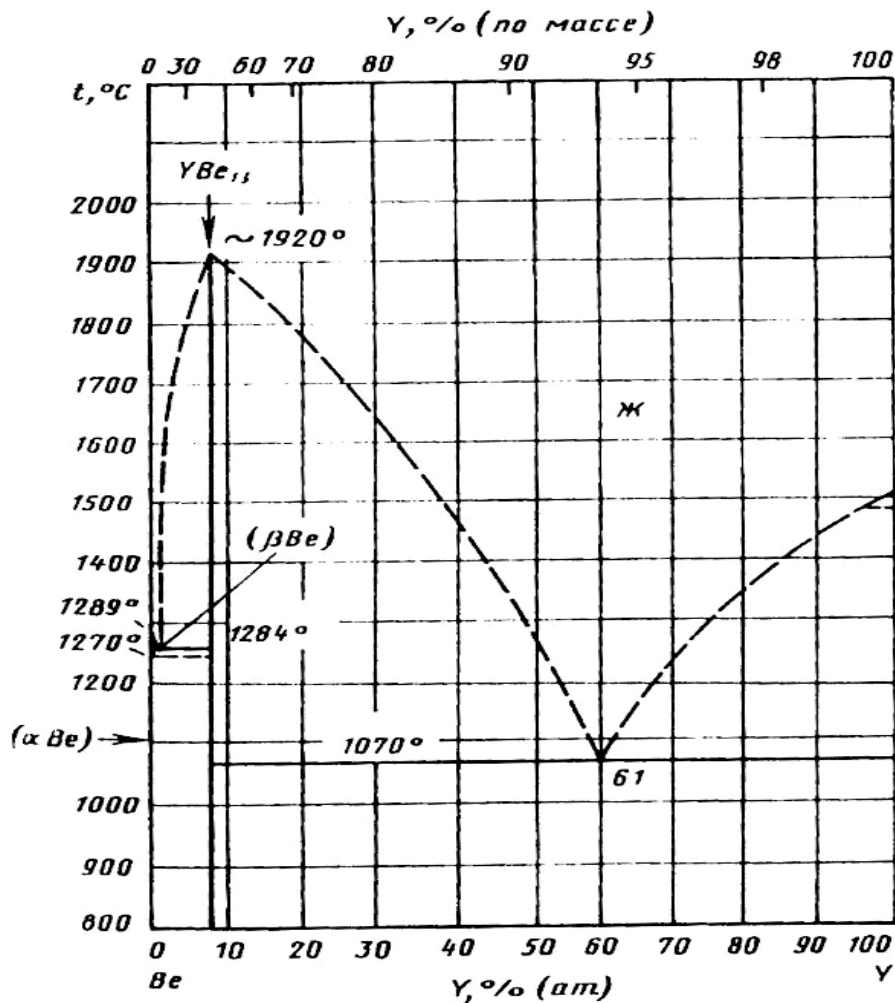


Рис.7. Диаграмма состояния системы Ве-У [12].

Предполагаемая диаграмма состояния Ве с Yb приведена на рис.8 по данным работы [12]. Методами металлографического, термического и рентгеновского анализов установлено существование в системе соединения $YbBe_{13}$, плавящегося конгруэнтно при $\sim 1900^{\circ}C$. Вероятна небольшая растворимость Yb в Ве.

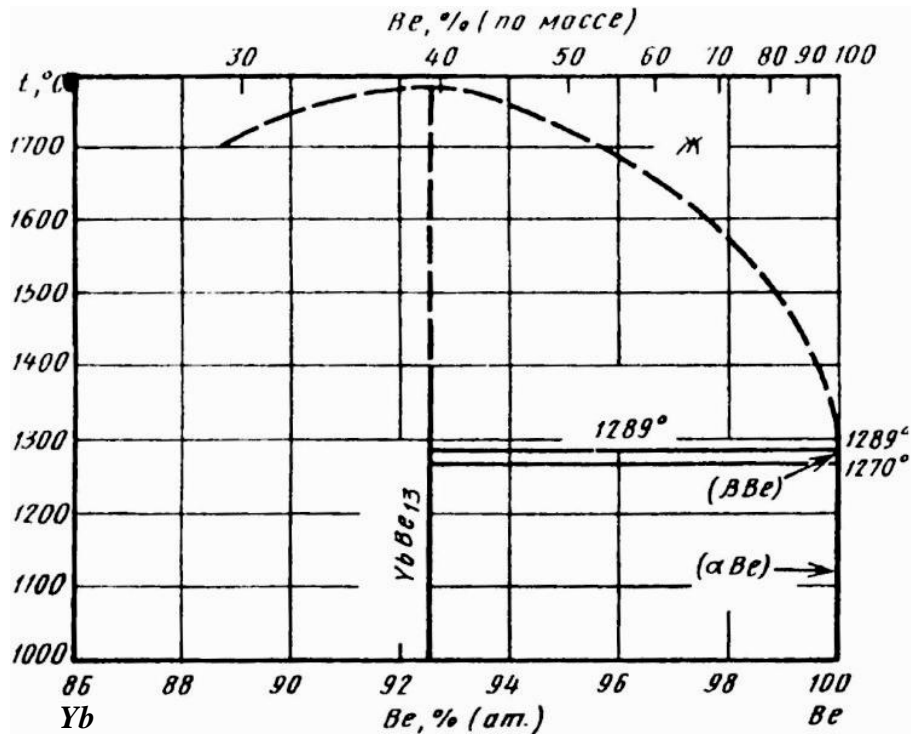


Рис.8. Диаграмма состояния системы Ве-Yb [12].

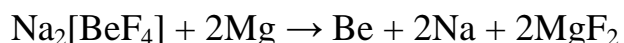
1.3. Получение и области применения бериллия и его сплавов

Металлический бериллий получают электролизом расплава $Na_2[BeCl_4]$, а также металлотермическим восстановлением (без доступа воздуха) смеси галогенида бериллия и галогенида щелочного (щелочноземельного) металла или окиси бериллия. Получение чистого бериллия – одна из самых трудных задач металлургии [1-3].

Электролиз расплава $Na_2[BeCl_4]$. В процессе электролиза при 350° расплава $Na_2[BeCl_4]$, образованного из равных весовых количеств $BeCl_2$ и $NaCl$, на катоде выделяется металлический бериллий в виде чешуек. Эвтектическая смесь из 58.7 вес.% $BeCl_2$ и 41.3 вес.% $NaCl$ плавится при 215° . Электролит защищают от атмосферной влаги, так как $BeCl_2$ очень гигроскопичен. Электролиз ведут в никелевом сосуде с толщиной стенок 2-3

мм, который служит катодом и обогревается извне электрической печью. В качестве анода используют графитовые электроды. В промышленных условиях электролиз проводят в сериях электролизеров, собранных в две группы. Они работают попеременно (по 24 часа) и питаются электрическим током 500 А (напряжение 40-50 в). В то время как одна группа из пяти электролизеров работает, из другой группы электролит переходит через сифон в первую (там, добавляя соли, состав электролита доводят до необходимой концентрации) и извлекают чешуйки металлического бериллия, осевшего на стенках электролизеров. Чешуйки металлического бериллия, отжатые на прессе, промывают водой и разбавленной HNO_3 , затем сушат на центрифуге, прессуют в виде брикетов и затем плавят при 1400°C в атмосфере кислорода в тигле, изготовленном из BeO [1-3].

Металлотермическое восстановление галогенидов бериллия. При металлотермическом восстановлении в вакууме смеси галогенида бериллия (BeF_2 или BeCl_2) с фторидом (хлоридом) щелочного или щелочноземельного металла (лития, натрия, калия, магния, кальция, цинка или алюминия) образуется металлический бериллий. В случае восстановления $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$ металлическим магнием при нагревании в вакууме после отгонки избытка магния и натрия металлический бериллий при затвердевании образует слой, отделяющийся от фторида магния:



Металлотермическое восстановление окиси бериллия. При восстановлении окиси BeO в вакууме нагреванием ее с щелочными металлами, магнием, кальцием, алюминием, титаном, ферросилицием образуется металлический бериллий и окись металла восстановителя.

Когда восстанавливают смеси окислов $\text{BeO} + \text{CuO}$, $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} + \text{NiO}$ с углем в электрической печи (при $1800-2000^\circ$), то образуется медно-, алюминиево- и никелевобериллиевые сплавы, содержащие 4-5% бериллия. Эти сплавы используют для получения других сплавов с меньшим содержанием бериллия, которые применяют в машиностроении [3].

Получение чистого бериллия позволило изучить его свойства. С этого времени бериллий стал по-настоящему известен людям, научившимся использовать его в самых разнообразных областях науки и техники. Сверхчистый (ядерно-чистый) металлический бериллий, полученный современными методами вакуумной металлургии, применяют как материал для термоядерных реакторов, поскольку у него хорошая термическая устойчивость, большая механическая прочность, устойчивость к химической коррозии: кроме того, бериллий не задерживает освободившиеся нейтроны при распаде ядерного горючего в реакторе. Бериллий способен испускать нейтроны при бомбардировке атомами легких элементов (гелия и дейтерия), поэтому его применяют как источник нейтронов. Первая реакция протекает при прямой бомбардировке ампулы с порошкообразным бериллием и сопровождается образованием нескольких сот тысяч нейтронов в секунду. Вторая реакция идет в циклотроне при высокой энергии электронов: выделяется 10^{12} нейтрон/сек. Из прокатанного металлического бериллия изготавливают окна рентгеновских трубок, так как через этот металл легко проникают рентгеновские лучи. Чистый бериллий используется в акустике, поскольку звуковые волны проходят по нему с большой скоростью [1-3].

Создание промышленных сплавов бериллия сделало возможным более широкое практическое использование этого редкого металла. Началом практической «деятельности» бериллия послужили работы П. Лебо, предложившего в конце XIX в. способ получения медно-бериллиевых сплавов прямым восстановлением окиси бериллия углеродом в присутствии меди. Ученый заметил резкое изменение свойств меди в результате присадки даже десятых долей процента бериллия – она делалась во много раз прочнее.

Дальнейшие исследования показали, что сплавы меди с 1-5% бериллия, или, как их чаще всего называют, бериллиевые бронзы, обладают прочностью на разрыв большей, чем у многих легированных сталей. В отличие от чистого бериллия они хорошо поддаются механической обработке, из них можно, например, изготовить ленты толщиной всего

0,1мм. И что очень важно: бериллиевые бронзы немагнитны и не искрят при ударе. Из бериллиевой бронзы могут быть изготовлены инструменты для работы во взрывоопасных средах – на шахтах, газовых заводах, мельницах, в которых нельзя использовать такие широко известные материалы, как углеродистая и нержавеющая стали.

Бериллиевая бронза незаменима для пружин, рессор, амортизаторов, от которых требуется большая прочность, хорошая сопротивляемость усталости и коррозии, сохранение упругости в широком интервале температур, высокие электро- и теплопроводные характеристики. Словом, бериллиевая бронза оказалась незаменимым материалом в приборостроении и машиностроении. Поэтому уже в двадцатых годах XX в. началось ее промышленное производство в США и Германии. Интерес к медно-бериллиевым сплавам значительно возрос во время второй мировой войны. Детали из бериллиевой бронзы употреблялись в некоторых видах оружия, в частности в авиационных скорострельных пулеметах. Гитлеровская Германия, отрезанная от источников сырья и испытывавшая острый «бериллиевый» голод, через швейцарские фирмы хотела закупить в США большие партии бериллиевой бронзы для «часовых» пружин. Заказ был столь большим, что вызвало подозрение, и сделка не состоялась. Одним из потребителей этого сплава и авиационная промышленность: в современном тяжелом бомбардировщике насчитывается более тысячи деталей из бериллиевой бронзы. В послевоенное время медно-бериллиевые сплавы стали широко использоваться в гражданских целях, например, в автомобильной промышленности и в производстве счетно-решающих машин.

Сейчас известны сплавы бериллия со многими элементами, такими, например, как алюминий, никель, железо, хром, марганец, молибден и др. В сплавах с медью, никелем, магнием, алюминием и другими металлами, содержащими 0.2-2.5% бериллия, он увеличивает твердость, стойкость и эластичность основного металла. Алюминиевобериллиевые сплавы - легкие и прочные - отличный материал для авиационной промышленности.

Бериллиевые сплавы служат человеку и в повседневной жизни. Так, например, в США для изготовления спиральных часовых пружин используют бериллиевые сплавы на железоникелевой основе - инвар (1% Be) и элинвар (0.5% Be). По сравнению с другими материалами для часов эти сплавы имеют почти втрое больший срок службы и хорошую коррозионную стойкость, в частности при воздействии с морской водой. Точность хода таких часов мало зависит от температуры и влияния магнитного поля.

Небольшие добавки бериллия (всего 0.35 %) к платине ведут к пятикратному увеличению ее прочности. Поэтому «вечные» перья для авторучек, изготовленные из сплава бериллия, платины и вольфрама вместо применявшегося ранее осмиево-иридиевого сплава, смогут полностью оправдать свое название. Добавки бериллия облагораживают легкие сплавы, в частности сплавы на основе алюминия и магния. Это и понятно, ведь у бериллия малая плотность, а температура плавления вдвое выше, чем у этих металлов. Даже ничтожно малые добавки бериллия (достаточно 0.005 %) намного уменьшают потери магниевых сплавов от окисления при плавке и литье. Одновременно улучшается качество отливок, значительно упрощается технология. Добавки бериллия в магниевые сплавы позволяют получать магноксы, используемые в атомной технике.

Расширяются возможности применения бериллия и в черной металлургии для легирования сталей. Высокопрочные бериллийсодержащие стали могут быть использованы в судостроении и авиации. Выяснилось, что увеличить прочность, жесткость и жаростойкость других металлов можно не только с помощью введения бериллия в те или иные сплавы, но и с помощью поверхностного насыщения сплавов бериллием в результате диффузии. Делается это так: стальную деталь опускают в бериллиевый порошок и выдерживают в нем при 900-1100°C в течение 10-15 ч. в результате чего поверхность детали покрывается твердым химическим соединением бериллия с железом и углеродом. Этот прочный панцирь толщиной всего

0.15-0.40 мм придает деталям жаростойкость и устойчивость к морской воде и азотной кислоте и замедляет износ стальных деталей.

В течение довольно длительного времени инженеры эксплуатировали только определенные физико-химические свойства бериллия, такие например, как хорошая растворимость и высокие температурные характеристики. При этом, видимо, использовалась способность бериллия образовывать со многими элементами соединения, присутствие которых (в мелкодисперсном состоянии) в основном металле приводит к значительному упрочнению его.

Значение этого первого периода в истории промышленного использования бериллия неоспоримо. Однако здесь все может быть сведено к одной формуле: небольшие добавки бериллия позволяют получить высокопрочные легкие сплавы, находящие применение в самых различных областях техники. Все обстоит иначе, когда мы говорим об изучении ядерно-физических свойств бериллия, оказавшемся этапным не только для истории самого элемента, но и для развития ядерной физики в целом. Именно в этом случае находят конкретное воплощение слова академика А.Е. Ферсмана, называвшего бериллий «одним из самых замечательных элементов огромного теоретического и практического значения» [3].

ГЛАВА II. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

2.1. Систематизация видов взаимодействия в двойных системах на основе бериллия

Характер физико-химического взаимодействия компонентов в условиях термодинамического равновесия отражают диаграммы состояния. Разработка новых сплавов основывается на знании диаграммы состояния и диаграммы состав-свойство. Обобщение и систематизация сведений о диаграммах состояния и характере взаимодействия элементов являются весьма полезными в практическом и теоретическом отношении. Они необходимы для установления и дальнейшего развития частных и общих закономерностей взаимодействия элементов и вносят свою лепту в создание теории сплавообразования. По двойным системам бериллия такие обобщения уже проводились, они в определенной мере послужили хорошим материалом на тех этапах развития изучению этого металла и его сплавов. Однако в настоящее время требуется более полная систематизация информации, появившейся за последние два десятка лет в периодической литературе. В этом разделе приводятся имеющиеся новые нами обобщённые данные о взаимодействии бериллия с элементами периодической таблицы (ПТ) [8-17] (см.табл.4).

На основании проведённого анализа установлено, что элементы IA группы ПТ (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) с бериллием не образуют химические соединения. Диаграммы состояния построены только для систем бериллия с Li и Na, которые характеризуются монотектическим типом взаимодействия с частичной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твёрдом. Элементы IA группы не растворяются в бериллии, но бериллий растворяется в Li, Na, K, Rb и Cs. Сведений о взаимодействии франция с бериллием найти не удалось.

Анализ взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °С растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения
			элемента в бериллии	бериллия в элементе	
1	2	3	4	5	6
Элементы I А группы					
Li	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	1000°-0.17 1260°-14.0	Нет
Na	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	1289°-4.55	Нет
K	Нет	Не изучено	Не изучено	600°-0.095	Не изучено
Rb	Нет	Не изучено	Не изучено	600°-0.16	Не изучено
Cs	Нет	Не изучено	Не изучено	600°-0.18	Не изучено
Fr	Данные отсутствуют				
Элементы II А группы					
Mg	Да (частично)	Соединение, механическая смесь	Не изучено	780°-0.11 700°-0.040	Be ₁₃ Mg
Ca	Да (частично)	Весьма ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	1270°-0.05	Не изучено	Be ₁₃ Ca
Sr	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Sr
Ba	Нет	Ограниченные твердые растворы	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Ra	Данные отсутствуют				
Элементы III А группы					
Sc	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Sc Be ₁₇ Sc ₂ Be ₅ Sc
Y	Да (частично)	Ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	1220°-0.025 1100°-0.008	Не изучено	Be ₁₃ Y

1	2	3	4	5	6
La	Нет	Ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	1000°-0.065	Не изучено	Be ₁₃ La
Ce	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Ce
Pr	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Pr
Nd	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Nd
Pm	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Pm
Sm	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Sm
Eu	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Eu
Gd	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Gd
Tb	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Tb
Dy	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Dy
Ho	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Ho
Er	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Er
Tm	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Tm
Yb	Да (частично)	Весьма ограниченный твердый раствор, соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Yb
Lu	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Lu
Ac	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Th	Да (частично)	Ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	1250°-0.01	Не изучено	Be ₁₃ Th
Pa	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Pa
U	Да	Ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	Не изучено	1075°-1.6	Be ₁₃ U
Np	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Np
Pu	Да	Ограниченные твердые растворы, соединение, механическая смесь	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Pu
Am	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Am
Cm	Данные отсутствуют				
Bk	Данные отсутствуют				
Cf	Данные отсутствуют				
Es	Данные отсутствуют				
Fm	Данные отсутствуют				
Md	Данные отсутствуют				

1	2	3	4	5	6
No	Данные отсутствуют				
Lr	Данные отсутствуют				
Элементы IV A группы					
Ti	Да (частично)	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1000°-0.02	1030°-5.1 980°-2.0 810°-0.2	Be ₃ Ti Be ₂ Ti Be ₁₂ Ti Be ₁₇ Ti ₂
Zr	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Hf	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	Не изучено	Не изучено	Be ₁₃ Hf Be ₁₇ Hf ₂ Be ₅ Hf Be ₂ Hf
Ku	Данные отсутствуют				
Элементы V A группы					
V	Да (частично)	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	Не изучено	1680°-7.0	Be ₂ V Be ₁₂ V
Nb	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1100°-0.1 850°-0.07	1590°-1.8 700°-1.0	Be ₂ Nb Be ₂ Nb ₃ Be ₃ Nb Be ₁₇ Nb ₂ Be ₁₂ Nb
Ta	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₂ Ta Be ₂ Ta ₃ BeTa ₂ Be ₃ Ta Be ₁₇ Ta ₂ Be ₁₂ Ta
Ns	Данные отсутствуют				
Элементы VI A группы					
Cr	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1025°-0.028 1150°-0.056 1220°-0.076	1514°-9.2	Be ₂ Cr Be ₁₂ Cr
Mo	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	Не изучено	1740°-0.53 1480°-0.2	Be ₂ Mo Be ₁₂ Mo Be ₂₂ Mo
W	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	0.05 % W	2100°-5.0 1300°-3.0	Be ₂ W Be ₁₂ W Be ₂₂ W Be ₂₄ W

1	2	3	4	5	6
Элементы VII A группы					
Mn	Нет	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1000°-3.8 900°-0.6 800°-0.4	Не изучено	Be ₁₂ Mn Be ₈ Mn Be ₂ Mn
Tc	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Be ₂₂ Tc
Re	Нет	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	От 0.5 до 1.0% Re	До 10% Be	Be ₂ Re Be ₂₀ Re Be ₂₂ Re
Элементы VIII A группы					
Fe	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1270°-0.92 850°-0.2	1165°-33.0 200°-1.0	Be ₂ Fe Be ₅ Fe Be ₁₂ Fe Be ₁₁ Fe
Ru	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1.0 %	Не изучено	Be ₁₀ Ru ₃ Be ₃ Ru ₂ Be ₂ Ru Be ₁₇ Ru ₂ Be ₁₇ Ru ₃
Os	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₂ Os Be ₁₇ Os ₂ Be ₁₇ Os ₃
Co	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1095°-5.8 993°-2.75	20°-6.8 200°-7.0 1120°-12.0	BeCo Be ₂₁ Co ₅ Be ₁₂ Co Be ₁₇ Co
Rh	Нет	Соединения, механическая смесь	Не изучено	Не изучено	BeRh Be ₂ Rh Be ₂₂ Rh ₅ Be ₁₇ Rh ₂ Be ₄₉ Rh
Ir	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₂ Ir BeIr Be ₂₂ Ir ₅ Be ₁₇ Ir ₂
Ni	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1080°-5.0 600°-4.0 500°-3.0	1150°-15.3 800°-7.3 600°-3.7	BeNi Be ₂₁ Ni ₅
Pd	Да (частично)	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1200°-3.2 1000°-1.4 800°-0.9 600°-0.7	950°-1.0 400°-<0.6	BePd Be ₅ Pd Be ₁₂ Pd

1	2	3	4	5	6
Pt	Нет	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1100°-0.63 900°-<1.0	1100°-1.0 900°-0.86	Be ₂₁ Pt ₅ Be ₁₂ Pt Be ₅ Pt BePt
Элементы I В группы					
Cu	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1199°-17.3 1090°-7.5 700°-4.5	866°-16.5	Be ₂ Cu Be ₃ Cu Be ₄ Cu
Ag	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	1265°-1.10 1100°-0.05 700°-0.007	880°-0.3	Be ₂ Ag
Au	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	725°-0.043 780°-0.100 495°-0.250	495°-0.2	BeAu Be ₃ Au ₄ BeAu ₂ BeAu ₃ Be ₃ Au Be ₅ Au Be ₁₂ Au
Элементы II В группы					
Zn	Нет	Ограниченная смешиваемость в расплаве	Не изучено	780°-1.00 600°-0.25	Не изучено
Cd	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Hg	Нет	Соединение	Не изучено	800°-8.9·10 ⁻⁴ 100°-0.22·10 ⁻⁴	BeHg ₂
Элементы III В группы					
B	Да	Ограниченные твердые растворы, соединения, механическая смесь	Не изучено	Не изучено	Be ₄ B Be ₂ B Be ₂ B ₃ BeB ₃ BeB ₄ ; BeB ₆ BeB ₁₂
Al	Да	Ограниченные твердые растворы, механическая смесь	0.02% Al	600°-0.03 500°-0.10	Нет
Ga	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	800°-0.17 600°-0.03	Нет

1	2	3	4	5	6
In	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	1200°-0.01 700°-0.02	Нет
Tl	Данные отсутствуют				
Элементы IV В группы					
C	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	BeC ₂ ;Be ₂ C
Si	Да	Ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	Не изучено	Нет
Ge	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	Не изучено	875°-0.22	Нет
Sn	Да	Ограниченная смешиваемость в расплаве, ограниченные твердые растворы, механическая смесь	540°-0.0006 1200°-0.21	Не изучено	Нет
Pb	Нет	Не изучено	Не изучено	1000°-<0.01	Не изучено
Элементы V В группы					
N	Нет	Соединения	(30-47)·10 ⁻⁴ %	Не изучено	Be ₃ N ₂
P	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₃ P ₂ BeP ₂
As	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₃ As ₂ BeAs ₂
Sb	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	Be ₃ Sb ₂ Be ₁₃ Sb
Bi	Нет	Весьма ограниченная смешиваемость в расплаве и ограниченные твердые растворы	1000°-0.004	1000°-0.23	Не изучено
Элементы VI В и VII В групп					
O	Да (частично)	Соединения	Не изучено	Не изучено	BeO Be ₂ O BeO ₂

1	2	3	4	5	6
S	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	BeS
Se	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	BeSe
Te	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	BeTe
Po	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	BePo
H	Да (частично)	Ограниченные твёрдые растворы, соединения, механическая смесь	1262°-13.0 1247°-8.0	Не изучено	BeH ₂ BeH

Примечание: * - температура, °C; ** - растворимость, % (ат.).

Бериллий с элементами IIА группы ПТ (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) образует химическое соединение $MeBe_{13}$, кроме систем с барием, где предполагается только образование ограниченных твёрдых растворов, и радием, с которым взаимодействие бериллия не изучено. Частично диаграммы состояния построены для систем бериллия с Mg и Ca, в которых предполагается образование химического соединения и механической смеси для системы с магнием, а также и ограниченных твёрдых растворов – с кальцием. Растворимость бериллия в элементе и элемента в бериллии не изучена (кроме Mg и Ca). Взаимная растворимость компонентов друг в друге мала, но при повышении температуры растворимость бериллия в магнии повышается.

В системах бериллия с элементами IIIА группы ПТ (Sc, Y, La, лантаноиды, Ac и актиноиды) экспериментально установлено образование химического соединения $MeBe_{13}$. Частично диаграммы состояния построены только для систем бериллия с Y, Yb, Th и U, в которых предполагается образование химического соединения, механической смеси и ограниченных твёрдых растворов. Взаимная растворимость компонентов друг в друге не изучена (кроме Y, La, Th и U).

Элементы IVA (Ti, Zr, Hf), VA (V, Nb, Ta), VIA (Cr, Mo, W) и VIIA (Mn, Tc, Re) и VIIIA (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) групп ПТ с бериллием характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов, механической смеси и интерметаллических соединений. Диаграммы состояния бериллия с этими элементами изучены и построены, кроме

диаграмм состояния с Zr, Ta, Mn, Tc, Re, Os, Rh, Ir, Pt, в которых также предполагается образование ограниченных твердых растворов, механической смеси, интерметаллических соединений (с Mn, Re, Os, Rh, Pt) и только соединений - с Ta, Tc, Os, Ir. Растворимость бериллия с элементами данных групп изучена только для систем с Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt. Сведений о взаимодействии циркония, курчатовия и нильсбория с бериллием найти не удалось.

Диаграммы состояния бериллия с элементами IB (Cu, Ag, Au) группы ПТ изучены и построены. Они характеризуются наличием ограниченных областей взаимных твердых растворов, соединений и механической смеси. Отмечена большая растворимость компонентов друг в друге в системе бериллия с медью.

Диаграммы состояния бериллия с элементами IIB (Zn, Cd, Hg) группы ПТ не построены. С первым элементом у бериллия предполагается ограниченная смешиваемость в расплаве, также как и со ртутью, которая с бериллием образует химическое соединение. Растворимость компонентов друг в друге незначительна. Сведений о взаимодействии кадмия с бериллием найти не удалось.

Взаимодействие элементов IIIB группы ПТ (B, Al, Ga, In, Tl) с бериллием изучено, и построены их диаграммы состояния, кроме системы бериллия с таллием, для которой данные отсутствуют. Изученные системы бериллия с B, Al, Ga, In характеризуются образованием ограниченной смешиваемости в расплаве (кроме бериллия с B и Al), ограниченных твердых растворов, механической смеси. Химические соединения обнаружены только в системе бериллия с бором. Растворимость компонентов друг в друге незначительна.

Взаимодействие элементов IVB группы ПТ (C, Si, Ge, Sn, Pb) с бериллием изучено, и построены их диаграммы состояния, кроме систем бериллия с углеродом и свинцом, для которых имеются весьма скудные данные. Изученные системы бериллия с Si, Ge, Sn характеризуются

образованием ограниченной смешиваемости в расплаве (кроме бериллия с Si), ограниченных твердых растворов, механической смеси. Химические соединения обнаружены только в системе бериллия с углеродом. Растворимость компонентов друг в друге незначительна.

Диаграммы состояния бериллия с элементами VB группы ПТ (N, P, As, Sb, Bi) не построены. В этих системах обнаружено образование соединений, кроме бериллия с Bi, где предполагается весьма ограниченная смешиваемость в расплаве и растворимость в твёрдом состоянии. Растворимость компонентов друг в друге незначительна.

Диаграммы состояния бериллия с элементами VIB группы ПТ (O, S, Se, Te, Po) не построены, кроме бериллия с кислородом, которая построена частично. Во всех системах установлено образование химических соединений. Взаимная растворимость компонентов друг в друге не изучена.

С элементом VIIВ группы ПТ водородом бериллий образует ограниченные твердые растворы, соединения и механическую смесь. Растворимость водорода в бериллии достаточно высока, а Be в H – не изучена.

Нами не рассматривается взаимодействие бериллия с галогенами потому, что соединения бериллия с галогенами отличаются чисто ионным типом связи и только в отдельных случаях – сочетанием ионной и ковалентной связей. Соединений с металлическим типом связи среди них нет.

Обобщение диаграмм состояния двойных систем бериллия показало недостаточный объем изучения взаимодействия бериллия с другими элементами. В литературе опубликовано сравнительно мало полностью построенных диаграмм состояния систем с участием бериллия, что составило 25% от общего количества систем бериллия с 93 элементами. В большинстве случаев построенные диаграммы состояния подлежат уточнению с использованием более чистых исходных материалов и современных методов анализа.

Таким образом, на основе проведённого анализа следует отметить:

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

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

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

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

5) к неизученным или малоизученным системам относятся системы бериллия с 70 элементами, в частности, с элементами IIA (ЩЗМ), IIIA (РЗМ и РАМ), VIIA, IIB, VB, VIB, VIIB групп периодической таблицы.

2.2. Прогноз взаимной растворимости бериллия с другими элементами в жидком и твёрдом состояниях

Характер физико-химического взаимодействия элементов определяется строением электронных оболочек их атомов и, следовательно, зависит от положения компонентов в периодической системе Д.И. Менделеева, и который можно изобразить графически на диаграммах сосотояния [17-49].

В настоящее время диаграммы состояния строятся экспериментально с помощью различных методов физико-химического анализа (микроструктур-

ного, термического, рентгеновского, рентгеноспектрального анализом, изучения изменения различных механических и физических свойств в зависимости от состава). Обилие материала, подлежащего исследованию, делает особо актуальной задачу теоретического расчета диаграмм состояния. Решение подобной задачи невозможно без выявления общих известных закономерностей физико-химического взаимодействия элементов на конкретном экспериментальном материале и установления при обобщении экспериментального материала новых закономерностей.

Согласно теории металлических сплавов, на тип диаграммы состояния оказывают влияние физико-химические факторы, зависящие от положения элементов в периодической системе: электронное строение элементов, их валентность, атомный радиус, электроотрицательность, ионизационный потенциал, теплота испарения, энтропия, температура плавления и кипения, коэффициент всестороннего сжатия, тип кристаллической решетки, объем элементарной ячейки и другие факторы. Ни одно из этих свойств в отдельности не является достаточным для определения характера взаимодействия элементов [24-49]. Все они взаимно связаны. Скудность данных о влиянии различных свойств элементов на склонность к сплавообразованию и сложность связи между типом диаграмм состояния и факторами, определяющими их характер, объясняет отсутствие на современном уровне развития металловедческой количественной теории сплавообразования, расчета диаграмм состояния и составов сплавов с заданными свойствами [48-51].

Известны лишь отдельные попытки теоретического расчета линий и поверхностей растворимости (ликвидуса) в простейших двойных и тройных системах. Создание новых материалов для различных областей техники пока проводятся экспериментальным путем с учётом уже известных закономерностей физико-химического анализа.

Теоретические основы физико-химического анализа металлических материалов, являющегося в настоящее время основным фундаментом

разработки новых промышленных сплавов, были заложены в начале нашего столетия академиком Н.С. Курнаковым [23] и плодотворно развиты в трудах его последователей. Теоретические соображения и данные многочисленных экспериментальных исследований позволили к настоящему времени разработать полуэмпирические критерии, которые в некотором приближении определяют характер взаимодействия элементов в двойных системах (образование жидких металлических и твердых растворов, некоторых типов соединений, эвтектик и т.д.). Из зарубежных учёных наибольший вклад в разработку этих представлений внесли Юм-Розери [24], Мотт [28, 29], Полинг [30], Миедема [31], Кубашевский [32], Гшнейдер [33] и другие [34-51].

Критерии, определяющие взаимодействие элементов в двойных системах, в принципе, применимы к описанию взаимодействия элементов в тройных и более сложных системах.

Предвидение типа диаграмм состояния затрудняется из-за отсутствия полных данных о влиянии различных физико-химических и термодинамических свойств элементов на их склонность к образованию химических соединений и других сплавов, на условия образования различных моделей твердых растворов и фазового равновесия в различных системах.

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

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

Для оценки случая (1) применили критерий Гильдебранда, Мотта и Воздвиженского; для случая (2) – графические методы Юм-Розери, Даркена-Гурри и Воздвиженского; для случаев (3) и (4) - графические методы

Воздвиженского, где учитывались структурный, размерный, электрохимический и температурный факторы с учётом поверхностного натяжения и ионизационных потенциалов компонентов.

Смешиваемость или расслаивание компонентов в системах бериллия с другими элементами в жидком состоянии. Для изучения характера взаимодействия элементов в жидком состоянии необходимой предпосылкой, прежде всего, является образование жидких растворов или расслоение в жидком состоянии. Для этой оценки в настоящее время применяются критерии Гильдебранда [38], Мотта [28, 29] и Воздвиженского [18].

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

$$0.5 (V_1 + V_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 \leq 2RT, \quad (1)$$

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

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

Ниже в таблице 5 приводятся результаты расчётов по фактору Гильдебранда, где указаны смешиваемость (С) или несмешиваемость (НС) бериллия в жидком состоянии с остальными элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Анализ взаимодействия показывает, что по фактору Гильдебранда из 78 элементов при температуре $273 \text{ }^\circ\text{K}$ с бериллием полностью должны смешиваться всего 12 элементов: В, V, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt и Gd. Остальные элементы при этих условиях в системах с бериллием не смешиваются. Количество элементов, смешивающихся при температуре

плавления бериллия, увеличивается до 18 (кроме Gd), в число которых входят: Cu, Nb, Tc, Pd, W, Re и Os.

Исходя из предположения об увеличении вероятности взаимной растворимости в жидком состоянии в случае образования химического соединения, Мотт [28, 29] модифицировал неравенство Гильдебранда, введя в него разность электроотрицательностей (ΔE) взаимодействующих компонентов:

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

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

Таблица 5

Оценка характера взаимодействия бериллия с элементами
периодической таблицы в жидком состоянии

№	Элемент	Фактор Гильдебранда Ф	Анализ взаимодействия по фактору Гильдебранда при температуре, равной		Число Мотта, К при температуре, равной		Анализ взаимодействия по числу Мотта при температуре, равной	
			273 °К	1562 °К	273 °К	1562 °К	273 °К	1562 °К
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Li	50343.75	НС*	НС	8.545	7.6610	НС	НС
2.	B	1177.600	С**	С	0.204	0.2043	С	С
3.	C	11934.72	НС	НС	0.517	0.5175	С	С
4.	Na	131788.8	НС	НС	15.74	15.131	НС	НС
5.	Mg	58977.45	НС	НС	28.41	28.417	НС	НС
6.	Al	55100.20	НС	НС	650.7	663.73	НС	НС
7.	Si	13952.30	НС	НС	6.722	6.7227	НС	НС
8.	P	61860.80	НС	НС	7.451	7.4516	НС	НС

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9.	S	43543.30	HC	HC	1.888	1.8883	HC	HC
10.	K	293349.6	HC	HC	25.86	25.415	HC	HC
11.	Ca	122379.5	HC	HC	21.22	21.228	HC	HC
12.	Sc	23289.70	HC	HC	25.24	25.249	HC	HC
13.	Ti	9555.000	HC	HC	258.9	258.97	HC	HC
14.	V	670.0000	C	C	2.905	2.9054	C	C
15.	Cr	2690.100	HC	HC	11.66	11.665	HC	HC
16.	Mn	7225.000	HC	HC	348.1	348.13	HC	HC
17.	Fe	864.0000	C	C	0.416	0.4163	C	C
18.	Co	51.75000	C	C	0.024	0.0249	C	C
19.	Ni	143.7500	C	C	0.038	0.0389	C	C
20.	Cu	2928.200	HC	C	0.793	0.7936	C	C
21.	Zn	35539.05	HC	HC	154.1	154.11	HC	HC
22.	Ga	25258.75	HC	HC	109.5	109.53	HC	HC
23.	Ge	26123.70	HC	HC	12.58	12.587	HC	HC
24.	As	35721.00	HC	HC	6.196	6.196	HC	HC
25.	Se	58319.40	HC	HC	3.122	3.1223	C	C
26.	Rb	368445.0	HC	HC	32.51	32.060	HC	HC
27.	Sr	170572.5	HC	HC	29.58	29.588	HC	HC
28.	Y	38825.55	HC	HC	18.70	18.707	HC	HC
29.	Zr	11576.25	HC	HC	50.20	50.201	HC	HC
30.	Nb	31.40000	HC	C	0.136	0.1362	C	C
31.	Mo	7.150000	C	C	0.003	0.0034	C	C
32.	Tc	4122.650	HC	C	1.117	1.1174	C	C
33.	Ru	660.0000	C	C	0.058	0.0584	C	C
34.	Rh	680.0000	C	C	0.062	0.0624	C	C
35.	Pd	5030.100	HC	C	2.423	2.4236	C	C
36.	Ag	16788.40	HC	HC	4.550	4.5502	C	C

1	2	3	4	5	6	7	8	9
37.	Cd	63151.20	HC	HC	68.46	68.464	HC	HC
38.	In	49038.30	HC	HC	53.16	53.164	HC	HC
39.	Sn	43417.60	HC	HC	20.92	20.920	HC	HC
40.	Sb	56595.00	HC	HC	15.33	15.339	HC	HC
41.	Te	81684.45	HC	HC	9.839	9.8396	HC	HC
42.	I	202342.5	HC	HC	8.774	8.7746	HC	HC
43.	Cs	478199.1	HC	HC	42.32	42.321	HC	HC
44.	Ba	193075.2	HC	HC	23.25	23.258	HC	HC
45.	La	53687.01	HC	HC	14.55	14.551	HC	HC
46.	Ce	43460.55	HC	HC	11.77	11.779	HC	HC
47.	Pr	54625.86	HC	HC	14.80	14.805	HC	HC
48.	Nd	11405.84	HC	HC	5.495	5.4957	C	C
49.	Sm	78489.28	HC	HC	37.29	37.819	HC	HC
50.	Eu	138824.7	HC	HC	37.62	37.626	HC	HC
51.	Gd	76217.34	C	HC	36.72	36.724	HC	HC
52.	Tb	55883.20	HC	HC	26.92	26.926	HC	HC
53.	Dy	55419.44	HC	HC	26.70	26.703	HC	HC
54.	Ho	51400.80	HC	HC	24.76	24.767	HC	HC
55.	Er	53624.49	HC	HC	25.83	25.838	HC	HC
56.	Tu	60948.16	HC	HC	29.36	29.367	HC	HC
57.	Yb	118819.9	HC	HC	56.73	57.252	HC	HC
58.	Lu	46054.78	HC	HC	21.66	22.191	HC	HC
59.	Hf	2658.800	HC	HC	2.882	2.8825	HC	HC
60.	Ta	384.6500	C	C	3.404	3.404	C	C
61.	W	1856.000	HC	C	2.012	2.0121	C	C
62.	Re	1994.100	HC	C	0.540	0.5405	C	C
63.	Os	1496.250	HC	C	0.132	0.1324	C	C
64.	Ir	675.0000	C	C	0.059	0.0597	C	C

1	2	3	4	5	6	7	8	9
65.	Pt	448.0000	С	С	0.215	0.2159	С	С
66.	Au	9849.600	НС	НС	0.527	0.5273	С	С
67.	Hg	94599.40	НС	НС	25.63	25.639	НС	НС
68.	Tl	71040.00	НС	НС	34.22	34.23	НС	НС
69.	Pb	70574.40	НС	НС	34.00	34.005	НС	НС
70.	Bi	85949.10	НС	НС	23.29	23.295	НС	НС
71.	Ra	200411.7	НС	НС	13.50	13.161	НС	НС
72.	Ac	58093.75	НС	НС	251.9	251.9	НС	НС
73.	Th	36012.60	НС	НС	17.35	17.352	НС	НС
74.	Pa	19263.20	НС	НС	3.341	3.3414	С	С
75.	U	9474.300	НС	НС	0.838	0.838	С	С
76.	Np	9883.800	НС	НС	4.762	4.7623	С	С
77.	Pu	10596.25	НС	НС	11.48	11.487	НС	НС
78.	Am	41749.65	НС	НС	45.26	45.262	НС	НС

Примечание: НС* - несмешиваемость; С** - смешиваемость.

В вышеуказанной таблице 5 приводятся результаты расчётов, проведённых по уравнению (2). Вероятность прогноза по числу Мотта, в сравнении с фактором Гильдебранда, увеличивается в 1.5 раза, т.е. теперь должны смешиваться 26 элементов (В, С, V, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Nd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pa, U и Np) при 273 °К и при температуре плавления бериллия.

Для более точного прогноза взаимодействия бериллия с другими элементами в жидком состоянии был построен график (рис.9) зависимости температурного фактора (n_T) от фактора поверхностного натяжения и ионизационного потенциала ($n_{\delta,u}$).

Значения температурного фактора (n_T) определялись по формуле:

$$n_T = 1 - T_1 : T_2, \quad (3)$$

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

$$n_{\sigma,u} = (\sigma_1 : \sigma_2) : (U_1 : U_2), \quad (4)$$

где σ_i – поверхностное натяжение и U_i – ионизационный потенциал.

Результаты расчётов показали (рис. 9, табл. 6), что смешиваемость в жидком состоянии для сплавов на основе бериллия должна наблюдаться в системах с элементами IA (Li), IIA (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), IIIA (Sc, Y, La и лантаноиды, Ac и актиноиды), IVA (Ti, Zr, Hf), VA (V), VIA (Cr, Mo), VIIA (Mn, Tc, Re), VIIIA (Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt), IB (Cu, Ag, Au), IIB (Zn), IIIB (B, Al) и IVB (Si, Ge) групп периодической таблицы, точки которых находятся внутри дуги, описываемой уравнением $n_T^2 = 0.37 n_{\sigma,u}^2$.

Таблица 6

Значения температурного (n_t) и объединённого ($n_{\sigma,u}$) факторов для определения смешиваемости бериллия с элементами ПТ в жидком состоянии

№	Элемент	n_t	$n_{\sigma,u}$	№	Элемент	n_t	$n_{\sigma,u}$
3	Li	0.709	0.5502	52	Te	0.537	3.0514
5	B	0.339	0.4641	55	Cs	0.807	1.0028
11	Na	0.762	0.7846	56	Ba	0.358	0.7372
12	Mg	0.409	0.7421	57	La	0.237	0.4376
13	Al	0.402	0.9969	58	Ce	0.314	0.5033
14	Si	0.074	0.9976	59	Pr	0.229	0.4999
15	P	0.796	2.2054	60	Nd	0.171	0.5232
16	S	0.751	3.5245	61	Pm	0.158	0.5352
19	K	0.784	0.9435	62	Sm	0.137	0.5752
20	Ca	0.286	0.7622	63	Eu	0.298	0.8571
21	Sc	0.138	0.4604	64	Gd	0.015	0.6142
22	Ti	0.196	0.6752	65	Tb	0.041	0.6435

№	ЭЛЕМЕНТ	n_t	$n_{\sigma,u}$	№	ЭЛЕМЕНТ	n_t	$n_{\sigma,u}$
23	V	0.284	0.9842	66	Dy	0.073	0.662
24	Cr	0.268	1.1943	67	Ho	0.105	0.6727
25	Mn	0.027	0.9394	68	Er	0.133	0.7272
26	Fe	0.137	1.0257	69	Tm	0.140	0.7403
27	Co	0.116	1.2351	70	Yb	0.300	1.0864
28	Ni	0.096	1.1253	71	Lu	0.193	0.5089
29	Cu	0.130	0.2024	72	Hf	0.376	0.8691
30	Zn	0.556	1.177	73	Ta	0.525	1.9145
31	Ga	0.806	1.1459	74	W	0.577	1.4608
32	Ge	0.224	1.2199	75	Re	0.548	1.1706
33	As	0.302	2.1976	76	Os	0.527	1.841
34	Se	0.683	3.4734	77	Ir	0.425	1.1511
37	Rb	0.799	0.9506	78	Pt	0.235	1.4881
38	Sr	0.332	0.8266	79	Au	0.143	0.1967
39	Y	0.129	0.3741	80	Hg	0.850	1.3904
40	Zr	0.265	0.7327	81	Tl	0.631	1.1576
41	Nb	0.430	1.8188	82	Pb	0.615	1.9328
42	Mo	0.460	1.3181	83	Bi	0.651	2.6837
43	Tc	0.356	1.0101	84	Po	0.662	1.6952
44	Ru	0.400	1.7125	87	Fr	0.807	0.0999
45	Rh	0.301	1.632	88	Ra	0.377	0.3018
46	Pd	0.145	1.1527	89	Ac	0.152	0.5526
47	Ag	0.209	0.2426	90	Th	0.229	0.5721
48	Cd	0.619	1.3681	91	Pa	0.153	0.5873
49	In	0.724	0.9264	92	U	0.098	1.3603
50	Sn	0.676	1.7678	93	Np	0.416	1.4368
51	Sb	0.421	1.7352	94	Pu	0.415	1.4368

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

Неоднозначность вышеприведённых выводов о взаимодействии редкоземельных металлов с бериллием в жидком состоянии подтолкнула нас к необходимости применения дополнительного критерия ($n_{ПК}$), зависящего от соотношения температуры кипения легкоплавкого ($T_{кип.л}$) и температуры плавления тугоплавкого ($T_{пл.т}$) компонентов, а также условия образования расслоения в этих системах (табл.7):

$$n_{ПК} = T_{пл.т} : T_{кип.л} \leq 1.03 - 1.10. \quad (5)$$

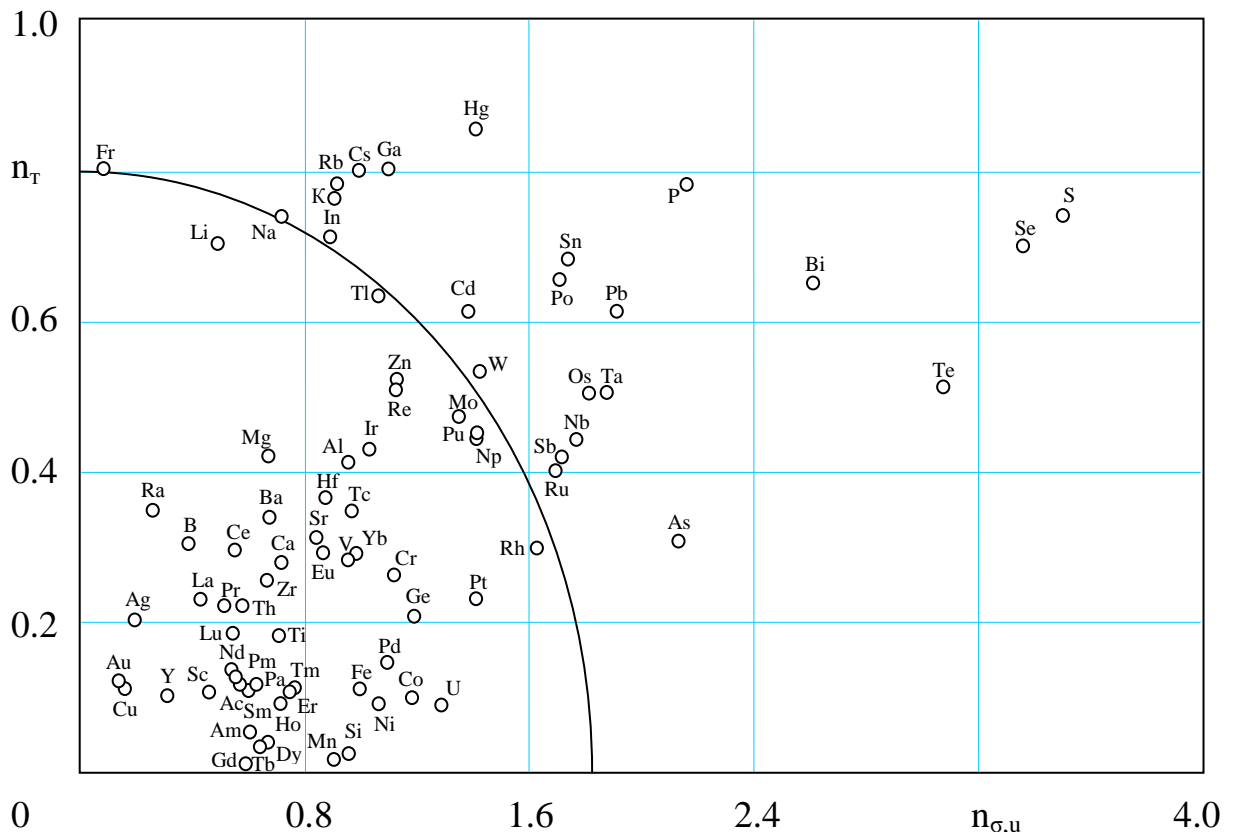


Рис. 9. Совместный учёт температурного (n_T) и объединённого (поверхностного натяжения и ионизационного потенциала) факторов ($n_{\sigma,u}$) для определения вероятности смешиваемости в жидком состоянии систем на основе бериллия с элементами периодической системы

Склоняясь к предположению Воздвиженского о том, что при взаимодействии электроотрицательных элементов (в нашем случае бериллия)

с переходными металлами, в частности с РЗМ, пороговое значение отношения $n_{\text{ПК}} = T_{\text{пл.т}} : T_{\text{кип.л}}$, определяющее возможность образования расслоения в жидком состоянии, лежит где-то в пределах 1.03 – 1.10, а значения $n_{\text{ПК}} \leq 1.03$ отвечают образованию монотектики, то можно видеть (табл. 7), что бериллий со всем рядом редкоземельных металлов проявляет монотектический тип взаимодействия, при котором происходит лишь частичное смешивание компонентов в жидком состоянии. Из этого следует вывод, подтверждающий предыдущие прогнозы о взаимодействии бериллия с РЗМ в жидком состоянии.

Таблица 7

Оценка взаимодействия бериллия с редкоземельными металлами

№	Система	$n_{\text{ПК}} \leq 1.03 - 1.10$	Тип взаимодействия
1.	Be-Sc	0.55	Монотектика
2.	Be-Y	0.55	Монотектика
3.	Be-La	0.41	Монотектика
4.	Be-Ce	0.41	Монотектика
5.	Be-Pr	0.47	Монотектика
6.	Be-Nd	0.46	Монотектика
7.	Be-Pm	0.44	Монотектика
8.	Be-Sm	0.80	Монотектика
9.	Be-Eu	0.83	Монотектика
10.	Be-Gd	0.48	Монотектика
11.	Be-Tb	0.50	Монотектика
12.	Be-Dy	0.52	Монотектика
13.	Be-Ho	0.53	Монотектика
14.	Be-Er	0.55	Монотектика
15.	Be-Tm	0.56	Монотектика
16.	Be-Yb	0.98	Монотектика
17.	Be-Lu	0.59	Монотектика

Взаимная растворимость бериллия с другими элементами в твёрдом состоянии. По современным воззрениям образование твёрдых растворов определяется тремя факторами: структурным, размерным и электрохимическим [17].

Структурный фактор отражает сходство или различие кристаллических решеток взаимодействующих элементов, размерный – различие величины атомов. Размерный фактор вычисляется по формуле [24]:

$$n_d = [(d_1 - d_2) / d_1] \cdot 100\%, \quad (6)$$

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

Электрохимический фактор может быть оценён через разницу значений электроотрицательностей элементов. Электроотрицательность отражает свойство элементов, зависящее от поведения внешних электронов в атомах. Величина электроотрицательности является мерой энергии, необходимой для отрыва одного внешнего электрона и образования одной связи с атомами других элементов. По Горди величина электроотрицательности (эВ/связь) элемента выражается формулой [17]:

$$E = 0.31 [(n + 1) / r] + 0.50, \quad (7)$$

где n - количество валентных электронов, r - атомный радиус элемента. Электроотрицательность E связана с работой выхода электрона (ϕ) линейным уравнением:

$$E = 0.44 \phi - 0.15. \quad (8)$$

Основным условием образования твёрдых растворов внедрения является малый атомный радиус растворяющегося элемента.

Для образования непрерывных рядов твёрдых растворов замещения необходима изоморфность кристаллических структур, близость атомных диаметров ($n_d \leq 8\%$) и небольшое различие электроотрицательности элементов ($\Delta E \leq 0.2$). В общем случае вероятность образования широких областей ограниченных твёрдых растворов ($n_d > 5\%$) увеличивается с уменьшением размерного фактора. При $n_r > 15\%$ возможна только незначительная растворимость. Дополнительное условие на ограничение растворимости накладывает различие электроотрицательности. При неблагоприятном размерном факторе ($n_d > 15\%$) большое различие электроотрицательности ($\Delta E \leq 0.4$) приводит также к незначительной растворимости [18].

Каждый из этих необходимых факторов в отдельности не является достаточным для прогноза растворимости элементов в твёрдом состоянии [17-51]. Даркен и Гурри [25] предложили графический метод определения предполагаемой растворимости элементов в данном элементе. На диаграмме «электроотрицательность – атомный диаметр» (рис. 10) каждый элемент периодической таблицы представляется точкой.

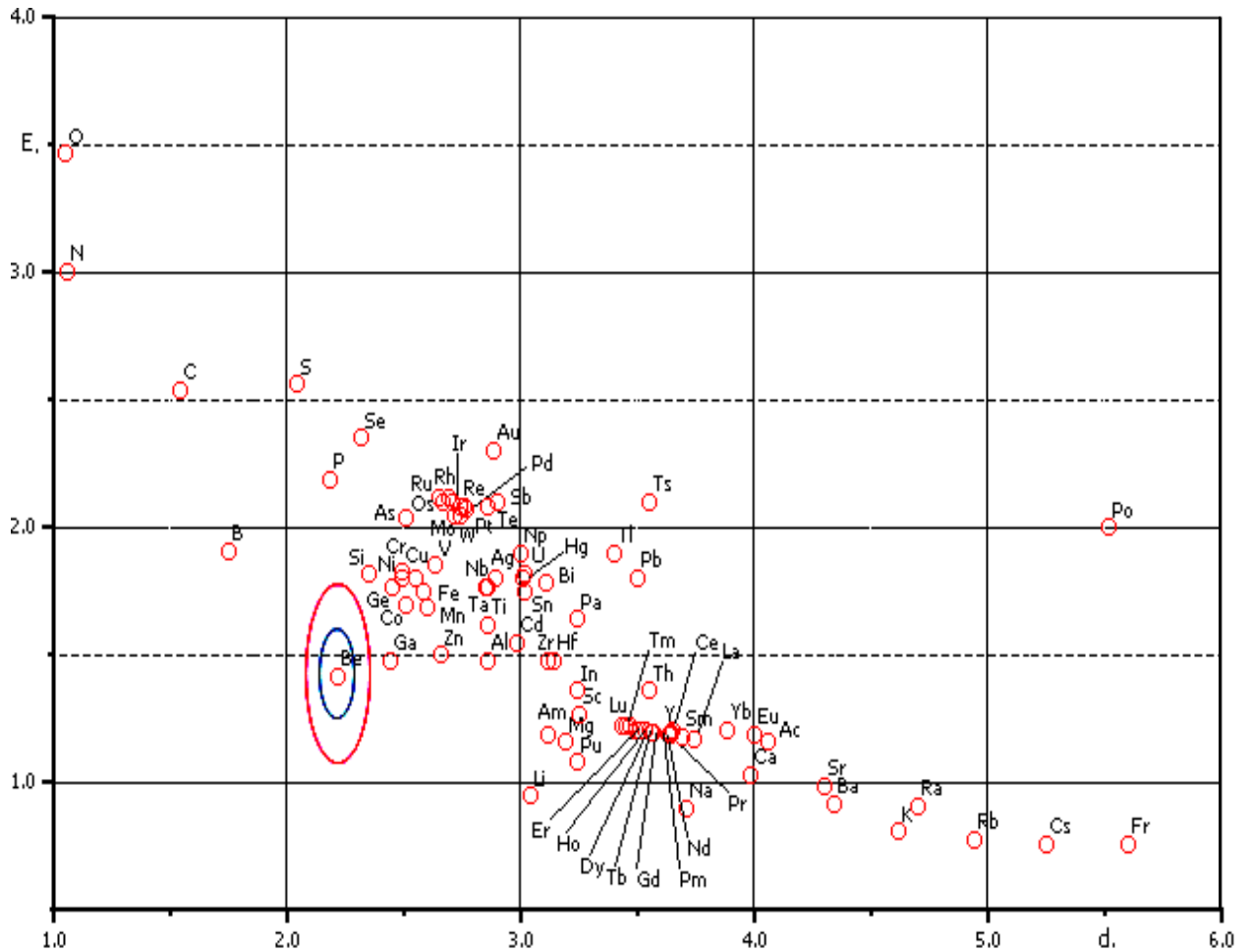


Рис. 10. Совместный учёт электрохимического фактора (E) и атомного диаметра элементов (d_i) для определения вероятности образования неограниченных и ограниченных растворов в твёрдом состоянии на основе бериллия

Относительно рассматриваемого элемента строятся два эллипса, оси которых соответствуют вышеприведённым условиям образования неограниченных широких областей твёрдых растворов с большими осями размерами (с разностями в атомных диаметрах) $\pm 15\%$ и ± 0.4 единиц электроотрицательности и малыми - $\pm 8\%$ и ± 0.2 единиц электроотрицательности.

Изоморфные элементы, расположенные внутри малого эллипса, должны обладать неограниченной растворимостью в рассматриваемом элементе. Ширина областей гомогенности твёрдых растворов с элементами, находящимися внутри большого эллипса, должна превышать 5%. Растворимость остальных элементов незначительна.

Анализ взаимодействия растворимости в твёрдом состоянии построением статистических графиков по Даркену-Гурри («эллипсы растворимости») в двойных системах бериллия с элементами показывает (рис.10), что в благоприятной зоне образования диаграмм состояния с неограниченной и широкой областью твёрдых растворов не имеется ни одного элемента. Большая часть элементов расположилась в зоне образования весьма ограниченных твёрдых растворов и химических соединений.

Полученные результаты анализа по размерному фактору подтверждаются также учётом влияния различия электроотрицательностей взаимодействующих компонентов. Учёт влияния электроотрицательностей элементов показал, что с увеличением разности электроотрицательностей наблюдается уменьшение области твёрдых растворов и увеличение возможностей образования химических соединений в системах на их основе.

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

2.3. Образование металлических соединений в системах бериллия с другими элементами

Образование металлических соединений определяется рядом условий, главными из которых являются объёмный фактор, разность электроотрицательностей, а также различие химических свойств взаимодействующих компонентов [18]. Роль этих факторов в образовании металлических соединений анализировалась в работе [27, 37], и учитывалось дополнительно [18] влияние температурного фактора и относительного ионизационного потенциала. Нами также использовалась данная зависимость, результаты которой приведены в табл. 8 и на рис. 11.

Таблица 8

Значения температурного фактора (n_t) и относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{отн}$) для определения существования промежуточных фаз в системах бериллия с элементами ПТ

№	Элемент	n_t	ΔU	№	Элемент	n_t	$\Delta U_{отн}$
3	Li	0.709	3.25	52	Te	0.537	3.25
5	B	0.339	7.85	55	Cs	0.807	3.81
11	Na	0.762	3.52	56	Ba	0.358	3.47
12	Mg	0.409	2.52	57	La	0.237	2.89
13	Al	0.402	0.93	58	Ce	0.314	2.79
14	Si	0.074	2.24	59	Pr	0.229	2.78
15	P	0.796	6.05	60	Nd	0.171	2.74
16	S	0.751	11.7	61	Pm	0.158	2.71
19	K	0.784	3.72	62	Sm	0.137	2.61
20	Ca	0.286	3.18	63	Eu	0.298	2.63
21	Sc	0.138	2.27	64	Gd	0.015	2.58
22	Ti	0.196	0.47	65	Tb	0.041	2.51
23	V	0.284	1.50	66	Dy	0.073	2.49

№	Элемент	n_t	ΔU	№	Элемент	n_t	$\Delta U_{отн}$
24	Cr	0.268	4.55	67	Ho	0.105	3.04
25	Mn	0.027	10.7	68	Er	0.133	2.39
26	Fe	0.137	1.33	69	Tm	0.140	2.36
27	Co	0.116	1.01	70	Yb	0.300	2.25
28	Ni	0.096	0.73	71	Lu	0.193	2.27
29	Cu	0.130	3.26	72	Hf	0.376	1.85
30	Zn	0.556	2.40	73	Ta	0.525	0.20
31	Ga	0.806	0.97	74	W	0.577	2.10
32	Ge	0.224	1.84	75	Re	0.548	3.75
33	As	0.302	3.19	76	Os	0.527	2.40
34	Se	0.683	8.05	77	Ir	0.425	0.51
37	Rb	0.799	3.77	78	Pt	0.235	0.24
38	Sr	0.332	3.35	79	Au	0.143	3.37
39	Y	0.129	2.70	80	Hg	0.850	2.75
40	Zr	0.265	1.65	81	Tl	0.631	2.26
41	Nb	0.430	0.12	82	Pb	0.615	0.99
42	Mo	0.460	1.76	83	Bi	0.651	0.10
43	Tc	0.356	1.95	84	Po	0.662	3.27
44	Ru	0.400	0.25	87	Fr	0.807	3.83
45	Rh	0.301	0.12	88	Ra	0.377	3.55
46	Pd	0.145	0.23	89	Ac	0.152	2.87
47	Ag	0.209	3.38	90	Th	0.229	2.28
48	Cd	0.619	2.74	91	Pa	0.153	2.85
49	In	0.724	2.14	92	U	0.098	0.01
50	Sn	0.676	0.34	93	Np	0.416	2.83
51	Sb	0.421	2.45	94	Pu	0.415	2.80

Можно видеть (см. рис. 11), что в область I попадают в основном элементы IIIA (U), VA (Nb, Ta), VIIIA (Ru, Rh, Ir, Pt), IIIB (Ga), IVB (Sn), VB (Bi) групп ПТ. Область I (рис.11) соответствует увеличению температурного фактора, который способствует образованию простых систем (без промежуточных фаз), а увеличение разности относительных ионизационных потенциалов компонентов должно приводить к образованию промежуточных фаз (область II, рис. 11). Граница между областями существования простых систем и систем с промежуточными фазами близка к прямолинейной (штриховая линия). Область существования систем с промежуточными фазами выявлена с помощью статистического анализа [18]. Наблюдается несколько исключений, которые, по-видимому, связаны с близостью атомно-кристаллического строения взаимодействующих элементов.

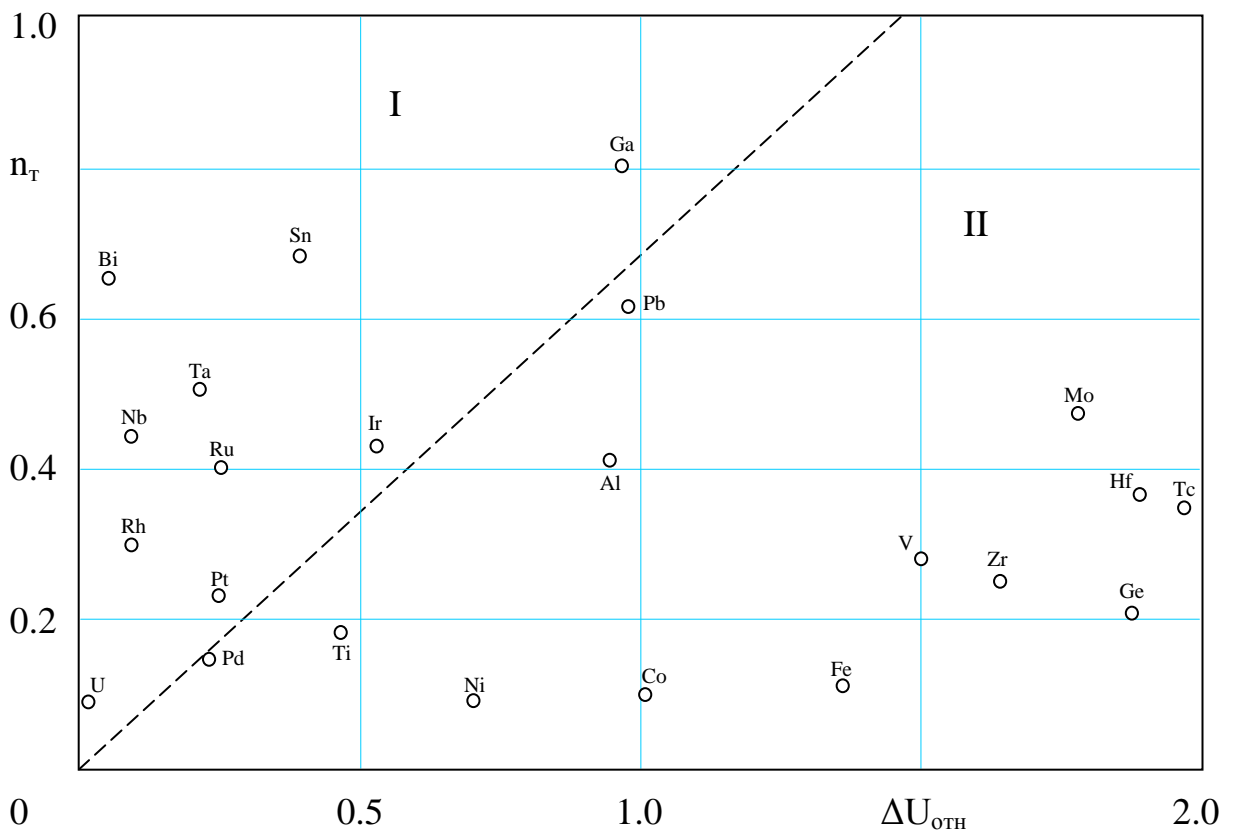


Рис. 11. Совместный учёт температурного фактора (n_T) и относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{отн}$) для определения вероятности существования различных промежуточных фаз на основе бериллия с элементами периодической системы

Для систем на основе бериллия характерным является образование фаз Лавеса [37]. Как известно, фазы Лавеса, к числу которых относятся тесно связанные между собой структуры, изоморфные с соединениями $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$, а также родственным с ними соединением $CaCu_5$, образуются при определённом отношении атомных диаметров взаимодействующих компонентов. Отношения атомных диаметров бериллия и элементов, образующих с ними фазы Лавеса, строго следуют этим пределам образования соединений структурных типов $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $CaCu_5$.

В соответствии с работой [32], нами по значениям атомных диаметров и теплот сублимации элементов (табл. 9) построен график (рис. 12) для установления возможности образования промежуточных фаз Лавеса.

Таблица 9

Значения атомного диаметра (d_i) и теплот сублимации (ΔH_i) элементов для определения вероятности образования фаз Лавеса в системах бериллия

№	Элемент	d_1/d_2	H_1/H_2	№	Элемент	d_1/d_2	H_1/H_2
3	Li	1.36936	2.01813	55	Cs	2.36486	4.32777
11	Na	1.67117	3.00772	56	Ba	1.95495	1.85476
12	Mg	1.43693	2.16991	57	La	1.68468	0.76372
13	Al	1.28828	1.00516	58	Ce	1.64414	0.79489
14	Si	1.05855	0.71863	59	Pr	1.63964	0.91647
15	P	1.01834	1.03452	60	Nd	1.63513	1.02500
16	S	1.08823	1.17319	61	Pm	1.63964	1.21718
19	K	2.08108	3.62325	62	Sm	1.66216	1.55800
20	Ca	1.79279	1.84597	63	Eu	1.80180	1.81162
21	Sc	1.46396	0.96770	64	Gd	1.60810	0.95000
22	Ti	1.28828	0.69121	65	Tb	1.59009	0.86555
23	V	1.18468	0.63333	66	Dy	1.58108	1.16268

№	Элемент	d_1/d_2	H_1/H_2	№	Элемент	d_1/d_2	H_1/H_2
24	Cr	1.12162	0.82000	67	Ho	1.57207	1.11285
25	Mn	1.17117	1.15922	68	Er	1.56306	1.11285
26	Fe	1.16216	0.77900	69	Tm	1.55405	1.34310
27	Co	1.13063	0.76297	70	Yb	1.74774	1.94750
28	Ni	1.12162	0.75778	71	Lu	1.54504	0.78686
29	Cu	1.14864	0.96054	72	Hf	1.41441	0.53724
30	Zn	1.19819	2.50482	73	Ta	1.28828	0.41881
31	Ga	1.09909	1.20030	74	W	1.23423	0.38564
32	Ge	1.10360	1.12086	75	Re	1.23423	0.42108
33	As	1.13063	2.68620	76	Os	1.20270	0.41657
34	Se	1.04504	1.57692	77	Ir	1.22072	0.48993
37	Rb	2.22522	3.91457	78	Pt	1.24774	0.57703
38	Sr	1.93693	1.99743	79	Au	1.29729	0.88522
39	Y	1.60360	0.79489	80	Hg	1.35585	5.19333
40	Zr	1.40540	0.53356	81	Tl	1.53153	1.81162
41	Nb	1.28378	0.44514	82	Pb	1.57657	1.65744
42	Mo	1.22522	0.49303	83	Bi	1.40090	1.55800
43	Tc	1.59909	0.51250	84	Po	2.48648	2.29117
44	Ru	1.19369	0.50584	87	Fr	2.52252	4.32777
45	Rh	1.21171	0.58571	88	Ra	2.11711	1.85476
46	Pd	1.24324	0.86555	89	Ac	1.82882	0.74903
47	Ag	1.30180	1.14558	90	Th	1.59909	0.56861
48	Cd	1.34234	2.99615	91	Pa	1.45945	0.59015
49	In	1.45945	1.39107	92	U	1.36036	0.62320
50	Sn	1.36036	1.08194	93	Np	1.351351	0.68938
51	Sb	1.30630	1.23650	94	Pu	1.459459	0.84673
52	Te	1.28828	1.69347	95	Am	1.405405	0.82000

Приведённый график на рис. 12 для систем на основе бериллия с элементами периодической таблицы позволяет предположить, что фазы Лавеса образуются в системах с элементами IA (Li, Na), IIA (Mg), IIIA (Sc, U, Np, Pu, Am), IVA (Ti), VA (Nb), VIA (Mo), VIIA (Rh, Pd, Pt), IB (Ag, Au), IIB (Zn, Cd), IIIB (Al, In, Tl), IVB (Sn), VB (Sb, Bi), VIB (Te) групп ПТ. Можно отметить, что если одновременно с использованными критериями применить метод аналогии к системам бериллия с некоторыми элементами ПТ, то образование промежуточных фаз возможно наблюдать в системах бериллия с Hf, Zr, Ta, W, Re, Os, Ir, Ru, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Hg.

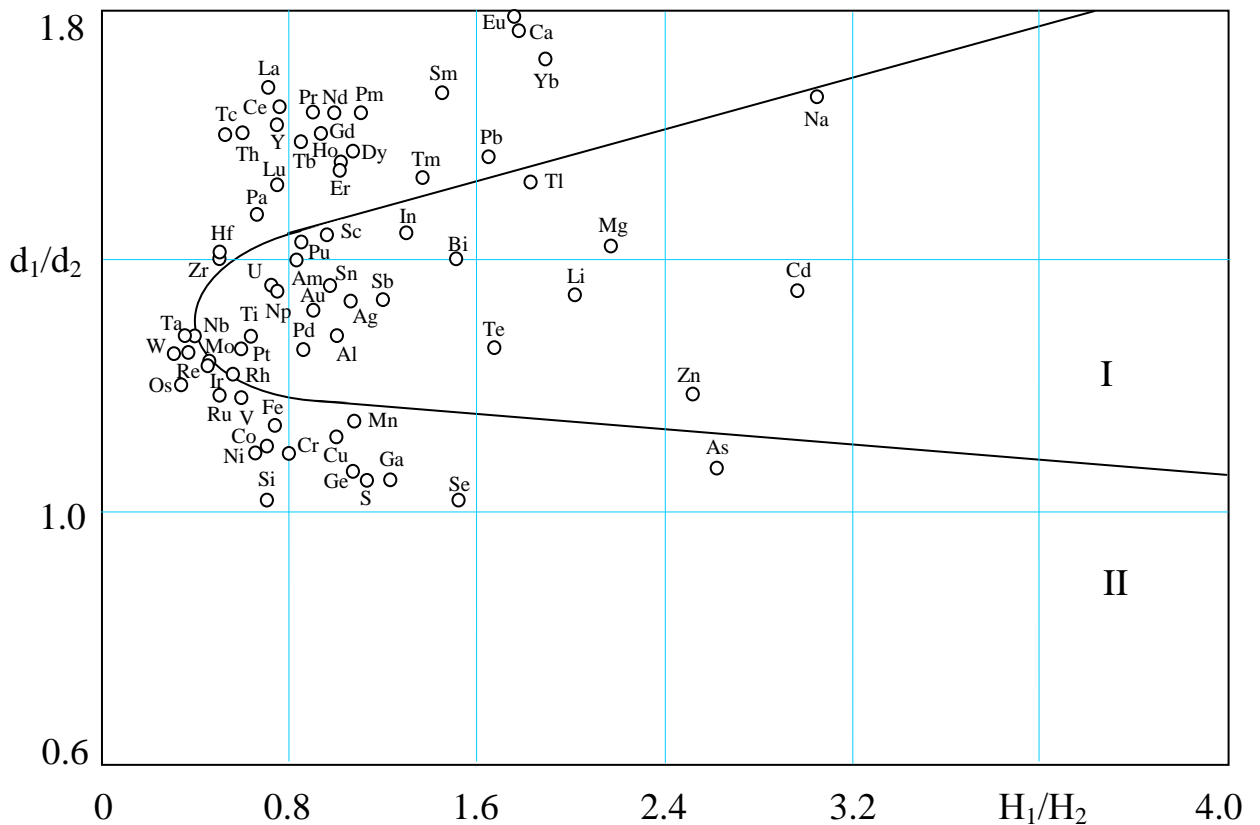


Рис. 12. Совместный учёт атомных диаметров (d_i) и теплот сублимации (ΔH_i) элементов для определения вероятности образования фаз Лавеса со структурой $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $CaCu_5$ на основе бериллия: I – область систем, в которых образуются соединения; II – область систем, в которых не образуются соединения

Образование фаз Лавеса экспериментально установлено для систем бериллия со Sc, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ti, Cu, Ag, Au, В, С и О. Для остальных систем бериллия с элементами ПТ

подобные промежуточные фазы не обнаружены, а данные о взаимодействии бериллия с Fr, Ac, Zr, Tl, Cd и Am вообще отсутствуют. Таким образом, использование критериев температурного фактора (n_T), относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{\text{отн}}$), атомных диаметров (d_i) и теплот сублимации (ΔH_i) элементов дало возможность спрогнозировать вероятность образования промежуточных фаз на основе бериллия с некоторыми элементами периодической таблицы.

Отдельного внимания требует вопрос об образовании химических соединений типа MeBe_{13} в системах Ве-РЗМ. На основании статистических и термодинамических (см. Гл. III) методов прогноза, установлено, что в обычных условиях бериллий с группой редкоземельных металлов не образует сложных систем с химическими соединениями. Однако экспериментальные данные различных авторов [8-12] опровергают наши выводы, которые мы связываем с возможным образованием химических соединений типа A_{13}B между бериллием и РЗМ при вторичной кристаллизации компонентов. Ещё ранее автором работы [17] было отмечено образование необычного стехиометрического состава бериллидов, обогащённых атомами бериллия, например, MeBe_{13} , MeBe_{17} , которое он объясняет его аномальным поведением.

Кроме того, в работе [13] установлено, что окись бериллия является основной примесью в металлическом бериллии и, следовательно, может существенно влиять на его свойства. Содержание окиси бериллия в основных современных сортах промышленного бериллия составляет обычно 0.7-1.5%, хотя в некоторых образцах металла содержится до 0.3 % BeO , а в специальных сортах до 6%. Существование химических соединений может быть также связано с условиями их получения путём предварительного восстановления окиси бериллия и последующего сплавления компонентов, при котором остаются следы кислорода, провоцирующие обнаружение со стороны экспериментаторов промежуточных фаз в этих системах.

2.4. Образования невариантных превращений и невариантных точек в системах бериллия с другими элементами периодической таблицы

Образование различных типов невариантных превращений в системах можно предугадывать по значениям температур плавления и объёмного фактора взаимодействующих компонентов. Относительно небольшой атомный размер и высокое значение температуры плавления бериллия является благоприятным фактором для образования эвтектического превращения или понижения температурной устойчивости твердых растворов на их основе при добавлении легирующего элемента. В связи с этим, в работе [18] предлагается использовать совместный учёт температурного (n_T) и объёмного (n_v) факторов. Нами была применена подобная зависимость к системам бериллия, при которой значения n_T рассчитывались из неравенства (3), а объёмного фактора - из следующего уравнения:

$$n_v = (d_1 : d_2)^3 + (V_1 : V_2) - 2, \text{ при } d_1 > d_2 \text{ и } V_1 > V_2, \quad (9)$$

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

Результаты расчётов по уравнениям (3) и (9) приведены в табл. 10 и на рис. 13. На построенном графике (см. рис. 13) показаны области возможного появления разных типов невариантного превращения. Кривая I описывается уравнением $n_T = 0.55 n_v^2$ и является границей области, соответствующей перитектическому значению в простых системах. Можно видеть (см. рис. 13), что бериллий ни с одним элементом ПТ не образует простых перитектических систем.

Кривая II описывается уравнением $n_T = 0.20 n_v^2$ и разделяет области, соответствующие системам с тугоплавкими компонентами, левее располагаются системы с incongruently плавящимися интерметаллидами и перитектическими превращениями. Предположительно, подобные системы бериллий образует с В, Р, Cr, Zn, Ga, Ru, Os и Ir. Правее от кривой II (см. рис.

14) расположились элементы (IA – Li; IIА – Mg; IIIА – Np, Pu, U; IVА – Ti, Hf; VA – V, Nb, Ta; VIA – Mo, W; VIIА – Mn, Tc, Re; VIIIА – Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt; IB – Cu, Ag, Au; IIB – Cd, Hg; IIIВ – Al; IVВ – Si, Ge, Sn; VB – As, Sb; VIB – S, Se групп ПТ), образующие с бериллием системы с конгруэнтно плавящимися и эвтектическими превращениями.

Для более точного прогноза взаимодействия элементов в работе [18] предлагается использовать также другое сочетание факторов, учитывающих влияние различия атомно-кристаллического строения компонентов на характер их взаимодействия. К ним относятся температурный (n_T), объемный (n_V) и энтропийный (n_S) факторы. Формула по определению энтропийного (n_S) фактора выглядит следующим образом:

$$n_S = S_1 : S_2, \text{ при } S_1 > S_2, \quad (10)$$

где S_i – энтропия плавления компонентов, соответственно.

Например, в табл.10 приведены результаты расчётов по указанным критериям и их пороговые значения для систем бериллия с некоторыми щелочноземельными (ЩЗМ) и редкоземельными (РЗМ) металлами.

На основании анализа результатов прогнозов по статистическим критериям следует, что в системах бериллия с элементами IA – Li; IIА – Mg; IIIА – Np, Pu, U; IVА – Ti, Hf; VA – V, Nb, Ta; VIA – Mo, W; VIIА – Mn, Tc, Re; VIIIА – Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt; IB – Cu, Ag, Au; IIB – Cd, Hg; IIIВ – Al; IVВ – Si, Ge, Sn; VB – As, Sb; VIB – S, Se групп ПТ наблюдается образование фазовых равновесий эвтектического типа, ограниченных твёрдых растворов, для которых точка предельной растворимости находится на эвтектической горизонтали, и конгруэнтно плавящиеся химические соединения.

Исключением являются системы бериллия с щелочными (кроме Li), щелочноземельными (кроме Mg) и редкоземельными металлами, в которых наблюдается полное или частичное отсутствие взаимодействия между компонентами и образование химического соединения при кристаллизации. На рис. 15 приведены характерные типы диаграмм состояния в системах бериллия с элементами ПТ.

Значения температурного (n_t) и объёмного (n_v) факторов для определения вероятности образования типов нонвариантных превращений в системах бериллия с элементами ПТ

№	Элемент	n_t	n_v	№	Элемент	n_t	n_v
3	Li	0.709	3.20	52	Te	0.537	4.26
5	B	0.339	1.09	55	Cs	0.807	25.1
11	Na	0.762	7.52	56	Ba	0.358	13.3
12	Mg	0.409	3.82	57	La	0.237	7.37
13	Al	0.402	2.20	58	Ce	0.314	6.71
14	Si	0.074	1.63	59	Pr	0.229	6.73
15	P	0.796	1.89	60	Nd	0.171	6.70
16	S	0.751	2.43	61	Pm	0.158	6.69
19	K	0.784	15.9	62	Sm	0.137	6.73
20	Ca	0.286	9.11	63	Eu	0.298	9.75
21	Sc	0.138	4.22	64	Gd	0.015	6.28
22	Ti	0.196	2.30	65	Tb	0.041	5.96
23	V	0.284	1.40	66	Dy	0.073	5.83
24	Cr	0.268	0.88	67	Ho	0.105	5.71
25	Mn	0.027	1.12	68	Er	0.133	5.59
26	Fe	0.137	1.02	69	Tm	0.140	5.70
27	Co	0.116	0.81	70	Yb	0.300	8.75
28	Ni	0.096	0.76	71	Lu	0.193	5.32
29	Cu	0.130	0.96	72	Hf	0.376	3.58
30	Zn	0.556	1.58	73	Ta	0.525	2.36
31	Ga	0.806	1.74	74	W	0.577	1.81
32	Ge	0.224	2.11	75	Re	0.548	1.67
33	As	0.302	2.09	76	Os	0.527	1.45
34	Se	0.683	2.48	77	Ir	0.425	1.55
37	Rb	0.799	20.3	78	Pt	0.235	1.79
38	Sr	0.332	12.1	79	Au	0.143	2.26

№	ЭлеМЕНТ	n_t	n_v	№	ЭлеМЕНТ	n_t	n_v
39	Y	0.129	6.18	80	Hg	0.850	3.51
40	Zr	0.265	12.1	81	Tl	0.631	5.10
41	Nb	0.430	2.32	82	Pb	0.615	5.65
42	Mo	0.460	1.75	83	Bi	0.651	5.09
43	Tc	0.356	3.84	84	Po	0.662	17.9
44	Ru	0.400	1.35	87	Fr	0.807	18.3
45	Rh	0.301	1.47	88	Ra	0.377	15.1
46	Pd	0.145	1.71	89	Ac	0.152	8.74
47	Ag	0.209	2.31	90	Th	0.229	6.12
48	Cd	0.619	3.07	91	Pa	0.153	4.19
49	In	0.724	4.33	92	U	0.098	3.06
50	Sn	0.676	3.84	93	Np	0.416	2.87
51	Sb	0.421	3.94	94	Pu	0.415	3.60

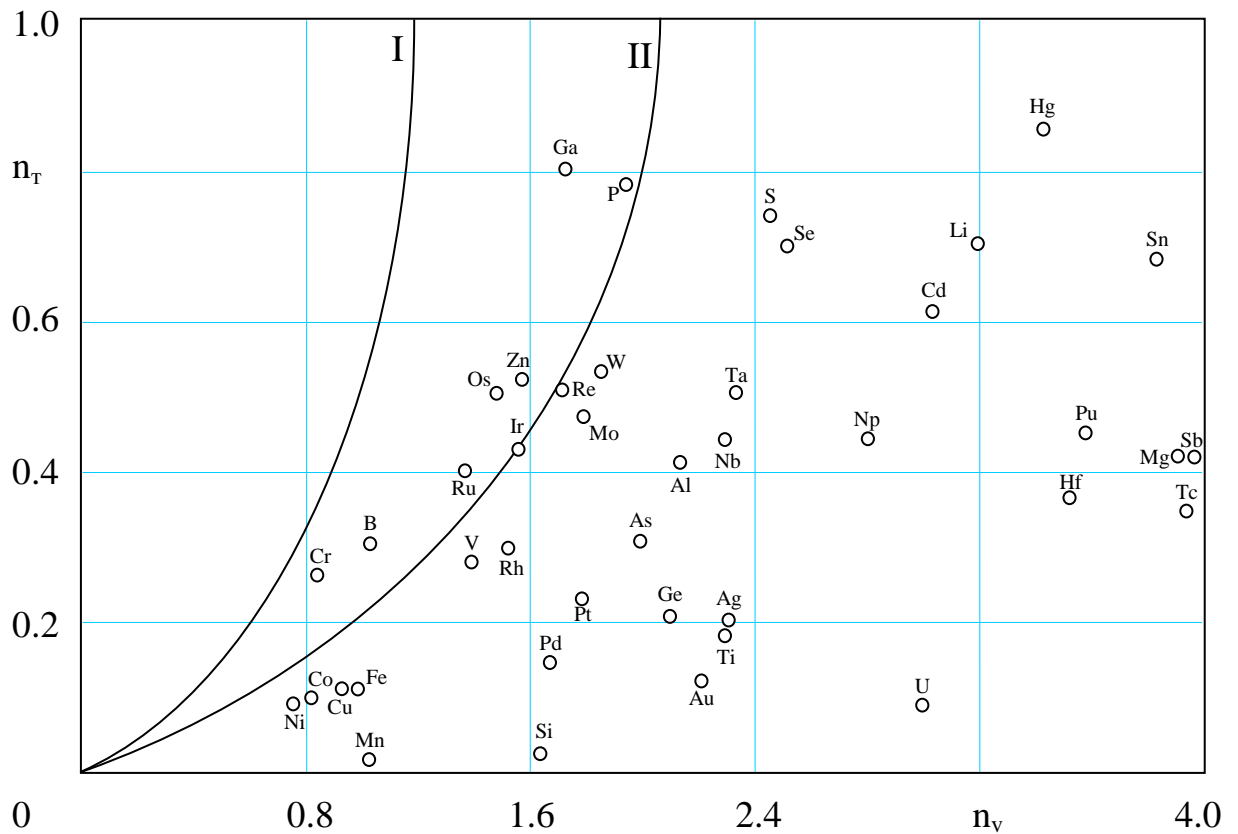


Рис. 13. Совместный учёт температурного (n_t) и объёмного (n_v) факторов для определения вероятности образования типов невариантных превращений на основе бериллия с элементами периодической системы

Оценка образования невариантных превращений в системах Be-ЩЗМ и Be-РЗМ по статистическим критериям В.М.Воздвиженского

Система	$n_T < 1.0$	$n_V > 1.0$	$n_S \geq 1.0$	Тип взаимодействия	
				Со стороны бериллия	Со стороны элемента
Be-Ca	0.35	9.11	1.1	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Sr	0.40	12.1	1.8	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Ba	0.44	13.3	1.03	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Ra	0.20	4.19	1.15	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Sc	0.16	4.22	1.28	эвтектика	монотектика
Be-Y	0.15	6.18	1.27	эвтектика	монотектика
Be-La	0.29	7.37	1.16	монотектика	эвтектика
Be-Ce	0.38	6.71	1.10	монотектика	эвтектика
Be-Pr	0.28	6.73	1.10	монотектика	эвтектика
Be-Nd	0.21	6.70	1.12	монотектика	эвтектика
Be-Pm	0.19	6.69	1.30	монотектика	эвтектика
Be-Sm	0.16	6.73	1.09	монотектика	эвтектика
Be-Eu	0.36	6.75	1.26	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Gd	0.02	6.28	1.29	монотектика	эвтектика
Be-Tb	0.05	5.96	1.33	монотектика	эвтектика
Be-Dy	0.09	5.83	1.36	монотектика	эвтектика
Be-Ho	0.13	5.71	1.31	эвтектика	монотектика
Be-Er	0.16	5.59	1.30	эвтектика	монотектика
Be-Tm	0.17	5.45	1.34	эвтектика	монотектика
Be-Yb	0.36	8.75	1.11	вырожденная монотектика	вырожденная эвтектика
Be-Lu	0.23	5.32	1.32	эвтектика	монотектика

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

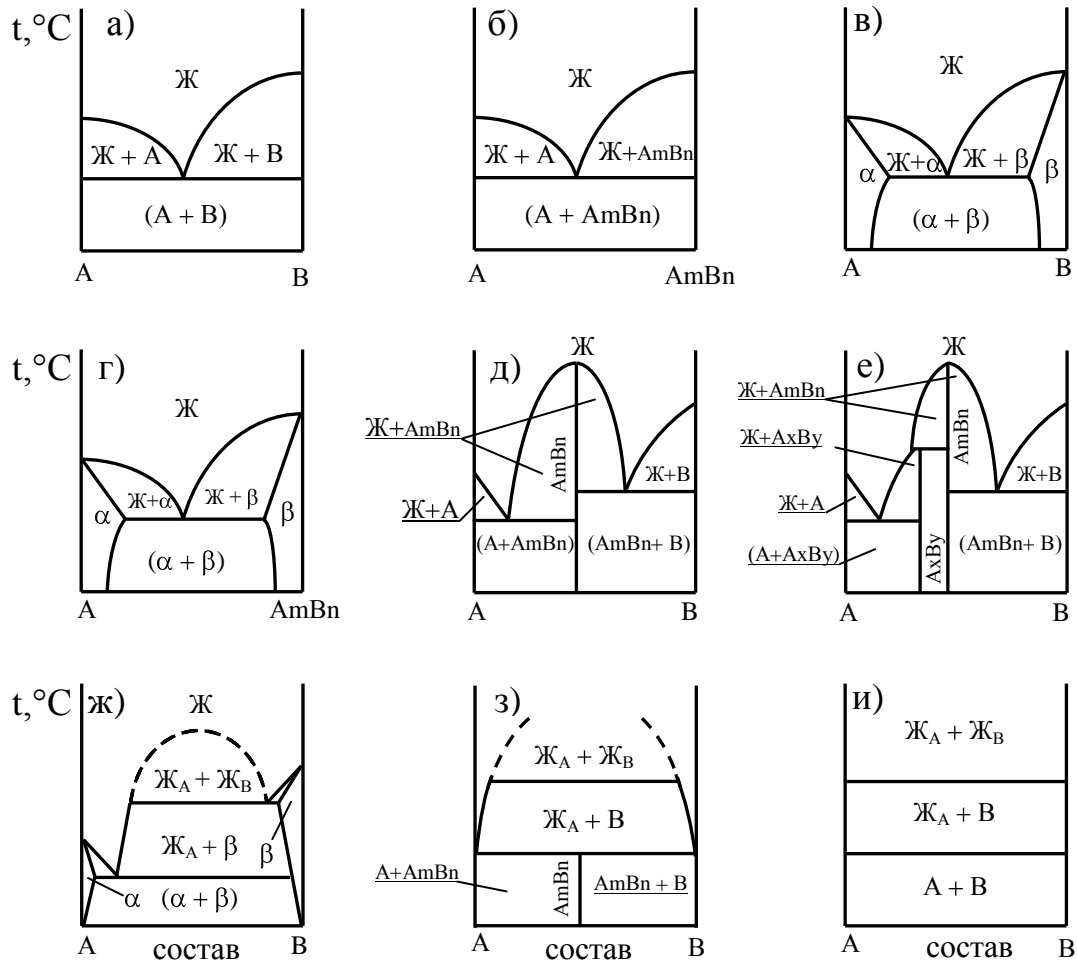


Рис. 14. Возможные типы диаграмм состояния в двухкомпонентных системах бериллия с другими элементами периодической системы:

- а) – простая эвтектическая система; б) – квазибинарная эвтектическая система; в) – простая эвтектическая система с ограниченными твёрдыми растворами; г) – квазибинарная эвтектическая система с ограниченными твёрдыми растворами; д) – система эвтектического типа с образованием конгруэнтного соединения; е) – система эвтектического типа с образованием инконгруэнтного соединения; ж) – система монотектического типа с образованием весьма ограниченных твёрдых растворов; з) – система монотектического типа с образованием химического соединения при кристаллизации; и) система с полным отсутствием взаимодействия между компонентами в твёрдом и жидком состояниях

ГЛАВА III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРИЛЛИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

3.1. Расчёт параметров взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы

Для оценки параметров взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы используем квазихимическое выражение:

$$Q_{12} = zN_0 [H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22})], \quad (11)$$

где H_{12} , H_{11} и H_{22} - энтальпии связи различных сочетаний пар атомов; Z - координационное число сплава; N_0 - число Авогадро.

Из уравнения (11) следует, что при известных величинах Q_{12} , H_{11} и H_{22} можно найти значение H_{12} , которое определяет возможность образования растворов. Если Q_{12} отрицательна, $H_{12} < 0.5 (H_{11} + H_{22})$, и, следовательно, взаимодействие разнородных пар атомов 1-2 сильнее, чем однородных пар 1-1 и 2-2, то атомы 1-2 образуют растворы. Если же Q_{12} положительна, то при определенной температуре происходит распад раствора.

Для оценки Q_{12} был применен метод [29, 38], основанный на использовании электроотрицательностей (E), мольных объемов (V) и параметров растворимости (δ) в приближении Гильдебранда-Мотта:

$$Q_{12} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 - 23.06 \cdot z/2(E_1 - E_2)^2, \text{ кДж/г-атом.} \quad (12)$$

Значение энтальпии атомизации (ΔH^{at}) и мольного объема (V) позволяют вычислить основной параметр (δ) уравнения (12):

$$\delta = \left[\Delta H^{at} - RT/V \right]^{1/2}, \quad (13)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для расчетов использовались справочные данные по [52-54].

Результаты расчетов параметров взаимодействия бериллия с элементами различных подгрупп периодической таблицы приведены на рис. 15 и представлены в виде зависимости энергии взаимообмена Q_{12} бериллия с элементами периодической таблицы от их порядкового номера. Анализ

полученных значений показал, что все системы бериллия с другими элементами делятся на два различных класса:

- 1) с энергией взаимообмена $Q_{12} < 0$ и $[H_{12} < 0 (H_{11} + H_{22})]$;
- 2) с энергией взаимообмена $Q_{12} > 0$ $[H_{12} > 0,5 (H_{11} + H_{22})]$.

В соответствии с квазихимической теорией при $Q_{12} < 0$ сплав между компонентами 1-2 (бериллий-элемент) может существовать. Вид диаграммы состояния таких систем характеризуется образованием жидких и твердых растворов и наличием промежуточных фаз.

В случае $Q_{12} > 0$ компоненты 1-2 в системе (бериллий-элемент) не смешиваются в жидком состоянии. Эти системы должны характеризоваться расслоением компонентов в жидком состоянии и образованием весьма ограниченных областей твердых растворов. Сделанные предсказания согласуются с имеющимися расчетными и экспериментальными данными.

3.2. Параметры взаимодействия и прогноз разновидности расслаивающихся систем бериллия с элементами периодической таблицы

Оценка взаимодействия бериллия с другими элементами по существующим статистическим критериям (Гл. II) и параметрам взаимодействия Q_{12} , H_{12} , H_{11} и H_{22} (табл. 12 и рис. 15) показала, что они не позволяют провести четкое разделение диаграмм фазовых равновесий с расслаиванием на системы с монотектическим типом взаимодействия и на системы, где компоненты кристаллизуются из собственных расплавов (они практически не растворяются друг в друге в твердом состоянии). В связи с этим в работе [51] автором было показано, что характерное $Q_{12} > 0$ и $[H_{12} > 0,5(H_{11} + H_{22})]$ при этом является недостаточным критерием и носит качественный характер. Им также был предложен новый критерий для определения систем с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов. Предложенный критерий был использован для прогноза и анализа систем алюминия с другими элементами [51], который хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Значения параметров взаимодействия бериллия
с редкоземельными металлами

Номер элемента	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ ₁₂
		кДж/Г-ат			
21	Be-Sc	78.10	-56.30	-116.4	0.9939
39	Be-Y	119.1	-71.00	-125.8	0.9950
57	Be-La	147.5	-67.80	-116.4	0.9896
58	Be-Ce	104.7	-67.20	-124.2	0.9951
59	Be-Pr	151.4	-55.80	-101.1	0.9753
60	Be-Nd	204.8	-53.20	-87.30	0.9219
61	Be-Pm	63.40	-44.5	-90.30	0.9989
62	Be-Sm	285.1	-129.7	-43.10	0.0676
63	Be-Eu	503.9	-44.00	1.000	-0.9823
64	Be-Gd	275.6	-58.60	-79.60	0.8043
65	Be-Tb	190.5	-60.70	-99.20	0.9629
66	Be-Dy	188.5	-49.60	-86.30	0.9272
67	Be-Ho	171.7	-48.60	-88.40	0.9427
68	Be-Er	181.0	-46.30	-83.80	0.9214
69	Be-Tm	211.7	-40.10	-70.30	0.8024
70	Be-Yb	420.2	-27.20	-13.60	-0.8558
71	Be-Lu	149.3	-66.0	-113.8	0.9879

В данной работе нами также применён критерий – степень ближнего порядка – для разделения расслаивающихся систем на основе бериллия с другими элементами. Для этого было использовано квазихимическое определение ближнего порядка (σ₁₂) в сплавах. Степень ближнего порядка определяли соотношением [51]:

$$(1 - \sigma) / (1 + \sigma) = \exp(-\Delta H / RT), \quad (14)$$

где R – постоянная Больцмана, а ΔH = [0.5(H₁₁ + H₂₂)].

В случае, когда ΔH положительна, σ₁₂ – положительная величина, что указывает на ближний порядок. Если ΔH отрицательна, σ₁₂ также будет отрицательной, т.е. произойдет образование обособленных группировок атомов 1-1 (бериллий-бериллий) и 2-2 (элемент-элемент), и взаимодействие пар 1-2 (бериллий-элемент) становится невозможным.

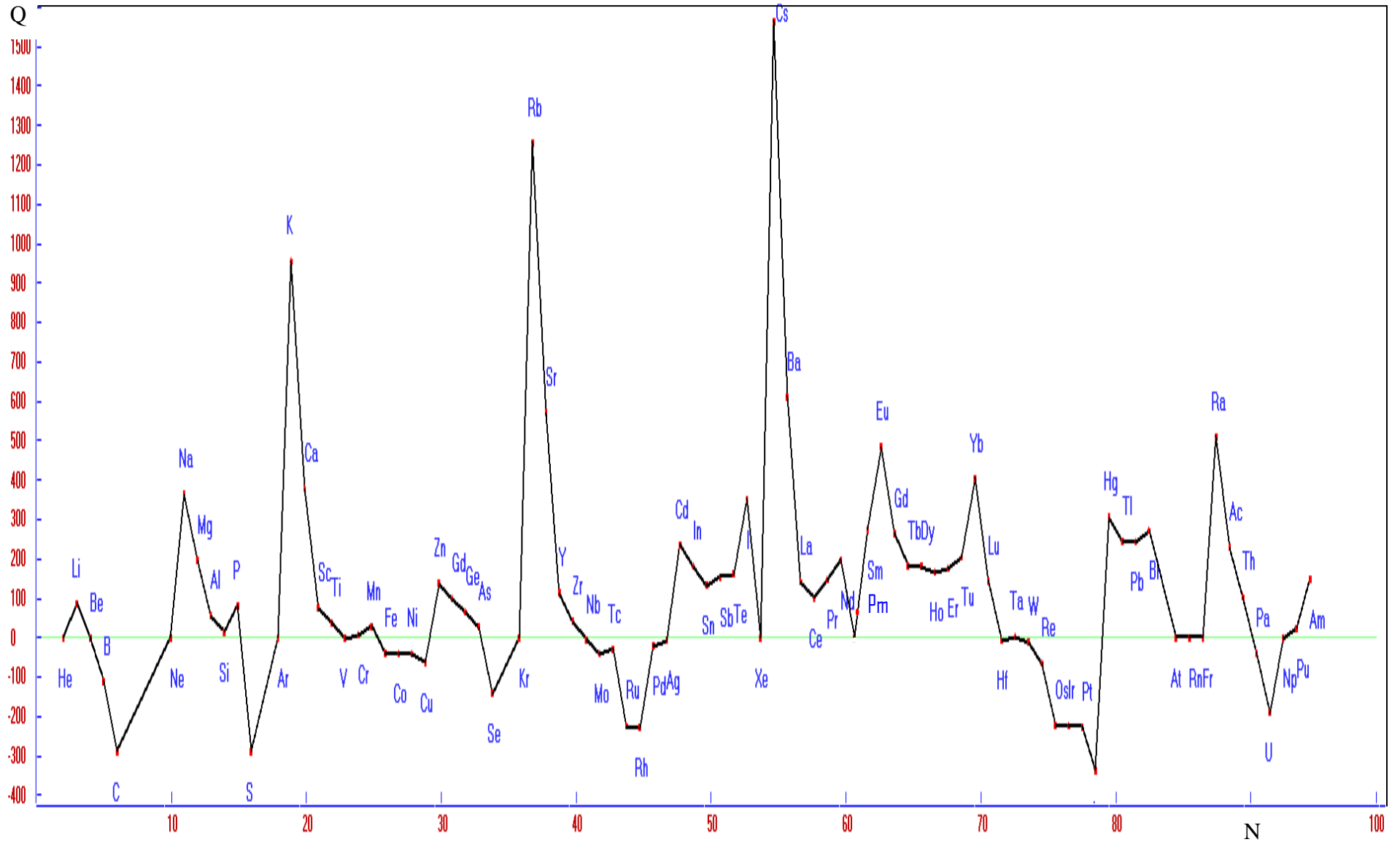


Рис. 15. Зависимость энергии взаимообмена (Q , кДж/г-ат.) бериллия с элементами периодической системы от их порядкового номера (N)

Энтальпии образования связей можно получить для элементов в чистом твердом состоянии, принимая в расчет энтальпии атомизации металла [51]. Если предположить, что имеется 1 моль атомов 1-1 и 2-2, то

$$-\Delta H_1^{\text{ат.}} = 0,5zN_0H_{11} \quad \text{и} \quad -\Delta H_2^{\text{ат.}} = 0,5zN_0H_{22} \quad (15)$$

Отсюда, с учетом уравнения (11) получим:

$$H_{12}zN_0 = Q_{12} - \Delta H_1^{\text{ат.}} - \Delta H_2^{\text{ат.}} \quad (16)$$

Рассчитанные нами значения Q_{12} и σ_{12} (рис. 15) по уравнениям (11-16) анализируются для систем бериллия с другими элементами, имеющими $Q_{12} > 0$.

Можно видеть (рис. 15), что к системам бериллия, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы с Li, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Ta, Tl, Pb, Th, Pu, Am. Они характеризуются расслаиванием компонентов в жидком состоянии и образованием ограниченных растворов в твердом состоянии, т.е. в них проявляется нонвариантное монотектическое равновесие (см. рис. 16 (а)).

К системам бериллия с другими элементами, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma \approx -1$ относятся системы бериллия с Na, K, Ca, Rb, Sr, I, Cs, Ba, Eu, Yb, Hg, Bi, Ra. Это указывает на преобладающее образование обособленных группировок одноименных атомов. В этих системах при охлаждении расплава происходит последовательная кристаллизация каждого из компонентов в зависимости от их температур плавления (см.рис. 16 (г)).

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

Исходя из этого, на рис. 16 предлагаются типовые диаграммы состояния бериллия с вышеупомянутыми металлами. Следует отметить, что существующая весьма незначительная растворимость в жидком и в твердом

состояниях в таких системах (см.рис. 16 (г)) уменьшается, по-видимому, с приближением абсолютного значения σ_{12} к минус единице.

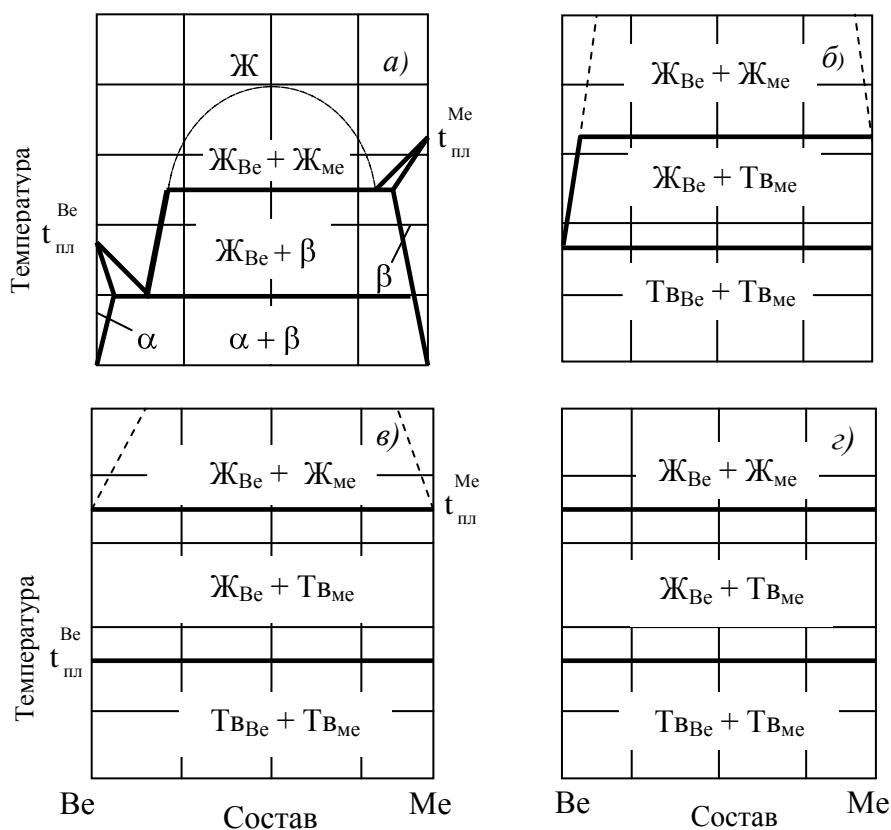


Рис. 16. Типовые диаграммы фазовых равновесий с расслаиванием на основе бериллия: Be – бириллий; Me – примесь

В системах, для которых значения σ_{12} близки к нулю, можно предположить образование промежуточных видов расслаивания (см.рис.16 (б) и (в)). Многие из них подтверждены экспериментально [8-12].

3.3. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях в системах бериллия с РЗМ и построение их диаграмм состояния

Отсутствие экспериментальных данных по взаимной растворимости бериллия и всего ряда редкоземельных металлов побудило нас, используя расчетные методы, восполнить этот пробел. С этой целью были применены расчетно-теоретические методы, приводимые в работах [22, 55, 56].

Предполагаемые эвтектические превращения и незначительная растворимость РЗМ в бериллии и бериллия в РЗМ в твердом состоянии объясняется большими различиями размерного, структурного и электрохимического факторов у взаимодействующих компонентов.

Согласно теории двухзонной модели твердых растворов, первая и вторая концентрационные границы в бинарных сплавах определяются выражениями [55]:

$$a_1 = \frac{\epsilon_1 - P_2}{k \cdot R_2^3} \cdot R_1 R_2^3 \quad \text{и} \quad x_1 = \frac{100}{a_1 + 1}, \quad (17)$$

$$a_2 = \frac{\epsilon_1 - P_2}{k \cdot R_2^3} \cdot R_2 R_1^3 \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{100}{a_2 + 1}. \quad (18)$$

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

Значения внутренних (контактных) потенциалов (P) и предельной энергии (k) определяются из выражений [55-57]:

$$P = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8p} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{и} \quad (19)$$

$$k = \frac{6.2 \left(C_{\text{пр}}^{\frac{2}{3}} - C_0^{\frac{2}{3}} \right)}{R_i^2 \cdot C_0^{\frac{3}{4}}}, \quad (20)$$

где h - постоянная Планка; n - удельная плотность электронов; m - масса электрона; R_i - атомные радиусы. Электронная концентрация компонента (C_0) и предельная электронная концентрация ($C_{\text{пр}}$) вычисляются из равенств:

$$C_0 = \left(\frac{12}{\mathcal{J}} \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{и} \quad (21)$$

$$C_{\text{пр}} = \frac{p \left(h^2 + k^2 + l^2 \right)^{\frac{3}{4}}}{3n}, \quad (22)$$

где h , k , l - рентгенографические индексы Мюллера и Z -координационное число.

Температуры невариантных равновесий со стороны бериллия определялись по известному уравнению (23) Шредера-Ван-Лаара с учётом образования твёрдых и жидких растворов [57]:

$$T_{\text{э}} = \left[\frac{T_1^{\text{пл}}}{1 - \left(RT_1^{\text{пл}} \ln \frac{x_{\text{ТВ}}}{x_{\text{ж}}} / \Delta H \right)} \right], \quad (23)$$

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

Отсутствующие данные температур невариантных равновесий со стороны РЗМ находились из полуэмпирического соотношения [57]:

$$\frac{T_{\text{э}}}{T_{\text{пл}}} = 0.65. \quad (24)$$

Температуру и состав критического распада определяли по следующим уравнениям [58, 59]:

$$T_{\text{кр}} = \frac{2(Q_1 - Q_2)}{R} x_2^{\text{кр}} (-x_2^{\text{кр}}) + \frac{6Q_2}{R} x_2^{\text{кр}} (-x_2^{\text{кр}}), \quad (25)$$

$$x_2^{\text{кр}} = -\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_1 - 4Q_2}{9Q_2} \right)^2 + \frac{Q_1 - Q_2}{9Q_2}}. \quad (26)$$

В уравнения (25)-(26) входят параметры, которые нетрудно определить, используя данные о фазовых равновесиях в системах Ве-РЗМ. Значения энергии взаимодействия в сосуществующих фазах рассчитали из условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных жидкостях при температуре монотектического равновесия (см. табл.13).

Координаты значений предельной растворимости, эвтектических (Э*) или монотектических (М**) концентраций компонентов (% ат.) и температур нонвариантных превращений для систем Be-РЗМ

Система	Внутренний потенциал РЗМ, эВ	Атомный радиус, Å	Размерный фактор, %	РЗМ в Be			Be в РЗМ		
				Предельная растворимость	Эвтектика* или монотектика**	Температура Э* или М** со стороны Be, °С	Предельная растворимость	Эвтектика* или монотектика**	Температура Э* или М** со стороны РЗМ, °С
Be-Sc	4.286	1.64	31.69	0.21	1.89*	1245*	0.37	3.40**	1321**
Be-Y	3.545	1.80	37.64	0.12	1.86*	1246*	0.19	3.05**	1250**
Be-La	3.268	1.88	40.64	0.09	1.92**	1244**	0.15	3.01*	719*
Be-Ce	3.425	1.83	39.17	0.10	1.87**	1245**	0.17	3.02*	598*
Be-Pr	3.443	1.83	39.01	0.11	1.88**	1245**	0.17	3.04*	739*
Be-Nd	3.472	1.82	38.84	0.11	1.87**	1245**	0.18	3.04*	812*
Be-Pm	3.586	1.65	39.01	0.15	1.46**	1252**	0.28	2.62*	862*
Be-Sm	3.556	1.80	39.84	0.12	1.87**	1246**	0.19	3.06*	881*
Be-Gd	3.550	1.30	37.82	0.12	1.87**	1246**	0.19	3.06*	1154*
Be-Tb	3.630	1.78	37.11	0.12	1.86**	1245**	0.20	3.08*	1197*
Be-Dy	3.664	1.77	36.75	0.13	1.85**	1246**	0.21	3.08*	945*
Be-Ho	3.693	1.77	36.39	0.13	1.87*	1245*	0.22	3.11**	1288**
Be-Er	3.734	1.75	36.02	0.13	1.84*	1246*	0.23	3.10**	1318**
Be-Tm	3.780	1.75	35.65	0.14	1.87*	1245*	0.23	3.15**	1365**
Be-Lu	3.841	1.72	35.27	1.15	1.82*	1246*	0.26	3.12**	1461**

Результаты расчётов по уравнениям (17-26) значений предельной растворимости компонентов в жидком и твёрдом состояниях, температур превращений (по методу Шредера-Ван-Лаара) и координат критического

распада (по методу Б.П. Бурылёва) в системах Ве-РЗМ (кроме Eu и Yb) приводятся в таблицах 13 и 14.

Таблица 14

Расчётные значения энергии взаимообмена (Q_1) и (Q_2), концентраций (ат.%) в области расслаивания (x_1) и (x_2) и координат критического распада ($x_{кр}$, $t_{кр}$) в двойных системах бериллий-РЗМ

Система	x_1	x_2	Q_1	Q_2	$x_{кр}$	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$
Ве-Sc	1.94	96.6	54175	-6874	45.1	2809
Ве-Y	1.91	96.9	51932	-5677	46.0	2701
Ве-La	1.92	86.9	51125	-23665	34.2	2461
Ве-Ce	1.87	86.9	51393	-23858	34.2	2476
Ве-Pr	1.88	86.9	50685	-22925	34.5	2439
Ве-Nd	1.87	86.9	50685	-22925	34.5	2439
Ве-Pm	1.46	87.3	54324	-27100	33.4	2631
Ве-Sm	1.87	86.9	51427	-23873	34.2	2477
Ве-Gd	1.87	86.9	50718	-22940	34.5	2440
Ве-Tb	1.86	86.9	50685	-22925	34.5	2439
Ве-Dy	1.85	86.9	50718	-22940	34.5	2440
Ве-Ho	1.92	96.8	52698	-6004	46.0	2740
Ве-Er	1.89	96.9	54373	-5661	46.0	2847
Ве-Tm	1.92	96.8	55287	-5107	46.4	2915
Ве-Lu	1.87	96.8	58527	-5406	46.4	3102

Системы бериллия с европием и иттербием представляют собой системы с полным отсутствием взаимодействия компонентов, как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Для расчёта их параметров взаимодействия мы использовали приближение регулярных растворов на основе теории статистической термодинамики [60-63].

На основании этих расчётов нами, не прибегая к эксперименту, что весьма важно для практических целей, были впервые построены диаграммы состояния бериллия с редкоземельными металлами (см.рис. 17-19), которые представляют собой системы монотектического типа с наличием областей гомогенности [кроме систем с Eu и Yb, характеризующихся полным отсутствием взаимодействия компонентов (см.рис. 20)]. Во всех системах бериллия с РЗМ (кроме Eu и Yb) со стороны ординаты легкоплавкого или тугоплавкого компонента наблюдаются эвтектические или монотектические превращения. В системах Be-Eu и Be-Yb взаимное легирование компонентов практически не изменяет температуру их плавления.

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

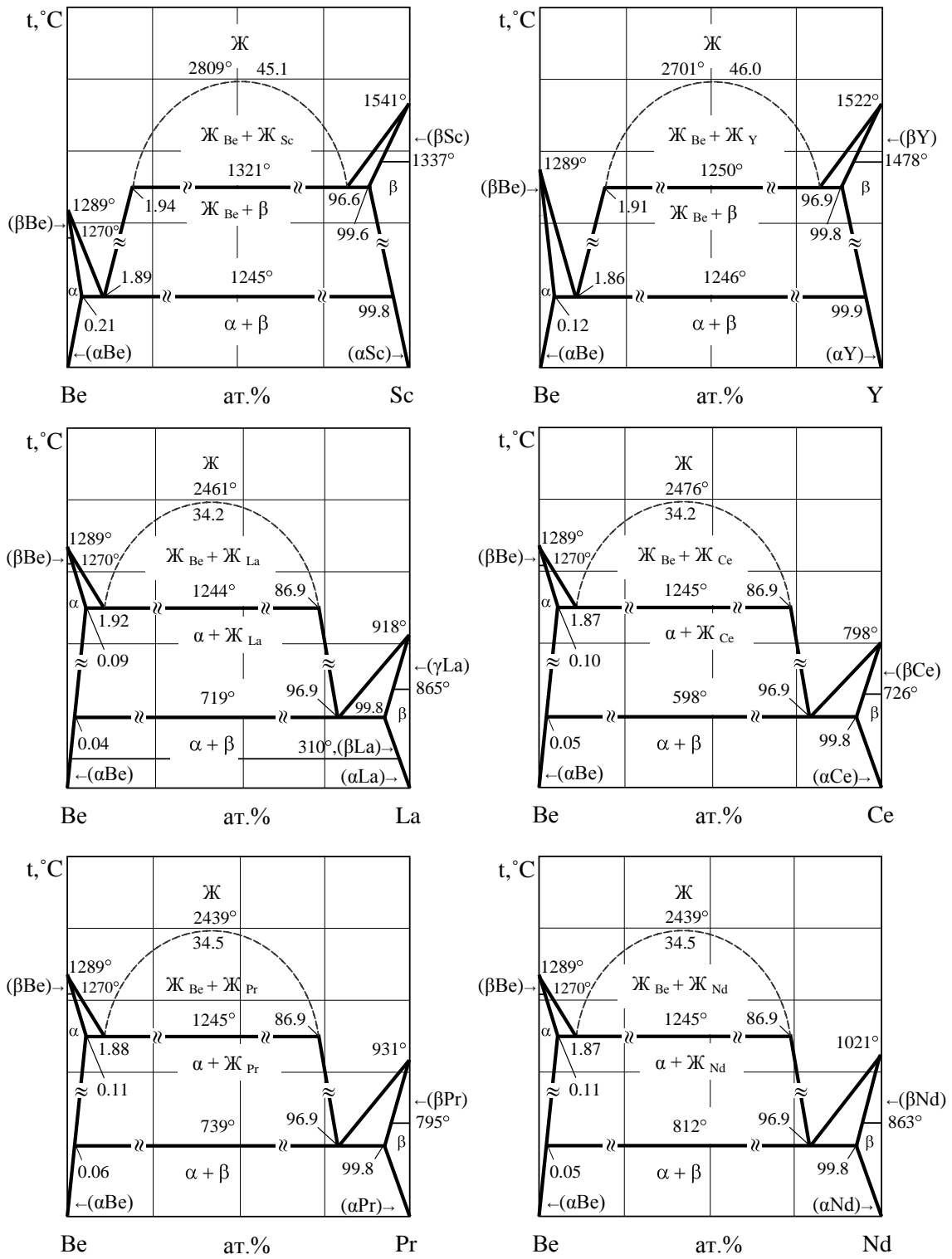


Рис.17. Диаграммы состояния двойных систем бериллия со скандием, иттрием, лантаном, церием, празеодимом и неодимом

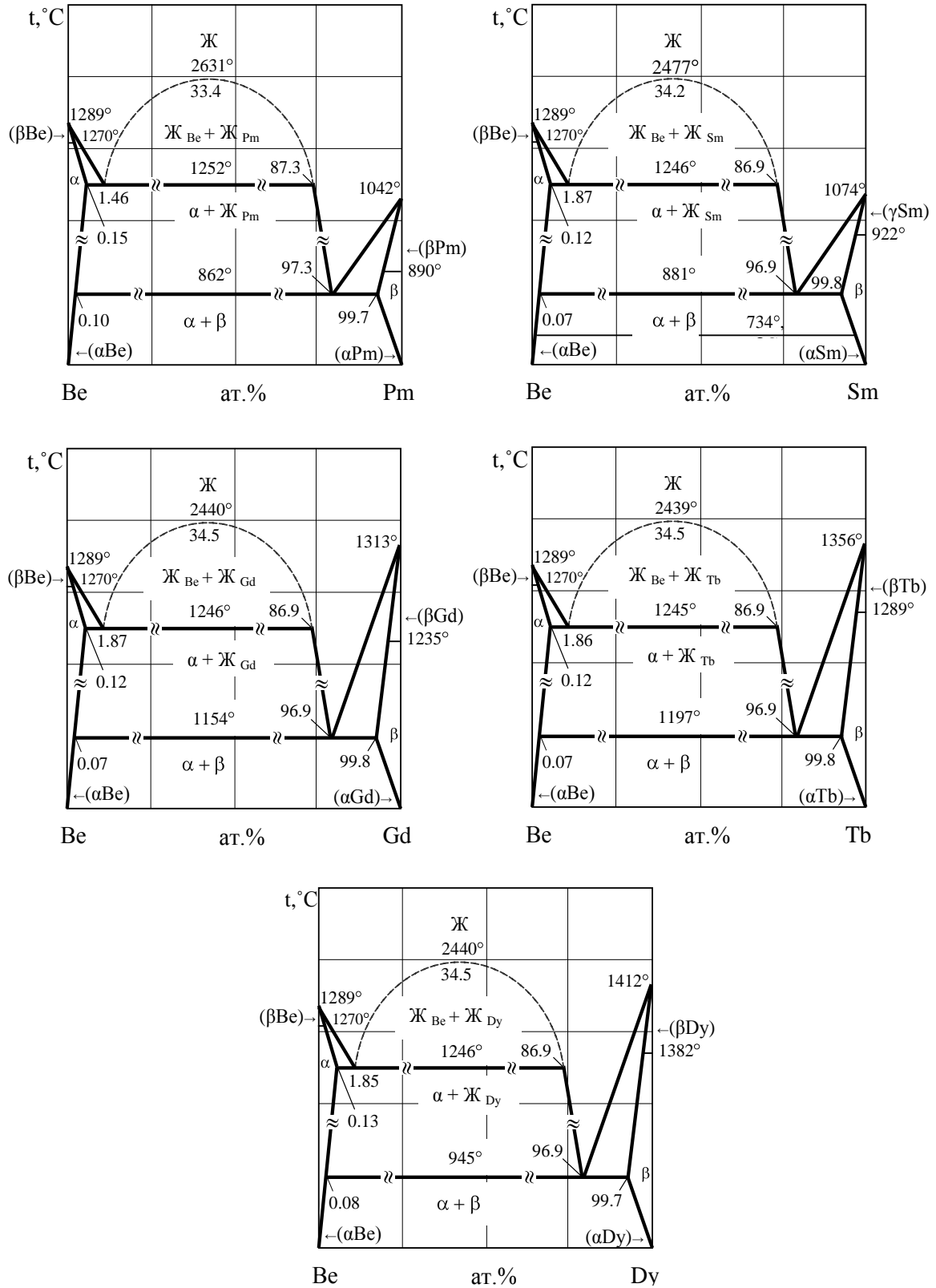


Рис.18. Диаграммы состояния двойных систем бериллия с прометием, самарием, гадолинием, тербием и диспрозием

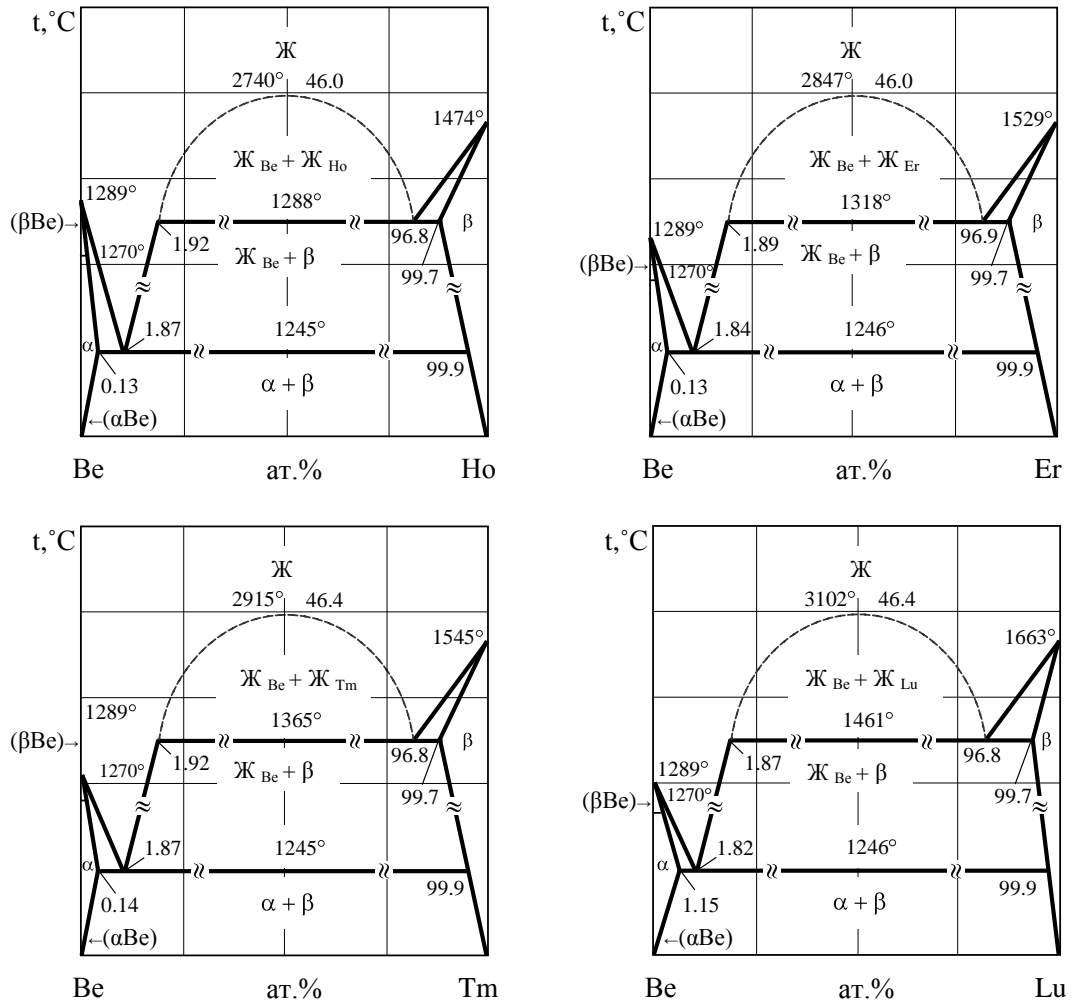


Рис.19. Диаграммы состояния двойных систем бериллия с гольмием, эрбием, тулием и лютецием

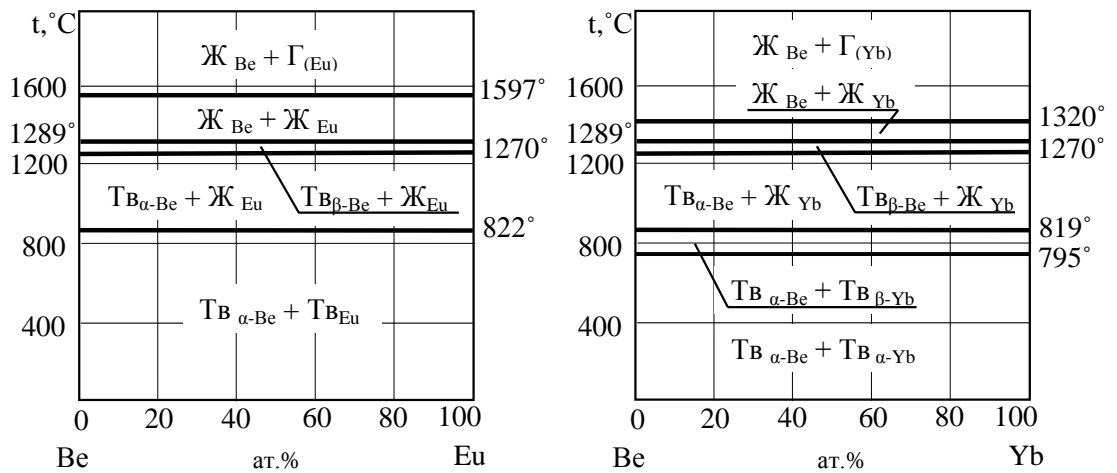


Рис.20. Диаграммы состояния двойных систем бериллия с европием и иттербием

3.4. Расчёт границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем алюминий-бериллий-РЗМ

Критические явления или расслоение в системе характеризуются независимыми переменными – температурой, давлением, атомными долями компонентов [61-69]. Рассмотрим некоторое изменение, происходящее при постоянных T , P и постоянстве атомной доли одного из компонентов в тройной системе, например x_3 . Химические потенциалы при этом зависят только от атомных долей двух компонентов x_1 и x_2 , соответственно.

Для взаимнонесмешивающихся систем в состоянии равновесия химические потенциалы взаимодействующих компонентов в сосуществующих фазах равны:

$$\mu'_1 = \mu''_1 \quad \text{и} \quad \mu'_2 = \mu''_2, \quad (27)$$

где штрихи сверху обозначают номер фазы, а индексы внизу – номер компонента.

Согласно теории регулярных растворов, химические потенциалы компонентов в двойной системе выражаются уравнениями:

$$\mu_1 = \mu_1^0 = RT \ln x_1 (Q'_{12} - Q''_{12}) x_2^2 + 2 Q''_{12} x_2^3 \quad \text{и} \quad (28)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 = RT \ln x_2 (Q'_{12} - Q''_{12}) x_1^2 + 2 Q''_{12} x_1^3, \quad (29)$$

где Q_{12} – энергия смешения взаимообмена в системе из компонентов 1 и 2, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура, °С.

Из условия (27), с учетом уравнений (28) и (29), получим следующие равенства:

$$RT \ln x_1' / x_2'' + [(x_2')^2 - (x_2'')^2] (Q'_{12} - 2Q''_{12}) + 2Q_{12} [(x_2')^3 - (x_2'')^3] = 0 \quad (30)$$

$$RT \ln x_2'' / x_1' + [(x_1')^2 - (x_1'')^2] (Q'_{12} - 2Q''_{12}) + 2Q_{12} [(x_1')^3 - (x_1'')^3] = 0 \quad (31)$$

откуда, решая совместно (30) и (31), можно вычислить Q'_{12} и Q''_{12} для несмешиваемости фаз.

В регулярном тройном растворе для концентрационной зависимости коэффициентов на основании данных получаем:

$$RT \ln f_1 = x_2^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{13} + x_2 x_3 (Q_{12} - Q_{23} - Q_{13}), \quad (32)$$

$$RT \ln f_2 = x_1^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{23} + x_1 x_3 (Q_{23} - Q_{13} - Q_{12}), \quad (33)$$

$$RT \ln f_2 = x_1^2 Q_{13} + x_3^2 Q_{13} + x_2 x_3 (Q_{13} - Q_{12} - Q_{23}). \quad (34)$$

Так как энергия Гиббса моля раствора определяется из

$$G = \sum \mu_i x_i, \quad (35)$$

а химический потенциал неидеального раствора из соотношения

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln f_i, \quad (36)$$

тогда в регулярном тройном растворе свободная энергия определяется с учетом (32)-(36) выражением:

$$G = \sum_{i=1}^3 x_i \mu_i(T, p) = RT \ln x_1 Q_{12} x_1 x_2 + Q_{13} x_1 x_3 + Q_{23} x_2 x_3. \quad (37)$$

При постоянных T и P , в состоянии равновесия в регулярном тройном растворе возможна критическая точка, а совокупность их при различных температурах и неизменном давлении образует критическую кривую, которая отделяет устойчивые состояния от неустойчивых и определяет границу несмешиваемости. В критической точке состояние системы определяется частными производными второго порядка свободной энергии раствора, которая равна нулю.

Так, если рассматривать x_1 , как функцию x_2 и x_3 , то дифференцируя уравнение (37), получим следующие выражения частных производных второго порядка:

$$\partial^2 G / \partial x_2^2 = -2Q_{12} + [RT(x_1 + x_2) / x_1 x_2], \quad (38)$$

$$\partial^2 G / \partial x_3^2 = -2Q_{13} + [RT(x_1 + x_3) / x_1 x_3], \quad (39)$$

$$\partial^2 G / \partial x_2 \partial x_3 = Q_{23} - Q_{12} - Q_{13} + RT / x_1. \quad (40)$$

Поскольку

$$(\partial^2 G / \partial x_2^2)(\partial^2 G / \partial x_3^2) = (\partial^2 G / \partial x_2 \partial x_3)^2, \quad (41)$$

то, подставляя выражения (38)-(40) в равенство (41) и, введя некоторые обозначения:

$$L = Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{23}^2 - 2Q_{12}Q_{13} - 2Q_{13}Q_{23} \text{ и}$$

$\alpha = Q_{12}/RT$; $\beta = Q_{13}/RT$; $\gamma = Q_{23}/RT$; $\lambda = \alpha / (RT)^2$, получим:

$$\lambda x_1 x_2 x_3 + 2\alpha x_1 x_2 + 2\beta x_1 x_3 + 2\gamma x_2 x_3 = 1 \quad (42)$$

где λ , α , β , γ – безразмерные величины; x_1 , x_2 и x_3 – мольные доли компонентов.

Выражение (42) представляет собой уравнение симметричной спинодали. В случае регулярных растворов кривые несмешиваемости имеют качественно такой же вид и расположены симметрично относительно критической точки в соприкасающихся фазах.

Учитывая, что сумма атомных долей компонентов равна единице, и, подставляя в уравнение (42) значение температур и энергии взаимодействия компонентов, получаем координаты кривой, определяющей границу неустойчивости фаз в тройных системах. Результаты по применению уравнения (42) нашли своё подтверждение для систем Al-ЩЗМ-РЗМ [70].

Результаты расчетов координат критических точек кривой спинодали при различных температурах для трехкомпонентных систем Al-Be-РЗМ приведены на рисунках 21-23. Анализ влияния значений энергий взаимодействия (табл. 15) показывает, что по мере роста Q_{23} , Q_{13} понижается растворимость компонентов, т.е. увеличение концентрации третьего компонента увеличивает глубину расслаивания.

Таблица 15

Значения энергии взаимодействия в системах Al-Be-РЗМ

Система Al-Be-РЗМ	Q_{12}	Q_{23}	Q_{13}	Система Al-Be-РЗМ	Q_{12}	Q_{23}	Q_{13}
	кДж/г-ат.				кДж/г-ат.		
Al-Be-Sc	57.7	78.10	-17.40	Al-Be-Gd	57.7	2756	-34.90
Al-Be-Y	57.7	119.1	-31.50	Al-Be-Tb	57.7	190.5	-4.900
Al-Be-La	57.7	147.5	-51.10	Al-Be-Dy	57.7	188.5	-5.200
Al-Be-Ce	57.7	104.7	-54.60	Al-Be-Ho	57.7	171.7	-11.60
Al-Be-Pr	57.7	151.4	-45.40	Al-Be-Er	57.7	181.0	-7.100
Al-Be-Nd	57.7	204.8	-27.60	Al-Be-Tm	57.7	211.7	-8.800
Al-Be-Sm	57.7	285.1	-39.70	Al-Be-Yb	57.7	420.2	-79.40
Al-Be-Eu	57.7	503.9	-105.9	Al-Be-Lu	57.7	149.3	-18.50

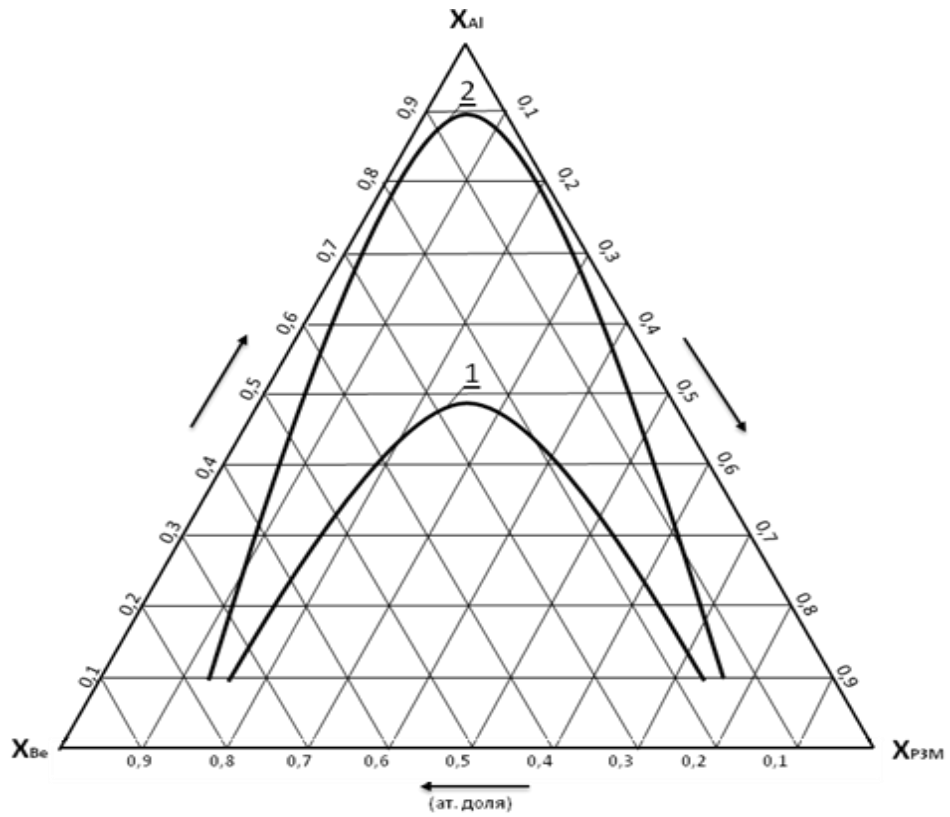


Рис. 21. Граница несмешиваемости компонентов для тройных систем при 1000°C : 1 – для системы Al-Be-Sc; 2 – для системы Al-Be-Y

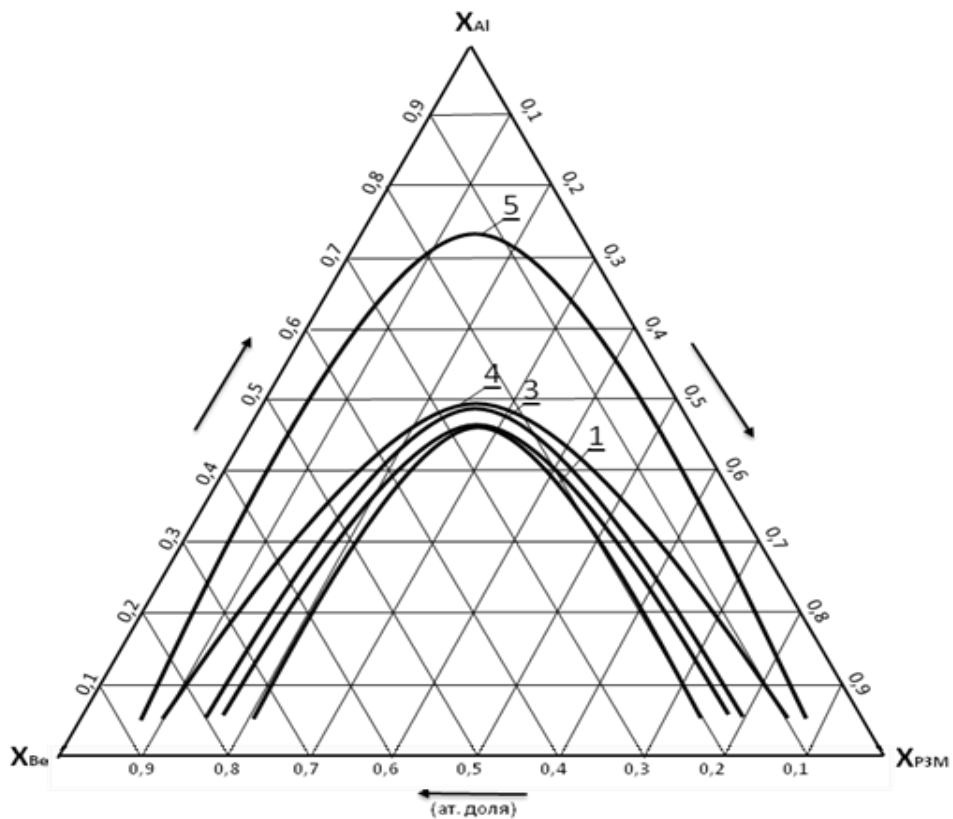


Рис. 22. Граница несмешиваемости компонентов для тройных систем при 1000°C : 1 – для системы Al-Be-Pr; 2 – для системы Al-Be-Lu; 3 – для системы Al-Be-Nd; 4 – для системы Al-Be-Sm (Pm); 5 – для системы Al-Be-Ce

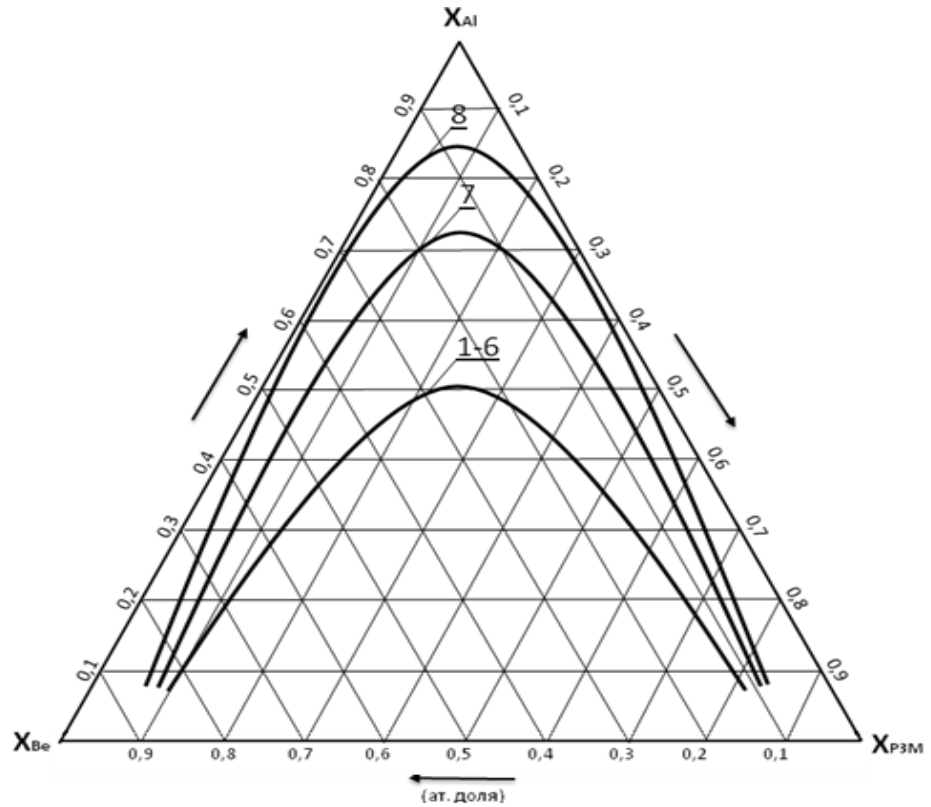


Рис. 23. Граница несмешиваемости компонентов для тройных систем при 1000°C: 1-6 – для систем Al-Be-Gd (Tb, Dy, Ho, Tm, Er); 7 – для системы Al-Be-La; 8 – для системы Al-Be-Eu (Yb)

Таким образом, для таких тройных систем, где в одной из составляющих двойных систем существует область расслаивания и Q_{12} – большая положительная величина, можно говорить о весьма малой растворимости в тройной системе, большое влияние оказывает не только величина, но и знак энергии взаимообмена компонентов.

Построенные границы расслаивания для двойных систем Be-РЗМ и тройных систем Al-Be-РЗМ приводятся впервые. Полученные данные имеют не только теоретическое, но и прикладное значение, в частности для разработки технологии ликвационного рафинирования бериллия от примесей.

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

4.1. Исходные материалы, синтез и методика исследования сплавов

Разработка новых алюминиевых сплавов путем легирования является реальным и эффективным способом повышения физико-механических свойств материалов. Создание металлических сплавов относится к первому и наиболее ответственному этапу, во время которого в конструкционный материал должны быть заложены важнейшие предпосылки для формирования оптимальной структуры и хорошего металлургического качества на всех последующих этапах. Учитывая, что структура наряду с фазовым составом является важнейшим фактором, определяющим прочностные и другие свойства создаваемых металлических материалов [41, 71], нами в данной работе для получения сплавов были использованы: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74); бериллий металлический гранулированный марки БрМ1 (ТУ 112-40); лигатуры на основе алюминия, содержащие по 2.0 % (по массе) лантана марки Ла-ЭО (ГОСТ 48-295-85), иттербия – ИБМ-1 (ГОСТ 23862.15-79). Выбор элементов – лантана и иттербия – из ряда редкоземельных металлов, произведённый нами в ходе выполнения работы и проведения экспериментальных исследований, имеет три основных обоснования: первое - их относительно низкая температура плавления; второе – доступность материалов и третье – желание подтвердить два различных типа взаимодействия между компонентами: монотектический – в системе Be-La и полное его отсутствие в системе Be-Yb.

Сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3.1/16 в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 мПа. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Легирование сплавов лигатурой осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Состав полученных сплавов контролировался на современном спектральном

квантометре SpectroLab M, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн.). Выборочно химический состав сплавов [72-79] приведён в таблице 16.

В целях изучения механических свойств сплавы отливали в графитовую изложницу с круглым сечением диаметром 10 мм и длиной 40 мм. Полученные образцы механически обрабатывались резанием и доводились до размера: диаметр рабочей части $d_0 = 6$ мм и длина рабочей части $L_0 = 10 \times d_0$ по ГОСТ 1497-84. В процессе работы образцы подвергались микроскопическому, дифференциально-термическому и рентгенофазовому анализам.

Микроструктурный анализ сплавов. Металлографические исследования при изучении фазовых диаграмм состояния металлических систем позволяют наблюдать изменение микроструктуры в зависимости от состава. Микроструктурный анализ позволяет определить и запечатлеть на фотобумаге наличие интерметаллических фаз, гомогенных и гетерогенных областей системы, наблюдать включение примесей, размер и ориентировку зёрен, вид и расположение второй фазы.

Микроструктуры сплавов систем Be-La, Be-Yb и Al-Be-La исследовались на металлографическом микроскопе «МИМ-8» при 200-400 кратном увеличении. Для исследований предварительно готовились микрошлифы. Образцы сплавов помещались в специальные цилиндрические формы и заливались полистиролом. После, образцы подвергались шлифовке наждачной бумагой убывающих размеров, а затем полировались на фетре. Для выявления структуры образцы подвергались травлению различными травителями в зависимости от состава сплавов [80]. Образцы с большим содержанием алюминия травились смесью трёх кислот: фтористо-водородной (5 мл), соляной (2 мл) и азотной (4 мл) на 100 мл дистиллированной воды.

Химический состав сплавов систем Be-La, Be-Yb и Al-Be-La

Система									
Be-La					Be-Yb				
№ сплава	% ат.		% (по массе)		№ сплава	% ат.		% (по массе)	
	Be	La	Be	La		Be	Yb	Be	Yb
1.	80	20	20.57	79.43	6.	80	20	17.2	82.80
2.	60	40	8.850	91.15	7.	60	40	7.24	92.76
3.	40	60	4.140	95.86	8.	40	60	3.35	96.65
4.	20	80	1.590	98.41	9.	20	80	1.28	98.72
5.	15	85	1.130	98.87	10.	15	85	0.91	99.09
Система Al-Be-La									
№ сплава	% ат.			% (по массе)					
	Al	Be	La	Al	Be	La			
1.	97.06	2.941	0.002	98.99	1.00	0.01			
2.	97.05	2.942	0.010	98.95	1.00	0.05			
3.	97.04	2.944	0.019	98.90	1.00	0.10			
4.	96.95	2.953	0.096	98.50	1.00	0.50			

Дифференциально-термический метод анализа. Для выявления фазовых переходов проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) сплавов. С этой целью была собрана установка, состоящая из усилителя дифференциальных сигналов Ф116/1, самопишущего потенциометра ЭПП-07 и печи сопротивления с нагревателем из молибденовой проволоки диаметром 1.5 мм. Навеску в 5 г помещали в стакан из ниобия, который располагали в контейнер из нержавеющей стали с завинчивающейся крышкой, которая для герметичности заваривалась в атмосфере аргона в местах соединения с корпусом по всему периметру.

Для измерения температуры один спай термопары прикреплялся к выточке таким образом, чтобы зазор между стаканом и термопарой был

наименьшим, т.е., чтобы термопара непосредственно не касалась стакана. Другой спай термопары точно таким же образом прикреплялся к следующему стакану с эталоном. В качестве эталона применялась окись алюминия. Холодный спай термопары имел постоянную температуру $+30^{\circ}\text{C}$.

Скорость нагрева и охлаждения при термическом анализе составляет 18-15 град/мин., соответственно. Температура измерялась калиброванной платино-платинородиевой термопарой с точностью $\pm 2^{\circ}$. Кривые нагревания и охлаждения снимались на литых образцах. Неравновесные литые сплавы термографировались с целью установления оптимальных режимов синтеза и гомогенизации. Температура для построения диаграмм состояния изучаемых систем определялась по кривым охлаждения.

Термограммы записывались в координатах «температура образца» – «разность температур образца и эталона». На термограмме за точку плавления принимали точку начала эндоэффекта. Градуировку термопар и термический анализ образцов проводили в одинаковых условиях (скорость нагрева и охлаждения, масса образцов и т.д.).

В процессе исследования нами были приняты во внимание методические особенности проведения термического анализа, описанные в работах [81, 82].

Рентгенофазовый анализ. Для рентгенофазового анализа использовалась установка ДРОН-3.0 с применением характеристического хромового и медного излучений. Образцы в виде порошка готовились в агатовой ступке под слоем вакуумного масла ВМ-1 и в виде смеси наносились на тонкую стеклянную нить диаметром 0.2 мм для экспозиции в камере РКД-57 или на кювету из оргстекла для снятия дифрактограмм.

Исследование механических свойств. По методике [83] были изучены механические свойства исследуемых сплавов (прочность на разрыв, относительное удлинение, твёрдость по Бринеллю). Измерение микротвёрдости структурных составляющих фаз сплавов проводилось на микроскопе «ПМТ-3» с вдавливанием алмазной пирамиды. Длительность

времени нагружения, выдержки под нагрузкой и снятия нагрузки были одинаковы и составили 10 с. Точность измерения составила ± 2 кг/мм².

4.2. Диаграммы состояния систем бериллий-лантан и бериллий-иттербий

Согласно выше произведённым нами термодинамическим расчётам система Be-La должна характеризоваться частичным расслаиванием компонентов в жидком состоянии и весьма ограниченной растворимостью в твёрдом (см.рис.17), а система Be-Yb – полным отсутствием взаимодействия между компонентами как в твёрдом, так и в жидком состояниях (см.рис.20). С целью экспериментальной проверки этих положений проводились исследования сплавов систем Be-La и Be-Yb микроскопическим, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа в сочетании с измерением микротвёрдости структурных составляющих фаз.

Диаграмма состояния системы бериллий-лантан. Микроструктурным анализом установлено, что в сплавах системы Be-La при содержании от 2 до 87 % ат. La наблюдается расслаивание компонентов на два слоя (см.рис.24).



а)

б)

Рис. 24. Микроструктуры сплавов системы Be-La ($\times 300$).
Содержание La: а – 80 % ат.; б – 20 % ат.

Результаты дифференциально-термического анализа данной системы приведены в табл. 17 и показаны на термограммах сплавов (см.рис.25), где

имеют место два термических эффекта при различных температурах (например, 1248 и 730°C), соответствующие монотектическому (со стороны бериллия) и нонвариантному эвтектическому (со стороны лантана) равновесиям:

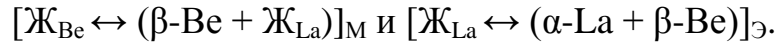


Таблица 17

Результаты дифференциально-термического анализа сплавов систем Be-La и Be-Yb в зависимости от концентрации (% ат.)

№ п/п	Состав, % ат.		Температура, °C		Состав, % ат.		Температура, °C	
	Be	La	M*	Э*	Be	Yb	Л*	С*
1.	80	20	1250	735	80	20	1292	796
2.	60	40	1248	730	60	40	1279	790
3.	40	60	1245	725	40	60	1285	802
4.	20	80	1238	721	20	80	1284	798
5.	15	85	1235	718	15	85	1293	787

Здесь: M* - монотектика; Э* - эвтектика; Л* - ликвидус; С* - солидус.

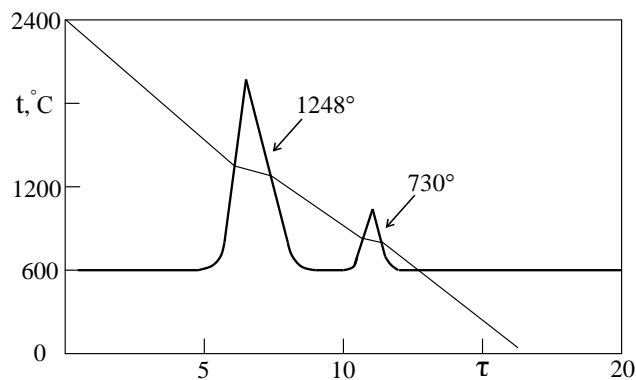


Рис. 25. Типовая термограмма, полученная на электронном потенциометре для сплава системы Be-La (40% La)

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

Максимальная растворимость бериллия в твёрдом лантане не превышает 0.2 % ат. При затвердевании в системе химические соединения не образуются.

Построенная диаграмма состояния системы Be-La на основании проведённого комплексного физико-химического и термодинамического анализа представлена на рис. 26. Составы образцов, отожженных при 500°C, отмечены на диаграмме состояния отдельными точками.

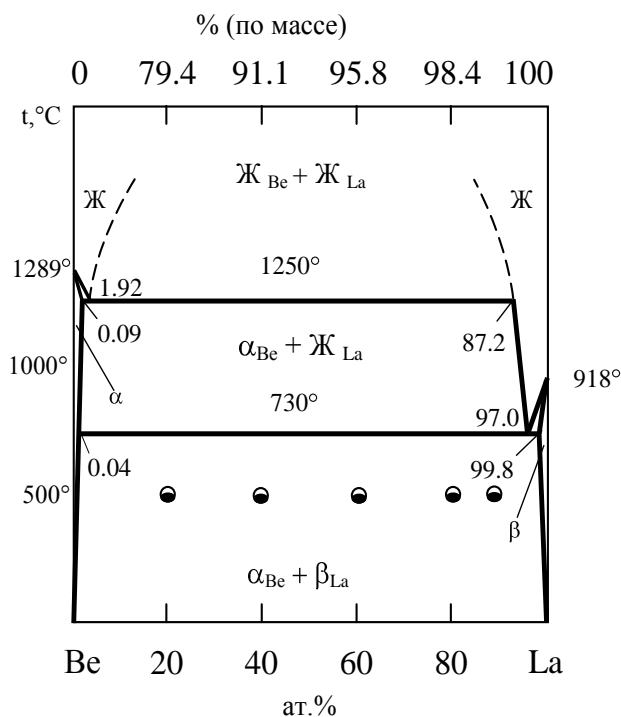


Рис. 26. Диаграмма состояния системы Be-La

Диаграмма состояния системы бериллий-иттербий. Исследованиями сплавов разного состава установлено, что диаграмма состояния Be-Yb характеризуется расслаиванием компонентов в жидком состоянии. На микроструктурах образцов с различным содержанием иттербия чётко наблюдаются два слоя (рис. 27), что подтверждает отсутствие взаимодействия между компонентами.

На термограммах сплавов имеют место также два термических эффекта при 1279 и 790°C (рис.28, табл.17), соответствующие ликвидусу (температура плавления бериллия) и солидусу (температура плавления иттербия) диаграммы состояния системы Be-Yb. Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих до 40 % ат. иттербия, показал две системы линий,

одна из которых относится к плотноупакованной гексагональной решётке с параметрами, отвечающими параметрам нелегированного бериллия ($a = 2.286 \text{ \AA}$; $c = 3.583 \text{ \AA}$; $c/a = 1.567$), а другая – к объёмно-центрированной кубической решётке, тип и параметры которой ($a = 5.486$) подтверждают фазовый состав иттербия. Это указывает на отсутствие растворимости компонентов в твёрдом состоянии.

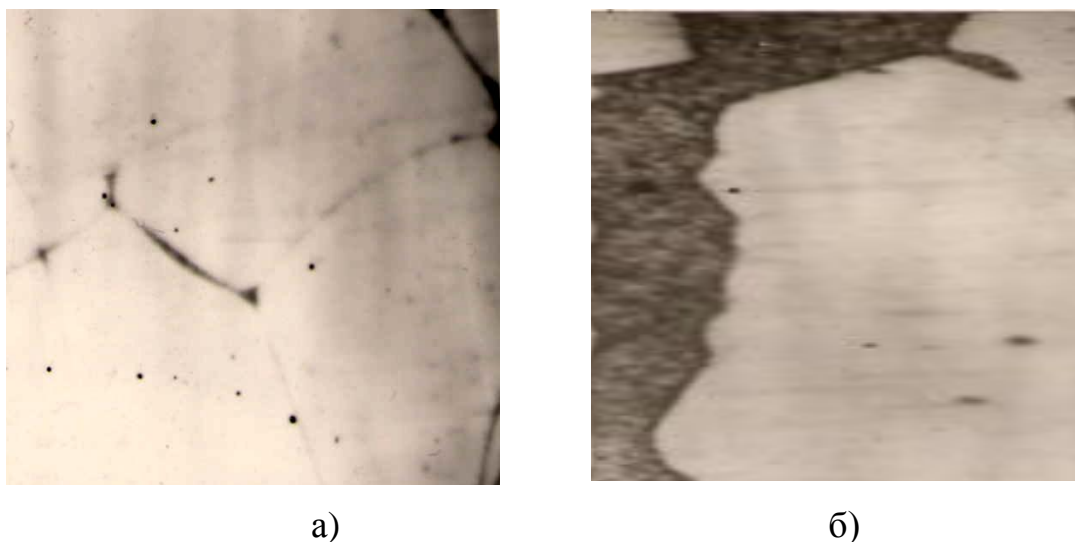


Рис. 27. Микроструктуры сплавов системы Ве-Уб ($\times 350$).
Содержание Уб: а – 0 % ат.; б – 40 % ат.

Установлено, что в системе Ве-Уб не образуются интерметаллические соединения. Компоненты не влияют на температуру полиморфных превращений друг друга.

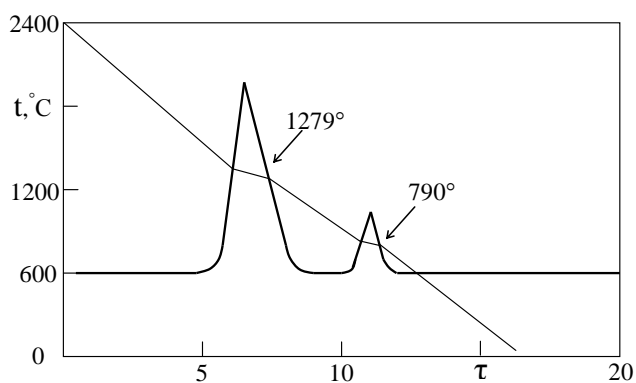


Рис. 28. Типовая термограмма, полученная на электронном потенциометре для сплава системы Ве-Уб (85% Уб)

Исходя из анализа полученных расчётных и экспериментальных результатов следует, что система Be-Yb характеризуется полным отсутствием взаимодействия между компонентами как в жидком, так и в твёрдом состояниях, а диаграмма состояния данной системы имеет следующий вид (см. рис. 29).

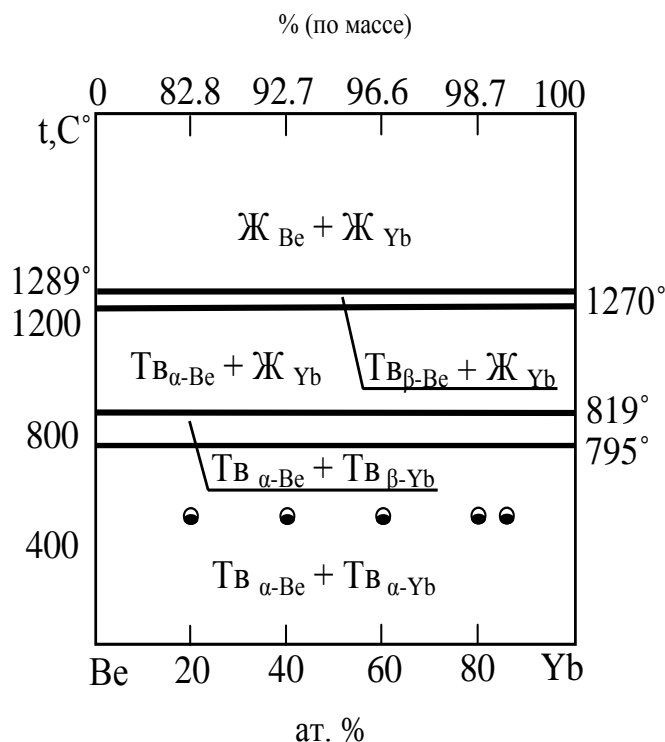


Рис.29. Диаграмма состояния системы Be-Yb

4.3. Совместная растворимость бериллия и лантана в алюминии и построение изотермического сечения тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием

Изотермическое сечение системы Al-Be-La в области (0-33.3 ат.% La) ранее было изучено авторами [84]. В системе обнаружено существование тройного соединения (D_1) состава $Al_{3-2.25}Be_{1-1.75}La$, которое находится в двухфазном равновесии с двойными интерметаллидами системы Al-La, $LaBe_{13}$ и твердым раствором на основе алюминия. $LaBe_{13}$ в свою очередь находится в двухфазном равновесии с интерметаллидом $LaAl_2$ и твердым раствором алюминия.

По результатам рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного анализов в системе Al-Be-La (в области богатой

алюминием) установлены [85] следующие двухфазные равновесия: Al- $D_1(LaBe_{1-1.75}Al_{3-2.25})$; $LaAl_2-LaBe_{13}$; Al- $LaBe_{13}$; D_1-LaBe_{13} ; $D_1-La_3Al_{11}$; $LaAl_2-D_1$ и $LaAl_3-D_1$. Все перечисленные системы относятся к квазибинарному эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге, кроме $LaAl_3-D_1$, которая является частично квазибинарной.

Однако литературный анализ по системе Al-Be-La показал, что наряду с экспериментально установленными квазибинарными равновесиями этой системы совместная растворимость бериллия и лантана в алюминии осталась не изученной. В связи с этим мы попытались восполнить этот пробел, так как в практических целях очень важно установить равновесие однофазной области α -твёрдого раствора на основе алюминия с учётом образования двухфазных и трёхфазных триангулирующих систем сплавов Al-Be-La. То есть, при легировании определённым количеством добавок, которое не должно приводить к нарушению однородности системы, отвечают сплавы, составы которых не выходят за пределы образования гомогенного твёрдого раствора, так как при длительной эксплуатации узлов и деталей за счёт возникновения новой фазы в структуре сплава могут происходить межкристаллитные разрушения. Последние либо снижают срок службы механизмов, либо приводят к преждевременному (или внезапному) выходу из строя деталей машин.

Поэтому нам было небезынтересно изучить совместную растворимость бериллия и лантана в алюминии. В результате было получено 25 сплавов. Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в эвакуированных кварцевых ампулах при 500°C в течении 100 часов с последующей закалкой в ледяной воде. В качестве основного метода определения границы области твёрдого раствора на основе алюминия использовали метод измерения микротвёрдости на приборе ПМТ-3.

В целях изучения совместной растворимости бериллия и лантана в алюминии использовались данные работ [12, 14], где определялась растворимость бериллия и лантана в алюминии. Было установлено [12, 14],

что величина растворимости бериллия в алюминии при эвтектической температуре 645°C составила 0.1% (по массе), а при 500°C – 0.015% (по массе). Растворимость лантана в твёрдом алюминии при 560°C составила 0.05% (по массе), а определённая экстраполяцией по диаграмме состояния растворимость La в алюминии при 500°C – 0.045% (по массе).

Исследованиями по трём лучевым разрезам при соотношениях Be : La = 2 : 1; 1 : 1 и 1 : 2 и суммарном содержании бериллия и лантана в алюминии в пределах от 0.015 до 0.06 % (по массе) по перегибу на кривых зависимости «состав - микротвёрдость» нами были определены границы фазовых областей в алюминиевом углу системы Al-Be-La при 500°C. Результаты исследований приведены на рис. 30 и 31.

Как показали исследования совместной растворимости, по мере увеличения содержания лантана микротвёрдость твёрдого раствора на основе алюминия возрастает, и её максимальная величина составляет 240 МПа для соотношения Be : La = 1 : 2. Максимальная растворимость по лучевому разрезу с соотношением Be : La = 1 : 2 составляет 0.048% (по массе) суммарно бериллия и лантана.

Из приведённых данных следует заключить, что твёрдый раствор на основе алюминия находится в равновесии с двухфазными областями $\alpha\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11}$, $\alpha\text{Al} + \text{Д}$, $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13}$ и $\alpha\text{Al} + \text{Be}$ и трёхфазными $\alpha\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11} + \text{Be}$, $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{Д}$ и $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{Be}$. Некоторые микроструктуры этих фаз приводятся на рис. 32.

Исходя из анализа изотермического сечения диаграммы состояния (см.рис.31) можно сделать вывод, что редкоземельный металл (La) и бериллий незначительно растворяются в алюминии, а механизмом упрочнения сплавов в системе Al-Be-La, на наш взгляд, является образование ограниченной области $\alpha\text{-Al}$ твёрдого раствора, появление в сплавах зёрен бериллия, химических соединений $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaBe_{13} , Д ($\text{Al}_{3-2.25}\text{Be}_{1-1.75}\text{La}$) и их соответствующее распределение при кристаллизации (см.рис.32).

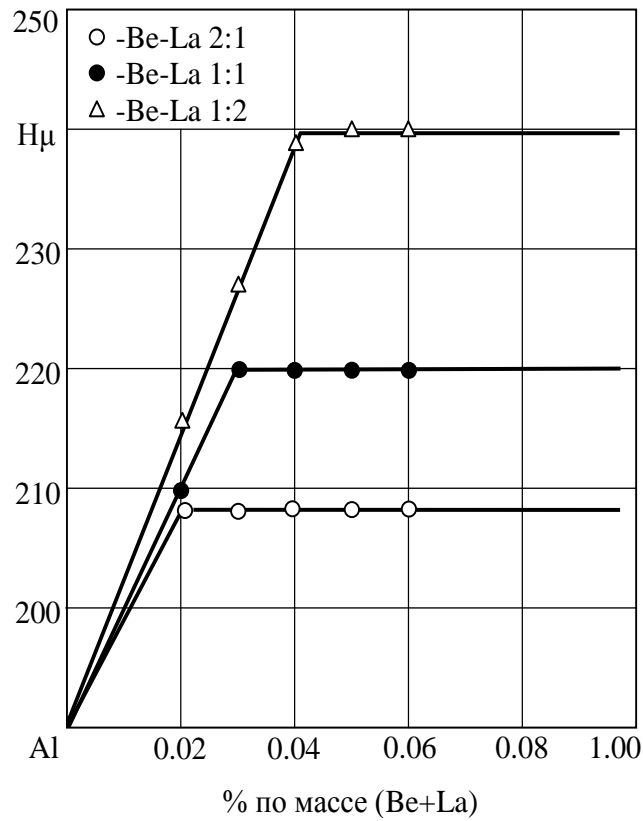


Рис. 30. Влияние совместной добавки бериллия и лантана на микротвёрдость (H_{μ} , МПа) алюминия

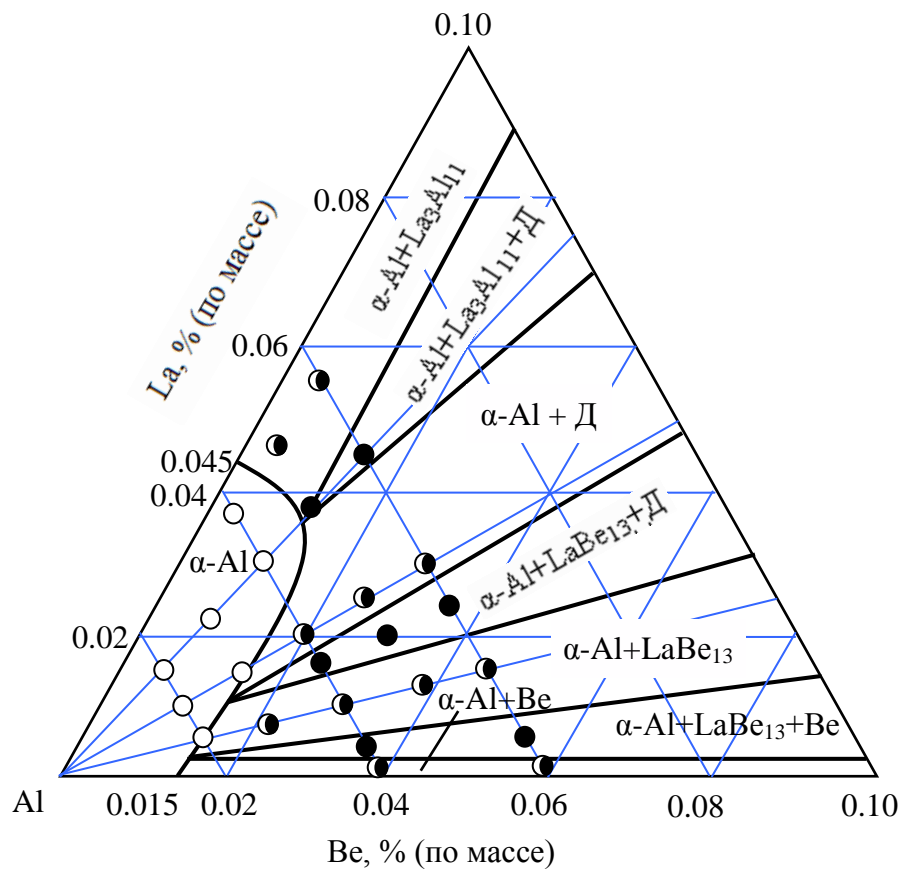


Рис. 31. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al-Be-La при 500°C: ○ - однофазные; ◐ - двухфазные и ● - трехфазные сплавы

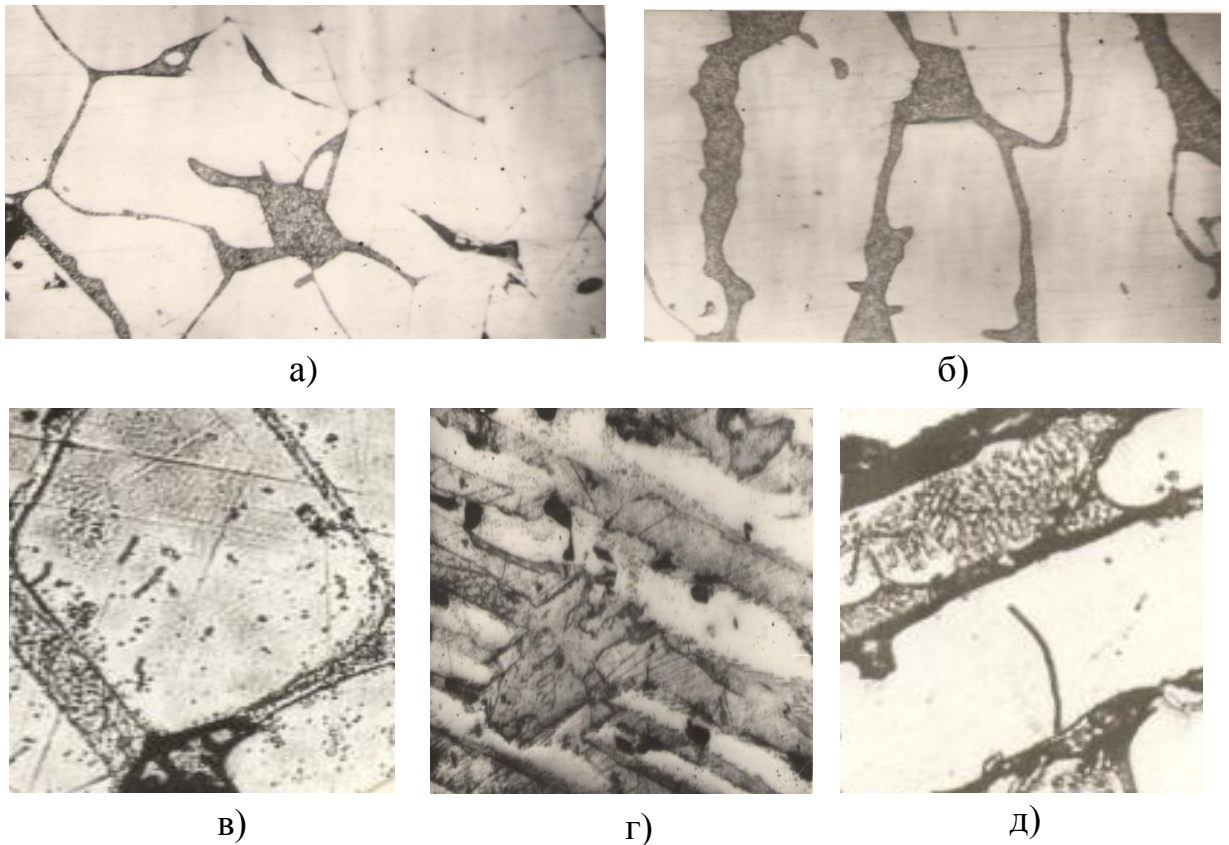


Рис. 32. Характерные микроструктуры изотермического сечения диаграммы состояния системы Al-Be-La ($\times 200$):
 а – $\alpha\text{Al} + \text{Д}$; б – $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13}$; в – $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{Д}$;
 г – $\alpha\text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11} + \text{Д}$; д – $\alpha\text{Al} + \text{LaBe}_{13} + \text{Be}$

4.4. Влияние лантана на механические свойства и кинетику окисления сплава Al+1%Be

Исследование механических свойств сплавов системы Al-Be-La в области богатой алюминием. Данные, полученные при испытании механических свойств сплавов системы Al-Be-La, приведены в табл. 18 и рис.33, из которых видно, что микродобавки лантана от 0.01 до 0.05% (по массе) повышают прочностные характеристики исходного сплава Al+1%Be, а при увеличении его содержания до 0.5% наблюдается некоторое снижение твёрдости и прочности и небольшое увеличение пластичности.

Такое изменение механических свойств алюминиево-бериллиевого сплава, легированного редкоземельным металлом, подтверждает фазовые

равновесия, наблюдаемые при первичной кристаллизации в системе Al-Be-La в области богатой алюминием.

Таблица 18

Влияние добавок редкоземельных металлов на механические свойства сплава содержащего 1% бериллия (образцы литые)

Кодовое обозначение	Количество элементов, % (по массе)	σ_B , МПа	δ , %	НВ, МПа
00	100 Al	481	49.0	150-170
01	99 Al, 1 Be	525	45.0	220
1.1	0.01 La	686	37.0	290
1.2	0.05 La	700	37.0	302
1.3	0.10 La	680	39.5	295
1.4	0.50 La	618	42.0	262

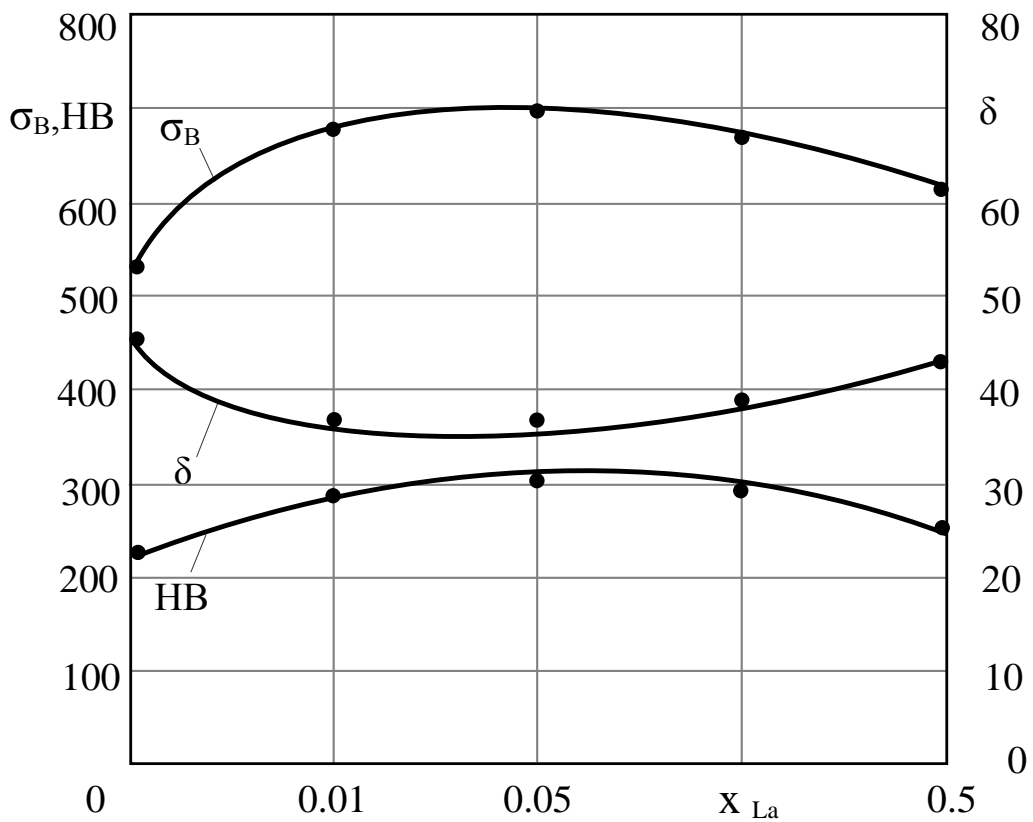


Рис. 33. Влияние лантана на механические свойства: предел прочности при растяжении σ_B (МПа), твердости (НВ) и относительное удлинение δ (%) алюминиево-бериллиевого сплава Al+1%Be

Изучение влияния лантана на кинетику окисления сплава Al+1%Be. С

целью оптимизации состава нами изучено взаимодействие алюминиево-бериллиевого сплава, содержащего 1.0 % (по массе) бериллия, легированного лантаном, с кислородом газовой фазы. Изучение кинетики процесса окисления металлов и сплавов проводилось методом термогравиметрии с использованием установки, состоящей из печи Таммана, принцип работы которой подробно описан в [87, 88].

Кинетика окисления твердого алюминиево-бериллиевого сплава, легированного лантаном, исследована при температурах 773, 823 и 873 К. Результаты исследования и состав сплавов представлены на рис. 34 и в таблице 16, соответственно.

Из кривых, приведенных на рис. 34 (а), можно видеть, что окисление алюминиево-бериллиевого сплава без микродобавки РЗМ протекает в начальных стадиях линейно, и к 20 минутам процесс замедляется вследствие проявления защитных свойств оксидной пленки. Рассчитанные значения скорости окисления вышеуказанного сплава по прямым от начала координаты зависимости (изменения удельного веса от времени, рис.34, а) составило $3.61 \text{ К} \cdot 10^{-3}$, $3.89 \text{ К} \cdot 10^{-3}$ и $4.28 \text{ К} \cdot 10^{-3}$ при температурах 773, 823 и 873 К, соответственно, а значение кажущейся энергии активации 118 кДж/моль (табл.19). В связи с этим, можно предположить, что в интервале температур 773 до 823 К окисление протекает по механизму тонких пленок, так как кривые обладают минимальной высотой уровня, при которой происходит замедление скорости процесса окисления [72-79].

Рассчитанные значения константы скорости окисления и кажущейся энергии активации (табл.19) показали, что добавки лантана до 0.05 % (по массе) незначительно снижают окисление алюминиево-бериллиевого сплава, что сопровождается небольшим повышением значений кажущейся энергии активации от 118.58 до 136.72 кДж/моль. Дальнейшее увеличение концентрации лантана до 0.5 % (по массе) приводит к значительному

уменьшению удельной массы оксида, что связано с ростом кажущейся энергии активации до 191.03 кДж/моль.

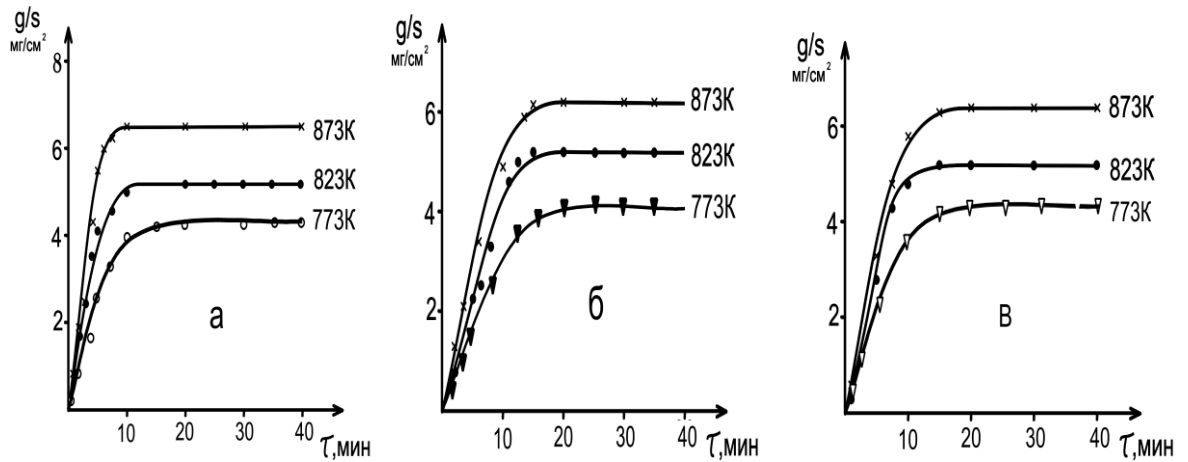


Рис. 34. Кинетические кривые окисления сплава Al+1%Be, содержащего лантана, % (по массе): а – 0.0; б – 0.05; в – 0.5

Таблица 19

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого алюминиево-бериллиевого сплава Al+1%Be, легированного лантаном

Содержание La в сплаве Al+1%Be, % (по массе)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-3}$, кг/м ² ·сек	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	3.61	118.58
	823	3.89	
	873	4.28	
0.01	773	3.39	127.49
	823	3.52	
	873	3.96	
0.05	773	3.18	136.72
	823	3.41	
	873	3.79	
0.1	773	2.93	147.72
	823	3.24	
	873	3.56	
0.5	773	2.67	191.03
	823	3.01	
	873	3.41	

Так, для сплава, содержащего 0.05 % (по массе) лантана, величина удельного веса при 10 мин. и температуре 823 К составляет 4.2 мг/см^2 , в то время, эта же величина для сплава, содержащего 0.5 % (по массе) La, составила 3.9 мг/см^2 . Максимальная величина привеса при температуре 873 К составила 5.3 и 4.7 мг/см^2 , соответственно.

Вышеизложенное позволяет предположить, что скорость окисления сплава, содержащего 0.05 % (по массе) La несколько больше, чем сплава, содержащего 0.5 % (по массе) La. Эти предположения хорошо видны из таблицы 19, где представлены параметры процесса окисления сплавов. Характерную температурную зависимость процесса окисления можно наблюдать в динамике изменения удельной массы, построенной при 10 и 20 минутах и температурах 823 и 873 К, соответственно, (рис. 35).

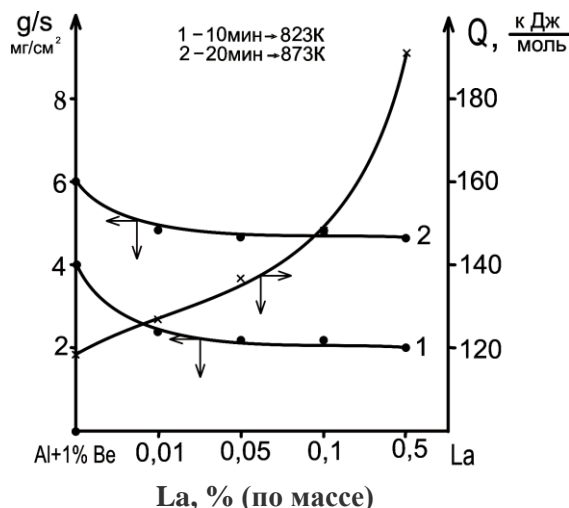


Рис. 35. Изохроны окисления сплава Al+1%Be, легированного лантаном

Согласно изохронам окисления (рис. 35), при исследованных температурах алюминиево-бериллиевый сплав, легированный от 0.01 до 0.05 % (по массе) лантана, незаметно увеличивает свою стойкость к окислению и при концентрациях от 0.05 до 0.5 % (по массе) La резко повышает устойчивость к окислению. Таким образом, можно заключить, что добавки La в пределах исследованных концентраций уменьшают окисляемость основного сплава [89].

На основании полученных результатов кривых зависимостей механических и физико-химических (кинетики окисления) свойств алюминиево-бериллиевого сплава от содержания редкоземельного металла (лантана) (см.рис. 33 и 35), можно заключить, что максимальные значения механических свойств приходятся на сплавы с лучшими химически стойкими составами, имеющими: 1% (по массе) Be; 0.01-0.05% (по массе) РЗМ и остальное алюминий, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан [89-91], прошли опытно-промышленные испытания и приняты к внедрению в Государственном унитарном производственном объединении (ГУПО) «Таджиктекстильмаш» в качестве исходного материала для напыления конструкционных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Составлена систематическая таблица по методу Корнилова И.И., в которой приведены сведения о взаимодействии бериллия с 93-мя элементами периодической таблицы. Установлено, что полностью построено 23 двойных диаграмм состояния на основе бериллия, что составляет всего 25 % от их общего количества.
2. Выявлены общие закономерности взаимодействия бериллия с элементами ПТ и установлено, что бериллий не образует системы с неограниченной растворимостью ни с одним элементом; почти со всеми элементами образует химические соединения, за исключением Li, Na, Al, Ga, In, Si, Ge и Sn, с которыми бериллий ограниченно смешивается в жидком состоянии (кроме систем с Al и Si, характеризующиеся образованием ограниченных твёрдых растворов и механических смесей с бериллием); с элементами VIA, IB и IIIB групп бериллий образует ограниченные твёрдые растворы, механические смеси и химические соединения.
3. Установлено, что взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы поддаётся прогнозу и достаточно хорошо описывается с помощью статистических и термодинамических критериев.
4. Впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых и разноимённых частиц, а также степень ближнего порядка) бериллия с элементами периодической таблицы.
5. Впервые построено 17 двойных и 17 тройных расчётных диаграмм состояния систем Be-РЗМ и Al-Be-РЗМ (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) с применением уравнений двухзонной модели и теории регулярных растворов.
6. Экспериментально построены двойные диаграммы состояния систем Be-La, Be-Yb и изотермическое сечение тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием.
7. Экспериментально изучены свойства алюминиево-бериллиевых сплавов, легированных лантаном, и установлены их оптимальные составы с высокими механическими и физико-химическими свойствами, которые составили: для бериллия – 1 % (по массе); РЗМ – 0.01-0.050 % (по массе) и остальное алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рипан, Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну – М.: Мир, 1971.- т. 1, 560 с.
2. Папилова, И.И. Бериллий. Наука и технологии / Под ред. Г.Ф.Тихинского, И.И.Папилова - М.: Металлургия. 1984.- 624 с.
3. Капустинская, К.А. Металл из "камня надежды" / К.А.Капустинск, А.А. Макареня – М.: Энергоиздат, 1982. - 96 с.
4. Годовиков, А. А. Периодическая система Д.И.Менделеева и силовые характеристики элементов /А.А. Годовиков – Новосибирск: СО АН СССР, Наука, 1981. - 96 с.
5. Химия и периодическая система. Пер. с японск / Под ред. К.Сайто. – М.: Мир, 1982. - 320 с.
6. Дикерсон, Р. Основные законы химии. Т.1-2. Пер. с англ. Е.Л. Розербенга / Р. Дикерсон и др - М.: Мир, 1982. - 656 и 622 с.
7. Щукарев, С.А. Неорганическая химия. Т. 1-2 / С.А. Щукарев.- М.: Высшая школа, 1970 и 1974. - 351 и 379 с.
8. Хансен А. Структуры двойных сплавов / А. Хансеп, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1971. - т.1-2.
9. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П.Эллиот. – М.: Металлургия, 1970. - т.1-2.
10. Шанк, Ф.А. Структура двойных сплавов / Ф.А. Шанк. – М.: Металлургия, 1979. - 639 с.
11. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука, 1979. - т.1-9.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. ак. РАН Н.П. Лякишева.- М.: Машиностроение, 2001. - т.1-3, 970, 1024, 992 с.
13. Папилов, И.И. Электронная структура и свойства бериллия / И.И. Папилов.- Харьков: Препринт ХФТИ, 1973. - 75 с.

14. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов /Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. - 639 с.
15. Шуберт, К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз / К. Шуберт, Под ред. Н.А.Горюновой. – М.: Металлургия, 1971. - 532 с.
16. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Пер. с англ. С.Н.Горина. Ч. 1 и 2 / У.Пирсон. – М.: Мир, 1977. - 424 и 472 с.
17. Корнилов, И.И. Металлохимические свойства элементов Периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеев, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. – М.: Наука, 1966. - 351 с.
18. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский – М.: Металлургия, 1975.- 224 с.
19. Kordes E. Die eutektische Gefrierpunkt-ernied-igung in Binary Gemischen / E. Kordes. – Z. anorg. und allgem Chem., 1927. - Bd 167, № 2, p. 97-112.
20. Сейфер, Г.Л. Статистический прогноз состава эвтектик / Г.Л. Сейфер, З.М. Остроухова. – Журн. неорг. химии, 1962. - № 1, С. 203-205.
21. Васильев, М.В. Расчёт эвтектической концентрации двойных металлических систем / М.В. Васильев. – Журн. физ. химии, 1970. - № 9, с. 2170-2174.
22. Джураев, Т.Д. Физико-химические основы разработки композиций и сплавов кальция, стронция и бария: дис.докт.хим.наук / Тухтасун Джураевич Джураев.- М., 1991. - 374 с.
23. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков – М.: АН СССР, 1940. - 546 с.
24. Юм-Розери У. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах / У. Юм-Розери.– М.: Мир, 1970. - 408с.

25. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри – М.: Metallurgizdat, 1960. - 256 с.
26. Вахобов, А.В. Систематизация видов взаимодействий в двойных системах на основе кальция, стронция и бария. В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев.– М.: Наука, 1973. - С. 121-123.
27. Савицкий, Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля.– М.: Наука, 1977. - 194 с.
28. Mott, V.W. Liquid immiscibility in metals systems / V.W. Mott.– Philos, Magasin, 1975. - v.8, № 2, P. 259-283.
29. Mott, V. The theory of the properties of Metals and Alloys / V. Mott, H. Jones. – Lnd.: 1936. - 362 p.
30. Полинг, Л.К. Природа химической связи / Л.К. Полинг. – М. - Л.: Госхимиздат, 1947. - 160 с.
31. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition Metals heat of formation and charge transfer in alloys / A.R. Miedema.– J. less-Common metals, 1973. - v.32, № 1, P. 117-138.
32. Kubaschevesky, O. The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds / O. Kubaschevesky. – L.: Asad. Press, 1959. - 306 p.
33. Гшнейдер, В.А. Сплавы редкоземельных металлов / В.А. Гшнейдер. – М.: Мир. - 227с.
34. Watson, R.E. Volume effect in transition-metal alloying / R.E. Watson, L.H. Bennett. Acta Metall., 1982. - v.30, № 10, P. 1941-1955.
35. Кауфман, Л. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х.Бернштейн. – М.: Мир, 1972. - 326 с.
36. Диаграммы фаз в сплавах / Кн. под ред. Л.Беннета, Т. Массалский и Б. Гиссена. М.: Мир, 1986. - 273 с.

37. Теслюк, М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса / М.Ю. Теслюк. – М.: Наука, 1969. - 136 с.
38. Hildebrand, I.H. The solubility of nonelectrolytes / I.H Hildebrand, R.I. Scott– N.Y.: Reinhold publ, 1950. - 3 rd ed.,488 p.
39. Machlin, E.S. Correction terms to pair potential model values of the energy of formation for transition elements polyvalent element phases / E.S. Machlin. CalPHad, 1982. - v.5, № 1, p. 1-17.
40. Hillert, M. Empirical-method of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases / M. Hillert CalPHad, 1980. - v.4, № 1, P. 1-12.
41. Делингер, У. Теоретическое металловедение / У. Делингер – М.: Металлургия, 1960. - 286 с.
42. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1978. - 292 с.
43. Вахобов, А.В. О растворимости элементов периодической системы в барии и стронции в твёрдом состоянии / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, В.Н. Вигдорович. – Изв. АН Тадж.ССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим.наук, 1971. - т.42, № 64, С. 43-50.
44. Вахобов, А.В. К расчёту гипотетических диаграмм состояния двойных систем. В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев. – М.: Наука, 1973. - С.98-100.
45. Вахобов, А.В. Двойные системы кальция с редкоземельными элементами и термодинамические свойства их сплавов / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев. – Журн. физ. химии, 1974. - т. 48, № 6, С. 1608.
46. Вахобов, А.В. Исследование взаимодействия стронция и бария с алюминием и редкоземельными металлами. В кн: Фазовые равновесия в металлических расплавах / А.В. Вахобов,

- Т.Д. Джураев, Б.П. Бурылёв. и др – М.: Наука, 1981. - С.97-100.
47. Хайридинов, С.Х. Диаграммы состояния щелочноземельных металлов с железом и кобальтом / С.Х. Хайридинов, Т.Д. Джураев. – ВИНТИ АН СССР, № 2056-83. Деп. от 19.04.1983.
 48. Пинес, Б.Я. К расчёту простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов / Б.Я. Пинес. – ЖЭТФ, 1943. - № 11, С. 411-417.
 49. Данилов, В.И. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах / В.И. Данилов, Д.С. Каменецкая. – Журн. физ. химии, 1948. - № 1, С. 81-89.
 50. Аптекарь, И.Л. Анализ возможных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем / И.Л. Аптекарь, Л.Г. Исаева. – Журн. физ. химии, 1977. - № 9, С. 2353-2355.
 51. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка – критерий для определения разновидностей расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов. – Докл. АН Тадж.ССР, 1986. - т. 29, № 1, С. 32-35.
 52. Физико-химические свойства элементов / Под ред. Г.В.Самсонова. Киев: Наукова думка, 1965. - 807 с.
 53. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский. – М.: Metallurgizdat, 1952. - 764 с.
 54. Куликов, И.С. Термическая диссоциация соединений / И.С. Куликов. – М.: Metallurgiya, 1969. - 369 с.
 55. Бескровный, А.К. Определение границ растворимости в сплавах / А.К. Бескровный. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1964. - 37 с.
 56. Бескровный, А.К. К расчёту температур плавления металлов. В кн.: Применение новых материалов в сельскохозяйственном машиностроении / А.К. Бескровны – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1966. - С. 32-33.
 57. Джураев, Т.Д. Оценка взаимодействия алюминия с РЗМ

- / Т.Д. Джураев, Р.А. Алтынбаев, А.В. Вахобов. Докл. АН ТаджССР, 1987. - т. 30, № 1, С. 41-43.
58. Бурылёв, Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. / Б.П. Бурылёв. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1984. - 160 с.
59. Бурылёв, Б.П. О применении теории регулярных растворов к жидким сплавам кремния с элементами II и V периодов / Б.П. Бурылёв. Изв. вузов, чёрная металлургия, 1963. - № 8, С. 35-40.
60. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт диаграммы фазового равновесия системы Eu-Be / Т.Д. Джураев, М.И. Халимова, Э.Р. Газизова, А.М. Лаба. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009. - С.143-145.
61. Moelwyn-Hughes, E.A. Physical chemistry / Moelwyn-Hughes E.A. – L.-N.Y.-P.: Pergamon Press, 1961. - 1151 p.
62. Prigogine I. Chemical thermodynamics / I. Prigogine, R. Defay – L.-N.Y.-T.: Longmans Greens and CO, 1954. - 510 p.
63. Свелин Р.А. Термодинамика твёрдого состояния / Р.А. Свелин – М.: Металлургия, 1968. - 315 с.
64. Джураев, Т.Д. Диаграмма состояния системы бериллий-висмут / Т.Д. Джураев, М.И. Халимова, Э.Р.Газизова. // Материалы межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летиям г.Душанбе и Министерства образования РТ. “Достижения в области металлургии и машиностроения РТ”. Душанбе, 2004. - С.80-81.
65. Халимова, М.И. О диаграммах фазового равновесия систем Be-Hg и Be-Vi / М.И. Халимова, Т.Д. Джураев. // О Сборник материалов республиканской конференции “Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности”,

проводимой Министерством промышленности РТ. Душанбе, 21 сентября 2005. - С. 41.

66. Джураев, Т.Д. Features of interaction of beryllium with bismuth / Т.Д. Джураев, М.И. Халимова, Э.Р. Газизова. //Материалы 9-ого международного симпозиума по новейшим материалам "ISAM-2005". Исламабад, Пакистан, 2005. - С. 70.
67. Джураев, Т.Д. Прогноз и расчёт двух- и трёхкомпонентных систем Be-Hg, Be-Bi и Al-Be-Hg (Bi) / Т.Д. Джураев, М.И. Халимова, Э.Р. Газизова, Н.И. Юнусов, А.М. Сафаров. //Материалы II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе: ЭР-граф, 2006. - С. 271-274.
68. Халимова, М.И. Прогноз и расчет диаграмм состояния расслаивающихся систем на основе бериллия с щелочноземельными металлами / М.И. Халимова М, Т.Д.Джураев, Э.Р. Газизова, А.М. Сафаров. //Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. - т. 52, № 8, С.623-628.
69. Бурылёв, Б.П. Расчёт диаграмм состояния с областью несмешиваемости и промежуточными соединениями. В кн.: Теоретические и экспериментальные метода исследования диаграмм состояния металлических систем / Б.П. Бурылёв– М.: Наука, 1969. - С. 87-94.
70. Джураев, Т.Д. Расчёт границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов. Докл. АН ТаджССР, 1988. - т. 31, № 3, С. 480-483.
71. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справочник / Под ред. Дж.Е.Хетча - М.: Металлургия, 1989. - 596 с.
72. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного иттрием, с кислородом газовой фазы /А.М. Сафаров, М.И. Халимова, Х.О. Одинаев, Т.Д. Джураев.

- //Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. - т. 52, № 12, С. 955-958.
73. Сафаров, А.М. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного неодимом, с кислородом газовой фазы / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, Х.О. Одинаев //Вестник Таджикского технического университета. Душанбе, 2009. - № 4(8), С. 30-33.
74. Халимова, М.И. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава, легированного лантаном, с кислородом газовой фазы. / М.И. Халимова М.И, А.М. Сафаров, Х.О. Одинаев Х.О, Т.Д. Джураев.//Вестник Таджикского национального университета. Душанбе, 2010. - № 3(59), С. 185-188.
75. Halimova, M.I. The tecknology of bring in high- melting alloing in founding of the aluminum / M.I. Halimova, Z.M. Karieva. // alloys Abstract Book of the 3rd International Conference on Surface, Coartingsand Nanostructured Materials (NanoSMat) 21-24 Oktober, 2008. - Barcelona-Spain, PP. 54-55.
76. Сафаров, А.М. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха / А.М. Сафаров, М.И. Халимова, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев // Материалы IV-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». Душанбе: ТТУ им.акад.М.С. Осими, 2010. - С. 150-152.
77. Safarov, A.S. Study of corrosion-electrochemical behavior aluminum-beryllium alloys alloyed yttrium, lanthanum and cerium / A.S. Safarov, T.J. Juraev, M.I. Halimova. // Abstracts Book.12th International Symposium on Advance Materials, 2011. - PP. 77-78.
78. Халимова, М.И. Окисление твердых сплавов системы Al-Be-Pr кислородом воздуха / М.И. Халимова, А.М. Сафаров,

- И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010. - Т. 53, № 6, С. 483-485.
79. Халимова, М.И. О взаимодействии алюминиево-бериллиевого сплава легированного церием, с кислородом газовой фазы / М.И. Халимова, А.М. Сафаров, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010. - Т. 53, № 7, С. 561-565.
80. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению. / М. Беккерт, Х. Клем. – М.: Metallurgia, 1979. - 136 с.
81. Кочержинский, Ю.А. Высокотемпературный дифференциальный термоанализатор / Ю.А. Кочержинский, Н.Н. Безштонько // Известия СО АН СССР, 1974. - № 9, С. 32.
82. Джураев, Т.Д. Расчётные и экспериментальные исследования взаимодействия щелочноземельных металлов с элементами Периодической системы: дис.канд.хим.наук /Тухтасун Джураевич Джураев. - Донецк, 1972. - 234с.
83. Авдеев, Б.А. Техника определения механических свойств металлов / Б.А. Авдеев. - М.: Metallurgizdat, 1976. - С. 346-352.
84. Заречнюк, О.С. Исследование сплавов Al-Be с добавками Y, La и Ce до 33,3 ат.% / О.С. Заречнюк, О.И. Вивчар, Д.П. Франкевич. // Изв. АН СССР. Львов, 1969. - С. 122-125.
85. Сафаров, А.М. Псевдодвойные разрезы и поверхность ликвидуса системы Al-Be-LaBe₁₃-LaAl₂ / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев // Депонир. ТаджикНПИЦентр. Душанбе, вып. 2, 1996. - № 32 (1074).
86. Сафаров, А.М. Псевдодвойные разрезы и поверхность ликвидуса системы Al-Be-LaBe₁₃-LaAl₂ / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О.Одинаев. // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». Душанбе: ТГУ, 1996. - С. 36.
87. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов в

газовой фазе / Б.М. Лепинских, В.Н. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы, 1974. - № 5, С. 51.

88. Махсудова, М.С. Коррозия низколегированных сплавов на основе систем алюминий-магний-щелочноземельный металл: дисс.канд. хим.наук / Мусалама Салиховна Махсудова.- Душанбе, 2009. - 127 с.
89. Джураев, Т.Д. Сплавы бериллия с элементами периодической системы. Германия / Т.Д. Джураев, А.М. Сафаров, М.И. Халимова - LAB LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, 2012. - 106 с.
90. Халимова, М.И. Алюминиево-бериллиевый сплав / М.И. Халимова, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, З.Р. Обидов / Малый патент № TJ 322. Приоритет от 23.04.2010.
91. Халимова, М.И. Алюминиево-бериллиевый сплав / М.И. Халимова, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, З.Р. Обидов / Малый патент № TJ 323. Приоритет от 23.04.2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
 ФГУ им. акад. М.С. Осими, к.т.н.,
 Сангов М. М.

«19» 01. 2015 г

СПРАВКА

о внедрении в учебный процесс результатов НИР по диссертационной теме
 «Взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы и
 разработка сплавов с его участием»

Кафедра «Металлургия цветных металлов» сообщает, что результаты диссертации соискателя Халимовой М.И. по теме «Взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы и разработка сплавов с его участием», которая была выполнена в течении последних 10-ти лет, предложены для использования в учебном процессе.

Данные по методике расчёта диаграмм состояния и термодинамических свойств сплавов двойных и тройных систем на основе бериллия используются в лекционных курсах «Физическое металловедение», «Металлургия лёгких металлов» и «Металлургия редких металлов».

Внедрение в учебный процесс подтверждается протоколом заседания кафедры №2 от 14 октября 2014г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ:

Форма внедрения заключается в использовании данных по статистическому прогнозу, оценке параметров взаимодействия компонентов, экспериментальному исследованию двойных и тройных систем бериллия и влиянию некоторых редкоземельных металлов на кинетику высокотемпературного окисления алюминиево-бериллиевых сплавов в лекционном курсе «Физическое металловедение», «Металлургия лёгких металлов» и «Металлургия редких металлов» для студентов 3-5 курсов дневного и заочного отделений факультета «Химическая технология и металлургия»

Сформулированные в работе положения могут быть использованы также в общем лабораторном практикуме по «Моделирование процессов и объектов в металлургии» при выполнении работ «Математическое моделирование поверхностей ликвидуса и солидуса методом симплексного планирования».

ЦЕЛЬ ВНЕДРЕНИЯ:

Содержание внедрения позволяет увеличить количество объектов, используемых при изучении физического металловедения, оценить важность

изучения термодинамических и химических свойств композиций и расплавов систем на основе бериллия, алюминия и др. металлов. Модернизация работ в общем практикуме предусматривает закрепление теоретического материала читаемого курса и получения практических навыков, необходимых для самостоятельного выполнения научно - исследовательских работ УИРС, при выполнении курсовых и дипломных работ.

ГДЕ, КОГДА ПЛАНИРУЕТСЯ ВНЕДРЕНИЕ:

Результаты работы «Смешиваемость или расслаивание компонентов в системах бериллия с другими элементами в жидком и твёрдом состояниях» и «Экспериментальное исследование влияния редкоземельных металлов на кинетику окисления алюминиево-бериллиевых сплавов» внедрены в лекционные и практические разделы курса «Физическое металловедение» в 2013-2014 учебном году.

Внедрение в практикум курса «Моделирование процессов и объектов в металлургии» по результатам работы «Методика оценки параметров взаимодействия и построения диаграмм состояния двойных и тройных систем на основе бериллия» планируется осуществиться в 2014-2015 учебном году.

ПО КАКОМУ ПЛАНУ ВЫПОЛНЯЕТСЯ ВНЕДРЕНИЕ:

Внедрение проводится согласно плана внедрения научных разработок в учебный процесс.


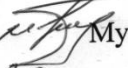

ОЖИДАЕМЫЙ РЕЗУЛЬТАТ:

Выполнение внедрения позволит студентам лучше освоить теоретический материал курсов «Физическое металловедение», «Металлургия лёгких металлов» и «Металлургия редких металлов», так как они будут подкреплены научно- обоснованными примерами. Модернизация лабораторных работ по курсу «Моделирование процессов и объектов в металлургии» позволит приблизить практикум к учебно-исследовательской работе студентов (УИРС).

Декан факультета
«Химическая технология и металлургия»
к.т.н. доцент

Заведующий кафедрой
«Металлургия цветных металлов» к.х.н., доцент

Секретарь кафедры

 Гулахмадов Х.Ш.
 Муслимов И.Ш.
 Тошев М.Т.

«УТВЕРЖДАЮ»

Гл. инженер Государственного
 унитарного производственного
 объединения «Таджиктекстильмаш»
 Халимов Д.В.
 «16» _____ 2010 г.

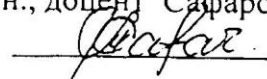
**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
 ПАТЕНТОВ №№ ТЈ 322, 323**

Мы, ниже подписавшиеся, доцент кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» (ТММСИ) Таджикского технического университета (ТТУ) имени академика М.С. Осими, канд. техн. наук Сафаров А.М., ст. преподаватель кафедры «Металлургия цветных металлов» (МЦМ) ТТУ имени академика М.С. Осими Халимова М.И. с одной стороны и Гл. механик Государственного унитарного производственного объединения (ГУПО) «Таджиктекстильмаш» Хафизов З.Ш., ведущий специалист по производству ГУПО «Таджиктекстильмаш» Файзуллоев У.Н. с другой стороны заключили настоящий акт о том, что в ГУПО «Таджиктекстильмаш», проведены опытно-промышленные испытания и приняты к внедрению запатентованные под №№ ТЈ 322, 323 изобретения «Алюминиево-бериллиевые сплавы с редкоземельными металлами».

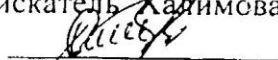
В течение май месяца 2010 года на территории ремонтно-механического цеха (РМЦ) ГУПО «Таджиктекстильмаш» были проведены испытания опытных образцов сплавов алюминия с бериллием и редкоземельными металлами составы, которых соответствуют вышеуказанным патентам. Сплавы использовались в виде исходного материала для напыления поверхности деталей узлов текстильного оборудования работающего в агрессивных средах методом газопламенного распыления. В результате испытаний выявлено, что покрытия из сплавов алюминия с бериллием и редкоземельными металлами различно влияют на коррозионную стойкость деталей работающих в агрессивных средах. Скорость коррозии снижается 1.5-2 раза в зависимости от состава сплавов. Таким образом, можно прийти к выводу, что все образцы деталей, покрытые сплавами и подвергнутые испытанию, имеют высокие антикоррозионные свойства.

Экономический эффект от использования данных изобретений, составляет 7260 сомон в год, за счет продления срока службы текстильных оборудований работающих в агрессивных средах.

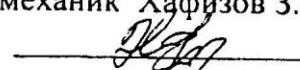
От ТТУ им. ак. М.С. Осими
 к.т.н., доцент Сафаров А.М.



соискатель Халимова М.И.



От ГУПО «Таджиктекстильмаш»
 Гл. механик Хафизов З.Ш.



Вед. спец. по пр-ву Файзуллоев У.Н.

