

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи



МУХАББАТОВ ХАМРОХОН КУРБОНОВИЧ

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

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ (обзор литературы)	
1.1. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминия.....	8
1.2. Коррозия малолегированных алюминиевых сплавов с магнием и марганцем	
1.2.1. Алюминий и сплавы систем Al–Mn и Al–MnMg.....	14
1.2.2. Сплавы системы Al-Mg.....	16
1.3. Структура и свойства сплавов алюминия с цирконием, магнием, щёлочноземельными металлами и церием.....	20
1.4. Состояние вопроса и постановка задачи.....	25
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ Al-Zr-Ca (Sr, Ba)	
2.1. Методики получения, исследования состава, структуры и свойств сплавов	36
2.1.1. Исходные материалы и синтез сплавов.....	36
2.1.2. Методики химического анализа сплавов.....	38
2.1.3. Гравиметрический метод исследования коррозионной стойкости сплавов	39
2.1.4. Электрохимические методы исследования коррозии алюминиевых сплавов	40
2.1.5. Металлографический и рентгенофазовый методы исследования структуры сплавов.....	42
2.1.6. Методы исследования механических свойств сплавов.....	44
2.2. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Ca	46
2.3. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Sr	52
2.4. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Ba	61

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

3.1. Коррозионно-электрохимическое поведение электротехнических алюминиевых сплавов с добавками магния и щёлочноземельных металлов	71
3.2. Влияние Zr, Ca и Ba на анодные характеристики сплавов алюминия	83
3.3. Анодное поведение сплавов алюминия с цирконием, микролегированных стронцием и церием.....	91
3.4. Исследование коррозионно-электрохимических свойств низколегированных кальцием и церием алюминиевых сплавов.....	97
3.5. Физико-механические и электрохимические свойства низколегированных алюминиевых сплавов щёлочноземельными металлами и церием.....	104
3.6. Исследование статической прочности алюминиевых кабельных оболочек и из алюминиевого сплава АМг0,12Ст0,02.....	110
3.7. Изучение динамической прочности кабельных алюминиевых оболочек и из сплава АМг0,12Ст0,02.....	112
3.7.1. Изучение стойкости кабельных оболочек к перегибам без тяжения.....	113
3.7.2. Изучение характера излома при перегибах для образцов из алюминия марки А6 и сплава АМг0,12Ст0,02.....	118
3.8. Эксплуатационные ресурсы алюминиевых кабельных оболочек.....	122
3.9. Расчёт технико-экономических показателей производства силовых кабелей в оболочке из коррозионностойкого алюминиевого сплава.....	126
ВЫВОДЫ.....	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	142

ВВЕДЕНИЕ

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

В настоящее время вопрос снижения материалоемкости изделий, экономии дефицитных материалов, например, используемых при производстве кабелей, приобретает все большее значение, так как страны СНГ располагают разветвлённой сетью кабелей связи различного назначения общей протяжённостью сотни тысяч километров. Данное направление учитывает, как материалы, применяемые для производства металлических оболочек и токопроводящей проволоки, так и материалы, используемые в качестве защитных оболочек, и изолирующие материалы. Экономический эффект в данном случае можно получить за счёт применения современных материалов с увеличенной коррозионной стойкости оболочек кабеля. Для изготовления токопроводящих жил и оболочек кабеля, вместо остродефицитного свинца, возможно применение алюминия. Оболочки из материалов на основе алюминия являются более герметичными, кроме того, их прочность в 2.0-2.5 раза выше по сравнению со свинцовыми оболочками, а также алюминиевые оболочки к вибрационным нагрузкам проявляют более высокую стойкость по сравнению с материалами из других металлов. Кроме того, у них отсутствует наблюдаемый у свинцовых оболочек при некотором повышении температуры самопроизвольный рост кристаллов, вызывающий разрушение оболочки. Кабель в алюминиевой оболочке имеет значительно меньшую массу, чем кабель в свинцовой оболочке [1,2].

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

Для решения данной проблемы необходимо разработать специальные сплавы на основе алюминия технической чистоты, путём легирования малоизученными

металлами. Всё большее значение приобретает легирование алюминия переходными металлами, введение которых обеспечивает высокую прочность, пластичность, коррозионную стойкость, жаропрочность электропроводных алюминиевых сплавов. Перспективно для этих целей использование в качестве микродобавок редкоземельных и щёлочноземельных металлов, которые обладают модифицирующим и рафинирующим действием, улучшив физико-химические свойства алюминиевых сплавов. Поэтому представляет интерес применение комплексного легирования алюминия переходными и поверхностно-активными, то есть анодными металлами из группы щёлочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных металлов (РЗМ).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы заключается в разработке состава коррозионностойких низколегированных сплавов на основе алюминия для нужд кабельной техники с привлечением циркония, магния, представителей металлов из групп ЩЗМ и РЗМ, путём исследования свойств сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследована совместная растворимость кальция, стронция и бария с цирконием в алюминии при 773 К;
- установлен характер фазового равновесия в алюминиевом угле систем Al-Zr-Ca (Sr, Ba);
- исследованы анодные характеристики в двойных и более сложных алюминиевых сплавах Al-Zr, Al-Zr-Ca(Sr, Ba), Al-Mg, Al-Mg-Ca(Sr, Ba), Al-Mg-Zr-Ca(Sr, Ba), Al-Zr-Ce, Al-Mg-Ce, Al-Mg-Ca(Sr, Ba)-Ce и др., в среде электролитов 3% NaCl и 0,1н NaOH;
- изучено влияние условий литья и термообработки на коррозионную стойкость сплавов;
- исследованы механические и физические свойства сплавов;
- выполнены расчёты, связанные с определением несущей способности пресованных оболочек кабелей из разработанных низколегированных алюминиевых сплавов и показана экономическая эффективность их использования.

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

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

Методология и методы диссертационного исследования.

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

На защиту выносятся:

1. Впервые построенные для алюминиевых систем Al-Zr-Ca(Sr, Ba) изотермические сечения, в области Al-Zr-Al₄-ЩЗМ (ЩЗМ–CaSr, Ba) при 773K.
2. Результаты исследования совместной растворимости циркония и щёлочноземельных металлов в алюминии при 773K.
3. Результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств большой группы низколегированных алюминиевых сплавов в среде электролитов 3% NaCl, NaOH и HCl с помощью потенциодинамического и гравиметрического методов.
4. Результаты изучения пластической деформации и термообработки на коррозионно-электрохимическое поведение низколегированных магнием, цирконием и ЩЗМ алюминиевых сплавов.

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

Личный вклад автора. Заключается в проведении анализа источников литературы по теме диссертации, постановке задач исследований и их решении, подготовке и проведении экспериментальных лабораторных исследований, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Основные положения диссертации были обсуждены на следующих мероприятиях международного и республиканского масштаба: Международной научно-практической конференции «Развитие энергетики и возможности» (Кушониён, Таджикистан, Институт энергетики Таджикистана, 2020); XVI Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 30 лет Государственной независимости Республики Таджикистан, посвящённой 75-летию Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана и 40-летию лаборатории коррозионностойких материалов» (Душанбе, Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, 2021); Республиканской научно-практической конференции «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных, педагогических и инженерных кадров» (Душанбе, Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, 2021); Республиканской научно-практической конференции «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике Таджикистан» (Душанбе, Таджикский технический университет им. М.С. Осими, 2021).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 научных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Российской федерация, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 24 рисунка и 40 таблиц, список литературы содержит 132 источника. Работа включает введение, обзор литературных источников по данной проблеме (1 глава), экспериментальную часть (2 глава, результаты и их обсуждение (3 глава), заключение, выводы и список цитируемых литературных источников.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ (обзор литературы)

1.1. Электрохимические и коррозионные характеристики алюминия

Как известно, алюминий и его сплавы широко используются, как материалы, применяемые для производства металлических оболочек и токопроводящей проволоки, в качестве защитных оболочек и изолирующих материалов благодаря их высокой коррозионностойкости [1, 2].

Данному вопросу посвящены многочисленные работы советских и русских учёных, проблему изучали Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, И.Л. Розенфельд, В.С. Сиявский, В.Д. Вальков, Г.В. Акимов, Ю.Н. Михайловский и многие другие [3-10,12,13,16]. Нижеприведённый в разделах 1.1 и 1.2 материал составлен на основе анализа указанных работ, а также трудов иностранных учёных – М.Г. Фонтана, Х.П. Годарда, Г.Г. Улига, Ю.Р. Эванса и др. [11, 14,15,18,20].

Алюминий принадлежит к металлам, имеющим высокую электроотрицательность. Величина стандартного равновесного потенциала алюминия составляет $-1,67$ В. Кроме того, в воде алюминий достаточно устойчив, устойчивость его проявляется во многих слабокислых растворах, а также практически во всех нейтральных растворах и воздушной среде, вследствие высоких пассивационных способностей алюминия и его сплавов.

Алюминий в среде аэрированных растворов проявляет устойчивость пассивного состояния, его можно отнести к числу наиболее пассивируемых металлов. В ряду пассивности алюминий располагается рядом с хромом, и непосредственно после таких металлов, как ниобий, тантал и титан. В частности, нужно указать, что для чистого алюминия его величина скорости коррозии в аэрированных растворах хлоридов гораздо ниже, чем у меди, являющейся, в сущности, полублагородным металлом. Правда в неаэрируемых растворах картина может быть обратной.

Пассиватором к алюминию является вода, кроме того, также растворённый в воде кислород и кислород воздушной среды. В связи с этим, в водных нейтральных

или слабокислых растворах, как в присутствии кислорода или различных окислителей, так и в их отсутствии (но в меньшей степени) алюминий обычно имеет ярко выраженную способность к самопассивации, то есть находится в пассивном состоянии. При этом электродный потенциал алюминия положительнее более чем на 1В, чем равновесный потенциал алюминия. Так, потенциал алюминия в 0.5н электролитическом растворе хлорида натрия составляет значение -0,57В [7].

Показано в [7], что в пассивном состоянии на поверхности алюминия имеется защитная плёнка из оксида алюминия состава Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, толщина плёнки в зависимости от условий колеблется в пределах 5-100 нм. На поверхности алюминия, находящегося длительное время в среде сухого воздуха, толщина защитной плёнки достигает от 15 до 20 нм.

На поверхности алюминия защитные плёнки амфотерны по своей природе, они легко растворимы в различных щелочах и сильных неокисляющих кислотах. Осаждение водного оксида алюминия, по сообщениям [13, 14], входящего в состав растворов солей алюминия, начинает происходить при значениях $pH=3-9$, при этом максимальное осаждение наблюдается в интервале значений $pH=5-7$. Соответственно, в нейтральных средах оксидные плёнки на поверхности алюминия проявляют максимальные защитные свойства. Как указывают авторы в [17, 18], в щелочных средах, а также в сильноокислых происходит активация алюминия, его потенциал стремится к более отрицательным значениям, при этом наблюдается активное растворение оксидных плёнок с его поверхности с выделением водорода. На рисунке 1.1 для алюминия приводится его кривая зависимости скорости коррозии от pH раствора. Защитная плёнка на поверхности алюминия, являющаяся пассивной, достаточно легко разрушается при воздействии подкисленных растворов или хлорид-ионов, в отличие от плёнок на поверхности титана. Также алюминий активируют посредством его амальгамирования, в частности, при этом широко используется ртуть, которой натирают поверхность алюминия, при катодной поляризации поверхность алюминия обрабатывают растворами ртутных солей [16]. Однако амальгированный алюминий в нейтральных растворах и в атмосфере воздуха является не стойким, в воде, в атмосфере воздуха и нейтральных раство-

рах происходит его растворение, сопровождающееся выделением различных количеств водорода.

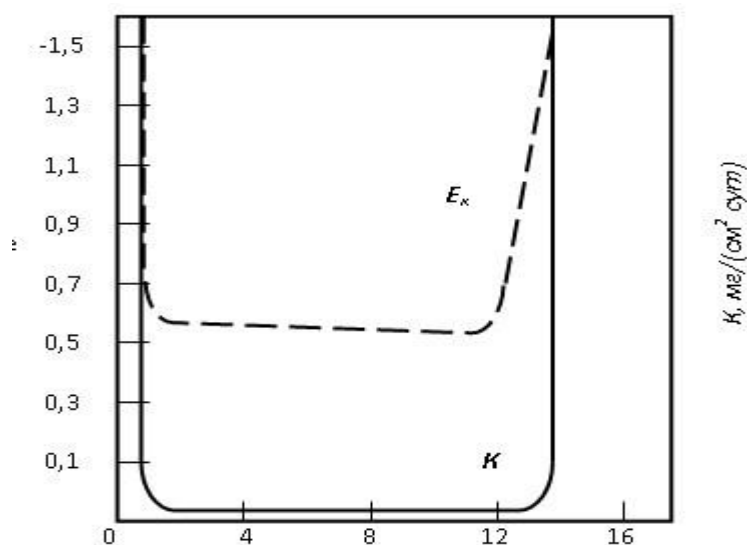


Рисунок 1.1. Зависимость скорости коррозии и электродного потенциала алюминия от pH раствора.

Способность алюминия к самопассивации в органических растворах (слабокислых растворах), а также в нейтральных растворах показывает, что алюминий – это значительно устойчивый к процессам коррозии материал. Кроме того, алюминий проявляет высокую коррозионную устойчивость в окисляющих кислотах, в частности в растворах азотной кислоты, и в растворах сильных окислителей.

Ниже приводятся зависимости, характеризующие воздействие добавок в алюминий на его скорость коррозии в растворе состава 1% NaCl+3% пероксид водорода при температуре 25°C. Сплавы были предварительно нагреты до 300°C в течение 14ч и медленно охлаждены.

Добавки Fe, %	0,004	0,014	0,10	0,31	0,66
K , г/(м ² ·сут.)	0,016	0,018	0,019	0,027	0,035
Добавки Si, %	0,051	0,110	0,190	0,500	0,89
K , г/(м ² ·сут.)	0,023	0,024	0,025	0,025	0,04
Добавки Cu, %	0,050	0,060	0,200	0,43	0,66
K , г/(м ² ·сут.)	0,155	0,205	0,306	0,44	0,48
Для чистого алюминия $K = 0,015$ г/(м ² ·сут.).					

Из этих данных примечательно гораздо более сильное отрицательное действие меди, чем железа (или кремния), несмотря на то, что медь при исследованных количествах входит в твёрдый раствор, а железо даёт интерметаллическое соединение FeAl_3 , и перенапряжение водорода на меди больше, чем на железе. Это, несомненно, должно быть объяснено более положительным равновесным потенциалом меди и возможностью вторичного выделения ионов меди из раствора на поверхности алюминия.

В нейтральных растворах коррозионные процессы на поверхности алюминия происходят в большинстве случаев в результате протекания катодных процессов кислородной деполяризации. Однако авторы [16, 21] придерживаются мнения, что для алюминиевых сплавов при повышении в их составе добавок благородных металлов, имеющих низкое перенапряжение водорода, значительно увеличивается процент их водородной деполяризации, в частности, коррозия дюралюминия, предварительно отожжённого и помещённого в электролитический раствор 0,5н NaCl , происходит при сравнимых между собой величинах водородной и кислородной деполяризации.

В условиях кислых сред алюминий проявляет высокую чувствительность к галогенид-анионам Cl^- , F^- , Br^- , I^- , которые разрушают пассивные плёнки на его поверхности. Кроме того, наоборот, хроматы, бихроматы, фторосиликаты растворимые соли кремниевой кислоты проявляют высокие окислительные свойства, для процессов коррозии алюминия эти соединения выступают в качестве ингибиторов и замедлителей коррозии. В растворах азотной кислоты стойкость алюминия значительно возрастает при повышении концентрации HNO_3 выше 30%, что можно увидеть на рисунке 1.2. Данная зависимость позволяет использовать алюминий в качестве материала для перевозки и хранения концентрированной азотной кислоты. Значения стойкости алюминия к высококонцентрированной HNO_3 превосходят даже аналогичные значения хромоникелевой стали (рисунок 1.3). Это можно объяснить тем, что алюминий не склонен к процессу репассивации, в отличие от нержавеющей сталей и хрома. Кроме того, для алюминия в растворах HNO_3 корро-

зионные процессы значительно активируются при введении в раствор ионов хлора (Cl^-).

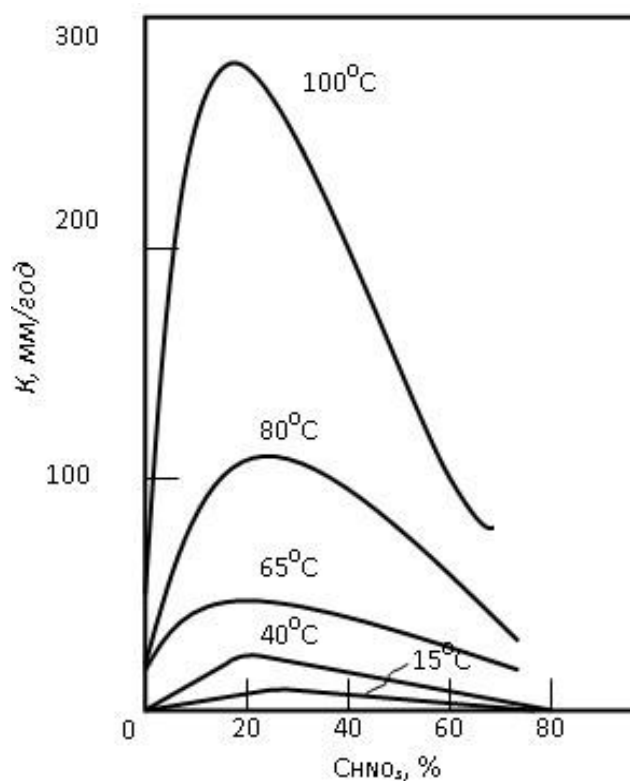


Рисунок 1.2. Коррозия алюминия в азотной кислоте различной концентрации.

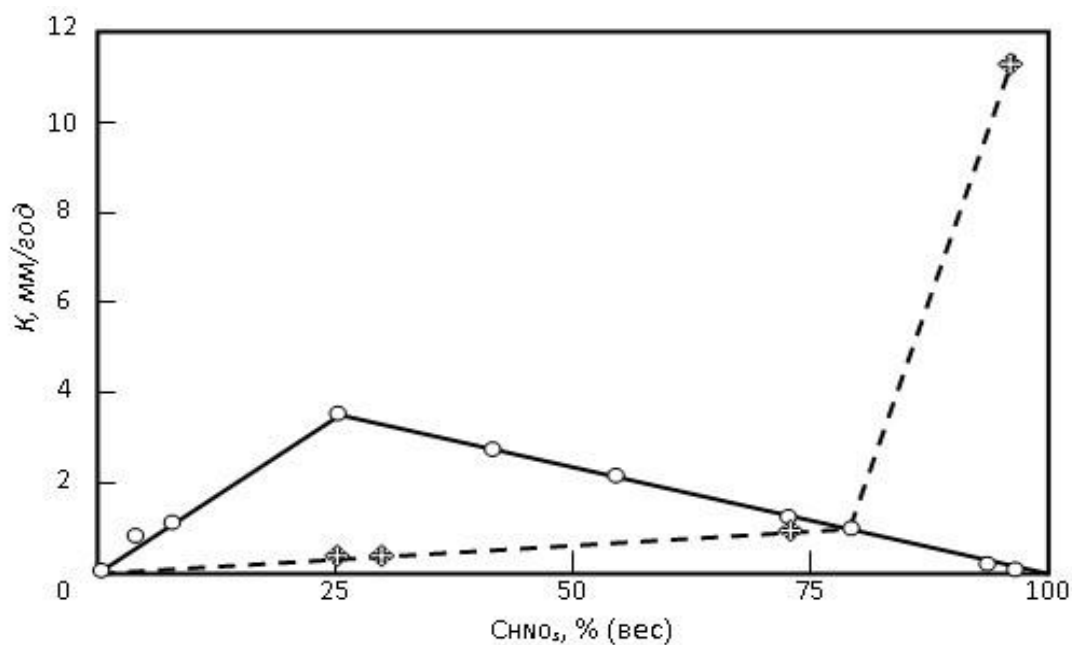


Рисунок 1.3. Влияние концентрации HNO_3 на изменение скорости коррозионных процессов для алюминия и аустенитной хромоникелевой нержавеющей стали.

Алюминий достаточно стоек в разбавленной H_2SO_4 и олеуме, особенно повышенных концентраций (рисунок 1.4), но не стоек в H_2SO_4 средних и высоких концентраций.

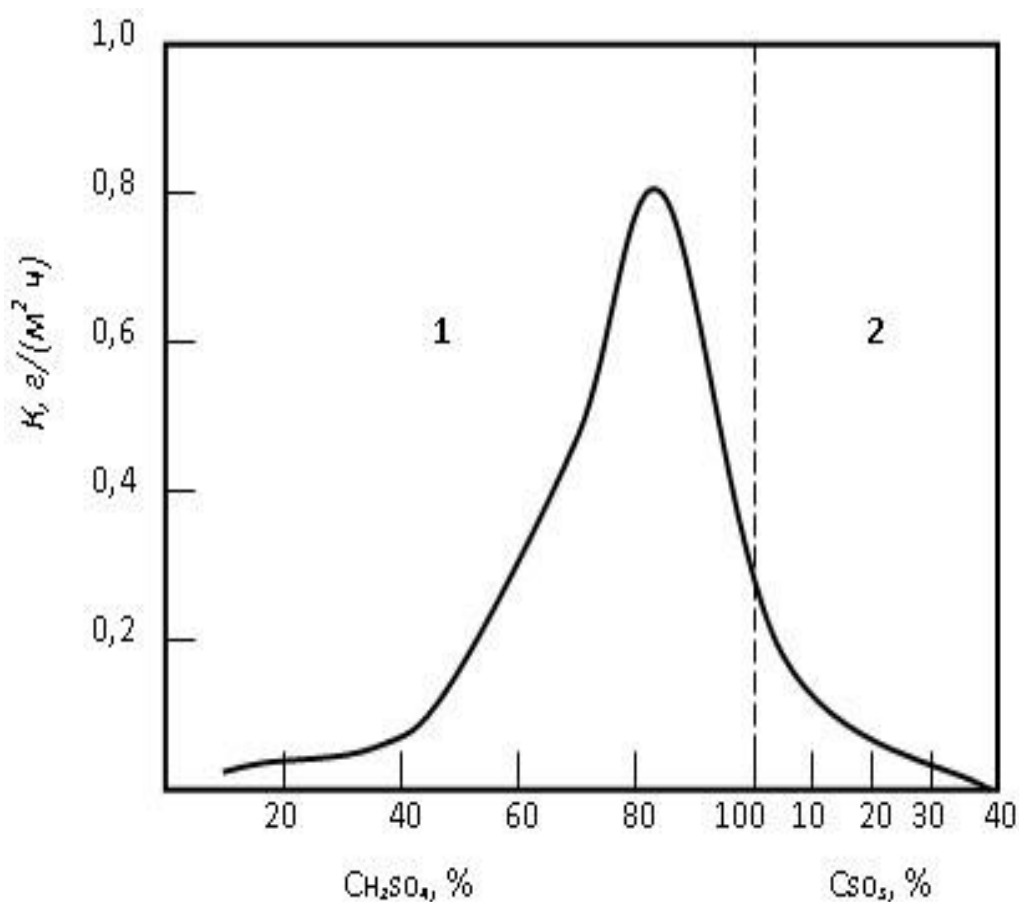


Рисунок 1.4. Влияние концентрации H_2SO_4 на скорость коррозии алюминия: 1- в кислоте; 2 – в олеуме.

В условиях атмосферного воздуха, а также в нейтральных растворах с присутствием хлорид-ионов и бромид-ионов алюминий подвергается типичным, ярко выраженным местным типам коррозии – язвенной и точечной коррозии, при этом пассивность алюминия в данных условиях нарушается. Равномерное растворение поверхности алюминия рассматривается, исключительно в щелочных растворах, при общей активации всей поверхности.

Согласно исследованиям авторов [17, 19, 21], для алюминия является характерным значительное сопротивление газовой коррозии, которое происходит в диапазоне до 660°C , то есть до температуры плавления алюминия [17, 21]. Кроме того

выявлено, что при температурах более 300°C алюминий обладает высокой ползучестью, при этом его механические прочностные качества значительно снижаются. Большинство сплавов на основе железа легируются различными содержаниями алюминия в целях увеличения их жароустойчивости. Существует множество методов, посвящённых анодированию алюминия и сплавов на его основе, в которых сплавы подвергаются анодно-оксидированной обработке с целью повышения их прочностных характеристик. С помощью определённых методов анодирования на поверхности алюминия получают защитные плёнки из оксида алюминия высокой прочности, толщину которых можно довести до несколько сотен микрон, которые защищают алюминий против коррозионных процессов, а также против истирания алюминиевых поверхностей и эрозии. Данные слои защитных плёнок проявляют также электро- и теплоизолирующие свойства [21].

1.2. Коррозия малолегированных алюминиевых сплавов с магнием и марганцем

1.2.1. Алюминий и сплавы систем Al–Mn и Al–Mn–Mg

К группе устойчивых сплавов относятся алюминий различной степени чистоты и сплавы на его основе, как АМЦ и Д12. Количество примесей железа и кремния определяет коррозионную устойчивость алюминия различных классов. Питтинговая коррозия заметно понижает стойкости железа и кремния при их концентрациях в сплавах в пределах от 0.3 до 0.7%, при этом значительную стойкость к питтинговой коррозии проявляют сплавы при увеличении в сплавах содержания железа более 0,6%. Питтинговая коррозия проявляется в виде глубоких и широких язв при воздействии пресной воды с высокими значениями жёсткости воды, в этом случае происходит слияние отдельных очагов питтинговой коррозии в один большой очаг.

Влияние добавок железа и кремния в основном рассматривается в комплексе, поскольку в реальных сплавах они не подлежат разделению. Воздействие добавок Si и Fe на сплавы и их коррозионную стойкость протекает по различным механизмам, и в основном зависит от значений pH среды. В кислых средах процессы протекают в основном с деполяризацией водорода, что очень важно в связи с малым перенапряжением выделения водорода на железо и железосодержащие соеди-

нения. В зависимости от значений кислотности среды происходит снижение скорости коррозии, при этом содержание железа составляет от 0,005 до 0,5%. Из-за кислородной деполяризации при коррозии алюминия у железа обычно не изменяется стационарный потенциал и не оказывает воздействие на скорость коррозионных процессов. В алюминии более низкого качества предусматривается равномерность распределения коррозии с увеличением катодных элементов, что повышает вероятность образования питтинговой коррозии с высокими значениями потенциалов питтингообразования. Негативное влияние железа в большинстве случаев проявляется увеличением солесодержания раствора.

Для алюминия технических сортов характерны более мелкие зёрна, по сравнению с алюминием высокой чистоты, поскольку железо при добавках его в алюминий является сильным модификатором. Кроме того, добавки железа в сплавы алюминия оказывают положительное действие на рекристаллизацию сплавов, при этом снижая глубину коррозионных поражений сплавов.

Показано также, что при повышении чистоты алюминия также возможно увеличение размеров зёрен, что приводит к росту чувствительности структурных форм протекания межкристаллических коррозий (МКК), что, в свою очередь, происходит за счёт снижения термодинамической устойчивости высокоугловых соединений. Оптимальным материалом, проявляющим максимальную устойчивость к межкристаллической коррозии (МКК), является алюминий марки А7 (АД00). Одним из распространённых сплавов алюминия “Al-Mn” считается алюминиевый сплав АМц, имеющий в отожжённом состоянии высокую устойчивость к коррозионным процессам, которая по своим значениям приближается к скорости коррозии для чистого алюминия. Сплавы железа и марганца могут образовывать несколько интерметаллических соединений типа (Mn, Fe)Al, AlFeMnSi, имеющих отрицательные электродные потенциалы, нейтрализующие катодное действие ионов железа, кроме того, увеличивающие защитные свойства оксидных плёнок на поверхности алюминия. В формировании структурной анизотропии важное значение имеют интерметаллические соединения, способствующие снижению скорости

коррозионных процессов в направлениях, которые перпендикулярны поверхностям полуфабрикатов.

Повышение стойкости к расслаивающей коррозии нагартованных полуфабрикатов алюминиевых сплавов Al-Mn отмечено при добавках меди с концентрациями не менее 0,2%. В катодных интерметаллических фазах потенциалы пробы увеличиваются при внесении в сплавы добавок меди, при этом отмечается, что возможности появления и распространения коррозии под поверхностным слоем сплава значительно снижаются.

Незначительные содержания добавок магния и марганца в сплавы Al-Mn-Mg, в частности в сплав Д12, способствуют проявлению в этих сплавах положительных электрохимических и структурных эффектов. Для указанных сплавов в отожжённом состоянии отмечается более высокая коррозионная стойкость по сравнению с Al или сплавом АМц. Кроме того, сплав Д12 не подвергается расслаивающей коррозии в нагартованном состоянии, тогда как сплав АМц подвержен данной коррозии.

1.2.2. Сплавы системы Al-Mg

Автор [16] отмечает, что алюминиевые сплавы Al-Mg представлены большой группой сплавов, которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, это сплавы АМг0,5; АМг1; АМг2; АМг3; АМг4; АМг5; АМг6. Из данных сплавов изготавливают проволоку и практически все типы промышленных полуфабрикатов, в том числе: прессованные изделия (трубы, панели, профили, прутки), штамповки, поковки, плиты, листы. Эти сплавы являются удобными при их сварке, их можно сваривать любыми видами сварки [16].

По сравнению с другими неупрочняющимися термическими сплавами, полуфабрикаты из рассматриваемых сплавов обладают более высокими прочностными характеристиками. Так, для листового материала толщиной 2 мм, изготовленного из указанных сплавов, отмечаются минимальные величины пределов текучести в отожжённом виде, которые составляют 30, 40, 80, 100, 120, 150 и 160 МПа, соответственно. Их также отличает высокая пластичность, что показывает на их относительную предварительную прочность, которая превышает предел текуче-

сти в два и более раз. Однако их быстрая нагротовка оказывает отрицательное воздействие на величины их технологической пластичности. При повышении концентрации Mg в указанных сплавах их упрочение снижается значительно, поэтому сплавы, в состав которых входит $>4.5\%$ магния, принято считать «полутвёрдыми» и «твёрдыми». Отрицательное влияние за счёт высоких содержаний в сплавах магния проявляется в изготовлении прессованных изделий. Так, например, для сплавов, имеющих в своём составе значительные концентрации Mg, характерны низкие скорости прессования, в частности, они в десятки раз меньше по сравнению с алюминиевыми сплавами Al-Mg-Si и Al-Zn-Mg. Такие низкие скорости прессования указанных сплавов значительно снижают производительность в прессовых цехах различных производств. Получение прокатных полуфабрикатов на основе алюминиевого сплава АМгб является трудоёмким процессом. Ещё недавно сплавы системы Al-Zn-Mg (1911, 1915, 1935) представляли собой высокотехнологические сплавы, по своим прочностным характеристикам (максимально по текучести) значительно превосходившим сплав АМгб, а также по своим коррозионным характеристикам не уступали сплаву АМгб[16].

Благодаря высоким значениям коррозионной устойчивости, а также значительной пластичности низколегированные алюминиевые сплавы с содержаниями до 3% Mg нашли применение в различных отраслях производства и промышленности. Так, авторы [37] построили диаграмму, определяющую состояние алюминиевых сплавов “Al-Mg”, из которой видно, что в алюминии при эвтектической температуре растворяется $17,4\%$ магния, при этом при температуре 25°C растворимость магния в алюминии снижается на $\sim 1,4\%$, при дальнейшем снижении температуры отмечается снижение растворимости магния в алюминии.

Соответственно, в сплавах с высокими концентрациями магния при нормальных условиях имеется перенасыщение по Mg, которое зависит от марки алюминиевых сплавов, при этом в указанных сплавах отчётливо проявляется эффект старения. При этом, протекающие в рассматриваемых сплавах при распаде твёрдого раствора структурные изменения, почти не оказывают влияния на прочностные свойства, не снижают их, но при этом происходит резкое изменение кор-

розионностойкости готовых полуфабрикатов. Это аномальное поведение авторы [16] объясняют изменением фазовых составов выделений и распадом твёрдых растворов.

В алюминиевых сплавах Al-Mg значительный вклад при коррозионном растрескивании вносят электрохимические факторы, их вклад значительно выше, чем для других алюминиевых сплавов. Исходя из этого, по границам зёрен необходимо предотвратить или значительно снизить образование защитной плёнки β -фазы, чтобы увеличить сопротивление в сплавах к коррозионному растрескиванию. Данный способ увеличения сопротивления в сплавах к коррозионному растрескиванию широко применяется в производстве для среднелегированных магналиев.

В низколегированных сплавах (не более 1.4% Mg) применение способов термомеханической и термической обработки, которые способствуют равномерному распределению β -фазы, имеет меньшее значение, по сравнению со среднелегированными и высоколегированными алюминиевыми сплавами. Но при низкотемпературной термомеханической обработке для полунагартованного состояния сплавов происходит структурная анизотропия, препятствующая распространению коррозии вглубь сплавов, кроме того, положительный эффект, вероятно, оказывает и равномерное, однородное распределение β -фазы на поверхности сплавов. В частности, на листах, изготовленных из алюминиевого сплава АМг2, после низкотемпературной термомеханической обработки глубина коррозии значительно меньше, чем на нагартованных листах [16].

Увеличение глубины локальных повреждений в алюминиевом сплаве АМг2 в отожжённом состоянии в морских атмосферных условиях можно также обосновать неоднородностью β -фазы и её выделениями. Соответственно, применительно к сплавам АМг2 предлагается применять технологии, в которых возможно получение однородного распределения избыточной β -фазы. Но даже с применением традиционных технологий основным фактором, который определяет коррозионную устойчивость рассматриваемого сплава, является использование в качестве легирующих добавок малых концентраций Mg. Это утверждение подтверждается

значительно высокой коррозионной стойкостью сплава АМг2, применительно к различным средам.

В качестве типичного примера можно привести поведение сплавов алюминия с магнием в морской воде. В частности, авторы [19] указывают, что для сплавов АМг2 через 10 лет после начала экспериментов коррозионная устойчивость составляла приближённую к той устойчивости, которую исследуемый сплав проявлял в морской воде, как видно из таблицы 1.1.

Для сплава АМг4 в морской воде характерна значительно большая глубина питтинговой коррозии по сравнению со сплавом АМг2, а для сплава АМг5 отмечается ещё более резкое увеличение максимальных глубин питтинговой коррозии по сравнению со сплавами АМг2 и АМг4.

Таблица 1.1

Коррозионная устойчивость сплавов алюминия в морской воде [19]

Сплав	$h_{\max}$, мм, в течение года				Сплав	$h_{\max}$, мм, в течение года			
	1 год	2 года	5 лет	10 лет		1 год	2 года	5 лет	10 лет
АД	0.75	0.80	1.00	0.72	АМГ5	1.50	0.97	2.75	1.25
АМц	0.32	0.50	0.52	0.55	АД31Т1	1.75	1.65*	-	-
АМг2	0.40	0.50	0.15	0.30	АД33Т	0.82	1.25	1.40	1.75
АМг4	0.73	0.95	0.17	1.37	АД33Т1	1.67	2.50	3.60	3.25
* - через 3 года.									

Соответственно, для сплавов алюминия с магнием в морской воде отмечена явно проявляющаяся зависимость между обычными питтингами и подверженностью сплавов к расслаивающей коррозии и коррозионному растрескиванию (то есть к структурной коррозии). При увеличении в сплаве содержания легирующих добавок увеличивается также пересыщенность твёрдых растворов и склонность сплава к структурной коррозии, что объясняется склонностью к селективному выделению из сплава его β -фазы. Поэтому для алюминиевых сплавов с магнием (для АМг4 и АМг5 в меньшей степени, для АМг6 – в большей степени) увеличивается

значение тех технологических факторов, которые определяют равномерное распределение в указанных сплавах β -фаз.

В качестве эффективного способа для увеличения в среднелегированных магналиях их коррозионностойкости можно выделить способ термомеханической обработки. В данном способе предусматривается, что наибольшие значения устойчивости сплавов к коррозионному растрескиванию и расслаивающей коррозии отмечаются только при формировании равномерного распределения второй фазы и полигонизованной структуры в полуфабрикатах. Положительные результаты получены при использовании режимов отжига при температуре ниже линии растворимости Mg в Al на заключительном этапе обработки. Необходимо отметить, что полуфабрикаты, имеющие различные степени рекристаллизации, проявляют различные свойства, отличающиеся друг от друга. В частности, в настоящее время металлоконструкции стали изготавливать из отожжённых полуфабрикатов, которые имеют частично рекристаллизованную структуру (сюда относятся полуфабрикаты горячекатаные и прессованные) и полностью рекристаллизованную структуру (это различные трубы и холоднокатаные листы).

1.3. Структура и свойства сплавов алюминия с цирконием, магнием, щёлочноземельными металлами и церием

Система Al-Zr [22,26-28,37]. Сплавы алюминия Al-Mg-Zn легируют незначительными концентрациями циркония, что оказывает значительное влияние на снижение коррозионных процессов под напряжением за счёт формирования удлинённой зернистой структуры и контроля процессов рекристаллизации в сплавах. Цирконий обладает способностью измельчать зёрна сплавов, но эффективность его в этом отношении несколько ниже по сравнению с титаном, не отмечается также увеличения размеров зёрен при совместном легировании бором и цирконием данных сплавов.

В системе Al-Zr в богатой алюминием области отмечается протекание перитектической реакции, сущность которой заключается в том, что жидкость с содержанием циркония (0,11%) вступает в химическую реакцию с соединением $ZrAl_3$ с образованием твёрдого алюминиевого раствора. Оптимальной температурой дан-

ного процесса является $t=660,3^{\circ}\text{C}$. От точки, соответствующей 0,11% Zr, происходит ступенчатое увеличение линии ликвидуса, далее отмечается прохождение линии через точку, которая соответствует 1,9% циркония при $t=977^{\circ}\text{C}$, в точке плавления для соединения ZrAl_3 температура достигает 1577°C при содержании $\text{Zr}=53\%$. Растворимость циркония исследована в [28], где авторы представили достоверные величины растворимости Zr в твёрдом Al: при $t=427^{\circ}\text{C}$ растворимость составляет от 0,05 до 0,06%; при $t=660,3^{\circ}\text{C}$ - 28%. Кроме того, растворимость циркония можно увеличить до 2-2,5%, путём закалывания сплава непосредственно из жидкого состояния.

В рассматриваемой системе помимо соединения ZrAl_3 определяется кристаллизованный интерметаллида ZrAl_2 (с содержанием $\text{Zr} 62,83\%$), который при $t=1487^{\circ}\text{C}$ с фазой ZrAl_3 образует эвтектическую фазу. Интерметаллическое соединение ZrAl_3 представлено тетрагональной решёткой (с пространственной группой с параметрами $4/\text{mmm}$, с наличием в элементарной ячейке 16-и атомов). Тетрагональная решётка ZrAl_3 имеет параметры: период $a=0,4013\text{-}0,4015\text{ нм}$, $c=1,732\text{-}1,735\text{ нм}$; $HV=4270\text{-}7400\text{ МН/м}^2$; $\rho=17\cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$; $\gamma=4,100\text{ т/см}^3$.

Для алюминия его период кристаллической решётки линейно возрастает до значения 0,4054 нм, который соответствует твёрдому алюминиевому сплаву, содержащему цирконий 2,2%. При содержании в указанном сплаве циркония в количестве 6%, твёрдость сплава с Zr составляет от 350 до 400 МН/м².

При различном содержании циркония в алюминиевом сплаве в алюминии происходит образование кристаллизационных центров без переохлаждения с незначительным сдвигом структуры матрицы. В основном легирующие добавки циркония в алюминиевые сплавы повышают температуру рекристаллизации до 100°C . Если цирконий находится в мелкодисперсной форме, то данный эффект рекристаллизации проявляется особенно чётко, особенно при быстрой кристаллизационной закалке и дальнейшим высокотемпературным распадом.

Система Al-Mg [26-28,37] Основным легирующим компонентом сплавов типа «магналий», служит магний, который наряду с высокой коррозионной стойкостью и свариваемостью, после холодной деформации имеет высокую прочность и

пластичность. Согласно авторам [37], при температуре 450°C в системе Al-Mg при содержании Mg35% отмечается протекание эвтектической реакции с образованием Al+Mg₅Al₈. Ниже приводим некоторые величины растворимости Mg в алюминии (твёрдом):

T, °C:	450	377	277	177	127	27
Растворимость Mg в Al, мас%:	17.4	11.5	5.5	2.6	2.0	1.9
Ат. %:	18.5	12.5	6.4	3.3	2.7	2.3

Mg₂Al₃ (37,3% Mg)- это β-фаза, которая находится в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором, эта фаза находится за пределами гомогенной области, составляющей от 34,8 до 37,1% магния, при этом соединение алюминия и магния (Mg 36%) - Mg₅Al₈ находится, согласно своему составу, в гомогенную область и соответствует данным, которые характеризуют данную кристаллическую структуру [27].

При увеличении в сплаве концентрации Mg на каждые 0,1% размеры периода кристаллической решётки соединения также увеличиваются на ~0,05нм, данный рост продолжается до размеров решётки, равных 0.4129нм, соответствующей максимальной равновесной концентрации, дальнейший рост происходит при содержании Mg до 37%, когда размеры кристаллической решётки составляют 0.4215 нм, что соответствует твёрдому раствору Al-Mg. Кроме того, отмечается обратная зависимость содержания Mg в твёрдом алюминиевом растворе, когда увеличение концентрации Mg на каждый 1.0% снижает плотность твёрдого раствора на 0,47%.

Коэффициент термического расширения и вязкость расплава увеличивается за счёт добавления магния к алюминию на несколько процентов, а также уменьшает усадку при кристаллизации. Электросопротивление повышается почти линейно с ростом содержания магния в твёрдом алюминиевом растворе. Коррозионная устойчивость сплавов Al-Mg_ лучше, чем алюминия в солевом и слабощелочном растворах. Склонность к межкристаллитной коррозии сплавов повышается с увеличением содержания магния.

Системы Ca (Sr, Ba)-Zr. Согласно исследованиям авторов, результаты которых приводятся в [23-25, 30-32], в системах Ca-Zr, Sr-Zr и Ba-Zr происходит про-

текание монотектических реакций. Указанные системы сплавов в жидком и твёрдом состояниях представляют собой монотектические системы, в которых растворимость присутствующих компонентов строго ограничена. Для данных сплавов также характерно вырождение эвтектики при легировании ЦЗМ и выраженная монотектика, взаимная растворимость компонентов в этих сплавах очень незначительна.

Системы Al-Ca (Sr, Ba). Согласно данным [29, 37], в системе Al-Ca присутствуют три химических соединения – Ca-Al_2 , $\alpha\text{-CaAl}_4$ и $\beta\text{-CaAl}_4$, ниже приводим их характеристики:

Соединение	Ca-Al_2	$\alpha\text{-CaAl}_4$	$\beta\text{-CaAl}_4$,
Сингония	-	моноклинная	Тетрагональная
Тип решётки	-	-	О. ц.
Тип структуры	MgCu_2	-	BaAl_2
Период решётки, нм			
a	0.8038	0.6158	0.436
b	-	0.6175	-
c	-	1.1180	1.1090

Алюминиевый сплав Al-Ca, в котором содержание Ca равно 7.6%, является сверхпластичным, его поглощающая способность в инфракрасной области при $t=358\text{ K}$ очень велика, составляет от 90 до 94%. Кроме того, данный сплав обладает малой плотностью, высокими коррозионностойкими свойствами при температурах в пределах 25°C , в связи с чем это высокотехнологичный и перспективный сплав, который нашёл применение в производстве солнечных коллекторов.

В системе Al-Ca эвтектическая точка соединения $\text{Al}+\text{CaAl}_4$ при 617°C соответствует содержанию кальция, равному 7,6%, а образование соединения CaAl_4 протекает при 697°C согласно перитектической реакции из соединения CaAl_2 , это характеризуется тем, что данный сплав является эвтектическим. При эвтектической температуре растворимости кальция в твёрдом алюминии составляет 0,01% или менее [29].

В системе Al-Sr авторы [35] показали, что здесь происходит образование трёх соединений: SrAl_2 , Sr_3Al_2 и SrAl_4 . При температуре 590°C в системе происходит расплавление эвтектики согласно $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Sr}_3\text{Al}_2 + \text{Sr}$, при этом содержание Sr составляет 81,75 ат.% Sr [33-36]. Для сплавов, отжигаемых при $t=500^\circ\text{C}$, растворимость в алюминии стронция равна 0.12 ат.%. В [35] определена эвтектика для алюминия с содержанием 1.0 ат.% Sr.

Согласно результатам, полученным в [34], одно из соединений системы “Al-Sr” - SrAl_4 при $t=1040^\circ\text{C}$ конгруэнтно плавится, оно имеет кристаллическую решётку тетрагонального типа BaAl_4 , параметры решётки следующие: $a=0.4463$ нм, $c=1.1203$ нм. Образование двух других соединений из состава системы “Al-Sr” - SrAl_2 и Sr_3Al_2 происходит соответственно при $t = 940$ и 678°C , соответственно, согласно перитектической реакции. Соединение SrAl_2 имеет ромбический тип кристаллической решётки типа CeCu_2 , параметры решётки: $a=0,4793$ нм, $b=0,7922$ нм, $c=0,7940$ нм. Соединение Sr_3Al_2 представлено кубической кристаллической решёткой, период которой составляет: $a=1,2755$ нм [35].

Система Al-Ba . Согласно авторам [25-34], в ней происходит образование трёх соединений - BaAl_4 , BaAl_2 и BaAl . При $t=1100^\circ\text{C}$ происходит конгруэнтное плавление соединения BaAl_4 , для соединений BaAl_2 и BaAl при $t = 914^\circ\text{C}$ и 730°C , соответственно, происходит инконгруэнтное плавление. Определена эвтектическая температура, при которой происходит плавление алюминия с содержанием 2,5 ат.% Ba –это температура 651°C [25-34].

Определено строение кристаллической структуры соединения BaAl_4 , которая является типовой тетрагональной решёткой ($a=0,4566$ нм, $c=1,1278$ нм). В соединении BaAl_2 кристаллическая решётка представлена классической тетрагональной с параметрами $a=0.6100$ нм, $c=1.725$ нм. Для соединения BaAl определён гексагональный тип кристаллической решётку, которая имеет параметры: $a=0.6103$ нм, $c=1.780$ нм.

Для соединения BaAl_4 определено значение его микротвёрдости, составившее 2345.0 ± 5.0 Мпа.

Система Al-Ce подробно изучена в работах[37,38]. Для данной системы были построены диаграммы состояния и показано образование при температуре 637°C в области эвтектики следующих соединений алюминия - $\text{Al}+\text{CeAl}_4$ и $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ с концентрацией церия ~12%. Определена растворимость церия в твёрдом алюминии, которая составила: при $t=527^\circ\text{C}$ – 0.01%; при 627°C – 0.04% и при температуре эвтектики – 0.05%. В процессе закалки рассматриваемой системы из жидкого состояния происходит образование твёрдого раствора с содержанием Ce 9.0%, скорость процесса составила $10^5\text{--}10^6$ °C/сек. Соединение CeAl_4 (с содержанием церия 55.5%) является низкотемпературным, его кристаллическая решётка является тетрагональной объёмноцентрированной с параметрами: $a=0.436\text{--}0.438$ нм, $c=1.003\text{--}1.012$ нм. Для соединения $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ определён орторомбический тип кристаллической решётки с содержанием церия 58.6%, в элементарной ячейке содержится 28 атомов Ce. Соединение при $t=1027^\circ\text{C}$ претерпевает изменения, превращаясь при $t=1227^\circ\text{C}$ в высокотемпературный аналог согласно перитектической реакции из соединения CeAl_2 , строение кристаллической решётки данного соединения не определено.

Таким образом, показано, что легирование алюминиевых сплавов различными концентрациями Ce увеличивает их прочностные свойства за счёт формирования зёрен более мелкого диаметра, улучшает обрабатываемость при резке данных сплавов. При увеличении концентрации церия плотность алюминия увеличивается, параметры решётки и электросопротивление мало меняются, поверхностное натяжение снижается. Сведения о коррозионной стойкости алюминиевых сплавов с церием носят противоречивый характер.

1.4. Состояние вопроса и постановка задачи

Известно, что свинец и его сплавы длительное время используются для изготовления оболочек кабелей [39], однако всё возрастающий недостаток свинца заставил работников кабельной промышленности искать его заменителей. Практика показала, что для оболочек силовых кабелей наиболее рационально применять вместо свинца алюминий, а в случае кабелей связи – алюминий и низкоуглеродистую стальную ленту. Алюминиевая оболочка может быть прессованной и свар-

ной, а стальная – только сварной на данном уровне наших технологических возможностей.

В настоящее время кабельная промышленность стран СНГ производит в год около 120 тыс. км кабелей в алюминиевых оболочках и 6,0 тыс. км в стальных.

Часть силовых кабелей в алюминиевых оболочках (около 1,0 тыс. км в год) выпускается без защитных покровов для прокладки в сухих помещениях. Несмотря на то, что выпуск кабелей в алюминиевых оболочках растёт, применение кабелей марки ААГ (без покровов) остаётся практически на одном уровне.

Причина этому – низкая коррозионная стойкость технического алюминия в основных средах и средах, содержащих хлорид-ион [40-42].

Согласно ГОСТ «Кабели. Оболочки алюминиевые», оболочки кабелей изготавливаются из алюминия с содержанием примесей не более, чем в марке А5 (прессованные оболочки) и не более, чем марке АД1 (сварные оболочки).

Химический состав алюминия этих марок показан в таблице 1.2.

В работе [3] утверждается, что алюминий высокой чистоты стоек к действию химических реагентов, причём устойчивость алюминия повышается со снижением общего количества примесей.

Таблица 1.2

Химический состав алюминия

Марка алюминия	Алюминия не менее, %	Примесей не более, %					
		железо	кремний	медь	цинк	титан	всего
А5 АД1	99,5	0,3	0,2	0,02	0,06	0,03	0,5
	99,3	0,3	0,3	0,05	-	-	0,2

В таблице 1.3 показаны результаты испытания двух образцов алюминия на коррозионную стойкость в 10 и 20% соляной кислоте в течение 7 часов при 293К.

Коррозионная стойкость электролитического рафинированного алюминия в соляной кислоте в 6-10 раз выше, чем у металла технической чистоты. Однако применение высокочистого алюминия для изготовления оболочек кабелей широкой номенклатуры нерентабельно из-за дороговизны такого металла.

Таблица 1.3

Коррозионная стойкость алюминия высокой чистоты

Чистота алюминия	Потери в массе, %	
	10% соляная кислота	20% соляная кислота
99,9992	0,34	4,1
99,9922	1,76	47,4

Поэтому повышение коррозионной стойкости технического алюминия наиболее приемлемо, тем более что производство первичного алюминия, по зарубежным данным, нарастает.

Это свидетельствует о том, что существует перспектива дальнейшего решения выпуска кабелей в алюминиевой оболочке, в особенности – кабелей марки ААГ, поэтому расходы на поиски и внедрение в промышленность методов повышения коррозионной стойкости алюминия будут соизмеримы с полученной прибылью.

Согласно статистическим данным, из вышедших из строя кабелей 38% силовых кабелей в алюминиевой оболочке, проложенных в траншеях, выходили из строя из-за коррозии через 5 лет. Через 6-10 лет количество таких кабелей достигало 56%. Если учесть, что все вышеупомянутые кабели имели защитные покровы, то можно сделать вывод о необходимости рассмотрения условий эксплуатации кабелей в алюминиевых оболочках, проложенных в траншеях.

Со структурой и влажностью почвы связан характер и скорость протекания электрохимических реакций. Исследования показали, что скорость коррозии алюминия возрастает с увеличением влажности почвы до некоторого предела, а потом снижается. Например, в глине, пропитанной 0,5% раствора хлорида натрия и имеющей влажность 17%, скорость коррозии алюминия составила $5,3 \cdot 10^{-6}$ г/см², а при влажности 25% - $2,3 \cdot 10^{-6}$ г/см² в ед. времени [40].

Воздухопроницаемость почти также влияет на коррозионную стойкость алюминия. При высоком содержании воздуха в почве равновесие реакции взаимодействия кислорода с алюминием сдвинуто в сторону образования оксида.

Хотя влияние засоленности почв на коррозионную стойкость алюминия и его сплавов изучено недостаточно, можно сделать вывод о том, что с повышением засоленности почв их коррозионная активность по отношению к алюминию растёт.

Наличие в почвенных водах ионов железа (II), железа (III), хлорид- и сульфат-ионов приводит к пониженной коррозии алюминия. При наличии в почве хлорид-ионов на поверхности алюминия образуется легкорастворимая соль хлорида алюминия.

При проведении натурных испытаний было выяснено, что в сухих песчаных почвах за 13 месяцев при хорошей аэрации почвы потери веса алюминия составляют 4-5 г/м² [3,7, 41-44].

Солончаковые и глинистые почвы отличаются повышенной агрессивностью по отношению к алюминию. Особенно опасна питтинговая коррозия. При незначительных потерях веса на оболочке могут появиться местные сквозные дефекты. Во влажных солончаковых почвах, например, глубина «язв» за два года достигает 0,75 мм [43,44].

Высокой агрессивностью по отношению к алюминию отличаются почвы, имеющие pH менее 4,5 и более 8,5. Это говорит о том, что коррозионные процессы на поверхности алюминия протекают более интенсивно в щелочной среде. Это и отмечается в работе [43].

В ГОСТ 9.015-74 «Подземные сооружения. Общие технические требования» также приводятся таблицы, с помощью которых определяется коррозионная активность грунтов и вод по отношению к алюминиевой оболочке кабеля.

Рассматриваемые таблицы дополняют друг друга и с их помощью можно ориентировочно оценить коррозионную обстановку в месте прокладки кабеля. К особым случаям относится коррозия алюминиевых оболочек при наличии блуждающих токов и контактная коррозия [45].

При наличии блуждающих токов алюминиевая оболочка кабеля может полностью разрушиться за несколько месяцев, поэтому существует специальная защита металлов от блуждающих токов, которая распространяется и на кабели. Изложенный выше материал показывает, что кабели, проложенные в траншеях, эксплуатируются в чрезвычайно жёстких условиях с точки зрения коррозии алюминия. Поэтому повышение надёжности оболочки, даже защищённой от воздействия агрессивных сред, повысит и надёжность кабеля. Увеличивать срок службы алюминиевой оболочки кабеля можно с помощью нескольких методов защиты от коррозии. К таким способам можно отнести следующие: электрохимическая защита, химическое анодирование (оксидирование, эмалирование, фосфатирование), ингибирование, применение покрытий и изолирующих покровов, а также изготовление оболочек кабелей из сплавов алюминия с повышенной коррозионной стойкостью.

Повышение коррозионной стойкости алюминия, используемого для оболочек кабелей, позволит расширить область применения кабелей марки ААГ, либо с ослабленными защитными покровами в условиях сырых помещений, на воздушных линиях промышленных предприятий, во временно затопляемые коллекторах.

Если стоимость нового сплава не будет значительно отличаться от стоимости технического алюминия, то при внедрении коррозионностойкого сплава в промышленность будет получен значительный экономический эффект от снижения себестоимости кабельной продукции.

За последние годы создано большое количество сплавов алюминия с применением ряда легирующих элементов. В работе [46] показано, что основными легирующими металлами для алюминия могут быть медь, магний, марганец, цинк, причём отмечается, что сплав алюминия с кремнием и магнием имеет высокую коррозионную стойкость.

Автор работы [40] утверждает, что железо, никель, медь, олово, цинк понижают коррозионную стойкость алюминия. На примере изучения коррозионной стойкости тройного сплава алюминия с медью и магнием было показано, что наилучшими показателями в смысле коррозии обладают сплавы, имеющие однородную структуру без включения других фаз. При содержании в сплаве более 4%

магния и более 1% меди обнаружены выделившиеся из раствора фазы, которые явились причиной повышенной местной коррозии [46]. В работах [21,44] показано, что в системах алюминий–хром–марганец при быстром охлаждении расплава наблюдается расширение области твёрдого раствора по сравнению с диаграммой состояния, на основании чего и был создан коррозионностойкий сплав системы алюминий-магний-хром-марганец-оксид алюминия, изделия из которого работают в условиях морской среды.

Что касается циркония, то В.И. Добаткиным с сотрудниками были получены α -твёрдый раствор алюминия с 0,28% циркония при охлаждении системы со скоростью 10°C в сек. Исследованиями установлено, что цирконий измельчает структуру, как твёрдых растворов, так и интерметаллических соединений; повышает температуру рекристаллизации сплавов, что оказывает положительное влияние на прочностные свойства изделий. Есть сведения о том, что цирконий оказывает положительное влияние на свариваемость изделий из сплавов алюминия.

При изучении таких систем, как алюминий-медь-цирконий было установлено, что цирконий препятствует диффузии меди в сплаве. Ценным качеством циркония является то, что он повышает коррозионную стойкость сплавов алюминия [22].

Опыт применения алюминия и некоторых его сплавов в химической промышленности показал, что сплавы алюминия с железом, никелем и медью уступают по коррозионной стойкости алюминию высокой степени чистоты в аммиаке, яблочной, лимонной и борной кислотах [47].

При испытаниях алюминиевых сплавов на атмосферную коррозию лучшую устойчивость показал чистый алюминий, сплав алюминия с марганцем и кремнием. Наихудшие результаты у сплавов тройной системы алюминий-магний-медь [48].

Во время проведения работы, связанной с защитой от коррозии алюминиевых проводов в атмосфере, загрязнённой серой и хлором, было установлено, что для этой цели необходимо применять сплавы алюминия с бериллием и сурьмой, а также алюминий высокой чистоты [49].

Опыт показал, что технология получения оказывает заметное влияние на коррозионную стойкость алюминия и его сплавов. При рассмотрении механизма образования «чёрных» пятен на поверхности алюминия было установлено, что такие пятна образует гидратированный хлорид алюминия.

Хлор же попадает в отливки из жидкого металла [50].

Известны работы, где сообщается о разработке микросплавов алюминия, с общим содержанием легирующих компонентов до 1% [50]. Приводится состав экспериментального сплава, где содержание железа – 0,65%; кремния – 0,038%; меди – 0,001%; марганца – 0,003%; магния – 0,001%; хрома – 0,001%; никеля – 0,001%; цинка – 0,007%. Утверждается, что сплав алюминия, содержащий 0,2-1,0% кальция, показал повышенные механические и антикоррозионные свойства [50]. Такими же свойствами обладает сплав на основе алюминия, содержащий 0,2-1,0 вес.% магния; 0,05-0,25% титана; 0,1-0,5% кальция [51].

Имеются сведения о коррозионностойком сплаве алюминия, в состав которого входят кремний, железо, марганец, хром, медь, титан, магний и дополнительно 0,001-0,1% стронция [52]. Повышение коррозионной стойкости в сочетании с улучшением механических свойств сплава достигается в ряде случаев добавлением в алюминий редкоземельных элементов.

Запатентованы сплавы на основе алюминия следующих составов: 3-5% цинка, 0,2-1,2% марганца; 0,2-1,2% магния; 0,16-0,3% циркония; 0,0001-0,005% церия [53]; 3,0-5,0% цинка; 3,0-6,0% марганца; 0,3-0,9% магния; 0,1-0,3% хрома; 0,1-0,5% церия [54]. Известны сплавы, содержащие гадолиний, церий, диспрозий, лантан, иттрий [55-59].

Разработаны электропроводные сплавы на основе алюминия. Например, электропроводность сплава, содержащего 98,5% алюминия; 0,01-0,01% бария; 0,05-0,35% меди; 0,1-0,2% магния, достигает 59% от электропроводности меди [60].

Запатентован сплав, содержащий 0,01-0,5% меди; 0,01-0,5% циркония; 0,05-1,0% железа; 0,01% магния; 0,0001-0,05% иттрия; 0,01-2,0% кальция; 0,0005-0,5% бериллия; 0,005-0,3% молибдена и 0,0005-0,2% кобальта. Этот сплав используется для соединения кабелей и проводов [61].

Совместное раскисляющее и рафинирующее действие ЩЗМ и РЗМ реализуется с помощью изобретения [62]. Интерес к ЩЗМ, как к легирующим алюминиевым добавкам, за последние годы значительно возрос. В ряде публикаций сообщается о получении сплавов алюминия с церием, иттрием и другими РЗМ. Причём свойства сплавов улучшаются, когда РЗМ взаимодействует со стронцием, кальцием, бериллием. Такие системы коррозионностойки, имеют требуемые механические и литейные свойства [63-68].

Диапазон применения РЗМ и ЩЗМ для легирования достаточно широк. Механизм влияния РЗМ на свойства других металлов и сплавов по литературным данным [38], сводится к следующему:

1. модифицирующее действие РЗМ основано на измельчении кристаллов чистого металла или твёрдого раствора на его основе.
2. рафинирование сплавов от неметаллов – кислорода, азота, фосфора, серы, ухудшающих многие свойства сплавов.
3. улучшение структуры поверхностной оксидной плёнки и за счёт этого увеличение коррозионной стойкости сплавов.
4. повышение температуры рекристаллизации.

В алюминиевых сплавах от легирования их редкоземельными элементами наблюдается эффект механического упрочнения сплавов.

Однако в настоящее время потенциальные возможности ЩЗМ и РЗМ для легирования сплавов алюминия полностью не исчерпаны и требуют дальнейших исследований.

В работах [69-70] рассматривается положительное влияние малых добавок переходных элементов на микроструктуру сплавов алюминиевых сплавов. Дело в том, что переходные металлы имеют в атомном строении специфические особенности, которые определяют их различные характеристики, а также механизмы их взаимодействия с алюминием:

1. высокая температура солидуса сплавов на основе алюминия близкая к температуре плавления алюминия.

2. относительно малая растворимость переходных металлов в твёрдом алюминии.

При кристаллизации происходит образование пересыщенных твёрдых алюминиевых растворов, концентрация переходных металлов в которых возрастает по мере увеличения скорости охлаждения и при определённых скоростях превышает предельную растворимость по диаграмме состояния.

Модификаторы служат техническими добавками, резко снижающими склонность сплавов к образованию трещин при литье и сварке.

В настоящее время в отношении влияния переходных металлов на свойства алюминиевых сплавов накоплен большой экспериментальный материал. Известно положительное влияние добавок d-элементов на механические, коррозионные и технологические свойства различных алюминиевых сплавов.

Работы, проведённые за последние годы, позволяют сделать заключение, что многостороннее влияние наиболее распространённых в алюминиевых сплавах переходных металлов на структуру, механические и другие свойства, в основном является результатом образования пересыщенных твёрдых растворов переходных металлов в алюминии. В связи с тем, что равновесная растворимость переходных металлов в алюминии весьма мала, распад пересыщенных твёрдых растворов переходных металлов в алюминии, образующихся при кристаллизации, является практически необратимым. Пересыщенные твёрдые растворы переходных металлов в алюминии весьма устойчивы.

Анализ публикаций, касающихся разработки и применения коррозионно-стойких сплавов алюминия в промышленности, обнаруживает некоторые противоречия в выводах, сделанных различными авторами. Например, в работе [46] отмечается, что медь относится к основным легирующим элементам алюминиевых сплавов. Авторы исследований [40] утверждают обратное.

Большинство имеющихся публикаций связано с рассмотрением двойных (алюминий-магний) и тройных (алюминий-магний-кремний) систем. Более сложные системы до настоящего времени детально не изучены. Кроме того, становится

ясно, что задачу создания коррозионностойкого сплава алюминия специально для оболочек кабелей никто перед собой не ставил.

Все вышеупомянутые сплавы в силу своих высоких механических свойств не могут применяться для основного метода изготовления оболочек – прессования. Коррозионная стойкость таких сплавов редко выше, чем у технического алюминия, а стоимость – высока.

В силу вышеизложенного можно сделать вывод о том, что для изготовления кабелей в алюминиевой оболочке с ослабленными защитными покровами и вообще без них для прокладки в помещениях, на воздухе и во временно затопляемых коллекторах необходимо разработать новый сплав.

Такой сплав алюминия должен обладать повышенной коррозионной стойкостью, механическими свойствами, близкими к свойствам технического алюминия, а также низкой стоимостью.

Если ввести в состав алюминия металлы, которые образуют с ним твёрдые растворы и изменяют энергетическое состояние ячеек кристаллической решётки, то скорость растворения алюминия в растворах электролитов может существенно измениться.

Таким образом, можно сделать предположительный вывод о том, что коррозионная стойкость алюминия может быть повышена с помощью добавок малого количества металлов, которые снижают скорость растворения алюминия, а также образуют на поверхности оксидную, либо оксиднитридную плёнку сложного состава.

Такие металлы должны отвечать следующим требованиям:

1. Иметь высокое сродство к кислороду и азоту, что определяется значением термодинамических функций соответствующих реакций.
2. Не образовывать с алюминием электролитических пар ячеек.
3. Размеры атомов и ионов легирующих добавок должны быть соизмеримы с теми же размерами у алюминия. Размеры элементарных ячеек их кристаллических решёток должны быть близкими.

4. Введение в алюминий легирующих компонентов не должно значительно изменять его механические свойства.

5. Стоимость легирующих металлов не должна существенно сказываться на стоимости сплавов.

Анализ физико-химических свойств металлов с учётом перечисленных выше требований показывает, что такие металлы, как титан, цирконий, гафний, магний, кальций, стронций, барий, бериллий, РЗМ можно использовать в качестве добавок к алюминию для повышения его коррозионной стойкости.

На все предложенные вопросы исследователи теории не могут дать определённого ответа. Поэтой причине для решения вопроса в полной мере требуется реализовать работу, включив в неё такие пункты, как исследование многокомпонентных систем, их структуры и свойств по отношению к алюминию; выбор композиций; получение образцов разрабатываемых сплавов и их сравнительный анализ по отношению к техническому алюминию; исследование коррозионной стойкости разрабатываемых сплавов, оценка их технологичности.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ “Al-Zr-Ca” (Sr, Ba)

2.1. Методики получения, исследования состава, структуры и свойств сплавов

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

Для решения поставленной задачи были использованы основные методы физико-химического анализа: рентгенофазовый, дифференциально-термический, микроструктурный, кроме того, для сплавов проводили измерения электросопротивления, в сплавах и их структурных составляющих фазах определяли микротвёрдость.

Для исследования влияния различных элементов на коррозионные и электрохимические характеристики алюминия применялись электрохимический и гравиметрический методы. Испытания механических свойств алюминиевых сплавов проводились измерениями твёрдости по Бринеллю, относительного удлинения и предела прочности на разрыв.

2.1.1. Исходные материалы и синтез сплавов

Получение сплавов алюминия с различными содержаниями Mg, щёлочноземельных, редкоземельных металлов затруднено тем обстоятельством, что вводимые легирующие компоненты имеют повышенную химическую активность. Кроме того, многие двойные или тройные сплавы имеют температуры плавления, которые значительно выше температуры плавления этих компонентов в чистом виде. При введении в системы с алюминием щёлочноземельных металлов необходимо учитывать повышенную реакционную способность ЩЗМ в газовых средах и по отношению к материалам, из которых состоит оборудование, кроме того, для ЩЗМ характерны высокие давления их насыщенных паров. Поэтому для введения в алюминиевые системы щёлочноземельных металлов необходимо проведение ре-

акций в инертной атмосфере аргона или гелия, использование вакуумных печей, приготовление специальных лигатур, обогащённых алюминием.

Получение сплавов исследуемых систем при более низких температурах в случае применения тугоплавких компонентов возможно благодаря использованию лигатур, так как они уменьшают угар дефицитных легирующих металлов. Лигатура должна обладать минимальной температурой плавления, содержать максимальное количество легирующей добавки, иметь однородный химический состав и обладать достаточной хрупкостью для удобства препарирования.

Лучше всего удовлетворяют этим условиям составы, близкие к эвтектическим.

Для приготовления сплавов использовались следующие материалы: алюминий марок А6 и А995 (ГОСТ 11069-74), щёлочноземельные и редкоземельные металлы с суммарным содержанием примесей не более 0,02% (по массе).

Сплавы весом 10г сплавляли в условиях вакуумно-дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода, плавление происходило в инертной атмосфере очищенного аргона, в качестве геттера использовали губчатый титан. Шихтовка сплавов проводилась, учитывая величину угара вводимых элементов. В дальнейшей работе использовали только те сплавы, у которых вес отличался от веса шихты на 1-2%, сплавы с большей разницей веса исследованию не подвергались.

Сплавы с большим содержанием вводимых компонентов, а также их лигатуры получали в вакуумной печи сопротивления СНВЛ-1,31/16-М-2 в корундовых тиглях под атмосферой гелия. В результате быстрого процесса кристаллизации сплавы имели мелкозернистую структуру, но неоднородного состава. Поэтому для гомогенизации полученных сплавов они подвергались диффузионному отжигу. Образцы помещались в никелевую фольгу и в течение 250-300 часов отжигались в эвакуированных кварцевых ампулах с последующей закалкой в холодной воде. Богатые щёлочноземельными металлами сплавы на воздухе окисляются, поэтому их сохранность обеспечивалась заливкой их вакуумным маслом марки "ВМ-1".

Сплавы для проведения исследований на их коррозионные и электрохимические показатели выплавляли в шахтной лабораторной печи марки “СШОЛ”. Введение легирующих компонентов осуществлялось в виде лигатур при t расплава, в диапазоне от 800 до 850°C. Согласно методическим рекомендациям [71, 72] из каждой плавки были отлиты образцы полученных сплавов в виде цилиндров, высота которых составляла 15 см, диаметр – 1.0 см.

2.1.2. Методики химического анализа сплавов

Лигатуры вводимых компонентов, а также отдельные сплавы, получаемые из них для последующих исследований, контролировались на содержание в них кальция, стронция и бария, а также РЗМ методом химического анализа. Полученные сплавы растворяли в соляной кислоте (20%), отделяли Al, далее гравиметрическим методом определяли в сплаве содержания бария и стронция исходя из их сульфатов, содержание кальция определяли по содержанию его оксалата, согласно методическим рекомендациям [27, 73-75].

Методики для определения содержания Ba и Sr посредством осаждения этих элементов в виде сульфатных соединений несколько отличаются друг от друга. Так, растворимость сульфата бария (PP_{BaSO_4} составляет $1.0 \cdot 10^{-10}$), что несколько ниже растворимости сульфата стронция ($PP_{SrSO_4} = 3.0 \cdot 10^{-7}$), в связи с чем полное осаждение сульфата стронция проводили 20% серной кислотой и этиловым спиртом в соотношении 1:1. В горячий раствор с содержанием Sr медленно добавляли серную кислоту в соотношении 1:10, перемешивая стеклянной палочкой. Контроль за полнотой осаждения Sr осуществлялся добавлением нескольких капель 20% H_2SO_4 серной кислоты до полной прозрачности раствора. Затем стака с содержимым закрывали часовым стеклом на 8-10 ч для полного «созревания» выпавшего осадка. Осадок отделяли от раствора фильтрованием с использованием сначала двух фильтров «белая лента», затем ещё одного фильтра «синяя лента», осадок непосредственно на фильтре промывали горячей водой, высушивали, озоляли в фарфоровом тигле на электроплитке, далее прокаливали в муфельной печи до постоянной массы при $t=1073$ K.

Осаждение бария проводилось из слабых солянокислых растворов сульфатом аммония. Для полного выпадения сульфата бария раствор выдерживался несколько часов, затем осадок отфильтровывался, промывался и прокаливался аналогично сульфату стронция.

Одним из доступных и простых в употреблении методов определения редкоземельных металлов можно назвать метод гравиметрии. Оксалаты РЗМ являются слаборастворимыми в разбавленных растворах сильных кислот. Исходя из этого, в исследуемый раствор с содержанием РЗМ предварительно вводили соляную кислоту, доводя её концентрацию до ≤ 5 н. Далее брали 150 мл раствора, нагревали на электроплитке, добавляли в него 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, помещали в водяную баню на 12 часов для отстаивания осадка. Осадок от раствора затем отделяли фильтрованием, осадок промывали хромовой кислотой H_2CrO_4 (2%) до значения pH, равного 0,5, затем добавляли соляную кислоту. Были получены оксалаты РЗМ, которые прокаливали при температуре 973 К [75]. Таким образом, были получены оксиды общей формулы Me_2O_3 , при этом для церия отмечался оксид состава CeO_2 .

Суммарные потери ЩЗМ и РЗМ в 2% алюминиевых лигатурах не превышали 1.0% от исходной массы, а потери в сплавах с высокими содержаниями ЩЗМ и РЗМ (5 и 10%, соответственно), составляли не более 3.0%. В дальнейшем, исходные лигатуры подготавливались к сплавлению введением соответствующего избытка ЩЗМ и РЗМ.

2.1.3. Гравиметрический метод исследования коррозионной стойкости сплавов

Ускоренные испытания на общую коррозию для получения сравнительных данных по коррозионной стойкости сплавов проводили в соответствии с ГОСТ 9.017-74. Испытания проводили на образцах одинаковых размеров и формы, одного способа подготовки поверхности, одного направления вырезки образца по отношению к направлению кристаллизации литья. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном и затем травили 10%-ным раствором едкого натра при температуре 55⁰С в течение 1-2 минуты. Далее образцы промывали проточной во-

дой, осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 2-3 минут и вновь промывали в проточной, а затем в дистиллированной воде при температуре 70-90⁰С и высушивали.

Оценку коррозионной стойкости сплавов производили путем взвешивания образцов на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001г. до и после испытаний в растворе 3% NaCl +0,1% H₂O₂, предварительно удалив продукты коррозии. Удаление продуктов коррозии проводили при температуре 95-98⁰С и выдержке в течение 10-30 мин. в растворе содержащем: 35мл. 85% фосфорной кислоты, 20г хромового ангидрида и дистиллированной воды –946мл. После удаления продуктов коррозии образцы промывали в проточной воде, затем в дистиллированной воде, сушили в сушильном шкафу при температуре 105 ±2⁰ в течение 5 мин. и помещали в эксикатор на 24ч. и затем взвешивали.

Коррозионные потери образца (Δm) в г/м² вычисляли по формуле: $\Delta m = m_0 - m/S$, где m_0 –масса образца до испытаний, m –масса образца после удаления продуктов коррозии, S –поверхность образца до испытаний, м².

Скорость коррозии (К) в г/м² час вычисляли по формуле:

$K = \Delta m/S \cdot t$, где t –продолжительность испытаний, час. Характер коррозии определялся визуально.

2.1.4. Электрохимические методы исследования коррозии алюминиевых сплавов

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов определяется также характером окружающей его агрессивной среды и способностью ее к образованию или растворению защитной пленки на металле. Наиболее агрессивной для алюминиевых сплавов считается среда, содержащая хлор-ионы и среда, имеющая рН>8,5. Исследование электрохимического поведения сплавов проводились в нейтральной (3%NaCl) и щелочной (0,01-0,1н NaOH) средах.

Для получения классических поляризационных кривых в нейтральной среде, имеющих все три кинетические области: активного растворения, активно-пассивного состояния и перепассивации, применялся потенциодинамический ме

тод в сочетании с предварительной глубокой катодной поляризацией при $-2,0\text{В}$, в течение 2 мин по методике [85]. Воспроизводимые результаты получаются в том случае, если после катодной поляризации сразу же производится непрерывная потенциодинамическая поляризация со скоростью изменения потенциала $10\text{--}20\text{мВ/с}$. Исследования проводили на потенциостате ПИ-50.1.1. Ток, отвечающий каждому значению потенциала регистрировался в координатах потенциал – ток на автоматическом самописце ЛКД-4. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Полученные сплавы перед опытом запрессовывали в тефлоновые трубки, зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, травили в 10% растворе NaOH , тщательно промывали и помещали в рабочий раствор с температурой 20°C для исследований.

Снимались также кривые прямого и обратного хода со скоростью развертки потенциала $1\text{--}2\text{мВ/с}$. Образцы сплавов потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока, до постоянного значения 5мА , затем в обратном направлении до величины потенциала, при котором происходит растворение окисной пленки. Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении, получив анодные поляризационные кривые сплавов.

На рис.2.1в качестве примера приведена потенциодинамическая кривая сплава алюминия, содержащая 0,05% циркония в среде 3% NaCl , поясняющая методику электрохимического исследования сплавов.

На полученных, таким образом, потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциалы питтингообразования ($E_{\text{по}}$), коррозии ($E_{\text{кор.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп.}}$) и токи коррозии ($i_{\text{кор.}}$) и пассивации ($i_{\text{пп.}}$ и $i_{\text{пп}}$).

В щелочной среде поляризационные кривые снимались при скорости изменения потенциала 2мВ/с после установления стационарного потенциала сплавов.

2.1.5. Металлографический и рентгенофазовый методы исследования структуры сплавов

Металлические системы и их фазовые диаграммы были изучены металлографическим методом, что позволило определять происходящие в их микроструктуре изменения, в зависимости от вводимых легирующих компонентов. С помощью микроструктурного анализа возможно исследование гетерогенных и гомогенных областей, интерметаллических фаз соединений, определять состав примесных соединений, расположение и состояние 2-й фазы, определить размеры и ориентированность зёрен, а также зафиксировать проведение этих исследований на фотоплёнку. Нами для изучения сплавов и их микроструктур был использован металлографическом фотомикроскопе “Neophot-21”, который увеличивает изображение при фотографировании в 250 раз. Образцы для изучения подготавливались согласно методическим рекомендациям, приведённым авторами в [75-78]. Для исследований поверхности образцов подготавливались микрошлифованием.

Полученные сплавы были помещены в специальные цилиндрические формы, затем их заливали эпоксидной смолой либо полистиролом. Далее образцы шлифовали сначала жёсткой наждачной бумагой, затем более мягкой, далее их полировали сукном, затем фетром. Структуру сплавов определяли травлением их поверхностей с помощью различных травителей, травители выбирались в зависимости от составов различных сплавов [76-78]. Для образцов с высокими содержаниями Al была выбрана смесь, включающая три кислоты: азотную (4 мл), соляную (2 мл) и фтористоводородную (5мл.) в 100мл дистиллированной воды. Для сплавов, богатых щёлочноземельными металлами, применялся 10% раствор NaOH.

При исследовании микроструктуры сплавов одновременно измерялась микротвёрдость каждой структурной составляющей всех фаз на микроскопе “Neophot-21” с приставкой. Принцип работы прибора основан на вдавливании в испытуемый образец алмазной пирамиды под нагрузкой с последующими измерениями полученного отпечатка и вычисления по нему числа твёрдости.

Число твёрдости подсчитывается по формуле:

$$H = 1854P/d^2, \text{ где: } H\text{—число твёрдости в мПа, } P\text{—нагрузка в кгс,}$$

d —диагональ отпечатка, мк.

Для каждой структурной составляющей снимались по 10-15 отпечатков, после чего вычислялось среднее значение микротвёрдости. Проведена математическая обработка результатов вычислений микротвёрдости для каждой структурной составляющей каждой фазы. Определён коэффициент вариации, который составляет от 1 до 8%, что находится в пределах ошибки данного метода –10%.

Для расшифровки в полученных сплавах их фазовых составов использовали рентгенофазовый метод, который является одним из основных методов физико-химического анализа. Для дальнейших исследований использовали рентгеновский дифрактометр “ДРОН-1,5”, в камерах общего назначения РКД-57,3 с использованием неотфильтрованного хромового K_{α} -излучения. Рабочий режим съёмки при напряжении 55кВ и силе тока 10мА составлял 1-2 часа. Для регистрации дифракционной картины использовался ассиметричный метод закладки.

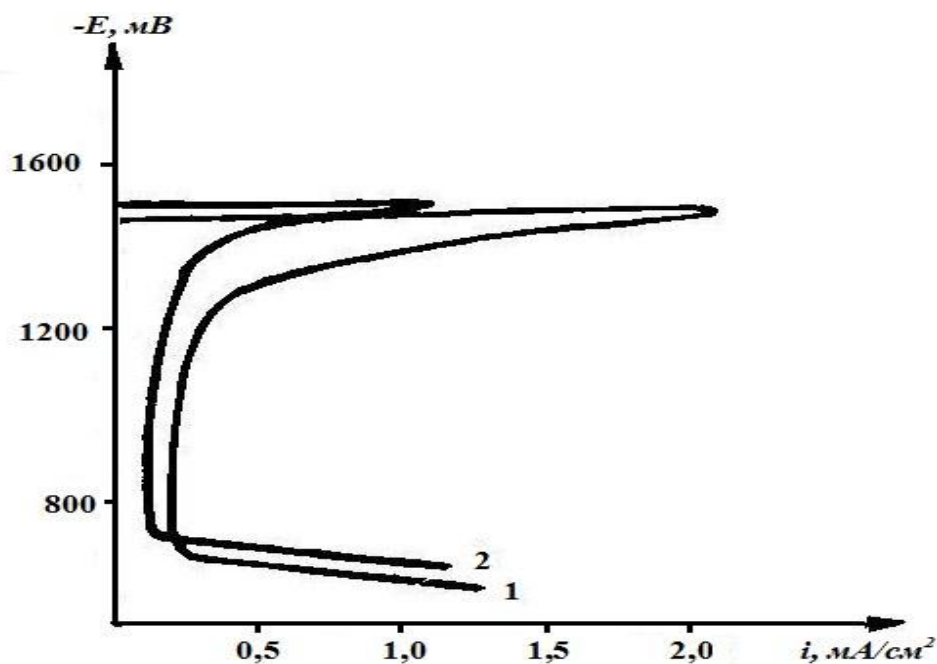


Рисунок.2.1. Потенциодинамические кривые (10мВ/с) алюминия (А6) и сплава $Al+0,05\% Zr$ в среде 3% NaCl

Термообработанные образцы сплавов растирались в агатовой ступке с вакуумным маслом ВМ-1, наносились на стеклянную нить диаметром 0,2-0,3 мм, помещались в рентгеновские камеры для снятия порошкограмм.

Расшифровка диаграмм осуществлялась методом сравнения рентгенограмм исследуемого сплава с рентгенограммами соединений и чистых компонентов [79-81]. Периоды кристаллических решёток фаз определяли на основании экспериментальных значений межплоскостных расстояний d_i .

Для уточнения границ твёрдых растворов на основе бинарных интерметаллических соединений снимали дифрактограммы порошков на установке ДРОН-1,5 с использованием отфильтрованного железного K_α -излучения.

В качестве примера в таблице 2.1 приводится расчёт параметров кристаллической решётки интерметаллида $SrAl_4$.

2.1.6. Методы исследования механических свойств сплавов

Механические свойства являются важнейшим контролируемым параметром качества металлических сплавов. При разработке новых материалов и для контроля их качества наибольшее распространение из всех способов механических и технологических испытаний имеет испытание на растяжение.

Литьё исследуемых сплавов проводилось в кокиль в виде клинообразной отливки, из которой готовились образцы для механических испытаний в соответствии с ГОСТ 1497-73.

Для проведения испытаний на растяжение образцы закреплялись в захватах разрывной машины и растягивались до разрыва. Запись диаграммы нагрузка-удлинение производилась с помощью двухкоординатного самописца. На основании полученных диаграмм вычисляются основные показатели – временное сопротивление при растяжении или предел прочности σ_B :

$$\sigma_B = F_{\max}/A_0, \text{ МПа}$$

где: $F_{\max}$ – максимальная нагрузка, при которой способность к деформации образца исчерпана;

A_0 – исходное поперечное сечение образца, мм^2 ;

δ - относительное удлинение (%) равно $\delta = (L - L_0) \cdot 100 / L_0$, где $(L - L_0)$ – удлинение, мм;

L_0 – начальная расчётная длина, мм.

Расчёт параметров кристаллической решётки SrAl_4

№ п/п	I	2θ	θ	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	d_{hkl}	hkl	a , нм	c , нм
1	ср.	$42^\circ 54'$	$21^\circ 27'$	0,366	0,134	3,131	110	0,442(6)	1,118(3)
2	о.с.	$47^\circ 21'$	$23^\circ 40'$	0,401	0,161	2,852	103		
3	ср. сл.	$48^\circ 21'$	$24^\circ 10'$	0,369	0,168	2,796	004	0,446(8)	1,118(2)
4	ср.	$42^\circ 42'$	$24^\circ 51'$	0,379	0,177	2,724	112		
5	ср. сл.	$62^\circ 33'$	$31^\circ 16'$	0,468	0,269	2,206	200	0,441(0)	1,155(6)
6	ср.	$69^\circ 48'$	$31^\circ 54'$	0,515	0,327	2,001	105 211		
7	ср. сл.	82°	41°	0,591	0,430	1,745	213	0,441(4)	1,177(8)
8	ср.	$91^\circ 21'$	$45^\circ 40'$	0,644	0,512	1,600	204 168		
9	ср. сл.	$94^\circ 21'$	$47^\circ 10'$	0,661	0,538	1,561	220	0,441(4)	1,126(8)
10	ср.	101°	$50^\circ 30'$	0,695	0,595	1,484	107 215		
$a_{\text{ср.}}=0,44264\text{нм}; c_{\text{ср.}}=1,12734\text{нм}.$									

Чтобы судить о качестве металла, применялся также один из методов испытания на твёрдость. Твёрдость – это способность металла сопротивляться проникновению в него другого, более твёрдого тела, чем он сам. Для измерения твёрдости исследуемых сплавов применялся метод Бринелля.

Испытание на твёрдость по Бринеллю производилось вдавливанием в образец стального шарика под действием заданной нагрузки. С помощью лупы определяли диаметр отпечатка. Число твёрдости определяли по таблице.

Исследования механических свойств являются недостаточными при разработке электротехнических материалов. Для двойных и более сложных сплавов электрические свойства зависят от соотношения между компонентами, от их свойств и от характера образовавшегося сплава.

Электрическое сопротивление обычно не зависит от содержания дефектов и его можно измерить даже при комнатной температуре, и изменения его значений можно отнести только за счёт изменения остаточного сопротивления. В связи с этим, нами исследовалось влияние легирующих добавок на электрическое сопротивление разрабатываемых сплавов.

Измерения проводились четырёхточечным компенсационным методом с помощью измерительного моста постоянного тока типа Р348 на образцах 50х2х2мм. Компенсационный метод позволяет производить наиболее точные измерения. Образец с сопротивлением R_x включают последовательно в цепь с эталонным сопротивлением R_3 . С помощью компенсатора сравнивают и компенсируют падения напряжения на обоих сопротивлениях. Отсюда следует:

$$R_x = U_x R_3 / U_3 = U_x \cdot 10^{-2} / U_3, \text{ Ом.}$$

Удельное электрическое сопротивление определяется из соотношения:

$$\rho = R_x S \cdot 10^{-8} / l,$$

где: S – поперечное сечение исследуемого образца, мм;

l – его длина, мм.

2.2. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Ca [82]

Система Al-Zr-Ca. Выше приведённые данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии алюминия с Ca и Zr происходит образование нескольких соединений, которые по своей природе являются интерметаллидами. Соответственно, тройная система “Al-Zr-Ca” имеет достаточно сложную пространственную конфигурацию [82]. Значительную сложность в структуру системы, согласно её диаграмме состояния, также вносит расслоение в жидком состоянии составных частей, данное расслоение определено согласно диаграммы состояния системы “Zr-Ca”, а также из аналогичных закономерностей структурных диаграмм, которые характеризуют состояние металлических систем.

Результаты эксперимента и обсуждение

Для проведения эксперимента образцы сплавов тройной системы Al-Zr-Ca синтезировали в электропечи сопротивления вакуумной марки “СНВ” в инертной атмосфере гелия, масса каждого образца сплава составляла 20 г. При температуре

500°C сплавы подверглись термообработке в откаченных кварцевых ампулах на протяжении 720 часов, с последующей закалкой [83, 84].

В образцах полученных сплавов определяли их химические составы и фазовые состояния, которые обобщены в таблице 2.2. Состав фаз образцов тройных сплавов Al-Zr-Ca был изучен с привлечением нескольких методов физико-химического анализа – металлографического, РФА, также для каждой из составляющих систему фаз была измерена их микротвёрдость. По результатам проведённого исследования авторами [83] показано, что в данной тройной системе имеется несколько двойных интерметаллидов - $ZrAl_3$, $CaAl_4$, $CaAl_2$. Величины периодов кристаллических решёток данных двойных интерметаллидов определялись при помощи рентгенографического метода исследования (таблица 2.2), и полученные данные хорошо коррелируют с данными, приведёнными для этих соединений в литературных источниках [83, 84].

Также для тройной системы Al-Zr-Ca были построены фазовые диаграммы состояния, которые строились в областях с высокими содержаниями Al. Диаграммы состояния строились на основании исследования структурного строения большого количества образцов сплавов (>100 образцов), результаты обобщены на рисунке 2.1.

Таблица 2.2

Составы, кристаллические структуры и периоды кристаллических решёток для интерметаллических соединений в системе Al-Zr-Ca [83]

Соединение	Способ образования	Сингония	Пространственная группа	Периоды решётки, нм	
				a	c
$CaAl_4$	инконгруэнтный	Тетрагональная	$I4/mmm$	0.04360	1.1090
$CaAl_2$	конгруэнтный	кубическая	-	0.8038	0.1011
$ZrAl_3$	конгруэнтный	Тетрагональная	$I4/mmm$	0.4013- 0.4015	0.1732- 0.1735

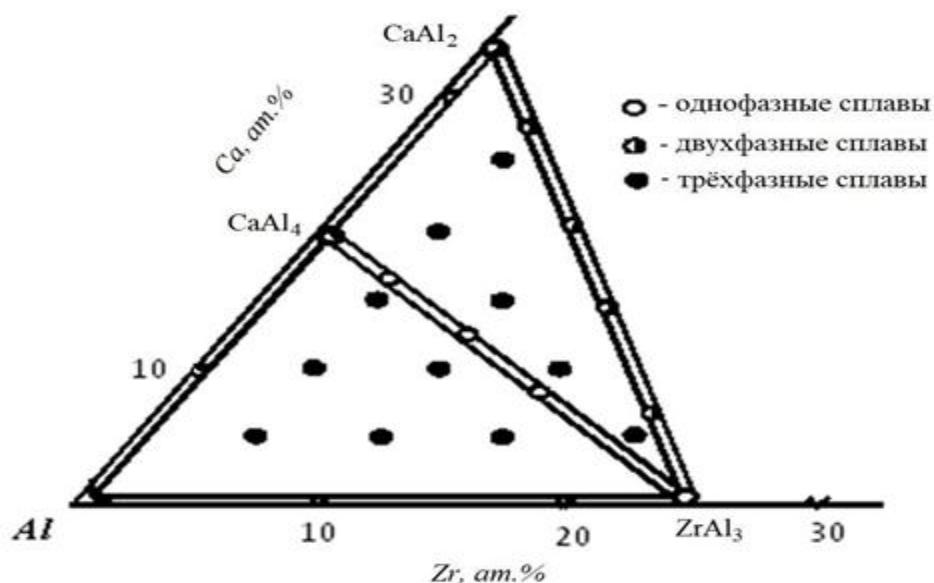


Рисунок 2.1. Изотермические сечения системы Al-Zr-Ca при температуре, равной 773K.

Исследованиями определено, что в системе “Al-Zr-Ca” интерметаллические составляющие системы – соединения $ZrAl_3$ и $CaAl_4$ находятся в равновесном состоянии к твёрдому алюминиевому раствору. По середине интерметаллических соединений $CaAl_2$, $CaAl_4$ и $ZrAl_3$ находятся двухфазные равновесия, их растворимость вычислена в [83] и составляет не более 2 моль%, что также подтверждается данными рисунка 2.1. Также авторы [83, 84] утверждают, что в интерметаллических соединениях данной тройной системы при двухстороннем легировании не отмечается значительных изменений в величинах межплоскостных расстояний этих соединений, что подтверждено данными РФА. Соответственно, тройная система Al-Zr-Ca в своём составе имеет два трёхфазных поля: это соединение $ZrAl_3$ - $CaAl_4$ - $CaAl_2$ и соединение Al- $ZrAl_3$ - $CaAl_4$.

Согласно исследованиям [83, 84], в основном в практических целях наибольшим спросом пользуются алюминиевые сплавы со структурой, которая представляет собой твёрдый алюминиевый раствор. Авторы также утверждают, что межкристаллические разрушения не характерны для однофазных алюминиевых сплавов, что связано с тем, что в структуре этих сплавов не происходит образование новых фаз, поэтому указанные сплавы обладают большей коррозионной

устойчивостью и пластичностью. Исследование взаимной растворимости кальция и циркония в алюминии представляет теоретический и практический интерес, так в тройной системе Al-Zr-Ca в углу, в котором располагается алюминий, устанавливаются границы гомогенной области. Поскольку для алюминиевых сплавов, из которых изготавливают различные кабели, необходима высокая коррозионностойкость и пластичность, исследования учёных в данной области должны быть нацелены на создание коррозионностойких низколегированных сплавов на основе алюминия для нужд кабельной промышленности, что является основной задачей данного сектора экономики. Причём известно, что данными свойствами обладают сплавы, которые являются твёрдыми алюминиевыми растворами.

Согласно литературным источникам [29, 83], определены растворимости кальция и циркония в алюминии. Так, при $T=500^{\circ}\text{C}$ растворимость циркония равна 0.013 ат.%, а кальция – 0.01 ат.%. В нашей работе растворимость исследовалась микроструктурным методом анализа, во всех структурных составляющих образцов полученных сплавов проводилось измерение величин их микротвёрдости. Соответственно, образцы сплавов рассматриваемой тройной системы “Al-Zr-Ca” синтезировались с соотношениями Ca:Zr, составляющими 1:1; 1:3 и 1:5. Кроме того, в опытах варьировали суммарное содержание Ca и Zr в диапазоне 0.01-0.5 ат.%. Результаты изучения химического и фазового состава образцов сплавов “Al-Zr-Ca” обобщены в таблице 2.3.

Величины растворимости тройной системы Al-Zr-Ca рассчитывали по измерению перегибов на построенных кривых по изменению величин состава и микротвёрдости, фазовые составы определены с помощью металлографического микроскопа “Neophot-31” методом рентгеноструктурного анализа.

После процесса закалки исследуемые образцы сплавов полировали механическим методом, удаляли химическими методами наклёпанный слой, затем определяли для каждого образца величины их микротвёрдости. Для выявления отсутствия наклёпов и сравнения результатов использовали эталонный образец из чистого алюминия, микротвёрдость которого была равна 180 МПа.

Химические и фазовые составы сплавов “Al-Zr-Ca” при $t=773$ К

Состав сплавов, ат.%			Фазовый состав
Al	Zr	Ca	
90.0	5.0	5.0	α -Al-CaAl ₄ +ZrAl ₃
85.0	10.0	5.0	α -Al-CaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	15.0	5.0	α -Al-CaAl ₄ +ZrAl ₃
75.0	20.0	5.0	α -Al-CaAl ₄ +CaAl ₃
73.5	20.0	6.5	CaAl ₂ +ZrAl ₃
77.0	15.0	8.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃
85.0	5.0	10.0	α -Al-CaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	10.0	10.0	α -Al-CaAl ₄ +ZrAl ₃
75.0	15.3	10.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
77.0	10.0	13.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	5.0	15.0	α -Al-ZrAl ₄ +CaAl ₄
75.0	10.0	15.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
70.0	15.0	15.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃
75.0	5.0	20.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
70.0	10.0	20.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃
70.0	5.0	25.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃ +CaAl ₂
67.0	5.0	28.0	CaAl ₄ +ZrAl ₃
66.7	-	33.0	CaAl ₂
80.0	-	20.0	CaAl ₄
75.0	25.0	-	ZrAl ₃

Соответственно, значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Ca, полученные при $T=773$ К, сведены в таблицу 2.4.

На основании проведённых исследований проведено построение изотермы, которая характеризует совместную растворимость в алюминии Zr и Ca, определены границы каждой фазовой области в сплаве Al-Zr-Ca при $T=773$ К, результаты графически показаны на рисунке 2.3.

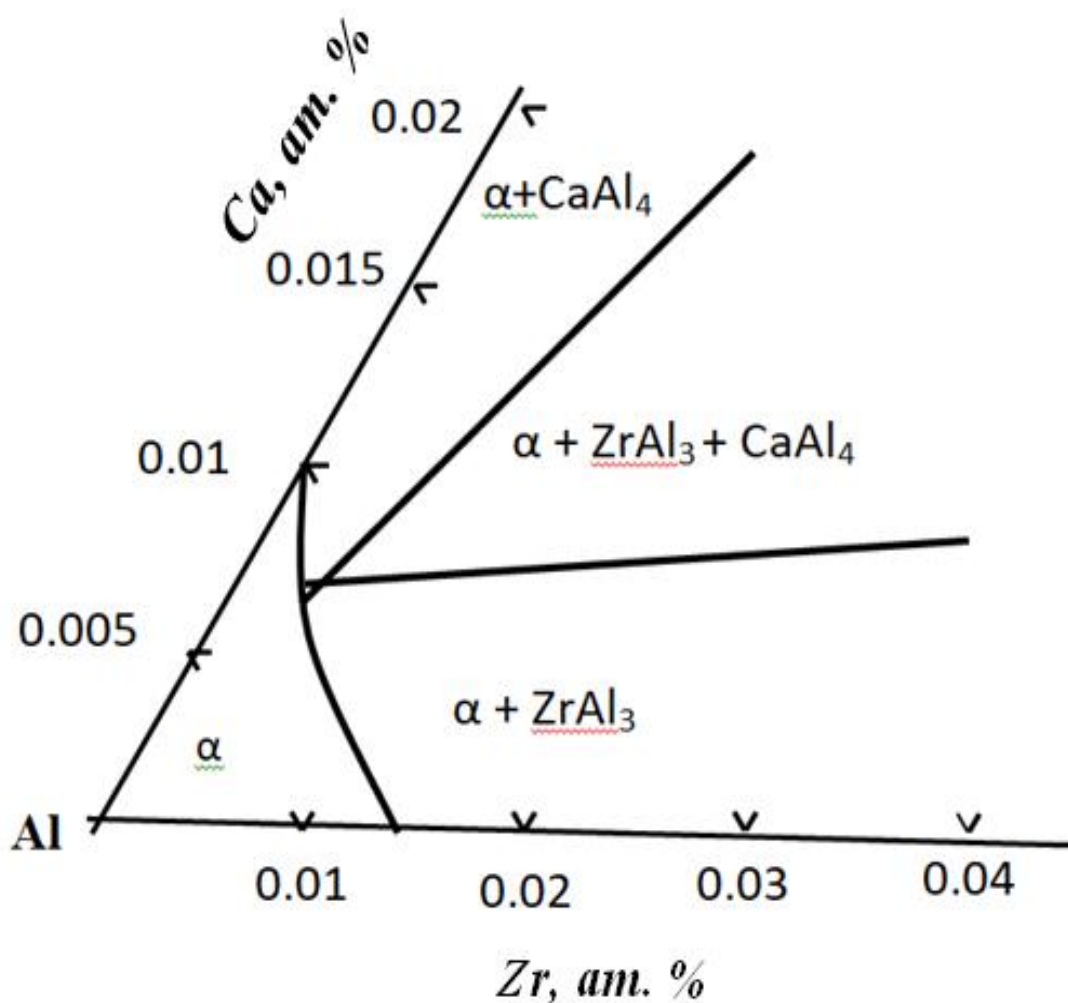


Рисунок 2.2. Изотермы растворимости Zr и Ca в сплаве Al-Zr-Ca, полученные при $T=773$ К.

Значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Ca, полученные при T=773 К

Разрез	Zr, ат.%	Ca, ат.%	H _μ , МПа
Zr:Ca=1:1	0.001	0.001	186
	0.025	0.025	193
	0.005	0.005	232
	0.010	0.010	232
	0.025	0.025	231
	0.050	0.050	232
	0.100	0.100	235
Zr:Ca=1:3	0.001	0.003	183
	0.025	0.0075	192
	0.005	0.015	245
	0.010	0.030	255
	0.025	0.075	258
	0.050	0.150	255
	0.100	0.300	254
Zr:Ca=1:5	0.001	0.005	186
	0.025	0.125	204
	0.005	0.025	225
	0.010	0.050	230
	0.025	0.125	228
	0.050	0.250	230
	0.100	0.500	225

2.3. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Sr [82]

В настоящее время в промышленных масштабах широко применяется для производства неизолированных электрических проводов для линий электропере-

дач алюминиевая катанка на основе технически чистого Al марки А5Е и А7Е, диаметр которой составляет от 9.0 до 19.0 мм, аналогичные данные приводятся авторами [82]. Катанка марки АКЛП, которую производят литейно-прокатные агрегаты, согласно ГОСТу 13843-78, отличается сравнительно низкими прочностными характеристиками, низким удельным электросопротивлением, которое составляет $0,0282 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, по мнению авторов [82-84], данные значения выше электросо-противления чистой меди в 1,62 раза. Данная катанка имеет максимальную воз-можную рабочую температуру, равную 100°C . Слабую электропроводность в срав-нении с проводами из меди повышают увеличением токопроводящих жил в прово-локе, но даже такое повышение термостойкости и прочности является недостаточ-ным для обеспечения надёжности кабелей, основным недостатком здесь являются механические разрывы кабелей. Поэтому исследования в данной области необхо-димо направить на поиск методов, которые увеличат термическую устойчивость и прочностные характеристики катанок из алюминиевых сплавов [82].

Поэтому перспективным направлением в данной области является изготов-ление проводов из низколегированных алюминиевых сплавов с легирующим ком-понентом – цирконием, что позволит решить проблему и упрочить провода и ка-бели. Показано, что введение в алюминиевый сплав добавок Zr в количестве не менее 0,4 мас% способствует увеличению прочностных характеристик, повыше-нию в алюминиевых сплавах температурных рекристаллизации (на 100°C и выше), а также способствует стабильности электропроводности в этих сплавах [82-84].

Система Al-Zr. В рассматриваемой алюминиевой системе обнаружено при-сутствие двойной фазы Al_3Zr с содержанием циркония 53 мас%, это соединение с алюминием системы находится в равновесии. В двойной фазе Al_3Zr обнаружены первичные кристаллы аналогичного строения, имеющие иглообразное строение в твёрдом алюминиевом растворе. В работах [82-86] для данной двойной фазы Al_3Zr определена $T_{\text{пл}}$, составившая 1577°C , определена форма кристаллической решётки, которая представлена кубической тетрагональной, имеет следующие параметры: $a=0.4014 \text{ нм}$, $c=1.734 \text{ нм}$. В системе “Al-Zr”отмечено, что область твёрдого алюми-

ниевых растворов имеет тенденцию к концентрационному расширению, что возможно в связи с ускоренной кристаллизацией в данных сплавах. В результате указанного расширения в сплавах получена равномерная структура, в которой отсутствуют первичные кристаллы Zr, соответственно, это вызывает в сплавах расширение концентрационных областей и увеличение скоростей охлаждения сплавов [82, 86]. Также авторы [82] указывают, что переход из областей первичной кристаллизации двойной фазы Al_3Zr сразу в области кристаллизации твёрдых алюминиевых растворов наблюдается в том случае, когда идёт процесс затвердевания в этой концентрационной скорости по принципу твёрдых растворов.

В работах [82, 87-89] исследованы процессы рекристаллизации сплавов “Al-Zr” и показано, что увеличение в алюминиевом сплаве с добавками Zr способствует процессу рекристаллизации данного сплава, что авторы объясняют значительным снижением в данном алюминиевом сплаве скорости рекристаллизации за счёт образования в системе мелкодисперсного интерметаллического соединения Al_3Zr .

Система Al-Sr исследована в [29, 82, 83]. В ней возможно образование трёх соединений алюминия со стронцием – это Sr_3Al_2 , SrAl_2 и SrAl_4 . Отмечается плавление эвтектики данной системы при $T=863\text{K}$ ($\text{Ж} \leftrightarrow \text{Sr}_3\text{Al}_2 + \text{Sr}$) при содержании в системе стронция в количестве 81,75 ат.%. Также отмечается, что в отождённых сплавах указанной системы при $T=773\text{K}$ значение растворимости Sr в алюминии равна 0,12 ат.%, а эвтектика Al составляет 1.0 ат.% Sr.

Для соединения SrAl_4 отмечается конгруэнтное плавление при $T=1313\text{K}$, кристаллическая решётка данного соединения представлена тетрагональным типом решётки типа BaAl_4 со значениями: $a=0,4463\text{ нм}$, $c=1,1203\text{ нм}$. Образование двух других соединений – Sr_3Al_2 и SrAl_2 происходит согласно перитектической реакции, соответственно, с температурами, равными 951 и 1213K. По данным авторов [25, 33, 82, 84], соединение строения Sr_3Al_2 имеет кристаллическую кубическую решётку, период её составляет – $a=1,2755\text{ нм}$. Кристаллическая решётка соединения SrAl_2 представлена ромбической решёткой типа CeCu_2 со значениями периодов: $a=0,4793\text{ нм}$, $b=0,7922\text{ нм}$, $c=0,7940\text{ нм}$.

Система Zr-Sr. Данная система образуется по монотектической реакции, в которой наблюдается очень низкая растворимость циркония и стронция, как в жидком, так и в твёрдом состояниях, в соответствии с прогнозом и расчётами авторов [3,34,82]. Эвтектика со стороны стронция и монотектика являются вырожденными и их совместная растворимость наименьшая.

Система Al-Zr-Sr. Образование некоторых интерметаллидов, имеющих сложное пространственное строение, в частности, тройной системы Al-Zr-Sr происходит одновременным взаимодействием с алюминием циркония и стронция. Диаграмма состояния данной системы имеет сложное строение за счёт расслаивания в системе в жидком состоянии легирующих компонентов – Zr и Sr, а также свой вклад в диаграмму состояния данной системы вносят общие диаграммы состояния металлических систем и отдельных металлов.

Результаты эксперимента и обсуждение

Для проведения эксперимента образцы сплавов тройной системы Al-Zr-Sr синтезировали в электропечи сопротивления вакуумной марки “СНВ” в инертной атмосфере гелия, масса каждого образца сплава составляла 20 г. При температуре 773К сплавы подверглись термообработке в откачанных кварцевых ампулах на протяжении 720 часов, с последующей закалкой.

В образцах полученных сплавов определяли их химические составы и фазовые состояния, которые обобщены в таблице 2.5. Состав фаз образцов тройных сплавов Al-Zr-Sr был изучен с привлечением нескольких методов физико-химического анализа – металлографического, РФА, также для каждой из составляющих систему фаз была измерена их микротвёрдость. По результатам проведённого исследования показано, что в данной тройной системе имеется несколько двойных интерметаллидов - SrAl_4 , SrAl_2 , Sr_3Al_2 , ZrAl_3 . Величины периодов кристаллических решёток данных двойных интерметаллидов определялись при помощи рентгенографического метода исследования (таблица 2.5), и полученные данные хорошо коррелируют с данными, приведёнными для этих соединений в литературных источниках [83].

Таблица 2.5

Составы, кристаллические структуры и периоды кристаллических решёток для интерметаллических соединений в системе Al-Zr-Sr

Со- едине- ние	Способ обра- зования	Тип струк- туры	Сингония	Простран- ственная группа	Период решётки, нм	
					a	c
SrAl_4	конгруэнтно	BaAl_4	тетрагональ- ная	$I4/mmm$	0.4463	1.1203
SrAl_2	инконгруэнт- но	-	ромбическая	-	0.4793	0.7937, b=0.7922
Sr_3Al_2	инконгруэнт- но	-	кубическая	-	1.2753	-
ZrAl_3	конгруэнтно	-	тетрагональ- ная	$I4/mmm$	0.4013- 0.4015	0.1732- 0.1735

Также для тройной системы Al-Zr-Sr были построены фазовые диаграммы состояния, которые строились в областях с высокими содержаниями Al. Диаграммы состояния строились на основании исследования структурного строения большого количества образцов сплавов (>100 образцов), результаты обобщены на рисунке 2.3.

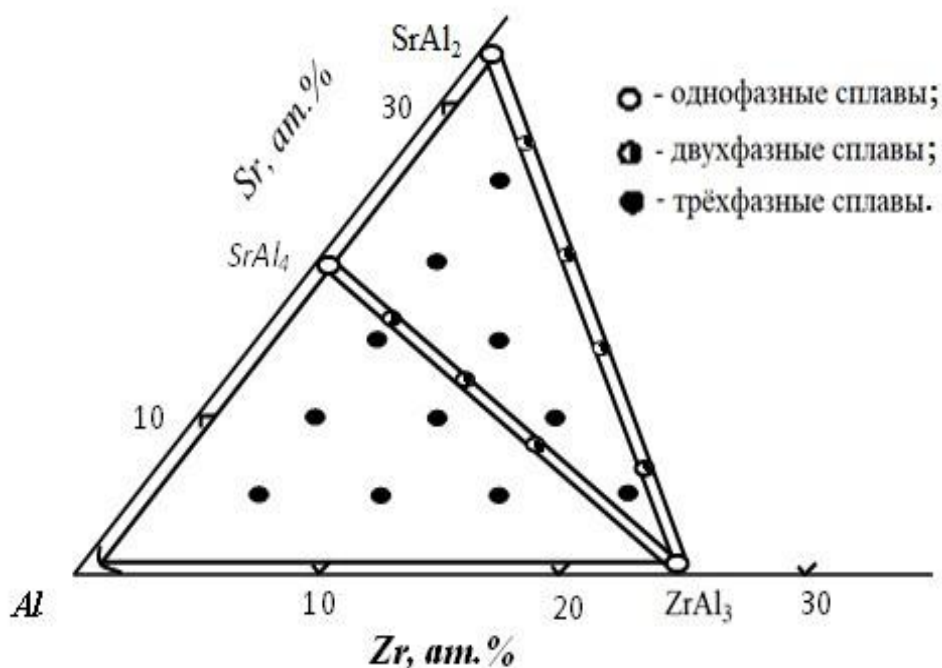


Рисунок 2.3. Изотермические сечения системы Al-Zr-Sr при $T=773\text{ K}$.

В системе Al-Zr-Sr интерметаллические составляющие системы представлены однофазными, двухфазными и трёхфазными соединениями. Согласно данными РФА, малое количество областей твёрдых алюминиевых растворов представляет собой однофазные соединения, в качестве двухфазных соединений можно назвать SrAl_2 , SrAl_4 и Sr_3Al_2 .

Максимальная гомогенная область отмечается для соединения SrAl_4 , для которого вычислены максимальные значения растворимости Zr, составляющие от 2.0 до 3.0 ат.% при $T=773\text{K}$. Также показано, что интерметаллические соединения системы “Al-Zr-Sr” - ZrAl_3 и SrAl_4 находятся в равновесном состоянии с твёрдым алюминиевым раствором.

Между интерметаллическими соединениями указанной системы - соединениями SrAl_2 , SrAl_4 и ZrAl_3 существует двухфазовое равновесие, что наглядно видно из рисунка 2.3. Их растворимость составляет не более 2.0 моль%. В интерметаллических соединениях данных двойных систем при двухстороннем легировании не отмечается значительных изменений в величинах межплоскостных расстояний этих соединений, что подтверждено данными РФА. Также в системе Al-Zr-Sr обнаруживаются несколько трёхфазных соединений – это соединения ZrAl_3 - SrAl_4 - SrAl_2 и Al- ZrAl_3 - SrAl_4 .

В основном в практических целях наибольшим спросом пользуются алюминиевые сплавы со структурой, которая представляет собой твёрдый алюминиевый раствор.

Межкристаллические разрушения не характерны для однофазных алюминиевых сплавов, что связано с тем, что в структуре этих сплавов не происходит образование новых фаз, поэтому указанные сплавы обладают большей коррозионной устойчивостью и пластичностью.

Исследование взаимной растворимости стронция и циркония в алюминии представляет теоретический и практический интерес, так в тройной системе “Al-Zr-Sr” в углу, в котором располагается алюминий, устанавливаются границы гомогенной области.

Согласно литературным источникам [37, 83], определены растворимости стронция и циркония в алюминии. Так, при $T=773$ К растворимость циркония равна 0.013 ат.%, а стронция - 0.12 ат.%. В нашей работе растворимость исследовалась микроструктурным методом анализа, во всех структурных составляющих образцов полученных сплавов проводилось измерение величин их микротвёрдости. Соответственно, образцы сплавов рассматриваемой тройной системы Al-Zr-Sr синтезировались с соотношениями Sr:Zr, составляющими 1:1; 1:3 и 1:5. Кроме того, в опытах варьировали суммарное содержание Ca и Zr в диапазоне 0.01-0.5 ат.%. Результаты изучения химического и фазового состава образцов сплавов Al-Zr-Sr обобщены в таблице 2.6.

Величины растворимости тройной системы Al-Zr-Sr рассчитывали по измерению перегибов на построенных кривых по изменению величин состава и микротвёрдости, фазовые составы определены с помощью металлографического микроскопа "Neophot-31" методом рентгеноструктурного анализа.

После процесса закалки исследуемые образцы сплавов полировали механическим методом, удаляли химическими методами наклёпанный слой, затем определяли для каждого образца величины их микротвёрдости. Для выявления отсутствия наклёпов и сравнения результатов использовали эталонный образец из чистого алюминия, микротвёрдость которого была равна 180 МПа. Соответственно, значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Sr, полученные при $T=773$ К, сведены в таблицу 2.7.

На основании проведённых исследований проведено построение изотермы, которая характеризует совместную растворимость в алюминии Zr и Sr, определены границы каждой фазовой области в сплаве Al-Zr-Sr при $T=773$ К, результаты графически показаны на рисунке 2.4.

Химические и фазовые составы сплавов Al-Zr-Sr при $t=773$ К

Состав сплавов, ат.%			Фазовый состав
Al	Zr	Sr	
90.0	5.0	5.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
85.0	10.0	5.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
80.0	15.0	5.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
75.0	20.0	5.0	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
73.0	20.0	7.0	ZrAl ₃ +SrAl ₂
76.5	15.0	8.5	ZrAl ₃ +SrAl ₄
85.0	5.0	10.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
80.0	10.0	10.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
89.0	15.0	15.0	α -Al-ZrAl ₃ +SrAl ₄
75.0	10.0	15.0	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
70.0	15.0	15.0	ZrAl ₃ +SrAl ₂
79.0	5.0	16.0	ZrAl ₃ +SrAl ₄
75.0	5.0	20.0	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
70.0	10.0	20.0	ZrAl ₃ +SrAl ₂
70.0	5.0	25.0	SrAl ₄ +SrAl ₂ +ZrAl ₃
67.0	5.0	28.0	ZrAl ₃ +SrAl ₂
66.7	-	33.3	SrAl ₂
80.0	-	20.0	SrAl ₄
75.0	25.0	-	ZrAl ₃

Таблица 2.7

Значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Sr, полученные при $t=773\text{ K}$

Разрез	Zr, ат.%	Sr, ат.%	H_{μ} , МПа
Zr:Sr=1:1	0.001	0.001	185
	0.025	0.025	194
	0.005	0.005	232
	0.010	0.010	234
	0.025	0.025	234
	0.050	0.050	235
	0.100	0.100	235
Zr:Sr=1:3	0.001	0.003	183
	0.025	0.0075	204
	0.005	0.015	255
	0.010	0.030	252
	0.025	0.075	253
	0.050	0.150	253
	0.100	0.300	255
Zr:Sr=1:5	0.001	0.005	200
	0.025	0.125	240
	0.005	0.025	242
	0.010	0.050	240
	0.025	0.125	250
	0.050	0.250	250
	0.100	0.500	252

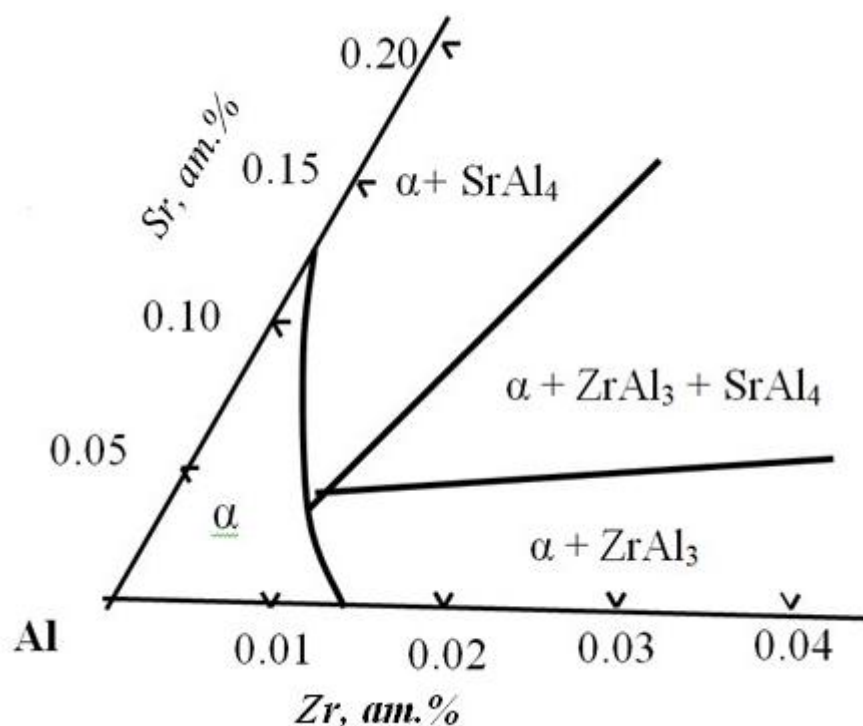


Рисунок 2.4. Изотермы растворимости Zr и Sr в сплаве Al-Zr-Sr, полученные при $T=773$ К.

В сплаве Al-Zr-Sr проведено определение растворимости стронция, величина которого равна 0,075 ат. % при постоянном содержании в сплаве Zr, составившем 0,005 ат. %, Величины растворимости определяли при $T=773$ К. Показано, что легирование указанного сплава цирконием несколько снижает величины растворимости Sr в составе алюминиевого сплава Al-Zr-Sr. Измерены величины микротвёрдости Al, которые при совместном легировании стронцием и цирконием указанного сплава находятся в диапазоне от 230 до 250 МПа. Таким образом, показано [82-84], что в твёрдом алюминиевом растворе системы Al-Zr-Sr находятся две равновесные фазы интерметаллических соединений - SrAl_4 и ZrAl_3 , а также одна равновесная трёхфазовая система - соединение $\alpha\text{-Al} + \text{ZrAl}_3 + \text{SrAl}_4$.

2.4. Структурообразование сплавов в системе Al-Zr-Ba

Алюминиевые сплавы, легированные различными содержаниями циркония, пользуются большим спросом в электротехнике, они сочетают в себе термическую стабильность, высокую электропроводность и повышенную прочность. Мно-

гие известные фирмы с мировыми именами, такие, как американская компания 3М, австрийская компания Lumpi-Berndorf, японская компания J-Power, а также множество компаний по всему миру используют токопроводящую проволоку из сплавов на основе алюминия и циркония, а также их этих сплавов делают оболочки для кабелей марки “ACSR”, что указано в литературных источниках [83, 91,92]. Кроме того, эти материалы не только широко используются, но и их все-сторонне исследуют учёные с целью улучшения их свойств [83].

Согласно [83, 93, 94], в указанных сплавах отмечается уменьшение средних размеров зёрен в присутствии циркония, так как он является модифицирующим элементом. Для 60% IACS кабелей в целях увеличения электропроводности сплавов Al-Zr содержание циркония составляет примерно 0.6 мас%, при отжиге этих сплавов при $t=450^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов микротвёрдость указанных сплавов увеличивается. Следовательно, в результате увеличения количества частиц Al_3Zr (β) и с увеличением концентрации циркония повышается температура рекристаллизации и микротвёрдости сплавов.

При использовании легирующих элементов, с добавлением циркония сплавы становятся ещё более эффективными. В частности, авторы [83, 95] исследовали характеристики сплавов Al-Zr в сравнении со сплавом Al-Sc. Показана идентичность характеристик сплавов, как в сплавах Al+Zr, так и в сплавах Al+Sc. ем. В связи с изложенным, для исследования использовали сплавы, имеющие одинаковую суммарную концентрацию легирующих компонентов – циркония и скандия: Al-Zr (Zr - 0.16%), Al-Sc (Sc - 0.16%), Al-Zr-Sc (Zr - 0.12%, Sc - 0.045). Согласно показателям, полученным при исследовании, в алюминиевых сплавах с Zr и Sc отмечены максимальные прочностные характеристики (до 160 Мпа), а также увеличение значений электропроводности до 64% IACS.

В работах [83, 96] указывается, что по температуре гомогенизации, когда температура сплава или больше или меньше температуры гомогенизации, то есть $t > t_{\text{гом}}$ или $t < t_{\text{гом}}$, имеется возможность прогноза образования в сплавах различных структурных соединений. Если в сплавах Al-Zr (Zr – 0.2%) рост значений скорости при охлаждении сплавов (v) в температурах несколько ниже температур, при кото-

рых происходит их гомогенизация, то в этих сплавах происходит перестройка форм роста из гранёных форм в дендритные формы, при этом происходит образование стабильной формы - образуется алюминид Al_3Zr , кристаллическая решётка которого представлена объёмно центрированным типом. При увеличении скорости охлаждения (v) до скорости, выше чем 10^3 °C/с, в метастабильной фазе соединения Al_3Zr происходит образование кристаллов, имеющих кристаллическую решётку кубического типа, при дальнейшем увеличении температуры при плавлении данное соединение переходит в дендритную форму. При дальнейшем росте скорости охлаждения (v) до значений выше 10^4 °C/с, а также увеличении температуры перегрева до 450°C и более, метастабильные алюминиды способны измельчать свою микроструктуру и увеличивать количество микроструктурных центров внутри сплава. Авторами [83, 97-99] при кристаллизации бинарных (Al-Fe, Al-Cr) и тройных сплавов (Al-Cr-Zr, Al-Mn-Cr) получены похожие результаты. Эти результаты также согласуются с данными, приведёнными в [100]. Кроме того, авторы указывают, что кристаллические решётки алюминиевых сплавов Al-Zr и Al-Ti представлены кубической формой, а также цирконий и титан можно выделить, как высокоэффективные модификаторы.

После насыщения интерметаллидом Al_3Zr происходит образование насыщенного расплава, который имеет два состояния – стабильное и метастабильное, достижение которых происходит в результате применения лигатур и проявления ими модифицирующего эффекта. Применяемые лигатуры разрабатываются после исследования физико-химических характеристик рассматриваемых систем. При рассмотрении модифицирующих функций в данной системе показано, что наибольший модифицирующий эффект проявляет метастабильное соединение Al_3Zr , кристаллическая решётка которого представлена кубической структурой с параметрами решётки: $a=b=c=0,407$ нм. Эти параметры практически аналогичны параметрам кристаллической решётки твёрдого алюминиевого раствора ($a=b=c=0,405$ нм). Таким образом, частицы соединения Al_3Zr в составе рассматриваемого алюминиевого сплава являются центрами кристаллизации данного сплава. При рассмотрении модифицирующих характеристик этого же соединения - ин-

терметаллида Al_3Zr , имеющего тип кристаллической решётки тетрагональный, показано, что его модифицирующие свойства несколько ниже по сравнению с Al_3Zr , кристаллическая решётка которого представлена кубической структурой. Соответственно, для соединения Al_3Zr с тетрагональным типом кристаллической решётки вычислены параметры решётки, которые равны: $a=0,401$ нм, $c=1,732$ нм, следовательно, кристаллизация в данном интерметаллиде может протекать только в одном направлении. Интерметаллид Al_3Zr в составе разработанных сплавов как стабильного, так и метастабильного состояния получают выделением его из твёрдых пересыщенных растворов, образование которых, в свою очередь, происходит при высоких скоростях охлаждения жидких расплавов [83, 101].

Система Al-Ba. В данной системе, согласно данным [29, 83] имеется три соединения бария. Это BaAl , BaAl_2 и BaAl_4 . Плавление соединений BaAl и BaAl_2 происходит инконгруэнтно при $t=1187$ и 1003 К, соответственно. Температура соединения BaAl_4 несколько выше и составляет 1373 К, плавление его происходит конгруэнтно. Эвтектическая температура плавления алюминия в данных соединениях составляет 924 К, при содержании в сплаве бария не менее 2.5 ат. %.

Кристаллические решётки соединений BaAl , BaAl_2 и BaAl_4 представлены различными типами. Так, структура соединения BaAl представлена гексагональной кристаллической решёткой со значениями периодов: $a=0.6103$ нм и $c=1.780$ нм. Структура соединения BaAl_2 представлена тетрагональным типом со значениями периодов: $a=0.6100$ нм и $c=1.725$ нм, а структура BaAl_4 представляет собой типовой тетрагональный тип кристаллической решётки со значениями периодов: $a=0.4566$ нм и $c=1.1278$ нм.

В [34] авторами определена микротвёрдость для соединения BaAl_4 из состава системы Al-Ba, значение которой равно 2345 ± 5.0 МПа.

Система Ba-Zr. Согласно исследованиям [83, 25], протекание реакций в данной системе имеет монотектический характер, на основании чего авторами сделан вывод о том, что система “Ba-Zr” – это система монотектического типа, в которой растворимость входящих в её состав компонентов, как в жидком, так и в

твёрдом состоянии, сильно ограничена. Эвтектика со стороны бария и монотектика циркония являются вырожденными и их совместная растворимость наименьшая.

Результаты эксперимента и обсуждение

Для проведения эксперимента образцы сплавов тройной системы Al-Zr-Ba синтезировали в электропечи сопротивления вакуумной марки “СНВ” в инертной атмосфере гелия, масса каждого образца сплава составляла 20 г. При температуре 773К сплавы подверглись термообработке в откачанных кварцевых ампулах на протяжении 720 часов, с последующей закалкой сначала в воде при $t=25^{\circ}\text{C}$, затем в холодной воде.

В образцах полученных сплавов определяли их химические составы и фазовые состояния, которые обобщены в таблице 2.8. Состав фаз образцов тройных сплавов Al-Zr-Ba был изучен с привлечением нескольких методов физико-химического анализа – металлографического, РФА, также для каждой из составляющих систему фаз была измерена их микротвёрдость. По результатам проведённого исследования показано, что в данной тройной системе Al-Zr-Ba имеется несколько двойных интерметаллидов - ZrAl_3 , BaAl_2 и BaAl_4 .

Величины периодов кристаллических решёток данных двойных интерметаллидов определялись при помощи рентгенографического метода исследования (таблица 2.8), и полученные данные хорошо коррелируют с данными, приведёнными для этих соединений в литературных источниках.

Также для тройной системы Al-Zr-Ba были построены фазовые диаграммы состояния, которые строились в областях с высокими содержаниями Al. Диаграммы состояния строились на основании исследования структурного строения большого количества образцов сплавов (>100 образцов), результаты обобщены на рисунке 2.5.

В твёрдом алюминиевом растворе системы Al-Zr-Ba находится три равновесные фазы интерметаллических соединений – одно-, двух- и трёхфазные. Однофазные соединения представлены незначительно и находятся непосредственно в твёрдом алюминиевом растворе. В качестве двухфазных соединений в данной системе присутствуют соединения ZrAl_3 , BaAl_4 и BaAl_2 .

Максимальная гомогенная область отмечается для соединения BaAl_4 , для которого вычислены максимальные значения растворимости Ba, составляющие от 2.0 до 3.0 ат.% при $t=773\text{ K}$.

Таблица 2.8

Составы, кристаллические структуры и периоды кристаллических решёток для интерметаллических соединений в системе Al-Zr-Ba

Со- едине- ние	Способ обра- зования	Тип струк- туры	Сингония	Простран- ственная группа	Период решётки, нм	
					a	c
BaAl_4	конгруэнтно	BaAl_4	тетрагональная	$I4/mmm$	0.4566	1.1278
BaAl_2	инконгруэнт- но	триго- наль- ный	тригональная	$P3m1$	0.6100	1.7250
BaAl	инконгруэнт- но	гекса- гональ- ный	гексагональная	$P6_3mo$	0.6103	1.7800
ZrAl_3	конгруэнтно	-	тетрагональная	$I4/mmm$	0.4013- 0.4015	0.1732- 0.1735

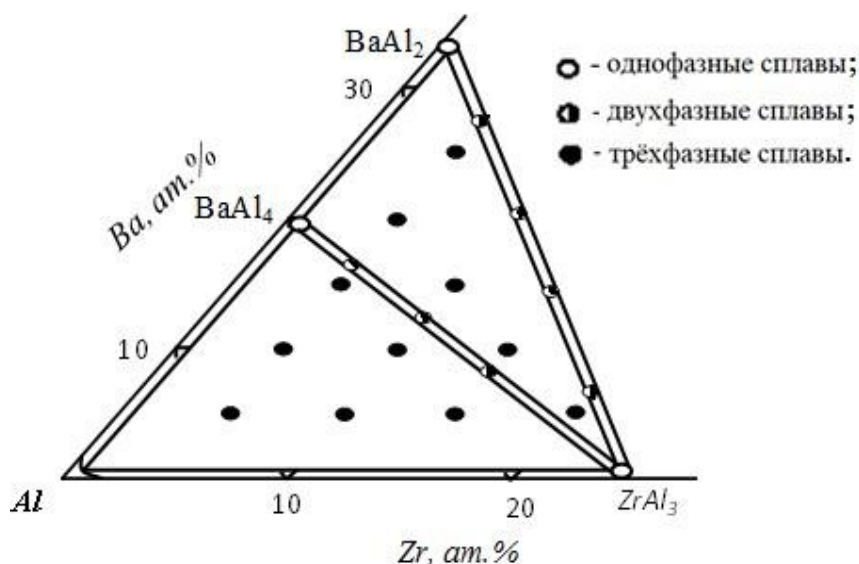


Рисунок 2.5. Изотермы растворимости Zr и Ba в сплаве Al-Zr-Ba, полученные при $T=773$ К.

Как видно из рисунка 2.5, интерметаллические соединения системы Al-Zr-Ba - $ZrAl_3$ и $BaAl_4$ находятся в равновесном состоянии с твёрдым алюминиевым раствором.

Между интерметаллическими соединениями указанной системы - соединениями $BaAl_2$, $BaAl_4$ и $ZrAl_3$ существует двухфазовое равновесие, что наглядно видно из рисунка 2.5. Их растворимость составляет не более 2.0 моль%. В интерметаллических соединениях данных двойных систем при двухстороннем легировании не отмечается значительных изменений в величинах межплоскостных расстояний этих соединений, что подтверждено данными РФА. Также в системе Al-Zr-Ba обнаруживаются несколько трёхфазных соединений – это соединения $ZrAl_3$ - $BaAl_4BaAl_2$ и Al - $ZrAl_3$ - $BaAl_4$.

Согласно литературным источникам [37], определены растворимости бария и циркония в алюминии. Так, при $T=773$ К растворимость циркония равна 0.013 ат.%, а бария - 0.45 ат.%. В нашей работе растворимость исследовалась микроструктурным методом анализа, во всех структурных составляющих образцов полученных сплавов проводилось измерение величин их микротвёрдости. Соответственно, образцы сплавов рассматриваемой тройной системы Al-Zr-Ba синтезировались с соотношениями Ba:Zr, составляющими 1:1; 1:3 и 1:5. Кроме того, в опытах варьировали суммарное содержание Ba и Zr в диапазоне 0.01-0.5 ат.%. Резуль-

таты изучения химического и фазового состава образцов сплавов Al-Zr-Ba обобщены в таблице 2.9.

Таблица 2.9

Химические и фазовые составы сплавов Al-Zr-Ba при $t=773$ К

Состав сплавов, ат.%			Фазовый состав
Al	Zr	Ba	
90.0	5.0	5.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
85.0	10.0	5.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
85.0	15.0	5.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	15.0	5.0	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
75.0	20.0	5.0	ZrAl ₃ +BaAl ₂
73.0	20.0	7.0	Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
85.0	5.0	10.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	10.0	10.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
75.0	15.0	10.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
77.0	5.0	10.0	ZrAl ₃ +BaAl ₄
75.0	10.0	10.0	α -Al-BaAl ₄ +ZrAl ₃
80.0	5.0	13.0	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
75.0	10.0	15.0	ZrAl ₃ +BaAl ₄
70.0	15.0	15.0	BaAl ₄
80.0	-5.0	15.0	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
75.0	10.0	20.0	ZrAl ₃ +BaAl ₂
70.0	5.0	25.0	BaAl ₄ +BaAl ₂ +ZrAl ₃
67.0	5.0	28.0	ZrAl ₃ +BaAl ₂

Величины растворимости тройной системы Al-Zr-Ba рассчитывали по измерению перегибов на построенных кривых по изменению величин состава и микротвёрдости, также определяли фазовые составы методом рентгеноструктурного анализа.

После процесса закалки исследуемые образцы сплавов полировали механическим методом, удаляли химическими методами наклёпанный слой, затем определяли для каждого образца величины их микротвёрдости. Соответственно, значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Ba, полученные при $t=773$ К, сведены в таблицу 2.10.

Таблица 2.10

Значения микротвёрдости для образцов сплавов Al-Zr-Ba, полученные при $t=773$ К

Разрез	Zr, ат.%	Ba, ат.%	H_{μ} , МПа
Zr:Ba=1:1	0.001	0.001	182
	0.025	0.025	194
	0.005	0.005	230
	0.010	0.010	232
	0.025	0.025	232
	0.050	0.050	233
	0.100	0.100	232
Zr:Ba=1:3	0.001	0.003	182
	0.025	0.0075	202
	0.005	0.015	210
	0.010	0.030	230
	0.025	0.075	232
	0.050	0.150	232
	0.100	0.300	234
Zr:Ba=1:5	0.001	0.005	186
	0.025	0.125	208
	0.005	0.025	250
	0.010	0.050	249
	0.025	0.125	248
	0.050	0.250	249
	0.100	0.500	250

На основании проведённых исследований проведено построение изотермы, которая характеризует совместную растворимость в алюминии Zr и Ba, определе-

ны границы каждой фазовой области в сплаве Al-Zr-Ba при $T=773$ К, результаты графически показаны на рисунке 2.6.

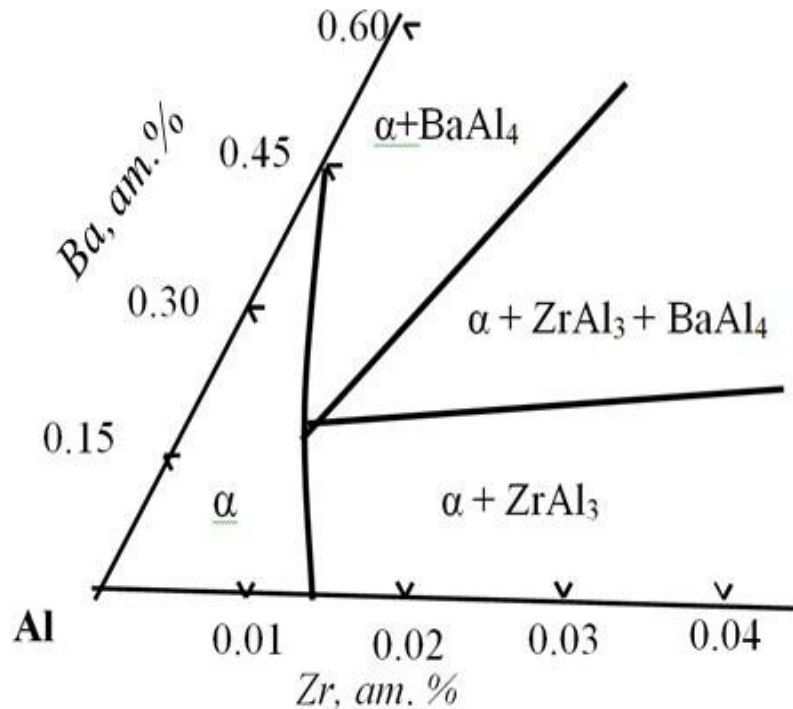


Рисунок 2.6. Изотермы растворимости Zr и Ba в сплаве Al-Zr-Ba, полученные при $t=773$ К.

В сплаве Al-Zr-Ba проведено определение максимальной растворимости бария, величина которой равна 0.30 ат.% при постоянном содержании в сплаве Zr, составившем 0,005 ат.%, Величины растворимости определяли при $t=773$ К. Показано, что легирование указанного сплава цирконием несколько снижает величины растворимости Ba в составе алюминиевого сплава Al-Zr-Ba. Измерены величины микротвёрдости Al, которые при совместном легировании барием и цирконием указанного сплава находятся в диапазоне от 230 до 250 МПа. Таким образом, показано [82-84], что в твёрдом алюминиевом растворе системы Al-Zr-Ba находятся три равновесные фазы интерметаллических соединений - $ZrAl_3$, $BaAl_4$ и $BaAl_2$, а также одна равновесная трёхфазовая система - соединение $\alpha\text{-Al}+ZrAl_3+BAl_4$.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

3.1. Коррозионно-электрохимическое поведение электротехнических алюминиевых сплавов с добавками магния и щёлочноземельных металлов

Магний оказывает положительное влияние на алюминиевые сплавы при их легировании различными содержаниями Mg. Добавки магния улучшают физические и механические характеристики алюминиевых сплавов, повышают их коррозионностойкость. Авторы [1, 107] провели разработку и создание промышленных алюминиевых сплавов с добавками магния, например сплавы АМг6, АМг8 и ряд других, для которых разработали оптимальные содержания легирующего элемента - Mg. В литературных источниках имеется большое количество противоречивых данных о поведении алюминиевых сплавов при введении в них магния, поэтому этот объём данных требует доработки и уточнения. Исходя из этого, в данной работе мы изучили легирование магнием (в концентрациях от 0.01 до 0.15) и щёлочноземельными металлами алюминиевого сплава марки А6 в электролитическом растворе 3% хлорида натрия и изменение электрохимических характеристик и коррозионностойкости этого сплава при легировании его Mg и ЩЗМ [107].

Кроме того, на коррозионную устойчивость чистого алюминия и сплавов на его основе влияет окружающая среда, её возможная агрессивность и способности образовывать или растворять на поверхностях металлов или сплавов защитную плёнку [72]. Для сплавов Al агрессивной является окружающая среда, содержащая хлор-ионы и среда, имеющая $\text{pH} > 8,5$. Исследование электрохимического поведения сплавов проводилось в нейтральной (3%NaCl) и щелочной (0,01-0,1nNaOH) средах.

Нейтральная среда, имеющая кинетическую область, как область активного растворения, активно-пассивного состояния и перепассивации, применялась для получения классических поляризационных кривых потенциодинамическим методом при катодной поляризации – 2,0В, в течение 2 мин по методике, описанной в

работе [85]. Воспроизводимые результаты получаются в том случае, если после катодной поляризации сразу же производится непрерывная потенциодинамическая поляризация, в которой скорость потенциала изменяется в диапазоне от 10 до 20 мВ/с. Для снятия потенциодинамических кривых использовали потенциостат “ПИ-50.1.1”. Величины электрического тока, соответствующие каждой величине потенциала, регистрировали автоматическим самописцем “ЛКД-4” в координатах потенциал-ток. Величины потенциалов электродов были измерены в сравнении с хлорсерябряным электродом.

Для исследования полученные сплавы перед опытом под прессом помещали в трубки из тефлона, чистили поверхности наждачной бумагой, полировали, удаляли с поверхности жир, выдерживали в щёлочи (NaOH – 10%), затем промывали до нейтрального состояния раствора, после чего образцы сплавов были помещены в рабочие растворы с $t=20^{\circ}\text{C}$ [107].

Снимались также кривые прямого и обратного хода, при этом поддерживали для потенциалов скорость их развёртки в диапазоне от 1.0 до 2.0 мВ/с. Для образцов полученных сплавов, во-первых, проводили положительную потенциодинамическую поляризацию в направлении, противоположном стационарному потенциалу, величина которого определялась при погружении образца в рабочий раствор. Дожидались резкого скачка тока и дальнейшего его выравнивания до величины 5.0 мА, то есть постоянного значения тока. Во-вторых, затем образцы поляризовали обратном направлении до значений потенциалов, при которых защитные плёнки на поверхности образцов растворялись. И в третьих, проводили поляризацию образцов сплавов в направлении положительном, с получением для каждого образца сплава анодных поляризационных кривых.

Для примера, на рисунке 3.1 наглядно приведены потенциодинамические кривые для образцов алюминиевых сплавов, легированных цирконием (Zr 0.05%) в электролитическом растворе NaCl (3%). Таким образом, методические рекомендации, согласно которым проводилось изучение электрохимических характеристик образцов сплавов, реализовались в построении потенциодинамических кривых для образцов алюминиевых сплавов.

Соответственно, по полученным согласно методическим рекомендациям потенциодинамическим кривым проводили дальнейшее определение значений основных электрохимических характеристик разработанных алюминиевых сплавов: потенциала питтингообразования ($E_{\text{по.}}$), потенциала коррозии ($E_{\text{кор.}}$) и потенциала репассивации ($E_{\text{реп.}}$), а также тока коррозии ($i_{\text{кор.}}$) и токов пассивации ($i_{\text{нп.}}$ и $i_{\text{пп.}}$).

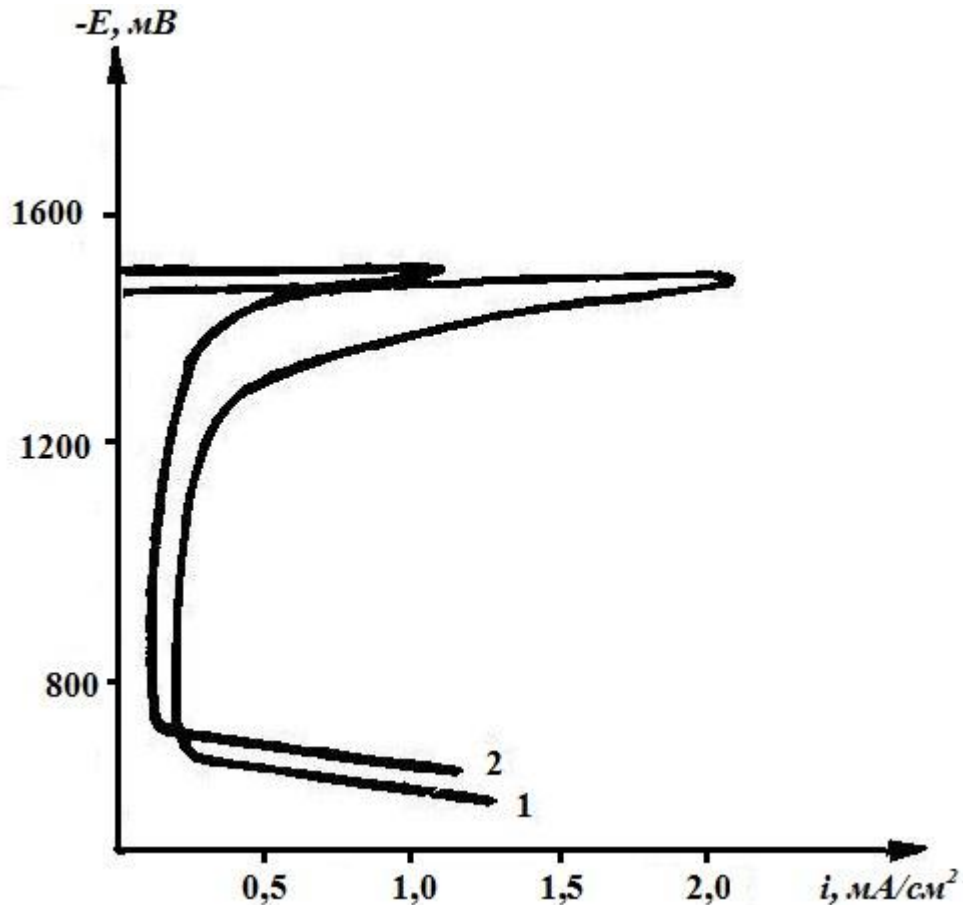


Рисунок 3.1. Потенциодинамические кривые (10мВ/с) алюминия (А6) (1) и сплава Al+0,05% Zr (2) в среде 3% NaCl.

Сплавы синтезировали из алюминия, магния и лигатур Al+10% щёлочноземельных металлов в шахтной печи сопротивления. Затем из полученных расплавов готовили образцы цилиндрической формы (длина 5.0 см, диаметр 1.0 см). Образцы далее под прессом помещали в трубки из тефлона, чистили поверхности наждачной бумагой, полировали, удаляли с поверхности жир, выдерживали в щёлочи (NaOH – 10%), затем промывали до нейтрального состояния раствора, после чего образцы сплавов были помещены в рабочие растворы с $t=20^\circ\text{C}$ [107]. Потенцио-

динамические исследования проводили при скорости развёртки потенциалов 2 и 10 мВ/с.

Коррозионную среду для образцов подбирали предварительным исследованием поведения Al в среде электролита NaOH различной нормальности. Полученные значения плотности тока потенциодинамических кривых для алюминия марки А6 в среде NaOH представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Зависимость плотности тока потенциодинамических кривых алюминия в среде электролита NaOH

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

При формировании стационарного потенциала сплавов в щелочной среде при скорости изменения потенциала 2 мВ/с снимались поляризационные кривые. Уменьшение плотности тока сопровождалось снижением скорости коррозии алюминия, это происходит с понижением концентрации едкого натра. В среде 0,05н раствора NaOH наблюдалось наименьшее значение скорости коррозии. Отмечен переход активного состояния алюминия в его пассивное состояние вследствие снижения концентрации едкого натра <0,05н. Данный процесс можно объяснить формированием и утолщением на поверхности образцов оксидной плёнки, образованной гидроксидом металла. Полученные показатели на должном уровне согласуются с литературными данными относительно поведения алюминия в растворе едкого калия [46, 102, 103]. С учётом этого, последующие испытания проводились в средах 0,1н NaOH и 3% NaCl [102].

Основные электрохимические характеристики для двойных сплавов системы Al-Mg, полученные согласно потенциодинамическим кривым, обобщены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Величины электрохимических характеристик для сплавов Al+Mg в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

Содержание Mg в Al, мас%	Электрохимические характеристики						
	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{нп.}}$	$-E_{\text{пн.}}$	$-E_{\text{по.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{нп.}}$	$i_{\text{пн.}}$
	В					мА/см ²	
0.0	0.760	1.42	11.32	0.680	0.730	2.10	0.37
0.1	0.900	1.42	11.32	0.660	0.750	1.70	0.25
0.3	0.907	1.42	11.35	0.670	0.750	1.75	0.28
0.5	0.910	1.42	11.37	0.670	0.750	1.75	0.28
0.7	0.920	1.42	11.38	0.670	0.750	1.78	0.28
1.0	0.930	1.42	11.38	0.670	0.750	1.78	0.30

Соответственно, из данных в таблице 3.2 можно констатировать, что на электрохимические свойства алюминиевых сплавов добавки Mg в диапазоне от 0.1 до 1.0 мас% оказывают положительное воздействие.

Кроме того, отмечается в [107], что величины потенциалов свободной коррозии сплавов сдвигаются в более отрицательные области значений, однако данный факт не оказывает существенного влияния на значения потенциалов начала пассивации и питтингообразования, однако данная закономерность способствует расширению границ на потенциодинамических кривых для каждого образца его пассивной области.

Высокие пассивационные характеристики сплавов свидетельствуют о том, что потенциал свободной коррозии у всех исследованных сплавов находится в пассивной области, также как у нелегированного металла. Снижение плотности тока пассивации наблюдается при легировании алюминия 0,1% Mg. Так, в работах [102,

104] авторами проводится оценка устойчивости сплавов к питтинговой коррозии на основании одной из основных характеристик питтингостойкости ($\Delta E_{\text{по.}}$):

$$\Delta E_{\text{по.}} = E_{\text{по.}} - E_{\text{кор.}}$$

Расчёты свидетельствуют, что рассмотренный показатель питтинговой устойчивости для рассматриваемых сплавов значительно больше, чем аналогичный показатель чистого алюминия, поскольку для алюминия этот показатель равен 80 мВ, а для алюминиевого сплава Al-Mg (1.0% Mg) значительно больше, достигая 260 мВ.

Так, введение в состав алюминиевых сплавов незначительных содержаний Ba и Sr снижает на потенциодинамических кривых значения плотности токов полной пассивации и плотности токов начала пассивации (таблица 3.3) [107].

Таблица 3.3

Величины электрохимических характеристик для сплавов Al+Sr и Al+Ba в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

Содержание Sr и Ba в Al, мас%		$-E_{\text{нп.}}$	$-E_{\text{пп.}}$	$-E_{\text{по.}}$	$i_{\text{нп.}}$	$i_{\text{пп.}}$
		В			мА/см ²	
Sr	Ba					
0.00	0.00	1.420	1.320	0.690	2.10	0.48
0.01	-	1.410	1.320	0.640	0.92	0.30
0.01	-	1.400	1.320	0.650	0.86	0.31
0.10	-	1.390	1.320	0.650	1.00	0.34
0.50	-	1.300	1.320	0.640	2.20	0.34
-	0.01	1.410	1.320	0.680	0.98	0.29
-	0.1	1.410	1.320	0.680	0.98	0.25
-	0.15	1.410	1.330	0.670	1.05	0.30
-	0.30	1.380	1.270	0.700	1.75	0.36
-	0.50	1.370	1.270	0.700	1.85	0.36

На электрохимические свойства алюминиевых растворов практически не оказывают влияния низкие концентрации легирующих элементов – Sr и Ba, опыты проводились с введением их в алюминиевые сплавы в концентрациях от 0.10 до 0,15 мас%. Однако легирование образцов более высокими концентрациями Sr и Ba показало, что при увеличении их концентрации происходит уменьшение площади пассивных областей, а также рост значений плотностей токов, как начала пассивации, так и плотностей токов полной пассивации.

Авторы [107] после проведения серии опытов, обработки полученных данных и их анализа, для тройных алюминиевых сплавов с Mg и ЩЗМ предлагается легировать их следующими концентрациями легирующих элементов: магнием – в диапазоне от 0.01 до 1.0 мас%, щёлочноземельным металлом – в диапазоне от 0.01 до 0.05 мас%.

Соответственно, на рисунке 3.2, а также в таблицах 3.4 и 3.5 обобщены полученные результаты по изучению электрохимических свойств сплавов Al+Mg и Al-ЩЗМ.

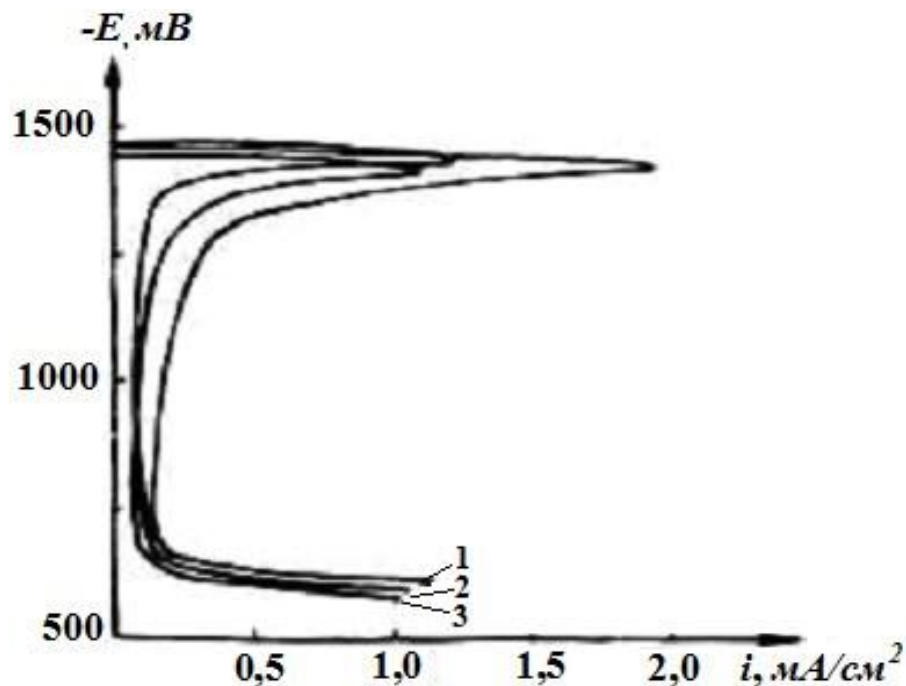


Рисунок 3.2. Потенциодинамические кривые (10мВ/с) алюминия (1) и сплавов Al+0,05Sr+0,1Mg(2), Al+0,05%Ba+0,05Mg(3) в среде электролита 3%NaCl.

В образцах сплавов Al+Mg и Al-ЩЗМ в течение 2-3 часов происходит стабилизация потенциала коррозии в щелочной среде за счёт изменения потенциала

свободной коррозии во времени сплавов оптимального состава в среде 0,1нNaOH. В первые 30 минут наблюдается смещение потенциала в положительную область. Вследствие этого происходит стабилизация потенциала свободной коррозии (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Величины потенциалов свободной коррозии сплавов Al+Mg и Al-ЩЗМ в 0.1н растворе NaOH при T=20°C

Содержание Mg и ЩЗМ в Al, мас%		Изменение потенциала свободной коррозии (В) во времени, мин					
Mg	ЩЗМ	началь- ный	5	30	60	120	установив- шийся
Al (А6)	-	1.520	1.485	1.465	1.455	1.453	1.453
0.1	0.02 Ca	1.510	1.385	1.355	1.345	1.323	1.318
0.1	0.03 Ca	1.550	1.472	1.440	1.420	1.387	1.387
-	0.05 Sr	1.515	1.430	1.405	1.398	1.390	1.387
-	0.05 Ba	1.500	1.428	1.388	1.385	1.383	1.383
-	0.05 Sr	1.510	1.442	1.405	1.395	1.385	1.383
-	0.05 Ba	1.475	1.430	1.405	1.398	1.390	1.387

Так как сплавы Al+Mg являются системами двойных сплавов, то для них характерен сдвиг величин их потенциалов коррозии в более отрицательные области значений при увеличении в образцах сплавов содержания легирующей добавки Mg и постоянном значении концентрации щёлочноземельного металла, что отражено в таблице 3.5. Также показано, что легирование алюминиевых образцов магнием с концентрациями до 0,5мас% не изменяет величины их основных электрохимических характеристик, а величины $E_{по.}$ и $E_{пп.}$ Претерпевают очень незначительные изменения. В пассивной области находится потенциал свободной коррозии между $E_{пп.}$ и $E_{по.}$. Это свидетельствует о том, что тройные сплавы имеют высокие пассивационные характеристики (рисунок 3.2). Также выявлено, что рассматриваемые образцы алюминиевых сплавов Al+Mg и Al-ЩЗМ показывают более

низкие величины плотностей тока полной пассивации в сравнении с аналогичными параметрами для чистого алюминия, что также отражено в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Величины электрохимических характеристик сплавов Al+Mg и Al-ЦЗМ в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

Химический состав сплавов (Al - остальное), мас%		Электрохимические характеристики			Скорость коррозии	
Mg	ЦЗМ	-E _{кор.} , В	-E _{пл.} , В	-E _{по} , В	i _{пл.} , мА/см ²	K·10 ² , г/м ² ·час
0.01	0.01Ca	0.765	1.340	0.680	0.27	-
0.01	0.05 Ca	0.780	1.325	0.680	0.22	-
0.05	0.05 Ca	0.790	1.325	0.680	0.20	1.74
0.10	0.05 Ca	0.800	1.320	0.670	0.25	1.32
0.20	0.05 Ca	0.850	1.320	0.670	0.27	1.22
0.50	0.05 Ca	0.875	1.280	0.700	0.35	-
0.01	0.01Sr	0.760	1.360	0.680	0.24	-
0.05	0.05 Sr	0.770	1.360	0.670	0.20	1.50
0.10	0.05 Sr	0.780	1.360	0.630	0.18	-
0.30	0.05 Sr	0.780	1.300	0.630	0.22	-
0.60	0.05 Sr	0.790	1.320	0.640	0.19	-
1.00	0.05 Sr	0.810	1.250	0.640	0.19	-
0.01	0.01Ba	0.750	1.340	0.650	0.22	-
0.05	0.05 Ba	0.750	1.320	0.640	0.20	1.07
0.10	0.05 Ba	0.760	1.320	0.635	0.22	-
0.30	0.05 Ba	0.775	1.300	0.630	0.19	-
0.60	0.05 Ba	0.780	1.300	0.630	0.19	-
1.00	0.05 Ba	0.810	1.280	0.650	0.18	-
Al (A6)	-	0.760	1.320	0.680	0.35	1.85

Необходимо указать, что более коррозионностойкими являются алюминиевые сплавы, легированные 0.05% щёлочноземельными металлами и легированные Mg с концентрациями в диапазоне от 0.05 до 0.2%. Измерение значений скорости коррозии некоторых сплавов в среде 3% NaCl + 0,1% H₂O₂ проведено с привлечением гравиметрического метода, результаты, полученные этим методом, коррелируют с электрохимическими данными исследований (таблица 3.5). При легировании алюминия магнием и ЩЗМ можно увеличить его коррозионную устойчивость на 30-50%.

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов и действие пластической деформации (значения деформации повышали до 80%) было изучено на примере образцов алюминиевых сплавов при постоянной концентрации щёлочноземельного металла (0.05%) и содержаниями Mg в широком диапазоне изменения его концентраций (таблица 3.6).

Исследования проводились потенциодинамическим (10 мВ/с) и гравиметрическими методами. При сравнении деформационных свойств полученных образцов сплавов с аналогичными свойствами чистого алюминия, когда электрохимические характеристики фиксировали, как до деформации, так и после деформации образцов сплавов, было определено, что после процесса деформации происходит сдвиг значений потенциалов коррозии в области более отрицательных величин, соответственно, при этом увеличиваются величины питтинговой устойчивости и, в целом, устойчивость исследуемых образцов сплавов.

Согласно результатам гравиметрических исследований можно также констатировать, что после деформации образцов сплавов величины плотностей токов полной пассивации имеют тенденцию снижаться, что, соответственно, улучшает величины коррозионностойкости образцов. Так, показано, что при деформации образцов алюминиевых сплавов их величины скорости коррозии на 30-50% ниже по сравнению с аналогичными величинами исходного алюминия. Этот факт можно объяснить тем, что коррозионные процессы при ориентированной структуре начинают развиваться параллельно поверхности, то есть параллельно вектору, по которому происходит процесс деформации [107].

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевых сплавов до (числитель) и после деформации (знаменатель)

Химический состав сплавов (Al-остальное), мас%		Электрохимические характеристики и скорость коррозии сплавов			
Mg	ЩЗМ	- $E_{св.кор.}$, В	- $E_{п.о.}$, В	$i_{пп}$, мА/см ²	$K \cdot 10^2$, г/м ² ·час
2,0	0,05 Ba	0,810/0,980	0,710/0,650	0,22/0,20	-
1,0	0,05 Ba	0,780/0,790	0,650/0,685	0,18/0,17	-
0,5	0,05 Ba	0,795/0,840	0,660/0,680	0,11/0,09	1,64/1,10
0,5	0,05 Ca	0,765/0,960	0,620/0,680	0,17/0,12	1,70/0,94
0,15	0,05 Sr	0,750/0,890	0,660/0,675	0,15/0,11	1,27/1,05
Al (A6)	-	0,735/0,815	0,660/0,695	0,24/0,18	1,85/1,58

Также формирование на дефектной поверхности образцов сплавов защитных пассивирующих плёнок замедляет коррозионные процессы, что можно объяснить тем, что деформации подвергается не только поверхности образцов, но и сами структуры кристаллических решёток в поверхностных слоях этих образцов [16, 107].

Согласно диаграмме, отражающей состояние тройных систем “Al-Mg-ЩЗМ”, все исследованные нами сплавы, содержащие до 1% магния, попадают в область твёрдого раствора магния и ЩЗМ в алюминии, то есть являются однофазными [25, 107]. Пик, относящийся к активному растворению данной фазы, обнаруживается на анодных потенциодинамических кривых сплавов (рисунок 3.1). Разные авторы по-разному истолковывают присутствие на потенциодинамической кривой данной системы данного пика, и также по-разному представляют его природу. Нами проведён анализ и обобщение трактовок различными авторами [10, 107] данного вопроса и определены следующие закономерности:

1. Пик на потенциодинамической кривой относится к активному растворению алюминия из твёрдого алюминиевого раствора, которое характеризуется образованием оксидов алюминия в составе защитной плёнки [107]. Оксидная защитная плёнка при её химическом растворении пассивирует алюминий, в результате чего происходит подщелачивание приэлектродных слоёв образцов и катодная поляризация.

2. Наличие пика на потенциодинамической кривой, существование в водных растворах гидроксида алюминия связывают с разложением алюминия. Катодная поляризация электрода способствует образованию гидроксида [107, 110]. Однако авторами [107, 109] показано существование пика и после выдерживания электрода при потенциалах -2.5 и -3.0 В, то есть в области, где по диаграмме для системы Al-H₂O-металл потенциал рН является термодинамически устойчивым и гидрид алюминия не должен образоваться.

3. Авторы [107, 111, 112] считают, что при катодном введении в алюминий и его сплавы щелочных металлов, а также при образовании в растворах хлоридов щелочных металлов интерметаллических соединений на потенциодинамической кривой происходит проявление пика, характеризующего разложение интерметаллических соединений, которые были образованы в результате катодной поляризации электрода. Данную точку зрения поддерживают также и авторы [107, 109]. Проведённые ими исследования в средах LiCl, NaCl, KCl, NH₄Cl и CaCl₂ показали, что для растворов хлоридов щелочных металлов характерно присутствие на потенциодинамической кривой данного пика, но в растворах CaCl₂ и NH₄Cl данный пик отсутствует.

При исследовании таких алюминиевых систем, как Li-Al, Na-Al, K-Al, Ca-Al показано, что интерметаллиды образуются только в системах Li-Al и Ca-Al, что касается систем Na-Al, K-Al, то здесь не происходит химического и механического взаимодействия компонентов в этих системах, поскольку данные системы являются системами монотектического типа [28].

Соответственно, мы считаем правильными утверждения авторов о том, что природа пиков на потенциодинамических кривых характеризуется тем, что

алюминий активно растворяется с поверхности сплавов и образуется оксидная плёнка, в результате чего происходит пассивация сплава [103, 107].

3.2. Влияние Zr, Ca и Ba на анодные характеристики сплавов алюминия

Растворение алюминия в нейтральных средах описывается уравнениями, которые приводятся ниже, согласно [102,112-114]:



Данный процесс основан на скорости доставки OH-ионов по электродным поверхностям. Кислород в нейтральных аэрированных растворах выполняет функцию деполяризатора. Восстановление кислорода на границе раздела фаз металл/раствор можно выразить следующим выражением:



Данный процесс зависит от диффузионных процессов кислорода, который растворяется в электролитическом растворе, к поверхности электродов. Данный процесс в итоге является определяющим для скорости коррозии металлов и сплавов. Промежуточным продуктом взаимодействия металлов с OH-ионами является гидратированный оксид алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), который осаждается на поверхности металлов или сплавов. Оксиды и гидроксиды алюминия различных модификаций имеют слабую растворимость в нейтральных средах, при этом в кислых и щелочных средах имеют высокую растворимость. Исходя из этого, в практике использования алюминия и его сплавов в качестве жидких растворов применяют в основном нейтральные растворы. В нейтральных растворах на поверхностях алюминиевых сплавов образуются оксидные плёнки, которые характеризуются сильными защитными свойствами, кроме того, нейтральность растворов способствует равномерному распределению очагов коррозии, и коррозия может возникать только на участках со слабой оксидной плёнкой или в местах её дефектов и деформации [113,114]. Для алюминиевых сплавов питтинговая коррозия является наиболее опасной, поэтому перед исследователями стоит задача по выбору коррозионных сред для испытаний образцов алюминия и его сплавов [114].

Как указывают авторы [115,116], на поверхности алюминия процессы коррозии усиливаются в щелочных средах, при величинах отрицательных потенциалов в диапазоне от -1,5 до -1,75 В. Также раскрыт механизм коррозионного процесса, который включает две последовательные стадии:



В данном случае отмечается, что для коррозионных процессов во всех щелочных средах характерна водородная деполяризация, механизм которой определяется присоединением к молекуле воды первого электрона на первой стадии выделения водорода.

Соответственно, можно констатировать, что если проблемы коррозионного поведения алюминия изучены в достаточной мере, то данные проблемы для алюминиевых сплавов, в частности легированных низкими содержаниями различных элементов, изучены слабо и недостаточно, что связано в основном со сложностями подбора состава сплавов и определении легирующих компонентов, которые усиливают антикоррозионные свойства этих сплавов.

Эта задача является достаточно сложной, потому что в настоящее время не имеется разработанных теорий, которые могут обосновать основные принципы антикоррозионного легирования сплавов, в частности алюминиевых. Имеющиеся в настоящее время предположения по данной проблеме относятся к вопросам снижения площади анодных или катодных участков на поверхностях сплавов и повышению стабильности сплавов путём исследования их термодинамических характеристик [3].

Наиболее эффективно повышение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов за счёт увеличения пассивности, то есть снижения скорости анодных процессов. С коррозионной точки зрения предпочтительно, чтобы структурная фаза сплавов, которая является упрочняющей сплавы, являлась именно анодной фазой по отношению к катодному фону сплавов. При этом эффективность коррозионной стойкости зависит также от снижения относительной площади анодной фазы. Снизить в сплавах площади их анодных поверхностей возможно созданием

сплавов с более упорядоченной структурой, где границы зёрен будут более тонкими и чистыми, а также повышением чистоты сплавов и использованием усовершенствованных методик по термической обработке алюминиевых сплавов [102]. Повышение в сплавах их анодной пассивируемости достигается за счёт увеличения в сплавах анодной составляющей, в частности, содержания легирующих компонентов, которые усиливают процессы пассивации сплавов [3, 4, 102]. Исходя из этого, в качестве анодной добавки в большинстве случаев используют Ba, Ca и Zr, так как они имеют более низкие значения электроотрицательности [102, 117], более высокое сродство к кислороду [118] по сравнению с чистым алюминием. Указанные элементы - Ba, Ca и Zr, как легирующие добавки, являются эффективными, потому что Zr – это переходной металл и его влияние на прочностные характеристики алюминиевых сплавов достаточно полно описывается в литературных источниках, кроме того, его добавки к алюминиевым сплавам оказывают положительное влияние на их жаростойкость и пластичность. ЩЗМ также обладают необходимыми модифицирующими и рафинирующими свойствами, которые также оказывают положительное влияние на коррозионностойкость алюминиевых сплавов и их физические и механические свойства [102, 119-122].

Нами для разработанных алюминиевых сплавов проведено исследование их коррозионностойкости и электрохимических характеристик (таблицы 3.7-3.9). Исследования проведены в кислой среде 0,01н HCl, а также в нейтральных средах 3% NaCl и NaOH (с концентрациями 0,01н и 0,1н). Для исследования было использовано оборудование – потенциостат марки “ПИ-50-1”, для потенциалов диапазон скорости развёртки составлял 2 и 10 мВ/с, исследование проводили согласно методическим рекомендациям, описанным в [120-121]. Кроме того, сплавы подвергались исследованию гравиметрическим методом. Результаты исследования представлены в таблицах 3.7-3.11.

Исследования влияния времени на величины электродных потенциалов сплавов системы Al-Zr показали, что цирконий, как легирующий компонент, способствует сдвигу величин потенциала свободной коррозии для алюминия в области более отрицательных величин. Показано, что величины электродных потенци-

алов после погружения образцов исследуемых сплавов в 3% электролитический нейтральный раствор хлорида натрия имеют высокие отрицательные величины, которые после 5-и или 10-и минутной выдержки в растворе сдвигаются в области более положительных величин. При выдержке образцов в растворе в течение одного часа величина потенциалов свободной коррозии становится равной стандартным потенциалам, это связано с тем, что в течение 1 часа на поверхности электродов образуется достаточно прочная оксидная плёнка (таблица 3.7).

Таблица 3.8 обобщает данные, имеющиеся по электрохимическим характеристикам для алюминиевых сплавов с Zr. Соответственно, величины потенциалов полной пассивации и питтингообразования при увеличении содержания в сплавах циркония сдвигаются в области более положительных величин. Кроме того, увеличиваются площади пассивных полей на потенциодинамических кривых, повышая таким образом для сплавов Al-Zr их коррозионностойкость. Добавки к алюминиевым сплавам не менее 0,3% Zr способствуют также снижению значений плотности тока начала пассивации и плотности тока полной пассивации в рассматриваемых сплавах.

Механизм действия циркония заключается в том, что являясь эффективным модификатором алюминиевого твёрдого раствора, он способствует измельчению структуры алюминия. Кроме того добавки Zr способствуют увеличению температуры, при которой в алюминиевых сплавах начинаются процессы рекристаллизации, после проведения деформационных процессов, что также способствует устойчивости твёрдых алюминиевых растворов.

При температуре неинвариантного превращения (660°C) растворимость циркония в твёрдом алюминии составляет 0,28 мас%. Добавки циркония положительно влияют на его электрохимические характеристики в пределах его растворимости в алюминии (0,1-0,3 мас%) (таблица 3.8).

Таким образом, полученные результаты показывают, что небольшие добавки циркония (до 0,1 мас%) могут использоваться для улучшения коррозионной стойкости алюминия.

Таблица 3.7

Изменения от времени потенциалов свободной коррозии сплавов “Al-Zr” в 3% растворе NaCl

Содержание Zr в Al, мас%	Изменение потенциалов (-E, В) от времени, мин					
	E _{начальн.}	1	5	30	60	E _{установ-ся}
0,0	1.095	1.050	0.935	.0810	0.750	0.735
0,01	1.020	0.920	0.820	0.720	0.720	0.720
0,10	1.160	1.100	0.109	0.960	0.910	0.870
0,30	1.140	1.120	0.109	0.960	0.920	0.890
0,50	1.040	1.020	0.980	0.940	0.920	0.890

Формирование защитной плёнки на поверхности малолегированных алюминиевых сплавов протекает медленно и завершается в течение 2-4 часов, иногда в течение одних суток, что видно из данных таблицы 3.9, в которой приводятся результаты изменения электрохимических характеристик, в частности, величин потенциалов свободной коррозии, которые были получены в 0,1н растворе NaOH. Согласно данным таблицы 3.9, по сравнению с исходным алюминием разработанные сплавы, легированные цирконием, отличаются более положительными величинами потенциалов свободной коррозии. И отмечается, что максимальные сдвиги потенциалов в область положительных величин отмечаются в диапазоне от 5 до 30 мин после помещения образцов в раствор NaOH.

Таблица 3.8

Значения электрохимических характеристик сплавов Al-Zr в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

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

Таблица 3.9

Величины потенциалов свободной коррозии алюминиевых сплавов с Zr, Ca и Ba в 0.1н растворе NaOH

Содержание Zr, Ca и Ba в Al, мас%			Изменение потенциалов (-Е, В) от времени, мин					
Zr	Ca	Ba	Е _{начальн.}	5	30	60	120	Е _{установ-ся}
0.01	0.03	-	1.510	1.380	1.352	1.342	1.320	1.312
0.01	0.05	-	1.510	1.385	1.356	1.346	1.323	1.318
0.01	0.02	-	1.480	1.345	1.225	1.183	1.160	1.145
0.01	-	0.04	1.515	1.485	1.465	1.455	1.453	1.453
0.01	-	0.04	1.500	1.428	1.388	1.383	1.383	1.383
0.01	-	0.04	1.510	1.442	1.405	1.394	1.386	1.383
0.01		0.06	1.500	1.420	1.400	1.397	1.395	1.395
Al (A5)	-	-	1.520	1.485	1.465	1.455	1.453	1.453

Для сравнения исследования изменения потенциалов свободной коррозии были проведены в растворах различных концентраций - 0,5н NaCl; 0,01н HCl и 0,01н NaOH. По результатам проведённых опытов также показано, что величины потенциалов свободной коррозии рассматриваемых сплавов во всех исследованных растворах имеет тенденцию к смещению в более положительные значения. Также показано, что для чистого алюминия сдвиг потенциалов проявляется более слабо по сравнению с аналогичными величинами для алюминиевых сплавов (таблица 3.10).

Также показано, что для алюминия и алюминиевых сплавов коррозионно-стойкость в кислой среде проявляется сильнее по сравнению со щелочной средой, что также видно из величин установившихся потенциалов свободной коррозии (соответственно, в кислой среде – 0.563 В, в щелочной – 1.335 В).

Проведено исследование электрохимических характеристик для образцов алюминиевых сплавов с различными концентрациями в них Zr, концентрации Ca и

Ва были в образцах постоянными, в 3% электролитическом растворе NaCl (таблица 3.11).

Таблица 3.10

Сравнительный анализ изменения потенциалов свободной коррозии для чистого алюминия и его сплавов в различных растворах

Раствор	Al и сплавы, мас%	Изменение потенциалов (-E, В) от времени, мин					
		E _{начальн.}	1	5	30	60	E _{установ-ся}
0.01н NaOH	Al (A6)	1.450	1.375	1.342	1.358	1.335	1.335
0.01н HCl	0.01 Zr 0.03 Ba	0.790	0.722	0.643	0.605	0.585	0.563
	Al (A6)	0.940	0.800	0.770	0.735	0.700	0.692
0.5н NaCl	0.01 Zr 0.03 Ba	1.200	1.020	0.825	0.775	0.755	0.745
	Al (A6)	1.095	0.935	0.840	0.815	0.795	0.785

Таблица 3.11

Величины электрохимических характеристик для сплавов Al с Zr, Ca, Ba в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

Химический состав сплавов (Al – остальное), мас%			Электрохимические характеристики					
			-E _{св.кор.}	-E _{нп.}	-E _{мп.}	-E _{по.}	i _{нп.}	i _{мп.}
Zr	Ca	Ba	В				мА/см ²	
0.01	0.05	-	0.750	1.450	1.320	0.680	1.50	0.10
0.05	0.05	-	0.760	1.460	1.370	0.670	1.10	0.10
0.10	0.05	-	0.775	1.450	1.380	0.650	1.65	0.11
0.30	0.05	-	0.780	1.450	1.310	0.650	1.70	0.14
0.50	0.05	-	0.820	1.450	1.250	0.640	2.10	0.15
0.01	-	0.05	0.770	1.400	1.320	0.670	1.70	0.11
0.05	-	0.05	0.795	1.420	1.320	0.650	1.40	0.10
0.10	-	0.05	0.800	1.440	1.380	0.670	1.50	0.11
0.30	-	0.05	0.815	1.440	1.380	0.680	1.60	0.13
0.50	-	0.05	0.825	1.450	1.380	0.680	2.00	0.13
Al (A5)	-	-	0.760	1.420	1.320	0.680	2.10	0.15

Как видно из таблицы 3.11, коррозионный потенциал при увеличении в сплаве содержания Zr сдвигается в область более отрицательных величин. При этом отмечено, что легирование Zr исследуемых образцов практически не изменяет величины потенциалов питтингообразования, но при увеличении содержания Zr происходит незначительное уменьшение в сплавах потенциалов полной пассивации. Кроме того, не отмечено уменьшение ширины пассивной области потенциодинамических кривых у сплавов, по сравнению с алюминием. Сплавы, особенно с концентрациями Zr в диапазоне от 0,01 до 0,1%, имеют более низкие величины плотностей токов начала пассивации и полной пассивации по сравнению с аналогичными величинами для чистого алюминия. В целом, можно констатировать, что легирование алюминиевых сплавов Zr улучшает коррозионностойкость этих сплавов.

При взаимодействии с растворёнными в алюминиевом сплаве газами, добавки Zr, Ca и В проявляют легирующие свойства, их введение в сплавы измельчает в сплавах микроструктуру. Межкристаллическая коррозия происходит в сплавах в основном на их поверхности, этот вид коррозии даже при высоких коррозионных нагрузках в агрессивных средах развивается слабо в модифицированных сплавах в отличие от немодифицированных сплавов [102].

Цирконий, как легирующая добавка в алюминиевых сплавах, не только повышает их коррозионную стойкость, добавки Zr способствуют увеличению температуры, при которой в алюминиевых сплавах начинаются процессы рекристаллизации, после проведения деформационных процессов, с получением после термической обработки не рекристаллизованной структуры или частично не рекристаллизованной структуры в образцах, что также соответственно усиливает механические свойства образцов и их коррозионностойкость [102].

Также разработанные образцы алюминиевых сплавов оптимальных составов исследовали на деформационные характеристики методом их прессования при степени деформации, равной 80%. В образцах после деформации отмечено снижение величин скорости коррозии. Так, скорость коррозии в исходном образце до

деформации была равна 0.0136 после процесса деформации эта величина снизилась до 0,0094 г/м²·ч [102].

3.3. Анодное поведение сплавов алюминия с цирконием, Микролегированных стронцием и церием

При исследовании влияния модифицирующих добавок к алюминиевым проводниковым сплавам и алюминиевым сплавам, используемых в производстве кабельных оболочек, внимание авторов должно быть направлено, как на влияние легирующих элементов на коррозионностойкость этих сплавов, так и на усиление прочностных, электрических и технологических свойств. Соответственно, в настоящее время переходные металлы, ЦЗМ и РЗМ нашли широкое применение в качестве легирующих компонентов к различным сплавам. Фронт работ, посвящённых положительному влиянию этих металлов на коррозионностойкость, как чистого алюминия, так и его сплавов, приведены в литературных источниках [72, 104, 107, 112, 119, 121, 124, 125].

Данный подраздел посвящён результатам исследования алюминиевых систем Al-Zr, Al-Zr-Sr и Al-Zr-Ce с целью выявления изменения их коррозионной устойчивости и электрохимических характеристик.

Исследования проводились в нейтральной (3% NaCl) и в щелочной (0,1н NaOH) средах электрохимическими методами. В щелочной среде поляризационные кривые снимались при скорости изменения потенциала 2мВ/с после установления потенциала свободной коррозии.

Показано, что в образцах алюминиевых сплавов происходит разрушение пассивной оксидной плёнки под воздействием галогенид-ионов, содержащихся в нейтральных растворах, что вызывает развитие процессов питтинговой коррозии сплавов. Стойкость сплавов к питтинговой коррозии оценивали по изменению значений на поляризационных анодных кривых, снятых для каждого образца сплавов, сравнивая полученные величины с величинами потенциалов питтингообразования, в связи с тем, что на поляризационных кривых не всегда можно увидеть образование в образцах сплавов питтинговой коррозии. Таким образом, в соответствии с работами [27, 72], величины потенциалов питтингообразования и вели-

чины потенциалов коррозии, полученные в аналогичных условиях для каждого образца сплавов, необходимо сопоставлять друг с другом.

Результаты исследования алюминиевых систем Al-Zr, Al-Zr-Sr и Al-Zr-Ce по выявлению изменения их коррозионноустойчивости и электрохимических характеристик приводятся в таблицах 3.12-3.14.

Исследовано также влияние времени на величины электродных потенциалов сплавов системы Al-Zr, и показано, что цирконий, как легирующий компонент, способствует сдвигу величин потенциала свободной коррозии для алюминия в области более отрицательных величин (см. таблицу 3.7). Показано, что величины электродных потенциалов после погружения образцов исследуемых сплавов в 3% электролитический нейтральный раствор хлорида натрия имеют высокие отрицательные величины, которые после 5-и или 10-и минутной выдержки в растворе сдвигаются в области более положительных величин. При выдержке образцов в растворе в течение одного часа величина потенциалов свободной коррозии становится равной стандартным потенциалам.

Для образцов алюминиевых сплавов с цирконием, легированных малыми концентрациями стронция и церия, исследованы их электрохимические характеристики (таблица 3.12). Как видно из таблицы 3.12, при увеличении концентрации Zr в составе рассматриваемых образцов происходят сдвиги величин потенциалов питтингообразования и величин потенциалов полной пассивации в области более положительных величин. Для данных процессов были построены потенциодинамические кривые, на которых отмечено расширение пассивной области образцов в диапазоне от 40 до 100 мВ. Также при легировании образцов сплавов цирконием с концентрацией не менее 0.3% Zr, отмечается снижение, как величин потенциалов плотности тока полной пассивации ($i_{пп}$), так и величин потенциалов плотности тока начала пассивации ($i_{нп}$).

Были выполнены исследования по легированию образцов алюминиевых сплавов Al-Zr (от 0.01 до 0.5% Zr) различными концентрациями Sr и Ce. При легировании указанных образцов Sr и Ce происходит сдвиг величин потенциалов свободной коррозии от -0.710 до -0.890 мВ, для исходных сплавов - Al-Zr - от -0.675

до -0.680 мВ, величины потенциалов питтингообразования также сдвигаются от 40 до 80 мВ. Максимальные сдвиги потенциалов питтингообразования отмечаются при совместном легировании стронцием и церием образцов алюминиевых сплавов Al-Zr.

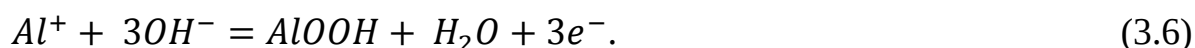
Таблица 3.12

Величины электрохимических характеристик для сплавов Al с Zr, Sr, Ce в 3% растворе NaCl (для потенциалов скорость развёртки равна 10 мВ/с)

Химический состав сплавов (Al – остальное), мас%			Электрохимические характеристики						
			-E _{св.кор.}	-E _{нп.}	-E _{мп.}	-E _{по.}	Скорость коррозии		
							i _{нп.}	i _{мп.}	K·10 ² , г/м ² ·ч
Zr	Sr	Ce	В				мА/см ²		
0.0	0.0	0.0	0.760	1.42	1.32	0.68	2.10	0.37	1.85
0.01	-	-	0.710	1.45	1.30	0.68	1.60	0.35	
0.05	-	-	0.750	1.46	1.37	0.67	1.60	0.30	
0.1	-	-	0.870	1.45	1.38	0.65	1.65	0.30	-
0.30	-	-	0.890	1.45	1.31	0.65	1.70	0.35	
0.50	-	-	0.890	1.45	1.25	0.64	2.10	0.45	
0.01	0.05	-	0.745	1.42	1.32	0.64	1.8	0.34	1.52
0.05	0.05	-	0.755	1.42	1.32	0.63	1.5	0.3	
0.10	0.05	-	0.790	1.44	1.32	0.65	1.6	0.30	
0.30	0.05	-	0.820	1.45	1.32	0.65	2.2	0.36	
0.50	0.05	-	0.830	1.45	1.35	0.65	2.5	0.46	
0.01	-	0.05	0.750	1.43	1.38	0.68	1.70	0.23	1.72
0.05	-	0.05	0.770	1.42	1.38	0.66	1.60	0.32	
0.10	-	0.05	0.815	1.43	1.35	0.65	1.60	0.30	
0.50	-	0.05	0.825	1.44	1.35	0.64	1.85	0.35	
0.01	-	0.10	0.745	1.41	1.36	0.65	2.30	0.29	-
0.05	-	0.10	0.825	1.45	1.35	0.64	2.00	0.21	
0.10	-	0.10	0.840	1.45	1.36	0.65	2.00	0.23	
0.05	0.05	0.05	0.680	-	-	0.60	-	0.15	
0.05	0.05	0.10	0.675	-	-	0.61	-	0.12	
0.05	0.10	0.05	0.685	-	-	0.64	-	0.18	

Для исследуемых образцов сплавов в 3% растворе NaCl величины потенциалов свободной коррозии близки к пассивному состоянию, согласно анализу построенных для данных процессов потенциодинамических кривых. При снятии потенциодинамических кривых в обратном направлении на них обнаруживаются петли гистерезиса, что свидетельствует об необратимости процессов образования в образцах сплавов слоёв пассивации. Для образцов чистого алюминия и образцов сплавов Al-Zr потенциодинамические кривые являются аналогичными, однако для образцов Al-Zr-Sr и Al-Zr-Ce величины плотностей токов пассивации несколько меньше по сравнению с аналогичными величинами для чистого алюминия и сплава “Al-Zr”. Данная закономерность характеризует снижение для исследуемых образцов снижение в щелочных растворах их скоростей растворения (таблица 3.13).

Для алюминия его коррозионная устойчивость в основном зависит от агрессивности окружающей среды и её способностей образовывать или растворять на поверхности металла защитную оксидную плёнку. Для алюминия агрессивность окружающей среды начинается при величине pH более 8,5. В [72, 112] исследовались процессы, при которых на поверхности алюминия происходит его растворение и химическое взаимодействие с кислородом воздуха с образованием оксидной плёнки. Обратный процесс химического растворения защитной оксидной плёнки протекает в случае, когда образец алюминия погружают в раствор NaOH, оксидная плёнка под воздействием OH-ионов начинает растворяться. Кроме того, защитная плёнка препятствует электрохимическому растворению алюминия, которое может начаться в случае разрыва или нарушения плёнки. Таким образом, анодное растворение алюминия можно представить в виде выражения:



В щелочной среде на поверхности рассматриваемых сплавов происходит утолщение и укрепление оксидной плёнки, которая становится толще с течением времени, следовательно, на поверхности сплавов происходит частичная пассивация, в связи с чем величины электродных потенциалов смещаются в области более положительных величин и, как следствие, коррозионностойкость сплавов по-

вышается. В течение 10 суток происходит максимальное смещение потенциалов в положительную область. Для исследованных сплавов особенности анодных и катодных потенциодинамических кривых имеют аналогичный вид по сравнению с кривыми чистого алюминия.

Таблица 3.13

Изменения от времени потенциалов свободной коррозии и плотности тока пассивации сплавов Al-Zr-Sr и Al-Zr-Ce в 0.1н растворе NaOH

Химический состав сплавов (Al - остальное), мас%				Потенциал (-E _{св. кор.} , В)					i _{п.п.} , мА/см ²
				свободной коррозии					
				началь- ный	сутки				
1	Zr	Sr	Ce		1	3	10	20	
2	0.05	-	-	1.59	1.21	1.12	1.01	0.98	0.44
3	0.05	0.05	-	1.51	1.11	1.11	0.96	0.97	0.40
4	0.05	0.10	-	1.44	1.10	1.07	0.96	0.94	0.40
5	0.05	0.15	-	1.53	1.08	1.05	0.95	0.95	0.46
6	0.05	-	0.05	1.48	1.14	1.07	0.96	0.93	0.39
7	0.05	-	0.10	1.52	1.14	1.08	0.95	0.96	0.45
8	0.05	-	0.15	1.54	1.17	1.08	0.96	0.94	0.51
9	0.05	0.05	0.05	1.50	1.07	1.01	0.94	0.93	0.34
10	0.05	0.10	0.05	1.50	1.11	1.05	0.95	0.93	0.36
11	0.05	0.05	0.10	1.50	1.10	1.08	0.95	0.94	0.41

Из проведённой серии экспериментов можно сделать заключение, что микродобавки Sr и Ce оказывают положительное действие на алюминиевые сплавы Al-Zr, опираясь на результаты, полученные при исследовании величин плотности тока пассивации, можно утверждать, что при легировании образцов указанных сплавов стронцием и церием (не менее 0.1% Sr и Ce) увеличивается коррозионностойкость образцов. Сплавы Al-Zr, легированные одновременно Sr и Ce, имеют минимальные величины плотности тока пассивации, что свидетельствует о их высокой

коррозионностойкости, что было также подтверждено методом гравиметрии при измерении величин скорости коррозии гравиметрическим методом. Наилучшие результаты коррозионноустойчивости для образцов были получены в щелочных растворах NaOH при pH, равной 11.6.

Также образцы данной серии испытаний были исследованы до и после термической обработки, показано, что наличие второй фазы в структуре образцов, её количество и природа не оказывают существенного влияния на величины потенциалов питтингообразования в образцах, что наглядно видно из таблицы 3.14.

Таблица 3.14

Электрохимические характеристики литых (числитель) и отожжённых при 773K сплавов систем Al-Zr-Sr и Al-Zr-Ce

№ сплава, состав из таблицы 3.13	В электролите 3% NaCl			В электролите 0.1н NaOH*	
	-E _{кор.} , В	-E _{по.} , В	i _{пт.} , мА/см ²	i _{пт.} , мА/см ²	Скорость кор- розии (К·10 ²), г/м ² ·ч
1	0.865/0.855	0.620/0.700	0.32/0.43	0.38	1.06
2	0.815/0.865	0.670/0.700	0.30/0.30	0.28	1.01
3	0.810/0.870	0.650/0.670	0.20/0.30	0.24	0.96
4	0.765/0.875	0.670/0.670	0.18/0.25	0.25	0.94
5	0.775/0.800	0.630/0.650	0.22/0.17	0.23	1.02
6	0.735/0.795	0.630/0.680	0.22/0.19	0.27	1.14
7	0.720/0.860	0.620/0.690	0.26/0.20	0.26	1.09
8	0.680/0.790	0.600/0.640	0.15/0.13	0.20	0.81
9	0.685/0.835	0.640/0.660	0.18/0.20	0.22	1.05
10	0.675/0.785	0.610/0.645	0.12/0.17	0.21	0.93
Al	0.735/0.760	0.680/0.680	0.37/0.37	0.32	1.23
* - данные для отожжённых сплавов.					

В течение 6 часов с последующей закалкой в холодной воде при температуре 500°C сплавы были гомогенизированы. В пределах от -0,600 до -0,700В находятся величины потенциалов питтингообразования. Выявлено, что термическая обработка

образцов оказывает значительное влияние на величины их потенциалов коррозии и потенциалы плотностей токов пассивации. Таким образом, основываясь на данных таблицы 3.14, можно заключить, что гомогенизирующая термообработка усиливает коррозионностойкость алюминиевых сплавов Al-Zr, легированных церием и совместно церием и стронцием. У сплавов, легированных только стронцием, отмечен рост скорости коррозии после термообработки в среде 3% NaCl. В щелочной среде у всех исследованных сплавов после термообработки наблюдается снижение плотности тока полной пассивации (таблица 3.14) по сравнению с таковым для литых образцов.

Таким образом, микролегированием цирконием, стронцием и церием с помощью потенциодинамического метода определено, что для рассмотренных образцов алюминиевых сплавов Al-Zr усиливается их коррозионноустойчивость.

3.4. Исследование коррозионно-электрохимических свойств низколегированных кальцием и церием алюминиевых сплавов

Как известно, для алюминия и его сплавов коррозионностойкость зависит от природы и содержания в сплавах легирующих компонентов, при этом легирование различными химическими элементами алюминия и его сплавов влияет на их неоднородность, увеличивая её. В [12, 27] отмечается влияние содержания легирующих элементов (не более 1.0%) на кинетические процессы, протекающие на электродах.

Также авторы [12, 27] считают, что коррозионные процессы в твёрдых сплавах распространяются равномерно. Но это предположение можно считать объективным лишь частично, потому что в твёрдых сплавах на их поверхности на атомарном уровне протекают коррозионные процессы, являющиеся гетерогенными и электрохимическими, относительно к каждому атому сплавов.

Авторы [27, 126] утверждают, что на отдельных специфичных участках поверхности происходит «основная» коррозия, эти участки поверхности имеют максимальную энергию, в результате чего коррозионный процесс легко проникает к поверхности сплава. К развитию питтинговой коррозии приводит локальное активирование пассивных поверхностей.

Исходные малолегированные сплавы Al+0,05Zr и Al+0,1Mg+0,05Zr легировались щёлочноземельными металлами (до 0,15%) и церием. Исследования проводились в среде 3% NaCl при скорости развёртки потенциала 10мВ/с и в среде 0,1н NaOH, устанавливая скорость развёртки потенциала, равной 2мВ/с. Полученные данные обобщены в таблицы 3.15-3.17.

Таблица 3.15

Влияние состава и термической обработки на электрохимические характеристики сплава Al-Zr-Mg (Mg 0,1%, Zr 0.05%), легированного кальцием и церием в среде 3% NaCl

Содержание Са и Се в сплаве, мас%		Электрохимические характеристики					
		до термообработки			после термообработки		
Са	Се	-E _{св. кор.,}	-E _{по.,}	i _{пп.,} мА/см ²	-E _{св. кор.,}	-E _{по.,}	i _{пп.,} мА/см ²
		В			В		
-	-	0,805	0,690	0,35	0,865	0,680	0,30
0,15	-	0,845	0,660	0,35	0,805	0,720	0,30
-	0,15	0,820	0,680	0,23	0,850	0,680	0,20
0,05	-	0,820	0,680	0,25	0,870	0,680	0,20
0,10	-	0,845	0,680	0,27	0,750	0,645	0,20
-	0,05	0,850	0,690	0,25	0,850	0,640	0,20
-	0,10	0,850	0,690	0,23	0,850	0,640	0,21
0,10	0,05	0,730	0,620	0,15	0,820	0,680	0,15
0,05	0,10	0,790	0,655	0,17	0,820	0,650	0,15
0,05	0,05	0,760	0,620	0,17	0,820	0,650	0,15

На рисунке 3.3 приведены потенциодинамические кривые, снятые в среде 3% NaCl для алюминия и его некоторых сплавов. Видно, что установившийся потенциал коррозии сплавов находится в области пассивного состояния. Потенциодинамические кривые образцов исследуемых сплавов практически идентичны аналогичным кривым, снятым для чистого алюминия, однако сплавы Al-Zr-Mg с

добавками Са и Се имеют величины плотностей токов пассивации несколько ниже по сравнению со сплавами Al-Zr-Mg, соответственно, исследуемые сплавы с добавками кальция и церия имеют более низкие скорости растворения в нейтральных растворах NaCl[72].

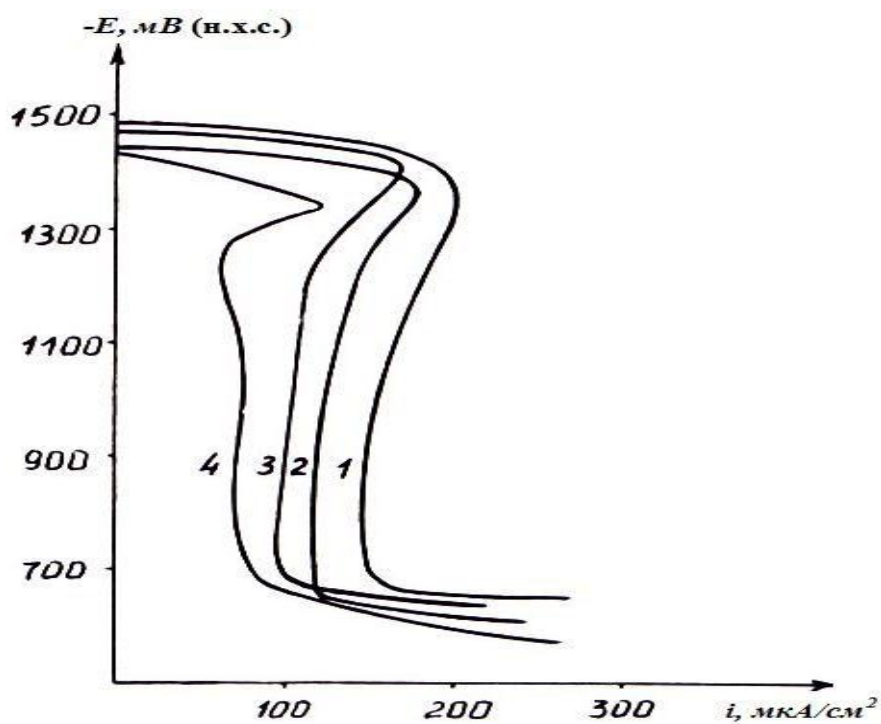


Рисунок 3.3. Потенциодинамические кривые (10мВ/с) алюминия марки А6 (1) и низколегированных алюминиевых сплавов (мас%): Al+0,1Mg+0,05Zr+0,15Са (2), Al+0,1Mg+0,05Zr+0,05Се (3), Al+0,05Zr+0,05Sr+0,05Се (4) в 3% растворе NaCl.

Активность среды, в которой находится алюминий, определяет его коррозионную стойкость и способность её к образованию или растворению защитной плёнки. Для алюминия и его сплавов щелочная среда, имеющая $pH > 8,5$ является наиболее активной.

В щелочной среде на поверхности рассматриваемых сплавов происходит утолщение и укрепление оксидной плёнки, которая становится толще с течением времени, следовательно, на поверхности сплавов происходит частичная пассивация, в связи с чем величины электродных потенциалов смещаются в области более положительных величин и, как следствие, коррозионностойкость сплавов повышается (таблица 3.16). Характер изменения потенциалов свободной коррозии во

времени в графическом виде для алюминия марки А6 и некоторых сплавов в различных средах представлен на рисунках 3.4 и 3.5.

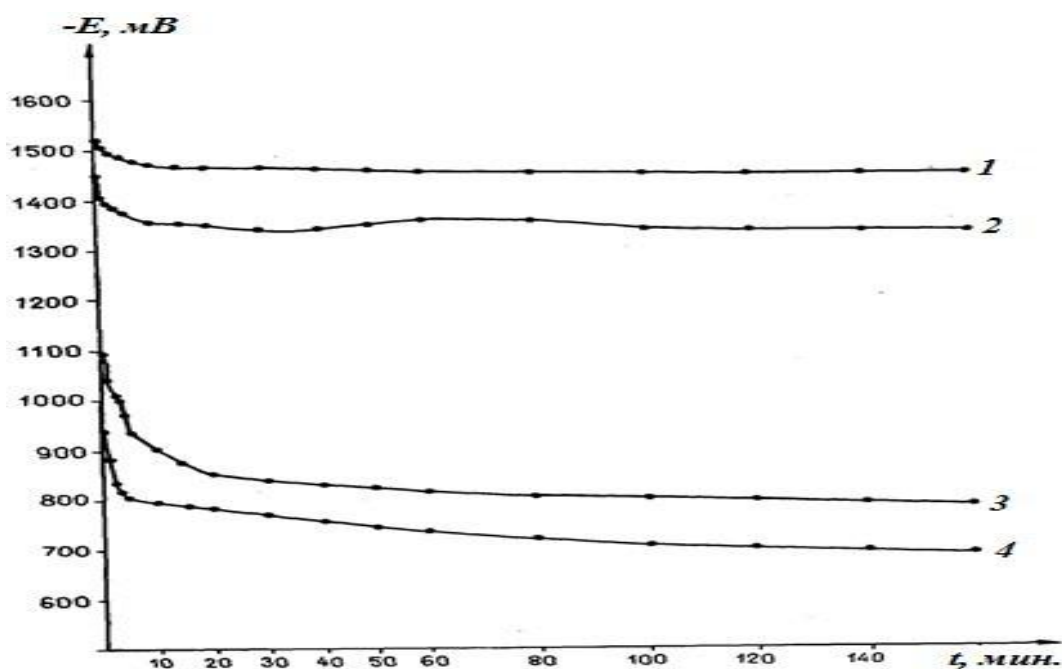


Рисунок 3.4. Изменение величин потенциалов свободной коррозии Al марки А6 во времени в средах: 0,1н NaOH; 0,01н NaOH; 3% NaCl; 0,01н HCl.

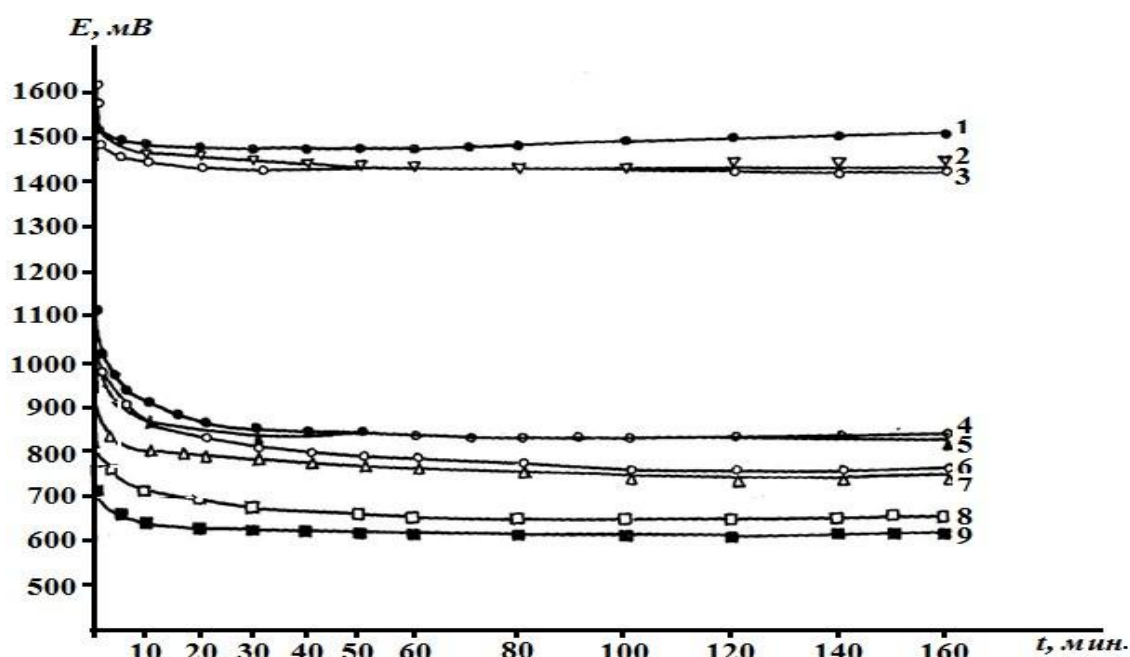


Рисунок 3.5. Изменение величин потенциалов свободной коррозии Al и рассматриваемых образцов сплавов в различных средах (1 - Al(A6); 2 - Al+0,1Mg+0,05Zr+0,02Ca(A); 3 - Al+0,1Mg+0,05Zr+0,02Ca+0,02Ce(Б) в среде 0,1нNaOH; 4 - Al(A6); 5 - сплав Б; 6 - сплав А в среде 3% NaCl; 7 - Al(A6); 8 - сплав Б; 9 - сплав А в среде 0,01н HCl).

На рисунке 3.6 приведены потенциодинамические кривые алюминия и сплавов в среде 0,1н NaOH. Полученные значения плотности тока пассивации свидетельствуют о повышении коррозионной стойкости алюминиевых сплавов при легировании до 0,1% кальцием и церием. Данное заключение сделано на основании того, что катодные и анодные кривые исследуемых образцов сплавов подобны кривым, которые сняты для чистого алюминия (таблица 3.16). Для сплавов, легированных одновременно кальцием и церием, наблюдаются минимальные величины плотностей тока пассивации, соответственно, сплавы “Al-Zr”, легированные одновременно Ca и Ce, имеют минимальные величины плотности тока пассивации, что свидетельствует о их высокой коррозионностойкости, что было также подтверждено методом гравиметрии при измерении величин скорости коррозии гравиметрическим методом. Наилучшие результаты коррозионноустойчивости для образцов были получены в щелочных растворах NaOH при pH, равной 11.6 (таблица 3.17).

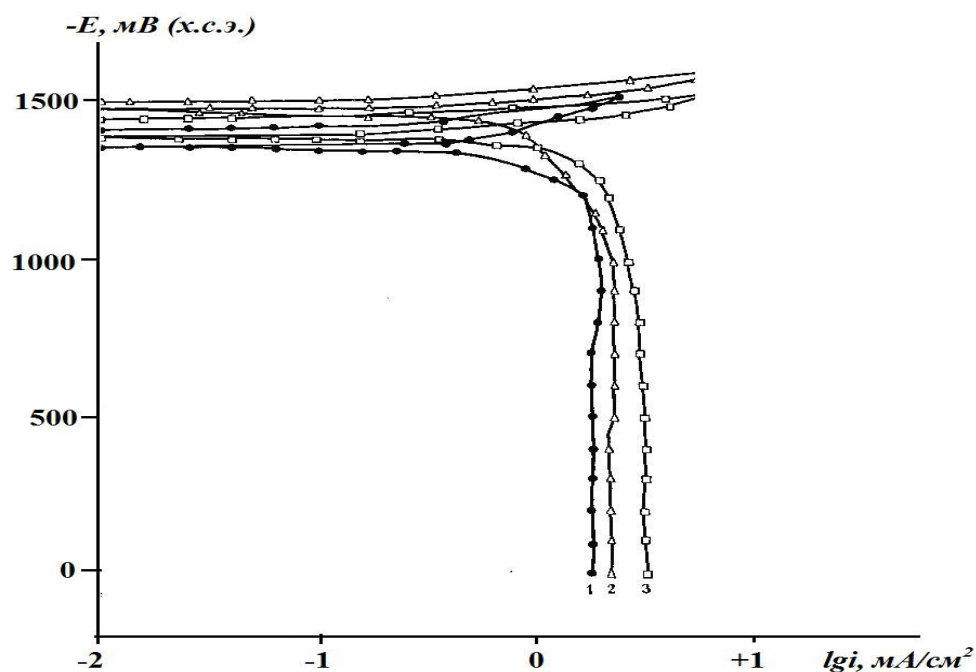


Рисунок 3.6. Потенциодинамические кривые (2мВ/с) низколегированных алюминиевых сплавов (мас%): 0,1Mg+0,05Zr+0,15Ca (1), Al+0,1Mg+0,05Zr+0,05Ca+0,05Ce (2), Al+0,05Zr+0,05Sr+0,05Ce (3) в среде 0,1н NaOH.

Изменение потенциалов свободной коррозии (-E,B) во времени сплава Al+0,1Mg+0,05Zr, легированного кальцием и церием, в среде 0,1н NaOH

Содержание Са и Се в сплаве, мас%		Потенциал свободной коррозии, В					і _{пп.} , мА/см ²
		начальный	сутки				
Са	Се		1	3	10	20	
-	-	1,545	1,277	1,220	1,105	0,970	0,44
0,15	-	1,480	1,145	1,095	0,975	0,965	0,40
-	0,15	1,322	1,245	1,210	1,070	0,930	0,48
0, 05	-	1,473	1,210	1,165	0,970	0,910	0,48
0,10	-	1,495	1,254	1,153	0,970	0,910	0,40
-	0,05	1,490	1,190	1,175	0,945	0,890	0,35
-	0,10	1,495	1,305	1,295	1,015	0,940	0,50
0,10	0,05	1,465	1,270	1,265	1,015	0,975	0,37
0,05	0,1	1,475	1,210	1,185	1,015	0,935	0,41
0,05	0,05	1,450	1,155	1,115	0,975	0,910	0,39

Также образцы данной серии испытаний были исследованы до и после термической обработки, показано, что соотношение фаз в структуре образцов, их количество и природа не оказывают существенного влияния на величины потенциалов питтингообразования в образцах, что наглядно видно из таблицы 3.17. Для проведения данной серии опытов образцы сплавов в течение 6 часов гомогенизировали при 500°C с последующей закалкой в холодной воде.

Значения потенциалов питтингообразования сплавов находятся в пределах от -625 до -680 мВ. Таким образом, термообработка значительно повлияла на величины электродных потенциалов (таблицы 3.15 и 3.17).

Смещение потенциалов свободной коррозии в более отрицательную область

для отдельных сплавов позволяет сделать вывод, что данные сплавы не будут подвергаться питтинговой коррозии в среде 3% NaCl. Соответственно, для алюминиевых сплавов Al-Zr с микродобавками Саи Секоррозионноустойчивость можно повысить в 1,5-2,0 раза гомогенизирующей термической обработкой и созданием щелочной среды, что видно по снижению величин плотностей токов пассивации (таблица 3.17).

Таблица 3.17

Влияние термообработки на электрохимические характеристики сплава Al+0,1Mg+0,05Zr, легированного кальцием и церием, в среде 0,1н NaOH

Содержание Са и Се в сплаве, мас%		Электрохимические характеристики и скорость коррозии				
		до термообработки			после термообработки	
Са	Се	-E _{св.кор.} , В	-E _{пас.} , В	i _{нп.} , мА/см ²	i _{пп.} , мА/см ²	K, г/м ² ·час
-	-	1,270	1,170	0,45	0,36	-
0,15	-	1,200	1,160	0,48	0,26	1,08
-	0,15	1,260	1,170	0,50	0,25	1,15
0,05	-	1,150	1,110	0,40	0,34	0,82
0,10	-	1,240	1,180	0,48	0,24	0,93
-	0,05	1,200	1,120	0,39	0,31	0,82
-	0,10	1,280	1,160	0,38	0,22	0,88
0,10	0,05	1,250	1,290	0,40	0,22	0,78
0,05	0,10	1,190	1,170	0, 35	0,21	0,91
0,05	0,05	1,150	1,110	0,38	0,18	0,72
Al	-	-	-	-	0,32	1,23

3.5. Физико-механические и электрохимические свойства низколегированных алюминиевых сплавов щёлочноземельными металлами и церием

Исследовано влияние легирования щёлочноземельными и редкоземельными металлами на механические и электрохимические свойства алюминиевых сплавов. Совместное введение в алюминий щёлочноземельных и редкоземельных металлов приводит к увеличению твёрдости, прочности и пластичности сплавов. Выше было показано, что введение этих легирующих металлов в пределах до 0,1 мас% приводит к снижению значений плотности тока пассивации, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости низколегированных алюминиевых сплавов.

Повышение физико-механических и коррозионных свойств алюминиевых сплавов, используемых в качестве кабельных изделий, возможно путём введения различных легирующих добавок. При разработке проводниковых сплавов необходимо выбирать легирующие добавки, которые наряду с увеличением прочностных и технологических свойств, повышали бы их коррозионную стойкость. К указанной цели приводит конкретно легирование алюминия редкоземельными металлами. Введение редкоземельных металлов совместно с цирконием обеспечивает высокую прочность, пластичность, жаростойкость электропроводных алюминиевых сплавов. Небольшие добавки щёлочноземельных металлов вызывают резкое повышение прочности алюминиевых сплавов, улучшает жидкотекучесть и пластичность, что объясняется их модифицирующим и рафинирующим действием.

В связи с этим от применения комплексного легирования щёлочноземельными и редкоземельными металлами предполагается значительное улучшение технологических, механических и коррозионных свойств алюминиевых сплавов.

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния добавок редкоземельных и щёлочноземельных металлов на механические, физические и коррозионно-электрохимические свойства алюминия с постоянным содержанием в нем циркония и магния. Для исследования были использованы алюминий марки А6 (содержание Si 0,12%, Fe 0,2% и остальное примеси), щёлочноземельные и редкоземельные металлы чистотой не менее 99,8%. Сплавы весом до 3 кг получали в печах

сопротивления в графитовых тиглях. Все легирующие компоненты вводились в расплав алюминия в виде лигатур на основе алюминия с добавками от 2 до 5% легирующих элементов при температуре 800-850°C. Литьё исследуемых сплавов проводилось в кокиль в виде клинообразной отливки, из которой в дальнейшем готовились образцы для механических испытаний в соответствии с ГОСТ 1497-73. Для достижения достаточно высокой прочности и сохранения повышенной пластичности все образцы предварительно перед проведением опытов термически обрабатывали в соответствии с режимом Т5 (закаливании в течение 90 минут при $t = 773\text{K}$, далее подвергали процессу искусственного старения в течение 180 минут при $t = 490\text{K}$). Содержание циркония и магния в сплавах оставалось постоянным – 0,05 и 0,1% (по массе), соответственно.

Таблица 3.18

Физико-механические свойства низколегированных щёлочноземельными металлами и церием алюминиевых сплавов

Состав сплавов (Al-остальное), мас %				Механические свойства			Удельное электро- сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot 10^{-8}$	
Mg	Zr	ЩЗМ	Ce	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	НВ, МПа	до термо- обработки	после термо- обработки
0,1	0,05	0,05 Ca	0,05	68	27,7	287	3,09	3,27
0,1	0,05	0,10 Ca	0,05	73	29,5	264	3,26	3,53
0,1	0,05	0,15 Ca	0,02	75	32,2	275	3,78	4,18
0,1	0,05	0,04 Ca	0,15	65	24,8	257	3,14	3,54
-	0,05	0,10 Sr	0,02	65	25,5	262	27,3	2,85
-	0,05	0,15 Sr	0,02	65	24,7	278	2,85	3,05
-	0,05	0,05 Sr	0,05	65	25,5	268	2,78	2,84
-	0,05	0,03 Sr	0,10	68	30,0	280	2,93	2,94
Al (A6)	-	-	-	62	25,5	220	2,86	-

Из каждой плавки в нагретую графитовую изложницу отливали цилиндрические образцы диаметром 0.8 см и высотой 15 см.

Результаты исследования механических свойств сплавов представлены в таблице 3.18.

Как видно, при постоянном содержании магния, циркония, церия и увеличения кальция наблюдается рост пластичности сплавов, что свидетельствует о его хороших пластифицирующих свойствах. Увеличения содержания церия и стронция до 0,15% приводит к уменьшению прочности и пластичности сплавов, что объясняется их низкой растворимостью в алюминии. При концентрациях легирующих элементов более 0,1% наблюдается выделение интерметаллидов $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ и SrAl_4 , присутствие которых в испытываемых образцах сплавов при увеличении их твердости снижает их пластичные свойства сравнительно с аналогичными свойствами чистого алюминия.

Отмечено усиление прочностных и пластических свойств образцов алюминиевых сплавов с концентрациями Sr не менее 0,1%. Максимальные значения прочности и твердости наблюдаются у сплавов, одновременно легированных щелочноземельными и редкоземельными металлами.

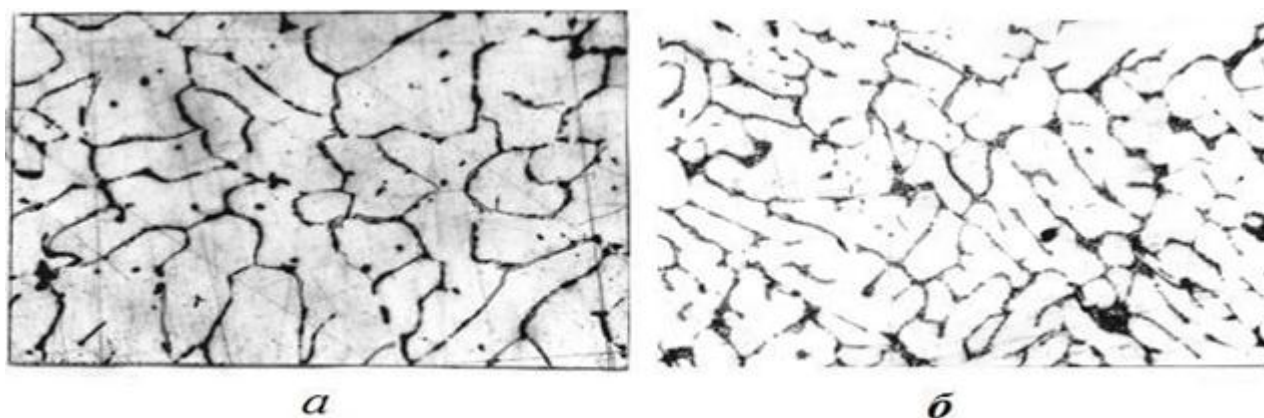


Рисунок 3.7. Микроструктуры (x250) низколегированных алюминиевых сплавов: а) $\text{Al}+0,1\text{Mg}+0,05\text{Zr}+0,15\text{Ca}$; б) $\text{Al}+0,1\text{Mg}+0,05\text{Zr}+0,1\text{Ca}+0,05\text{Ce}$.

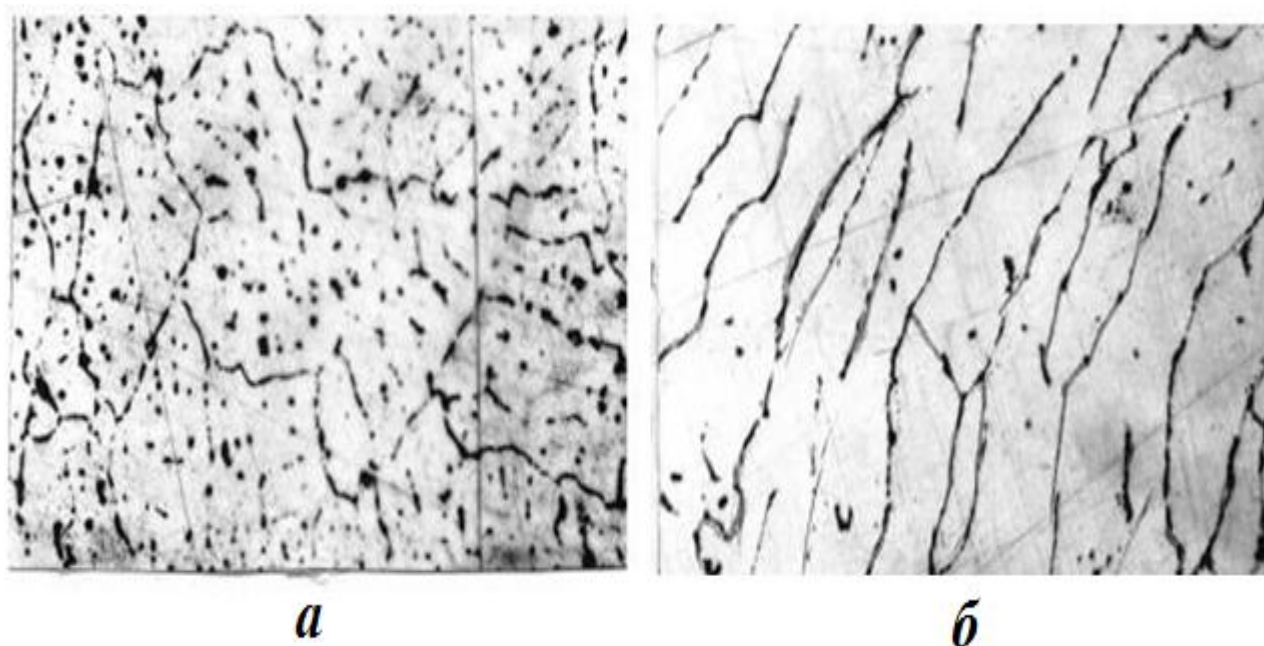


Рисунок 3.8. Микроструктуры (x250) низколегированных алюминиевых сплавов: а) $\text{Al}+0,05\text{Zr}+0,15\text{Ce}$; б) $\text{Al}+0,05\text{Zr}+0,1\text{Ce}+0,05\text{Sr}$.

Исследование микроструктуры образцов сплавов показывает, что при введении церия твёрдый раствор алюминия приобретает пластинчатую структуру, а добавки щёлочноземельных металлов приводят к его измельчению (рисунки 3.7 и 3.8). Таким образом, эффект модифицирования алюминиевого твёрдого раствора щёлочноземельными металлами может быть усилен введением церия. По сравнению с чистым алюминием, образцы сплавов характеризуются более высокими механическими свойствами.

Учитывая тот факт, что алюминиевые сплавы для проводников и кабельной техники подвергаются нагреву и деформации в процессе изготовления из них изделий, особое внимание было уделено исследованию влиянию указанных факторов на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов в нейтральной (3%NaCl) и щелочной (0,1н NaOH) средах. Результаты исследования представлены в таблицах 3.19 и 3.20.

Для всех образцов сплавов отмечается, что величины потенциалов полной пассивации и свободной коррозии сдвигаются в области более положительных величин, характеризуются также меньшими значениями плотностей токов полной

пассивации (i_{nn}) и, соответственно, скоростью коррозии до и после термообработки (таблица 3.19).

Термообработка образцов исследуемых сплавов оказывает положительное воздействие на их коррозионную стойкость, что объясняется улучшением гомогенности структуры образцов сплавов, снижением внутренних напряжений в образцах и другими факторами.

Таблица 3.19

Влияние термообработки на коррозионно-электрохимические характеристики (0,1NNaOH) низколегированных щёлочноземельными металлами и церием алюминиевых сплавов

Состав сплавов (Al - остальное), мас%				Электрохимические свойства (х.с.э.)				
				до термообработки			после термообработ- ки	
Mg	Zr	ЩЗМ	Ce	-Е _{св. кор.}	-Е _{пас.}	i _{ин.} , мА/см ²	i _{ин.} , мА/см ²	скорость коррозии, г/м ² ·ч
				В				
0,1	0,05	0,05 Ca	0,05	1,150	1,100	0,38	0,18	0,72
0,1	0,05	0,10 Ca	0,05	1,250	1,290	0,40	0,22	0,78
0,1	0,05	0,15 Ca	0,02	1,140	1,140	0,46	0,25	0,94
0,1	0,05	0,04 Ca	0,15	1,200	1,130	0,50	0,27	1,09
-	0,05	0,10 Sr	0,02	1,110	1,150	0,40	0,22	1,05
-	0,05	0,15 Sr	0,02	1,110	1,140	0,40	0,24	0,93
-	0,05	0,05 Sr	0,05	1,180	1,210	0,35	0,20	0,81
-	0,05	0,03 Sr	0,10	1,160	1,170	0,36	0,21	0,96
Al-A6	-	-	-	1,300	1,250	0,43	0,32	1,23

Коррозионно-электрохимическое поведение образца алюминия (А6) и образцов исследуемых сплавов, а также воздействие на них пластической деформации (значения деформации повышали до 80%) было изучено в нейтральной среде 3% NaCl (таблица 3.20). Величины потенциалов свободной коррозии сплавов находятся в пассивной области, то есть между величинами потенциалов полной пассивации ($E_{\text{пн}}$) и величинами потенциалов питтингообразования ($E_{\text{по.}}$).

Таблица 3.20

Изменение коррозионных и электрохимических характеристик алюминиевых сплавов, низколегированных щёлочноземельными металлами и Се в растворе 3% NaCl от воздействия деформации

Состав сплавов (Al - остальное), мас%				Электрохимические свойства до(числитель) и после (знаменатель) деформации				
Mg	Zr	ЩЗМ	Се	- $E_{\text{св. кор.}}$	- $E_{\text{пп.}}$	- $E_{\text{по.}}$	$i_{\text{пп.}}$	Скорость коррозии $K \cdot 10^2$, $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$
				В			мА/см^2	
0,1	0,05	0,05 Ca	0,05	0,765/ 0,960	1,380	0,62/ 0,680	0,17/0,12	1,36/0,94
-	0,05	0,05 Ca	-	0,760/ 0,890	1,320	0,660	0,20	1,43/1,05
-	0,05	0,05 Ca	0,05	0,785/ 0,890	1,380	0,690/ 0,675	0,15/0,11	1,39/0,98
-	0,05	0,02 Ba	0,02	0,760/ 0,870	1,360	0,680/ 0,660	0,19/0,14	-
-	0,05	0,05 Sr	0,05	0,750/ 0,815	1,370	0,620/ 0,680	0,15/0,11	1,27/0,85
-	0,05	0,05 Sr	0,10	0,760/ 0,895	1,350	0,610/ 0,670	0,10/0,12	-/1,20
Al (A6)	-	-	-	0,735/ 0,815	1,320	0,680/ 0,695	0,24/0,13	1,85/1,58

Сплавы характеризуются меньшими значениями скоростей коррозии и плотностями токов полной пассивации. Пластическая деформация сплавов способствует улучшению коррозионной стойкости сплавов и алюминия.

3.6. Исследование статической прочности алюминиевых кабельных оболочек и из алюминиевого сплава АМг0,12Ст0,02

В данной серии опытов были изготовлены из слитков с содержанием примесей $\leq 0,05\%$ алюминиевые кабельные оболочки в соответствии с требованиями ГОСТ 24641-81, соответственно для получения слитков использовали алюминий марок А6 и А7, согласно ГОСТ 11069-74 «Алюминий первичный, марки». Для изготовления оболочки кабеля планируется внедрение сплава марки АМг0,12Ст0,02, согласно технических условий ТУ 48-0108-62/0-69х по методике авторов [71, 127].

Показатели прочности и деформации кабельных оболочек из приведённых выше материалов были определены растяжением испытываемых образцов. Образцы оболочек для исследования вырезались в соответствии с ГОСТ 1497-73 «Металлы, методы испытаний на растяжение» и методическим рекомендациям [71, 127]. Образцы по длине кабеля были вырезаны по 3 штуки на расстоянии каждые 10 метров, вырезали внутри первой прессовки, учитывая, что кабельная оболочка по всей своей длине имеет неоднородные механические свойства. После подготовки образцов испытания на растяжение проводили во Всероссийском научно-исследовательском институте кабельной промышленности (ВНИИКП) Российской Федерации на оборудовании «Разрывная машина Instron 1195» производства Великобритании.

Таблица 3.21

Величины статической прочности алюминия и сплава АМг0,12Ст0,02, согласно [71, 127]

№п/п	Материал	σ _{0,2}	σ _B	δ %
		МПа		
1	А6	58±3.0	80±3.0	23±2.0
2	А7	52±1.0	72±2.0	25±2.0
3	АМг0,12Ст0,02	66,7±3.0	92±2.0	21±1.0

Для алюминия марок А6 и А7 и полученных из сплава АМг0,12Ст0,02 образцов были определены величины относительного удлинения, временного сопротивления при растяжении (σ_B), а также минимальные величины условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), которые после соответствующей статистической обработки были объединены в таблице 3.21.

Как показывают результаты эксперимента, для сплава АМг0,12Ст0,02 его деформационные и прочностные характеристики, в частности, величины ($\sigma_{0,2}$) выше на 15-22% по сравнению с аналогичными величинами для алюминия марок А6 и А7. При этом показано для сплава АМг0,12Ст0,02 снижение величин предела прочности (σ_B) на 13-22% и величин (σ_B) на 2-4% по сравнению с контрольным образцом из чистого алюминия.

При деформации материалов и сплавов выше их пределов упругости, зависимости в системе “напряжение-деформация” можно рассчитать по построенным для этих сплавов кривым упрочнения, которые могут быть аппроксимированы степенными или линейными зависимостями. Построение кривых упрочнения для чистого алюминия и его сплавов, в частности сплава АМг0,12Ст0,02 происходило в зависимости от конкретных температурных и скоростных условий деформации, поскольку напряжения, которые вызывают пластические деформации, также находятся в зависимости от температурных и скоростных условий деформации.

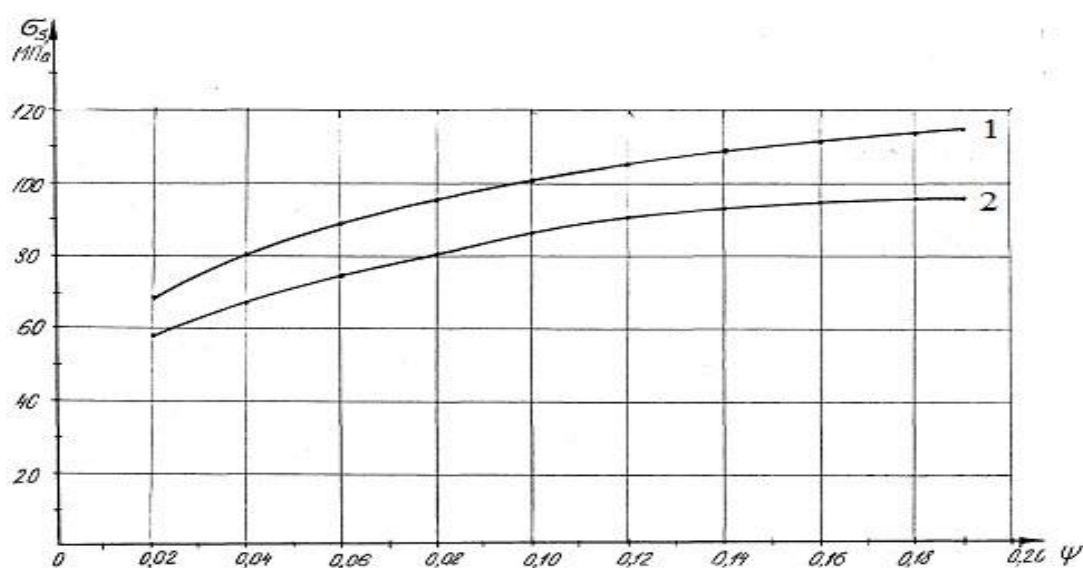


Рисунок 3.8. Кривые упрочнения, полученные для сплава АМг0,12Ст0,02 (1) и контрольного образца из алюминия А6 (2).

В процессе эксперимента для образцов из алюминия марки А6 и сплава АМг0,12Ст0,02 были построены их кривые упрочнения, из хода которых можно констатировать, что сплав АМг0,12Ст0,02 имеет более лучшие противодеформационные свойства. Для алюминия марки А6 кривые упрочнения $\sigma_{\text{в}}=80,0$ МПа, для алюминиевого сплава АМг0,12Ст0,02 (АС–1) $\sigma_{\text{в}}=90,0$ МПа (рисунок 3.8).

Для определения в процессе деформации приближённых зависимостей линейной аппроксимации применяют кривые упрочнения, с помощью которых можно определить в деформационном процессе влияние упрочняющего фактора, согласно выражению:

$$\sigma_S = \sigma_{T^0} + \Pi\Psi, \quad (3.7)$$

в котором: σ_S – напряжение текучести сплавов, Н/мм;

σ_{T^0} – экстраполированный предел текучести;

Π – модуль упрочнения;

Ψ – относительное уменьшение площади поперечного сечения, мм.

Далее определяли относительное уменьшение площади поперечного сечения (Ψ), согласно выражению:

$$\Psi = \frac{F_0 - F}{F_0}. \quad (3.9)$$

Кроме выражений (3.7) и (3.8) в деформационных процессах зависимости напряжения текучести достаточно полно выражают степенные функции:

$$\sigma_S = c \cdot \Psi^n, \quad (3.9)$$

в котором величины c и n также вычисляют по формулам, соответственно:

$$c = \frac{\sigma_{\text{III}}}{\Psi_{\text{III}}^n}; \quad n = \frac{\Psi_{\text{III}}}{1 - \Psi_{\text{III}}}.$$

3.7. Изучение динамической прочности кабельных алюминиевых оболочек и из сплава АМг0,12Ст0,02

Максимальные напряжения для кабельных алюминиевых оболочек при протягивании кабелей по углу поворота кабельной выражаются зависимостями, через которые для оболочек кабеля определяют их минимальную толщину при имеющемся на протяжении трассы одном повороте. Как отмечают авторы в [71], механизмы разрушения в прокладке кабелей имеют существенные различия. Так, один

из механизмов разрушения определяет знакопеременные циклические нагрузки в кабеле, другой механизм разрушения ответственен за статистические нагрузки, которыми сопровождается прокладка кабелей и их дальнейшая эксплуатация.

В данном подразделе рассмотрены некоторые прочностные характеристики кабельных оболочек, изготовленных из алюминия марки А6 и алюминиевого сплава АС-1, кроме того, изучено знакопеременное циклическое нагружение и проведён анализ полученных результатов.

3.7.1. Изучение стойкости кабельных оболочек к перегибам без тяжения

Изучение кабельных оболочек на их стойкости к перегибам выполнялись в соответствии с ГОСТ 24641-81 (п. 4.7). Согласно данному ГОСТУ, образцы кабеля отбирали в соответствии с размерами наружного диаметра кабеля, длина образца должна быть в 60 и более раз больше, чем наружный диаметр кабеля. Для определения характеристик стойкости кабель сначала наматывали на цилиндр. Ø цилиндра вычисляли согласно выражению:

$$D_{\text{ц}} = 25(D + d),$$

в котором: $D_{\text{ц}}$ – Ø цилиндра, мм;

D – Ø оболочки внешний, мм;

d – Ø диаметр токопроводящей круглой жилы, мм.

Затем кабель разматывали с цилиндра и выпрямляли, далее после поворота вдоль его продольной оси снова наматывали на цилиндр, при этом кабель должен соприкоснуться с цилиндром по образующей линии, которая смещается на угол не менее 180 градусов. Затем провод сматывали и распрямляли.

Кабели, которые имеют алюминиевую гладкую оболочку, изгибали по данной методике дважды.

Выдерживают испытание те образцы кабеля, в которых при визуальном осмотре на оболочках после испытаний на изгиб не появляются трещины. Такие образцы считаются прошедшими испытания при напряжениях, которых предусматриваются в ГОСТах или ТУ на данные кабели.

В основном рассматриваются и учитываются деформационные, энергетические и силовые критерии разрушений при определении устойчивости образцов к

циклическим нагрузкам. Когда нагрузки слабые и образцы разрушаются незначительно, принято применять все три указанных критерия. Когда разрушающие номинальные напряжения равны не выше 0,6 от пределов текучести данного материала ($\sigma_{0,2}$), то применяют энергетические и деформационные критерии, а при пределах текучести ($\sigma_{0,2}$) выше 0,7-1,0 используют критерии силовые.

Соответственно, при известных зависимостях для каждого конкретного материала необходимо учитывать множество различных факторов: его реальные физические параметры и поведение при нагрузках; исследовать протекание разрушений в трёх измерениях; учитывать время под нагрузкой, температуру среды, скорость приложения нагрузки, материала в 3-х измерениях, скорость, температуру и время приложения нагрузки, непрерывность или прерывность разрушительного процесса при нагрузках [71, 128]. В настоящее время для материалов и развития в них макро- и микродефектов отсутствует аналитическая база по решению фундаментальных задач упругости и пластичности материалов.

Американский физик Роберт Уильям Бойд в 1972 году отмечал, что настало время переосмыслить проблему прочности материалов, разработать экспериментальные и теоретические методы повышения прочностных характеристик материалов на основании современных сканирующих микроскопов, компьютерных технологий и других инновационных исследовательских методов [71, 128].

Авторы работ [71, 128] экспериментальными методами оценивали степени стойкости оболочек кабелей с применением современного оборудования и приборов, в частности, проводили исследования с помощью универсального сканирующего микроскопа “РЭМ” японского производства.

Из оболочек кабелей вырезали образцы плоской формы длиной 5,0 см и шириной 3,0 см, вырезку проводили вдоль кабелей. Для исследования использовали оболочку кабеля из сплава АМг0,12Ст0,2 и в качестве контрольного образца оболочку алюминиевого кабеля (из алюминия марок А6, А7). Образцы исследовали на перегиб в начале испытания, исследования проводились на разрывной машине “Instron-1195” с использованием специального приспособления в ВНИИ КП РФ.

Испытания полученных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 1579-80 «Проволока. Метод испытаний на перегиб», согласно которому определяли основные параметры нагружения для образцов. Требования для определения параметров были следующие:

- перегибы с частотой $\leq 25 \text{ мин}^{-1}$;
- симметричный и циклический режим испытаний, с постоянной величиной амплитуды полной деформации;
- для максимальных напряжений изгиба диапазон составлял 60.0-75.0 МПа.

На миллиметровой бумаге фиксировали зависимость силы сопротивления образцов изгибу от значений амплитуды полной деформации, значения которой находились в диапазоне примерно 1.0-5.0%.

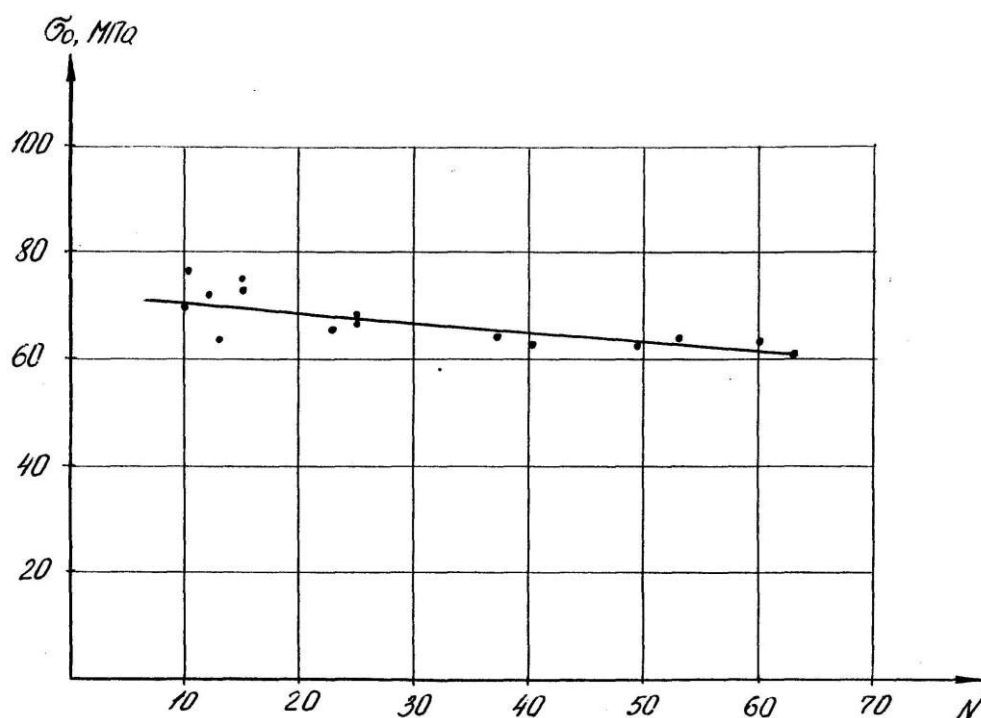


Рисунок 3.9. Кривая устойчивости к симметричным перегибам для алюминия А6.

Для окончательного разрушения образцов величина циклического напряжения (σ_0) принималась равной 0.75. Значение σ_0 показывало напряжение на 1-ом полуцикле. Затем обработку полученных результатов проводили по методу наименьших квадратов, на основании которых, используя коэффициенты уравнений регрессии a и b для сплава АМг0,12Ст0,02 и алюминия марки А6 были по-

строены их кривые устойчивости к симметричным перегибам (рисунки 3.9 и 3.10). Соответственно, для алюминия марки А6:

$$\sigma = 74 - 0,23N \quad (N - \text{число циклов до разрушения плоского образца}), \quad (3.10)$$

для сплава АМг0,12Ст0,02:

$$\sigma = 76,52 - 0,23N. \quad (3.11)$$

Далее находили величины коэффициентов регрессии согласно выражения:

$$b = a - eN.$$

Согласно полученным результатам, устойчивость к перегибам для образцов, изготовленных из сплава АМг0,12Ст0,02 выше на 25% по сравнению с образцами из алюминия А6 при $\sigma_0 = 65.0$ МПа. Кроме того, показано, что чем выше величины σ_0 , тем выше устойчивость образцов из сплава АМг0,12Ст0,02, которая при величине $\sigma_0 = 70$ МПа выше аналогичного показателя для образца из алюминия на 10-15 МПа.

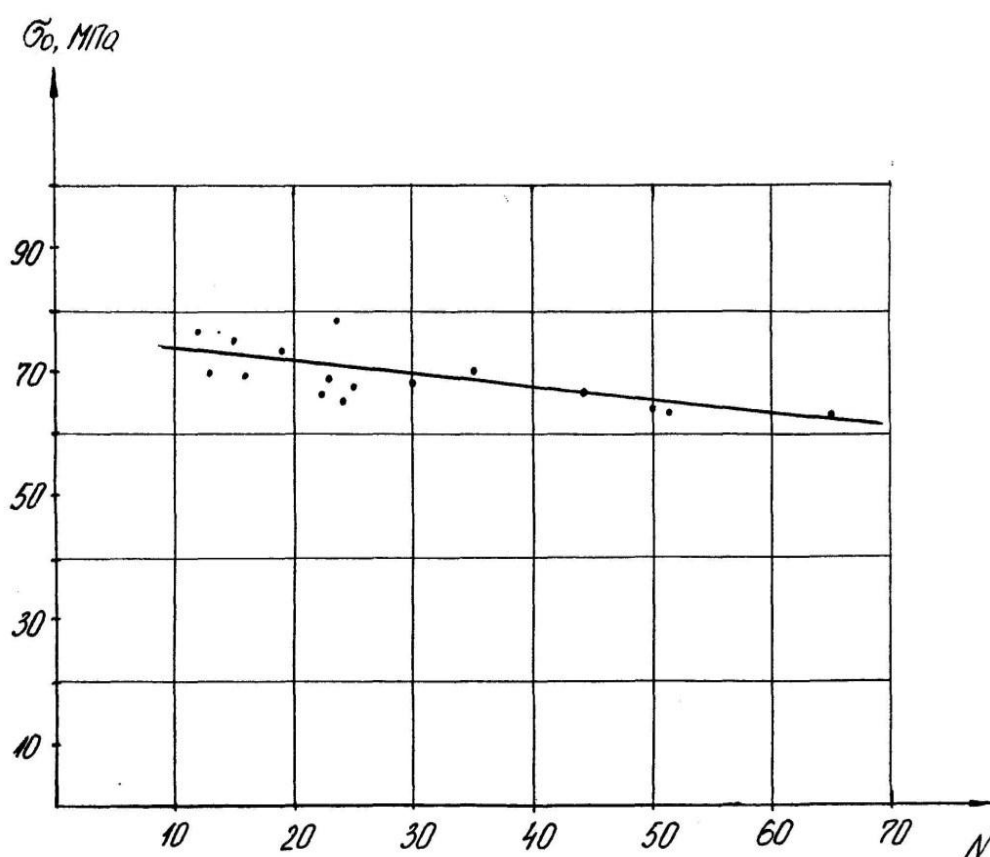


Рисунок 3.10. Кривая устойчивости к симметричным перегибам для сплава АМг0,12Ст0,02.

Таблица 3.22

Устойчивость к перегибам без тяжения для различных кабельных оболочек из алюминия, согласно ГОСТ 24641-81 (п. 4.7)

Марка кабеля	Средняя толщина алюминиевой оболочки, мм	Радиус перегибов		Количество циклов до разрушения алюминиевой оболочки, фактическое	Количество циклов до разрушения алюминиевой оболочки, расчётное по выражению (3.10)
		по СНИП	фактический		
ААГу 3х1201 кВ (ОЖ) в алюминиевой оболочке с толщиной по ГОСТ 24641-81	1.88	375	360	10*	-
	1.56	-	-	10*	-
	1.56	-	-	10*	-
ААГу 3х1201 кВ (ОЖ) в алюминиевой оболочке с толщиной по ВДЕ 0255/П-72	1.4	-	-	11*	-
	1.38	-	-	6	6.9
	1.05	-	-	5	4.3
ААГу 3х150-1 кВ (многопроволочный) в алюминиевой оболочке с толщиной по ГОСТ 24641-81	1.65	445	360	5*	-
	1.63	-	-	6	-
	1.54	-	-	5	-
	1.58	-	-	5	4.38
	1.54	-	-	4.5	5.0
	1.49	-	-	4.5	3.75
ААГу 3х150-1 кВ в сплаве АМг0,12Ст0,02 с толщиной оболочки по ГОСТ 24641-81	1.4	-	-	4.5	3.2
	1.39	-	-	5	-
* Кабели с толщиной алюминиевой оболочки, принятой в качестве базовой, для расчёта по выражению (3.10).					

Цикл испытаний на перегибы для образцов сплавов АМг0,12Ст0,02 и контрольного образца из алюминия А6 были проведены на гибочной машине, специ-

ально сконструированной для проведения данных опытов. Полученные результаты обобщены в таблицу 3.22.

Соответственно, для выдерживаемых образцов задавались различные значения напряжения σ_0 , величины которых затем сравнивались по числу циклов.

Из таблицы 3.22 видно (графы 5-6), что вычисленное количество циклов и их фактическое количество практически совпадают (в пределах до одного цикла). Вычисление количества циклов проводилось согласно эмпирическому выражению:

$$N = \frac{t_i^3}{t_0^3} \cdot N_0, \quad (3.12)$$

в котором: N_i - вычисленное количество циклов, необходимого для разрушения образцов оболочек;

t_i - толщина оболочки кабеля, выбранная произвольно или предлагаемая для опытов, мм;

t_0 - базовая толщина конкретного образца оболочки кабеля, мм;

N_0 - полученное в эксперименте для базового образца оболочки кабеля количество циклов до разрушения оболочки.

Таким образом, образцы кабельных оболочек из сплава АМг0,12Ст0,02 показали более высокую фактическую устойчивость, значения которой превышают аналогичную величину для контрольного образца из алюминия А6. Можно предположить, что данное повышение устойчивости зависит от усиления механических свойств для разработанного сплава АМг0,12Ст0,02 по сравнению с образцами оболочек из базовых алюминиевых сплавов и чистого алюминия А6.

3.7.2. Изучение характера излома при перегибах для образцов из алюминия марки А6 и сплава АМг0,12Ст0,02

Проведены циклические испытания для образцов кабеля ААГу 3х120 1кВ на перегиб (с радиусом R_n , равным 485 мм) и одновременным тяжением оболочки и жилы с усилиями (P) в диапазоне от 5.9 до 6.5 кН. Затем разрушения, произошедшие в кабельных оболочках, были оценены. После испытаний образцов на перегибы исследовано разрушение на образцах плоской формы из образцов кабеля той

же марки. Предварительно для образцов кабеля ААГу 3х120 1кВ и контрольных образцов определялись величины твёрдости внутренних и внешних поверхностей оболочек кабеля.

Измерения были проведены с помощью твёрдомера типа “V-Тестор-2”, затем полученные данные были обработаны статистическими методами обработки. Как показали результаты, значения твёрдости внешних поверхностей образцов оболочек кабеля были по сравнению с внутренними поверхностями выше от 15 до 20 процентов.

Авторы [71, 129] указывают, что разрушение поверхностей образцов кабелей начинается с появления на их поверхностях усталостных трещин, причём важное значение имеет тот факт, чтобы предварительно образцы не имели на своих поверхностях каких-либо повреждений и их поверхности были целыми. Таким образом, начальная целостность поверхностей кабелей имеет важное значение в эксплуатации кабелей. После проведения испытаний на перегибы с тяжением разрушение алюминиевых оболочек образцов происходит по механизму, аналогичному для всех образцов: происходит образование и дальнейший рост магистральной трещины на внешних поверхностях образцов, кроме того, на поверхностях происходит развитие вторичных сопутствующих трещин, которые, соответственно, усиливают развитие магистральной трещины, что видно из рисунка 3.11а. Магистральная и вторичных трещины на поверхностях образцов образуются вследствие химической и структурной неоднородности алюминиевых сплавов, в которых на границах включений происходит образование хрупких отрывов (рисунок 3.11б).

Далее на стенках образовавшихся трещин появляются следы вязкого (питтингового) разрушения, происходит полное пластичное разрушение разломов, при этом трещины увеличиваются в сторону от внешних поверхностей оболочек к внутренним поверхностям (рисунок 3.11в). Происходит образование полос скольжения, то есть при разрушении происходит накопление пластической деформации на внутренних сторонах оболочек, но при этом на образцах не отмечается образование поперечных трещин с хрупкими отрывами, что видно из рисунка

3.11г. Следовательно, так как стендовые испытания были проведены по циклической схеме со знакопеременным нагружением, а уровни пластической деформации на внешних и внутренних поверхностях образцов были практически идентичными, можно констатировать, что характер разрушений оболочки образцов зависит от целого спектра свойств внешних и внутренних поверхностей кабельных оболочек: от структуры, прочности, твёрдости, устойчивости к сосредоточенным разрушениям, устойчивости к пластическим деформациям и др.

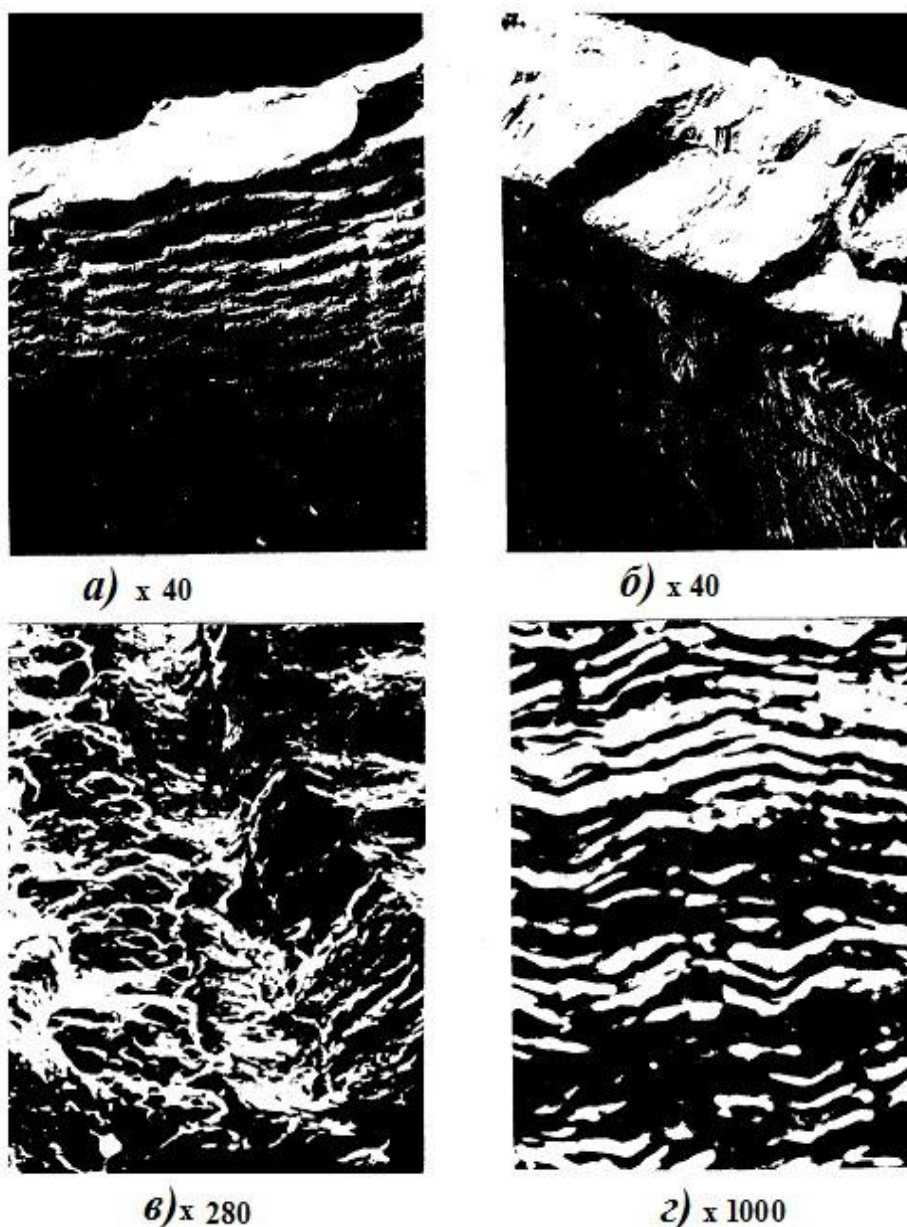


Рисунок 3.11. Разрушение алюминиевых оболочек кабеля после проведения циклических испытаний на перегиб с тяжением

После проведения циклических испытаний для плоских образцов показано, что формирование магистральных трещин происходит на участках химической неоднородности на внешних поверхностях образцов (рисунок 3.12а). Образование на поверхностях образцов интерметаллических соединений Me_xAl_y , в которых Me – легирующие металлы – стронций и магний, протекает согласно эвтектической реакции $Ж \rightarrow Al + Me_xAl_y$ при кристаллизации их расплавов. Интерметаллические соединения, образующиеся на поверхности образцов, являются выделениями вторых фаз. Как видно из рисунка 3.11б, происходит формирование мелких трещин, их образование происходит параллельно основной магистральной трещине. Отмечается, что образующиеся на внешней поверхности образцов магистральная и сопутствующие трещины являются изломами, хрупкими, на них видно проявление следов пластических деформаций (рисунок 3.12в).

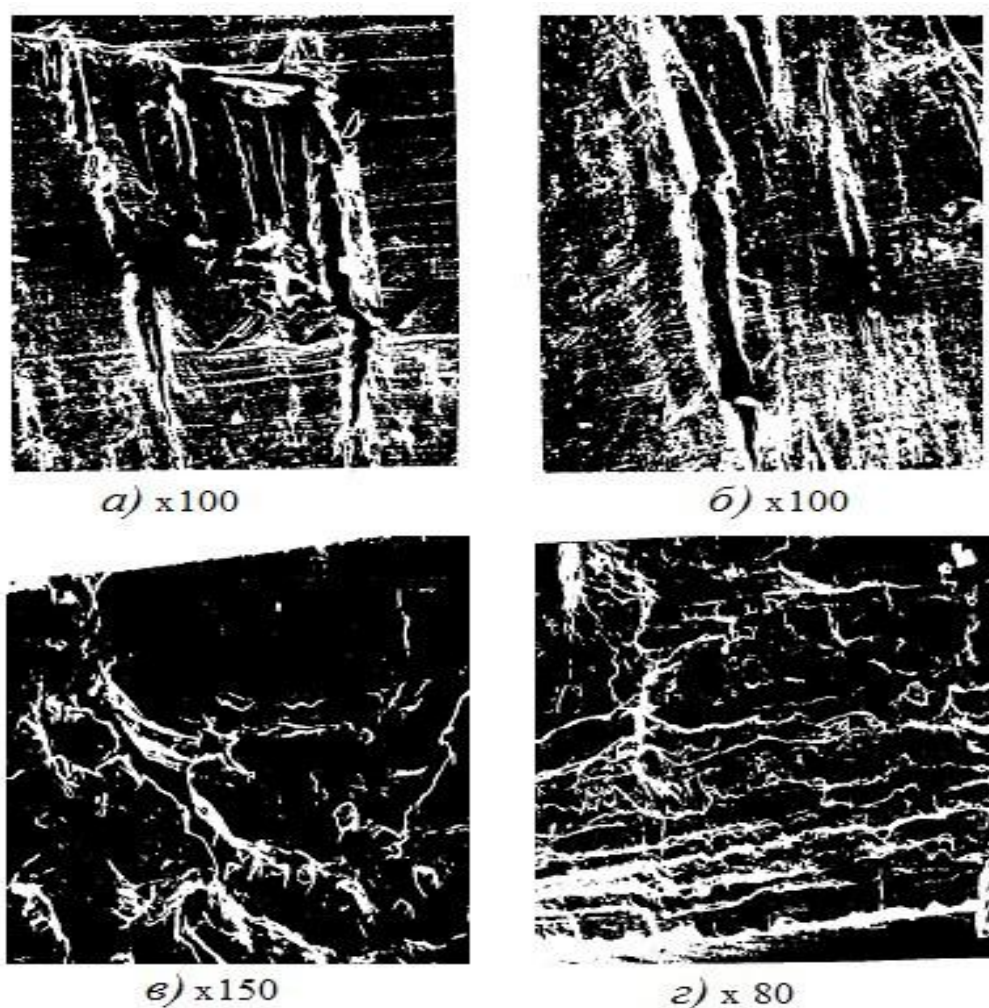


Рисунок 3.12. Разрушение алюминиевых кабельных оболочек после испытаний на перегибы растяжением

Разрушения поверхностей образцов оболочек происходит согласно механизму усталости, на стенках трещин образуются усталостные характерные борозды, а также большое количество следов вязких отрывов с внутренних сторон оболочки (рисунок 3.12г).

После проведения стендовых испытаний (с тяжением) разрушений на внешних и внутренних поверхностях образцов алюминиевых кабельных оболочек были определены различия характера, свойств и структуры внешних и внутренних поверхностей. Так, внутренняя поверхность является более пластичной, а внешняя поверхность является более хрупкой и обладает более лучшими прочностными характеристиками.

На основании выше изложенного, нами сделаны следующие заключения:

1. Анализ характера разрушений образцов алюминиевых оболочек кабелей на разрывной машине “Instron-1195” после проведения циклических испытаний на перегибы и стендовых испытаний образцов на усталость с тяжением показал их идентичность.
2. Лабораторные испытания, проводимые на разрывной машине “Instron-1195”, можно использовать, как модель при определении прочностных характеристик алюминиевых оболочек кабелей в условиях прокладки силовых электрических кабелей в промышленных масштабах.

3.8. Эксплуатационные ресурсы алюминиевых кабельных оболочек

Исследованы прочностные характеристики образцов оболочек сплавов после их статического нагружения, а также после длительного воздействия знакопеременных циклических изгибов и показано, что лучшие прочностные характеристики по данным исследования показывают образцы оболочек сплавов АМг0,12Ст0,02 по сравнению с аналогичными характеристиками для образцов оболочек алюминиевых кабелей марки А6 и А7.

До настоящего времени для оценки срока действия кабельных оболочек из алюминия и алюминиевых сплавов не учитывали ряд факторов, которые отрицательно влияют на оболочки кабелей, разрушая их. Анализ соответствующих литературных источников показал, что исследований в данной области явно недоста-

точно, имеются лишь разрозненные эпизодические сведения. Так, в работах [71, 130,131] приводятся сведения о влиянии на свинцовые кабельные оболочки вибраций, тяжёлых и изгибов, которые были получены учёными Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ). Авторы работ [71, 132] посвятили свои исследования вопросам продления срока эксплуатации кабелей, но при этом предложенная методика продления долговечности является достаточно сложной в исполнении, кроме того, критерии долговечности должны пройти экспериментальную, практическую и теоретическую апробацию [71].

Так, срок эксплуатации алюминиевых кабелей определяется в период 30 лет при условиях, что пиковая нагрузка на кабель происходит не чаще одного раза в сутки, а амплитуда продольных относительных деформаций составляет при этом от 0.15 до 0.2 процентов, цикл напряжений является циклическим, а общее количество циклов при нагружении за 30-летний период определяется согласно следующему выражению:

$$N_{\text{экспр.}} = 365 \times 30 = 10\,950 \text{ циклов.}$$

$$\lg N_{\text{экспр.}} = 4,03.$$

Для алюминиевых кабельных оболочек из алюминия марки А6 и алюминиевого сплава АМг0,12Ст 0,02 проведено сравнение эксплуатационных значений для их циклов нагружения ($N_{\text{экспр.}}$) при базовых числах циклов на кривых их цикловой усталости для. Исследования проводились при эксплуатационных нагрузках, амплитуда которых (E) составляла 0,2%. Были получены кривые усталости для исследуемых образцов, и показано, что в соответствии с эксплуатационным числом циклов нагружения оболочки кабелей из алюминия и сплава АМг0,12Ст 0,02 могут выдерживать более сильные нагрузки, амплитуд которых достигает 0.3 процента. Также показана возможность 30-летней эксплуатационной способности кабелей из алюминиевого сплава АС-1, испытания проводились на исследование усталости оболочек для каждого цикла, предварительную деформацию, возникающую при поворотах и изгибах кабелей при их прокладке. Так, амплитуда эксплуатационных нагрузок (E) образцов оболочек кабелей марки ААГу 3х150-1 кВ, которые

подвергали усилию тяжения 6,5 кН с шестью встречными повторами, далее испытывали на показатели усталости, величина E рассчитывалась по выражению:

$$E = 0.2\% \lg N_p = 7.958 - 2.033 \lg 0.002 = 13.4 \pm 4.03.$$

Кроме того, в исследованиях показано, что количество циклов эксплуатационного разрушения значительно ниже количества циклов до полного разрушения кабельных оболочек.

Образцы из указанных сплавов исследовали на их коррозионностойкость в растворе 3% NaCl + 0.1н H₂O₂ методом гравиметрии, результаты объединены в таблицу 3.23. Как видно из данных таблицы 3.23, благодаря легированию алюминиевых сплавов магнием и незначительными содержаниями ЦЗМ (не более 0.05%), их коррозионностойкость по сравнению с нелегированными сплавами увеличивается от 20 до 42%.

Согласно величинам скорости коррозии из таблицы 3.23 и учитывая состав среды (3% NaCl + 0.1н H₂O₂), для сплава алюминия А6 и алюминиевых сплавов “Al-Mg-Sr” и “Al-Mg-Ba” были определены их коррозионные устойчивости согласно выражению:

рассчитаны

$$g_{nm} = \frac{m_0 - m_2}{s \cdot t}, \quad (3.13)$$

откуда:

$$t = \frac{m_0 - m_2}{g \cdot s}, \quad (3.14)$$

в котором:

m_0 – вес образца исходного, г;

m_2 – вес образца, включая продукты коррозии, г;

S – площадь образца, м²;

t – время испытания образца, ч.

Величины скорости коррозии Al и его сплавов, легированных добавками Mg и ЦЗМ

№ п/п	Состав сплавов, мас%	Скорость коррозии, $K \cdot 10^2$, г/м ² ·ч
1	Al+0.1Mg+0.05Sr	1.50
2	Al+0.15Mg+0.05Sr	1.27
3	Al (A6)	1.85

В частности, для кабеля ААГу 3х120-1 кВ с алюминиевой оболочкой, имеющей стандартную толщину (S), равную 1.2 мм, было рассчитано время до его полного разрушения оболочки каждой единицы её площади (при $S=1.0$ мм²), которое было вычислено согласно выражению (3.14) и составило 19,7 г., при этом вычисления показали, что для того же кабеля, но с оболочкой из алюминиевого сплава АМг0,12Ст0,02 толщиной 1.0 мм (то есть более тонкой), время до его полного разрушения оболочки равно 20,4 года. Следовательно, использование оболочек кабелей из сплавов АМг0,12Ст0,02 позволяет оболочки делать более тонкими на 20%, при этом коррозионностойкость таких оболочек повысится на 3.0% по сравнению с оболочками, изготовленными из алюминия А6 стандартной толщины (1.2 мм). Оболочки кабелей, которые прокладываются в реальных условиях агрессивных сред покрываются защитными оболочками, усиливающими их коррозионностойкость на несколько порядков[71, 127].

Соответственно, расчёты, приведённые в данном подпункте, свидетельствуют о том, что оболочки кабелей из сплава АМг0,12Ст0,02 с толщиной не более 1.0 мм показали высокий запас надёжности и долговечности в течение 30-летнего эксплуатационного периода. Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что имеются возможности несколько уменьшить толщину обо-

лочки кабелей ниже стандартных значений толщины, при сохранении имеющихся эксплуатационных свойств, а также с возможностью их повышения [127].

3.9. Расчёт технико-экономических показателей производства силовых кабелей в оболочке из коррозионностойкого алюминиевого сплава

I. Технические требования

1.1. Назначение и область применения.

Упрочнённый алюминиевый коррозионноустойчивый сплав предназначен для использования в качестве материала для оболочек силовых кабелей.

1.2. Техничко-экономическое обоснование.

Использование упрочнённого алюминиевого коррозионноустойчивого сплава для оболочек силовых кабелей позволит снизить на 15-20% материалоемкость оболочек кабелей и повысить их качество.

1.3. Параметры и характеристики продукции.

Основные требования к упрочнённому алюминиевому коррозионноустойчивому сплаву:

1.3.1. Предел текучести при растяжении (σ_T), при температуре 450-500°С составляет $\leq 0,5-0,4$ кг/мм², то есть не больше, чем для алюминия марки А6 по ГОСТ 11069-74, применяемого в настоящее время.

1.3.2. σ_T при температуре 18-25°С составляет $\geq 5-7$ кг/мм², то есть больше, чем для алюминия марки А6 на 20-25%.

1.3.3. Предел прочности при растяжении (σ_B) при температуре 18-25°С составляет ≥ 7 кг/мм².

1.3.4. Величина относительного удлинения при температуре 18-25°С $\delta \geq 25\%$ при базовой длине 200мм.

1.3.5. Коррозионная стойкость материала в средах по таблице 3.24 должна быть в 1,3-1,5 раза выше, чем у алюминия марки А6.

Условия эксплуатации силовых кабелей, предполагаемых к изготовлению из коррозионностойкого алюминиевого сплава

1.	Область применения	ААШВ. Согласно ГОСТ 18410-73. Среда низкой и средней коррозионной активностью. Прокладывается в: частично затапливаемых и сухих помещениях, мостах, эстакадах, производственных помещениях, коллекторах, шахтах, кабельных полуэтажах, каналах, тоннелях, помещениях.
2.	Тип и марка кабелей. При отсутствии опасности механических повреждений. При наличии опасности механических повреждений.	ААБ 2л ШВ. Согласно ГОСТ 18410-73
3.	Коррозионная активность грунта к алюминиевой оболочке: содержание компонентов в % от массы воздушно-сухой пробы: рН - хлор-ион- ион железа	до 6.0-7.5 0.001 до 0.002
4.	Коррозионная активность грунтовых и др. вод к алюминиевой оболочке: содержание компонентов в мг/л: хлор-ион - ион железа -	до 1.0-5.0 до 10.0

Расчёт экономической эффективности от замены алюминия марки А6 по ГОСТ 11069-74 на упрочнённый коррозионностойкий алюминиевый сплав для оболочек силовых кабелей выполнен согласно «Инструкции по определению экономической эффективности новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в электротехнической промышленности», утверждённой Госкомитетом СССР по науке и технике в 1979 г. Исходные данные для проведения данных расчётов приводятся в таблице 3.25.

Таблица 3.25

Исходные данные для проведения расчёта

№ п/п	Наименование показателей	Принятое обозначение	Ед. изм.	Варианты		Примечание
				базовый	новый	
1.	Программа выпуска: в расчёте на год с момента внедрения. Кабель силовой ААШВ3х95,6кВ	Ан ₁	км/год	10 000	10 000	ОСТ 160684,20676
2.	Норма расхода (алюминий на оболочку) ААШВ3х95,6кВ	Д	кг/км	450	396	Данные заводов
3.	Оптовая цена материала (алюминий на оболочку)	Ц _м	Долл. США	1500	1600	
4.	Вес реализуемых отходов	До	%	3.5	3.5	
5.	Цена отходов	До	Долл. США	200	200	
6.	Затраты на НИР, ОКР	Ц _о	Долл. США	-	80 000	

Таблица 3.26

Определение экономии от снижения себестоимости продукции кабеля марки ААШВ 3х95,6кВ

Элементы затрат	Материалы $C=(D \cdot Ц_m \cdot D_o \cdot Ц_o) \cdot A_n$
Себестоимость в дол. США базового варианта	$C_б = \frac{(450 \cdot 1500 - 200 \cdot 450) \cdot 3.5}{100} \cdot 10\,000 = 20\,475\,000$
Себестоимость в дол. США нового варианта (из сплава)	$C_н = \frac{(396 \cdot 1600 - 200 \cdot 396) \cdot 3.5}{100} \cdot 10\,000 = 19\,404\,000$
Экономия	$C_б - C_н = 20\,475\,000 - 19\,404\,000 = 1\,071\,000$

Таблица 3.27

Определение экономии алюминия

№ п/п	Наименование	Обозначение	Ед. изм.	Расчёт
1.	Снижение себестоимости продукции в расчёте на годовой выпуск: $C=C_б-C_н$	C	Дол. США	$C=20475000-19404000=1071000$
	Снижение себестоимости продукции в расчёте на единицу продукции: $C_{ед.} = \frac{C}{A_n}$	$C_{ед.}$	Дол. США	$C_{ед.} = \frac{1071000}{10000} = 107.1$
2.	Экономический эффект в расчёте на годовой выпуск: $\mathcal{E}=(C_б-C_н) \cdot E_n \cdot K_n$	Э	Дол. США	$\mathcal{E}=1071000 \cdot 0.15 \cdot 80000=1059000$
	Экономический эффект в расчёте на единицу продукции: $\mathcal{E}_{ед.} = \frac{\mathcal{E}}{A_n}$	$\mathcal{E}_{ед.}$	Дол. США / км	$\mathcal{E}_{ед.} = \frac{1059000}{10000} = 105.9$
3.	Экономия важнейших видов сырья (алюминия) на годовой выпуск	$\mathcal{E}_с$	тонн	$\mathcal{E}_с=0.045 \cdot 1000=450$

Годовой экономический эффект рассчитывается по формуле: $\mathcal{E}=(C_б-C_н) \cdot E_n \cdot K_n$, где: $C_б$ и $C_н$ – себестоимость материала в расчёте на 1 км кабеля, рассчитанная на годовой выпуск, по базовому и новому вариантам, дол. США. K_n – капитальные вложения по новому варианту в дол. США. E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений.

ВЫВОДЫ

1. Методами анализа: химического, микроструктурного, рентгенофазового, определением для составляющих структурных фаз соединений их микротвёрдости проведено построение изотермических сечений для тройных систем “Al-Zr-Ca”, “Al-Zr-Sr”, “Al-Zr-Ba” в области Al-ZrAl₃-Al₄ЩЗМ (где ЩЗМ-Ca, Sr, Ba) при 773K. Показано, что полученные твёрдые алюминиевые растворы находятся в равновесном состоянии синтерметаллическими соединениями ZrAl₃ и Al₄ЩЗМ. В системах кристаллизации тройных соединений не обнаружено.

2. Проведено изучение совместной растворимости Zr и ЩЗМ в алюминии при $t=773\text{K}$. Определено, что растворимость в алюминии Zr снижается при введении в алюминиевый сплав добавок щёлочноземельных металлов. При $t=773\text{ K}$ совместная растворимость в алюминиевых растворах ЩЗМ и Zr находится в диапазоне от 0,05 до 0,15 ат. %.

3. Изучены анодные и коррозионные характеристики сплавов алюминия в растворах 3% NaCl и 0,1н NaOH с помощью потенциодинамического и гравиметрического методов исследований. Показано, что легирование алюминия малыми добавками магния, циркония, щёлочноземельных металлов способствует уменьшению плотности токов начала пассивации и полной пассивации на потенциодинамических кривых и смещению в более отрицательную область потенциалов свободной коррозии. При этом потенциал питтингообразования остаётся неизменённым, что благоприятно влияет на ширину пассивной области потенциодинамических кривых и в целом пассивируемости сплавов и их коррозионной устойчивости. Сплавы, содержащие одновременно магний, цирконий и ЩЗМ, характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью, чем чистый алюминий.

4. Изучено влияние пластической деформации и термообработки на коррозионное и электрохимическое поведение низколегированных магнием, цирконием и ЩЗМ алюминиевых сплавов. Показано, что пластическая деформация способствует улучшению коррозионной стойкости сплавов на 30-50%, смещению потенциалов коррозии в более отрицательную область, улучшению показателя питтингоустойчивости сплавов. Такое явление объясняется ориентированной структурой металла и образованием на дефектных поверхностях кристаллических решёток сплавов пассивирующих защитных оксидных плёнок.

Установлено, что гомогенизирующий отжиг положительно влияет на коррозионную устойчивость комплекснолегированных сплавов, особенно в щелочной среде.

5. Исследовано влияние состава на физико-механические свойства низколегированных алюминиевых сплавов. Разработан состав оптимального сплава, сочетающего высокую коррозионную устойчивость с удовлетворительной пластичностью, прочностью и электропроводностью. Выполнены расчёты, связанные с ис-

пользованием разработанного сплава в качестве защитной оболочки силовых кабелей. Показано, что годовая экономия алюминия от использования разработанного сплава при программе 10тыс.км/год кабеля составляет 450тонн.

6. Состав разработанного малолегированного алюминиевого электротехнического сплава защищён малым патентом Республики Таджикистан № TJ 1286 от 05.05.2021г. На предприятии ООО «Нокили ТАлКо» (ТАлКо Кабель) проведены опытно-промышленные испытания разработанного электротехнического сплава в качестве проводника тока. Испытаниями показано, что экономический эффект от использования сплава составляет 300.000\$ США за счет снижения металлоемкости изделия на 10%, при объеме производства 1000 тн алюминиевых проводов ($1000 \text{ тн} \times 3000\$ = 3.000.000\$$ и 10% от данной суммы составляет 300.000\$ США).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белорусов, Н.И. Электрические кабели, провода и шнуры: Справочник / Н.И. Белорусов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев. – М.: Энергия, 1979. – 221с.
2. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский. – М.: Связь, 1970. – 170с.
3. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкции сплавов/ Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359с.
4. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.:Металлургия, 1976. – 472с.
5. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс / Пер. с англ. – М.:Машгиз, 1962. – 856с.
6. Улич, Г.Г. Коррозия металлов / Г.Г. Улич / Пер. с англ. –М.: Наука, 1966. – 306с.
7. Томашов, Н.Д. Пассивность и защита металлов от коррозии/ Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. –М.: Наука, 1965. – 208с.
8. Томашов, Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов. –М.: Машиностроение, 1968. – 158с.
9. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов/ И.Л. Розенфельд. –М.: Металлургия, 1970. – 448с.
10. Коррозия / Пер. с. англ. –М.: Металлургия, 1981. – 631с.
11. Fontana, M.G. Corrosion Engineering / M.G. Fontana, N.D. Greene. – New-York, 1967. –391p.
12. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов // В.В. Герасимов. - М.:Металлургия, 1967.– 114с.
13. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков. –М.: Металлургия, 1979.– 224с.
14. Достижения науки о коррозии и технология защиты от неё: Коррозионное растрескивание металлов Пер. с. англ./ Под ред. М. Фонтана, Р. Стейла. –М.: Металлургия, 1984. – 448с.

15. Godard, H.P. The corrosion of light metals / H.P. Godard // *Aluminum*. – 1967. - №4. – P. 360.
16. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. - 2-е изд. / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. –М.: Металлургия, 1986. – 368с.
17. Применение алюминиевых сплавов // М.Б. Альтман, Г.Н. Андреев, Ю.Г. Арбузов [и др.]. –М.: Металлургия, 1985. -312с.
18. Henley, V.F. Anodic oxidation of aluminium and its alloys // V.F. Henley. - Pergamon Press, 1982. –156p.
19. Морская коррозия: Справочник. – М.: Металлургия, 1983.– 512с.
20. Wernik, S. The Surface Treatment of Aluminium and its Alloys / S. Wernik, R. Pinner. -Teddington, 1972. – 790p.
21. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов, легированных щёлочноземельными металлами: дис. канд. хим. наук / М.Т. Норова. - Душанбе, 2003.– 111с.
22. Алюминиевые сплавы. Промышленные алюминиевые сплавы / С.Г. Алиева, М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян [и др.]. –М.: Металлургия, 1984. – 528с.
23. Вахобов, А.В. Металлохимия бинарных систем на основе кальция, стронция и бария // А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев // Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений: Тезисы докладов. - Львов, 1971. – 46с.
24. Вахобов, А.В. К расчёту гипотетических диаграмм состояния двойных систем / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев // В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. -М.: Наука, 1973. – С. 98-100.
25. Вахобов, А.В. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев. –Душанбе: Дониш, 1992. – 296с.
26. Хансен, М. Структуры двойных сплавов. - В 2-х т. // М. Хансен, К. Андерко. –М.: Металлургия, 1962. - Т. 1 и 2. –1488с.

27. Нарзиев, Б.Ш. Физико-химические свойства легированных редкоземельными металлами алюминиево-магниевого сплава: дис. канд. техн. наук // Б.Ш. Нарзиев. - Душанбе, 2010. – 114с.
28. Наумова, Е.А. Исследование структуры и свойств жаропрочных литейных сплавов эвтектического типа на базе системы алюминий-церий: дис. канд. техн. наук // Е.А. Наумова. – М., 1999. – 176 с.
29. Дриц, М.Е. Сплавы щелочных и щёлочноземельных металлов: Справочное издание / М.Е. Дриц, Л.Л. Зусман. –М.: Металлургия, 1986.– 248с.
30. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния // В.М. Воздвиженский. –М.: Металлургия, 1975.– 223с.
31. Вахобов, А.В. Систематизация видов взаимодействий в двойных системах на основе кальция, стронция и бария / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев // В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. –М.: Наука, 1973. -С. 121-123.
32. Воздвиженский, В.М. Прогноз эвтектического и перитектического равновесий в простых двухкомпонентных металлических системах/ В.М. Воздвиженский // Журнал физической химии. - 1968. -Т.42. -№311. -С. 2792-2794.
33. Семенова, О.Н. Фазовое равновесие в сплавах системы Al-Cu-Sr, богатых алюминием/ О.Н. Семенова, И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов// Доклады АН ТаджССР. - 1984. -№12. -С.728-730.
34. Bruzzone, G. The Sr-Al and Ba-Al systems / G. Bruzzone, F. Merlo / J. Less-Common Metals. – 1975. -V.39. -№11. -P. 1-6.
35. Модифицирование силуминов стронцием/ И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. –Минск, 1985. – 143с.
36. Диаграммы состояния систем Al-Sr и Sr-Pb / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, В.А. Бардин, Г.Л. Задемико // Известия АН СССР. Металлы. – 1975.- №1. -С. 194-197.
37. Мондольф, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов // Л.Ф. Мондольф. –М.: Металлургия, 1979. – 640с.

38. Дриц, М.Е. Растворимость редкоземельных металлов в алюминии в твёрдом состоянии / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Нгуен Дань Шоа // Известия АН СССР.Металлы. – 1969. -№1. -С. 219-223.
39. Свинец. ГОСТ 3778-74; Свинец сурьмянистый. ГОСТ 1292-74.
40. Никольский, К.К. Определение опасности коррозии металлических оболочек кабелей/ К.К. Никольский. –М.: Связь, 1966. – 178с.
41. Климов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы // И.Я. Климов. –М.: Машиностроение, 1967. - 240с.
42. Scumitt, G.R. Corrosion Behavior of Aluminium in Weter / G.R. Scumitt // Rev. Saat. Corrosion. – 1979. -№ 4(1). -Р. 95-111.
43. Коррозионные испытания кабелей связи в солончаковых почвах / Р.А. Долгих, А.Ф. Лунев [и др.] // Защита металлов. – 1968. -Т.4. -№3. -С. 68-73.
44. Влияние железа и кремния на коррозионную стойкость сварных соединений технического алюминия в азотной кислоте // И.В. Довбыщенко, Д.М. Рыбкин [и др.] // Автоматическая сварка. – 1979. -№3. -С. 312-315.
45. Михайловский, Ю.Н. Защита газонефтепроводных сооружений поляризованными протекторами / Ю.Н. Михайловский, Е.А. Никитенко, В.А. Санько. - 1971. – 105с.
46. Фатеев, Ю.Ф., Вржосек, Г.Г., Антропов, А.И. // Труды 2-ой Украинской республиканской конференции по электрохимии. –Новомосковск, 1978. - С.139-142.
47. Смирнова, Т.Н. Влияние технологических факторов на коррозионную стойкость некоторых свариваемых алюминиевых сплавов. Алюминиевые сплавы. Вып.6. Свариваемые сплавы // Т.Н. Смирнова, А.А. Гусарова, Ф.Н. Косвинцева. – М.: Металлургия, 1969. – 348с.
48. Бурова, Е.И., Батраков, В.П. [и др.] // В кн.: Алюминиевые сплавы. - Вып.6. Свариваемые сплавы. –М.: Металлургия, 1969. – 348с.
49. Применение алюминиевых сплавов / Отв. ред. А.Г. Туманов. –М.: Металлургия, 1973. -С. 232-236.

50. Кимстач, Г.М. О механизме образования «чёрных» пятен на поверхности алюминиевых деталей / Г.М. Кимстач // Защита металлов. – 1978. -№4. -С. 444-446.

51. Chea, E.H. Microstructure and texture of continously cast and rolled aluminium // E.H. Chea, S. Carolton, E.A. Strake // Aluminium. – 1978.- Half 12. -P. 54.

52. А.с. №459253 (СССР). - 1975.

53. А.с. №456024 (СССР). - 1975.

54. Пат. №3505840 (США). - 1975.

55. А.с. №579333 (СССР). - 1974.

56. А.с. №449968 (СССР). - 1974.

57. А.с. №453445 (СССР). - 1974.

58. А.с. №546845 (СССР). - 1975.

59. Пат. №3811846 (США). - 1971.

60. Пат. №1469334 (Великобритания). - 1977.

61. Пат. №1475330 (Великобритания). - 1974.

62. Пат. №1423844 (Великобритания). - 1976.

63. Пат. №1430333 (Великобритания). - 1976.

64. Пат. №525407 (Япония). - 1977.

65. Пат. №3199979 (США). - 1965.

66. Пат. №468234 (Австрия). - 1973.

67. А.с. №579486 (СССР). - 1976.

68. Пат. №1494919 (Великобритания). – 1977.

69. Влияние РЗМ на физико-механические свойства технически чистого алюминия / Л.Н. Морозов, А.Н. Жарова [и др.] // Научные труды ГИРЕДМЕТА. – 1978. -Т.85. -С. 100-109.

70. Елагин, В.И. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // В.И. Елагин, В.В. Захаров, Т.Д. Ростова // Цветные металлы. – 1982. - №12. -С. 96-99.

71. Назаров, Х.М. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щёлочноземельные металлы: дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 // Х.М. Назаров. - Душанбе, 2003. - 231 с.

72. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиево-циркониевых сплавов, микролегированных стронцием и церием / И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М.Б. Иноятов // Журнал прикладной химии. – 2004. -Т. 77. -№8. - С.1295-1298.

73. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия кальция // Н.С. Фрумина, Е.С. Крючкова, С.П. Муштакова. –М.: Наука, 1974. – 252с.

74. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия бария // Н.С. Фрумина, Н.И. Горюнова, С.И. Еременко. –М.: Наука, 1977.– 199с.

75. Аналитическая химия стронция // Н.С. Полуэтков, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. –М.: Наука, 1978.– 224с.

76. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - Ч.II // Г. Шарло. –М.: Химия, 1969. -С. 952-955.

77. Сангов, М.М. Сплавы алюминия с кремнием, иттрием, церием и неодимом: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 // М.М. Сангов. - Душанбе, 2004. - 99 с.

78. Баранова, Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов: Справочное издание // Л.В. Баранова, Э.Л. Демина. –М.: Металлургия, 1986. -256с.

79. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению // М. Беккерт, Х. Клемм. – М.: Металлургия, 1979.– 336с.

80. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков (средние системы) // И. Недома. –М.: Металлургия, 1975.– 243с.

81. Азаров, Л. Метод порошка в рентгенографии // Л. Азаров, М. Бургер. – М.: Изд. иностранной литературы, 1961. – 363с.

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

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

84. Мухабатов, Х.К. Фазовое равновесие и совместная растворимость компонентов в системе Al-Zr-Ba // Х.К. Мухабатов // Политехниче-

ский вестник. Серия Инженерные исследования. – Душанбе. – 2021. – №2(54). – С.25.

85. Исследование структуры и свойств литых и деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al-Zr, полученных совмещёнными методами литья и прокатки-прессования / В.М. Беспалов, В.А. Падалка, Н.Н. Довженко [и др.] // Литейщик России. - 2011. -№5. -С. 33-36.

86. Матвеев, Ю.В. Легкие проводниковые материалы для авиапродов/ Ю.В. Матвеев, В.П. Гаврилова, В.В. Баранов // Кабели и провода. - 2006. -№ 5(300). -С. 22-23.

87. Белов, Н.А. Структура и упрочнение литейных сплавов системы алюминий-никель-цирконий // Н.А. Белов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1993. -№ 10. -С. 19-22.

88. Effect of annealing on the electrical resistivity and strengthening of low-alloy alloys of the AlZr-Si system // A.N. Alabin, N.A. Belov, N.O. Korotkova, M.E. Samoshina // Metal. Sci. Heat Treat. - 2016. -V.58. -P. 527-531.

89. Ryum, N. Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt% Zralloy // N.Ryum// Acta Metall. - 1969. -V. 17. -P. 269-278.

90. Knipling, K.E. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Ti alloys during aging at 450-600°C // K.E.Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman// Acta Mater. - 2008. -V.56. -P.1182-1195.

91. Ганиев, И.Н. Металлургия стронция и его сплавов // И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Х.М. Назаров. -Душанбе: Дониш, 2000. – 190с.

92. Effects of γ addition on microstructure and properties of Al-Zr alloys / Y.Z. Zhang, H.Y. Gao, Y.F. Wang [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). - 2014. -V. 24. -P. 2239-2243.

93. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, D.G. Eskin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). - 2015.-V. 25. -P. 2817-2826.

94. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатаных листов Al-Zr сплавов // Н.А. Белов, А.Н. Алабин, В.В. Истомин-Кастровский, Е.Г. Степанова // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2006. -С. 58-66.

95. Vo, N.Q. Improving aging and creep resistance in a dilute Al-Sc alloy by microalloying with Si, Zr and Er // N.Q. Vo, D.C. Dunand, D.N. Seidman// Acta Materialia. - 2014. -V. 63. -P. 73-85.

96. Роль расплава в образовании пересыщенных наноструктурных твёрдых растворов переходных металлов в алюминии // III Международная школа-конференция «Физическое материаловедение», «Наноматериалы технического и

медицинского назначения». - Тольятти (ТГУ), Самара (СГАУ), Ульяновск (УлГУ), Казань (КГТУ), 2007.

97. Расплавы как основа формирования структуры и свойства алюминиевых сплавов // И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин [и др.]. – Екатеринбург: УрОРАН, 2005. -369 с.

98. Brodova, I.G. The Forming Mechanism of Ultradispersid Phases in Rapidly Solidified Aluminum Alloys // I.G. Brodova, I.V. Polents, D.V. Bashlikov // Nanostructured Mateials. - 1995. -V. 6. -№ 1-4. -P. 477-479.

99. Brodova, I.G. Influence of Heat time Melt treatment on the Structure and the Properties of Rapidly Solidificated Aluminum Alloys with Trasition Metals // I.G. Brodova, D.V. Bashlikov, I.V. Polents // J. Materials Science and Engineering. - 1997. - V. 226228. -P. 136-140.

100. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах/ В.И. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение, 2005. -476 с.

101. Перспективные модификаторы для сплавов на основе алюминия / А.М. Верховлюк, А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко [и др.] // Литье и металлургия. - 2013. - № 3(72). -С. 68-71.

102. Ганиев, И.Н. Влияние циркония, кальция и бария на коррозионно-электрохимическое поведение низколегированных сплавов алюминия/ И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М.Б. Инояттов // Журнал прикладной химии. – 2004. - Т.77. -№11. - С.1815-1818.

103. Резенфельд, И.Л. Исследование анодного поведение алюминия в нейтральных средах/ И.Л. Резенфельд, В.В. Персианцева, В.Е. Зорина // Защита металлов. – 1979. -№1. -С. 89-94.

104. Фрейман, Л.И. Питтинговая коррозия пассивных металлов // Л.И. Фрейман // В кн.: Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты материалов: Материалы семинаров по коррозии. -М.: Наука, 1981. - С. 51-54.

105. Ганиев, И.Н. Электрохимические характеристики сплавов системы Al-Ba // И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Доклады АН ТаджССР. – 1984. -Т.27. -№ 11. - С. 652-654.

106. Ганиев, И.Н. Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кальцием, стронцием и барием в морской воде // И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.И. Жукова // Журнал прикладной химии. - 1995. -№ 7. - С. 1146-1149.

107. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение низколегированных алюминиевых сплавов с магнием и щёлочноземельными металлами / И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М.Б. Инояттов // Журнал прикладной химии. – 2004. -Т.77. - № 8. -С.1303-1307.

108. Вахобов, А.В. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция // А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев.- Душанбе: Дониш, 1992. - 296 с.
109. Тимонов, А.М. Потенциодинамическое исследование электрохимического поведения алюминия в растворах хлоридов // А.М. Тимонов, В.В. Сысоева, Е.А. Беркман // Журнал прикладной химии. - 1980. -Т. 53. -№ 1. -С. 231- 233.
110. Антропов, Л.И., Вржосек, Г.Г., Фатеев, Ю.Ф. // Защита металлов. – 1975. -№ 3. -С. 300-303.
111. Кабанов, Б.Н., Астахов, И.И., Киселёва, И.Г., Томашева, Н.Н. // Защита металлов. - 1975. -№ 11. -С. 131-133.
112. Махсудова, М.С. Коррозия низколегированных сплавов на основе систем алюминий - магний - щёлочноземельный металл; дис. ... канд. хим. наук / М.С. Махсудова. – Душанбе, 2009.
113. Кеше, Г. Коррозия металлов // Г. Кеше. - М.: Металлургия, 1984. -440 с.
114. Вязовкина, Н.В. Влияние скандия на коррозионную устойчивость алюминия и его сплавов в растворе 3% NaCl // Н.В. Вязовкина// Защита металлов. - 1999. -Т. 35. - №5. -С. 493-499.
115. Изотова, С.Т. Анодная поляризация алюминия в растворах, содержащих NaCl и NaOH // С.Т.Изотова, В.В. Сысоева, Е.Д. Артюгина // Журнал прикладной химии. - 1985. -Т.58. -№9. -С. 2115-2118.
116. К вопросу о коррозии алюминия в щелочных растворах/ В.В. Сысоева, Е.Д. Артюгина, В.Г. Городилова, Е.А. Беркман // Журнал прикладной химии. - 1985. -Т.58. -№4. -С. 921-924.
117. Полинг, А. Общая химия // А. Полинг. - М.: Мир, 1974. -846 с.
118. Краткий справочник физико-химических величин. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.
119. Ганиев, И.Н. Модифицирующее влияние стронция на коррозионно-электрохимическое поведение силуминов в нейтральных средах // И.Н. Ганиев, Э.Д. Трубнякова// Журнал прикладной химии. - 1986. -№11. -С. 2545-2548.
120. Ганиев, И.Н. Электрохимическое исследование коррозионного поведения медистых силуминов, модифицированных стронцием // И.Н. Ганиев, Э.Д. Трубнякова, Т.М. Каримова // Журнал прикладной химии. - 1987. -№9. -С. 2114-2115.
121. Ганиев, И.Н. Влияние добавок титана и гафния на анодное поведение алюминия в нейтральной среде // И.Н. Ганиев, М.М. Шукроев // Журнал прикладной химии. - 1988. -№8. -С. 1916-1918.

122. Норова, М.Т. Повышение коррозионной стойкости алюминиево-литиевых сплавов, микролегированием кальцием / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров // Журнал прикладной химии. - 2003. - №4. - С. 567-569.
123. Ратинян, А.Л., Черенкова, И.А., Сысоева, В.В. // Журнал прикладной химии. - 1977. - Т.50. - №11. - С. 2499-2501.
124. Дриц, М.Е. Физикохимия редких металлов / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер. - М.:Наука, 1972. - С. 162-174.
125. Aravamudhan,R. // Metallkunde. – 1997. - V. 68. - №3. - С. 163-172.
126. Palmer,D.Corrosionbeginiset grain boundary / D. Palmer, I. David // Corrosion Engineering. - 1973. -V. 57. -№3. -P.56-59.
127. Малолегированные алюминиевые сплавы для кабельной техники / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Б.Б. Абдурахимов, Р.О. Баротов// Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2007. - №2. -С.51-60.
128. Иванова, В.С. Количественная фрактография, усталостное разрушение / В.С. Иванова, А.А. Шанявский. - Челябинск: Металлургия, 1988. -С. 28-42.
129. Трощенко, В.Т. Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении / В.Т. Трощенко, В.В. Покровский, А.В. Прокопенко. -Киев: Наукова думка, 1987. – 251с.
130. К исследованию надёжности свинцовых оболочек кабелей: Деп. 249/79 / В.И. Самуль, Л.Ф. Некрасова, В.М. Волков, Ю.Ю. Лесниченко. - М.:Информэлектро, 1979.
131. Исследование критериев надёжности свинцовых оболочек электрических кабелей и разработка рациональных зависимостей толщин оболочек от диаметра. ППИ, отчёт № 56877648. - 1978.
132. Некоторые методические вопросы прогнозирования и продления срока службы проводов и кабелей, находящихся в эксплуатации // Электротехническая промышленность. Сер. Кабельная техника. – 1975. - №5.

ПРИЛОЖЕНИЕ



«Утверждаю»

Гл. инженер ООО «Нокили ТАЛКо»
(ТАЛКо Кабель)

Кенджаев Х.Х.

« 03 » 21 2023г.

Акт

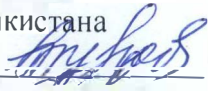
**опытно-промышленного испытания «Алюминиевый проводниковый сплав»
на основе патентов № TJ 1280 от 21.05.2021г. и № TJ 1340 от 17.03.2022г.**

Мы, нижеподписавшимся в составе: начальника технического отдела ООО «Нокили ТАЛКО» Олимов Ф.Х. с одной стороны, заведующей лабораторией Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, академик Ганиев И.Н., ведущий научный сотрудник Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Джайлоев Дж.Х., старшие преподаватели Энергетического института Таджикистана Мухаббатов Х.К. и Файзуллоев Р.Дж. и старший преподаватель Таджикского технического университета им. Осими Зокиров Ф.Ш., составили настоящий акт о том, что в период январь-март месяцев 2022г. проводили испытания изобретённых новых алюминиевых проводниковых сплавов в качестве многожильных кабелей на предмет их пригодности в качестве электропроводника.

По результатам испытаний было установлено, что новые алюминиевые проводниковые сплавы отличаются повышенными механическими свойствами при сохранении уровня электропроводности. Высокие значения предела прочности сплавов позволяют уменьшить металлоемкость электропровод и за этот счет получить экономический эффект.

При утончении сечения проводов на 10% из испытуемых сплавов при объёме производства 1 000 тн проводников электрического тока и их стоимости приблизительно 3 000 \$ США на тн продукции, 10%-ная экономия металла в денежном выражении составляет $1\ 000\text{тн} \cdot 3\ 000\ \$\text{США} = 3.000.000\ \США , т.е. 300.000 \$ США.

Представитель: от ООО «Нокили ТАЛКо»
(ТАЛКо Кабель)
Олимов Ф.Х. 

От Института химии
им. В.И. Никитина НАНТ
Ганиев И.Н. 
Джайлоев Дж.Х. 
От Института
энергетики Таджикистана
Мухаббатов Х.К. 
Файзуллоев Р.Дж. 
От Таджикского технического
университета им. М.С.Осими
Зокиров Ф.Ш. 

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Мухабатов Х.К.

Является автором изобретения Аллюминиевый электротехнический сплав

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1286

Патентообладатель Институт энергетики Таджикистана

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Рашидов А.Р., Зокиров Ф.Ш.,
Файзуллоев Р.Дж.

Приоритет изобретения 05.05.2021

Дата подачи заявления 05.05.2021

Заявление № 2101555

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 15 августа 2022

Малый действителен с 5 мая 2021 г. по 5 мая 2031 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) **1286**
(51) **МПК: Н 01 В 17/00****(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101555

(22) 05.05.2021

(46) Бюл 186, 2022

(71)(73) Институт энергетики Таджикистана (ТJ)

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Одиназода Х.О. (ТJ);
Мухабатов Х.К. (ТJ); Рашидов А.Р. (ТJ); Зокиров
Ф.Ш. (ТJ); Файзуллоев Р.Дж. (ТJ)(54) **АЛЮМИНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИ-
ЧЕСКИЙ СПЛАВ**(56) 1. Патент США №3512221, кл.29-183, 5,
19.05.1970.

2. Korrosion. 1973, 19, №9, С.295-299.

(57) Изобретение относится к металлургии, в
частности к сплавам на основе алюминия, предна-
значенным для изготовления проводов, кабелей,
стержней, шин и других изделий для электропро-
мышленности.

2

Цель изобретения является повышение корро-
зионной стойкости, стабильности прочностных
свойств алюминиевых сплавов при сохранении вы-
сокой электропроводности. Поставленная цель до-
стигается тем, что в сплав на основе алюминия, со-
держащий железо, дополнительно вводят магний,
цирконий и один элемент из группы щелочноземель-
ных и/или редкоземельных металлов при следующем
соотношении компонентов, мас. %:

железо	-	0,1-1,0
магний	-	0,05-0,2
цирконий	-	0,05-0,15
один элемент из группы щелочноземельных (кальций, стронций, барий) и/или редкоземельных (лантан, церий, празеодим)		
металлов	-	0,01-0,2
алюминий	-	остальное.