

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Бахтыбаева Камилла Аликовна

Разработка оптимальных режимов обработки алюминиевых  
сплавов с защитным покрытием ЭПО

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Специальность 7М07103 Материаловедение и технология новых  
материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

УДК 669.058; 621.793

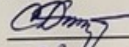
На правах рукописи

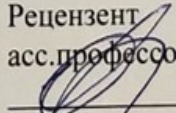
Бахтыбаева Камилла Аликовна

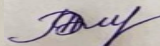
**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

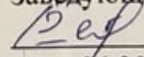
На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Разработка оптимальных режимов обработки алюминиевых сплавов с защитным покрытием ЭПО
Направление подготовки	7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»

Научный  
руководитель д.т.н.,  
профессор кафедры  
«ИФ»  
 Д.У. Смагулов  
«23» июня 2021г.

Рецензент  
 асс. профессор, доктор PhD  
А.О. Омарбекова  
«23» июня 2021г.

Нормоконтроль  
Л-п философии (PhD),  
 А.Б. Телешева  
«23» июня 2021г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующий кафедрой «ИФ»  
 Р.Е.Бейсенов  
«23» 06 2021г.

Алматы 2021

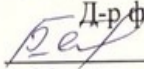
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

7М07103 – Материаловедение и технология новых  
материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой ИФ  
Д-р философии (PhD)  
 Р.Е.Бейсенов  
« 23 » июня 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту Бахтыбаевой Камилле Аликовне

Тема: Разработка оптимальных режимов обработки алюминиевых сплавов с защитным покрытием ЭПО

Утверждена приказом руководителя по университету №435–М от "03" декабря 2019г.

Срок сдачи законченного проекта «28» июня 2021 г.

Исходные данные к диссертационной работе: Разработка оптимальных режимов обработки алюминиевых сплавов с защитным покрытием ЭПО.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Выполнить обзор литературных источников по теме диссертации;
- б) Расчет и экспериментальное построение фазовых диаграмм многокомпонентной системы на основе алюминия;
- в) Изучить особенности формирования фазового состава и строения поверхностных слоев алюминиевых сплавов в зависимости от режимов электролитно-плазменного оксидирования.

Рекомендуемая основная литература:

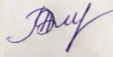
1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства сплавов / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1979. - 640 с.
2. Диаграммы состояния металлических систем. - М.: ВИНТИ, 1955-1995. - Вып.
3. Геллер Ю.А., Рахштат А.Г. Материаловедение - издание 6-е. Переработанное и дополненное. –М.: «Металлургия». - 1989. – 456 с.

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

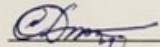
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Анализ имеющейся литературы по теме исследования	Сентябрь 2019 г.- декабрь 2019 г.	
Построение политермических и изотермических разрезов многокомпонентных систем с использованием программы Thermo-Calc	Январь 2020 г.- сентябрь 2020 г.	
Изучить особенности формирования фазового состава и строения поверхностных слоев алюминиевых сплавов в зависимости от режимов электролитно-плазменного оксидирования	Сентябрь 2020 г. – январь 2021 г.	
Результаты исследования и их обсуждение	Январь 2021 г. – май 2021 г.	

**Подписи**

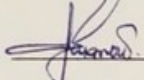
консультантов и нормоконтролёра на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	PhD, Телешева А.Б.	21.06.21г.	

Научный руководитель

 Д.У. Смагулов

Задание принял к исполнению магистрант

 К.А. Бахтыбаева

Дата

«23» июня 2021 г.

## АҢДАТПА

Зерттеу нысаны құрамында 5% массададан аспайтын қоспалауыш компоненттері бар Al-Cu-Mn-Zr жүйесінің ыстыққа төзімді алюминий қорытпасы болып табылады.

Жұмыстың мақсаты - алюминий негізіндегі көп компонентті жүйенің фазалық диаграммаларын есептеу және эксперименттік құру, металдар мен олардың негізіндегі қорытпаларды электролиттік-плазмалық оксидтеуге арналған ЭПО жаңа зертханалық қондырғысын әзірлеу және мұнай қондырғыларының жауапты бөлшектерін дайындау үшін қолданылатын төмен қоспаланған болаттар мен алюминий қорытпаларының беткі қабатының үйкелуіне беріктігі мен тұрақтылығын арттыру үшін ЭПО электролиттік-плазмалық оксидтеудің жоғары тиімді, аз энергия шығыны мен экологиялық таза технологиясын әзірлеу.

Зерттеудің өзектілігі қазіргі уақытта бөлшектердің бетіне жоғары концентрацияланған энергиямен әсер ету әдісі кеңінен қолданылатындығына байланысты. Олардың арасында электролиттік-плазмалық оксидтеу (ЭПО) әдісімен анағұрлым экологиялық таза, тиімді, энергия үнемдеуші болып табылады. ЭПО кезінде жоғары температуралы плазмада түзілетін элементтердің иондық электр разрядының әсерінен жұқа беткі қабаттың фазалық құрамы мен құрылымында терең өзгерістер болады. Нәтижесінде бөлшектердің үйкеліске тұрақтылығы мен қаттылығы артады.

## АННОТАЦИЯ

Объектом исследования является жаропрочный алюминиевый сплав системы Al-Cu-Mn-Zr с содержанием легирующих компонентов не более 5 масс. %.

Цель работы - расчет и экспериментальное построение фазовых диаграмм многокомпонентной системы на основе алюминия, разработка новой лабораторной установки ЭПО для электролитно-плазменного оксидирования металлов и сплавов на их основе и разработка высокоэффективной, малой энергозатратной и экологически чистой технологии электролитно-плазменного оксидирования ЭПО для повышения прочности и устойчивости к трению поверхностного слоя низколегированных сталей и алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления ответственных деталей нефтяных установок.

Актуальность исследований обусловлена тем, что в настоящее время широко используется метод воздействия на поверхность частицы высококонцентрированной энергией. Среди них наиболее экологически чистый, эффективный, энергосберегающий методом электролитно-плазменного оксидирования (ЭПО). В результате воздействия ионного электрического разряда элементов, образующихся в высокотемпературной плазме при ЭПО, происходят глубокие изменения фазового состава и структуры тонкого поверхностного слоя. В результате этого повышается устойчивость и твердость деталей к трению.



## ANNOTATION

The object of the study is a heat-resistant aluminum alloy of the Al-Cu-Mn-Zr system with a content of alloying components of no more than 5 wt.%.

The aim of the work is to calculate and experimentally construct phase diagrams of a multicomponent system based on aluminum, to develop a new laboratory installation of EPO for electrolyte-plasma oxidation of metals and alloys based on them, and to develop a highly efficient, low-energy and environmentally friendly technology of electrolyte-plasma oxidation of EPO to increase the strength and resistance to friction of the surface layer of low-alloy steels and aluminum alloys used for the manufacture of critical parts of oil installations.

The relevance of the research is due to the fact that the method of influencing the surface of a particle with highly concentrated energy is currently widely used. Among them, the most environmentally friendly, efficient, energy-saving method of electrolyte-plasma oxidation (EPO). As a result of the action of an ionic electric discharge of elements formed in a high-temperature plasma during EPO, deep changes in the phase composition and structure of the thin surface layer occur. As a result, the resistance and hardness of the parts to friction increases.

## РЕФЕРАТ

Диссертация содержит 62 страницы, 16 рисунков, 14 таблиц, 68 источников. Ключевые слова: фазовый состав, Структура, фазовая диаграмма, легирующий элемент, жаропрочность, электролитно-плазменное оксидирование.

Объектом исследования является жаропрочный алюминиевый сплав системы Al-Cu-Mn-Zr с содержанием легирующих компонентов не более 5 масс. %.

Цель работы - расчет и экспериментальное построение фазовых диаграмм многокомпонентной системы на основе алюминия, разработка новой лабораторной установки ЭПО для электролитно-плазменного оксидирования металлов и сплавов на их основе и разработка высокоэффективной, малой энергозатратной и экологически чистой технологии электролитно-плазменного оксидирования ЭПО для повышения прочности и устойчивости к трению поверхностного слоя низколегированных сталей и алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления ответственных деталей нефтяных установок.

Результаты исследований: проведен анализ фазового состава сплавов, определены оптимальные содержания легирующих элементов. Были определены области концентраций и температур, при которых может быть достигнуто максимальное количество дисперсоидов  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ ,  $Al_3Zr$ ,  $Al_6Mn$  и минимальное количество фазы  $Al_2Cu$ , которое соответствует наилучшей жаропрочности сплавов.

Исследования показали, что электролитно-плазменное оксидирование в определенных режимах приводит к увеличению прочностных свойств алюминиевых сплавов. Было установлено, что структурно-фазовые превращения, упрочняющие сплав алюминия при электролитно-плазменном оксидировании, происходит при значительно низких энергозатратах по сравнению с традиционной термообработкой.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
<b>1 Литературный обзор</b>	<b>12</b>
1.1 Фазовый состав, структура и свойства алюминиевых сплавов	12
1.2 Алюминиевые сплавы на основе системы Al–Cu–Mn	17
1.3 Влияние циркония на структуру и свойства алюминиевых сплавов	18
1.4 Методы поверхностного упрочнения металлов и сплавов	22
1.4. Поверхностное упрочнение стальных деталей	22
1	
1.4. Методы поверхностного упрочнения изделий из алюминиевых сплавов	25
2	
1.5 Метод электролитно-плазменного оксидирования (ЭПО)	26
<b>2 Методики исследования</b>	<b>31</b>
2.1 Приготовление образцов к исследованию	31
2.2 Анализ химического состава сплавов	33
2.3 Экспериментальные методы исследования фазового состава и структуры сплавов	34
2.3. Оптическая микроскопия	34
1	
2.3. Электронная микроскопия	35
2	
2.3. Рентгеноструктурный анализ	36
3	
2.4 Расчетный метод построения фазовых диаграмм металлических систем Thermo- Calc	36
2.5 Методика определения механических характеристик сплавов	39
<b>3 Результаты исследований</b>	<b>40</b>
3.1 Исследование фазового состава и структуры сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr	40
3.1. Построение изотермических разрезов диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr	42
2	
3.1. Построение политермических разрезов диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr	41
3	
3.2 Фазовый состав и структура сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr	43
3.3 Электролитно-плазменное оксидирование (ЭПО) поверхностного слоя образцов алюминиевого сплава	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	57



## ВВЕДЕНИЕ

Актуальным вопросом инновационно - индустриального развития Республики Казахстан являются научные исследования, направленные на создание высокоэффективных технологий получения новых материалов и готовых изделий из отечественного сырья. Легирование и модификация сплавов, применяемых для изготовления готовых изделий, или новые прогрессивные технологии обработки их поверхности, позволяют решать актуальные задачи в направлении повышения надежности и долговечности деталей машин и механизмов. Поэтому применительно к таким установкам наиболее актуальным является применение новой прогрессивной технологии обработки деталей.

Алюминий и его сплавы, благодаря уникальному сочетанию свойств, являются одним из важнейших материалов современной цивилизации, которые позволяют эффективно решать глобальные проблемы мирового сообщества. Мировая практика свидетельствует, что масштабы потребления алюминия определяют научно-технический прогресс таких ведущих отраслей, как транспорт, машиностроение, строительство, электротехника, пищевая, металлургическая и химическая промышленность, нефтегазовая отрасль, авиационная и космическая техники.

Алюминиевые сплавы занимают особое положение среди конструкционных материалов. Это связано с возможностью достижения уникального сочетания их основных свойств и эксплуатационных характеристик. Литейные и деформируемые алюминиевые сплавы, благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, пластичности и технологичности, являются наиболее перспективными конструкционными материалами, используемыми в машиностроении, авиационной и космической технике.

В частности, в настоящее время широко используется метод воздействия на поверхность частицы высоко концентрированной энергией. Среди них наиболее экологически чистый, эффективный, энергосберегающий метод электролитно-плазменного оксидирования (ЭПО). В результате воздействия ионного электрического разряда элементов, образующихся в высокотемпературной плазме при ЭПО, происходят глубокие изменения фазового состава и структуры тонкого поверхностного слоя. В результате этого повышается устойчивость и твердость деталей к трению.

Диссертационная работа посвящена определению оптимальных режимов термоциклической электролитно-плазменной обработки жаропрочного алюминиевых сплавов и разработке технологии обработки. В ходе работы были изучены особенности образования керамических защитных слоев на поверхности металла при электролитно-плазменной обработке (ЭПО) с применением теоретических и современных экспериментальных методов (металлографический, растровый электронно-

микроскопический и рентгеноструктурный анализ, а также методы исследования механических свойств металлических сплавов, устойчивости к трению). Показано, что при ЭПО поверхностный слой металла может быть специально легирован и модифицирован.

**Целью работы являются:**

- 1) расчет и экспериментальное построение фазовых диаграмм многокомпонентной системы на основе алюминия;
- 2) разработка новой лабораторной установки ЭПО для электролитно-плазменного оксидирования металлов и сплавов на их основе;
- 3) разработка высокоэффективной, малой энергозатратной и экологически чистой технологии электролитно-плазменного оксидирования ЭПО для повышения прочности и устойчивости к трению поверхностного слоя низколегированных сталей и алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления ответственных деталей нефтяных установок.

**Задачи исследования:**

- Освоение метода расчета фазовых диаграмм металлических систем с помощью компьютерной программы Thermo–Calc (Швеция);
- Построение политермических и изотермических разрезов многокомпонентных систем с использованием современных программных продуктов Thermo–Calc (Швеция) и интерактивной базы данных MSI Eureka (Германия) о фазовых равновесиях, структуре и свойствах неорганических веществ;
- Исследование фазовых превращений и структурных изменений в алюминиевых сплавах;
- Изучить особенности формирования фазового состава и строения поверхностных слоев алюминиевых сплавов в зависимости от режимов электролитно-плазменного оксидирования;
- Определение производственно эффективных режимов электролитно-плазменной обработки поверхностей деталей из алюминиевого сплава установок, применяемых в нефтедобыче.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Фазовый состав, структура и свойства алюминиевых сплавов

Алюминий – металл серебристо–белого цвета, кристаллизуется при температуре 660,37 °С. Он имеет ГЦК решетку с периодом  $a = 0,40496$  нм при 20°С, не имеет полиморфных превращений, плотность чистого алюминия составляет 2,699 г/см<sup>3</sup> (при 20 °С) [1].

Алюминий обладает малой плотностью, хорошей теплопроводностью, электрической проводимостью, высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Примеси ухудшают все эти свойства алюминия. Для сравнения приведены физические свойства чистого алюминия, меди, марганца и циркония:

- Al: Кристаллическая решетка – ГЦК; Температура плавления- 660,37°С; Температура кипения - 2494,°С; Плотность - 2,698 г/см<sup>3</sup>; Коэффициент термического расширения -  $23,5 \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ ; Удельное электросопротивление -  $2,67 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; Теплопроводность –  $238 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Теплота плавления – 405 Дж·г<sup>-1</sup>; Теплота испарения - 10,8 кДж·г<sup>-1</sup>; Теплоемкость -  $0,90 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Модуль упругости - 70 ГПа;

- Cu: Кристаллическая решетка - ГЦК ;Температура плавления - 1083,°С; Температура кипения - 2595,°С; Плотность - 8,9 г/см<sup>3</sup>; Коэффициент термического расширения –  $17 \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ ; Удельное электросопротивление –  $1,69 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; Теплопроводность –  $397 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Теплота плавления - 205 Дж·г<sup>-1</sup>; Теплота испарения – 6,3 кДж·г<sup>-1</sup>; Теплоемкость -  $0,39 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Модуль упругости - 132 ГПа;

- Mn: Кристаллическая решетка – Кубическая; Температура плавления- 1244°С; Температура кипения - 2119°С; Плотность – 7,47 г/см<sup>3</sup>; Коэффициент термического расширения –  $22 \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ ; Удельное электросопротивление -  $267 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; Теплопроводность –  $157 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Теплота плавления - 267 Дж·г<sup>-1</sup>; Теплота испарения - 3,99 кДж·г<sup>-1</sup>; Теплоемкость -  $0,39 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Модуль упругости - 198 ГПа;

- Zr: Кристаллическая решетка – ГПУ; Температура плавления- 1855°С; Температура кипения - 4377°С; Плотность – 6,506 г/см<sup>3</sup>; Коэффициент термического расширения –  $5,8 \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ ; Удельное электросопротивление –  $42,4 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; Теплопроводность –  $22,7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Теплота плавления - 220 Дж·г<sup>-1</sup>; Теплота испарения - 6,4 кДж·г<sup>-1</sup>; Теплоемкость -  $0,01 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Модуль упругости - 97 ГПа.

С повышением температуры плотность алюминия снижается и при температуре плавления составляет 2,550 г/см<sup>3</sup> для твердой фазы и 2,368 г/см<sup>3</sup> для расплава. С повышением температуры теплопроводность ( $\lambda$ ) уменьшается. В частности, у алюминия чистотой 99,95% при 22°С  $\lambda = 221,5$  Вт (м·К), а при 647 °С  $\lambda = 184,5$  Вт (м·К). Температурный коэффициент линейного расширения ( $\alpha$ ) алюминия возрастает с повышением температуры:

$\alpha = 23,3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  при  $27^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 26,8 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  при  $227^\circ\text{C}$  и  $\alpha = 30,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  при  $427^\circ\text{C}$  [2].

Механические свойства алюминия зависят от степени чистоты, вида и режимов его обработки, температуры, состояния и других факторов. С возрастанием степени чистоты твердость алюминия уменьшается, а пластичность возрастает. Модуль упругости при  $20^\circ\text{C}$  для металла чистотой 99,25% составляет 69,65 ГПа, а для электролитически рафинированного алюминия чистотой 99,98%–65,71 ГПа. С повышением температуры прочность алюминия снижается, а пластичность возрастает. Увеличение содержания примесей и пластическая деформация повышают механические свойства, такие как прочность и твердость алюминия [3].

Постоянные примеси алюминия – железо, кремний, медь, цинк, титан. В зависимости от содержания примесей первичный алюминий подразделяют на три класса: особой чистоты А999 ( $\leq 0,001\%$  примесей), высокой чистоты А995, А99, А97, А95 ( $0,005\text{--}0,05\%$  примесей) и технической чистоты А85, А8 и др. ( $0,15\text{--}1\%$  примесей). Механические свойства алюминия зависят от его чистоты и состояния. Увеличение содержания примесей и пластическая деформация повышают прочность и твердость алюминия [3].

Алюминий имеет большую усадку при затвердевании (6%). Высокая теплота плавления и теплоемкость способствуют медленному остыванию алюминия из жидкого состояния, что дает возможность улучшать отливки из алюминия и его сплавов путем модифицирования, рафинирования и других технологических операций.

Алюминий отличается высокой коррозионной стойкостью на воздухе и средах. По объему производства и потребления (более 22 млн т в год) он является бесспорным лидером среди всех цветных металлов.

Таблица 1 - Механические свойства алюминия

Марка	Сумма примесей, %	Состояние	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
А995	0,005	Литое	50	-	45	15
А5	0,5	-	75	-	29	20
А0	1	-	90	-	25	25
		Деформированное и отожженное*				
		Деформированное	140	100	12	32

\* Отжиг алюминия для снятия наклепа проводят при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ .

По назначению промышленные сплавы подразделяют на литейные – главным образом силумин и деформируемые – в основном дюралюминий. Литейные сплавы предназначены для получения фасонных отливок, они

должны обладать хорошими литейными свойствами: высокой жидкотекучестью и малой склонностью к образованию рассеянных усадочных пустот и кристаллизационных трещин. Из деформируемых сплавов методом полунепрерывного литья получают круглые и плоские слитки, которые подвергают горячей и холодной обработке давлением (прокатке, прессованию, штамповке, ковке и др.), получая различные полуфабрикаты (плиты, листы, прутки, трубы и др.).

В настоящее время действует единая система обозначений стандартных литейных сплавов (не только алюминиевых), которая содержит буквенные обозначения основных легирующих компонентов и их концентрации, что позволяет легко оценить средний состав сплава. Согласно ГОСТ 4784–97, марка литейного алюминиевого сплава начинается с буквы А, за которой следуют буквы, обозначающие легирующий компонент: К – Si, М – Cu, Мг – Mg, Ц – Zn, Н – Ni, Кд – Cd. Цифры после обозначения элемента указывают среднее его содержание. Если концентрация элемента не превышает 1,5%, то после его обозначения цифры не проставляют [5].

Для маркировки литейных алюминиевых сплавов в США (и во многих других странах) принята трехзначная система Алюминиевой Ассоциации (обычно в начале марки ставят английские буквы АА). Дополнительная цифра после точки и буква (А, В, С и D) перед цифрой определяют модификацию базовой марки. Первая цифра определяет базовую систему легирования: 4 – двойные силумины, 3 – легированные силумины, 2 – алюминиевомедные силумины, 5 – магналии [6].

Существуют и другие системы обозначения промышленных алюминиевых сплавов: национальные (например, DIN в Германии), по российскому ТУ или внутреннему стандарту зарубежной компании. Среди последних следует отметить обозначение FM поршневых силуминов компании *Federal – Modul Corporation Powertrain Systems* [6].

Вместе с тем следует отметить, что, кроме стандартных, существует множество относительно новых промышленных сплавов ограниченного употребления, маркировка которых может быть весьма специфической.

Алюминиевые сплавы, как правило, содержат в своем составе несколько элементов и примесей, их влияние на различные параметры структуры [6]:

- Твердорастворное легирование (Al) и образование фаз-упрочнителей при старении: Cu, Mg, Si, Zn, Li, Mn;
- Образование нерастворимых (при отжиге) эвтектических фаз: Fe, Ni, Mn, Mg, Si, Cu, Be;
- Образование первичных кристаллов: Fe, Ni, Mn, Si, Zr, Cr, Ti;
- Образование дисперсоидов при отжиге: Mn, Zr, Cr, Ti, Sc, (Si, Cu);
- Микродобавки, мало влияющие на фазовый состав: Be, Cd, Sr, Na, Ti, В.



Эти элементы в зависимости от соотношения между ними могут образовывать различные фазы, характеристики которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики основных фаз, присутствующих в алюминиевых сплавах

Формула	Обозначение	Состав, % (мас.)	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	2	3	4
Si	(Si)	~100Si	2,3
Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	μ	37,3Mg	2,23
Al <sub>2</sub> Cu	θ	52,5Cu	4,34
Al <sub>3</sub> Fe	F(Al <sub>3</sub> )	37Fe	3,90
Al <sub>6</sub> Mn	Al <sub>6</sub>	25,3Mn	3,09 – 3,27
Al <sub>3</sub> Ni	ε	42Ni	3,95
Al <sub>3</sub> Zr	-	53Zr	4,11
Al <sub>3</sub> Sc	-	35,7Sc	3,01
Al <sub>7</sub> Cr	-	21,6Cr	3,14
Al <sub>3</sub> Ti	-	37,2Ti	3,31
Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>2</sub> Si	63,2Mg, 36,8Si	1,88
MgZn <sub>2</sub>	M	84,3Zn, 15,7Mg	5,2
Al <sub>5</sub> FeSi	β (Al <sub>5</sub> )	25 – 30Fe, 12 – 15Si	3,45
Al <sub>2</sub> CuMg	α (Al <sub>8</sub> )	30 – 33Fe, 6 – 13Si	3,58
Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub>	S	46Cu, 17Mg	3,55
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	T	22 – 65Zn, 20 – 35Mg	~3,8
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>20</sub>	12,8 – 19Cu, 19,8 – 24Mn	~3,6
Al <sub>9</sub> FeNi	N(Al <sub>7</sub> )	36,9Cu, 16,2Fe	4,3
Al <sub>3</sub> CuNi	T(Al <sub>9</sub> )	4,5 – 14Fe, 18 – 28Ni	3,4
Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	δ	~30Ni, ~31Cu	4,76
Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	γ	38,7 – 50,7Cu, 11,8 – 22,2Ni	5,48
Al <sub>8</sub> FeMg <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	α <sub>m</sub> (Al <sub>15</sub> )	0 – 31Fe, 1,5 – 29Mn, 8 – 13Si	3,55
Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	π	10,9Fe, 14,1Mg, 32,9Si	2,82
	Ω	20,3Cu, 31,1Mg, 27Si	2,79

Примечание - 1 Из равновесных диаграмм состояния

Основными легирующими элементами в промышленных алюминиевых сплавах являются кремний, магний, медь, цинк, реже марганец, железо и никель. В сплавах специального назначения (1420, 1440, 1450 и др.) основным легирующим компонентом является литий. Железо, кремний и марганец оказывают сильное влияние на фазовый состав сплавов данной группы, что показано в таблице 3.

Таблица 3 – Распределение основных легирующих элементов и примесей в структуре низколегированных алюминиевых сплавов с железом, кремнием и марганцем

Фазы	Si	Fe	Mn
Алюминиевый твердый раствор			
(Al)	+	-	+
Вторичные выделения			
(Si)	+	-	+
Al <sub>6</sub> Mn	-	-	+
Al <sub>15</sub> Mn <sub>2</sub> Si	+	-	+
Фазы кристаллизационного происхождения			
(Si)	+	-	-
Al <sub>3</sub> Fe <sup>1</sup>	-	+	-
Al <sub>5</sub> FeSi	+	+	-
Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si	+	+	-
Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>2</sub> Si <sup>1</sup>	+	+	+
Al <sub>3</sub> (FeMn) <sup>1</sup>	-	+	+
Примечание <sup>1</sup> Возможно образование первичных кристаллов			

Поскольку все они образуют с алюминием диаграммы состояния эвтектического типа, сплавы (в том числе и многокомпонентные) целесообразно классифицировать по структуре на 4 группы:

1 – сплавы типа твердых растворов (подавляющее большинство деформируемых сплавов, а также литейные на базе систем Al – Cu, Al – Mg);

2 – доэвтектические сплавы (большинство силуминов, например типа АК7, а также некоторые деформируемые сплавы, в частности типа АК4 – 1 и АА8111);

3 – эвтектические сплавы (силумины типа АК12 и АК12М2);

4 – заэвтектические сплавы (поршневые силумины типа АК18) [6].

Следует отметить, что фазовый состав лишь наиболее простых промышленных сплавов высокой чистоты можно анализировать по двойным диаграммам, а в большинстве случаев необходимо использовать многокомпонентные диаграммы, поскольку легирующие элементы и примеси могут входить в состав различных фаз в зависимости от состава сплава.

Введение основных легирующих элементов в больших количествах оказывается возможным потому, что они обладают значительной растворимостью в алюминии в твердом состоянии, что вытекает из двойных диаграмм состояния [7].

## 1.2 Алюминиевые сплавы на основе системы Al–Cu–Mn.

Деформируемые алюминиевые сплавы с медью и добавками марганца (титана, циркония, ванадия) имеют высокие механические свойства при комнатной температуре, повышенных температурах (до +250°C) и криогенных температурах (до -250°C), технологичны в металлургическом производстве и отличаются хорошей свариваемостью.

Химический состав сплавов системы Al–Cu–Mn приведен в таблице 4, а механические свойства – в таблице 5.

Сплавы Д20 и 1201 относятся к числу жаропрочных алюминиевых сплавов. Однако если в дуралюминах Д19 и ВАД1 для обеспечения повышенной жаропрочности отношение содержания магния к содержанию меди увеличено по сравнению со сплавом Д16, то в сплаве Д20 магния нет, т. е. это отношение сведено до нуля. Это обстоятельство связано с тем, что сплав Д20 предназначен для работы при других, более высоких температурах (250–300°C), чем сплавы Д19 и ВАД1.

Таблица 4 - Средний химический состав сплавов системы Al–Cu–Mn

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Cu	Mn	Ti	Zr	V
Д20	6,5	0,6	0,15	-	-
1201	6,3	0,3	0,06	0,17	0,1

Таблица 5 - Типичные механические свойства прессованных профилей из сплавов Д20 и 1201 после закалки и искусственного старения при 180°C, 12 ч

Сплав	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , Мпа	$\delta$ , %	$\sigma_{-1}$ , Мпа
Д20	420	300	11	130
1201	430	300	13	130

Жаропрочность дуралюминов при 130–200°C определяется в основном устойчивостью при этих температурах твердого раствора меди и магния в алюминии, а при 250–300°C жаропрочность сплавов (в том числе и Д20) зависит в основном от других факторов, главный из которых – содержание марганцевых и титановых (циркониевых, ванадиевых) интерметаллидов. При температуре 250°C и выше распад пересыщенного твердого раствора в сплавах Al–Cu и Al–Cu–Mg происходит настолько быстро, что для обеспечения прочности при этих температурах уже не имеет существенного значения то, какая фаза выделяется из твердого раствора.

В структуре закаленного сплава Д20, кроме пересыщенного твердого раствора  $\alpha$  и некоторого количества не растворенной при нагреве под закалку фазы  $\theta$ , имеются также дисперсные выделения фазы  $Al_{12}Mn_2Cu$  и титановой фазы. Прочность сплава Д20 при 250–300°C определяется в основном количеством, величиной и распределением частиц марганцевой и титановой фаз, а также скоростью их коагуляции при этих температурах. Соотношение

количеств магния и меди в твердом растворе меньше влияет на прочность при 250–300°C, причем присутствие магния приводит даже к снижению прочности.

При температурах до 250°C сплавы Д20 и 1201 уступают по прочности сплаву Д16, но при температурах 250–300°C их длительная прочность выше.

Сплавы Д20 и 1201 хорошо свариваются при контактной и аргонодуговой сварке. Временное сопротивление разрыву сварных соединений при 20°C (без их термической обработки) составляет 0,5–0,7 от временного сопротивления основного материала, а при 300°C – до 0,9, поскольку литая структура сварного шва обеспечивает меньшее разупрочнение шва при нагреве, чем основного материала. Если сварное соединение подвергнуть дополнительно полной термообработке, то его прочность при 20°C может быть повышена до 0,9 от прочности основного металла.

Коррозионная стойкость сплавов Д20 и 1201 невысокая. Для защиты от коррозии применяют те же средства, что и для дуралюминов (плакировка алюминием или сплавом, анодное оксидирование). Сварные соединения, отличающиеся особенно низкой коррозионной стойкостью, следует защищать от коррозии особенно тщательно. Из сплавов Д20 и 1201 изготавливают все виды деформированных полуфабрикатов: листы, плиты, профили, штамповки и поковки.

Сплавы 1201 и Д20 относятся к термически упрочняемым свариваемым сплавам, значительно превосходящим по прочности свариваемые сплавы, не упрочняемые термообработкой (АМг5, АМг6).

К числу недостатков сплава 1201 следует отнести сильное разупрочнение при сварке (коэффициент ослабления 0,5–0,7); пониженную пластичность сварных соединений и низкую общую коррозионную стойкость.

### **1.3 Влияние циркония на структуру и свойства алюминиевых сплавов**

Равновесная диаграмма состояния системы Al-Zr вблизи алюминиевого угла является диаграммой перитектического типа. В области, богатой алюминием, происходит перитектическая реакция, при которой жидкость, содержащая 0,11% Zr, взаимодействует с соединением  $Al_3Zr$  и образует алюминиевый твердый раствор. Наиболее вероятна инвариантная температура 660,3°C, а не 664°C (рисунок 1) [1,7,8]. Температура перитектической горизонтали 660,5°C. Цирконий отличается небольшой растворимостью в алюминиевой матрице, так предельная растворимость циркония в алюминии при перитектической температуре составляет 0,28 %, которая резко снижается с понижением температуры.

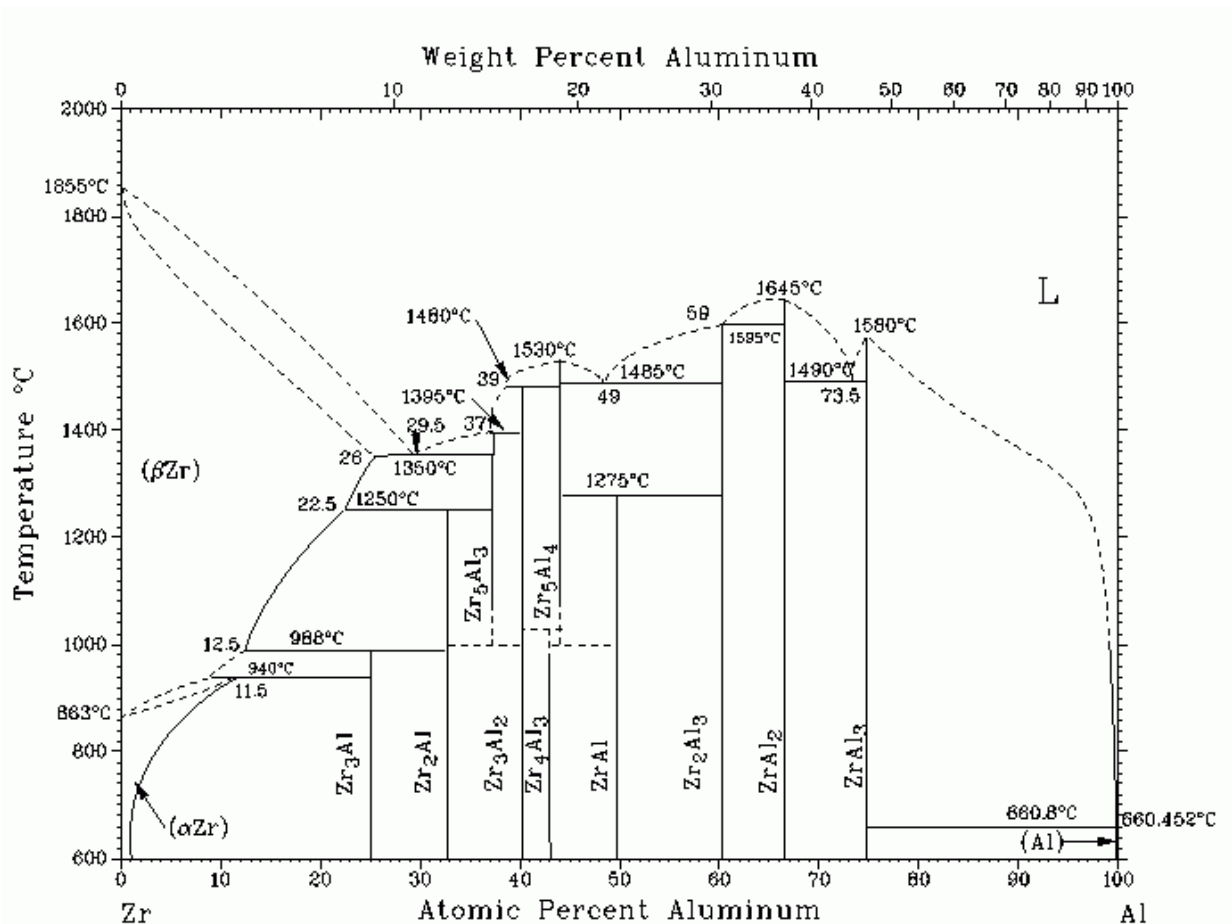


Рисунок 1 - Диаграмма состояния Al-Zr [1]

Среди особенностей влияния циркония на структуру необходимо выделить следующие:

- 1 высокая температура ликвидуса сплавов с добавкой циркония;
- 2 относительно низкий коэффициент диффузии циркония в алюминии;
- 3 распад пересыщенного цирконием твердого раствора идет с выделением когерентных алюминиевой матрице частиц метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [9].

Распад пересыщенного твердого раствора состоит из стадии зарождения и стадии роста частиц новой фазы. При наличии в составе сплава более 0,1 %Zr, независимо от содержания других легирующих элементов, при гетерогенизационном отжиге образуются дисперсные вторичные выделения сферической формы диаметром около 10нм. Вторичные выделения идентифицируются как частицы метастабильной фазы с простой кубической решеткой и периодом 0,408 нм.

При температурах выше 450 °С возможно огрубление частиц  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с последующим переходом из метастабильной модификации в стабильную. Эффективность упрочнения от дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  зависит от их размеров, распределения и расстояния между ними. В состоянии,

состаренном на максимальную прочность, размер частиц обычно не превышает 10–20 нм [11, 12].

Процесс распада алюминиевого твердого раствора с выделением частиц фазы  $Al_3Zr$  хорошо изучен с помощью электронной микроскопии в алюминиевых сплавах, содержащих до 1,5 %Zr. До этой концентрации, включительно, цирконий может полностью входить в алюминиевый твердый раствор. При большей концентрации в процессе кристаллизации образуются грубые первичные алюминиды стабильной модификации фазы  $Al_3Zr$ .

Выделение метастабильного фазы  $Al_3Zr$ , являющегося сильным упрочнителем, может происходить в результате как однофазного, так и двухфазного распада. В присутствии других переходных металлов (марганца, хрома, никеля и др.) характер распада алюминиевого раствора принципиально не меняется.

Из-за сильной подавленности диффузионной активности циркония в алюминии [13], в сплавах наблюдается сильная ликвация по составу [9], которая не устраняется даже после отжига, что приводит к относительно неравномерному распределению выделений по сечению дендритных ячеек.

Наличие высокого ликвидуса определяет повышенную температуру плавки и литья алюминиевых сплавов с добавкой циркония. Снижение температуры литья ниже ликвидуса способно привести к образованию первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ , тем самым снижая концентрацию циркония в алюминиевом твердом растворе и уменьшение эффекта от последующего дисперсионного твердения.

Как было уже отмечено, резко повышает температуру рекристаллизации алюминия и алюминиевых сплавов как после горячей, так и холодной деформации, в результате чего создается возможность получения в термообработанном состоянии нерекристаллизованной или частично нерекристаллизованной структуры, а следовательно, повышенных механических свойств [13].

Цирконий значительно улучшает коррозионную стойкость алюминия и некоторых алюминиевых сплавов [14]. В отличие от добавок марганца и хрома, цирконий повышает устойчивость твердого раствора в некоторых алюминиевых сплавах, что ведет к повышению жаропрочности полуфабрикатов из этих сплавов [15].

Упрочняющий эффект от добавки циркония сопровождается незначительным снижением пластичности [16].

Аналогичная цирконию картина распада наблюдается при гомогенизации слитков и отливок алюминиевых сплавов, содержащих добавку скандия [17-20]. Особенность скандия заключается в том, что он способен образовывать аномально пересыщенный в алюминии твердый раствор уже при относительно невысоких скоростях охлаждения в процессе кристаллизации [15].

При скорости охлаждения приблизительно 2 К/с его предельная растворимость в алюминии увеличивается более чем в 1,5 раза и достигает

примерно 0,5 % Sc. При распаде этого пересыщенного раствора во время отжига в интервале температур 250–400°C образуются еще более дисперсные, чем алюминиды циркония, полностью когерентные матрице сферические частицы равновесной фазы  $Al_3Sc$  с радиусом порядка нескольких нанометров. При использовании температур отжига 400 °C и выше, когда радиус частиц достигает приблизительно 20 нм, происходит потеря когерентности и наблюдается быстрое огрубление частиц  $Al_3Sc$  [11].

Аналогия в распаде алюминиевого твердого раствора по цирконию и скандию, связана и с близостью кристаллических структур фаз  $Al_3Zr$  и  $Al_3Sc$ . Поэтому при совместном введении скандия и циркония распад во время изотермической выдержки слитка или отливки сопровождается выделением частиц тройной, когерентной матрице фазы  $Al_3(Zr, Sc)$ , которая более стабильна (менее склонна к коагуляции), чем двойная фаза  $Al_3Sc$  [11].

Растворимость циркония в алюминии, которая определяет его влияние на структуру и свойства, в многокомпонентных сплавах может быть иной, она зависит от характера взаимодействия циркония с другими компонентами сплава.

В системе Al-Zr образуется несколько химических соединений. В равновесии с алюминием находятся соединения  $Al_3Zr$  (53% Zr). Первичные кристаллы этой фазы представляют собой иглы на фоне алюминиевой матрицы (Al). При быстрой кристаллизации сплавов системы Al-Zr происходит концентрационное расширение области твердого раствора на основе алюминия (далее (Al)), которое позволяет получить структуру без первичных циркониевых кристаллов [21]. Чем выше скорость охлаждения, тем больше становится концентрационная область, затверждение в которой идет по типу твердых растворов с подавлением перитектической реакции. При этом наблюдается переход области первичной кристаллизации фазы  $Al_3Zr$  непосредственно в область кристаллизации алюминиевого твердого раствора.

Равновесное стабильное соединение фазы  $Al_3Zr$  имеет тетрагональную кристаллическую решетку ( $a=4,014\text{Å}$ ,  $c=17,34\text{ Å}$ ) [22]. Метастабильная модификация этой фазы, образующаяся при отжиге из пересыщенного алюминиевого твердого раствора, имеет кубическую кристаллическую структуру ГЦК типа  $AlCu_3$  ( $L1_2$ ) (пространственная группа  $P_m\bar{3}m$ , 4 атома на элементарную ячейку с параметром решетки  $a=0,405\text{ нм}$ ) которая полностью когерентна с алюминиевым твердым раствором.

## **1.4 Методы поверхностного упрочнения металлов и сплавов**

### **1.4.1 Поверхностное упрочнение стальных деталей**



Конструкционная прочность часто зависит от состояния материала в поверхностных слоях детали. Одним из способов поверхностного упрочнения стальных деталей является поверхностная закалка. В результате поверхностной закалки увеличивается твердость поверхностных слоев изделия с одновременным повышением сопротивления истиранию и предела выносливости. Общим для всех видов поверхностной закалки является нагрев поверхностного слоя детали до температуры закалки с последующим быстрым охлаждением. Эти способы различаются методами нагрева деталей. Толщина закаленного слоя при поверхностной закалке определяется глубиной нагрева. Наибольшее распространение имеют электротермическая закалка с нагревом изделий токами высокой частоты (ТВЧ) и газопламенная закалка с нагревом газовой-кислородной или кислородно-керосиновой пламенем.

Закалка токами высокой частоты (ТВЧ). Метод основан на том, что если в переменное магнитное поле, создаваемое проводником-индуктором, поместить металлическую деталь, то в ней будут индуцироваться вихревые токи, вызывающие нагрев металла. Чем больше частота тока, тем тоньше получается закаленный слой. Индукторы изготавливаются из медных трубок, внутри которых циркулирует вода, благодаря чему они не нагреваются. Форма индуктора соответствует внешней форме изделия, при этом необходимо постоянство зазора между индуктором и поверхностью изделия. Высокая скорость нагрева смещает фазовые превращения в область более высоких температур. Температура закалки при нагреве токами высокой частоты должна быть выше, чем при обычном нагреве. Так, например, при нагреве ТВЧ со скоростью  $250^{\circ}\text{C}/\text{с}$  температуры нагрева под закалку стали 45 составит  $880\text{—}920^{\circ}\text{C}$ , а при скорости  $500^{\circ}\text{C}\text{—}980\text{—}1020^{\circ}\text{C}$ . Поскольку время нагрева очень короткое, зерно в стали не успевает вырасти и перегрева не происходит. При правильных режимах нагрева после охлаждения получается структура мелкоигльчатого мартенсита. Твердость повышается на 2...4 HRC по сравнению с обычной закалкой, возрастает износостойкость и предел выносливости.

При поверхностной закалке в заданной толщине закаливается только поверхностный слой, а середина изделия не закаливается. Поверхностная закалка в основном используется для целей повышения твердости, износостойкости и предела прочности обрабатываемого изделия. Середина изделия остается вязкой принимает ударный барьер. В практике чаще всего для низкоуглеродистых сталей применяют цементацию и последующую закалку, поверхностное азотирование, мелирование и др. Кроме того, среднеуглеродистые конструкционные стали подвергаются поверхностной закалке индукционным нагревом током высокой частоты. Этим методом закалывают зубчатые колеса электротранспортера и теплоносителя, шейки коленчатого вала, такие детали, как валики рессорных асинхронных устройств и др. Индукционный нагрев осуществляется под действием теплового действия тока, индуцированного на изделие, находящееся во

вращающемся магнитном поле. Для нагрева изделие устанавливают на медную трубу с водяным охлаждением или индуктор (селеноид), образующий один или несколько полых витков шины. В качестве источника нагрева при поверхностном нагреве используют также газовую горелку и лазер. Закалка газовым пламенем производится только на крупные изделия, например, для деталей металлургических установок. Применение лазера непрерывного излучения обеспечивает высокую производительность, равенство упрочнения и позволяет обрабатывать профиль любой поверхности со скоростью 100,10000 мм / мин. Толщина упрочненного слоя 0,3...Составляет 1,0 мм. Лазерная обработка является эффективным методом упрочнения, например, для цилиндрической гильзы из серого чугуна теплоносителя. Однако дороговизна установки и сложность процесса эксплуатации ограничивают применение лазерного упрочнения [23].

### **Химико-термическая обработка стали**

Химико-термической обработкой (ХТО) называют поверхностное насыщение стали некоторыми химическими элементами - неметаллами и металлами (например, углеродом, азотом, алюминием, хромом и др.) путем их диффузии в атомарном состоянии из внешней среды при высокой температуре. В ходе данных процессов обязательно изменяется химический состав, микроструктура и свойства поверхностных слоев изделий. ХТО это основной способ поверхностного упрочнения деталей.

При ХТО обрабатываемые детали нагревают в каких-либо химически активных средах. Основные параметры обработки - температура нагрева и продолжительность выдержки. ХТО обычно осуществляется за длительное время. Температуру процесса выбирают конкретно для каждого вида обработки.

Основными видами ХТО являются цементация, азотирование, нитроцементация, цианирование и диффузионная металлизация.

**Цементация.** Цементацией называется процесс насыщения поверхностного слоя стали углеродом с целью повышения работоспособности деталей машин (всевозможные шестерни, зубчатые муфты, втулки и т.п.), испытывающих в процессе эксплуатации статические, динамические и переменные нагрузки и подверженных изнашиванию. Как правило, цементацию проводят при температурах выше точки  $A_{c3}$  (930-950<sup>0</sup>C), когда устойчив аустенит, растворяющий углерод в большом количестве. Окончательные свойства цементованные изделия приобретают в результате закалки и низкого отпуска, выполняемых после цементации. Для цементации обычно используют низкоуглеродистые (0,10–0,18 % C), чаще легированные стали. Для цементации крупногабаритных деталей применяют сплавы с более высоким содержанием углерода (0,2–0,3 %). Выбор таких сталей необходим для того, чтобы сердцевина изделия, не насыщающаяся углеродом при цементации, сохраняла высокую вязкость после закалки. Концентрация углерода в поверхностном слое должна составлять 0,8–1,0%. Для более высокой износостойкости содержание углерода может быть

повышено до 1,1–1,2%. Более высокая концентрация углерода вызывает ухудшение механических свойств цементуемого изделия.

Цементацию проводят, в основном, в твердом, газообразном и жидком карбюризаторах.

**Цементация твердым карбюризатором.** В данном процессе насыщающей средой является древесный уголь (дубовый или березовый) в зернах размером 3,5–10,0 мм. Для ускорения процесса цементации добавляют активизаторы: углекислый барий ( $\text{BaCO}_3$ ) и кальцинированную соду – углекислый натрий ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количестве 10–40 % от массы угля.

**Цементация газообразным карбюризатором.** Это наиболее распространенный способ цементации, имеющий ряд преимуществ. В ходе него можно получить заданную концентрацию углерода в слое; сокращается длительность процесса, так как отпадает необходимость прогрева ящиков, наполненных малотеплопроводным карбюризатором; обеспечивается возможность полной механизации и автоматизации процессов и значительно упрощается последующая термическая обработка изделий. Наиболее качественный цементованный слой получается при использовании в качестве карбюризатора природного газа, состоящего почти полностью из метана  $\text{CH}_4$  и пропан бутановых смесей, подвергнутых специальной обработке, а также жидких углеводородов.

**Азотирование** — это процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стали азотом при нагреве ее в диссоциированном аммиаке. Такой химико-термической обработке подвергают детали, которые работают на износ при разогреве поверхности до  $400^\circ\text{C}$ . Азотирование значительно повышает твердость поверхностного слоя, его износостойкость, предел выносливости, коррозионные свойства. Твердость азотированного слоя выше, чем цементованного. При этом, в отличие от твердости цементованного слоя, сохраняющегося до  $200\text{--}225^\circ\text{C}$ , твердость азотированной поверхности сохраняется при нагреве до высоких температур ( $500\text{--}550^\circ\text{C}$ ).

**Нитроцементация** — это процесс одновременного насыщения стали углеродом и азотом в среде, состоящей из науглероживающего газа и аммиака. По сравнению с цементацией нитроцементацию проводят при более низких температурах -  $850\text{--}870^\circ\text{C}$ . Азот, выполняя роль легирующего элемента, понижает критические точки стали. Понижение температуры насыщения без увеличения длительности процесса позволяет снизить деформацию обрабатываемых деталей. Для нитроцементации используют контролируемую эндотермическую атмосферу, которую получают в результате частичного сжигания метана при большом недостатке воздуха и распада большей части метана без доступа воздуха. В контролируемую эндотермическую атмосферу добавляют 3–15 % не отработанного природного газа и 2–10 % аммиака  $\text{NH}_3$ . Нитроцементации обычно подвергают легированные стали с содержанием углерода до 0,25 %.

Продолжительность процесса 4–10 ч. Толщина нитроцементованного слоя составляет 0,2–0,8 мм.

**Цианированием** называют также совместное насыщение поверхности стали углеродом и азотом вследствие окисления расплавленных цианистых солей при нагревании до 820–960°C. Для получения слоя небольшой толщины (0,15–0,35 мм) процесс проводят в ваннах, содержащих 20–25 % цианистого натрия - NaCN, 25–50 % хлорида натрия - NaCl и 25 – 50 % кальцинированной соды – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Продолжительность насыщения определяется требуемой глубиной слоя и составляет 30 - 90 минут.

**Диффузионная металлизация.** Диффузионной металлизацией называется ХТО, при которой поверхность стальных деталей насыщается различными металлами; алюминием, хромом, кремнием и др. После такой обработки повышаются жаро-, износо- и коррозионная стойкость.

Алитирование - насыщение поверхности изделия алюминием. Оно осуществляется для стальных деталей с содержанием углерода 0,1–0,2 %. Детали приобретают высокую жаростойкость, они могут работать при температуре до 1150 °С за счет образования на их поверхности плотной пленки из оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Хромирование, т. е. насыщение поверхности стальных изделий хромом, обеспечивает повышенную устойчивость против газовой коррозии (окалиностойкость) до 800 °С, высокую коррозионную стойкость в таких средах, как пресная и морская вода, азотная кислота. У средне- и высокоуглеродистых сталей оно повышает твердость (до HV 1600–1800) и износостойкость. Ему подвергают детали, изготовленные из сталей с самым различным содержанием углерода. Хромированию подвергают детали паросилового оборудования, пароводяной арматуры, клапанов, вентилях, патрубков, а также изделий, работающих на износ в агрессивных средах.

Цинкование, - насыщение поверхностного слоя цинком для повышения коррозионной стойкости стали в атмосфере, пресной воде, бензине и некоторых других средах. На металлургических заводах цинкованию подвергают тонкие листы, трубы, проволоку и готовые изделия (штулки, фитинги и т. д.) [24].

#### **1.4.2 Методы поверхностного упрочнения изделий из алюминиевых сплавов**

В то же время отмечается необходимость разработки и интенсивного внедрения в производство новых процессов, связанных с обработкой металлов высококонцентрированными источниками энергии. К данному технологическому процессу относится и лазерная технология.

Одним из наиболее перспективных направлений развития лазерных методов обработки поверхностей материалов является лазерное поверхностное легирование (ЛПЛ). Метод ЛПЛ позволяет целенаправленно изменять химический состав в поверхности обрабатываемых материалов, что

в сочетании со специфическими условиями формирования зон легирования, такими как высокая температура нагрева, большие скорости охлаждения и значительная степень переохлаждения расплава в момент кристаллизации, дает возможность получать на поверхности изделий легированные слои, обладающие уникальными физико-химическими свойствами.

К числу преимуществ метода ЛПЛ относится также возможность поверхностной обработки металлов, не упрочняемых традиционными методами химико-термической обработки. Одним из таких металлов является алюминий.

Лазерное поверхностное легирование может быть использовано для упрочнения алюминиевых сплавов и улучшения их антифрикционных характеристик при работе в парах трения.

### **Старение сплавов**

Старение сплавов связано с переменной растворимостью избыточной фазы, а упрочнение при старении происходит в результате дисперсионных выделений при распаде пересыщенного твердого раствора и возникающих при этом внутренних напряжений. Естественным старением называется самопроизвольное повышение прочности и уменьшение пластичности закаленного сплава, происходящее в процессе его выдержки при нормальной температуре. Нагрев сплава увеличивает подвижность атомов, что ускоряет процесс. Повышение прочности в процессе выдержки при повышенных температурах называется искусственным старением. Предел прочности, предел текучести и твердость сплава с увеличением продолжительности старения возрастают, достигают максимума и затем снижаются (явление перестаривания). При естественном старении перестаривания не происходит. С повышением температуры стадия перестаривания достигается раньше. Если закаленный сплав, имеющий структуру пересыщенного твердого раствора, подвергнуть пластической деформации, то также ускоряются процессы, протекающие при старении – это деформационное старение. Старение является основным способом упрочнения алюминиевых и медных, а также многих жаропрочных сплавов.

## **1.5 Метод электролитно-плазменного оксидирования (ЭПО)**

Явление разряда, связанного с электролизом, было открыто более 100 лет назад [25]. Затем оно было детально изучено в 1930-х годах XX века [26]. Но его практически применили впервые только в 1960-х, при использовании искрового разряда для нанесения ниобата кадмия на кадмиевый анод в содержащем Nb электролите [27, 28]. В 1970-х нанесение оксида на алюминиевый анод в условиях дугового разряда разрабатывалось Марковым и коллегами [29, 30]. Позднее эта технология совершенствовалась и получила название (вероятно не совсем точное) “микро-дуговое оксидирование” [31]. В 1980-х возможности использования поверхностных разрядов для нанесения оксидов на различные металлы изучалась очень детально в России Гордиенко

с соавторами [32, 33], Марковым с соавторами [34], и другими, в Германии Р. Kurze с соавторами [35, 36, 37]. На этой стадии появились первые попытки промышленного применения данной технологии [38, 39]. Ученые США и Китая так же включились в исследования в этой области [40, 41]. Вследствие разрозненности информации о феноменологии процессов в большинстве вышеперечисленных исследований использовали разную терминологию, т. е. для одной и той же методики использовали названия “микро-плазменное оксидирование”, “анодный искровой электролиз”, “плазмоэлектролитная анодная обработка”, “анодное оксидирование при искровом разряде”. Это типичные примеры определений общего понятия “электролитно-плазменное оксидирование” – ЭПО.

ЕРО (“электролитно-плазменное оксидирование”) – это технология, при которой обработка происходит при потенциалах выше напряжения пробоя оксидной пленки, растущей на поверхности анода пассивированного металла. Характеризуется она наличием нескольких дуг, которые быстро движутся по обрабатываемой поверхности. Плазменные термохимические взаимодействия во множественных поверхностных разрядах приводят к росту покрытия в обе стороны от поверхности подложки. Хотя локальные температуры чрезвычайно высоки, температура подложки, как правило, ниже 100°C.

Сочетание состава электролита и текущего режима разряда изменяет микроструктуру и фазовый состав подложки от сплава металла до сложных керамических оксидов [42–46]. В результате на компонентах из алюминиевого сплава можно получить толстые износостойкие слои (с максимальной твердостью от 18 до 23 ГПа и максимальной толщиной около 500 мкм) с отличной адгезией, и невысокой стоимостью производства.

К покрытиям на металлических изделиях предъявляют высокие требования [47]. Причем в зависимости от условий эксплуатации изделий спектр предъявляемых к покрытиям требований чрезвычайно разнообразен. Это и защита от коррозии, от воздействия агрессивных сред, ионизирующих излучений, защита от биологического обрастания, каталитическая или биологическая активность, пористость, гидрофобность или гидрофильность, стойкость к механическому износу, отражательная способность, декоративные свойства и др.

С технологической точки зрения основными достоинствами данного метода являются [48-51]:

- относительная простота, технологичность;
- возможность формировать слои различного состава и назначения;
- возможность обработки изделий сложной геометрии, больших размеров, со сварными швами, клепаными соединениями, из разнородных сплавов;
- отсутствие требований тщательной подготовки поверхности деталей и конструкций при ПЭО-обработке;

- возможность восстановления покрытий путем повторной обработки изделий;

- экологическая приемлемость процесса.

Электролитно-плазменное оксидирование (ЭПО) — современный экологичный технологический процесс, который позволяет получать многофункциональные покрытия на поверхности металлов и сплавов, отличающиеся высокой коррозионной и износостойкостью. Так, в нефтехимической и газовой промышленности ПЭО-покрытия применяются на алюминиевых сплавах для центробежных насосов, торцевых уплотнений и позволяют увеличить срок их службы [52]. Важной особенностью ПЭО является то, что оксидные слои растут в обе стороны относительно исходной поверхности детали на границах металл-оксид и оксид-электролит, но с различной скоростью. Скорости роста покрытия взаимосвязаны с комплексом физических процессов, в которых, наряду с процессами электрохимического окисления на границе металл-оксид и растворения на границе оксид-электролит, в местах локализации микрозаряда происходит переплавление покрытия и подложки, а расплавленный металл выбрасывается на поверхность детали и немедленно окисляется, и осаждается [53].

#### **Керамические ЭПО покрытия.**

Наиболее приоритетным направлением создания продукции машиностроения с высокими потребительскими характеристиками является использование эффекта безизносности, направленного на резкое повышение эксплуатационных свойств продукции. При этом безизносность рассматривается как экономически целесообразный срок сохранения износостойкости деталей.

Сегодня наиболее эффективны технологии упрочнения поверхностных слоев деталей и создание на поверхности защитных покрытий с высокими физико-механическими свойствами. Таким образом, создаются новые конструкционные материалы — топокомпозиаты. Это композиционные конструкции, включающие материал поверхностного слоя и материал подложки, и обеспечивающие поверхностному слою и детали в целом техническую эффективность и экономическую целесообразность, какую не дают элементы этих конструкций в отдельности.

В настоящее время легкие сплавы, и в первую очередь алюминиевые сплавы, все шире используются в промышленности благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, легкости механической обработки в сочетании с практически безграничными запасами природного сырья для их получения. Замена традиционных конструкционных материалов (сталей, чугунов, латуней, бронз, графитов, твердых сплавов и минералокерамик), используемых обычно при изготовлении ответственных быстроизнашивающихся деталей, на легкие сплавы позволяет существенно снизить вес, улучшить динамические характеристики узлов машин и тепловые режимы их работы.



Однако, легкие сплавы обладают невысокой износо- и коррозионной стойкостью, что в основном ограничивает их применение. Поэтому нанесение защитных покрытий на поверхность деталей из легких сплавов является сегодня одной из самых актуальных задач современной техники.

Сутью технологии ЭПО является окисление с помощью искровых разрядов (плазмы) основного металла (алюминиевого, магниевое или титанового сплава) и создание на его поверхности твердого и прочного оксидно-керамического покрытия. Процесс ЭПО ведется в слабощелочных электролитах при напряжениях 400–1000 вольт. Температура электролита не превышает 20°C. Технология ЭПО проста и экологически безопасна.

За счет использования специальных импульсных режимов электролиза и новых рецептур электролитов технология ЭПО позволяет увеличить производительность оксидирования до 1,5–4,0 мкм/мин и получать относительно тонкие покрытия (10–60 мкм) с высокой микротвердостью и износостойкостью. Керамические покрытия имеют нанокристаллическую структуру и отличаются высокой плотностью, адгезионной и когезионной прочностью. На гладкой поверхности покрытий полностью отсутствует внешний дефектный слой, поэтому никакая дополнительная финишная обработка поверхности не требуется.

Новые керамические ЭПО-покрытия формируются на окончательно механически обработанных деталях без изменения их геометрических размеров. Покрытия толщиной 10–60 мкм создаются за технологическое время 5–25 минут, что удовлетворяет требованиям серийного производства.

Технология ЭПО безотходна, она не требует применения дорогостоящих и дефицитных материалов. В отличие от других электрохимических процессов нанесения защитных покрытий, в технологии ЭПО не требуются операции предварительной подготовки обрабатываемой поверхности.

#### **Свойства керамических ЭПО покрытий.**

**Износостойкость и прочность.** Структура инновационных керамических ЭПО-покрытий состоит из ультрамелких кристаллов оксидов размером 10–100 нм. Такая структура характеризуется одновременно высокой микротвердостью и повышенной прочностью.

На алюминиевых сплавах ЭПО-покрытия достигают микротвердости HV 800–1500 и имеют в своем составе высокотемпературные альфа- и гамма-фазы оксида алюминия. На магниевых сплавах ЭПО-покрытия имеют микротвердость HV 300–600 и состоят из оксидов магния и шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На титановых сплавах ЭПО-покрытия имеют микротвердость HV 400–800 и состоят из оксидов титана (рутила и анатаза) и титаната алюминия TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Мелкие, плотно упакованные кристаллы лучше сопротивляются микро- и макроразрушениям при динамическом воздействии абразивных частиц. Поэтому керамические ЭПО-покрытия прекрасно противостоят абразивному изнашиванию (царапанию), гидроабразивному и газозерозионному износу.

Формирование ЭПО-покрытий происходит за счет окисления металлической подложки с продвижением границы покрытие-металл вглубь металла. Поэтому ЭПО-покрытие имеет очень высокую прочность сцепления с подложкой, достигающую 80–90% от ее прочности. Кроме того, сами керамические покрытия состоят из композиции различных по твердости кристаллических модификаций оксидов. Фазы, имеющие высокую твердость и обеспечивающие высокую износостойкость покрытиям, располагаются в матрице из менее твердых фаз. Такая структура придает относительную пластичность керамическому покрытию и исключает случаи хрупкого разрушения. Благодаря высокой адгезии ЭПО-покрытия к металлу-основе и композиционной структуре оно успешно выдерживает вибрации, ударные и термоциклические нагрузки, кавитацию.

#### **Теплостойкость и теплопроводность.**

Высокая теплостойкость ЭПО-покрытий (выдерживают кратковременный нагрев до 1500° С) обеспечивает некоторую теплозащиту основному металлу при быстром нагревании. Температура слоев металла под покрытием на 30-50° ниже, чем на поверхности керамического покрытия. Таким образом, ЭПО-покрытие препятствует термическому разупрочнению легкого сплава при повышенных температурах.

С другой стороны, высокая теплопроводность легких сплавов (особенно алюминиевых) и относительно тонкое керамическое покрытие способствует быстрому отводу тепла от зон трения и критически нагруженных поверхностей. Интенсивный отвод тепла, например, от зоны трения скольжения гарантирует стабильную работу трибоконтакта, отсутствие тепловых ударов и тепловой деформации деталей.

#### **Коррозионная стойкость.**

Керамические ЭПО-покрытия инертны к большинству агрессивных сред. Однако проникновение таких сред через сквозные поры керамического слоя может привести к коррозионному воздействию на сплав-основу и даже к отслоению покрытия. Малые размеры пор (до 1 мкм) и минимальная сквозная пористость инновационных ЭПО-покрытий делает их достаточно коррозионностойкими. Коррозионная стойкость образцов с ЭПО-покрытием в 3–4 раза превышает стойкость непокрытых образцов из того же сплава-основы.

## 2 Методика исследований.

### 2.1. Приготовление образцов к исследованию.

Объектами исследования являются жаропрочные алюминиевые сплавы системы Al – Cu – Mn – Zr с содержанием легирующих компонентов не более 5 масс. % и обычных требованиях по примесям (в том числе, по железу).

Экспериментальные сплавы готовили в электрической печи сопротивления в графитошамотных тиглях из первичного алюминия марки А7Е (ГОСТ 11069–2001), из чистых компонентов (алюминия 99,95, меди 99,9, марганца 99,9 и кремния 99,99). Цирконий вводили в расплав в виде лигатуры Al–3,5%Zrсодержащих не более 0,1 % примесей (ГОСТ 53777–2010) при 850–900 °С (заведомо выше ликвидуса) [54].

Большую часть исследований проводили на слитках с размерами 10x20x180 мм и 15x30x180 мм, полученных литьем в графитовые изложницы со скоростью охлаждения ( $V_c$ ) около 20 К/с и 10 К/с соответственно. Далее из этих слитков получали горячекатаные и холоднокатаные листы. Внешний вид слитков и листов приведен на рисунке 2.



Рисунок 2 - Внешний вид слитков и листов экспериментальных сплавов

Слитки термически обрабатывали в муфельных электрических печах СНОЛ – 1,6.2,3.0,8/9 – М1 с точностью поддержания температуры около 10К, в зависимости от целей термической обработки сплавы выдерживались при разных температурах, и охлаждались в печи, на воздухе. Параметры всех рассмотренные режимов деформационно-термической обработки – в таблице 8. Таким образом, рассматривали 3 вида образцов (Л-слитки, ХП-холодный прокат и ГП-горячий прокат), которые подвергали отжигу в муфельной электропечи «СНОЛ» по ступенчатым режимам при 200–650°С. После каждого режима отжига образцы закаливали в воде. Выбор ступенчатых режимов был обусловлен тем, чтобы провести все измерения на одном образце.

Таблица 6 - Режимы деформационно-термической обработки экспериментальных сплавов

Обозначение	Режим	Обозначение	Режим	Обозначение	Режим
Л	Литое <sup>1</sup> (без деформации и термообработки)	ХП <sup>2</sup>	Холодная прокатка	ГП <sup>3</sup>	Горячая прокатка (при 400 °С)
Л200	Л+200 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП200	ХП+200 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП200	ГП+200 <sup>0</sup> С, 3ч
Л250	Л+250 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП250	ХП+250 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП250	ГП+250 <sup>0</sup> С, 3ч
Л300	Л+300 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП300	ХП+300 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП300	ГП+300 <sup>0</sup> С, 3ч
Л350	Л+350 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП350	ХП+350 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП350	ГП+350 <sup>0</sup> С, 3ч
Л400	Л+400 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП400	ХП+400 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП400	ГП+400 <sup>0</sup> С, 3ч
Л450	Л+450 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП450	ХП+450 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП450	ГП+450 <sup>0</sup> С, 3ч
Л500	Л+500 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП500	ХП+500 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП500	ГП+500 <sup>0</sup> С, 3ч
Л550	Л+550 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП550	ХП+550 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП550	ГП+550 <sup>0</sup> С, 3ч
Л600	Л+600 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП600	ХП+600 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП600	ГП+600 <sup>0</sup> С, 3ч
Л650	Л+650 <sup>0</sup> С, 3ч	ХП650	ХП+650 <sup>0</sup> С, 3ч	ГП650	ГП+650 <sup>0</sup> С, 3ч
<sup>1</sup> слиток–10х40х200 мм, <sup>2</sup> слиток–10х40х200 мм, лист 1,3 мм, <sup>3</sup> слиток–40х120х200 мм лист 5 мм					

Далее для горячекатанных листов проводили отжиг в муфельной электропечи «СНОЛ» по ступенчатому режиму при 300–650<sup>0</sup>С с шагом 50 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени (таблица 7) с точностью поддержания температуры в пределах ± 5 °С.

Таблица 7- Режимы отжига слитков сплавов

Обозначение	Режим отжига
T300	T300 °С, 3ч
T350	T300 +350 °С, 3 ч
T400	T350+400 °С, 3 ч
T450	T400+450 <sup>0</sup> С, 3 ч
T500	T450+500 °С, 3 ч
T550	T500+550 °С, 3 ч
T600	T550+600 <sup>0</sup> С, 3 ч
T650	T600+650 <sup>0</sup> С, 3 ч

## 2.2 Анализ химического состава сплавов

Анализ химического состава (таблица 8) слитков проводили на эмиссионном спектрометре THERMO FISHER ARL 4460в соответствии с

ГОСТ 7727–81. Образцы для исследования химического состава вырезались из слитков, согласно схеме, приведённой на рисунке 3. После механического раскроя слитков исследуемые образцы подвергались фрезерной обработке на станке СПП-30. После проведения фрезеровки поверхность образца имеет шероховатость менее 2,5 мкм. Станок СПП-30 предназначен для экспрессной и прецизионной обработки (заточки) поверхности проб цилиндрической формы (и других форм, закрепляемых в тисках), применяемых при атомно-эмиссионном и рентгеновском спектральном анализе цветных металлов и сплавов на основе алюминия, меди, цинка, свинца, олова, бериллия, магния, титана, циркония, марганца, платины, золота, серебра, кадмия и т.д. на плоскость с заданным припуском.

Прожоги образцов с подготовленной поверхностью осуществляются благодаря низковольтной униполярной искре в атмосфере аргона. Электрод для осуществления подачи искры изготовлен из вольфрама. Аргон для проведения анализа использовался марки «ВЧ».

Частота разрядов, энергия импульсов и напряжение контролируется компьютером. Для каждого образца делается серия минимум из трех измерений. Максимальная погрешность измерения составляет 1% от измеряемой величины. При диапазоне измеряемых концентраций равном от 0,0001 до 50%. Эмиссионный спектрометр ARL 4460 OES представлен на рисунке 4.

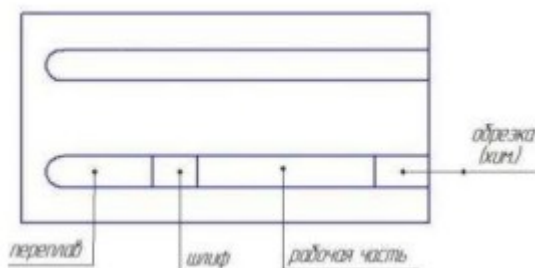
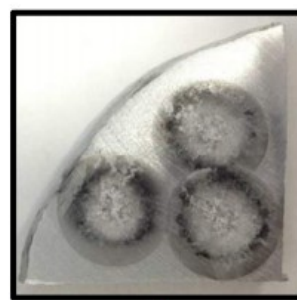


Рисунок 3 - Схема вырезки проб для исследования структуры



а)



б)

Рисунок 4 - Эмиссионный спектрометр ARL 4460 OES: а) внешний вид спектрометра; б) образец после анализа

Многоканальный оптический эмиссионный спектрометр ARL 4460 предназначен для проведения быстрого и точного анализа металлов там, где предъявляются повышенные требования к точности измерения и необходим

низкий предел обнаружения.

Таблица 8 - Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав		Концентрация, масс. %			
№	Обозначение	Si	Fe	Zr	Al
1	00Zr	0,073	0,140	-	Основа
2	02Zr	0,072	0,139	0,180	Основа
3	03Zr	0,074	0,131	0,283	Основа
4	04Zr	0,080	0,140	0,380	Основа
5	05Zr	0,075	0,133	0,476	Основа

В работе было рассмотрено несколько вариантов деформационно-термической обработки по режимам.

### 2.3 Экспериментальные методы исследования фазового состава и структуры сплавов

#### 2.3.1 Оптическая микроскопия

Металлографические исследования проводили с помощью светового микроскопа (AxioObserverMAT) с увеличениями 200–1000 крат.

Объектами исследования служили шлифы, которые вырезались из центральной части литых и термообработанных слитков (литых заготовок) и деформированных полуфабрикатов экспериментальных сплавов. Для приготовления шлифов использовали как механическую (Struers Labopol-5), так и электролитическую полировку, поскольку эти два метода дополняют друг друга, что дает более полное представление о микроструктуре. Для электролитической полировки использовался электролит, который содержит: 6 частей  $C_2H_5OH$  + 1 часть  $HClO_4$  + 1 часть глицерина. Температура электролита не превышала 10 °С. Электрическая полировка проводилась при напряжении 12,5 В.

Для определения размера зерна и дендритной ячейки использовали линейный анализ. При этом в поле зрения размещалось большое количество (секущих) известной длины. Затем подсчитывалось число точек пересечения секущей с границами зерен и дендритных ячеек. Средняя линейная величина зерна или дендритной ячейки определялась как отношение длины секущей к числу пересечений с зерном или дендритной ячейкой:

$$L=L_{\text{общ}}/nL, \quad (1)$$

где,  $L_{\text{общ}}$  – средний размер зерна (дендритной ячейки);  
 $L$  – длина секущей;

$nL$  – число пересечений с зерном.

В некоторых случаях измерялась длина отдельных участков (хорд) внутри отдельных фаз.

По полученным размерам дендритной ячейки литых образцов оценивалась скорость охлаждения в соответствии с формулой:

$$l_{gd} = A + B \cdot \lg V_{\text{охл}}, \quad (2)$$

где,  $d$  – размер дендритной ячейки, мкм;

$V_{\text{охл}}$  - скорость кристаллизации, К/с;

$A$  и  $B$ -коэффициенты, зависящие от системы легирования сплава (их выбирали по литературным данным) [55].

### 2.3.2 Электронная микроскопия

Изучение тонкой структуры (прежде всего, вторичных выделений Zr-содержащей фазы) проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Порядок анализа объекта в просвечивающем электронном микроскопе состоит из следующих этапов [56]:

- 1) подготовка объекта, достаточно прозрачного для электронов;
- 2) съемка электронно–микроскопического изображения при определенных условиях в световом поле (т. е. прямом пучке) и в темном поле, переход от светлого поля к темному достигается путем наклона осветительной системы, при этом дифрагированный пучок проходит через апертурную диафрагму, а прямой – задерживается.

Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам  $2,3 \text{ \AA}$  и по линиям –  $1,4 \text{ \AA}$ , максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн раз. В качестве источника электронов используется катод LaB<sub>6</sub>. Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра. Гониометрический столик позволяет наклонять образец по оси  $x \pm 60^\circ$ , и по оси  $y \pm 25^\circ$ .

Микроскоп может работать в двух основных режимах: в режиме дифракции и в режиме изображения. Все измерения проводятся при ускоряющем напряжении 200 кВ. В режиме изображения возможны получения светлопольных (СП) и темнопольных (ТП) изображений. С их помощью проводился морфологический анализ, определялись количественные и качественные характеристики элементов структуры. Сопоставление светлопольных и темнопольных изображений дает возможность выявить особенности структуры и при необходимости эти области подвергаются кристаллографическому анализу.

В качестве объектов исследования в работе использовались фольги деформированных полуфабрикатов (листы и катанка), которые готовили по

следующей методике: сначала из листов и катанки вырезали заготовки, которые с помощью шлифовки утоняли до 0,1–0,15 мм. Из полученных пластин вырубали диски диаметром 3 мм, в которых с двух сторон с помощью струйной электрополировки 30 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$  в метаноле при температуре минус 30 °С и напряжении 20 В создавали конические углубления.

### 2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

В методе микрорентгеноспектрального анализа используется возбуждение характеристического рентгеновского излучения пучком электронов - «электронный зонд». Этот зонд, может быть сфокусирован с помощью электронных линз до размеров 0,1–1 мкм, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава. Для проведения микрорентгеноспектрального анализа использовался рентгеновский анализатор [57].

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и табличных длин волн характеристического излучения. Для количественного анализа необходимо знать интенсивность излучения наиболее сильной линии К- или L-серии характеристического излучения определяемого элемента образца. Благодаря влиянию различных факторов при использовании данного метода более тяжелые элементы в матрице из более легких дают заниженные значения концентрации. Поэтому вводятся следующие поправки: поправка на поглощение; поправка на атомный номер; поправка на флуоресцентное возбуждение.

Микроскоп JSM-6610LV укомплектован энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением INCA Energy для проведения микрорентгеноспектрального анализа (MPCA).

## 2.4 Расчетный метод построения фазовых диаграмм металлических систем Thermo- Calc

В основе всех программ для расчета фазовых равновесий и построения диаграмм состояний лежит метод обработки экспериментальных данных CALPHAD.

CALPHAD (аббр. от англ. CALculation of PHase Diagrams) — метод расчёта фазовых диаграмм. На фазовых диаграммах указываются области существования соединений и растворов (то есть фаз) и области их сосуществования. Впервые они появились как графический метод обобщения экспериментальной информации о равновесии. Подход CALPHAD базируется на том факте, что фазовая диаграмма — это проявление равновесных термодинамических свойств системы, которые слагаются из



свойств составляющих систему фаз. Таким образом, существует возможность расчёта фазовой диаграммы путём начальной оценки термодинамических свойств всех фаз системы.

Метод CALPHAD объединяет всю экспериментальную информацию о фазовых равновесиях в системе и всю термодинамическую информацию, полученную при проведении термохимических и теплофизических исследований. Затем набор термодинамических свойств каждой фазы описывается математической моделью, содержащей настраиваемые параметры. Параметры вычисляются методом оптимизации — подгонкой модели под всю информацию, включая сосуществующие фазы. После этого возможен пересчёт фазовой диаграммы и термодинамических свойств составляющих систему фаз. Концепция метода CALPHAD состоит как в получении непротиворечивого описания фазовой диаграммы, так и в достоверном предсказании множества стабильных фаз и их термодинамических свойств в тех областях фазовой диаграммы, где отсутствует экспериментальная информация, а также метастабильных состояний путём моделирования фазовых превращений.

Подход CALPHAD основан на использовании сложных систем термодинамических баз данных. В настоящее время имеется несколько коммерческих (FactSage, MTDATA, PANDAT, Thermo-Calc, NUCLEA/GEMINI и др.) программных продуктов. Они используются и при проведении научных исследований и на производстве. Применение этих программ позволяет существенно уменьшить временные и материальные затраты путём оптимизации экспериментальной работы в результате термодинамического прогнозирования поведения многокомпонентных систем (что было бы практически невозможно без подхода CALPHAD). Есть журнал CALPHAD, где освещаются научные достижения в области термодинамического моделирования фазовых диаграмм. Научные работы, описывающие использование метода CALPHAD публикуются и во многих других журналах.

Пакет программ Thermo-Calc является продуктом компании Thermo-Calc Software (TCS), образованной в 1997 году на базе кафедры материаловедения и инженерных наук Королевского Технологического Института (КТН, Стокгольм, Швеция), и является результатом 35 лет работы сотрудников КТН и совместных международных исследований в различных НИОКР проектах.

Компания Thermo-Calc Software является одной из наиболее опытных компаний-поставщиков программного обеспечения в сегменте численного моделирования в области разработки и исследования материалов [58].

Программное обеспечение Thermo-Calc широко распространено во всем мире, и, возможно, является наиболее часто используемым программным обеспечением для термодинамического моделирования. Преимуществом Thermo-Calc является возможность обеспечения проведения не только стандартных расчетов состояния равновесия и термодинамических

величин с использованием термодинамических баз данных, но и проведения специальных видов расчета: например, модуль DICTRA позволяет проводить точное моделирование диффузии в многокомпонентных сплавах [59].

В основе программы Thermo-Calc заложена модель классической термодинамики, которая имеет дело с системами, находящимися в состоянии равновесия, то есть в состоянии стабильном относительно внутренних флуктуаций и числа параметров, таких как температура и состав. Эти параметры, которые определяют свойства в состоянии равновесия, называются переменной состояния. Другими примерами переменных состояния являются давление и химический потенциал. Термодинамика предусматривает численную зависимость между переменными состояния, что позволяет производить расчет любых термодинамических параметров в состоянии равновесия [60].

Любое программное обеспечение для термодинамических расчетов бесполезно без применения точных и достоверных данных. Программа Thermo-Calc позволяет использовать большое количество тщательно проверенных баз данных высокого качества, составленных из различных авторитетных источников (таких как SGTE, CAMPADA, CCT, ThermoTech, NPL, NIST, MIT, Theoretical Geochemistry Group и т.д.). Такие базы данных используют различные термодинамические модели для каждой фазы в составе гетерогенной системы. В настоящий момент, существующие базы данных Thermo-Calc содержат информацию о широком спектре материалов, включая стали, сплавы, керамику, расплавы, стекла и многие другие системы

С использованием как экспериментальных, так и расчетных методик, в том числе с помощью современной программы Thermo-Calc были построены проекции поверхности ликвидус и солидус, политермические разрезы, кривые равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов многокомпонентных систем на основе алюминия.

Данная программа позволяет не только строить практически любые сечения, но и рассчитывать на количественном уровне фазовый состав сплава при разных температурах (включая массовые и объемные доли фаз, а также концентрации в них элементов). Без расчета получить подробную информацию практически невозможно. Программа Thermo-Calc хорошо зарекомендовала себя при анализе фазового состава экономнолегированных алюминиевых сплавов [60].

В данной работе при расчете использовалась алюминиевая база данных TTA17. Данные входящие в состав базы данных TTA17 содержат информацию о двойных и некоторых тройных системах на основе алюминия с 23 элементами, таких как B, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, H, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr[61].

## **2.5 Методика определения механических характеристик сплавов**

Отливки 10x20x180 мм, кристаллизовавшиеся в графитовых изложницах, без всякой обработки резанием испытывали на универсальной испытательной машине ИР5057-50 по схеме трехточечного изгиба: нагрузка прикладывалась сосредоточенной силой на середине расстояния между опорами. Это расстояние равнялось 120 мм. Скорость нагружения составляла 4 мм/мин. Определяли предел прочности при изгибе (UBS) и угол загиба ( $\gamma$ ). Эти характеристики имеют высокую корреляцию со стандартными свойствами на растяжение ( $UBS \approx 1,7 * UTS$ , МПа и  $\gamma$  (в град.)  $\approx 4 * EI$ , %). Поэтому на начальном этапе механических испытаний использование этой методики экономически целесообразнее по сравнению с дорогостоящими испытаниями разрывных образцов.

Отобранные сплавы были подвергнуты стандартным испытаниям на растяжение (UTS, YS, EI) и на ударную вязкость (KCU). Испытания на одноосное растяжение (ГОСТ 1497–84) проводили на универсальной испытательной машине ИР5057-50 при скорости нагружения 2 мм/мин на стандартных 5-кратных цилиндрических образцах диаметром 6 мм. Для определения ударной вязкости (KCU) проводили испытания на маятниковом копре по ГОСТ 9454–78.

**Определение твердости.** В данной работе применялись стандартные измерения твердости по Бринеллю. Твердость на слитках определяли на твердомере Бринелля ТБ – 5004 по ГОСТ 9012–59 (диаметр шарика 5 мм, нагрузка 250 кгс, выдержка 30 с).

**Определение микротвердости.** Микротвердость структурных составляющих определяли на приборе ПМТ– 3М при нагрузке 20 г. Шлифы готовили механической полировкой для изучения МРСА, а также электролитической полировкой для определения микротвердости и детального анализа структуры в сканирующем электронном микроскопе.

### 3 Результаты исследований по теме диссертации

#### 3.1 Исследование фазового состава и структуры сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr

##### 3.1.2 Построение изотермических разрезов диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr

Изучение изотермического сечения фазовой диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr при 500 °С (рисунок 5) показало, что медь и марганец полностью входят в состав твердого раствора на основе алюминия (Al) и образуют также фазы – упрочнители  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ ,  $Al_6Mn$  и  $Al_3Zr$ .

Доля неравновесных эвтектических включений фазы  $Al_2Cu$  мала и она вся должна будет раствориться в алюминии (Al). Фаза  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  выделится из (Al) в виде дисперсоидов. Образование таких дисперсоидов, как  $Al_6Mn$  и  $Al_3Zr$  обеспечивает хорошие низко- и высокотемпературные механические свойства при этом строение эвтектики не меняется.

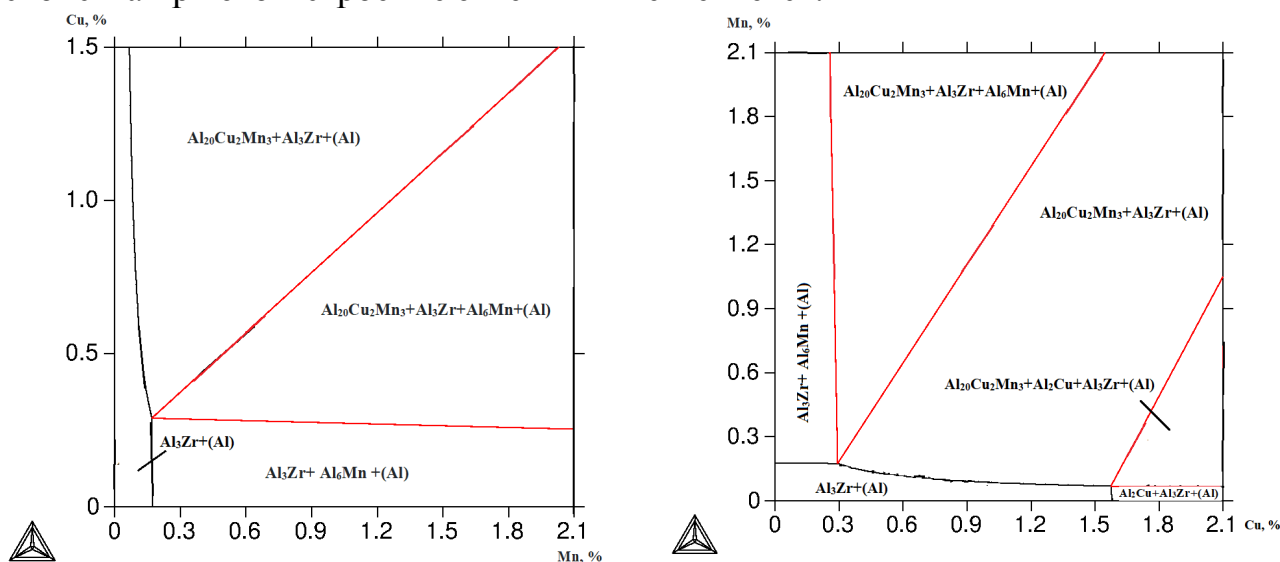


Рисунок 5 – Изотермическое сечения фазовой диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr при 500°С и содержания 1,8% Mn, 1,5% Cu.

Анализ изотермического сечения системы Al-Cu-Mn-0,4%Zr при температуре равной 450 °С (температура эффективного выделения вторичных фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  и  $Al_3Zr$  показал, что такая оптимальная микроструктура может быть достигнута в области концентраций от 1 до 2,5% меди и от 1 до 2% марганца. Расчет производился для метастабильной фазы  $Al_3Zr$ . Изотермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при концентрации циркония равной 0,4% приведен на рисунке 6. При более высоких концентрациях марганца и меди возможно появление первичных кристаллов фаз  $Al_6Mn$  и  $CuAl_2$  кристаллизационного происхождения, соответственно.

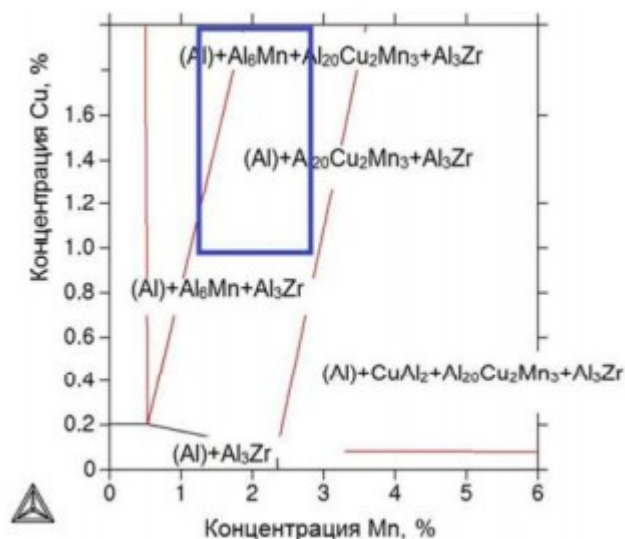


Рисунок 6 – Изотермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при 0,4% Zr и 450°C.

### 3.1.3 Построение политермических разрезов диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr

С помощью политермических разрезов можно проследить процессы кристаллизации и изменение фазового состава сплавов в зависимости от температуры и химического состава сплавов (рисунок 7).

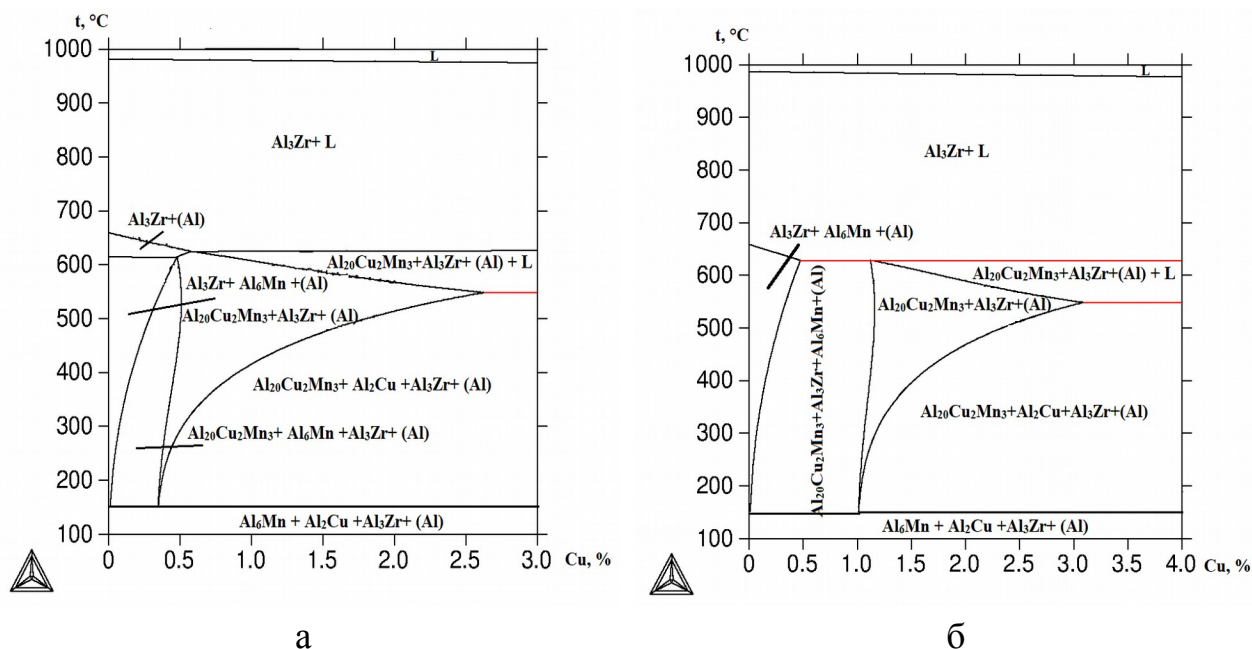


Рисунок 7 - Политермические сечения фазовой диаграммы системы Al-Cu-Mn-Zr: а) 1,5% Cu, 0,6 % Zr, 0,5% Mn; б) 1,5% Cu, 0,6 % Zr, 1,5% Mn

Из представленных на рисунке 7 данных видно, что в равновесии с алюминием (Al) могут находиться фазы  $Al_2Cu$  и  $Al_3Zr$ . Содержание меди в

сплаве выше предела растворимости фазы (Al), поэтому в его структуре всегда присутствует некоторое количество включений  $Al_2Cu$ . В фазе  $Al_2Cu$  растворяется до 0,1% Mn, а в соединении  $Al_2Mn$  – около 0,2% Cu. Из пересыщенного твердого раствора выделяется промежуточная фаза  $Al_3Zr$ , имеющая кубическую решетку с параметром  $a = 4,05$  Å. В начале она выделяется в виде частиц округлой формы, затем принимает форму стерженьков с веерным распределением.

Из анализа политермических разрезов следует, что при 0,4% Zr температура ликвидуса повышается до  $\sim 800$  °С. С другой стороны, в отличие от марганца и циркония, с увеличением концентрации меди происходит заметное снижение температуры солидуса. Цирконий в алюминиевых сплавах при кристаллизации должен распределяться между алюминиевым твердым раствором и/или фазой  $Al_3Zr$ . При этом основной эффект от его добавки связан с формированием метастабильной фазы  $Al_3Zr$  с кристаллической решеткой  $L1_2$ , выделяющейся из пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора при гетерогенизационном отжиге. Поэтому появление первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$  является недопустимым, а предотвращение их образования может контролироваться использованием соответствующих режимов при литье. Также из разрезов следует, что уменьшение концентрации меди с 2 до 1% уменьшает вероятность образования фазы  $Al_2Cu$ .

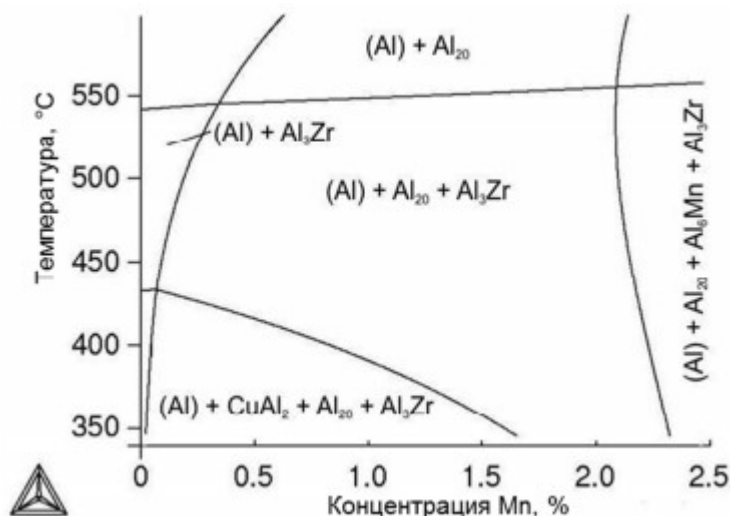


Рисунок 8 - Политермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при 0,4% Zr, 2% Cu и переменном содержании марганца.

Из политермического разреза при 2% меди и переменном содержании марганца, вытекает, что снижение температуры ниже 450 °С не должно приводить к столь значимым изменениям фазового состава сплавов рассматриваемой области концентраций. Расчет производился для метастабильной фазы  $Al_3Zr$ . Политермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при концентрациях циркония и меди равных 0,4% и 2%, соответственно, и переменном содержании марганца приведен на рисунке 8.

### 3.2 Фазовый состав и структура сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr

Научной основой анализа фазового состава (и частично микроструктуры) являются диаграммы состояния. Большинство промышленных сплавов на основе алюминия содержат несколько легирующих элементов и примесей, что требует рассмотрения соответствующих диаграмм, как минимум трех- и четырехкомпонентных систем (а часто и более сложных).

Трехкомпонентные и более сложные системы на основе алюминия являются одними из важнейших металлических систем, на основе которых разработаны и разрабатываются различные сплавы, широко применяемые в технике. Несмотря на то, что большинство двойных и тройных диаграмм состояния на основе алюминия подробно изучены и приведены в соответствующих справочниках, имеющиеся экспериментальные данные теоретически не обобщены. Не исследованы фазовые равновесия в многокомпонентных алюминиевых сплавах. Это затрудняет анализ процессов равновесной и неравновесной кристаллизации, а также процессов, происходящих при термической обработке этих сплавов.

Одними из наиболее важных характеристик любого сплава являются температуры ликвидус ( $T_L$ ) и солидус ( $T_S$ ). С помощью этих температур определяют режимы термической обработки, температуры плавки и литья сплавов. Результаты расчета значений  $T_L$  и  $T_S$  для некоторых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr приведены в таблице 16. Исходя из результатов расчета можно сделать вывод, что медь не сильно влияет на  $T_L$ , но заметно снижает  $T_S$ . С другой стороны, добавка уже 0,4 % Zr поднимает ликвидус выше 800 °С.

Количественная информация, рассчитанная по помощи программного продукта Thermo-Calc, по фазовому составу характерных сплавов при температурах равных 350 и 540 °С приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Фазовый состав сплава Al-Cu-Mn-Zr при 350 и 540 °С, рассчитанный по программе Thermo-Calc

Фаза	% массовый	% объемный	Содержание компонентов, %			
			Al	Cu	Mn	Zr
t = 350 °C						
(Al)	85,74	88,72	99,1	0,86	0,02	0,008
Al <sub>20</sub>	11,53	8,95	64,89	15,28	19,82	0
Al <sub>2</sub> Cu	2,70	2,3	46,36	53,63	0	0
Al <sub>3</sub> Zr	0,04	0,02	47,01	0	0	52,98
t = 540 °C						
(Al)	88,11	90,81	96,78	2,85	0,26	0,09
Al <sub>20</sub>	11,85	9,16	64,89	15,28	19,82	0
Al <sub>3</sub> Zr	0,04	0,03	47,01	0	0	52,98

Из таблицы 9 видно, что в расплавах образуется тройное соединение Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>. При 350°C его количество не превышает 2,3% об., а при 540°C – 9,16% об. Также присутствует фаза Al<sub>3</sub>Zr в небольшом количестве. Эти фазы являются основными фазами-упрочнителями.

Известно, что температуры ликвидус и солидус являются одними из наиболее важных характеристик любого сплава. На основе знаний температур фазовых превращений из политермических разрезов определяют температуры плавки и литья сплавов, а также назначают температурные режимы термической обработки литых заготовок и изделий.

В таблице 10 представлены результаты расчета температур ликвидус и солидус сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr с различным содержанием меди.

Таблица 10 - Влияние меди на температуры ликвидус и солидус сплава Al-Cu-Mn-Zr.

Cu, %	t <sub>L</sub> , °C	t <sub>S</sub> , °C	Фазы
0,5	730	628	(Al) + Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> + Al <sub>6</sub> + Al <sub>3</sub> Zr
1,5	731	576	(Al) + Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> + Al <sub>3</sub> Zr

Как видно, медь не сильно влияет на температуру начала кристаллизации, но заметно снижает температуру конца кристаллизации. Таким образом, дополнительное введение меди способствует снижению коррозионной стойкости, так как сплавы с медью обладают повышенной



склонностью к питтинговой коррозии в отожженном состоянии. В закаленном и состаренном состоянии они склонны к межкристаллитной коррозии или коррозии под напряжением.

Из таблицы 10 видно, что небольшая добавка меди почти не влияет на характер кристаллизации сплава. В условиях неравновесной кристаллизации растворимость марганца в алюминии возрастает и образование тройного соединения подавляется. Поэтому в сплаве вместе с (Al) сосуществуют фазы  $Al_2Cu$  и  $Al_6Mn$ . После образования первичных кристаллов (Al) происходит выделение фаз  $Al_2Cu$  и  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  по следующей реакции:  $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_{20}Cu_2Mn_3$  при температуре  $547^\circ C$ . При дальнейшем увеличении концентрации меди существенных изменений не наблюдается.

Одними из наиболее важных характеристик любого сплава являются температуры ликвидус (TL) и солидус (TS). С помощью этих температур определяют режимы термической обработки, температуры плавки и литья сплавов. Результаты расчета значений TL и TS для некоторых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr приведены также в таблице 10. Из результатов расчета можно сделать вывод, что медь не сильно влияет на TL, но заметно снижает TS. С другой стороны, добавка циркония в концентрации равной 0,4% поднимает ликвидус до  $800^\circ C$ .

### **Выводы**

1) С использованием программы термодинамического расчета Thermo-Calc (Швеция, база TTAL7) рассчитаны политермические и изотермические разрезы фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы Al-Cu-Mn-Zr. Получены количественные данные о фазовом составе сплавов системы в равновесном состоянии. В сплавах образуется тройное соединение  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ , которое находится в равновесии с твердым раствором на основе алюминия (Al), а также с двойными фазами  $Al_2Cu$ ,  $Al_6Mn$  и  $Al_4Mn$ . Химический состав фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  (15,3%Cu и 19,8%Mn) изменяется в интервале концентраций 12,8–19%Cu и 19,8–24%Mn. В фазе  $Al_2Cu$  растворяется менее 0,1% Mn, а в фазе  $Al_6Mn$  – около 0,2% Cu.

2) Содержание меди в сплавах выше предела растворимости меди в алюминиевом твердом растворе (Al), поэтому в структуре всегда присутствует некоторое количество включений  $Al_2Cu$ . Эти включения резко снижают температуру солидус, что также ограничивает возможность проведения гомогенизирующего отжига, главной целью которого является полное растворение неравновесной фазы  $Al_2Cu$ . По полученным экспериментальным данным можно сделать вывод, что наилучший комплекс свойств может быть достигнут при содержании меди до 1%.

3) Расчеты и экспериментальные исследования показали, что при быстром охлаждении в неравновесных условиях образования первичных кристаллов равновесной фазы  $Al_3Zr$  непосредственно из расплава подавляется, и в твердом состоянии из пересыщенного алюминиевого раствора выделяются вторичные наноразмерные частицы фазы  $Al_3Zr$ .

4) Показано хорошее соответствие результатов экспериментальных исследований и расчетных данных по программе Thermo-Calc с использованием термодинамических баз TTAL7.

### 3.3 Электролитно-плазменное оксидирование (ЭПО) поверхностного слоя образцов алюминиевого сплава

Алюминий и его сплавы подвергаются различным видам термической обработки в зависимости от состава, вида полуфабриката, деталей и заготовок, а также их значений. Алюминий не имеет полиморфных и мартенситных превращений. Поэтому для алюминиевых сплавов из-за этих превращений нет видов термической обработки.

Отличительной особенностью алюминия является его высокая теплопроводность, в связи с чем вопрос закалки не представляет особой сложности. Алюминий и его сплавы имеют меньшую склонность к взаимодействию с газами, образующими атмосферу печи. Поэтому до недавнего времени, при термической обработке алюминиевых сплавов, особой необходимости использования защитной атмосферы не возникало [62].

Как известно, для упрочнения алюминиевых сплавов применяют закалку. Закалка заключается в нагреве сплавов до температуры, при которой избыточные интерметаллидные фазы полностью или большей частью растворяются в алюминии. Выдержка при этой температуре и быстром охлаждении до нормальных температур позволяет получить перенасыщенный твердый раствор. Температуру нагрева под закалку выбирают в зависимости от природы сплава, удовлетворяющего механические свойства, предъявляемые к детали. Температура закалки сплавов системы Al-Cu (рисунок 9), определяется линией *ABC*, проходящей выше линии предельной растворимости для сплавов, содержащих меньше 5,7 % Cu, и ниже эвтектической линии (548°C) для сплавов, содержащих большее количество меди [63].

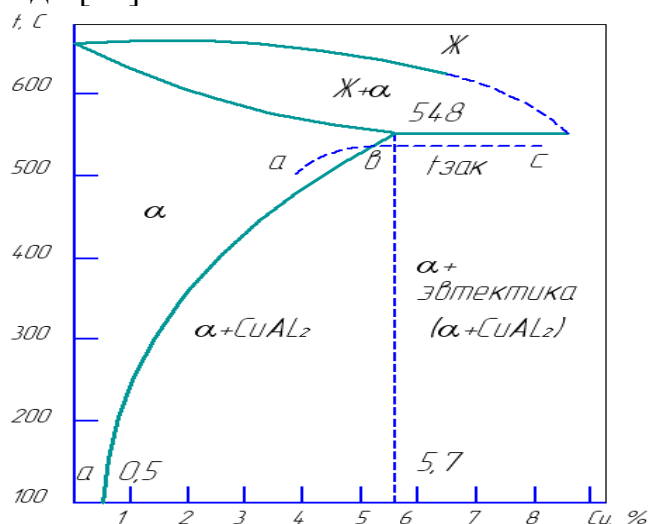


Рисунок 9 - Диаграмма состояния Al-Cu: штриховая линия – температура закалки [63]

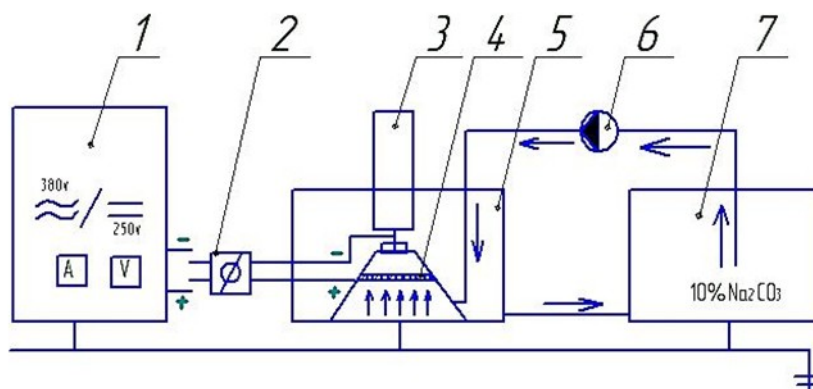
Более высокие температуры вызывают пережог (оплавление по границам зерен), что приводит к образованию трещин, снижается

сопротивление коррозии, механические свойства и сопротивление хрупкому разрушению. После закалки следует старение, при котором сплав выдерживают при нормальной температуре несколько суток (естественное старение) или в течение 10–24 ч при повышенной температуре 150-200°C (искусственное старение) [64].

Однако после закалки со старением поверхность окисляется, требует механической обработки и получаемые покрытия не обеспечивают высокой износостойкости восстановленной поверхности.

На рисунке 10 показана схема лабораторной установки для электролитно-плазменной обработки. В данной установке источником тока служит выпрямитель с выходными параметрами 1 – ИПН160 / 600-Ш: напряжение  $U = 250$  В, сила тока  $I=10$ А. Электролит-10% водный раствор кальцинированной соды  $Na_2CO_3$ . Подача электролита из резервуара 7 осуществляется через насос 6 в конический экран 4 с анодной формой из алюминиевого сплава. Из рабочей ванны 5 электролит снова подается в резервуар 7 [65].

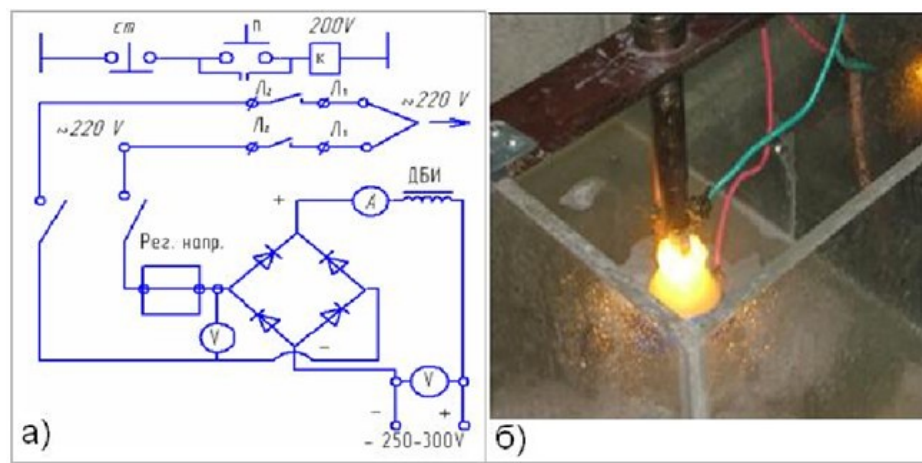
Упрочнение образца осуществляется путем периодического нагрева и охлаждения его наружного слоя за счет электрического потенциала в плазменном слое, возникающего между жидким электродом (электролитом) и поверхностью катода (образцом). Определен порядок электролитно-плазменной обработки: напряжение  $U = 200$  В, сила тока  $I=10$  А, время обработки 4с, время закалки в потоке электролита 4 с, общее время 2 мин.



1–источник питания; 2– пульт управления; 3– механизм зажима и установки заготовки; 4– сопло для электролитно-плазменной обработки; 5– рабочая ванна; 6– насос; 7– резервуар для электролита.

Рисунок 10 - Схема установки для электролитно-плазменной обработки

Разряд зажигался от источника постоянного тока. Схема источника постоянного тока (рисунок 11 а), который состоит из: кнопочного поста, пускателя, диодного моста, дросселя, автомата, амперметра, вольтметра и других электроприборов. Катод – образец из алюминия (1,5–3,0Cu; 0,35–0,6Mg; 4,5–5,5Si; 0,6–0,9Mn), погружен на глубину 4-6 мм в электролит – 10% водный раствор  $Na_2CO_3$ .



А) электросхема источника постоянного тока, б) электролитно-плазменное оксидирование алюминия

Рисунок 11 -Схема источника постоянного тока для электролитно-плазменного оксидирования алюминиевых сплавов

Необходимо отметить тот факт, что качество поверхностного слоя, получаемого при электролитно-плазменном оксидировании, в значительной степени зависит от режимов процесса. От них зависит мощность искровых разрядов и соответственно энергия воздействия на упрочняемую поверхность. Экспериментально установили оптимальные режимы электролитно-плазменного оксидирования алюминия: напряжение  $U = 200$  В, сила тока  $I = 10$  А, время нагрева  $T = 4$  сек., время закалки  $T = 4$  сек., общее количество циклов  $N = 15$  [66].

При включении напряжения на поверхности изделия возбуждается электрическая микродуга (рисунок 11б), в которой от тепловыделения происходит интенсивный разогрев заготовки. Анод, имеющий форму диска диаметром 50 мм, толщиной 2 мм, с просверленными отверстиями  $\varnothing 4$  мм изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Микродуга возникает между катодом и жидким электролитом [67]. Особое влияние на структурные превращения оказывает периодическое повышение температуры, при подключении источника питания, которая возрастает выше точки фазового  $\alpha \rightarrow \text{Ж}$ -превращения ( $548$  °С). После отключения источника питания микродуга гаснет, что обеспечивает доступ электролита к разогретому сплаву и его быстрое охлаждение (закалка).

Для исследования электролитно-плазменного оксидирования образцы размером  $10 \times 10 \times 20$  мм (рисунок 12) вырезали из сплава алюминия, алмазным диском, толщиной в 1 мм, который погружен в охлаждающую жидкость. При малых оборотах резания  $n = 350$  об/мин и низкой нагрузке  $m = 250$  г., образец не испытывает термической деформации. Элементный состав алюминиевого образца, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV фирмы JEOL (Япония), с приставкой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy фирмы «OXFORD Instruments». Определяемые

элементы - от бора до урана. Качественный и количественный фазовый анализ структуры образцов алюминиевого сплава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении медного анода, также «X'PertPRO» фирмы «PANalytical», с применением  $Cu-K\alpha$  излучения.



Рисунок 12 - образцы электролитно-плазменной обработки

Таблица 11 -Химический состав алюминиевого сплава

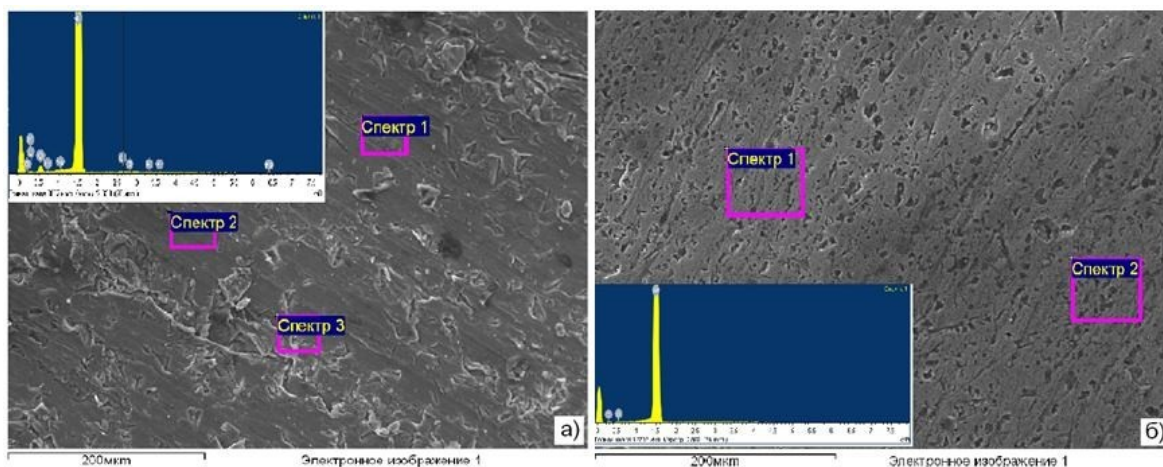
Fe	Si	Mn	Ni	Al	Cu	Mg	Zr
0,5%	0,5%	0,3 - 0,9%	0, 1%	90,8 - 94,7%	3,8 - 4,9	1,2 - 1,8%	0,3%

Для эксперимента был выбран следующий электролит: 10% водный раствор селитры  $Na_2CO_3$ . Выбраны следующие режимы: алюминиевый сплав, режим обработки: электролит  $Na_2CO_3$  10%, (таблица 12).

Таблица 12 - Режимы обработки алюминиевого сплава

№	Закаливание t (сек)	Охлаждениет (сек)	U(B)	I(A)	Количество циклов
1	2	2	110	40-50	10
2	3	3	120	40-50	10
3	5	2	110	20-30	10
4	1	3	110	30-40	20

В структуре алюминиевого сплава в равновесном состоянии присутствуют зерна  $\alpha$ -твердого раствора (рисунок 13 а), в состав которого входят медь, марганец и магний, дисперсные включения  $Mg_2Si$ .



а) в исходном состоянии, б) после электролитно-плазменного оксидирования

Рисунок 13 - Микроструктура алюминиевого сплава

После электролитно-плазменного оксидирования наблюдается микроструктура закалки и искусственного старения в потоке электролита (рисунок 13 б). В результате закалки твердый  $\alpha$  - раствор меди в алюминии и точечные мелкодисперсные включения растворяются от температуры микроплазмы, эти фазы, окисляясь, образуют корунд алюминия. Результаты элементного анализа после электролитно-плазменного оксидирования (таблица 13) свидетельствуют о появлении кислорода и включении соответствующих элементов упрочняемому сплаву алюминия. Включения выделились из твердого  $\alpha$ -раствора в процессе искусственного старения. Постстарения поверхностный слой алюминия оксидируются. Элементы, выделяясь в дисперсной форме, упрочняют сплав. Могут быть обнаружены частицы  $CuAl_2$  и частицы магния.

Таблица 13-Элементный состав алюминия после ЭПО (к рисунку 12 б)

СПЕКТР	O	N A	AL	SI	CU	ИТОГ
СПЕКТР 1	2.58	-	97.4 2	-	-	100.00
СПЕКТР 2	4.95	0.3 2	93.4 9	0.7 6	0.4 8	100.00

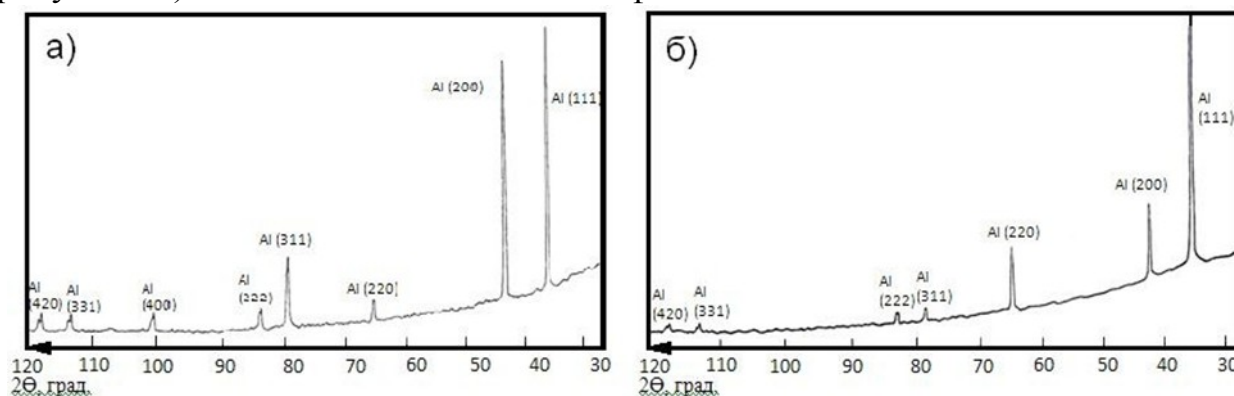
(все результаты в весовых %)

Для выявления структурно-фазовых превращений алюминия в результате термического воздействия электролитно-плазменного



оксидирования провели рентгеноструктурный анализ [68].

Рентгеноструктурный анализ образцов алюминия в исходном состоянии поставки и после электролитно-плазменного оксидирования (рисунок 14) выявил наличие линий  $\alpha$  – фазы на основе Al.



А) – в исходном состоянии, б) – после электролитно-плазменного оксидирования

Рисунок 14 – Рентгеновская дифрактограмма алюминиевого сплава

После электролитно-плазменного оксидирования наблюдается увеличение интенсивности и уширение дифракционных линий (рисунок 14 б) относительно исходного состояния (рисунок 14 а), что свидетельствует об остаточном напряжении поверхности, которая в процессе эксплуатации обеспечивает повышение качества детали. Для определения фазового состава образца алюминиевого сплава, обработанного электролитно-плазменным оксидированием, осуществили компьютерную статистическую обработку результатов. Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие фаз оксида алюминия. Значения межплоскостных расстояний свидетельствуют, что угловые положения дифракционных линий образцов совпадают не полностью, а их интенсивности значительно отличаются (таблица 13).

Это может быть обусловлено тем, что при обработке от высокой температуры плазмы возникает внутреннее напряжение. Источниками напряжений являются: градиенты температур по сечению; неоднородность химического состава; структурные несовершенства; разная ориентировка кристаллов в пространстве; различный удельный объем и различные коэффициенты линейного расширения фаз.

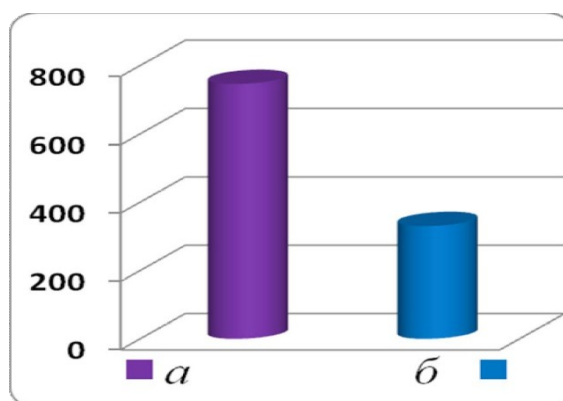
Микротвердость возросла на всех режимах обработки электролитно-плазменного оксидирования сплава алюминия. Средняя микротвердость, достигнутая при электролитно-плазменном оксидировании, составляет 746 Мпа (таблица 14), что примерно в 2,5 раза выше, чем у исходного материала (рисунок 14).



Таблица 14 - Результаты микротвердости после ЭПО

№	Z1	Z3	Z 2	Z 4	ZR	Z B	Z	D	H,М ПА	L,М КМ	H С Р	HCP- H	(HCP - H) <sup>^</sup> 2
1	250	40 8	17 2	3 2 5	158	1 5 3	155, 5	34,2 1	777, 56	0	<b>74 6</b>	- 32,06	1027 ,89
2	250	41 1	16 0	3 2 0	161	1 6 0	160, 5	35,3 1	729, 87	100	<b>74 6</b>	15,6 3	244, 33
3	250	41 2	16 1	3 2 0	162	1 5 9	160, 5	35,3 1	729, 87	200	<b>74 6</b>	15,6 3	244, 33
4	250	40 7	16 4	3 2 2	157	1 5 8	157, 5	34,6 5	757, 94	300	<b>74 6</b>	- 12,44	154, 71
5	250	40 5	16 3	3 2 5	155	1 6 2	158, 5	34,8 7	748, 41	400	<b>74 6</b>	- 2,90	8,44
6	250	40 7	16 0	3 2 4	157	1 6 4	160, 5	35,3 1	729, 87	500	<b>74 6</b>	15,6 3	244, 33

После электролитно-плазменного оксидирования наблюдается повышение значений микротвердости (рисунок 15 а) относительно исходного состояния (рисунок 15 б), что, безусловно, повышает эксплуатационные качества деталей из алюминиевого сплава.



а – после ЭПО, б- в исходном состоянии

Рисунок 15 - Среднее значение микротвердости

При ЭПО ионы элементов, образующихся в высокотемпературной плазме, в результате воздействия электрического разряда изменяют фазовый состав и строение, свойства тонкого поверхностного слоя материала.

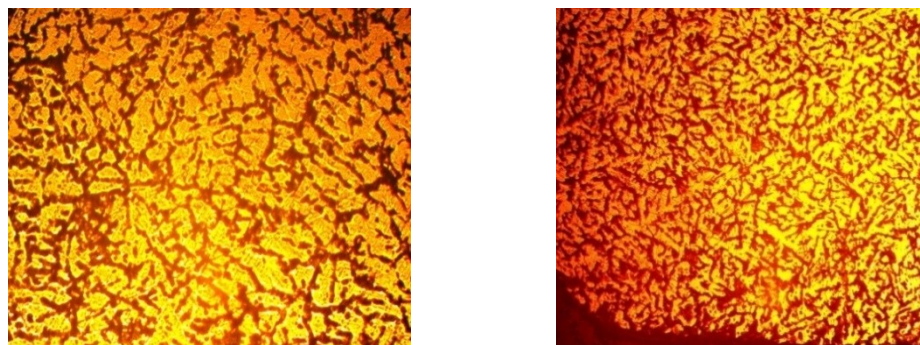


Рисунок 16 - Микроструктура алюминиевого сплава в исходном и горизонтальном образце после обработки, увеличение в x200 раз

На рисунке 16 показана микроструктура горизонтального образца после ЭПО, которая масштабно отличается от исходной микроструктуры. Наблюдается мелкозернистая структура горизонтального образца.

#### **Выводы**

1. Исследования показали, что электролитно-плазменное окисление в определенных режимах приводит к увеличению прочностных свойств алюминиевых сплавов.

2. Установлено, что структурно-фазовые превращения, упрочняющие сплав алюминия при электролитно-плазменном окислении, происходит при значительно низких энергозатратах по сравнению с традиционной термообработкой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ фазового состава сплавов, определены оптимальные содержания легирующих элементов. Были определены области концентраций и температур, при которых может быть достигнуто максимальное количество дисперсоидов  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ ,  $Al_3Zr$ ,  $Al_6Mn$  и минимальное количество фазы  $Al_2Cu$ , которое соответствует наилучшей жаропрочности сплавов. Исследование проводилось для выбора оптимального состава сплава.

1. В диссертационной работе обоснована необходимость изыскания научно–обоснованных способов разработки новых жаропрочных, износо- и коррозионностойких алюминиевых сплавов. С этой целью проведен анализ современных методов компьютерного расчета фазовых диаграмм многокомпонентных металлических систем: Thermo–Calc, интерактивной базы MSI EUREKA. Так с использованием программы Thermo–Calc проведен количественный анализ фазовой диаграммы системы  $Al–Cu–Mn–Zr$ , как основы деформируемых жаропрочных алюминиевых сплавов. Рассчитаны изотермические и политермические сечения фазовой диаграммы указанной системы. Рассчитаны температуры фазовых превращений. Рассчитаны массовые и объемные доли фаз в исследуемых сплавах. Определены области концентраций и температур, при которых может быть достигнуто максимальное количество дисперсоидов  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ . Рассчитано минимальное количество фазы  $Al_2Cu$ , которое должно отвечать наилучшей жаропрочности сплавов.

2. Обоснована возможность использования добавки циркония в количестве 0,4–0,6 % для упрочнения (без использования закалки) литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, получаемых традиционными методами. Показано, что максимальный упрочняющий эффект при отжиге за счет образования вторичных выделений фазы  $Al_3Zr$  в сплавах с добавками циркония определяется в основном объемной долей этой фазы и не зависит от соотношения между цирконием. Однако при содержании более 0,6 % Zr велика вероятность распада твердого раствора после окончания кристаллизации, что сильно снижает упрочняющий эффект за счет отжига. Показана нецелесообразность использования методов быстрого затвердевания для упрочнения алюминиевых сплавов за счет образования вторичных выделений фазы  $Al_3Zr$ . Существенное увеличение растворимости Zr в алюминиевом твердом растворе по сравнению с обычным литьем (в 2–3 раза) не может дать соответствующего прироста прочности.

3. Для создания жаропрочных сплавов, с рабочей температурой до 350°C предлагаются сплавы системы  $Al–Cu–Mn–Zr$ . По сравнению с промышленными сплавами типа 1201 предлагается снизить концентрацию меди, но увеличить концентрацию марганца. Это позволит получить в конечной структуре максимальное количество вторичных алюминидов  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ , которые (наряду с дисперсоидами  $Al_3Zr$ ) способствуют упрочнению, особенно при повышенных температурах. При этом новые

сплавы не требуют гомогенизации (т. к. максимальная пластичность достигается в литом состоянии) и закалки, что позволяет существенно снизить стоимость деформированных полуфабрикатов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства сплавов / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1979. - 640 с.
- 2 Алиева С.Г., Альт М.Б., Амбарцумян СМ. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: справ. / под ред.. - 2-е изд., -М.: Металлургия, 1984. - 528с.
- 3 Аменова А.А. Теоретические и экспериментальные исследования фазового состава, структуры и свойств сплавов системы Al-Ni-Fe-Mn-Zr-Si: дис. ... доктора PhD – Алматы, 2014. - 141 с.
- 4 Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем М.Металлургия . – 1990. – 240 с.
- 5 Белов Н.А., Белов В.Д., Алабин А.Н., Мишуров С.С. Экономнолегированные алюминиевые сплавы нового поколения // Металлург. – 2010. - №5. – С.62-66.
- 6 Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов – М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
- 7 Диаграммы состояния металлических систем. - М.: ВИНТИ, 1955-1995.-Вып.
- 8 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3-х т. / под общ. ред. Н.Л. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. – Т.1 992 с.
- 9 Алабин А.Н. Исследование и разработка алюминиевых сплавов с добавкой циркония, упрочняемых без закалки: дисс. ... канд. техн. наук. – М. :МИСиС, - 2005. –150 с.
- 10 Прохоров А.Ю., Белов Н.А., Алабин А.Н. Особенности технологии плавки и литья слитков проводниковых алюминево-циркониевых сплавов в промышленных условиях // Литейщик России. – 2010. – №4. – С.30-34.
- 11 Lae, P. Guyot, Sigli. C. Cluster dynamics in Al-Zr and Al-Sc alloys // Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Aluminium Alloys. - 2004. – P.15-21.
- 12 Royset J., Ryum N. Scandium in aluminum alloys // International Materials Reviews. – 2005. - № 1. - P.50-53.
- 13 Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. - М.: Металлургия, 1978. - 248 с.
- 14 Филиппов Е.С. Квантование свободного объема, возникновение структур (ОЦК, ГЦК, ГПУ) // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1977. - №5. - С. 120–126.
- 15 Федоров В.М. Новые жаропрочные алюминиевые сплавы, легированные малорастворимыми переходными металлами // Технология легких сплавов. – 1993. – №2. - С.67-81.
- 16 Белов Н.А., Алабин А.Н., Истомин-Кастровский В.В. и Степанова Е.Г. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатаных

листов Al-Zr сплавов. //Изв.вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 2. – С. 60-65.

17 Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L. and Dobatkina T.V. Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium. Structure and Properties, Amsterdam, OPA, 1998. - P 188.

18 Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al<sub>3</sub>Sc precipitates in Al (Sc) alloys // Acta mater. – 2001. -№49. - P.1909-1919.

19 Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. //Acta mater. -2002. - №50. - P. 4021-4035.

20 Дриц М.Е., Торопова Л.С., Быков Ю.Г., Гущина Ф.Л., Елагин В.И., Филатов Ю.А. Метастабильная диаграмма состояния системы Al-Sc со стороны, богатой алюминием // Изв. АН СССР. Металлы. – 1983. – №1. – С. 179-182.

21 Воронцова Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. —М.: Энергия, 1971. – 224 с.

22 Торопова Л.С. Пересыщенные твердые растворы некоторых переходных металлов в алюминии // Цветная металлургия. – 1987. – №12. – С. 17-19.

23 Гордиенко П. С. Образование покрытий на анодно поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 215 с.

24 Ржевская С.В. Материаловедение: Учеб. для вузов. – 4-е издание – М.:Логос, 2004. – 424с.

25 Слугинов Н.П. // Журнал русского физико-химического общества. 1878. Т. 10. В. 8. С. 241.

26 Gunterschultze A., Betz H. Electrolytkondensatoren. Berlin: Krayn. 1937.

27 McNiell W., Nordbloom G.F. / US Patent 2854390 //1958.

28 McNiell W., Gross L.L. / US Patent 3293158 // 1966.

29 Марков Г.В., Маркова Г.А. / Пат. 526961 СССР//Б.И. 1976. № 32.

30 Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.Н. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5.С. 32.

31 Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. // Изв.СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 7. В. 3.С. 31.

32 Гордиенко П.С.Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах пробоя и искрения. Владивосток: Дальнаука. 1996. С. 216.

33 Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток:Дальнаука, 1997. С. 186.

34 Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А.,Петросянц А.А., Терлеева О.П. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1984. № 1. С. 26.

35 Kurze P., Krysmann W., Marx G., Wiss Z. // Tech.Hochsch. Karl\_marx\_Stadt. 1982. V. 24. P. 139.

- 36 Dittrich K.H., Krysmann W., Kurze P., Schneider H.G. //Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. P. 93.
- 37 Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H.G. //Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. P. 973.
- 38 Марков Г.А., Шулепко Е.К., Жуков М.Ф. / А.с.926084 СССР // Б.И. 1982. № 17.
- 39 Караник Ю.А., Марков Г.А., Минин В.Ф. и др. / А.с.582894 СССР // Б.И. 1977. № 45.
- 40 Brown S.D., Kuna K.J., Van T.B. // J. Am. Ceram.Soc. 1971. V. 54. P. 384.
- 41 Van T.B., Brown S.D., Wirtz G.P. // Am. Ceram. Soc.Bull. 1977. V. 56. P. 563.
- 42 Guangliang Y., Xianyi L., Yizhen B. et al. // J. Alloy. Compd. 2002. V. 345(1–2). P. 196.
- 43 Xin S.G., Jiang Z.H., Wang F.P. et al. // J. Mater. Sci.Technol. 2001. V. 17(6). P. 657.
- 44 Wu H.H., Wang J.B., Long B.Y. et al. // Acta Phys.Sin. 2005. V. 54(12). P. 5743.
- 45 Wang K., Koo B.(H., Lee C.(G. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19(4). P. 866.
- 46 He G., Hagiwara M. // J. Mater. Sci. Eng. 2006. V. 26. P. 14.
- 47 Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. - 464 с.
- 48 Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.-368 с.
- 49 Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В., Корытный Е.Ф., Попов В.А. Коррозионно- и износостойкое покрытие на основе алюминия для защиты деталей стального оборудования от сульфидного растрескивания // Физико-химическая механика материалов. - 1987. - Т. 23, №6.-С. 88-90.
- 50 Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: НауковаДумка, 1995. - 198 с.
- 51 Patel J.L., Saka N. Microplasmic coatings. // American Ceramic Society bulletin. - 2001. - V. 80, N. 4. - P. 27-29.
- 52 Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma Electrolysis for Surface Engineering. Review // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 122. P. 73 – 79.
- 53 Yerokhin A.L. Snizhko L.O., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Spatial Characteristics of Discharge Phenomena in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 177 – 178. P. 779 – 783.

