

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Бапов Тимур Муратбекович

Термодинамический анализ процесса формирования структуры и свойств  
алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующий кафедрой МНИИФ  
Кандидат технических наук  
У.К. Какимов  
«30» мая 2022 г.



### ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Термодинамический анализ процесса формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Выполнил

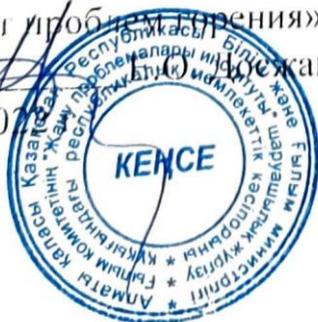


Бапов Т.М.

Рецензент  
доктор PhD.

И.о. Зав.лабораторией углеродных наноматериалов в РГП на ПХВ «Институт проблем термической обработки металлов»

И.О. Жанов  
«30» мая 2022 г.



Научный руководитель:  
д.т.н., профессор

  
«30» мая 2022 г. Д.У. Смагулов

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов



### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Батову Тимуру Муратбековичу

Тема: Термодинамический анализ процесса формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными элементами

Утверждена приказами ректора университета № 112-П от «13» апреля 2022 г.

Срок сдачи законченной работы «23» мая 2022 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена исследованию влияния переходных металлов (Mg, Mn, Zr, Zn, Cr) на фазовый состав и структуру алюминиевых сплавов.

Краткое содержание дипломной работы:

- а) Общая характеристика легирования алюминия переходными металлами;
- б) Основы термодинамического анализа сплавов;
- в) Термодинамический анализ алюминиевых сплавов с использованием компьютерной программы и базы данных Thermo-Calc.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 15 рисунков

Рекомендуемая основная литература:

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов/Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1979. – 640.

2. Поздняков А.В. Термодинамические расчёты и анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем: учеб. пособие/ А.В. Поздняков, В.В. Чеверикин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 37.
3. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: моногр. /Н.А. Белов. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 511с.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	3.04.22 – 30.04.22	Изучение литературы по теме
Расчётная часть	1.05.22 – 8.05.22	Проведение расчётных работ
Результаты исследования и их обсуждение	9.05.22 – 19.05.22	Проведение анализов материалов, подведение итогов

**Подписи**

консультантов и нормоконтролёра на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Доктор PhD Телешева А.Б.	3.06.2022	

Научный руководитель

 Д.У. Смагулов

Задание принял к исполнению обучающийся

 Т.М. Бапов

Дата

«3» апрель 2022г.

**РЕЦЕНЗИЯ**  
на дипломную работу

Бапова Тимура Муратбековича  
Специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

На тему: Термодинамический анализ процесса формирования структуры и  
свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами

Выполнено:

- а) графическая часть содержит 15 рисунков;
- б) работа изложена на 36 страницах машинописного текста.

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

При описании моделей растворов не приведены аналитические  
методики расчетов, на которых они базируются.

**Оценка работы**

Считаю, что по результатам представленного расчётного материала,  
его анализу и сделанным выводам дипломная работа Бапова Тимура  
Муратбековича «Термодинамический анализ процесса формирования  
структуры и свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными  
металлами» может быть оценена на отлично (92%).

**Рецензент**

д-р философии. И.о. Зав.лабораторией  
углеродных наноматериалов в РГП на ПХВ «Институт проблем горения»  
Досжанов Е.О.

(Подпись)

2022 г.



**ОТЗЫВ**

**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на дипломную работу Бапова Тимура Муратбековича по специальности 5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Тема: Термодинамический анализ процесса формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами

Дипломная работа посвящена исследованию влияния переходных металлов (Mg, Mn, Zr, Zn, Cr.) на фазовый состав, структуру и свойства алюминиевых сплавов на основе тройных систем Al-Zr-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr.

Для решения поставленной задачи дипломник выполнил большой объем работы по сбору, обработке и анализу данных о термодинамических свойствах чистых компонентов сплавов, а также данных по строению, химическому составу и термодинамическим свойствам новых прогнозируемых фаз и фазовых превращений.

Он освоил методику и программу компьютерного расчета фазовых диаграмм многокомпонентных металлических систем Thermo-Calc (Швеция). Выполнил достаточный объем работы по расчету и построению политермических и изотермических разрезов фазовых диаграмм выше указанных тройных систем на основе алюминия. Грамотно провел анализ полученных результатов.

На основе полученных результатов предложены оптимальные диапазоны легирования алюминиевых сплавов вышеуказанными переходными элементами для обеспечения оптимальных технологических свойств промышленных алюминиевых сплавов.

Дипломная работа Бапова Тимура Муратбековича, выполненная на тему “Термодинамический анализ процесса формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами” заслуживают оценку "Отлично (92%)".

**Научный руководитель**

Д.Т.Н., профессор

Д.У. Смагулов.

(подпись)

«02» июня 2022г.

## АНДАТПА

**ТҮЙІНДІ СӨЗДЕР:** фаза, құрылымы, қорытпалар, қорытпалары алюминий, өтпелі металдар, фазалық диаграммасы, Al-Mn-Cr фазалық диаграммалар, термодинамикалық есептеу.

Алюминий қорытпаларының фазалық құрамы мен құрылысының қасиеттерінің қалыптасуына өтпелі металдардың әсері зерттелген. Алюминий қорытпаларының мына төмендегі өтпелі металдармен легірлеу нәтижелерін талдау жүргізілеу: Mg, Mn, Zr, Zn, Cr. Зерттеу объектілері: Al-Zr-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr системаларының қорытпалары. Жұмыстың әдістемелік негізі-ерітінділердің математикалық модельдерін ескере отырып, жаңа қорытпаларды ұсыну және олардың фазалық құрамы мен құрылысын термодинамикалық зерттеу болып табылады. Қарастырылған системаларда пайда болатын фазалардың сандық параметрлері анықталды. Қорытпалардың құрылысы талданды. Ол үшін фазалық диаграмалардың политермиялық және изотермиялық қималары есептесіп, тұрғызынды.

Өтпелі легірлеуші элементтер қорытпалардың беріктігін арттыратын фазалар құрайды. Қорытпалардың беріктегінің, қаттылығының арту шегі, бөлінген фазалардың түйіршіктегінің (кристалдарының) өлшемдеріне, формасына және салыстырмалы шамаларына байланысты болады.

Дипломдық жұмыста алынған нәтижелер негізінде өндірістік алюминий қорытпаларының оптималдық технологиялық қасиеттеріне қол жеткізу үшін, легірлеуші элементтердің концентрациясының оптимал диапазоны ұсынылды.

## АННОТАЦИЯ

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** алюминиевые сплавы, переходные металлы, фазовая диаграмма Al-Zr-Zn, фазовая диаграмма Al-Zn-Mg, фазовая диаграмма Al-Mg-Mn, фазовая диаграмма Al-Mg-Cr, фазовая диаграмма Al-Mn-Cr, термодинамический расчёт.

Исследовано влияние легирования алюминия переходными металлами на формирование структуры и свойств алюминиевых сплавов. Проведён анализ легирования алюминиевых сплавов следующими переходными металлами: Mg, Mn, Zr, Zn, Cr. Объектами исследования являются системы Al-Zr-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr. Методологической основой работы является представление сплавов математическими моделями растворов и возможность термодинамического исследования сплавов аналитическими методами.

Показано, что переходные металлы образуют с алюминием фазы-упрочнители, а также связывают в фазы неизбежные примеси в алюминии, уменьшая негативное влияние от них.

На основании полученных результатов предложены оптимальные диапазоны легирования рассмотренных переходных металлов для достижения максимальных технологических свойств промышленных алюминиевых сплавов.

## ABSTRACT

**KEY WORDS:** aluminum alloys, transition metals, phase diagram Al-Zr-Zn, phase diagram Al-Zn-Mg, phase diagram Al-Mg-Mn, phase diagram Al-Mg-Cr, phase diagram Al-Mn-Cr, thermodynamic calculation.

The influence of aluminum alloying with transition metals on the formation of the structure and properties of aluminum alloys is investigated. The analysis of alloying of aluminum alloys with the following transition metals is carried out: Mg, Mn, Zr, Zn, Cr. The objects of research are the systems Al-Zr-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr. The methodological basis of the work is the representation of alloys by mathematical models of solutions and the possibility of thermodynamic study of alloys by analytical methods.

It is shown that transition metals form hardening phases with aluminum, and also bind unavoidable impurities in aluminum into phases, reducing their negative impact.

Based on the results obtained, optimal ranges of alloying of the transition metals under consideration are proposed to achieve the maximum technological properties of industrial aluminum alloys.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		
1	Литературный обзор	12
1.1	Общая характеристика алюминия, алюминиевых сплавов и переходных металлов	12
1.2	Основные фазы, присутствующие в алюминиевых сплавах, легированных переходными металлами	14
1.3	Общий анализ фазового состава и структуры сплавов алюминия, легированных переходными металлами	15
1.4	Влияние примесей на фазовый состав и структуру алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами	17
2	Методическая часть	19
2.1	Обоснование выбора объекта исследования	19
2.2	Основы термодинамического анализа сплавов	19
2.3	Термодинамические методы расчёта фазовых диаграмм	20
3	Расчётная часть	23
3.1	Анализ системы Al-Zn-Mg	23
3.2	Анализ системы Al-Zr-Zn	25
3.3	Анализ системы Al-Mg-Mn	28
3.4	Анализ системы Al-Mg-Cr	30
3.5	Анализ системы Al-Mn-Cr	32
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	37
	ПРИЛОЖЕНИЕ	39

# ВВЕДЕНИЕ

## 1 Актуальность

Более 90 % земной коры составляют 8 химических элементов, из которых 8 процентов приходится на алюминий. Алюминий самый распространённый металл на Земле, его удельный вес в составе земной коры, больше железа на 3 %. Основные руды: бокситы, алуниты, каолины. По объёму производства и потребления алюминий занимает первое место среди цветных металлов. Поскольку запасы легко добываемых руд других цветных металлов исчерпываются популяризация исследований и разработка новых алюминиевых сплавов будет только возрастать. Уже сейчас алюминиевые сплавы занимают особое положение среди конструкционных материалов. Большую группу промышленных алюминиевых сплавов составляют сплавы, легированные переходными металлами.

## 2 Научная и практическая значимость

Научная значимость состоит в исследовании влияния на фазовый состав, структуру и свойства алюминиевых сплавов легирование переходными металлами.

Практическая значимость состоит в разработке основ легирования алюминиевых сплавов, которое минимизирует применение дорогостоящих легирующих элементов и производство которых будет адаптировано под существующие технологии и оборудование.

## 3 Цели и задачи исследования

**Цель работы** заключается в поиске научно-обоснованных объёмах легирования алюминия переходными металлами и поиске температур термической обработки получаемых алюминиевых сплавов, при которых будут получены сплавы, обладающие наибольшей прочностью в сочетании с другими требуемыми характеристиками (пластичность, твёрдость, коррозионная стойкость).

**Задача работы** состоит в исследовании фазового состава систем алюминиевых сплавов.

## 4 Методическая основа работы

Методической основой работы является наличие при определённых температурах фазовых и структурных превращений в сплавах, которые формируют эксплуатационные свойства алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами.

## 5 Методы исследования

5.1 Анализ фаз сплавов на основе равновесных фазовых диаграмм состояния (двойных, тройных).

5.2 Термодинамические расчёты в программе Thermo-Calc.

## 6 Информационная база исследования (материалы и место проведения)

Объектами исследования являются системы: Al-Zr-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr. Дипломная работа выполнена на кафедре

«Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика» Института металлургии и промышленной инженерии.

### **7 Основные результаты**

7.1 Подготовлен литературный обзор, состоящий из четырёх разделов и включающий 34 литературных источника.

7.2 Исследовано влияние переходных металлов в алюминиевых сплавах пяти систем: Al-Zn-Mg, Al-Zr-Zn, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Cr, Al-Mn-Cr.

**Объем и структура работы.** Дипломная работа состоит из Введения, трёх частей (Литературного обзора, Методической и Расчётной), Заключения и Списка использованной литературы. Основной текст работы изложен на 23 страницах машинописного текста, содержит 15 рисунков, 6 таблиц, список использованной литературы состоит из 34 наименованных источников.

## 1 Литературный обзор

### 1.2 Общая характеристика алюминия, алюминиевых сплавов и переходных металлов [1-3]

Алюминий – легкий ( $\rho = 2,699 \text{ г/см}^3$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) металл серебристо-белого цвета, температура плавления которого составляет  $660,37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полиморфных превращений нет, кристаллическая решётка ГЦК ( $a = 0,40496 \text{ нм}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В периодической системе Менделеева – химический элемент III группы, атомный номер 13, атомная масса 26,98. Механические свойства отожженного алюминия ( $\sigma = 60 \text{ МПа}$ , твердость 20-25 НВ) зависят от чистоты и состояния. Постоянные примеси, присутствующие в алюминии: Fe, Si, Cu. Алюминий обладает хорошей тепло- и электропроводностью (примерно  $2/3$  от соответствующих значений для меди), высокой пластичностью, отличается высокой коррозионной стойкостью, легко обрабатывается давлением, плохо обрабатывается резанием, имеет значительную литейную усадку (6 %). Чистый алюминий имеет высокую восприимчивость к образованию концентраторов напряжения при царапинах, вмятинах, ударах. Аномальных физических свойств в твёрдом состоянии не зафиксировано [1-3].

Алюминий в чистом виде практически не применяется. Связано это с тем, что у чистого алюминия нет достаточного набора механических и физических свойств. Механические свойства алюминия можно повысить за счет легирования переходными металлами: Mg, Mn, Zr, Zn, Cr, Sc, Ce, Ni. Образующиеся алюминиевые сплавы, как правило, многокомпонентные и многофазовые. Они получили широкое распространение из-за того, что удельная прочность алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами, сопоставима с прочностью стали, при этом они легче чем сталь в несколько раз. Изделия получают максимально прочными и лёгкими. Относительно дешевые. Имеют неплохую свариваемость, однако это во многом зависит от марки самого сплава. Прекрасно обрабатываются современными технологиями обработки, такими как обработка лазером. Прекрасно обрабатываются резанием и поддаются механической обработке.

Промышленные сплавы имеют две группы назначения: литейные и деформируемые. Литейные сплавы обладают высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию рассеянных усадочных пустот и кристаллизационных трещин. Высокие литейные свойства связаны с низким интервалом кристаллизации  $\Delta T = T_L - T_{NS}$ , где  $T_L$  – температура ликвидуса,  $T_{NS}$  – температура неравновесного солидуса. Авторы работы [4] проанализировали, что литейные свойства могут быть повышены снижением  $T_L$ , что достигается введением эвтектикообразующих элементов. Такими элементами, например, являются магний, цинк, марганец, так как они образуют с алюминием диаграммы состояния эвтектического типа.

Разделение деформируемых сплавов основано на термической обработке, которая ведёт либо к упрочнению, либо к увеличению пластичности. Основная

область состава деформируемых сплавов расположена в интервале доэвтектических сплавов. Вместе с тем, по мнению автора [5] новые деформируемые сплавы с подтянутыми свойствами рационально изобретать и на основе эвтектик. Термическая обработка сплавов – закалка и старение (естественное или искусственное). Старение – выдержка при комнатной или повышенной температуре.

В работе будут подвергнуты термодинамическому анализу системы, компонентами которых будут следующие переходные металлы: магний, хром, марганец, цинк, цирконий. Рассмотрим каждый из этих элементов.

Магний (удельный вес 2 %) – элемент II группы 3 периода с атомным номером 12. Атомная масса 24,305. Легкий и ковкий металл. Кристаллическая решётка гексагональная ( $a = 0,3203$  нм,  $c = 0,52$  нм при 20 °С). Степень окисления: +1. Плотность при н.у. составляет 1,738 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 650 °С.

Хром (удельный вес 0,03 %) – элемент VII группы побочной подгруппы 4 периода с атомным номером 24. Атомная масса 51,996. Твёрдый и хрупкий металл. Кристаллическая решётка ОЦК ( $a = 0,2885$  нм при 20 °С). Степени окисления: 0, +2, +3, +4, +6. Плотность при н.у. составляет 7,19 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 2130 °С.

Марганец (удельный вес 0,03 %) – элемент VII группы побочной подгруппы 4 периода с атомным номером 25. Атомная масса 54,938. Твёрдый и хрупкий металл. Имеет пять аллотропных модификаций – четыре кубическую ( $a = 0,8890$  нм при 20 °С) и тетрагональную. Степени окисления: -1, 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7. Плотность при н.у. составляет 7,21 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 1243 °С.

Цинк (удельный вес 0,0083 %) – элемент II группы побочной подгруппы 4 периода с атомным номером 30. Атомная масса 65,39. Хрупкий металл. Кристаллическая решётка гексагональная ( $a = 0,26648$  нм,  $c = 0,49468$  нм при 20 °С). Степени окисления: 0, +2. Плотность при н.у. составляет 7,133 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 419,6 °С.

Цирконий (удельный вес 0,017 %) – элемент IV группы побочной подгруппы 5 периода с атомным номером 40. Атомная масса 91,22. Имеет три аллотропные модификации –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ . При н.у. кристаллическая решётка гексагональная ( $a = 0,3231$  нм,  $c = 0,5148$  нм при 20 °С). Степени окисления: 0, +1, +2, +3, +4. Плотность при н.у. составляет 6,5 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 2125 °С.

Задача легирующих компонентов – повысить прочность алюминия (образование твёрдых растворов, дисперсное твердение) с сохранением технологичности – литейных свойств.

## 1.2 Основные фазы, присутствующие в алюминиевых сплавах, легированных переходными металлами [6, 7]

Основные фазы присутствующие в алюминиевых сплавах рассмотрены в таблице 1.2, в которой указано в какой системе встречается данная фаза, рассмотрены особенности влияния фазы на систему.

Таблица 1.2 – Основные фазы, присутствующие в алюминиевых сплавах, легированных переходными металлами [6, 7]

Система	Формула	Обозначение	Хим. состав по массе, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Доп. сведения
Al-B	B <sub>2</sub> Al	-	44,5 B	3,17	Образуется в результате перитектической реакции из соединения B <sub>12</sub> Al. Изготавливают электрические проводники
Al-Ba	Ba <sub>2</sub> Al <sub>4</sub>	-	56 Ba	-	-
Al-Ce	CeAl <sub>4</sub>	-	56,5 Ce	-	Увеличение прочности
Al-Co	Co <sub>2</sub> Al <sub>9</sub>	-	32,7 Co	3,67	Электросопротивление повышается
Al-Co	Co <sub>4</sub> Al <sub>13</sub>	-	40,3 Co	-	Электросопротивление повышается
Al-Cr-Zr	Al-Cr-Zr	-	-	-	Наибольшее количество неравновесной фазы при Cr:Zr = 1:1
Al-Sc	Al <sub>3</sub> Sc		35,7 Sc	3,01	Очень дисперсные выделения. Типичное содержание (0,2...0,3 %)
Mg-Si	Mg <sub>2</sub> Si	-	63,2 Mg	1,88	Обладает кубической решёткой (a = 0,635...0,640), температура плавления 1087 °С, низкая жаропрочность, фаза-упрочнитель (в метастабильном состоянии)
Al-Zr	Al <sub>3</sub> Zr	-	53 Zr	4,11	Кубическая решётка. Эффективное упрочнение в виду размера дисперсоидов (10 нм). Единственная фаза Zr с Al

Продолжение таблицы 1.2

Al-Cr-Mg	$Al_{18}Cr_2Mg_3$	-	15,7 Cr, 11,1 Mg	2,87	Кубическая решётка (184 атома формируют элементарную ячейку, $a = 1,453...1,468$ нм)
Al-Mg	$Mg_2Al_{11}$	Z	6,33 Mg	-	Обладает кубической решёткой ( $a = 0,855$ , 39 атомов). Растворяется не более 1 % Al
Al-Mg	$Al_8Mg_5$	$\mu$	37,3 Mg	2,23	Появляется при содержании Mg равном 3...4 %
Al-Mn	$Al_6Mn$	$Al_6$	25,3 Mn	3,09...3,27	Орторомбическая решётка, в фазе растворяется до 0,2 % Cu
Al-Cr	$Al_7Cr$	-	21,6 Cr	3,14	Хрупкая фаза
Al-Mg-Zn	$Al_2Mg_3Zn_3$	T	22...65 Zn, 20...35 Mg	3,8	Высокопрочная матрица. Фаза обладает кубической решёткой ( $a = 1,429-1,471$ ), 162 атома образуют элементарную ячейку. Существует в широком интервале концентраций
Al-Mg	$Al_3Mg_2$	$\mu$	37,3 Mg	2,23	Хрупкая фаза, снижает пластичность сплава
Mg-Zn	$MgZn_2$	M	84,32 % Zn		-
Al-Mg-Cu	$Al_2CuMg$	S	-	-	-

### 1.3 Общий анализ фазового состава и структуры сплавов алюминия, легированных переходными металлами

Большой вклад в исследования легирования алюминиевых сплавов переходными металлами (ПМ) внесли работы [5, 7, 26, 29]. Показано, что выбор легированности алюминиевой матрицы определяет твердость, предел текучести сплава, а сфероидизация и однородность распределения эвтектических включений определяют пластичность и вязкость разрушения, как и свойства фазы.

Переходные металлы имеют разную растворимость в алюминии. Первая группа имеет относительно высокую растворимость – десятые доли процента и выше – Cr, Mn, Zr и др. Вторая группа – малорастворимые: Fe, Ce и др. Они образуют фазы эвтектического и первичного происхождения.

Легирование переходными металлами вызывает деформационное упрочнение сплавов. Элементы структуры таких сплавов включают в себя твёрдые растворы на основе Al ((Al)), первичные кристаллы (избыточные фазы), вторичные выделения (фазы-упрочнители), нерастворимые эвтектические фазы, дисперсоиды (при отжиге).

Избыточные фазы (фазы кристаллизационного происхождения), которые встречаются в алюминии, практически все, хрупки из-за иглообразной морфологии частиц и разрушаются в первую очередь, образуя концентраторы напряжений [5]. Однако с помощью термической обработки (нагрева под закалку) можно добиться глобулярной формы частиц и их равномерного распределения более мелкой фракции.

Образование вторичных выделений идёт при старении закалённого сплава. Вторичные выделения, преимущественно, представляют из себя метастабильные фазы. Состав данных фаз близок к составам стабильных, но они обладают иной кристаллической решёткой. Метастабильные фазы по отношению к алюминиевой матрице могут быть когерентны, полукogerентны и некогерентны. В подавляющем большинстве стабильные фазы являются некогерентными [5]. Режим охлаждения определяет размер и распределение основных фаз. При охлаждении в печи формируются наиболее грубые частицы. Наиболее дисперсные формируются при изотермической выдержке наименьшей устойчивости (Al).

Нерастворимые эвтектические включения представляет собой равновесную систему твёрдых и жидкой фаз. Иначе говоря, это механическая смесь разных видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Эвтектика образуется в том случае, когда разнородные компоненты не формируют общую кристаллическую решётку – химическое соединение или твёрдый раствор. В труде [8] показано, что фазами эвтектики могут быть чистые элементы, химические соединения, твёрдые растворы. Строение эвтектики может быть пластинчатым, игольчатым, глобулярным, дендритным и т.д. Оно определяется как различием кристаллических решёток фаз, так и технологическими условиями получения сплава, в том числе и условиями кристаллизации.

Переходные металлы дисперсоидообразующие и называются антирекристаллизаторами. Они образуют с алюминием фазы, которые препятствуют накоплению усталостных дефектов, то есть предотвращают образование трещин или пустот, предотвращают смещение различных дислокаций, что в конечном итоге привело бы к растрескиванию. Основные это марганец, хром, цирконий, скандий. Наиболее универсальный элемент, вызывающий упрочнение алюминиевых сплавов – Zr. Удобство ввода циркония заключается в том, что он не образует иных фаз, кроме  $Al_3Zr$ . Повышение прочностных свойств обуславливается препятствием движению дислокаций дисперсоидами. Современным элементом легирования алюминиевых сплавов является скандий. В работе [9] автором особое внимание уделено тому, что применение в качестве добавки-упрочнителя скандия обусловлено тем, что он в

отличие от циркония не повышает ликвидус, что упрощает его введение в расплав [10, 27, 28]. Несмотря на десятые доли процента легирования добавку более корректно считать основным легирующим элементом, т.к. вклад скандия в упрочнение соизмерим, например, с несколькими процентами магния. Эффективность модифицирования определяется, прежде всего, технологией ввода, а не просто присутствием этого элемента в расплаве. ПМ-ы вводят из лигатуры.

В.И. Елагин [11] первый обратил внимание на то, что в пересыщенных твёрдых растворах алюминия растворённая неравновесная концентрация переходных металлов может превышать максимальную растворимость на равновесной диаграмме состояний, названное автором аномальным пересыщением. В процессе гетерогенизационного отжига [11] твердые растворы переходных металлов в алюминии распадаются с образованием дисперсионных интерметаллидов. Они тормозят рекристаллизацию, сохраняя нерекристаллизованную структуру, которая обладает повышенной прочностью.

В тройных алюминиевых сплавах достигается значительно большее неравновесное пересыщение раствора по сравнению с двойными сплавами, повышается устойчивость растворов. Увеличение пересыщения сопровождается уменьшением дендритного параметра. Присутствие в жидком растворе двух и более разных переходных металлов в разных количествах повышает его устойчивость вследствие усложнения диффузионных процессов, связанных с кристаллизацией.

Главный фактор растворного упрочнения – размерный, наибольшая относительная разница атомных радиусов среди переходных металлов и алюминия у магния (+11,7 %), далее идут цирконий, цинк, хром и марганец [5]. Проблема упрочнения легированных переходными металлами алюминиевых сплавов заключается в том, что упрочняющие интерметаллидные фазы чаще всего имеют игольчатую морфологию, которую в лучшем случае удаётся преобразовать в скелетную, но не в идеально дисперсную – глобулярную.

#### **1.4 Влияние примесей на фазовый состав и структуру алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами**

Неизбежными примесями в алюминиевых сплавах, легированных переходными металлами, являются железо и кремний. Они образуют фазы кристаллизационного происхождения, имеют неблагоприятную морфологию. Железо почти не растворяется в алюминии, а образующиеся фазы  $Al_3Fe$  и  $Al_5FeSi$  имеют иглообразное строение. Эти фазы оказывают негативное влияние на механические свойства, в особенности снижается пластичность. Из-за чего первичные кристаллы всех Fe-содержащих фаз нежелательны. Автором [12] показано, что уменьшить негативное влияние можно введением марганца, который связывает все железо в фазу  $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ , которая имеет скелетообразную структуру. Единственная добавка, которая переводит Fe-содержащие фазы в глобулярные формы – бериллий, тем самым нейтрализуется

пагубное влияние Fe на механические свойства. Требуемые концентрации Ве малы, связывание Fe происходит при Ве:Fe = 0,15...0,2 с образованием фазы  $Al_4Be_5Fe_2$  [13]. Однако соединения Ве высокотоксичны, поэтому его применение ограничено (входит в состав промышленных сплавов АК8л, АК8МЗч), из-за чего основной формой фаз, которые связывают Fe и Si, являются скелетообразные. Кремний сильно снижает растворимость переходных элементов [14].

Для получения требуемых свойств алюминиевых сплавов используют следующие подходы:

- 1) снижение содержания примесей (Fe, Si);
- 2) легирование;
- 3) термообработка.

Общие особенности возникновения грубых форм первичных кристаллов рассмотрены в работе [13], в которой, исследовано, что если частицы не успевают раствориться в процессе приготовления расплава, которое возможно при низких температурах заливки, то образуются грубые первичные кристаллы в виде многоугольников и пластин, которые образуют скопления.

## **2 Методическая часть**

Алюминий самый распространённый металл на Земле, его удельный вес в составе земной коры, больше железа на 3 %. По объёму производства и потребления алюминий занимает первое место среди цветных металлов. Большую группу промышленных алюминиевых сплавов составляют сплавы, легированные переходными металлами, которые увеличивают прочность алюминия, улучшают технологические и эксплуатационные свойства.

### **2.1 Обоснование выбора объекта исследования**

Структура и строение алюминиевых фаз, включающих переходные металлы, вызывают непрерывный интерес учёных и инженеров-металлургов к исследованию их природы и влияния на сплавы и другие примеси. Выделены следующие особенности фаз алюминия с переходными металлами:

- 1) увеличивают прочность алюминия за счёт дисперсного выделения вторичных фаз;
- 2) способны связывать примеси Si и Fe в фазы, нейтрализуя их вредное влияние.

### **2.2 Основы термодинамического анализа сплавов**

Для обеспечения требуемых механических и технологических свойств сплавов требуется уметь определять их состав. Со времён становления материаловедения и по сегодняшний день при разработке сплавов ориентируются на равновесные и неравновесные диаграммы состояния, которые позволяют провести анализ фазового состава, структуры и свойств материалов в конкретных условиях эксплуатации. Свойства сплава зависят от состава и структуры. Состав определяется образующимися фазами при кристаллизации, а структура определяется условиями термической обработки.

Были изучены многие двухфазные диаграммы состояния. Они, как известно, были построены термическим методом по кривым охлаждения, суть которого показана, например в работе [15]. Диаграммы строятся на основании большого числа кривых охлаждения, что требует подготовки большого числа опытных образцов заданного состава.

Современные сплавы – это многокомпонентные системы, поэтому анализ таких систем требует рассмотрение соответствующих многокомпонентных диаграмм состояния. Анализ тройных, четверных систем сплавов требует трудоёмкой работы. Первый вариант исследования предмета – это кропотливая работа с первичными графическими изображениями. Такой вариант обзора фазовых превращений требует существенных материально-технических и временных затрат, поэтому взяли охват и популяризировались аналитические методы построения, прогнозирования и исследования фазовых диаграмм состояния.

Аналитические методы представляют из себя термодинамический расчёт. Подход исключительно актуален и являет собой второй вариант разбора многокомпонентных систем. Данный метод построения диаграмм состояния базируется на принципах термодинамики. Основы термодинамики просты и ясны, однако приложения очень сложны.

Термодинамический расчёт фазовых диаграмм базируется на моделях растворов. Разработаны следующие модели: модель регулярных растворов [16], концепция регулярного ассоциированного раствора [17], модель квазирегулярных растворов [18], модель субрегулярных растворов [19] и др. Основа моделей – аналитические выражения, связывающие различные термодинамические параметры. Появление компьютерных программ и разработка численных методов решения сильно продвинуло развитие моделей и дало возможность рассматривать природу фаз на основе «первых принципов» – электронного строения атомов компонентов, характера межатомного взаимодействия и энергии связи. Такие модели, которые базируются на физических константах, находятся в разработке.

В работе [20] подробно рассмотрены основы термодинамического расчёта, который все поверхности (т.к. рассматриваются тройные и четверные системы, которые, вообще-то говоря, не двумерные) представляет в математической форме и позволяет решать различные задачи без использования графических изображений.

Один из первых этапов анализа сплава – определение температур ликвидуса и солидуса. Это обязательные характеристики в паспорте промышленных сплавов. Режим плавки определяется по температуре ликвидуса, а максимальная температура термообработки – по солидусу. Температуры ликвидуса и солидуса многокомпонентных систем можно определить расчётным путём через метод симплексного планирования [20, 21]. Метод основывается на построении математической модели в виде полиномов различной степени. В качестве исходных параметров служат экспериментально определённые температуры ликвидуса и солидуса заданного состава сплава. Для тройной системы модель описывается полиномом неполной третьей степени с семью опытами.

### **2.3 Термодинамические методы расчёта фазовых диаграмм**

Фазовые диаграммы – основа для прогнозирования состояния системы при интересующих нас условиях. Для изучения многокомпонентных сплавов разработана программа Thermo-Calc. Она позволяет выполнять термодинамические расчёты и строить фазовые диаграмм состояния, опираясь на термодинамические базы данных. Преимуществом программы является умение ею предсказывать стабильные и метастабильные фазы и их свойства (в том числе определять концентрации элементов в них) в областях фазовой диаграммы по которой ещё нет экспериментальных данных. Thermo-Calc – это программное обеспечение, работа которой основана методе CALPHAD. Метод

описывает энергии Гиббса ( $G$ ) каждой фазы системы через реалистичные математические модели [22].

Основа моделей – энергия Гиббса была выбрана неслучайно. Сплавы, как и фазы, слагаемые сплав, представляют из себя термодинамические системы. Такие системы имеют внешние и внутренние параметры. Функция, которая объединяет эти параметры – энергия Гиббса. Внешними параметрами являются температура  $T$  и давление  $P$ , которые могут быть контролируемы извне, а внутренним – степень внутреннего процесса  $\xi$ , который может изменяться спонтанно даже полностью в изолированной системе. Тогда энергия Гиббса в общем виде складывается из этих трёх параметров.

Для сплавов система находится в равновесии, если её свободная энергия Гиббса минимальна. Параметры энергии Гиббса  $G$  сплавов включают в себя энтальпию  $H$ , температуру  $T$ , энтропию  $S$ , а условие равновесия выражается по формуле (1)

$$G = H + TS = \min, \quad (1)$$

где  $G$  – свободная энергия Гиббса, Дж;

$H$  – энтальпия фазы, Дж;

$T$  – температура фазы, К;

$S$  – энтропия фазы, Дж/К.

Ещё одной причиной, по которой основу аналитических моделей каждой фазы составляет энергия Гиббса состоит в том, что экспериментальные сведения о фазах систем (часть сведений из фазовой диаграммы системы необходимы для построения модели) устанавливаются при некоторых значениях температуры и давления, и из функции энергии Гиббса могут быть получены остальные термодинамические величины.

Помимо построения фазовых диаграмм равновесия на практике строят политермические и изотермические сечения конкретных сплавов, так как сечения представляют из себя обычные двумерные графические изображения, удобные для анализа.

Политермические разрезы показывают фазовое состояние тройных сплавов в рассматриваемых диапазонах их состава и температуры. Например, с помощью разреза можно оценить влияние легирующего элемента в диапазоне процентов на фазовый состав системы. Политермический разрез позволяет определить число и природу критических точек в тройных сплавах. Особенно велика их роль в обосновании технологии производства сплавов, поскольку от знания температур критических точек и их природы зависит выбор оптимальных режимов плавки, литья, горячей обработки давлением и термической обработки сплавов [6].

Изотермические разрезы дают исчерпывающую информацию о фазовых равновесиях. Для тройных систем двумерное изображение позволяет определять фазовое равновесие лишь при одной температуре. Поэтому обычно строят

несколько изотермических разрезов при всех интересующих температурах, например, при температурах термической обработки.

Для анализа совместного влияния легирующих элементов изотермическое сечение выбирают при типичной температуре нагрева под закалку, так как в этом случае компоненты легирования находятся на самом пределе растворимости, образуя пересыщенные алюминиевые твёрдые растворы. Нагрев под закалку алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами, составляет около 450-650 °С. При выборе температуры закалки обычно ориентируются на неравновесный солидус, а не на равновесный. Автором работы показано [5], что температура неравновесного солидуса определяется кристаллизацией наиболее легкоплавкой неравновесной эвтектики. По этой причине температура закалки должна быть ниже температуры самой легкоплавкой эвтектики, так как есть опасность пережога. Также нужно учитывать, что промышленные условия не позволяют добиваться полного растворения компонентов в алюминии.

В закалённом состоянии алюминиевые сплавы одной системы, но с разным содержанием легирующих компонент могут иметь одинаковый фазовый состав. Но после старения они могут различаться.

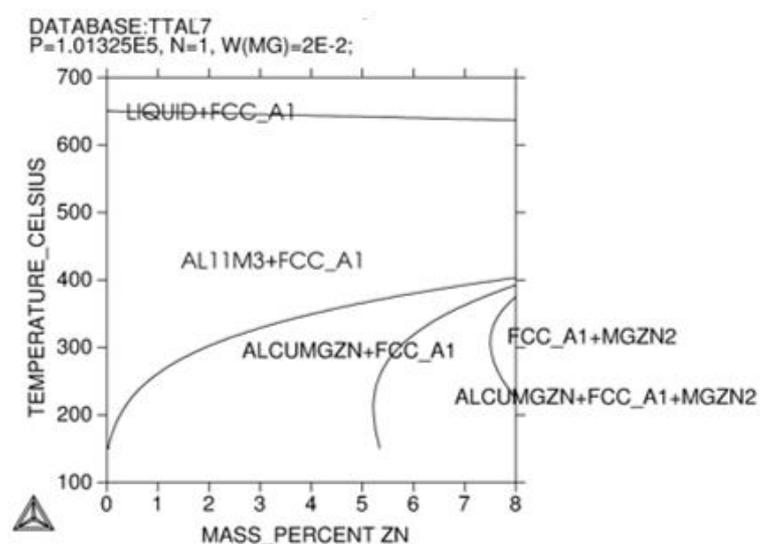
Стоит отметить, что именно на фундаменте расчёта и анализа фазовых диаграмм многокомпонентных систем созданы предельно важные алюминиевые сплавы, используемые в настоящее время.

### 3 Расчетная часть

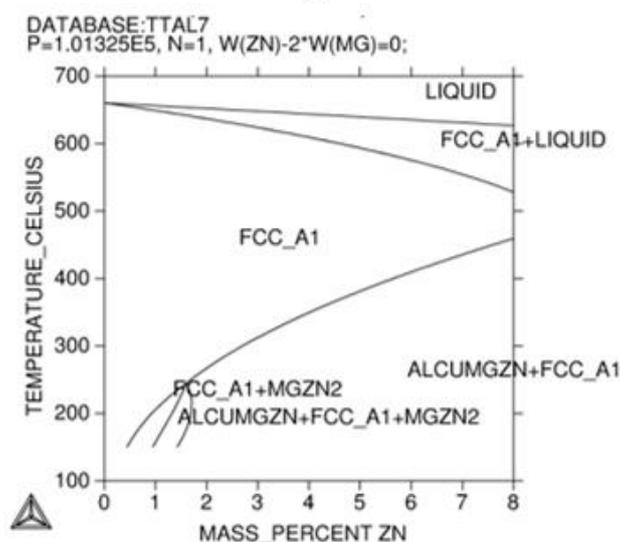
Для понимания влияния переходных металлов (Zn, Mn, Mg, Zr, Cr) в алюминиевых сплавах провели термодинамические расчёты систем в программе Thermo-Calc.

#### 3.1 Анализ системы Al-Zn-Mg

Изучено влияние цинка на систему Al-Zn-Mg при постоянном содержании марганца в 2 % и при соотношении массовых долей цинка к магнию равное двум. Построили политермические сечения (рисунок 3.1), изотермическое сечение при 500 °С (рисунок 3.2), провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации (рисунок 3.3).



*a*



*б*

Рисунок 3.1 – Политермические сечения диаграммы состояния Al-Zn-Mg:  
*a* – 2 % Mg; *б* – Zn:Mg = 2 (лучевой разрез)

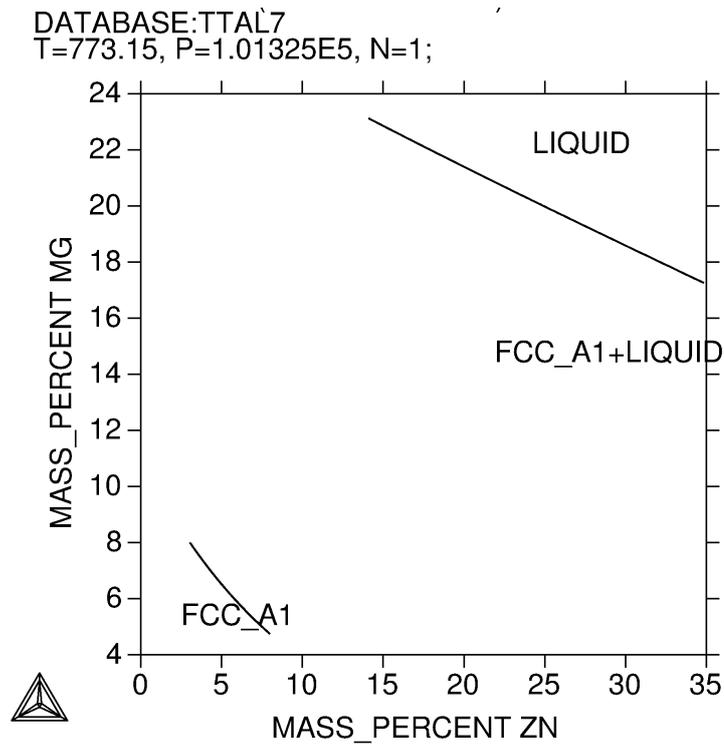


Рисунок 3.2 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Zn-Mg при 500 °С

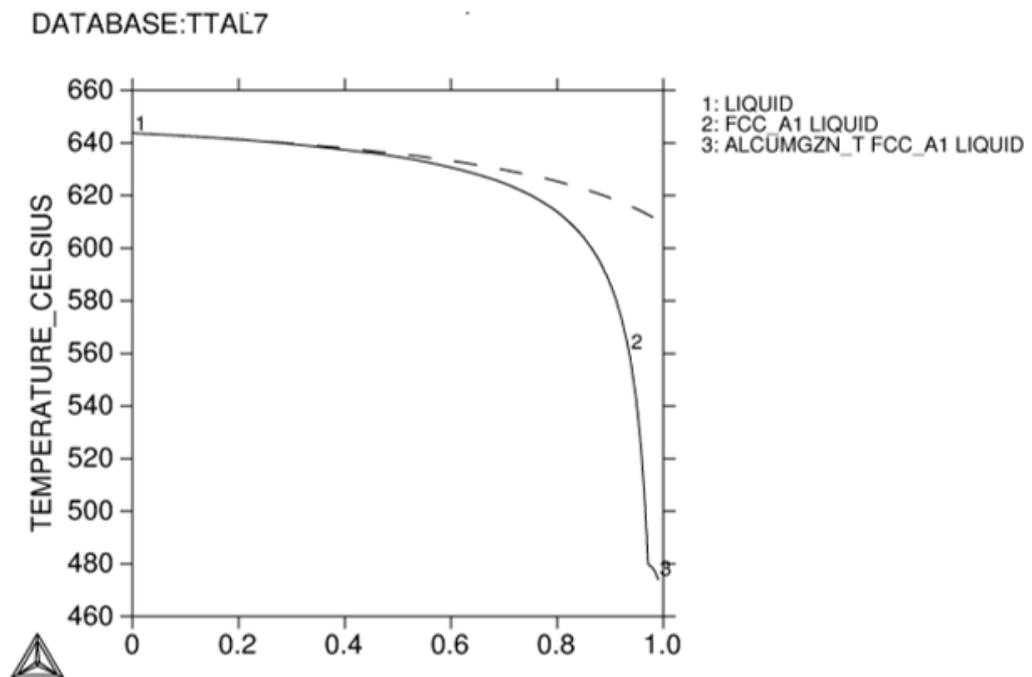


Рисунок 3.3 – Зависимость массовой доли твёрдых фаз от температуры в системе Al-4Zn-2Mg в процессе равновесной (сплошная линия) и неравновесной кристаллизации (пунктирная линия)

По анализу двойных фазовых диаграмм компонентов и по справочным материалам провели расшифровку фаз системы (таблица 3.1):

Таблица 3.1 – Расшифровка фаз системы Al-Zn-Mg

Фаза	Расшифровка
LIQUID+FCC_A1	Расплав+(Al)
AL11M3+FCC_A1	Z(Mg <sub>2</sub> Al <sub>11</sub> )+(Al)
ALCUMGZN+FCC_A1	T(Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub> )+(Al)
ALCUMGZN+FCC_A1+MGZN2	T(Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub> )+(Al)+M(MgZn <sub>2</sub> )
FCC_A1+MGZN2	(Al)+M(MgZn <sub>2</sub> )

Анализ полученных сечений показывает, что Mg и Zn находятся в (Al) на всём рассматриваемой диапазоне температур, который при старении распадается на фазы-упрочнители T, M, Z. Разрез при соотношении Zn:Mg = 2 до концентрации Zn = 8 % хоть и имеет более сложную фазовую диаграмму, но новые фазы при этом не образуются. По рассчитанной зависимости изменения доли твёрдых фаз в процессе неравновесной кристаллизации для системы Al-4Zn-2Mg температура ликвидуса составила примерно 642 °С, температура неравновесного солидуса 478 °С. Сплавы этой системы имеют наибольшую прочность (до 750 МПа). Растворимость Mg и Zn сильно уменьшается при понижении температуры, что ведёт к заметному упрочнению, вследствие образования вторичных выделений метастабильных модификаций фаз [5]. При содержании в сплаве более 0,8 % Mg в (Al) входит не менее 0.3 % Mg, благодаря чему отпадает необходимость закалки по режиму T1, так как достигается требуемое упрочнение [5]. Если концентрация цинка не больше 0,5 %, то он полностью растворяется в (Al), не влияя на фазовый состав. Термообработка на максимальную прочность для данной системы недопустима, так как при старении в этом случае выделяющаяся фаза M образует зернограничные цепочки, приводящие к коррозионному растрескиванию [23, 24]. В сплавах данной группы Si не является вредной примесью, так как он образует с Mg упрочняющую фазу системы – силицид магния MgSi<sub>2</sub>, без которого система обладает хрупкостью. Силицид магния к тому же понижает температуру ликвидуса, что делает систему интересной для разработки литейных сплавов.

### 3.2 Анализ системы Al-Zr-Zn

Изучено влияние циркония на систему Al-Zr-Zn при содержании цинка 5 % для определения оптимального уровня легирования цирконием. Построили политермическое сечение (рисунок 3.4), изотермическое сечение при 550 °С (рисунок 3.5), провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации (рисунок 3.6).

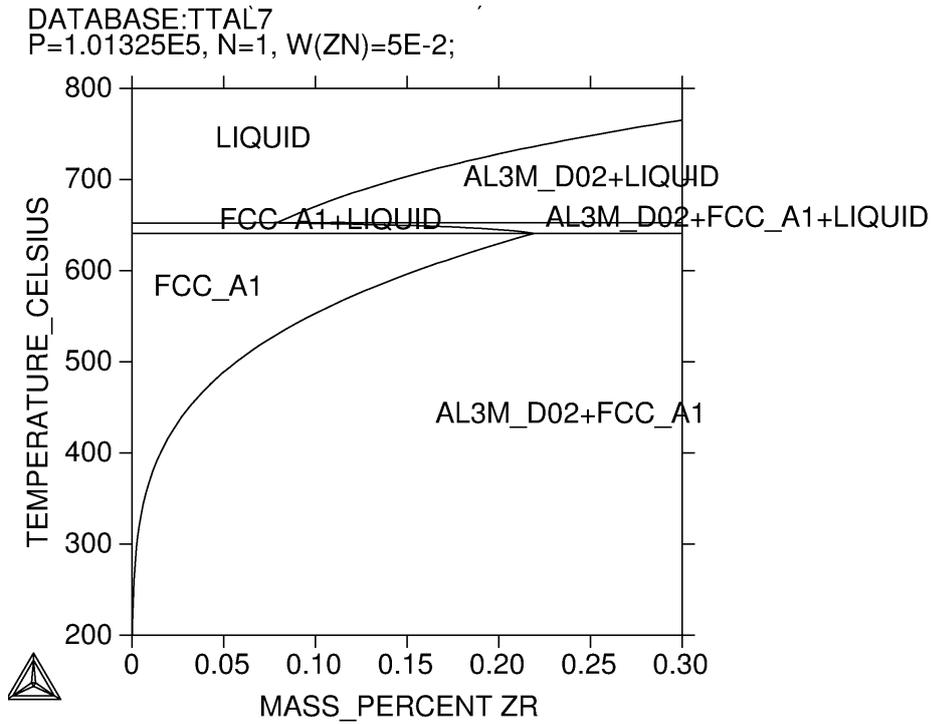


Рисунок 3.4 – Политермическое сечение диаграммы состояния Al-Zr-Zn при 5 % Zn

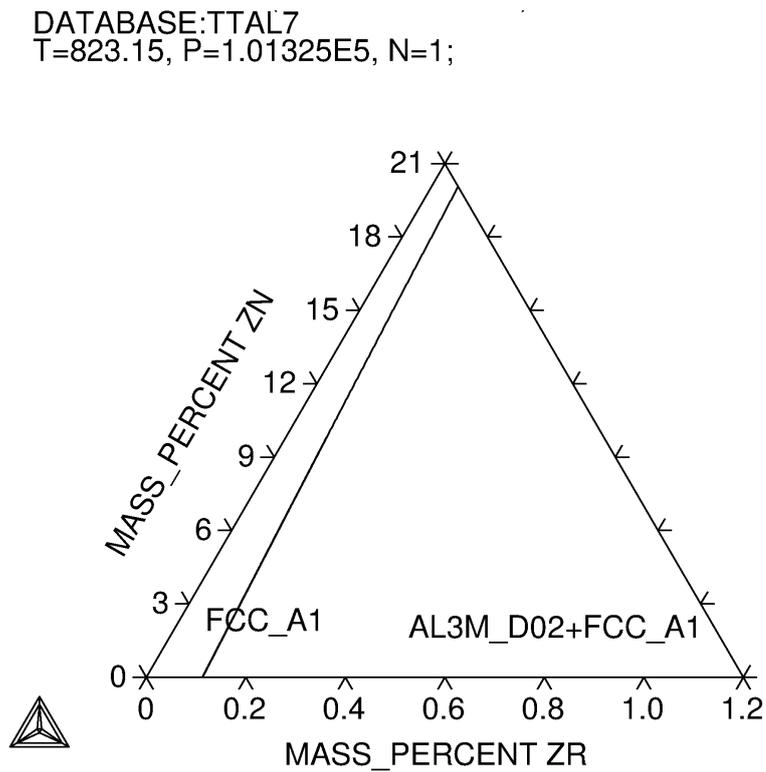


Рисунок 3.5 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Zr-Zn при 550 °C

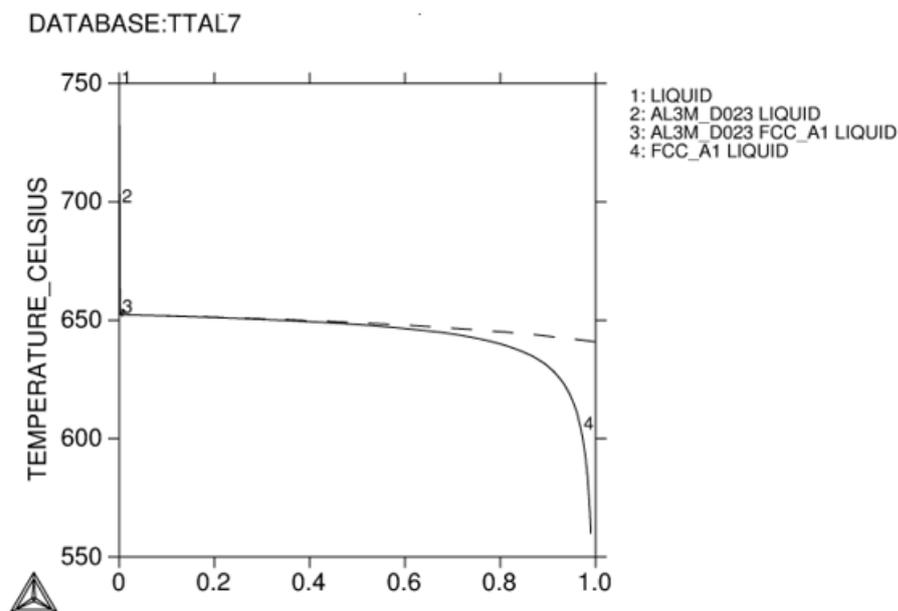


Рисунок 3.6 – Зависимость массовой доли твёрдых фаз от температуры в системе Al-0,1Zr-5Zn в процессе равновесной (сплошная линия) и неравновесной кристаллизации (пунктирная линия)

По анализу двойных фазовых диаграмм компонентов и по справочным материалам провели расшифровку фаз системы (таблица 3.2):

Таблица 3.2 – Расшифровка фаз системы Al-Zr-Zn

Фаза	Расшифровка
LIQUID	Расплав
FCC_A1	(Al)
FCC_A1+LIQUID	(Al)+расплав
AL3M_D02+LIQUID	Al <sub>3</sub> Zr+расплав
AL3M_D02+FCC_A1+LIQUID	Al <sub>3</sub> Zr+(Al)+расплав
AL3M_D02+FCC_A1	Al <sub>3</sub> Zr+(Al)

Цирконий в алюминиевых сплавах имеет только одну фазу с алюминием. Анализ полученных сечений показывает, что по предложенной температуре закалки 550 °С предельная растворимость циркония в алюминиевом твёрдом растворе составляет 0,13 %. Часть (Al) при старении распадается на метастабильную кубическую фазу Al<sub>3</sub>Zr. Самые мелкие дисперсоиды имеют размеры 5...10 нм [5]. Они препятствуют движению дислокаций, сохраняя полигонизованную структуру. Добавка циркония приводит к значительному повышению прочностных свойств за счёт дисперсного упрочнения, сохраняя пластичность. Повышение концентрации циркония приводит к более однородному распределению Al<sub>3</sub>Zr в сплаве после распада (Al), однако резко повышается температура солидуса. В работе [25] была определена предельная растворимость Zr в (Al), которая оказалась равной 0.8 %. Твёрдый раствор цинка в алюминии является эффективным твёрдорастворным упрочнителем, при этом

повышаются литейные свойства. По рассчитанной зависимости изменения доли твёрдых фаз в процессе неравновесной кристаллизации для системы Al-0,1Zr-5Zn температура ликвидуса составила примерно 652 °С, температура неравновесного солидуса 555 °С.

### 3.3 Анализ системы Al-Mg-Mn

Изучено влияние марганца на систему Al-Mg-Mn при постоянном содержании магния в 2 %. Построили политермическое сечение (рисунок 3.7), изотермическое сечение при 450 °С (рисунок 3.8), провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации (рисунок 3.9).

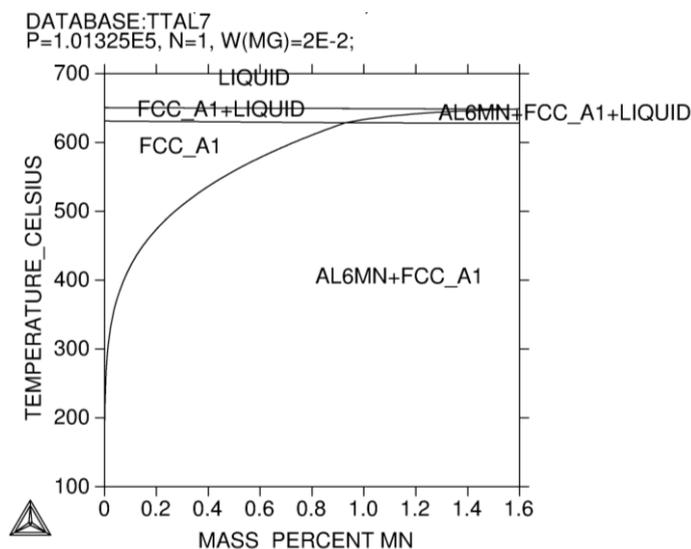


Рисунок 3.7 – Политермическое сечение диаграммы состояния Al-Mg-Mn при 2 % Mg

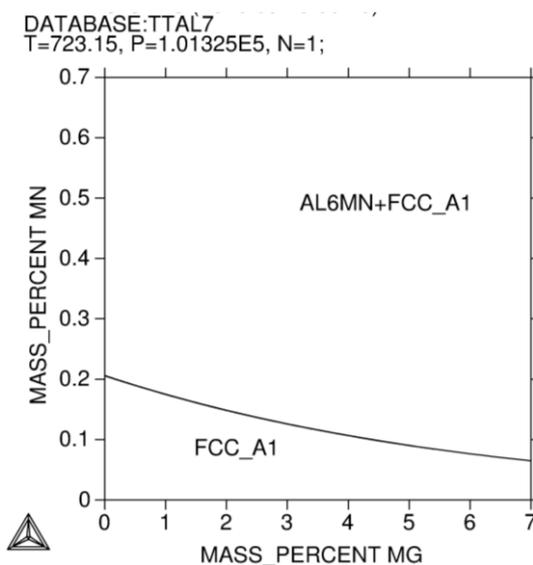


Рисунок 3.8 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Mg-Mn при 450 °С

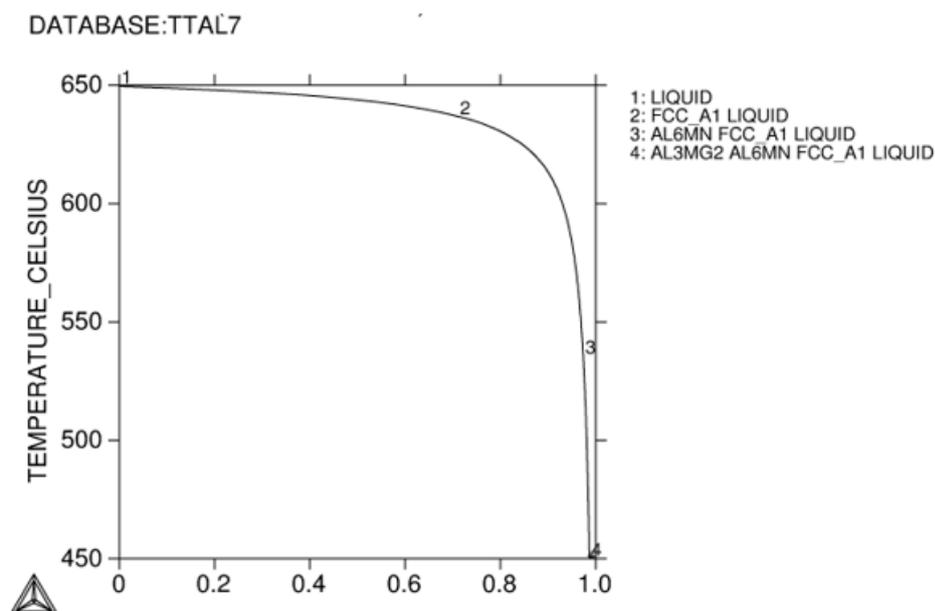


Рисунок 3.9 – Зависимость массовой доли твёрдых фаз от температуры в системе Al-2Mg-0,2Mn в процессе равновесной (сплошная линия) и неравновесной кристаллизации (пунктирная линия)

По анализу двойных фазовых диаграмм компонентов и по справочным материалам провели расшифровку фаз системы (таблица 3.3):

Таблица 3.3 – Расшифровка фаз системы Al-Mg-Mn

Фаза	Расшифровка
LIQUID	Расплав
FCC_A1	(Al)
FCC_A1+ LIQUID	(Al)+расплав
AL6MN+FCC_A1	Al <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Mn)+расплав
AL6MN+FCC_A1+LIQUID	Al <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Mn)+(Al)+расплав

Система Al-Mg-Mn представляет особый интерес для алюминиевой промышленности, поскольку большинство коммерческих сплавов содержат небольшие количества Mn. Добавление небольшого количества Mg приводит к повышению коррозионной стойкости и улучшению измельчения зерна [5]. Прочность достигается за счёт формирования вторичных выделений различных метастабильных фаз при старении. Прочность, тем больше, чем большее количество твёрдого раствора.

Марганец в алюминиевых сплавах в рассмотренных концентрациях растворяется в (Al) и формирует дисперсообразующую фазу Al<sub>6</sub>Mn. Анализ полученных сечений показывает, что по предложенной температуре закалки 450 °C оптимальная концентрация Mn составляет чуть более 0,2 %. В этом случае весь марганец находится в (Al), что обеспечивает улучшение механических свойств. Часть (Al) при старении распадается с образованием вторичного

выделения фазы  $Al_6Mn$ . По рассчитанной зависимости изменения доли твёрдых фаз в процессе неравновесной кристаллизации для системы  $Al-2Mg-0,2Mn$  температура ликвидуса составила примерно  $650\text{ }^\circ C$ , температура неравновесного солидуса  $450\text{ }^\circ C$ .

Сплавы, включающие магний – легки и прочны, используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности.

### 3.4 Анализ системы Al-Mg-Cr

Исучено влияние магния на систему Al-Mg-Cr при постоянном содержании хрома в 0,2 %. Построили политермическое сечение (рисунок 3.10), изотермическое сечение при  $620\text{ }^\circ C$  (рисунок 3.11), провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации (рисунок 3.12).

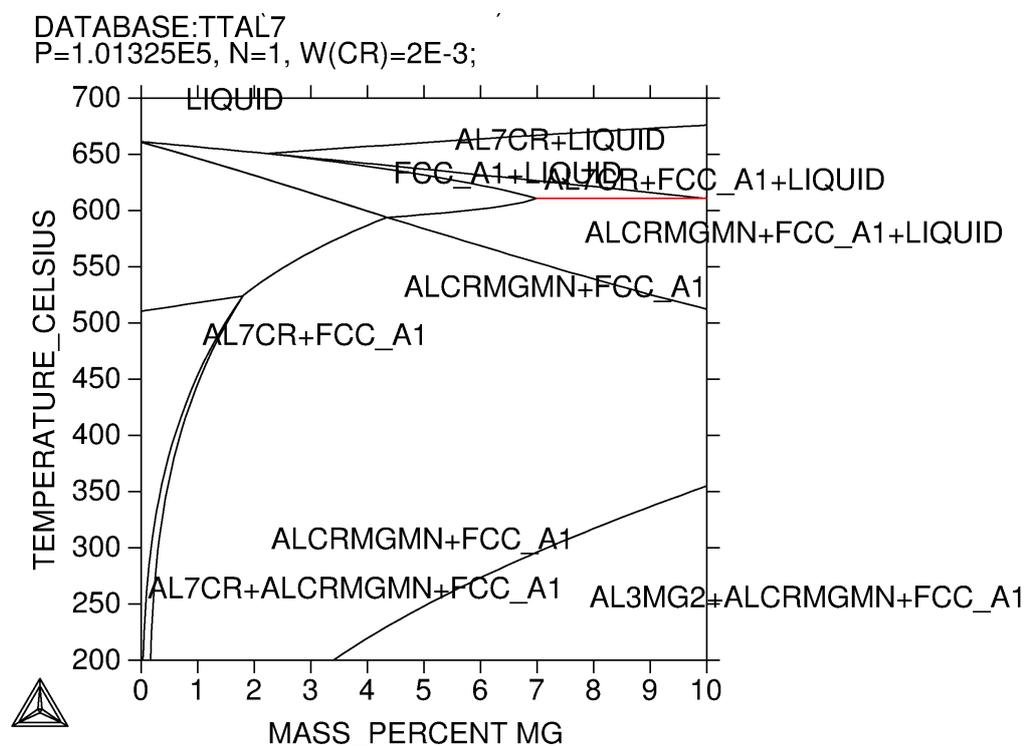


Рисунок 3.10 – Политермическое сечение диаграммы состояния Al-Mg-Cr при 0,2 % Cr

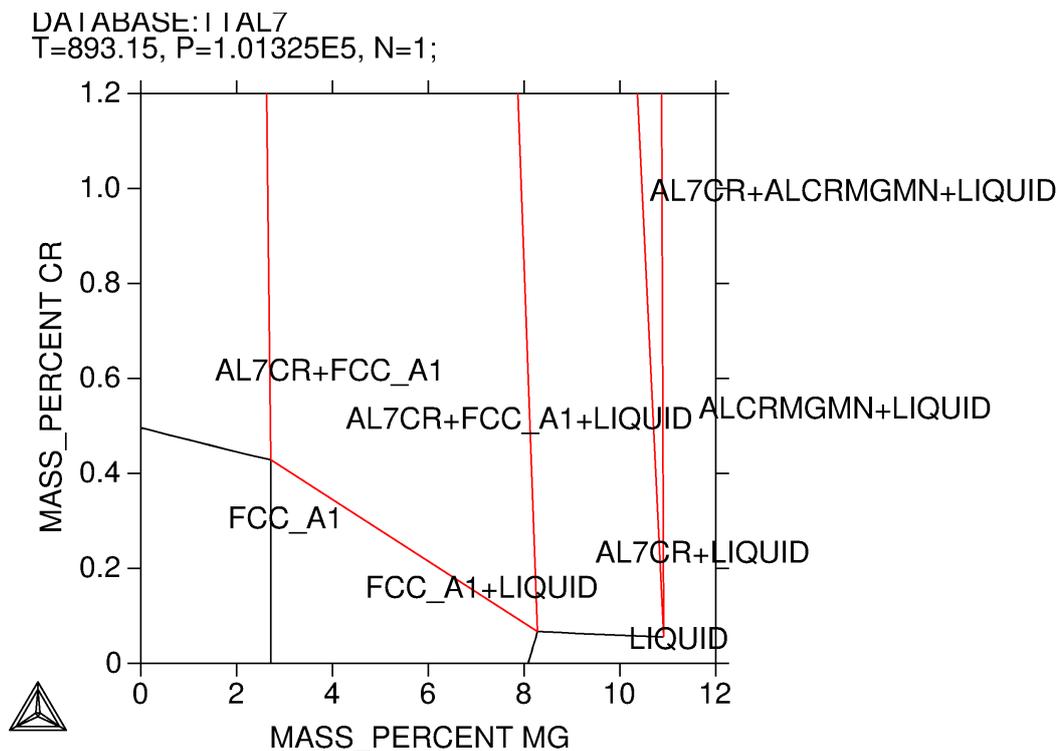


Рисунок 3.11 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Mg-Cr при 620 °C

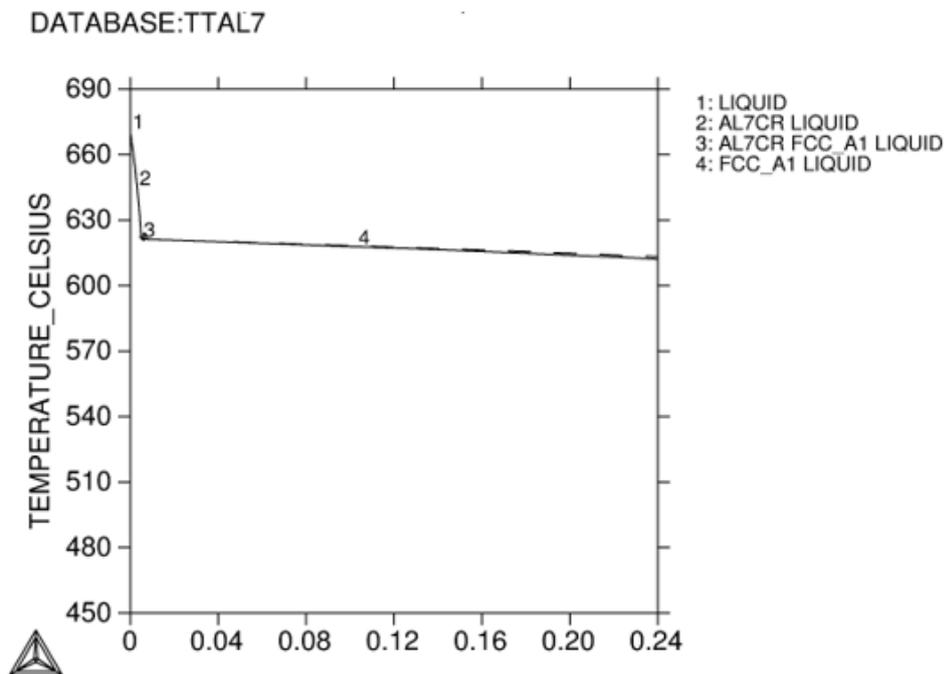


Рисунок 3.12 – Зависимость массовой доли твёрдых фаз от температуры в системе Al-8Mg-0,2Cr в процессе равновесной (сплошная линия) и неравновесной кристаллизации (пунктирная линия)

По анализу двойных фазовых диаграмм компонентов и по справочным материалам провели расшифровку фаз системы (таблица 3.4):

Таблица 3.4 – Расшифровка фаз системы Al-Mg-Cr

Фаза	Расшифровка
LIQUID	Расплав
LIQUID+AL7CR	Расплав+Al <sub>7</sub> Cr
LIQUID+FCC_A1	Расплав+(Al)
AL7CR+FCC_A1+LIQUID	Расплав+(Al)+Al <sub>7</sub> Cr
AL7CR+FCC_A1	(Al)+Al <sub>7</sub> Cr
ALCRMGMN+FCC_A1	(Al)+Al <sub>18</sub> Cr <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub>
ALCRMGMN+FCC_A1+LIQUID	Расплав+(Al)+Al <sub>18</sub> Cr <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub>
AL7CR+ALCRMGMN+FCC_A1	(Al)+Al <sub>7</sub> Cr+Al <sub>18</sub> Cr <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub>
AL3MG2+ALCRMGMN+FCC_A1	μ(Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> )+(Al)

Система Al-Mg-Cr является основой для разработки деформируемых сплавов, потому что Cr-содержащие дисперсоиды эффективнее, по сравнению с Mn-содержащими фазами препятствуют рекристаллизации. Анализ полученных сечений показывает, что добавки Mg и Cr формируют сложную фазовую диаграмму. При предложенной температуре закалки 620 °C концентрация Cr не должна быть более 0,5 % при концентрации магния вплоть до 2,7 %, так как есть опасность образования алюминидов Al<sub>7</sub>Cr, которые хрупки. В этом случае в процессе термической обработки все добавки растворяются в (Al), что формирует упрочняющие вторичные выделения фаз при старении. По рассчитанной зависимости изменения доли твёрдых фаз в процессе неравновесной кристаллизации для системы Al-2Mg-0,2Cr температура ликвидуса составила примерно 670 °C, температура неравновесного солидуса 625 °C. Образуется низкий интервал кристаллизации, что даёт основание рассматривать систему Al-Mg-Cr при разработке новых литейных алюминиевых сплавов [30].

### 3.5 Анализ системы Al-Mn-Cr

Изучено влияние хрома на систему Al-Mn-Cr при постоянном содержании марганца в 0,3 %. Построили политермические сечения (рисунок 3.13), изотермическое сечение при 500 °C (рисунок 3.14), провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации (рисунок 3.15).

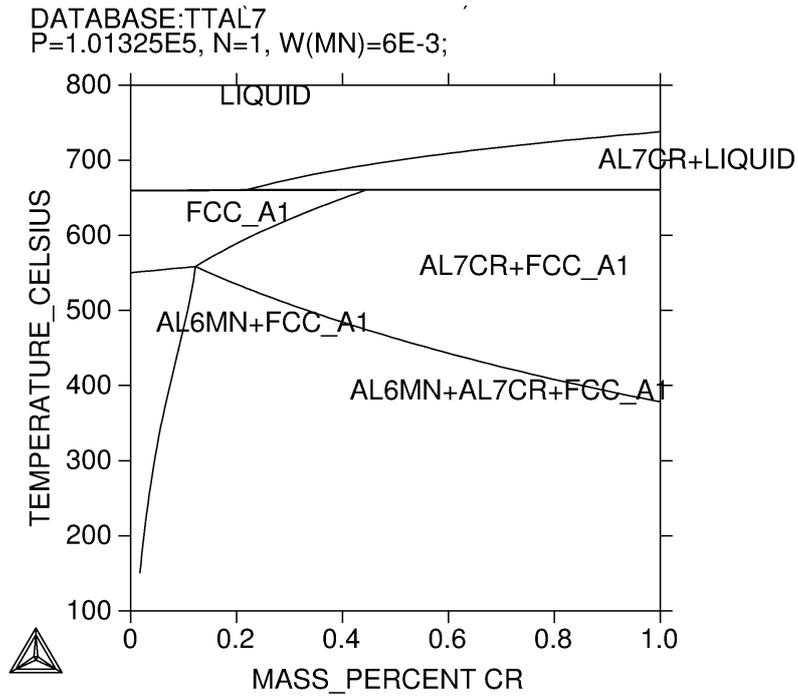


Рисунок 3.13 – Политермическое сечение диаграммы состояния Al-Mn-Cr при 0,6 % Mg

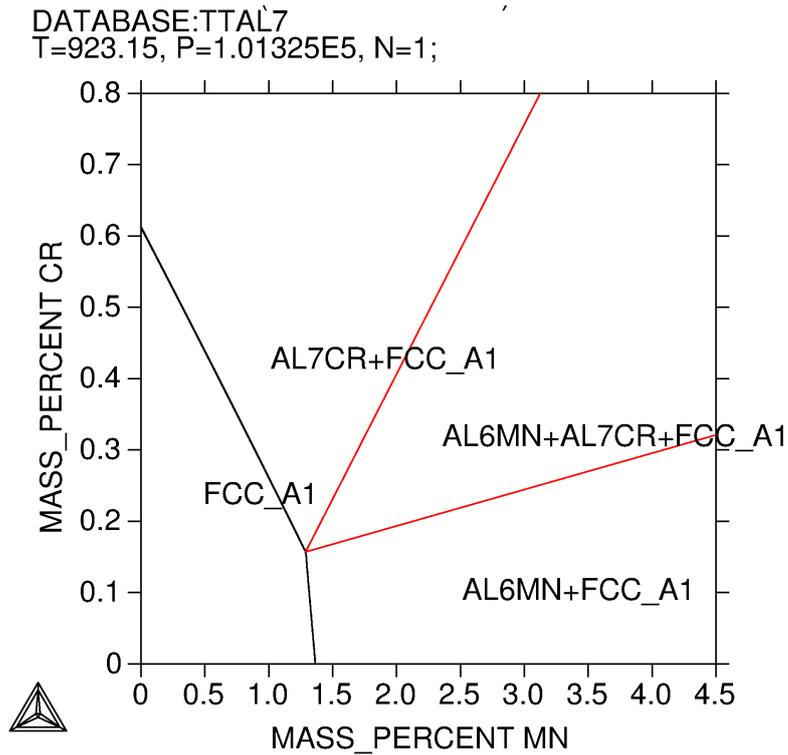


Рисунок 3.14 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Mg-Cr при 650 °C

THERMO-CALC (2010.09.13:00.21) :  
 DATABASE:TTAL7

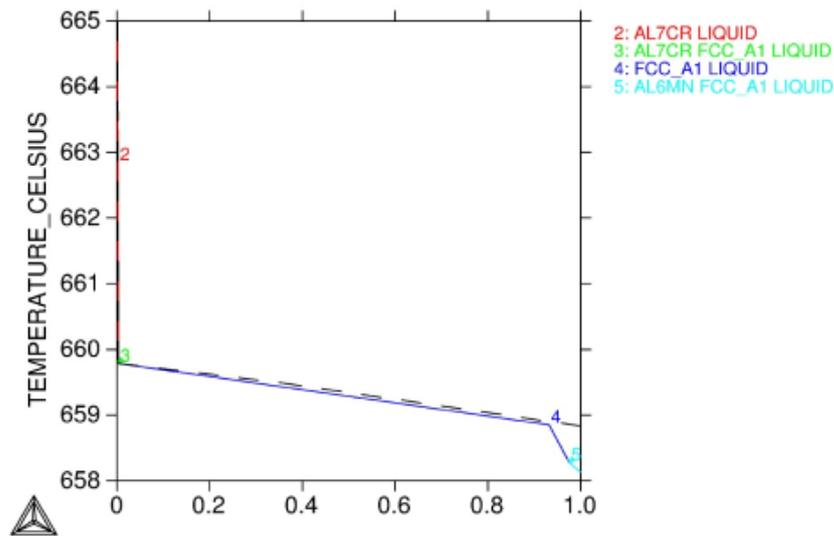


Рисунок 3.15 – Зависимость массовой доли твёрдых фаз от температуры в системе Al-1,2Mn-0,2Cr в процессе равновесной (сплошная линия) и неравновесной кристаллизации (пунктирная линия)

По анализу двойных фазовых диаграмм компонентов и по справочным материалам провели расшифровку фаз системы (таблица 3.5):

Таблица 3.5 – Расшифровка фаз системы Al-Mn-Cr

Фаза	Расшифровка
LIQUID	Расплав
LIQUID+AL7CR	Расплав+Al <sub>7</sub> Cr
FCC_A1	(Al)
AL7CR+FCC_A1	(Al)+Al <sub>7</sub> Cr
AL6MN+FCC_A1	(Al)+Al <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Mn)
AL6MN+AL7CR+FCC_A1	(Al)+Al <sub>7</sub> Cr+Al <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Mn)

Анализ полученных сечений показывает, что добавки Mn и Cr формируют сложную фазовую диаграмму. Предложенная температура закалки 650 °C показывает, что допустимая концентрация Cr 0,6 %, а марганца – 1,4 %. В этом случае в процессе термической обработки все добавки растворяются в (Al), что формирует упрочняющие вторичные выделения фаз при старении. При кристаллизации образуются только двойные соединения. Увеличение концентрации марганца приводит к уменьшению доли первично кристаллизованной фазы Al<sub>7</sub>Cr.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема более широкого использования марочных алюминиевых сплавов заключается в ограничении рабочих температур и недостаточной прочности алюминия. Обе проблемы имеют решение при легировании алюминиевых сплавов переходными металлами. Переходные металлы образуют с алюминием преимущественно системы эвтектического типа. Несмотря на то, что исследование эвтектических сплавов имеет колоссальную базу вопрос об их природе и строении продолжает быть полемичным. В научно-практической литературе выделены следующие направления для улучшения свойств алюминиевых сплавов [31-34]:

- 1) разработка моделей строения эвтектических расплавов;
- 2) поиск и обоснование температурно-концентрационных зон легирования алюминия переходными металлами;
- 3) разработка промышленных технологий получения алюминиевых сплавов с улучшенными свойствами.

Экспериментальное определение состава отдельных частиц, как и выбор температуры термической обработки очень трудоёмок. С другой стороны, разработано программное обеспечение, базирующееся на аналитических методах расчёта фазовых диаграмм, в том числе позволяющие определять количество и состав фаз в системе, температуры ликвидуса и солидуса системы. Таким образом, в программе Thermo-Calc были проведены термодинамические расчёты тройных систем, включающих алюминий и два переходных металла (ПМ).

При выполнении работы получены следующие результаты:

- 1) Исследована система Al-Zn-Mg. Построены и анализированы политермические и изотермические сечения при соотношении Zn:Mg = 2. Для сплава Al-4Zn-2Mg с помощью температура ликвидуса составила 642 °С, неравновесного солидуса – 478°С. Установлено, что для данной системы кремний не является вредной примесью, так как нейтрализует хрупкость. Достижимая прочность сплавов составляет 750 МПа.

- 2) Исследована система Al-Zr-Zn. Построены и анализированы сечения для исследования влияния циркония при содержании цинка 5 %. Провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации сплава Al-0,1Zr-5Zn. Для данного сплава была предложена температура закалки 550 °С, так как при этой температуре все легирующие компоненты находятся в (Al). Определено, что повышение концентрации циркония приводит к более однородному распределению Al<sub>3</sub>Zr в сплаве после распада (Al), однако резко повышается температура солидуса.

- 3) Исследована система Al-Mg-Mn. Построены и анализированы сечения для исследования влияния марганца при содержании магния 2 %. Установлено, что марганец в алюминиевых сплавах в рассмотренных концентрациях растворяется в (Al) и формирует дисперсообразующую фазу Al<sub>6</sub>Mn при старении. Анализ полученных сечений показывает, что по предложенной

температуре закалки 450 °С оптимальная концентрация Mn составляет не более 0,2 %.

4) Исследована система Al-Mg-Cr. Изучено влияние магния на систему Al-Mg-Cr при постоянном содержании хрома в 0,2 %. Построили политермическое сечение, изотермическое сечение при 620 °С, провели расчёт равновесной и неравновесной кристаллизации. При предложенной температуре закалки 620 °С концентрация Cr не должна быть более 0,5 % при концентрации магния вплоть до 2,7 %, так как есть опасность образования алюминидов  $Al_7Cr$ , которые хрупки.

5) Исследована система Al-Mn-Cr. Изучено влияние хрома на систему Al-Mn-Cr при постоянном содержании марганца в 0,3 %. Получили сложную фазовую диаграмму, определили состав выявленных фаз. Установили, что при кристаллизации образуются только двойные соединения, а увеличение концентрации марганца приводит к уменьшению доли первично кристаллизованной фазы  $Al_7Cr$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Metallurgizdat, 1956. – С. 9-47.
- 2 Мальцев М.В., Барсукова Т.А., Борин Ф.А. Metallogрафия цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgizdat, 1960. – С. 9-21.
- 3 Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Metalловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Metallургия, 1972. –480 с.
- 4 Золоторевский В.С., Белов Н.А., Metalловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 376 с.
- 5 Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: моногр. /Н.А. Белов. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 511с.
- 6 Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: Учебное пособие для вузов. – М.: МИСиС, 2007. – 360.
- 7 Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов/Пер. с англ. – М.: Metallургия, 1979. – 640.
- 8 Мигунова А.А. Физика конденсированного состояния: учеб. пособие / А.А. Мигунова. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 279 с.
- 9 Рыльцев Р.Е., Куликова Т.В., Майорова А.В., Шунияев К.Ю., Зиниград М.И. Расчёт термодинамических и структурных характеристик расплавов Al-Sc в рамках статистической и термодинамической моделей. //Институт металлургии УрО РАН Екатеринбург, 2012.
- 10 Метастабильная диаграмма состояния системы Al-Sc со стороны богатой алюминием/ М.Е. Дриц, Л.С. Торопова, Ю.Г. Быков и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. №1. С. 179-182
- 11 Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Metallургия, 1975. – 247 с.
- 12 Белов Н.А. Количественный анализ диаграммы состояния Al-Fe-Mg-Si в области алюминиевых сплавов бxxx серии //Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. № 1. С. 43-51
- 13 Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов: Научное издание. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 392 с.
- 14 Белов Н.А., Алабин А.Н., Карачарова Е.Г., Емелина Н.Б О целесообразности легирования силуминов добавками титана и циркония//Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. №4. С. 46-52.
- 15 Диаграммы состояния двойных сплавов: методические указания к лабораторной работе по материаловедению/ сост.: А.В, Гропянов, Н.Н. Ситов, М.Н. Жукова; СПбГТУРП. – СПб., 2015. – 22 с.
- 16 Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. О применении термодинамических моделей регулярных и идеальных ассоциированных растворов //Расплавы, 2012, №6. – С. 20-28.
- 17 Рыльцев Р.Е., Куликова Т.В., Майорова А.В., Шунияев К.Ю., Зиниград М.И. Расчёт термодинамических и структурных характеристик расплавов Al-Sc

в рамках статистической и термодинамической моделей. //Институт металлургии УрО РАН Екатеринбург, 2012.

18 N. Saunders. The application of calculated phase equilibria to multi-component aluminum alloys. //Thermotech Ltd, 2001

19 Бердников В.И., Гудим Ю.А. Трехпараметрическая модель субрегулярных растворов. //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2015, №4. – С. 226-229

20 Белов Н.А. Компьютерный анализ многокомпонентных диаграмм состояния. – М.: МИСиС, 2003. – 48 с.

21 Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. – М.: Машиностроение, 1985. – 256 с.

22 Поздняков А.В. Термодинамические расчёты и анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем: учеб. пособие/ А.В. Поздняков, В.В. Чеверикин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 37.

23 Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. /А.И. Беляев, О.С. Бочвар и др. М.: Металлургия. 1983. 280 с.

24 Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. /С.Г. Алиева, М.Б. Альтман и др. М.: Металлургия. 1984. 528 с.

25 Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 99-106.

26 Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия, 1980. 256 с.

27 Захаров В.В. Неравновесная растворимость переходных металлов в алюминиевых сплавах. //ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ, 2021, №2

28 Казакова Е.Ф., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях. //ВЕСТН. МОСК. УН-ТА СЕР. 2 ХИМИЯ 2015. Т 56 №1

29 Елагин В.И. История, успехи и проблемы легирования алюминиевых сплавов переходными металлами //Технология легких сплавов. – 2004. № 3.

30 Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справ. изд. /М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар и др. М.: Наука, 1977. 228 с.

31 Белов Н.А. Фазовые превращения в многокомпонентных системах: практикум / Н.А. Белов М.Е. Самошина. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 63.

32 Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: Учебное пособие для вузов. 3-е изд., перераб. И доп. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

33 Белов Н.А. Анализ многокомпонентных фазовых диаграмм как основа конструирования экономнолегированных алюминиевых сплавов. //ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ, 2010, №4

34 Захаров В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами. //ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ, 2011, №1

## Приложение

Таблица 1 – Алюминиевые сплавы на основе систем с переходными металлами

Марка	Страна	Система	Zn	Mg	Mn	Zr	Cr
АЦ4Мг	РФ	Al-Zn-Mg	3,5	1,5	0,2	-	-
В96ц	РФ	Al-Zn-Mg	8	2,3	0,1	0,1	0,05
7090	США	Al-Zn-Mg	7,3	2	-	-	-
AlZnMg1	РФ	Al-Zn-Mg	4	1	0,1	-	0,1
2218	США	Al-Mg-Cr	0,25	1,2	0,2	-	0,1
2002	США	Al-Mg-Cr	0,2	0,5	0,2	-	0,2
В95	РФ	Al-Mg-Cr	5	1,8	0,2	-	0,1
1925	РФ	Al-Mg-Cr	3,4	1,3	0,2	0,1	0,2
3207	США	Al-Mg-Mn	0,1	0,1	0,4	-	-
Амц	РФ	Al-Mg-Mn	0,1	0,2	1	-	-
3008	США	Al-Mg-Mn	0,05	0,01	1,2	0,1	0,05
Амг61	РФ	Al-Mg-Mn	0,2	5,5	0,7	0,02	-
2117	США	Al-Mn-Cr	0,25	0,2	0,2	-	0,1
2007	США	Al-Mn-Cr	0,8	0,4	0,5	-	0,1
2005	США	Al-Mn-Cr	0,5	0,2	1	-	0,1
6011	США	Al-Mn-Cr	1,5	0,6	0,8	-	0,3
В92св	РФ	Al-Zr-Zn	3,3	4,4	0,45	0,2	-
7004	США	Al-Zr-Zn	3,8	1	0,2	0,1	0,05
1955	РФ	Al-Zr-Zn	4,6	0,7	0,2	0,1	0,08
7108	США	Al-Zr-Zn	4,5	0,7	0,05	0,12	-