

---

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации  
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

---



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Металловедение и современные разработки  
в области технологий литья, деформации и  
антикоррозионной защиты легких сплавов»**

Материалы конференции

12 апреля 2019 г.

Электронное издание

**Москва**

**2019**

УДК 621.7+620.1

ББК 34.2

М54

*Редакционная коллегия:*

В.А. Дуюнова, к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»; А.А. Леонов, начальник лаборатории «Лаборатория магниевых и литейных алюминиевых сплавов»; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**М54** **Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов** : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 12 апреля 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 261 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-41-8. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Представлены доклады о новых исследованиях в области металловедения и современных разработок в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов. Основные тематические направления конференции:

- легкие сплавы на основе алюминия, титана, магния (в том числе алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности);
- жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана;
- комплексные системы защиты материалов от коррозии, старения и биоповреждений и др.;
- аддитивные технологии;
- композиционные материалы (в том числе интеллектуальные).

УДК 621.7+620.1

ББК 34.2

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

В.В. Антипов – к.т.н., заместитель Генерального директора по металлическим материалам.

### **Заместители председателя:**

В.А. Дуюнова – к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»;

А.А. Леонов - начальник лаборатории «Лаборатория магниевых и литейных алюминиевых сплавов».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каньгин – начальник управления;

Д.Н. Куколев - начальник управления;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления;

А.А. Леонов - начальник лаборатории;

И.В. Мостяев – инженер 1-й категории;

И.Ю. Ширяева – начальник сектора;

Д.С. Трушин – ведущий инженер;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

Е.В. Лахтикова – ведущий специалист;

## СОДЕРЖАНИЕ

**Исследование структуры и фазового состава серийного магниевого сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях..... 7**

Акинина М.В.; Волкова Е.Ф.; Мостяев И.В.; Трофимов Н.В.

**Формирование структуры и свойств магналиев для литодеформированных сварных соединений..... 21**

Белов Е.В.; Леонов А.А.; Трапезников А.В.; Скупов А.А.

**Исследование распада переохлажденного твердого раствора деформируемого термически упрочняемого сплава В-1341 системы Al-Mg-Si ..... 35**

Бенариеб И.; Пучков Ю.А.; Клочков Г.Г.; Лощинин Ю.В.; Сбитнева С.В.

**Влияние интенсивной пластической деформации на эффект Портевена–Ле Шателье в сплаве Al-Mg-Mn-Zr..... 50**

Борисова Ю.И.; Юзбекова Д.Ю.; Могучева А.А.

**Влияние ультразвуковой обработки при внепечном комплексном модифицировании на структуру слитков алюминиевых сплавов ..... 59**

Бочвар С.Г.; Костин И.В.; Фролов В.Ф.; Крохин АЮ.

**Методы интерферометрии и структурированного света для контроля геометрических характеристик изделий аддитивных технологий ..... 74**

Иванов А.Д.; Минаев В.Л.; Вишняков Г.Н.; Левин Г.Г.

**Определение коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава ВТ20Л и графитовой формой..... 84**

Качалов А.Ю.; Баженов В.Е.; Белов В.Д.; Матвеев С.В.; Фадеев А.В.

**Особенности плазменного электролитического оксидирования магниевых сплавов в силикатно-фосфатном электролите ..... 100**

Козлов И.А.; Виноградов С.С.; Наприенко С.А.; Козлова А.А.; Манченко В.А.

**Опыт изготовления присадочной проволоки для заварки дефектов в отливках из сплава МЛ12..... 118**

Колтыгин А.В.; Баженов В.Е.; Таволжанский С.А.; Белов В.Д.

**Особенности формообразования деталей из гибридных слоистых материалов..... 126**

Антипов В.В.; Серебренникова Н.Ю.; Коновалов А.Н.; Нефедова Ю.Н.

**Исследование электрохимических свойств анодно-окисных покрытий на сплавах систем Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Cu-Li-Zn.. 144**

Медведев И.М.; Кутырев А.Е.

**Особенности влияния технологических факторов на структуру и механические свойства крупногабаритных плит из сплавов системы Al-Mg-Sc..... 153**

Овсянников Б.В.; Есаков С.Ю.; Яковлев С.И.; Резник П.Л.

**Обработка сварных швов алюминиевых сплавов частицами алюминия и корунда..... 165**

Архипов В.Е.; Бортников М.В.; Лондарский А.Ф.; Москвитин Г.В.; Пугачев М.С.

**Исследование процесса получения двойных и тройных лигатур на основе магния..... 179**

Савченков С.А.; Бажин В.Ю.; Уголков В.Л.

**Пористые электропроводящие материалы, получаемые при использовании электроимпульсной технологии компактирования..... 193**

Самуйлов С.Д.; Троицкий О.А.

**Стимулирующие факторы повышения свойств металлических материалов при кристаллизации..... 209**

Семёнов В.И.; Чирков А.Ю.

**Иновационные защитно-декоративные материалы в современном международном авиастроении..... 226**

Трофименко В.А.

**Новый подход к разработке ускоренных коррозионных испытаний  
алюминиевых сплавов ..... 229**

Фомина М.А.; Кутырев А.Е.; Чесноков Д.В.

**Исследование гидродинамических и тепловых процессов при  
заполнении формы через ярусную литниковую систему с насадком241**

Шаров К.В.; Богомягков А.В.; Абляз Т.Р.; Муратов К.Р.

**Исследование эффективности применения диоксида титана в  
качестве модифицирующей добавки для алюминиевых сплавов ..... 249**

Шляпцева А.Д.; Петров И.А.; Ряховский А.П.; Моисеев В.С.

УДК 669.721'71'5"857; 621.762.224

Акинина М.В.<sup>1</sup>; Волкова Е.Ф.<sup>1</sup>, д.т.н.;

Мостяев И.В.<sup>1</sup>; Трофимов Н.В.<sup>1</sup>

## **Исследование структуры и фазового состава серийного магниевого сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях**

[lab24@viam.ru](mailto:lab24@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В докладе изложены результаты исследования микроструктуры и особенностей фазового состава серийного литейного жаропрочного магниевого сплава МЛ19 в литом состоянии и после рекомендуемой термической обработки. Установлено, что помимо известных фаз в структуре сплава формируются длиннопериодные фазы (LPSO – фазы), наличие которых характерно как для литого, так и для термообработанного состояний сплава.*

### ***Ключевые слова:***

*магниевого сплавы, структура, фазовый состав, редкоземельные элементы, длиннопериодные (LPSO) фазы*

## Введение

Магниевые сплавы известны главным образом как наиболее легкие конструкционные материалы на металлической основе с высокой удельной прочностью.

Повышение весовой эффективности конструкционных материалов и снижение массы летательных аппаратов – стратегическая задача нашего времени. Известно, что использование магниевых сплавов обеспечивает снижение веса конструкций летательных аппаратов, повышая тем самым их летно-технические характеристики (дальность полета, скорость полета, увеличение объема полезной нагрузки и т.д.) [1–5].

Сплавы из магния зарекомендовали себя как материалы, обладающие хорошими усталостными и механическими свойствами, способностью работать в широком диапазоне температур – от криогенных ( $-70 \div -196^\circ\text{C}$ ) температур до высоких (кратковременно до  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ , длительно до  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ), высокой демпфирующей способностью, хорошим тепловым и противозвучным экранированием и др.

Уровень механических свойств сплава зависит, как известно, от особенностей его структуры и фазового состава [6]. Актуальным направлением повышения служебных характеристик магниевых сплавов является использование для их легирования тяжелых РЗЭ (Gd, Sm и др.), а также Y и Sc [7–10].

Особый интерес вызывают сплавы магния с цинком, дополнительно легированные некоторыми РЗЭ (в частности, иттрием). Зарубежными исследователями было высказано предположение, что при определенных соотношениях легирующих компонентов, в этих сплавах возможно формирование особых фаз, названных как «long period stacking ordered – LPSO-phases» (длиннопериодные фазы). Именно наличие подобных фаз обеспечивает в этих сплавах сочетание высоких прочностных и пластических характеристик, повышение прочностных свойств при

высоких температурах, поскольку коэффициент термического расширения LPSO-фаз значительно меньше, чем у основного  $\alpha$ -твердого раствора; LPSO-фазы отличаются высокой термостабильностью [11–17]. В исследованиях российских ученых также было выявлено наличие LPSO-фаз в структуре сплава ВМД16, определены их химический состав и морфология [18].

Серийный магниевый сплав МЛ19 системы Mg-PЗЭ-Zn-Zr содержит в своем составе такие редкоземельные элементы, как неодим и иттрий. Как известно, легирование магниевых сплавов одновременно двумя и более элементами, принадлежащими к различным подгруппам РЗЭ позволяет усилить эффект их взаимного воздействия на структуру, механические и коррозионные свойства сплава, а также свариваемость [12, 19].

Сплав МЛ19 относится к группе жаропрочных литейных магниевых сплавов. Отливки из этого сплава применяют в закаленном с последующим старением состоянии (Т6).

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.4: Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

**Целью настоящей работы** является подробное изучение микроструктуры сплава МЛ19 системы Mg-PЗМ-Zn-Zr в литом и в термообработанном состояниях с целью выявления и подтверждения наличия LPSO-фаз в структуре сплава, их химического состава и морфологии.

### **Материалы и методика проведения экспериментов**

В качестве материала для исследования выбран литейный магниевый сплав МЛ19 системы Mg-PЗЭ-Zn-Zr (состав соответствует ГОСТ 2856) в литом и термообработанном (режим Т6 согласно ОСТ 1 90121) состояниях.

Слитки из сплава МЛ19 изготовлены в опытно-промышленных условиях с использованием индукционной установки ИСТ-0,05/0,1-Г-УХЛ4.

Механические свойства сплава определены при одноосном растяжении по ГОСТ 1497 на испытательной машине Zwick Roell.

Микроструктура сплава исследована на растровом электронном микроскопе Verios 460 XHR с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа «X-Max», на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP фирмы FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный химический анализ структурных составляющих проводился рентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра X-max<sup>N</sup> 80T фирмы Oxford. Фазовый анализ образцов выполнен с применением дифрактометра Empyrean, методом рентгеновской дифракции в монохроматическом Cu K $\alpha$ -излучении.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

На основании результатов изучения микроструктуры, микрорентгеноспектрального анализа и рентгенофазового анализа было установлено, что сплав МЛ19 в литом состоянии состоит из зерен  $\alpha$ -твердого раствора на основе магния, легированного неодимом и цинком (рисунок 1, спектр 1 на рисунке 2). Наблюдается ликвация легирующих элементов в пределах зерен: около границ содержание легирующих элементов выше, чем в центре зерен (на фотографиях в режиме COMPO участки около границ светлее, чем в центре зерна).

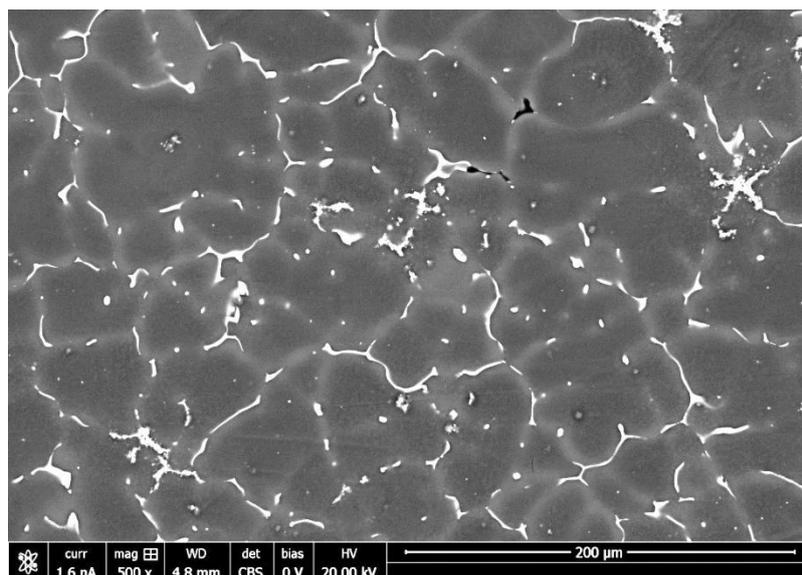


Рис. 1 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в литом состоянии, общий вид, маркер 200 мкм

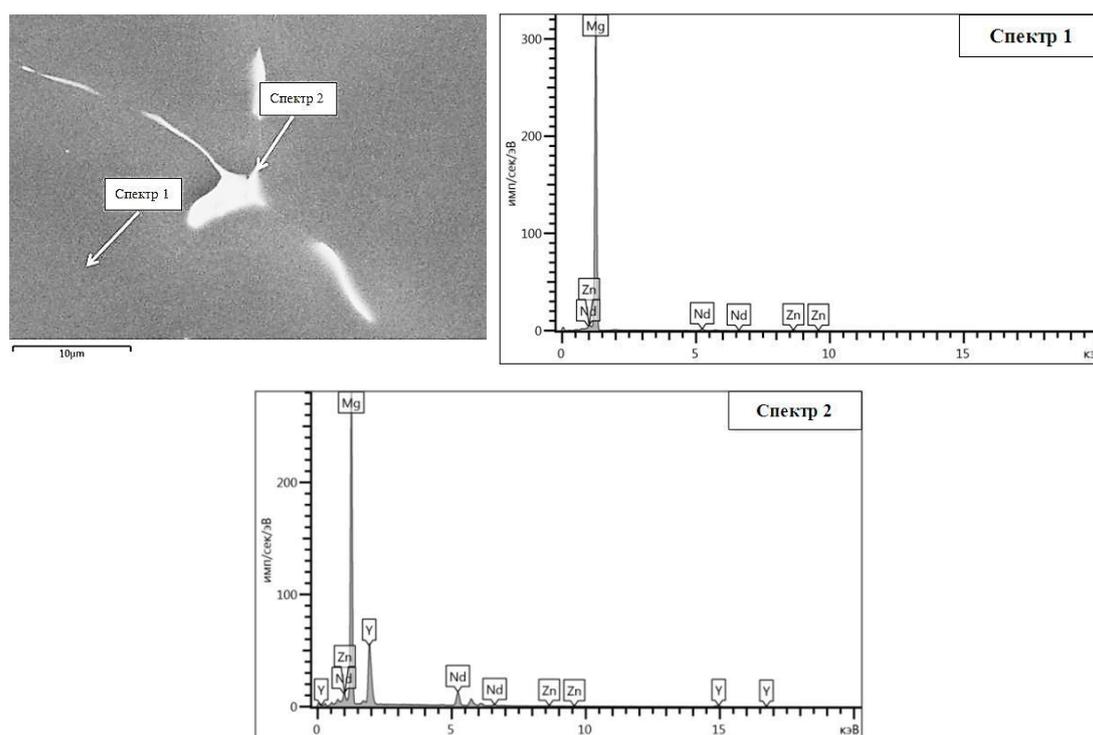


Рис. 2 – Точки исследования электронным лучом и результаты микрорентгеноспектрального анализа образца из сплава МЛ19 в литом состоянии, маркер 10 мкм

По границам и в объеме зерен (предположительно, между дендритными осями второго порядка) присутствуют частицы

интерметаллидной фазы, содержащей магний, неодим, иттрий и цинк  $((Mg,Zn)_{12}Nd)$ ,  $(Mg,Zn)_3(Nd,Y)$  (рисунок 3 а, б). Морфология этой фазы сложна; интерметаллидная фаза может представлять собой конгломераты размером 2–3 мкм, строчечные выделения, а также пластины, ориентированные в одном направлении (рисунок 3 в, г).

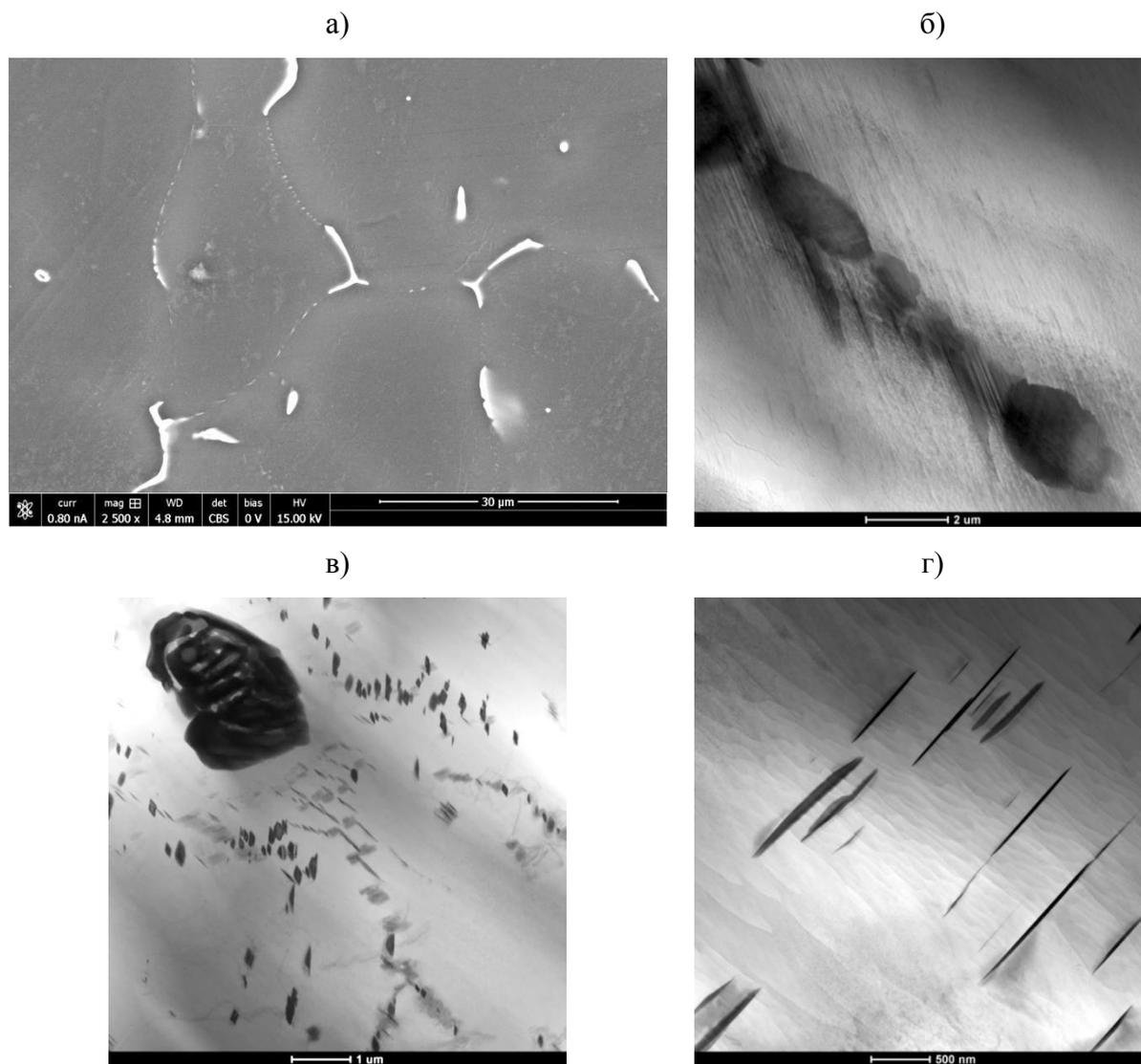
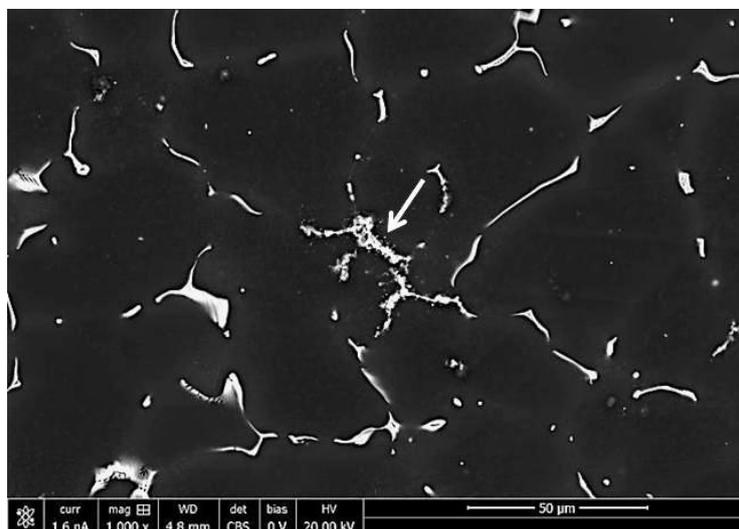


Рис. 3 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в литом состоянии: а – частицы интерметаллидной фазы по границам зерен, маркер 30 мкм; б – частицы интерметаллидной фазы в объеме зерна, маркер 2 мкм; в – конгломераты интерметаллидной фазы, пластинчатые и строчечные выделения в объеме зерна, маркер 1 мкм; г – пластины интерметаллидной фазы, маркер 500 нм

В структуре сплава присутствуют также скопления частиц интерметаллидов, в состав которых входит цирконий ( $Zn_2Zr_3$ ,  $ZnZr$ ) (рисунок 4) и фаза, содержащая иттрий ( $Mg_{24}Y_5$ ) (рисунок 2, спектр 2).

а)



б)

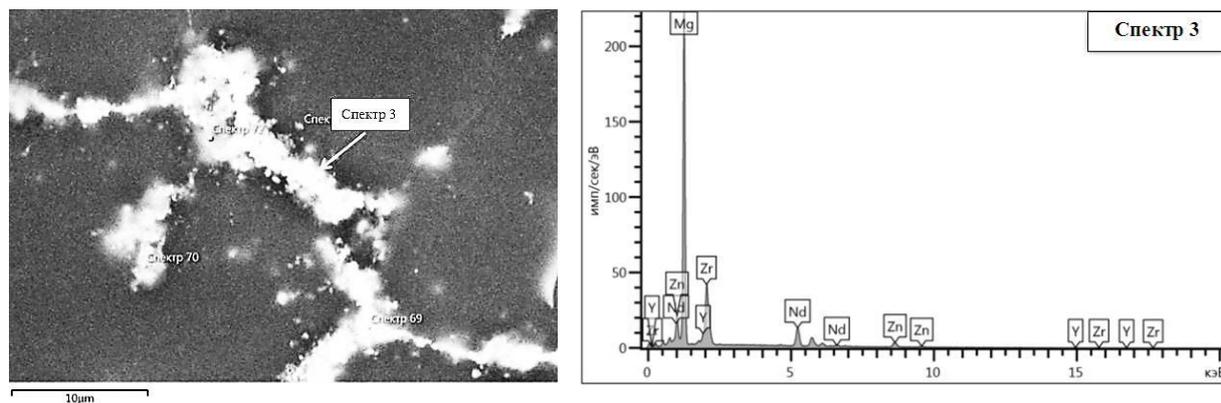


Рис. 4 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в литом состоянии:  
а – общий вид, скопление частиц на основе интерметаллидов, содержащих цирконий (указано стрелкой), маркер 50 мкм; б – точка исследования электронным лучом и результат микрорентгеноспектрального анализа, маркер 10 мкм

Благодаря современным методам исследования впервые доказано наличие в серийном сплаве МЛ19 особых фаз на основе твердых растворов с упорядоченной структурой дальнего порядка, которые в зарубежных источниках обозначаются LPSO-фазами.

Вокруг частиц интерметаллидов наблюдается область выделения однонаправленных пластин LPSO-фазы, пронизывающих весь объем каждого зерна, и содержащей элементы магний, иттрий, цинк ( $Mg_{12}Zn,Y$ ) (рисунки 5, 6). Ширина области выделения пластин LPSO-фазы в среднем составляет 2–4 мкм.

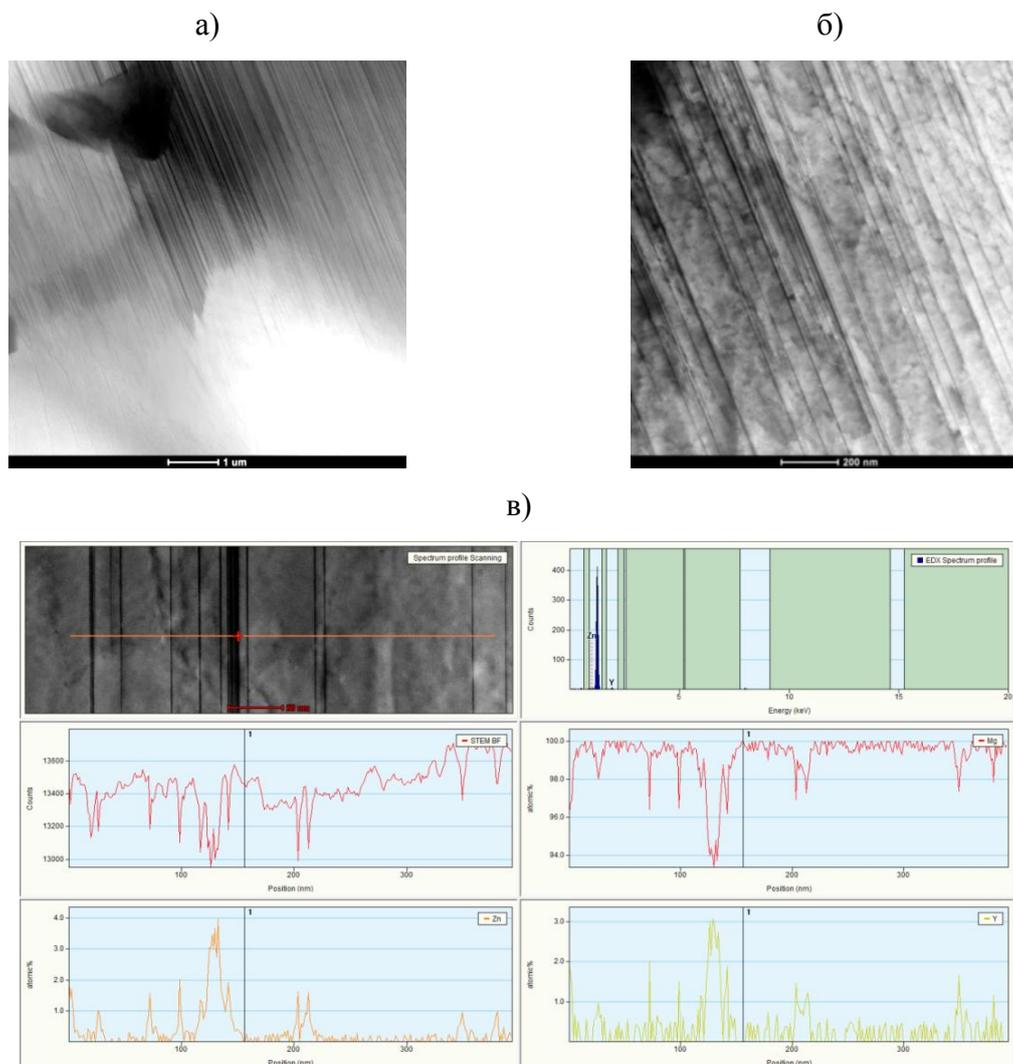


Рис. 5 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в литом состоянии:  
а – зона выделения LPSO-фазы вокруг интерметаллидов магния, маркер 1 мкм;  
б – пластины LPSO-фазы, маркер 200 нм; в – результаты PCMA по профилю через LPSO-пластины; маркер 50 нм

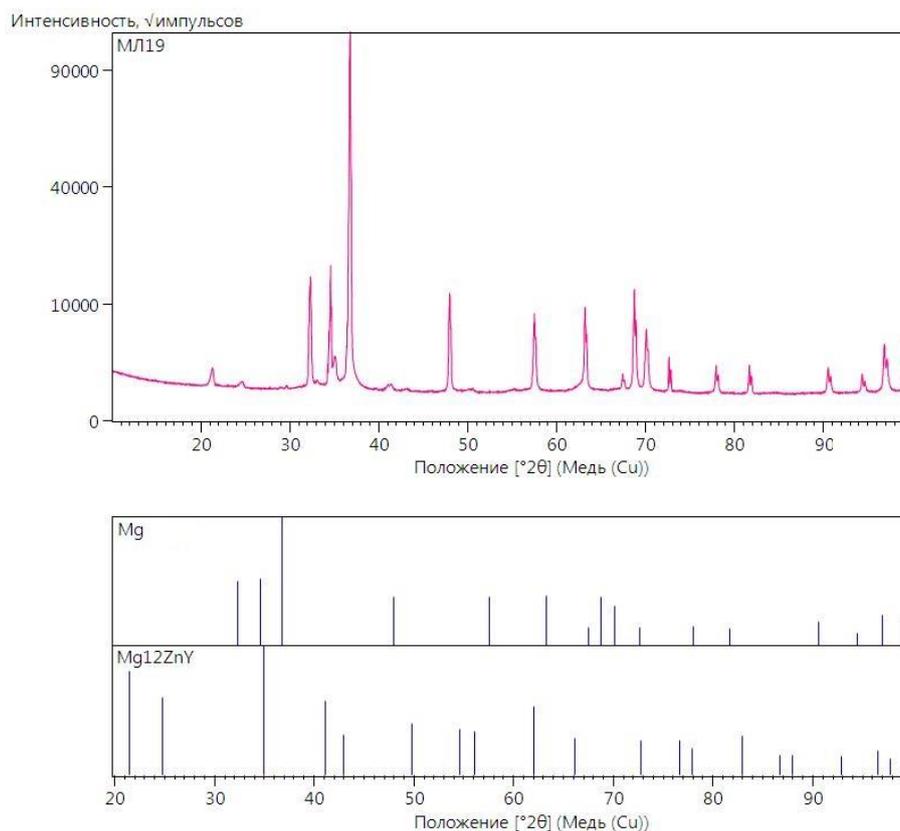


Рис. 6 – Дифрактограмма и штрих-диаграммы фаз, обнаруженных в образце из сплава МЛ19 в литом состоянии

После проведения термической обработки по полному циклу (закалка + старение) в структуре сплава МЛ19 интерметаллидная фаза частично растворяется, по границам зерен наблюдаются выделения мелкодисперсных частиц вторичных фаз, в зерне формируются субзерна, в объеме и по границам которых также присутствуют мелкодисперсные частицы интерметаллических фаз (рисунки 7, 8 а). Кроме того, в теле зерен выявлено присутствие хаотично расположенных стержневидных цирконидов цинка (рисунок 8 б). LPSO-фазы в состоянии после полной термической обработки присутствуют в виде однослойных пластин (рисунок 9). Результатом таких структурно-фазовых изменений является значительное упрочнение сплава при сохранении достаточного запаса пластичности. Значения механических свойств сплава МЛ19 после закалки и старения по режиму Т6 при комнатной температуре указаны в таблице 1.

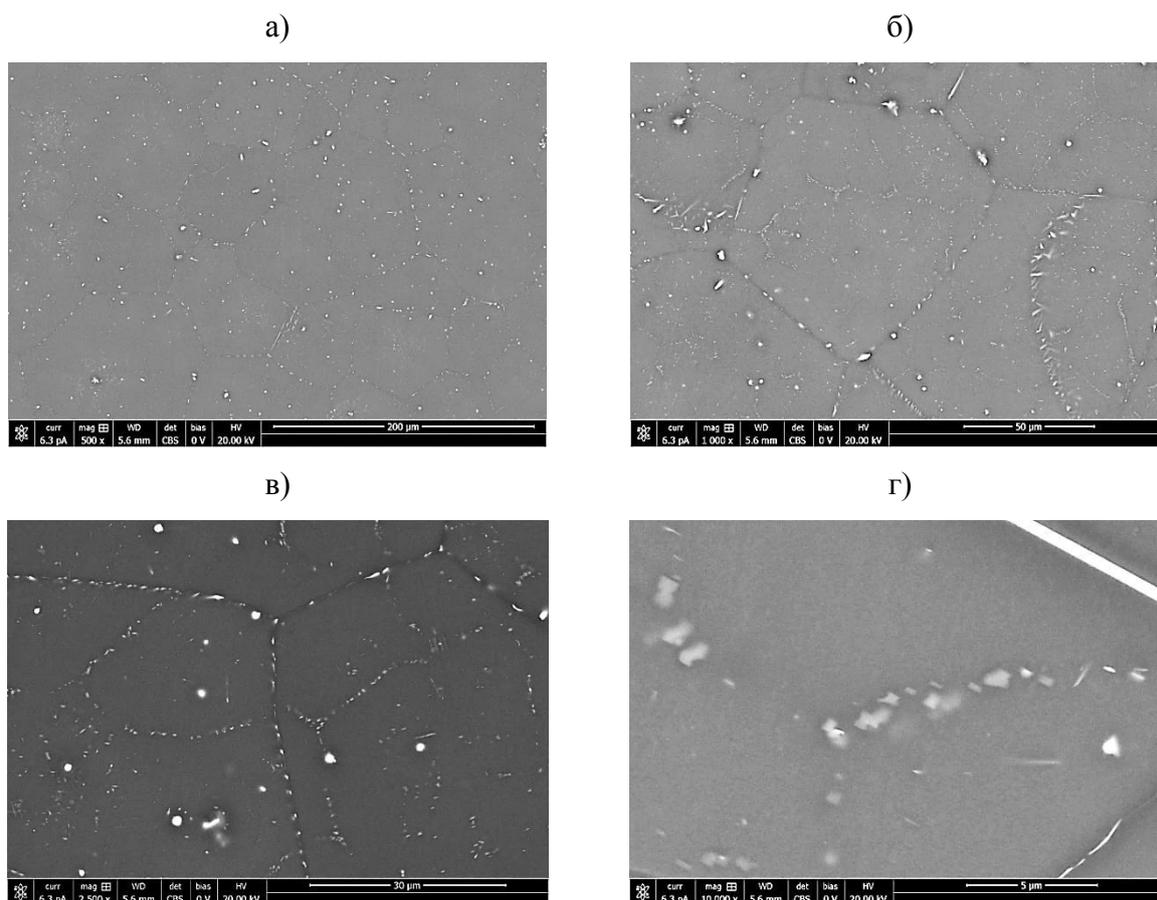


Рис. 7 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в термообработанном состоянии: а, б – общий вид, маркер 200 и 50 мкм, соответственно; в – границы зерен, субзерна, маркер 30 мкм; г – границы субзерен, маркер 5 мкм

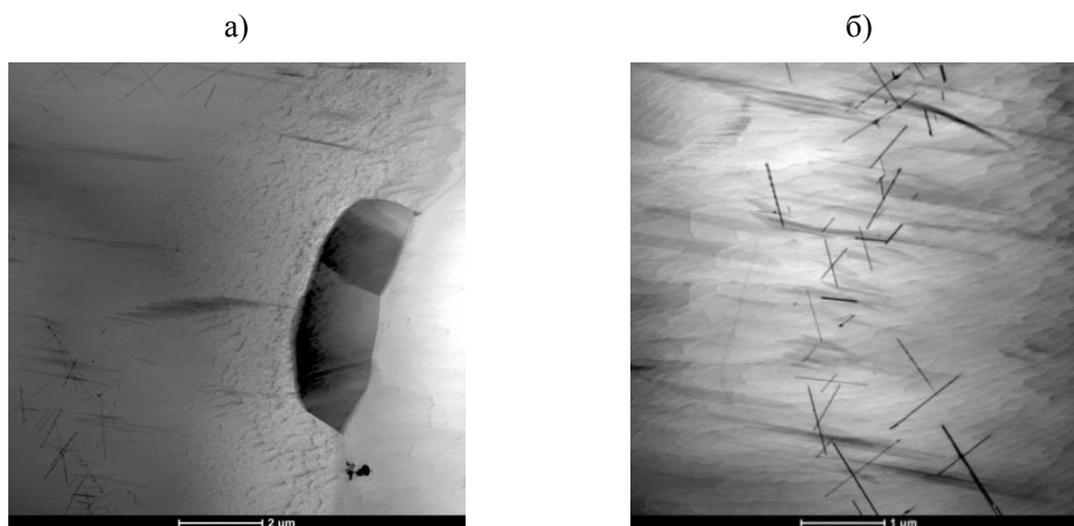


Рис. 8 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в термообработанном состоянии: а – интерметаллидная фаза на границе зерен, маркер 2 мкм; б – циркониды цинка в объеме зерна, маркер 1 мкм

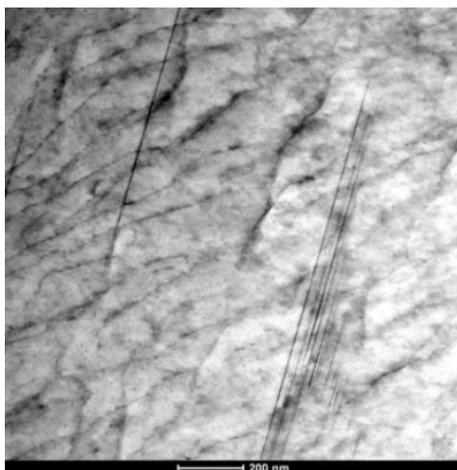


Рис. 9 – Микроструктура образца из сплава МЛ19 в термообработанном состоянии: пластины LPSO-фазы, маркер 200 нм

Таблица 1

Механические свойства серийного сплава МЛ19 при комнатной температуре

Сплав	Вид термической обработки	Наименование характеристики		
		Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta_5$ , %
МЛ19 (по ГОСТ 2856-79)	Т6	Не менее 220	Не менее 120	Не менее 3
МЛ19 (экспериментальный)		<u>251-253</u> 252	<u>142-147</u> 145	<u>6,7-8,2</u> 7,4
Примечание – В числителе приведены минимальные и максимальные значения характеристик, в знаменателе – средние.				

Результаты исследования микроструктуры сплава МЛ19 согласуются с данными литературных источников [8, 9, 20, 21].

## Выводы

Установлено, что в серийном литейном магниевом сплаве МЛ19 наряду с известной упрочняющей фазой  $Mg_{12}Nd$ , интерметаллидными фазами, в состав которых входит цирконий ( $Zn_2Zr_3$ ,  $ZnZr$ ) и иттрий ( $Mg_{24}Y_5$ ) могут присутствовать фазы более сложного стехиометрического состава типа  $(Mg,Zn)_{12}Nd$  и  $(Mg,Zn)_3(Nd,Y)$ . После закалки и старения интерметаллидные фазы на основе магния, неодима и цинка в сплаве

частично растворяются, как следствие, по границам зерен наблюдаются выделения мелкодисперсных частиц вторичных фаз, в зерне образуется субзеренная структура.

При исследовании структуры сплава МЛ19 методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было установлено наличие в объеме каждого зерна LPSO-фаз имеющих стехиометрический состав  $Mg_{12}Zn,Y$ . Данные фазы обнаружены как в литом, так и в термообработанном (Т6) состояниях, т.е. относятся к фазам I типа – первично кристаллизующимся и сохраняющимся после термической обработки [18]. Наличие этих фаз в жаропрочном сплаве МЛ19 позволяет объяснить сочетание его повышенных прочностных и пластических свойств в широком интервале температур.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Наука как отрасль экономики // Наука и жизнь. 2009. № 10. С. 7–8.
4. Волкова Е.Ф. Анализ и итоги Международной Конференции «Магний-21. Новые горизонты» // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1 (40). С. 86–93. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-86-93.
5. Корнышева И.С., Мухина И.Ю., Гончаренко Е.С. и др. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.

6. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов серийного сплава МА14 // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 8–15.

7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.К. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и высоких технологий будущего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 2. Ст. 01.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. 294 с.

9. Рохлин Л.Л. Магниевого сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 192 с.

10. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Бецофен С.Я., Акинина М.В. Исследование влияния РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп на свойства магниевых сплавов. // Технология легких сплавов. 2014, № 2. С. 42–48.

11. Каблов Е.Н., Волкова Е.Ф., Филонова Е.В. Исследование влияния РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевоего сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ. // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallorv. 2017. № 7. С.19–26.

12. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Бецофен С.Я., Акинина М.В. Исследование влияния РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп на свойства магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 42–48.

13. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H.Y. Yasuda, and Y.Umakohsi "Effect of long-period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> extruded alloy", Acta Materialia, 58 (2010), pp. 6282–6293.

14. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Fukusumi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura "Hightemperature compressive deformation behavior of

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> extruded alloy containing a long period stacking ordered (LPSO) phase", *Materials Science and Engineering A*, 560 (2013), pp. 71–79.

15. K. Hagihara, N. Yokotani and Y. Umakoshi, "Plastic deformation behavior of Mg<sub>12</sub>YZn with 18R long-period stacking ordered structure", *Intermetallics*, 18 (2010), pp.267–276.

16. M. Noda, R. Matsumoto, and Y. Kawamura "Forging Induces Changes in the Formability and Microstructure of Extruded Mg<sub>96</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> Alloy with a Long-Period Stacking Order Phase", *Mater. Sci. Eng., A*, 563 (2013), pp.21–27.

17. Yoshihito Kawamura and Michiaki Yamasaki "Formation and Mechanical Properties of Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>RE<sub>2</sub> Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure", *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 11 (2007) pp. 2986–2992.

18. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Заводов А.В. Исследование тонкой структуры и фазового состава магниевого сплава ВМД16 в литом и гомогенизированном состояниях. // *МиТОМ*, 2019. № 3. С. 3–8.

19. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевого сплава экспериментального состава системы Mg-Zr-Zn-Y-Nd // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2016. № 3. Ст. 03. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-1-1

20. Трофимов Н.В., Леонов А.А., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Литейные магниевые сплавы (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2016. №12. Ст.01. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-1-1.

21. Landelli A. // *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds Proceedings of Symposium 4-6 June. 1958. London. National Physical Laboratory. 1958 V. 1.N 3F.P. 1–11.*

УДК 669.721'71'5"857; 621.762.224

Белов Е.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Леонов А.А.<sup>1</sup>;

Трапезников А.В.<sup>1</sup>; Скупов А.А.<sup>1</sup>

## **Формирование структуры и свойств магналиев для литодеформированных сварных соединений**

[lab24@viam.ru](mailto:lab24@viam.ru), [viam\\_weld@bk.ru](mailto:viam_weld@bk.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Изучены закономерностей влияния технологических параметров литья на формирование структуры и свойства отливок и сварных литодеформированных соединений.*

### ***Ключевые слова:***

*газосодержание, микронесплошность, пористость, сварное соединение*

## **Введение**

Наиболее эффективным и перспективным технологическим процессом производства монолитных узлов конструкции летательных аппаратов является сварка. Ее использование связано в настоящее время с созданием свариваемых конструкций из деформируемых Al-Li сплавов. Однако для получения геометрически сложных конструкций экономически целесообразно использовать литые детали, что позволяет повысить коэффициент использования металла от 0,1–0,2 до 0,6–0,75 и снизить трудоемкость изготовления на 25–40%. В связи с этим весьма актуальной является задача обработки материаловедческих и технологических аспектов проблемы получения отливок гарантированного качества из литейных сплавов и их сварки с деформированными элементами [1–4].

## **Методы исследований**

Для проведения исследований по распределению водорода по зонам сварного соединения использовали локальный лазерный масс-спектрометрический метод. Для исследования плотности литья и выявления возможных дефектов в ходе работы применяли также неразрушающий радиографический метод контроля с использованием рентгеновских аппаратов. Характер распределения пор и их суммарный объем в различных зонах сварного соединения оценивали с помощью тепловой пробы. Методика тепловой пробы заключалась в изотермическом нагреве образцов в диапазоне температур твердожидкого состояния и последующем гидростатическом взвешивании. Оценку структурной неоднородности в различных зонах сварного соединения осуществляли путем определения микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке  $P=0,1$  кг, т.е. нагрузке, позволяющей оценить довольно крупную зону, почти «макрозону» [5].

## **Проведение исследований**

В результате всесторонних исследований на основе системы Al–Mg разработан состав нового коррозионностойкого свариваемого литейного сплава ВАЛ19, коэффициент ослабления сваркой которого практически равен единице. Основное достоинство коррозионностойкого сплава ВАЛ19 – возможность получения литосварных конструкций с деформируемыми сплавами типа АМг, в том числе со сплавом 1420. Поэтому технология сварки литодеформированных конструкций разрабатывалась с учетом особенностей формирования структурно-фазового состояния алюминиевых сплавов вообще и литейных сплавов в частности, т.е. предусматривать методы борьбы с основными дефектами сварных соединений: газоусадочной пористостью, окислами и трещинами. При получении сварных соединений из алюминиевых сплавов методом АрДЭС неплавищимся электродом характер распределения и объем пор в сварном шве и околошовной зоне зависит как от технологии сварки, так и от структуры и свойств свариваемых материалов.

Свойства основного материала определяются величиной исходной пористости и объемом газов в несплошностях (преимущественно молекулярным водородом). Пористость и чистота основного материала – отливок, в свою очередь, зависит от технологии литья. Поэтому особое внимание было уделено исследованию влияния технологии литья на свойства, структуру сплава и пористость по зонам сварных соединений.

Повышенная склонность Al–Mg сплавов к порообразованию является одним из главных затруднений для получения качественных сварных соединений. Присутствие магния в сплавах увеличивает растворимость водорода [5, 6], являющегося основной причиной пористости. Широкий интервал кристаллизации сплавов системы Al–Mg способствует образованию как газовых пор, имеющих сферическую

форму, так и усадочных, не имеющих определенной формы и располагающихся по границам зерен.

В процессе сварки при достаточно высокой температуре атомы водорода диффундируют и выходят из кристаллической решетки сплава к поверхности раздела фаз или в микропустоты и перераспределяется в молекулы водорода. Т.к. молекулы водорода неспособны диффундировать в металле, то в несплошностях возможны высокие давления, которые приводят к образованию не только пустот (пор), но и трещин в сплаве. Диффундирующий из основного металла водород оказывает влияние на образование газовой пористости в металле шва и усадочной пористости по границам оплавленных зерен в околошовной зоне. Установлено, что развитие пористости определяется не только содержанием водорода в металле, но и скоростью кристаллизации сплава, интервалом кристаллизации и склонностью сплава к образованию пересыщенных твердых растворов. Повышение скорости кристаллизации при литье и сварки сплава способствует измельчению зерна и частиц вторых фаз, снижению газосодержания, уменьшению пористости и повышению как механических свойств, так и коррозионной стойкости. Следует отметить, что надежность литосварных соединений определяется прежде всего качеством литья. Так повышенная пористость отливок может привести к газонасыщению сварных швов вследствие диффузии водорода из основного материала в сварной шов.

Влияние качества литья на пористость по зонам сварных соединений показано в таблице 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние технологии литья на газосодержание по зонам сварного соединения

Способ обработки расплава	Газосодержание, $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-5}$			
	Основной мат-л ВАЛ19	ЗТВ	Линия сплавления	Сварной шов
По оптимальной технологии	0,2	0,2	0,24	0,18
Рафинирование карналлитом	0,21	0,22	0,25	0,2
Рафинирование увлажненным $\text{MnCl}_2$	0,26	0,28	0,29	0,28
Введение влажного асбеста	0,29	0,29	0,3	0,28

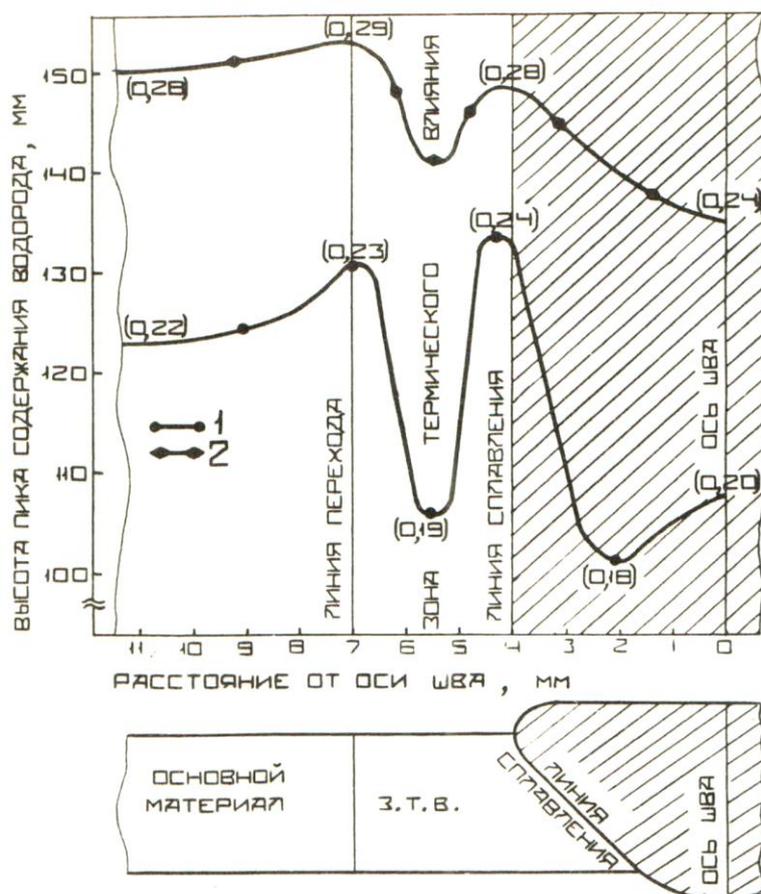


Рис. 1 – Газосодержание по зонам сварного соединения:

1 – оптимальная технология литья;

2 – нарушение технологического процесса (введение влажного асбеста)

Установлено, что максимальная концентрация водорода в зоне термического влияния (ЗТВ) – в высокотемпературной области околосшовной зоны вблизи линии сплавления. В этой области при нарушении технологического процесса литья в сварных соединениях возникает пористость, которая располагается в виде цепочек рядом со швом. Образование подобного дефекта можно объяснить, если изучить особенности зарождения и развития пор при сварке литейного Al–Mg сплава. Исследование микроструктуры сварных соединений ВАЛ19 + 1420 показывает, что вблизи границы сплавления «сварной шов – литейный сплав» формируются две характерные зоны. Первая зона соответствует материалу, нагретому до температуры твердожидкого состояния, и характеризуется сохранением структуры основного материала, утолщением границ зерен в связи с их оплавлением и образованием центров плавления вблизи границ зерен. Вторая зона соответствует нагреву материала до температуры жидкотвердого состояния и характеризуется формированием структуры без четкого выявления как границ зерен, так и ветвей дендритов. Непосредственно на границе сплавления характерно формирование направленно выросших ветвей дендритов. При этом во второй зоне, непосредственно примыкающей к шву, наблюдается большое количество микронесплошностей.

Согласно имеющимся данным [5, 6] наибольшее давление водорода в процессе диффузии достигается в первую очередь в более мелких несплошностях. Поэтому в интервале температур твердожидкого состояния развитие несплошностей в результате диффузии в них водорода должно происходить равномерно и поры должны стремиться к одинаковому размеру, что в какой-то мере совпадает с характером пористости во второй зоне. В первой зоне развитие несплошностей может происходить прежде всего в участках с наименьшей прочностью по местам

выделения  $\beta$ -фазы, которая располагается по границам зерен твердого раствора в виде отдельных включений.

По полученным данным (рис. 2) в процессе нагрева материала возможна диффузия водорода из основного материала в участки, прилежащие к шву. При этом повышение давления водорода в микронесплошностях необязательно вызвано накоплением водорода в отдельных участках околошовной зоны. Оно вполне возможно при перемещении водорода в любом направлении благодаря эффекту «ловушки» – накоплению диффундирующего водорода в несплошностях в связи с малой его растворимостью в твердом растворе и высокими значениями равновесного давления молекулярного водорода.



Рис. 2 – Микроструктура сварного соединения сплавов ВАЛ19 и 1420. Центральная часть шва вблизи границы сплавления со стороны литейного сплава ВАЛ19

Однако объяснить образование повышенной пористости в околошовной зоне вблизи линии сплавления только термодиффузионными процессами водорода нельзя, поскольку количество водорода в растворе часто намного меньше объема водорода, который должен продиффундировать в микронесплошности. С целью моделирования процессов, протекающих в ВТО ЗТВ в сварных соединениях, установлена

кинетика изменения суммарного объема микронесплошностей при изотермическом нагреве, определенного по тепловой пробе.

В результате определения содержания водорода в сварных соединениях локальным масс-спектрометрическим методом установлено, что наиболее опасным участком является околошовная зона вблизи линии сплавления, подвергающаяся нагреву до температуры жидкотвердого состояния. В этой зоне вследствие процессов термодиффузии водорода наблюдается формирование микронесплошностей газоусадочного происхождения. С целью моделирования процессов, протекающих в ВТО ЗТВ в сварных соединениях, установлена кинетика изменения суммарного объема микронесплошностей при изотермическом нагреве, определенного по тепловой пробе. Как следует из анализа кривых зависимости суммарного объема микронесплошностей при изотермическом нагреве (рис. 3) при нагреве свыше  $560^{\circ}\text{C}$  наблюдается снижение значения суммарного объема микронесплошностей. Минимальное значение  $(\Sigma V_{\text{н}}) = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  достигает при  $590^{\circ}\text{C}$ .

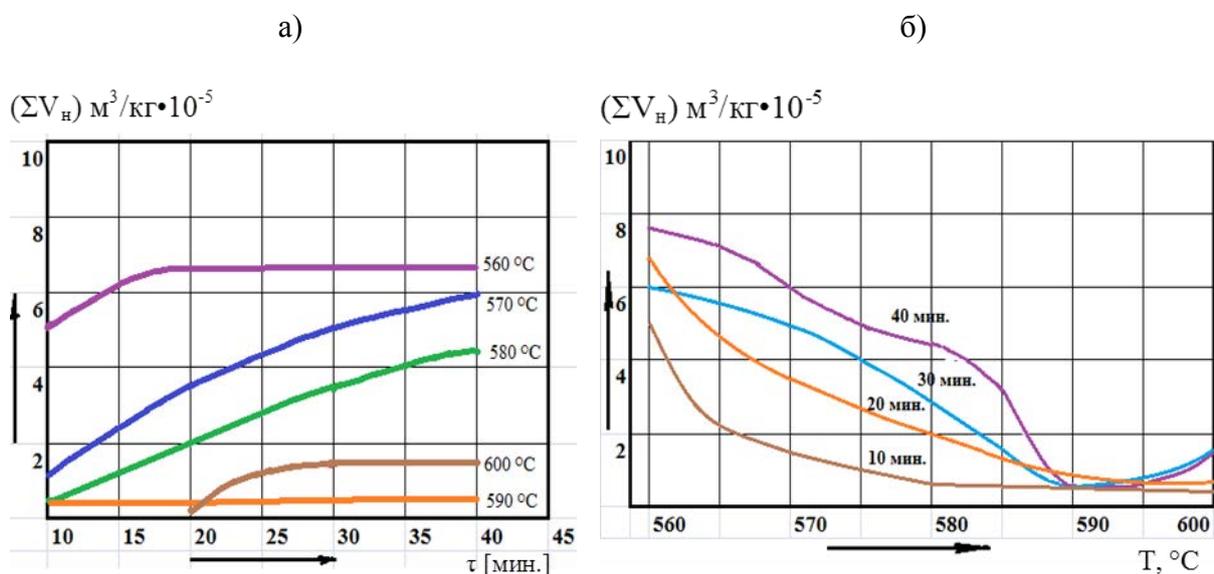


Рис. 3 – Кинетика изменения суммарного объема несплошностей сплава ВАЛ19:

- а) при изотермическом нагреве;
- б) влияние температуры изотермической выдержки

Подобный характер изменения значений суммарного объема несплошностей с ростом температуры связан с особенностями структуры сплава ВАЛ19. При нагреве сплава жидкая фаза образуется по поверхности границ зерен, создавая сплошную жидкую межзеренную прослойку. Вследствие этого при нагреве сплава расширяющийся газ, не деформируя заметно твердую фазу, перемещает жидкость по этой прослойке и удаляется в атмосферу, а на поверхности образца образуются своеобразные наросты. Следует отметить, что с увеличением температуры нагрева процесс удаления газов облегчается и в результате значение суммарного объема несплошностей ( $\Sigma V_n$ ) с повышением температуры падает (рис. 3б).

Вследствие этого, значения ( $\Sigma V_n$ ), определенные для сплава ВАЛ19 по результатам изотермического отжига при температурах выше  $570^\circ\text{C}$ , не соответствуют суммарному объему газов в материале. Поэтому для оценки газосодержания сплава ВАЛ19 тепловую пробу необходимо проводить при температурах в интервале  $555\text{--}560^\circ\text{C}$  и времени выдержки 30 мин.

На рис. 4 приведены результаты определения суммарного объема несплошностей образцов по тепловой пробе в зависимости от технологии приготовления сплава. В исходном состоянии до нагрева суммарный объем несплошностей в испытываемых образцах был близким  $(0,41\text{--}1,1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ . После нагрева при температуре  $560^\circ\text{C}$  с выдержкой 30 мин он оказался различным.



Рис. 4 – Гистограмма суммарного объема несплошностей сплава ВАЛ19 в зависимости от технологии его изготовления

В образцах в случае нарушения технологического процесса (введение влажного асбеста), он увеличился до  $11,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ , в образцах, полученных по оптимальной технологии литья – только до  $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Такое различие на целый порядок в принятых условиях можно объяснить расширением в объеме несплошностей, заполненных водородом. Аналогичные процессы увеличения несплошностей, заполненных молекулярным водородом, происходят и при сварке в участках околошовной зоны, где материал нагревается до твердожидкого состояния и практически теряет прочность.

Таким образом, образование дефектов в высокотемпературной области зоны термического влияния при сварке литейного сплава ВАЛ19 зависит прежде всего от содержания водорода в микронесплошностях, объем которых определяется технологией литья. В сварных соединениях, полученных по оптимальной технологии литья газосодержание на 30% меньше, чем в случае нарушения технологического процесса (рис. 1).

Механические свойства сварных соединений приведены в таблице 2. Из приведенных данных следует, что прочность сварных соединений

сплава ВАЛ19 с однородным материалом и со сплавом 1420 практически одинаковы и близки прочности основного материала литейного сплава. При этом использование присадочной проволоки на основе системы Al-Mg-Sc обеспечило высокие значения прочностных характеристик [7, 8].

Анализ механизма поведения сплавов в интервале кристаллизации позволяет объяснить повышение свойств. Так при кристаллизации сварных швов возможно образование замкнутых в объеме несплошностей – микротрещин, которые могут способствовать развитию разрушения при испытании образцов.

Таблица 2

Механические свойства отливок и сварных соединений в зависимости от условий литья

Способ обработки расплава	Балл пористости (шкала ВИАМ)	Механические свойства			
		Основного материала		Сварных соединений с 1420	
		$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
По стандартной технологии	I–II	400-420	17,0-18,0	370-390	16,0-17,0
Рафинирование карналлитом	II–III	390-410	16.0-17.0	355-375	15.0-16.0
Рафинирование увлажненным $MnCl_2$	II–IV	360-370	13.0-14.0	350-355	14.0
Введение влажного асбеста	V	330-345	12.5-13.0	320-340	12.0

При использовании присадочной проволоки на основе системы Al-Mg-Sc, обладающей высокой пластичностью в интервале хрупкости образование кристаллизационных микротрещин минимально. Применение присадочной проволоки на основе системы Al-Mg-Sc, имеющей кроме высокой пластичности и минимальный интервал хрупкости – 14°C, обеспечивает формирование более качественной структуры сварного шва.

Оценка структурной неоднородности в различных зонах сварного соединения также подтверждает правильность использования проволоки сплава из Al-Mg-Sc. Как следует из анализа данных измерения

микротвердости ( $H_{\mu}$ ) в двух сечениях сварного соединения (рис. 6), во всех зонах наблюдается значительный разброс данных: 30–50 МПа. Непосредственно вблизи границ сплавления наблюдается резкое падение микротвердости, связанное с формированием несплошностей в высокотемпературной области зоны термического влияния.

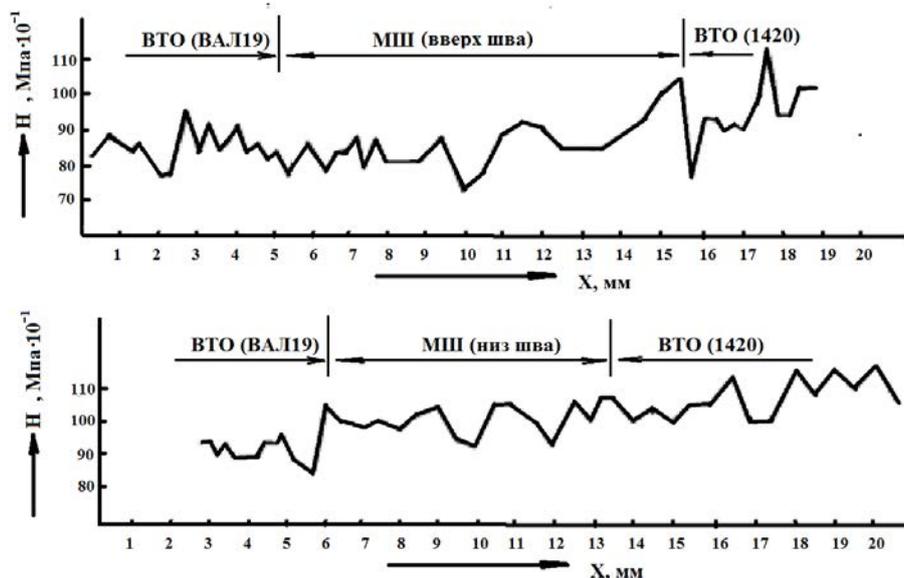


Рис. 6 – Микротвердость по зонам сварного соединения ВАЛ19 + 1420, присадка из Al-Mg-Sc сплава

Сравнение средних значений микротвердости свариваемых сплавов и сварного шва показало, что несмотря на различие средних значений  $H_{\mu}$  для сплавов 1420 и ВАЛ19, не наблюдается статистически значимого различия между значениями отдельно взятых  $(H_{\mu})_{1420}$  -  $(H_{\mu})_{\text{св.ш.}}$  или  $(H_{\mu})_{\text{ВАЛ19}}$  -  $(H_{\mu})_{\text{св.ш.}}$ . Это по-видимому, и обуславливает высокую сопротивляемость разрушению сварных соединений в случае применения присадочной проволоки сплава из Al-Mg-Sc.

## Выводы

1. В результате исследования технологии получения литых деталей из сплава ВАЛ19 установлено влияние способа обработки расплава на плотность, газосодержание и механические свойства отливок и сварных соединений.

2. Применение оптимальной технологии обработки расплава обеспечивает получение отливок с плотной (I-II балл) структурой, минимальным газосодержанием ( $0,25-0,35 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг) и высокими механическими свойствами ( $\sigma_B=400-420$  МПа;  $\sigma_{0,2}=250-260$  МПа;  $\delta=17-18\%$ ).

3. В результате определения содержания водорода в сварных соединениях локальным масс-спектрометрическим методом установлено, что наиболее опасным участком является околошовная зона вблизи линии сплавления, подвергающаяся нагреву до температуры жидко-твердого состояния. В этой зоне вследствие процессов термодиффузии водорода наблюдается формирование микронесплошностей газоусадочного происхождения.

4. С целью моделирования процессов, протекающих в высокотемпературной области зоны термического влияния в сварных соединениях, установлена кинетика изменения суммарного объема несплошностей при изотермическом нагреве, определенного по тепловой пробе.

5. Исследование зависимости качества сварных соединений от суммарного объема несплошностей показало, что сварные соединения деталей из сплава ВAl19 полученные по оптимальной технологии с деформируемым сплавом 1420, имеют низкое газосодержание, плотную структуру в зоне сварки и высокий уровень механических свойств ( $\sigma_B=370-390$  МПа;  $\sigma_{0,2}=220-230$  МПа;  $\delta=16,0-17,0\%$ ).

#### Литература

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.

2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСиС - ВИ-АМ, 2002. С.23–47.
3. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А., Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии, 2017. №5. С. 195–211.
4. Дуюнова В.А., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П., Волкова Е.Ф. Научное наследие академика И.Н. Фридляндера. Современные исследования магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Цветные металлы. 2013. №9. С. 71–78.
5. Альтман М.Б., Андреева А.Д., Балаконцев Г.А. Плавка и литье алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1983, 352с.
6. Напалков В.И., Махов С.В., Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов // Под ред. Напалкова В.И. М.: Теплотехник, 2011, с. 496.
7. Lenctowski Blanka, Hack T., Wieser D. et al. AlMgSc alloys for transportation technology // Materials Science Forum. 2000. V. 331 – 337. P. 957–964.
8. Захаров В.В., Ростова Т.Д. Упрочнение алюминиевых сплавов при легировании их скандием // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 2013. № 12. С. 24–29.

УДК 669.715

Бенариеб И.<sup>1,2</sup>; Пучков Ю.А.<sup>2</sup>, к.т.н.; Клочков Г.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Лощинин Ю.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сбитнева С.В.<sup>1</sup>

**Исследование распада переохлажденного твердого раствора деформируемого термически упрочняемого сплава В-1341 системы Al-Mg-Si**

[benar1294@gmail.com](mailto:benar1294@gmail.com), [putchkov\\_bmstu@mail.ru](mailto:putchkov_bmstu@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)*

***Аннотация:***

*Исследовано влияние распада переохлажденного твердого раствора на структуру и прочностные свойства деформируемого термически упрочняемого сплава В-1341-T1 системы Al-Mg-Si в зависимости от режимов закалки.*

***Ключевые слова:***

*деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si, закалка, распад твердого раствора, фазовые превращения*

## Введение

Авиали (сплавы серии бxxx) — группа сплавов системы Al-Mg-Si, обладающих хорошим сочетанием эксплуатационных и технологических свойств: повышенной пластичностью, хорошей свариваемостью, средней прочностью, хорошей коррозионной стойкостью. Они активно применяются в различных отраслях машиностроения и в строительстве [1-4]. Применение высокотехнологичных коррозионностойких свариваемых сплавов в промышленности и совершенствование технологий их получения является одним из стратегических направлений развития материалов в России [5].

Для упрочнения изделия из данных сплавов подвергают упрочняющей термической обработке, состоящей из закалки и последующего старения, при котором образуются упрочняющие частицы. Проблема закалки дисперсионно-упрочняемых сплавов на сегодняшний день остается актуальной, так как требуется выбирать режим закалки, обеспечивающий одновременно и максимально возможное сохранение пересыщенного твердого раствора (ПТР), и минимальные термические напряжения [6–9]. Для решения задачи выбора оптимального режима закалки требуется понимание закономерностей распада ПТР в процессе закалочного охлаждения и определение влияния образующихся выделений на свойства сплава [7, 9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании распада переохлажденного твердого раствора деформируемого термически упрочняемого сплава системы Al-Mg-Si в зависимости от режимов закалки.

## Материал и методы исследований

Исследования выполнены на образцах, вырезанных из промышленного листа сплава В-1341-Т, изготовленного на ОАО «КУМЗ». Сплав В-1341 является усовершенствованной модификацией сплава АВ, разработанной ФГУП «ВИАМ» с целью обеспечения регламентированной рекристаллизованной зёрненной структуры [12–14]. Химический состав исследуемого сплава определен методом спектрального анализа, % (масс.): 0,6 Mg; 1,0 Si; 0,2 Cu; 0,3 Mn; 0,2 Fe; 0,01 Cr; 0,01 Zn; 0,06 Ti; 0,12 Ca; Al – осн.

На первой части образцов провели изотермическую закалку по разным режимам. Образцы помещали в соляную печь с температурой 530°C и выдерживали в течение 10 минут, после этого быстро (за 1–2 с) переносили в соляную ванну второй печи, имеющей заданную температуру нагрева (от 250 до 400°C) и после определенной выдержки немедленно охлаждали в воде. На второй части образцов провели непрерывную закалку с заданной скоростью охлаждения. Термообработка заключалась в нагреве на твердый раствор в камерной печи сопротивления до температуры 535°C, выдержке в течение 10 минут и закалке либо в воде, либо на воздухе, либо в асбесте на воздухе. В садке на одном из образцов устанавливалась термопара с целью определения скорости охлаждения при закалке. После закалки все образцы в течение 3–5 минут подвергали старению в воздушной атмосфере при 170 °C в течение 14 ч.

Для исследования влияния режима закалки на механические свойства сплава В-1341-Т1 проведены механические испытания на растяжение на испытательной машине Zwick Roell Z100.

Исследование влияния режима изотермической закалки и скорости охлаждения при непрерывной закалке на микроструктуру сплава В-1341-Т1 проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JSM 2000-EX, JEM 200CX и Tecnai G2 F20.

Локальный химический состав фазовых составляющих определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max80T для ПЭМ.

Для исследования характера фазовых превращений, происходящих в сплаве при распаде ПТР в условиях охлаждения от температуры закалки, проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на высокотемпературном калориметре DSC 404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH. Режим измерения заключался в нагреве системы со скоростью 20 К/мин до температуры 540°C, затем следовала выдержка в течение 20 минут и охлаждение с заданной скоростью. Защитной средой служил проток гелия.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

На рисунке 1 приведены результаты выявления микроструктуры образцов из сплава В-1341-Т1, подвергнутых изотермической закалке. На снимках видно, что посреди алюминиевой матрицы расположены множественные округлые включения фаз (дисперсоиды), на поверхности которых находятся крупные игольчатые выделения. Количество, объем и размер этих выделений зависят от температуры и продолжительности изотермической выдержки.

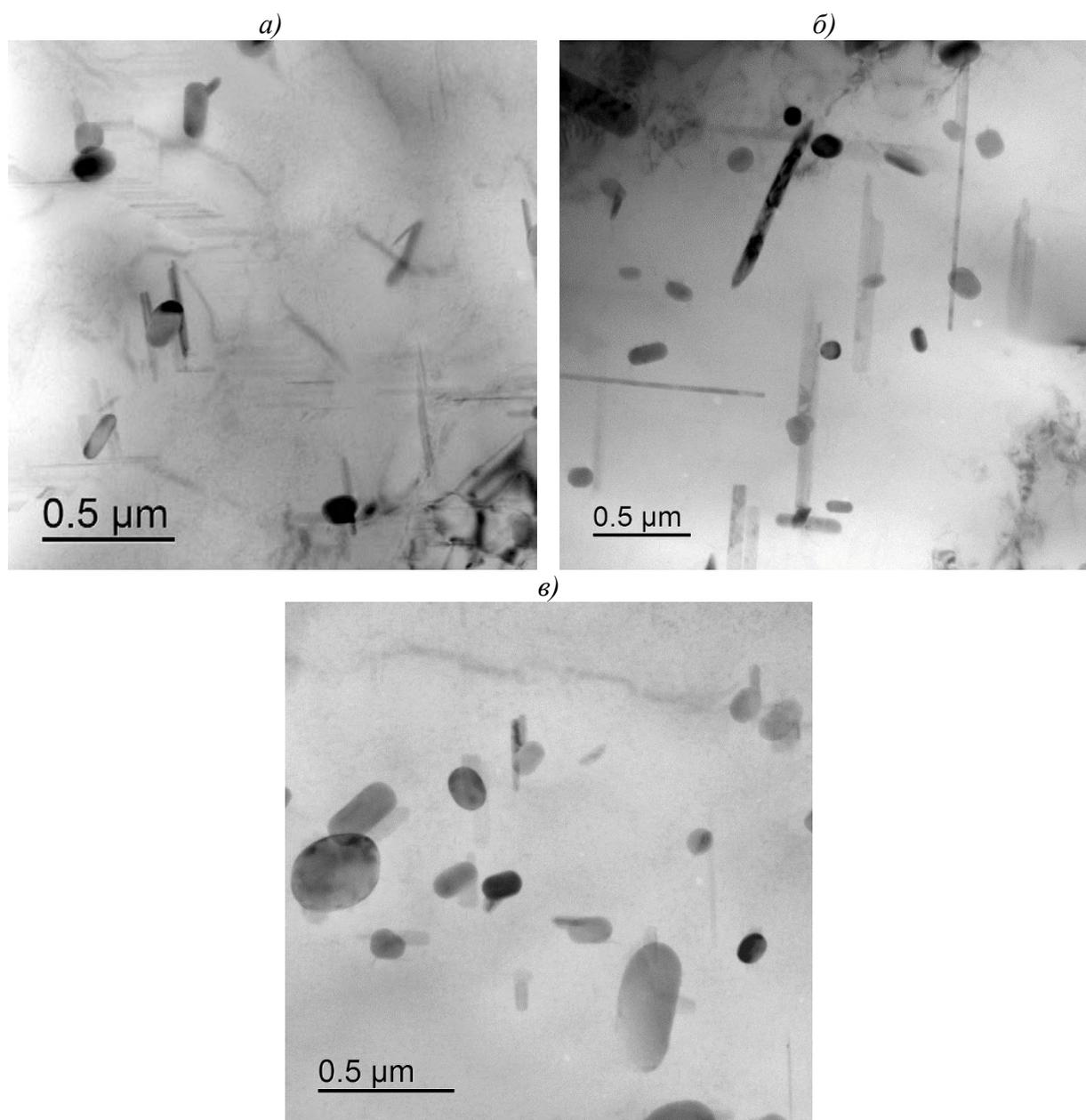


Рис. 1 – Микроструктура сплава В-1341-Т1 после изотермической закалки по режимам: 250°C, 1280 с (а); 350°C, 1280 с (б); 350°C, 5 с (в)

На рисунке 2 приведены результаты выявления микроструктуры образцов из сплава В-1341-Т1, подвергнутых непрерывной закалке с заданной скоростью охлаждения.

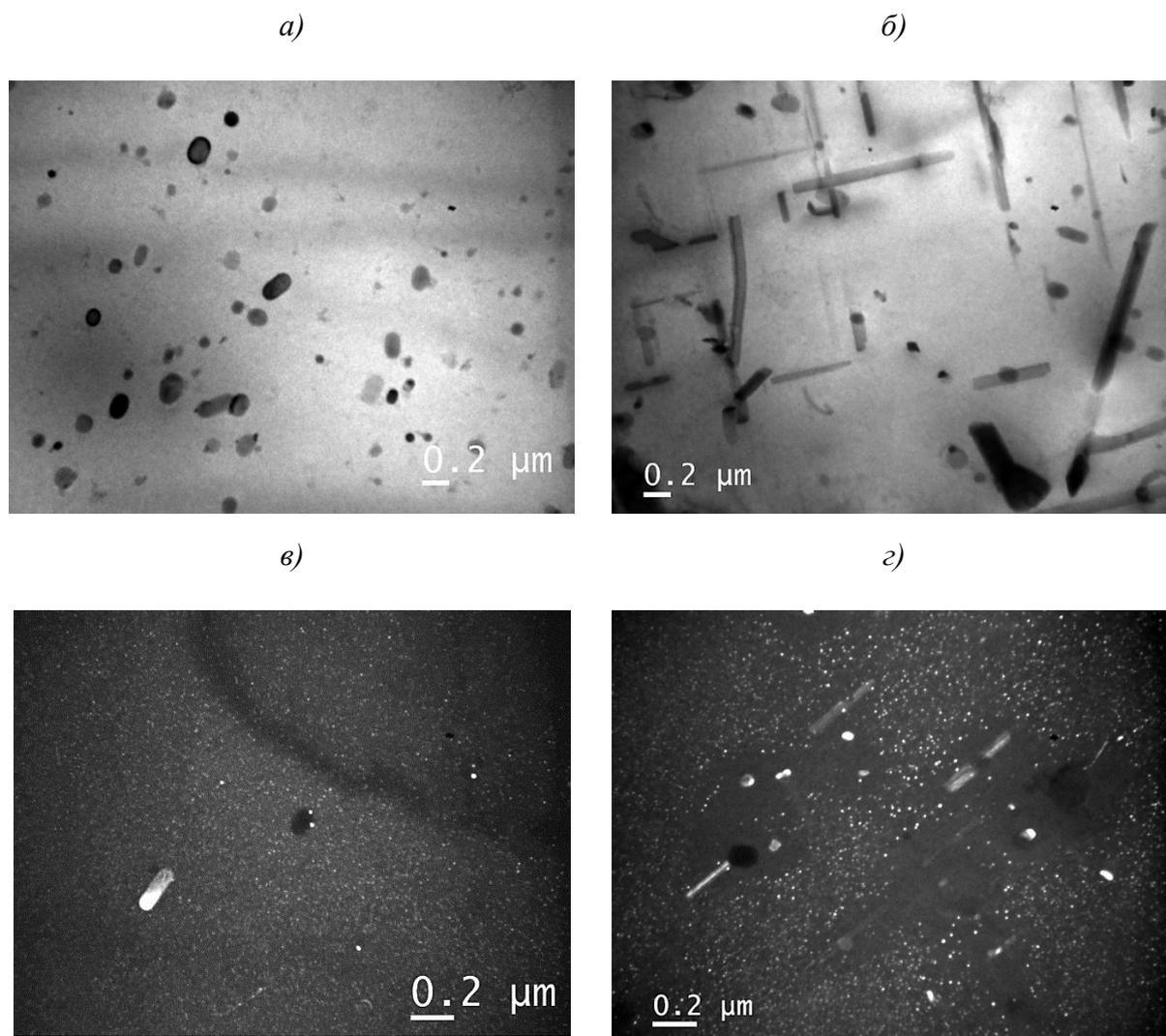


Рис. 2 – Изображения структуры сплава В-1341-Т1 в объеме зерна:  
а) закалка в воде (светлое поле); б) закалка на воздухе в асбесте (светлое поле);  
в) закалка в воде (темное поле); г) закалка на воздухе в асбесте (темное поле)

Установлено, что структура всех образцов состоит из алюминиевого твердого раствора, мелкодисперсных иглообразных частиц  $\beta'$ - или  $\beta''$ -фаз, образовавшихся при старении [7, 8], а также включений дисперсоидов округлой формы (до 200 нм), содержащих по данным РСМА Mn, Si, Mg, Fe (рис. 3).

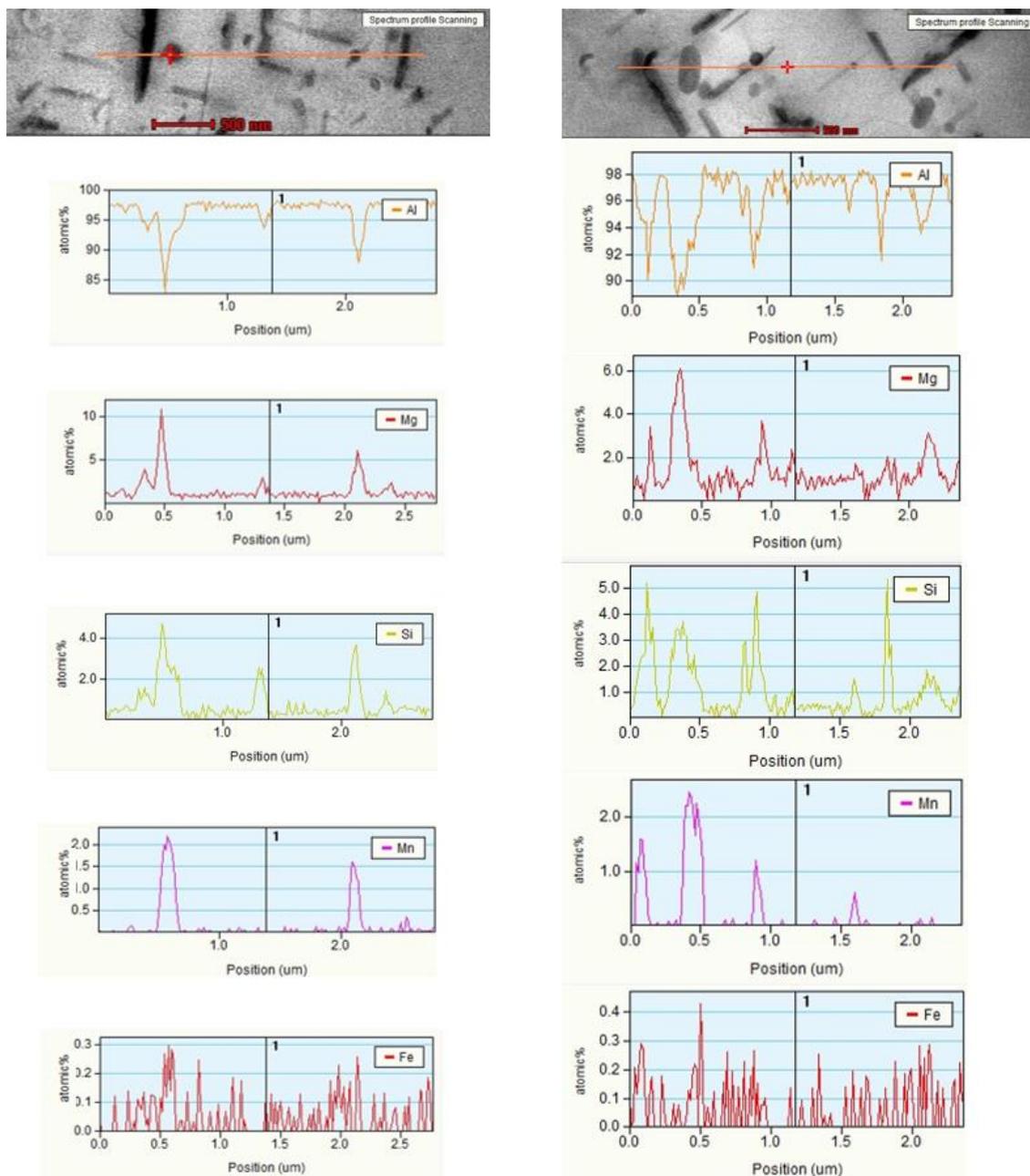


Рис. 3 – Распределение химических элементов в структуре сплава В-1341-T1, закаленном на воздухе в асбесте

В образце, охлажденном в асбесте на воздухе со скоростью  $V_{\text{охл}}=50$  К/мин, (рис. 2в) помимо указанных фаз обнаружены локализованные на дисперсоидах крупные иглообразные частицы (до 0,8 мкм), расположенные по взаимно перпендикулярным направлениям  $\langle 100 \rangle$  матрицы. По данным РСМА (рис. 3) эти частицы содержат магний и

кремний, при этом в окружающих их участках твердого раствора наблюдаются области, обедненные этими элементами (рис. 2г).

Следовательно, можно предположить, что обнаруженные в структуре выделения (рис. 1, 2) образовались при закалке и соответствуют метастабильной  $\beta'$ -фазе.

Известно, что наличие даже малого содержания (десятые доли процента) переходных металлов (марганца, железа) в алюминиевых сплавах существенно снижает устойчивость ПТР во время охлаждения при закалке ввиду облегченного образования выделений на дисперсоидах [17–21]. Поэтому можно заключить, что в исследуемом сплаве распад ПТР при замедленном охлаждении происходит по гетерогенному механизму с выделением грубых частиц  $\beta'$ -фазы на поверхности дисперсоидов.

На рисунке 4 представлены полученные методом ДСК термограммы для разных скоростей охлаждения сплава В-1341 в диапазоне температур от 500 до 250°С.

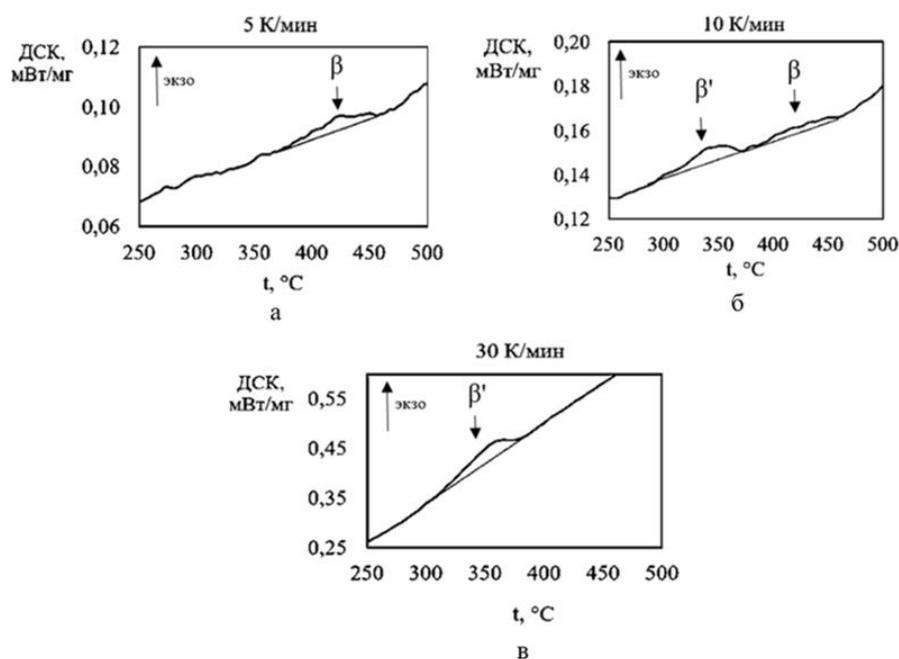


Рис. 4 – Кривые ДСК сплава В-1341 полученные при охлаждении образца от температуры закалки 540°С со скоростью: а) 5 К/мин; б) 10 К/мин; в) 30 К/мин

На кривых ДСК при охлаждении наблюдаются два экзотермических пика: высокотемпературная реакция и низкотемпературная реакция. Наиболее вероятно, что высокотемпературная реакция соответствует выделению стабильной фазы  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ), а низкотемпературная реакция – метастабильной фазы  $\beta'$ . При высоких скоростях охлаждения выделение стабильной фазы подавляется и происходит выделение метастабильной фазы в температурном диапазоне от 400 до 300°C. Сделанные выводы согласуются с выше приведенными результатами ПЭМ.

После обработки полученных кривых ДСК определены критические точки: температура начала и конца превращений и температура пика. Кроме того, использованы критические точки термокинетической диаграммы сплава AA6082 [17], имеющего близкий к исследуемому сплаву В-1341 химический состав. В результате построена термокинетическая диаграмма фазовых превращений (рис. 5), в которой критические точки сплава В-1341 соединены сплошной линией, а критические точки сплава 6082 – штриховой линией. Полученная диаграмма может быть использована при выборе параметров закалки полуфабрикатов из сплавов Al-Mg-Si.

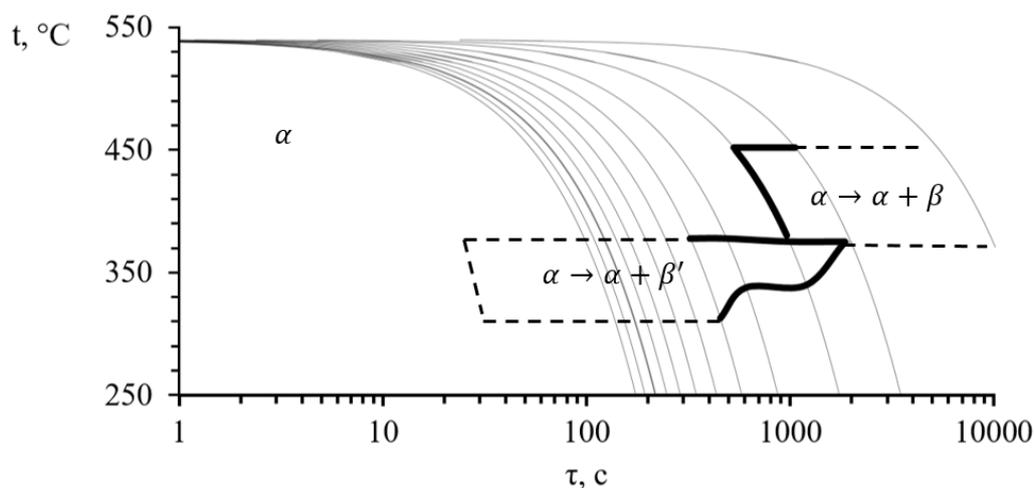


Рис. 5 – Термокинетическая диаграмма фазовых превращений сплава В-1341 системы Al-Mg-Si

На рисунке 6 представлены результаты механических испытаний на растяжение образцов из сплава В-1341-Т1, подвергнутых различным режимам закалки. Установлено, что эффект дисперсионного упрочнения при последующем старении снижается в зависимости от режима изотермической закалки или скорости охлаждения при непрерывной закалке. По полученным изотермам прочности построены диаграммы температура-время-свойство для термически упрочняемого сплава В-1341 системы Al-Mg-Si (рис. 7). Данные диаграммы отражают условное начало распада ПТР и позволяют определять критическую скорость охлаждения при закалке в зависимости от требуемого уровня прочности после искусственного старения.

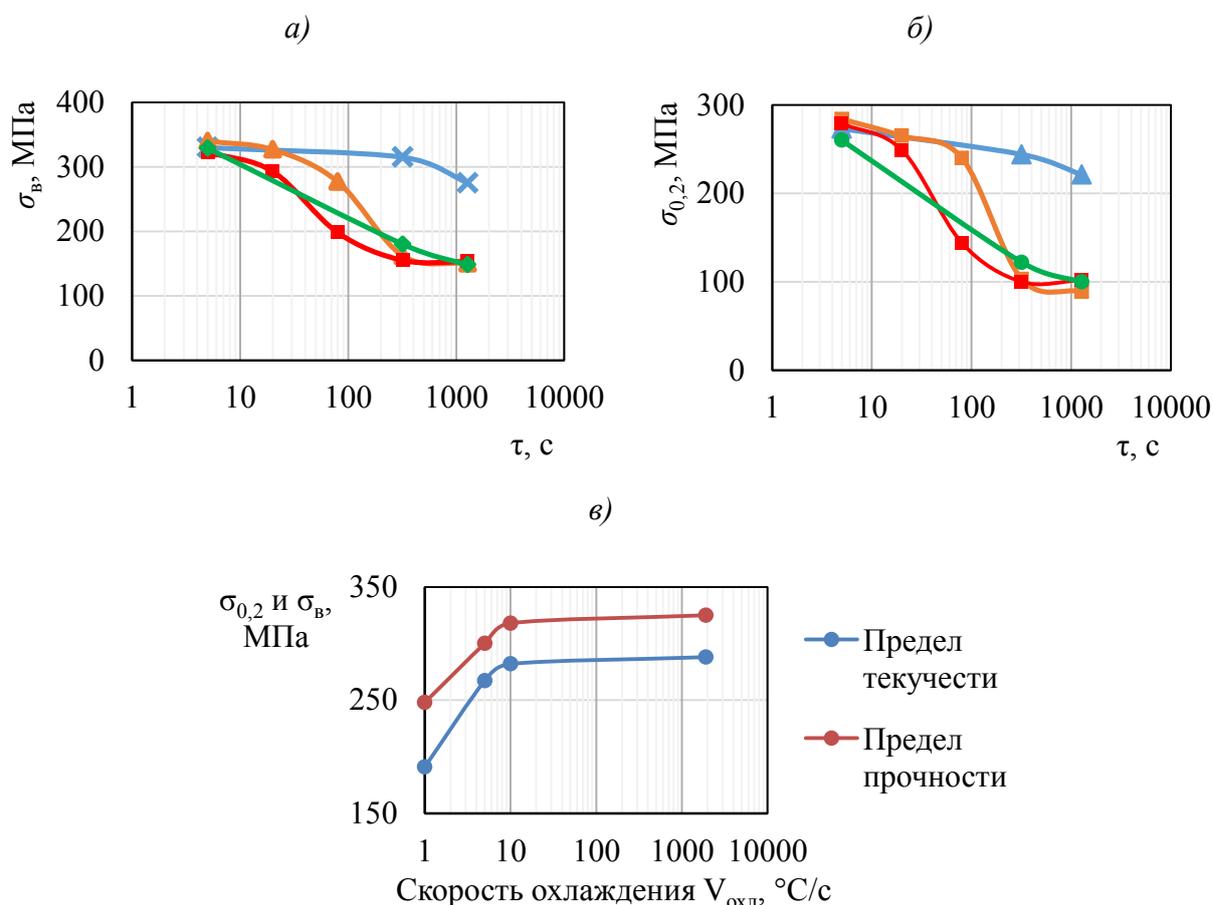


Рис. 6 – Влияние режимов изотермической (а, б) и непрерывной закалки (в) на прочностные характеристики сплава В-1341-Т1

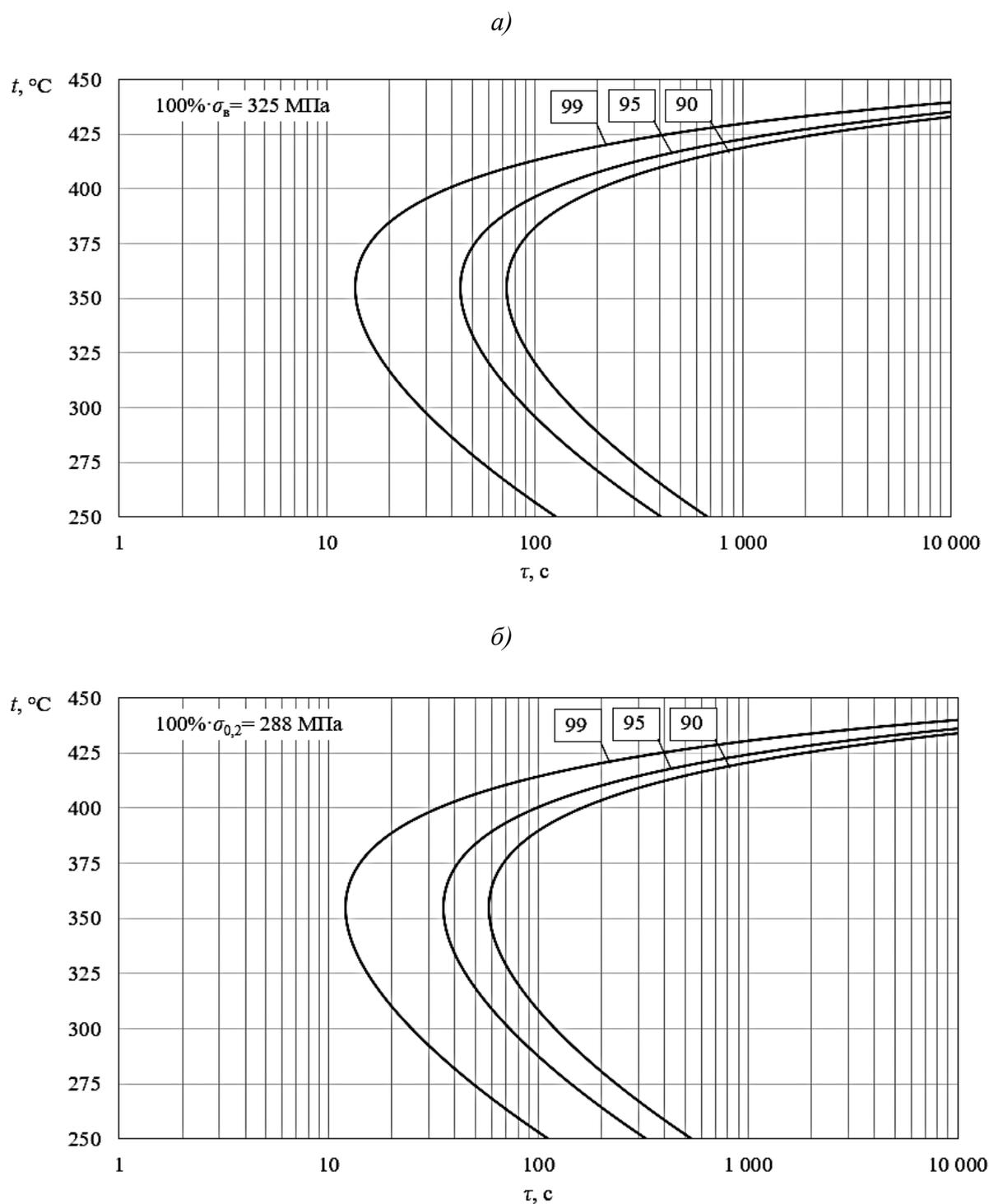


Рис. 7 – Диаграмма температура-время-предел прочности (а) и диаграмма температура-время-условный предел текучести для деформируемого термически упрочняемого сплава В-1341-Т1 системы Al-Mg-Si

## Выводы

1. Методом ДСК установлено, что интенсивный распад ПТР при закалке сплава Al-Mg-Si происходит в интервале температур от 450 до 300°C. При скоростях охлаждения ниже 10 К/мин наблюдается преимущественное выделение стабильной  $\beta$ -фазы в интервале температур от 450 до 400°C, а при скоростях охлаждения от 10 до 30 К/мин – метастабильной  $\beta'$ -фазы в интервале температур от 400 до 300°C.

2. Методом ПЭМ показано, что распад пересыщенного твердого раствора при закалке сплава Al-Mg-Si реализуется преимущественно на поверхности дисперсоидов в виде выделений  $\beta'$ -фазы.

3. Уменьшение скорости охлаждения или увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к снижению пресыщения твердого раствора легирующими элементами и вакансиями, что приводит к уменьшению доли и плотности выделений упрочняющей  $\beta''$ -фазы и эффекта дисперсионного упрочнения при последующем старении.

4. Построены диаграммы температура-время-свойство и термокинетическая диаграмма фазовых превращений для сплава В-1341. Полученные диаграммы могут быть использованы при выборе параметров закалки полуфабрикатов из сплавов Al-Mg-Si.

5. Примененная методика может быть использована для построения термокинетических диаграмм дисперсионно упрочняемых сплавов других систем.

## Литература

1. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №.S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.

2. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2017. №.S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
3. Колобнев Н.И., Бер. Л.Б., Хохлатова, Л.Б., Рябов Д.К. Структура, свойства и применение сплавов системы Al-Mg-Si-(Cu) //Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. №. 9. С. 40–45.
4. Кузнецов А.О., Оглодков М.С., Климкина А.А. Влияние химического состава на структуру и свойства сплава системы Al-Mg-Si // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №7 (67). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-3-9.
5. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №. 5. С. 7–17.
6. Алексеев А.А., Бер Л.Б. Диаграммы фазовых превращений при старении сплавов систем Al-Cu и Al-Mg-Si-(Cu) // Технология легких сплавов. 1991. №3. С. 18 – 20.
7. Давыдов В.Г., Бер Л.Б., Ананьев В.Н. и др. Диаграмма фазовых превращений и температурно-временные карты свойств сплава АД37 в интервале температур старения //Технология легких сплавов. 1999. №. 1-2. С. 73.
8. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В. и др. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов //Технология легких сплавов. 2016. №. 3. С. 7–17.
9. Диаграммы изотермического распада раствора в алюминиевых сплавах. В.Г. Давыдов, В.В. Захаров, Е.Д. Захаров, И.И. Новиков. Справочник под ред. И.И. Новикова. М., Металлургия, 1973. с. 152.

10. Пучков Ю.А., Фам Хонг Фу. Влияние режимов охлаждения при закалке на структуру и свойства сплавов системы Al-Mg-Si // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 4. С. 37–42.

11. Бенариеб И., Пучков Ю.А. Разработка методики расчета параметров С-кривых диаграмм температура-время-свойство деформируемых сплавов системы Al-Mg-Si // Заготовительные производства в машиностроении. 2018. №. 2

12. Клочков Г.Г., Грушко О.Е., Овчинников В.В., Попов В.И. Промышленное освоение высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al-Mg-Si, легированного кальцием //Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. №. 1. С. 8–11.

13. Клочков Г.Г., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Влияние температуры деформации на структуру и свойства прессованных профилей сплава В-1341 системы Al-Mg-Si //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №. 9 (45). Ст.01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-1-1

14. Клочков Г.Г., Овчинников В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Структура и свойства листов из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al-Mg-Si // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №12 (60). Ст.03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-3-3

15. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Махсидов В.В., Фомина М.А. О стабильности пересыщенного твердого раствора листов сплава 1913 при закалке //Металлургия машиностроения. 2012. №. 3. С. 30 – 33.

16. Захаров В.В., Фисенко И.А. Влияние гомогенизации на структуру и свойства сплава системы Al-Zn-Mg-Sc-Zr // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 2018. №6. С. 16–21.

17. Milkereit B. et al. Continuous cooling precipitation diagrams of Al-Mg-Si alloys //Materials Science and Engineering: A. 2012. Т. 550. С. 87–96.

18. Shang B.C. et al. Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy //Materials & Design. 2011. T. 32. №. 7. С. 3818–3822.

19. Li. H., Zeng. C., Han, M., Liu. J., Lu. X. Time-temperature-property curves for quench sensitivity of 6063 aluminum alloy. Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 2013, V. 23, pp. 38–45.

20. Milkereit B., Giersberg L., Kessler O., Schick C.. Isothermal time-temperature precipitation diagram for an aluminum alloy 6005A by in situ DSC experiments. Materials. 2014. V. 7. pp. 2631–2649.

21. Milkereit B., Starink M.J. Quench sensitivity of Al–Mg–Si alloys: a model for linear cooling and strengthening //Materials & Design. 2015. T. 76. С. 117–129.

УДК 669.71

Борисова Ю.И.<sup>1</sup>, Юзбекова Д.Ю.<sup>1</sup>, Могучева А.А.<sup>1</sup>

**Влияние интенсивной пластической деформации на эффект  
Портевена–Ле Шателье в сплаве Al-Mg-Mn-Zr**

[borisova\\_yu@bsu.edu.ru](mailto:borisova_yu@bsu.edu.ru)

<sup>1</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*

***Аннотация:***

*Исследовано влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на эффект Портевена–Ле Шателье (ПЛШ) в сплаве Al-Mg-Mn-Zr. Установлено, что измельчение зерна приводит к увеличению амплитуды скачков напряжения и смещению наименьшей критической степени деформации в сторону больших скоростей деформации. Кроме того, измельчение зерна влияет на последовательность характерных типов скачков напряжения.*

***Ключевые слова:***

*Сплав Al-Mg, интенсивная пластическая деформация, эффект Портевена–Ле Шателье*

## Введение

Нетермоупрочняемые алюминиево-магниевые сплавы широко применяются в различных отраслях, в частности, в авиационной технике, автомобильной промышленности и судостроении, а также эксплуатируются при криогенной температуре. Превосходная коррозионная стойкость и свариваемость в сочетании с высокой прочностью и хорошей пластичностью являются основными причинами их широкого использования [1–3]. Сплавы этой системы относятся к группе термически неупрочняемых, в которых прочность обеспечивается за счет твердорастворного упрочнения магнием [4]. Однако, несмотря на то, что магний обладает значительной растворимостью в алюминии, как и в дисперсионно-упрочняемых сплавах этой системы при увеличении его содержания выше значения 4,77 масс. % дальнейшего упрочнения не происходит [5]. К тому же, высокое содержание магния приводит к уменьшению пластичности и снижению сопротивления коррозии [6].

Известно, что измельчение зерна сопровождается существенным повышением прочностных свойств [7–8]. ИПД считается одним из наиболее эффективных методов измельчения зерна [9]. В частности, самым распространенным методом ИПД для данных сплавов является равноканальное угловое прессование (РКУП) [10–12]. Однако, измельчение зерна может приводить к неустойчивости пластического течения, а именно к эффекту ПЛШ.

На сегодняшний день имеется ограниченная информация о влиянии измельчения зерна на эффект ПЛШ. Кроме того, существующие данные достаточно противоречивы. Недавно было обнаружено [13], что эффект ПЛШ может быть подавлен методом РКУП в сплавах Al-3%Mg, тогда как в исследовании Маркушева [14] в алюминиевом сплаве после РКУП наблюдается эффект ПЛШ. При этом деформация, соответствующая началу эффекта ПЛШ, уменьшается после РКУП и отжига, а амплитуда колебаний напряжения увеличивается [14].

Исходя из вышеуказанного, необходимо провести комплексное исследование влияния РКУП на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава. В настоящей работе подробно исследуется влияние микроструктуры на проявление эффекта ПЛШ в сплаве Al-Mg-Mn-Zr с некогерентными частицами.

### **Методика проведения исследований**

Алюминиевый сплав с химическим составом Al-5,43%Mg-0,52%Mn-0,1%Zr (мас.%) был получен методом непрерывного литья. Полученные слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу при температуре 360°C в течение 6 часов. Для изучения влияния микроструктурного состояния проводились: 1) рекристаллизационный отжиг при температуре 400°C в течение 2 часов, с последующим охлаждением на воздухе, образцов, полученных холодной прокаткой до степени деформации 70%. Данное состояние материала далее будет обозначаться как крупнозернистое (КЗ) состояние. 2) РКУП образцов с размером поперечного сечения 20×20 мм<sup>2</sup> и длиной 100 мм, при температуре 300°C до истинной степени деформации ~12. Для деформации был использован пресс с гидравлическим усилием 1000 кН марки DEVR1000 с L-образной конфигурацией каналов, угол между которыми составлял 90°, а внешний угол пересечения каналов 0°. Истинная степень деформации определялась как произведение количества проходов и степени деформации за один проход. Данное состояние материала далее будет обозначаться как ультрамелкозернистое (УМЗ) состояние.

Для определения температурно-скоростной области существования эффекта ПЛШ использовали образцы с поперечным сечением 3×1,5 мм<sup>2</sup> с длиной 16 мм. Механические испытания проводили с использованием испытательной машины Instron 5882 при комнатной температуре и в диапазоне скоростей деформации от 1×10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup> до 2,1×10<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. За значение критической деформации ( $\varepsilon_{кр}$ ) было принято минимальное значение

истинной деформации, при котором на кривой зависимости напряжения от деформации появляется видимая флуктуация напряжений ( $\geq 1$  МПа).

Структурные исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 600 FEG, оборудованного анализатором дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) и программой построения карт разориентировок (OIM data analysis).

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлена типичная микроструктура исследуемого сплава после рекристаллизационного отжига при температуре  $400^\circ\text{C}$  наблюдается неоднородная по размеру зерен микроструктура (рис. 1а). Крупные и относительно равноосные зерна имеют средний размер 22,0 мкм, а мелкие зерна, расположенные по границам крупных зерен, имеют размер 6,5 мкм (рис. 1а). Удельная доля большеугловых границ (БУГ) зерен в данном состоянии составляет  $\sim 93\%$ , средний угол разориентировки равен  $38^\circ$ . В результате РКУП средний размер зерна уменьшается до 1,2 мкм (рис. 1б). Доля рекристаллизованных зерен не меняется, тогда как средний угол разориентировки и доля БУГ уменьшается до  $28^\circ$  и 66%, соответственно.

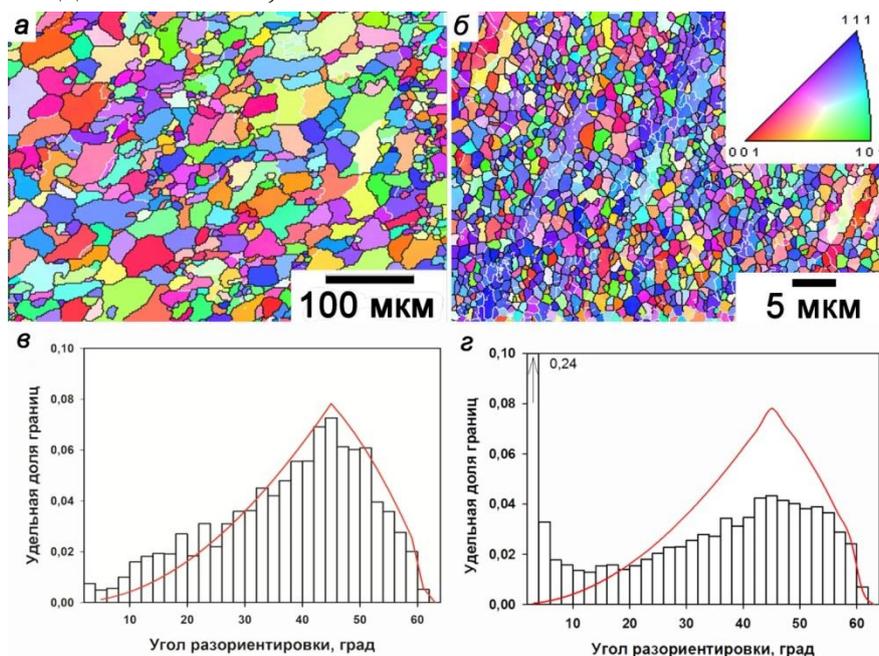


Рис. 1 – EBSD-карты разориентировок и гистограммы угла разориентировки исследуемого сплава в (а, в) КЗ и (б, г) УМЗ состоянии

Кривые деформации сплава AlMgMnZr в КЗ и УМЗ состоянии были получены при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей деформации ( $5,2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ – $1 \times 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ ). На рис. 2 видно, что кривые зависимости напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  демонстрируют проявление эффекта ПЛШ. Возникновение пластической неустойчивости согласуется с тем, что кривые деформации расположены, как правило, ниже их аналогов, измеренных при более низких скоростях деформации, демонстрируя отрицательную скоростную чувствительность.

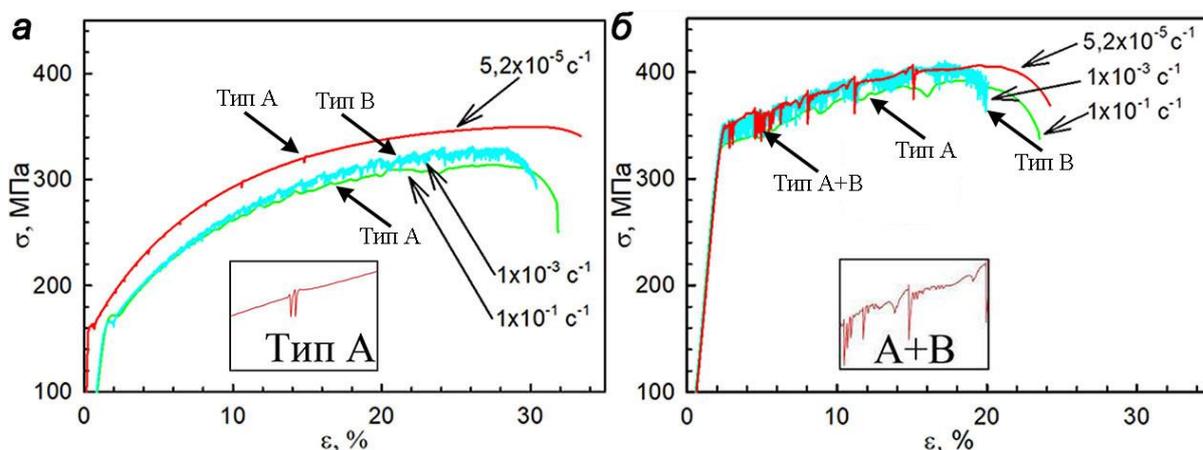


Рис. 2 – Кривые напряжение-деформация сплава AlMgMnZr в (а) КЗ и (б) УМЗ состоянии при комнатной температуре

Увеличение скорости деформации при заданной температуре приводит к изменению формы скачков в КЗ состоянии в последовательности  $A \rightarrow B \rightarrow A$  (рис. 2а). Таким образом, скачки типа А наблюдаются при низких ( $5,2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ) и высоких ( $1 \times 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) скоростях деформации, тогда как при промежуточной скорости ( $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) деформационная кривая AlMgMnZr сплава характеризуется зубчатостью типа В. Стоит отметить некоторую особенность скачков напряжений, наблюдаемых на деформационной кривой AlMgMnZr сплава в КЗ состоянии. Так на увеличенном фрагменте деформационной кривой, полученной при скорости деформации  $5,2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (рис. 2а), зубчатость типа А, характеризуется двумя последовательными падениями нагрузки

ниже общего уровня кривой, что не характерно для классического представления о типе А.

Измельчение зерна в AlMgMnZr сплаве меняет последовательность типов прерывистого течения, наблюдаемых в КЗ состоянии. Как видно на рис. 2б, зубчатость типа В наблюдается при комнатной температуре и скорости деформации  $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Деформационные кривые при высокой скорости деформации ( $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) характеризуются чистым типом А. В тех случаях, когда материал проявляет стойкость к типу В, можно наблюдать смешанный тип А+В. Смешанный тип А+В наблюдается на стадии деформационного упрочнения. Такое изменение обычной последовательности характерных типов зубьев после измельчения зерна характеризуется динамическими механизмами, описывающими гетерогенное пластическое течение.

Кроме того, для деформационных кривых, полученных при комнатной температуре и скорости деформации  $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , была проведена оценка размера скачков нагрузки. В сплаве с КЗ структурой среднее значение амплитуды скачков нагрузки на всей кривой составило около 6,3 МПа. Измельчение зерна приводит к увеличению амплитуды до ~16 МПа после 12 проходов РКУП. Увеличение амплитуды скачков нагрузки указывает на значительное увеличение вклада твердорастворного упрочнения в общую прочность. Следует отметить, что аналогичное исследование, проведенное для сплава AlMgMnSc с содержанием когерентных частиц, так же показало увеличение амплитуды скачков нагрузки в результате измельчения зерна методом РКУП [12].

На всех деформационных кривых были найдены точки начала нестабильного деформирования или первого срыва нагрузки (величиной  $\geq 1$  МПа), так называемая критическая деформация. На кривых зависимости критической деформации,  $\varepsilon_{кр}$ , от скорости деформации,  $\dot{\varepsilon}$ , (рис. 3) наблюдаются два характерных участка: при высоких скоростях

деформации увеличение скорости деформации приводит к увеличению  $\epsilon_{кр}$ , что говорит о «нормальном» эффекте ПЛШ, тогда как «обратный» эффект ПЛШ наблюдается при низких скоростях деформации, когда увеличение скорости деформации характеризуется уменьшением значения  $\epsilon_{кр}$ . Измельчение зерен приводит к смещению наименьшего значения  $\epsilon_{кр}$  в сторону больших скоростей деформации. Кроме того, видно, что при высоких скоростях ( $>1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) деформации КЗ материал характеризуется более высокими значениями критической деформации по сравнению с УМЗ материалом, тогда как при скорости деформации  $<1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  УМЗ сплав показывает более высокие значения  $\epsilon_{кр}$ .

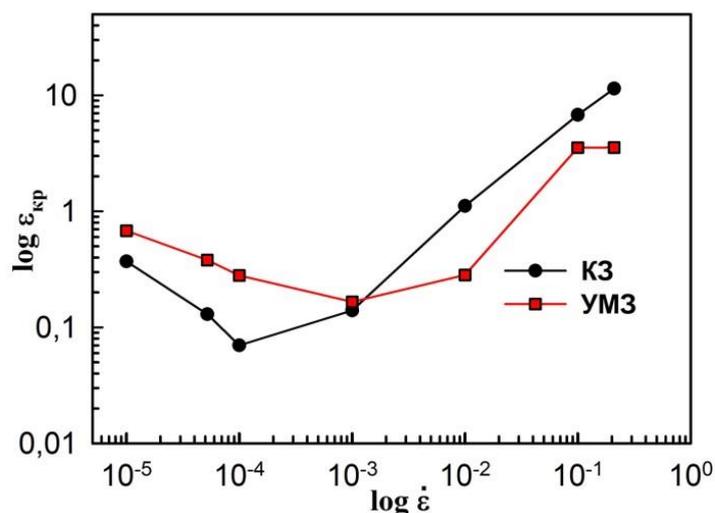


Рис. 3 – Кривые зависимости критической деформации от скорости деформации сплава AlMgMnZr в КЗ и УМЗ состояниях

### Заключение

Влияние ИПД на эффект ПЛШ было исследовано в сплаве Al-5,43%Mg-0,52%Mn-0,1%Zr с некогерентными частицами. На основе полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Зависимость критической деформации от скорости деформации показывает немонотонное поведение (присутствие одновременно "обратной" и "нормальной" зависимости) как в КЗ, так и в УМЗ материалах. Кроме того, измельчение зерна приводит к смещению

наименьшей критической степени деформации  $\varepsilon_{кр}$  в сторону больших скоростей деформации.

2. Измельчение зерна приводит к увеличению амплитуды скачков напряжения в 2,5 раза, что говорит о существенном увеличении вклада твердорастворного упрочнения в общую прочность.

3. Уменьшение размера зерна приводит к изменению последовательности типов неустойчивости пластического течения от  $A \rightarrow B \rightarrow A$  (КЗ состояние) в  $A+B \rightarrow B \rightarrow A$  (УМЗ состояние).

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 17-72-20239) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

### **Литература**

1. Kaibyshev R. et al. Superplastic behavior of an Al–Mg alloy at elevated temperatures //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Т. 342. – №. 1-2. – С. 169–177.
2. Филатов, Ю. А. // Технология легких сплавов, 2013. № 4. С. 61-65.
3. Perez-Bergquist S.J., Gray III G.T., Cerreta E.K., Trujillo C.P., Perez-Bergquist A. // Materials Science and Engineering: A, 2011. V. 528. P. 8733–8741.
4. Sanders R. E., Baumann S. F., Stumpf H. C. Wrought non-heat treatable aluminum alloys //Contemporary Research and Applications, eds. AK Vasudevan, RD Doherty (Cambridge, MA: Academic Press, Inc., 1989). – 2012. – С. 65–105.
5. Huskins, E. L., Cao, B., & Ramesh, K. T. // Materials Science and Engineering: A, 2010. T. 527. V 6,P. 1292–1298.

6. Gubicza J., Chinh N. Q., Horita Z., Langdon T. G. // *Materials Science and Engineering: A*, 2004. Т. 387. P. 55–59.
7. Youssef, K. M., Scattergood, R. O., Murty, K. L., & Koch, C. C. // *Scripta materialia*, 2006. Т. 54, № 2. P. 251-256.
8. Witkin, D., Lee, Z., Rodriguez, R., Nutt, S., & Lavernia, E. // *Scripta Materialia*, 2003. Т. 49. № 4. P. 297–302.
9. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in materials science*. – 2000. – Т. 45. – №. 2. – С. 103–189.
10. Furukawa M. et al. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Т. 257. – №. 2. – С. 328–332.
11. Valiev R.Z., Langdon T.G. // *Progress in materials science*. 2006. V 51. P. 881–981.
12. Mogucheva, A., Yuzbekova, D., Kaibyshev, R., Lebedkina, T., & Lebyodkin, M. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. Т. 47. №. 5. P. 2093–2106.
13. Lebedkina T.A., Lebyodkin M.A., Lamark T.T., Janecek M., Estrin Y. // *Materials Science and Engineering: A*. 2014 Т. 615. P. 7–13.
14. Markushev M.V., Murashkin M.Y. // *Materials Science and Engineering: A*. 2004 Т. 367 P. 234–242.

УДК 669.534-8/669.715

Бочвар С.Г.<sup>1</sup>, д.т.н.; Костин И.В.<sup>2</sup>, к.т.н.;  
Фролов В.Ф.<sup>2</sup>, к.т.н.; Крохин АЮ.<sup>2</sup>

## **Влияние ультразвуковой обработки при внепечном комплексном модифицировании на структуру слитков алюминиевых сплавов**

[sgbochvar@yandex.ru](mailto:sgbochvar@yandex.ru), [igor.kostin@rusal.com](mailto:igor.kostin@rusal.com), [viktor.frolov2@rusal.com](mailto:viktor.frolov2@rusal.com),  
[aleksandr.krokhin@rusal.com](mailto:aleksandr.krokhin@rusal.com)

<sup>1</sup>*ИМЕТ РАН, Москва*

<sup>2</sup>*ООО «РУСАЛ ИТЦ», Красноярск*

### ***Аннотация:***

*В работе показана зависимость характера зеренной структуры слитков малолегированных алюминиевых сплавов, при экономном использовании модификатора системы Al – Ti – B, от кавитационного воздействия в процессе литья на агломераты частиц TiB<sub>2</sub> из лигатурных прутков.*

### ***Ключевые слова:***

*алюминиевые сплавы, модифицирование, ультразвуковая обработка, кавитация, агломераты дисперсных частиц, измельчение зерна*

## Введение

Важной задачей, стоящей перед металлургами и материаловедцами в настоящее время, является производство изделий из сплавов, в том числе алюминиевых, с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. Известно, что свойства полуфабрикатов и конечных изделий существенно зависят от структуры и качества слитков. При этом в большинстве случаев, наиболее благоприятной структурой металла является структура с измельченным зерном, вплоть до субдендритного (недендритного), при равномерном распределении всех структурных элементов в объеме литого слитка, что особенно важно при литье крупногабаритных слитков.

Ко второй половине XX века для изменения (модифицирования) структуры слитков при литье стали использоваться методы, сочетающие в себе введение добавок, специально подобранных элементов, с различными физико-механическими воздействиями на расплав. В частности известно, что для алюминиевых сплавов весьма благоприятное воздействие на структуру оказывают малые добавки тугоплавких металлов (титан, ванадий, цирконий, бор и др.) или их соединения, при введении которых происходит резкое измельчение зерна в отливках и практически полностью устраняется зональность в их строении. Это происходит за счет того, что тугоплавкие интерметаллические частицы существенно повышают количество зародышей кристаллизации. В настоящее время наиболее эффективными модифицирующими частицами являются (по их степени эффективности):  $Al_3Ti$ ,  $TiB_2$ ,  $AlB_2$  и  $TiC$  [1] при этом, широкое применение находят способы введения таких частиц из лигатурных прутков (до 80 % от объема выпуска модифицирующих лигатур) [2].

На практике, самыми общепринятыми модификаторами являются частицы  $TiB_2$ , вводимые в расплав из прутковой лигатуры системы  $Al-Ti-B$  различного состава [1–3]. Следует отметить, что наибольшим

модифицирующим эффектом обладают лигатуры с дисперсными частицами  $TiB_2$  размером  $2 \div 3$  мкм. К примеру, лигатура состава 1,2 % Ti и 0,5 % B с размером частиц около 2 мкм, оказывает более сильное воздействие на измельчение зерна, чем лигатура состава  $3 \div 5$  % Ti и 1 % B с размером частиц диборидов около 1 мкм [2].

Однако при применении модификаторов системы Al–Ti–B возникают проблемы. Главной из них является склонность к агломерированию частиц  $TiB_2$  [4, 5], которые присутствуют в прутках в виде скоплений размером до 30 мкм и при введении создают минимальный модифицирующий эффект из-за задерживания большинства агломерированных частиц в фильтрующих и рафинирующих устройствах. Также следует отметить, что хотя модифицирование лигатурными прутками и позволяет существенно измельчить зерно, но, как правило, строение таких измельченных зерен все равно остается дендритным.

Поэтому разработка методов разрушения агломератов и, соответственно, повышения активности модифицирующих прутков является актуальной не только научной, но и практической задачей, особенно в части возможности экономии использования дорогостоящих модифицирующих прутков.

В работах д.т.н. Г.И. Эскина и д.т.н. С.Г. Бочвара было показано, что если ультразвуковую обработку (УЗО) проводить в потоке расплава по пути в кристаллизатор и одновременно вводить модифицирующие прутки в зону развитой кавитации то можно, за счет разрушения агломератов тугоплавких частиц, предельно измельчить зерно в слитках алюминиевых сплавов, в том числе высокопрочных системы Al-Zn-Mg-Cu [6, 7]. В результате была предложена концепция модифицирования, основанная на внепечной комплексной обработке потока расплава, основные положения которой заключаются в совместном действии нерастворимых частиц оксидов алюминия в кавитационном потоке с разрушением агломератов

тугоплавких дисперсных частиц типа  $TiB_2$ , и активации ультрамелких частиц интерметаллидов типа  $Al_3Ti$  [8].

Основной целью данной работы было исследование влияния изолированных частиц  $TiB_2$ , при экономном использовании модификатора, на зеренную структуру алюминиевых сплавов, а также, за счет повышения активности модифицирующих прутков, достичь в крупногабаритных, малолегируемых слитках алюминиевых сплавов при многокристаллизационном литье структуры аналогичной литой структуры стандартной технологии.

### Методика проведения работы.

**Состав сплава.** Эксперименты проводили на алюминиевых сплавах типа АД31 (6063), В65 (2007) и АМг2,5 (5052) [9]. Фактический химический состав и размеры исследуемых слитков представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов

сплав	размер слитка, мм	Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Zr	Ti	Al
АД31	ø60	0,7	-	0,5	0,3	-	-	-	0,02	ост
	ø178	0,7	-	1,2	0,5	-	-	0,15	0,013	ост
В65	ø134	0,24	4,3	0,05	0,14	0,4	-	-	0,02	ост
АМг2,5	600×1630	2,4	-	0,12	0,25	-	0,18	-	0,012	ост

**Условия литья.** Принципиальная схема литья слитков с УЗО потока расплава представлена на рис. 1. Литье проводили из печи (1) через желоб (2) и зону кавитационного воздействия (3), создаваемую ультразвуковым инструментом (4) в кристаллизатор (5). Слитки (6) отливали в кристаллизаторы диаметром 60, 134, 178 мм и в плоские кристаллизаторы размером 600×1630 мм.

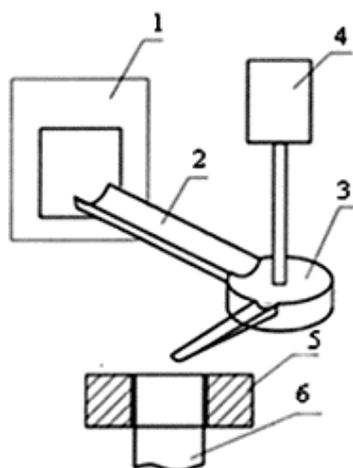


Рис. 1 – Схема литья слитков с УЗО потока расплава:

1 – печь; 2 – желоб; 3 – зона кавитационного воздействия;

4 – ультразвуковой инструмент; 5 – кристаллизатор; 6 – слиток

Плавки проводили как без применения УЗО потока расплава и введения модифицирующего прутка, так и с их применением в разных сочетаниях в лабораторных и опытно-промышленных условиях.

Литье слитков диаметром 60 мм проводили в лабораторных условиях из электрической печи емкостью 5 кг через желоб и зону кавитационного воздействия в стальной толстостенный кокиль.

Слитки диаметром 134 и 178 мм отливали в опытно-промышленных условиях из печи сопротивления емкостью 150 кг методом непрерывного литья в стандартный водоохлаждаемый кристаллизатор.

Плоские слитки размером 600×1630 мм отливали в промышленных условиях из поворотного миксера емкостью до 70 т методом непрерывного литья в водоохлаждаемые кристаллизаторы гидравлической литейной машины «Wagstaff».

Модифицирование проводили при температуре 720–725°C с подачей лигатурных прутков AlTi5%B1% и AlTi5% диаметром 9 мм производства фирмы «Кавекки» в зону кавитационного воздействия. Погрешность определения температуры модифицирования составляла ±3°C.

Удельный расход прутковой лигатуры  $AlTi5\%B1\%$  в промышленных условиях, согласно требованиям технологии, составляет 1–2 кг/т (0,005 – 0,01% Ti).

Исходя из этого, расход прутковой лигатуры в основном варьировали из расчета введения в сплав от 0,005 до 0,05% Ti, с учетом того, что при модифицировании с применением УЗО потока расплава расход лигатуры снижали на 50% от стандартной технологии.

В проведенных экспериментах и обсуждении полученных результатов указывалось только содержание введенного титана, хотя надо иметь в виду, что при введении прутка  $AlTi5\%B1\%$  в сплав вводятся не только чистый титан, но также и титан в виде интерметаллидов  $Al_3Ti$  и частиц  $TiB_2$ . Соответственно, введение, например, 0,005% Ti подразумевает, что вместе с титаном вводится дополнительно 0,001% В. Далее, будет указываться только содержание титана, но это означает, что практически во всех случаях в сплав вводится дополнительно к титану еще и бор (в виде диборидов титана), содержанием в 5 раз меньше.

**Ультразвуковое оборудование.** УЗО потока расплава осуществляли с применением ультразвукового генератора УЗГ-5-22, производства компании «АФАЛИНА», с магнитострикционным преобразователем ПМС-15А-18 и ультразвукового генератора УЗГК-5-22МС, научно-производственного предприятия «РЭЛТЕК», с магнитострикционным преобразователем ПМС-4-18ОС. Параметры кавитационной обработки потока расплава составляли: частота 17–18 кГц при амплитуде смещения волновода 16-18 мкм, мощность 3 кВт.

**Металлографические исследования.** Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS GX71 и Neophot-2. Определение среднего размера зерна проводили по ГОСТ 21073-75 [10] на образцах после электрополирования и последующего анодного оксидирования на оборудовании LectroPol-5.

## Результаты исследования.

### Сплав АД31

Результаты исследования структуры слитков сплава АД31 диаметром 60 мм после модифицирования по различным вариантам приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость величины зерна от технологии модифицирования при литье слитка сплава АД31 диаметром 60 мм

Наличие кавитационного воздействия	Концентрация Ti, % добавлено прутком	Средний размер зерна, мкм	Доверительный интервал ( $\alpha = 0,05$ )
-	-	2500	$\pm 24,95$
+	-	1500	
-	0,05	500	
+	0,05	60	$\pm 2,07$

УЗО потока расплава способствует снижению размера зерна в  $\sim 1,5$  раза с 2500 до 1500 мкм, а введение частиц  $TiB_2$  (при добавлении 0,05 % Ti из лигатурного прутка AlTi5%B1%) без УЗО снижает величину зерна в 5 раз (размер зерна 500 мкм). В случае комплексного модифицирования с УЗО потока расплава и добавлении такого же количества прутка в зону кавитации размер зерна уменьшается до 60 мкм, при этом структура слитка становится предельно измельченной (недендритной).

Эти результаты указывают, с большой долей вероятности, на значительный вклад в эффективность модифицирования частиц  $TiB_2$ , введенных под воздействием акустической кавитации из лигатурного прутка.

Соответственно, при переходе от лабораторных плавок к опытно-промышленным была поставлена задача оценить влияние частиц диборидов титана на измельчение зерна в условиях реального производства слитков больших диаметров, учитывая масштабный фактор.

Исследование проводили при литье слитков диаметром 178 мм сплава АД31. Для определения эффективности воздействия частиц  $TiB_2$  сплав АД31 был дополнительно легирован цирконием, в предельно

возможной концентрации, не вызывающей образование первичных интерметаллидов при данных условиях литья.

Результаты исследования изменения характера зеренной структуры слитков сплава АД31с цирконием представлены в табл. 3. Было определено, что литье сплава АД31 с введением прутка AlTi5% (из расчета 0,03 %Ti) в отсутствие диборидов титана, не приводит к улучшению степени модифицирования по сравнению с модифицирующим эффектом циркония, и размер зерна остается на уровне 200-210 мкм даже при использовании УЗО.

Хорошо видно, что при введении дополнительных зародышей кристаллизации в виде алюминидов и диборидов титана (из расчета 0,02 %Ti) лигатурным прутком AlTi5%B1% при кавитационном воздействии, структура слитка измельчается с 200 до 120 мкм, но при этом сохраняется дендритный характер.

Таблица 3

Зависимость величины зерна от технологии модифицирования при литье слитка сплава АД31 диаметром 178 мм

Наличие кавитационного воздействия	Концентрация Ti, введенная прутком, %	Средний размер зерна, мкм	Доверительный интервал ( $\alpha = 0,05$ )
-	-	210	± 8,32
+	-	200	
+	0,03 (Al-Ti)	210	
+	0,02 (Al-Ti-B)	120	± 4,16
-	0,03 (Al-Ti-B)	60	± 2,07
+	0,03 (Al-Ti-B)	50	± 1,88

Увеличение расхода лигатурного прутка (из расчета 0,03 %Ti) даже без воздействия ультразвука позволило ещё сильнее измельчить зерно в слитке и получить уже смешанную структуру с размером зерна 60 мкм. Тогда как, дополнительное воздействие ультразвуком в зоне введения прутка привело к достижению в слитке недендритной структуры с размером недендритного зерна равным 50 мкм.

Сплав В65

Исследование проводили при литье слитков диаметром 145 мм сплава В65 на основе системы Al-Cu. Результаты опытно-промышленного литья слитков сплава В65 представлены в табл. 4 на рис. 2. Исследование структуры слитков, отлитых по стандартной технологии без УЗО и модифицирующего прутка показало, что по сечению слитков присутствует ярко выраженная разнотерность. Размеры дендритного зерна на расстоянии половине радиуса достигали 460 мкм (рис. 2а) и 360 мкм в центре. Кавитационная обработка потока расплава без введения модификатора позволило получить более равномерное зерно по сечению слитка. Так в центре размер зерна составил 300 мкм, а на расстоянии половине радиуса 325 мкм.

Таблица 4

Зависимость величины зерна от технологии модифицирования при литье слитка сплава В65 диаметром 134 мм

Наличие кавитационного воздействия	Концентрация Ti, введенная прутком, %	Средний размер зерна, мкм		Доверительный интервал ( $\alpha = 0,05$ )
		½ радиуса	центр	
-	-	460	360	$\pm 16,63$
+	-	325	300	$\pm 12,47$
+	0,02 (Al-Ti)	210	190	$\pm 8,32$
-	0,01 (Al-Ti-B)	80	70	$\pm 2,44$
+	0,01 (Al-Ti-B)	55	50	$\pm 1,88$
+	0,005 (Al-Ti-B)	88	86	$\pm 2,44$

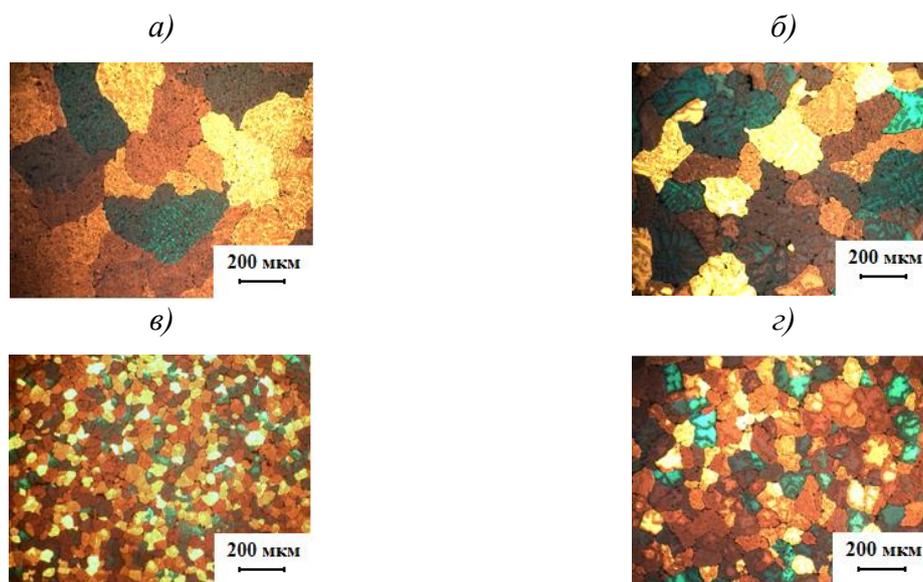


Рис. 2 – Типовая структура слитков сплава В65, отлитых: без УЗО и без прутка (а), с УЗО и прутком AlTi5% (б), с УЗО и прутком AlTi5%B1% (в, г);  
в – с 0,01 %Ti, г – с 0,005 %Ti

*Световая микроскопия, поляризованный свет*

Воздействие УЗО совместно с введением модификатора AlTi5% (добавление в состав сплава до 0,02 % Ti) (рис. 2б) измельчает зерно в два раза (до 210 мкм) и одновременно снижает разносторонность по сечению, не изменяя дендритного строения зерна. Модифицирование прутком AlTi5%B1% в зону кавитации (с введением в состав сплава дополнительно 0,01% Ti) создает принципиально новый эффект модифицирования – в слитке формируется недендритная структура размером 55 мкм (рис. 2в). В тоже время, при экономном использовании лигатурного прутка AlTi5%B1% (дополнительное введение 0,005 % Ti) в зону кавитации приводит к формированию структуры близкой к недендритной (рис. 2г) с размером зерна 88 мкм. Аналогичное модифицирование прутком AlTi5%B1% без кавитационной обработки, по данным работы [11], приводит только к измельчению дендритного зерна по сравнению с исходным: в центре слитка размер зерна составляет 110 мкм, а на периферии – 155 мкм.

Таким образом, сравнение результатов по влиянию модифицирующих прутковых лигатур AlTi5% и AlTi5%B1% при опытно-

промышленном литье слитков алюминиевых сплавов 1310 и В65 показало, что частицы  $TiB_2$  вносят определяющий вклад в модифицирование структуры слитка. Полученные данные подтверждаются экспериментальными исследованиями, проведенными на образцах при переплаве лигатуры  $AlTi3\%V1\%$  с УЗО по различным технологическим схемам.

Так, по данным работы [12], за счет кавитационного воздействия происходит дробление агломератов частиц  $TiB_2$  с последующим увеличением центров зернозарождения. На рис. 3 представлены характерные структуры исходного лигатурного прутка (рис. 3а) и переплава прутка до (рис. 3б) и после (рис. 3в) ультразвукового воздействия. Видно, что размеры частиц  $TiB_2$  после УЗО не изменяются, а их скопления становятся менее плотными. Первичные интерметаллиды  $Al_3Ti$ , присутствующие в виде пластин, дробятся, их длина уменьшается в  $2 \div 3$  раза, а форма и размер равноосных интерметаллидов не меняется.

В результате, проведенные исследования по изучению влияния УЗО потока расплава с одновременном введением прутка модифицирующей лигатуры состава  $AlTiV$ , позволяют спрогнозировать, что при литье слитков алюминиевых сплавов, независимо от их размеров, возможно достигать требуемого уровня модифицирования при снижении объемов используемой лигатуры.

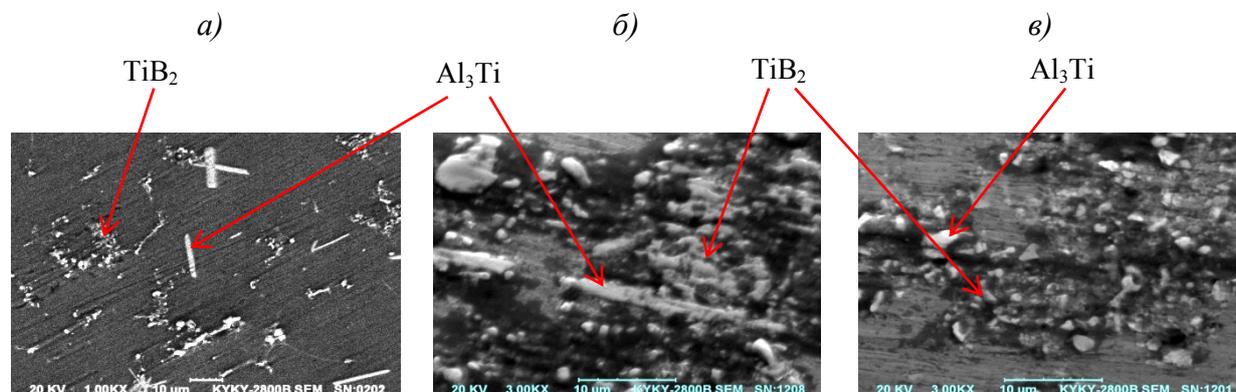


Рис.3 – Структура лигатурного прутка состава  $AlTi3\%V1\%$  : а – исходный пруток, б – переплав без ультразвукового воздействия, в – переплав с ультразвуковым воздействием

*Растровая электронная микроскопия*

Проверка данного утверждения была проведена при многокристаллизационном литье малолегированного сплава АМг2,5 (5052) на основе системы Al-Mg.

Сплав 5052

Результаты исследования структуры слитков сплава 5052 сечением 600x1630 мм, отлитых в промышленных условиях завода «РУСАЛ», в зависимости от условий модифицирования представлены в табл. 5 и на рис. 4. При литье по стандартной технологии модифицирующий пруток вводили из расчета 1 кг/т.

Величина зерна в периферийной зоне слитка (рис. 4а, б) имеет меньшую величину по сравнению с центральной зоной (рис. 4в, г), как в случае с УЗО потока расплава, так и при литье по стандартной технологии. Средний размер зерна при литье без УЗО в периферийной части слитка равен 110 мкм и 130 мкм в центральной зоне (рис. 4 а, в) и при литье с УЗО 100мкм и 120 мкм (рис. 4 б, г) соответственно.

Таблица 5

Влияние комплексного модифицирования на структуру слитков сплава 5052

Наличие кавитационного воздействия	Концентрация Ti, введенная прутком, %	Средний размер зерна, мкм		Доверительный интервал ( $\alpha = 0,05$ )	
		центр	периферия		
-	0,005	130	110	± 4,16	
+	0,0025	120	100		
-	0,006	120	85*	± 4,16	*± 2,44
+	0,006	105	75*		
+	0,003	115	75*		

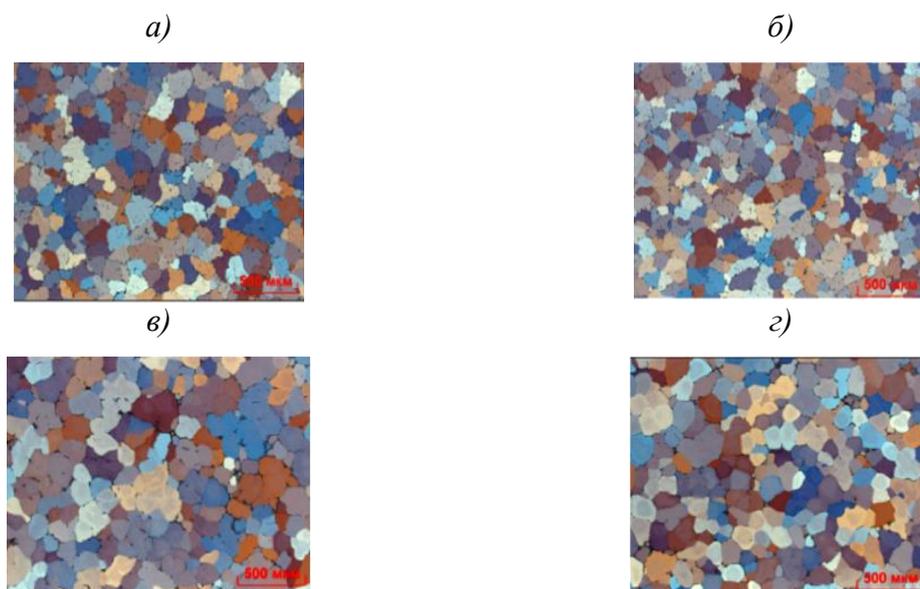


Рис. 4 – Типовая структура слитков сплава 5052 в периферийной (а, б) и центральной (в, г) зонах; без УЗО (а, в), с УЗО (б, г)

*Световая микроскопия, поляризованный свет*

Увеличение количества модификатора, вводимого в поток расплава в условиях кавитационного воздействия (в расчете на 0,001 %Ti) позволило измельчить зерно до 105 мкм на периферии и до 75 мкм в центре слитка. Тогда как, экономное использование (на 50%) модифицирующего прутка AlTi5%B1% при сохранении величины зерна в центральной части слитка увеличило зерно на периферийной части до 115 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют, что снижение расхода модифицирующего прутка AlTi5%B1% на 50 % при одновременной УЗО расплава позволяет сохранить в слитках сплава 5052 сечением 600×1630 мм зеренную структуру аналогичную структуре, полученной при модифицировании по стандартной технологии. Это становится возможным за счет увеличения центров кристаллизации, вследствие интенсивного дробления существующих в лигатурном прутке агломератов частиц TiB<sub>2</sub>.

## Заключение

Исследование совместного влияния ультразвукового воздействия и модификаторов в виде прутков, содержащих соединения боридов титана, при внепечном модифицировании на структуру слитков малолегированных алюминиевых сплавов показано, что:

– модифицирующий эффект лигатурных прутков AlTi5%B1% повышается в два раза, в том числе и при многокристаллизационном литье, за счет образования большего количества изолированных частиц TiB<sub>2</sub>;

– в случае мощного кавитационного воздействия на поток расплава алюминиевых сплавов в процессе модифицирования лигатурой AlTi5%B1% достигается достаточно равномерная по сечению слитка зеренная структура, с возможностью предельного её измельчения.

*Авторы выражают благодарность д.т.н. Эскину Г.И. за помощь в проведении работы и обсуждении полученных результатов.*

*Работа выполнялась по государственному заданию №075-00745-19-00 и в рамках проекта НИОКР ООО «РУСАЛ ИТЦ».*

## Литература

1. Schloz, J.D. Fundamentals of Grain Refining Aluminum Alloys / J.D. Schloz // Light Metal Age. – 2010. – No 8. – P. 30–37.
2. Макаров, Г.С. Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования / Г.С. Макаров. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2011. – 528 с.
3. Wang X., Han Q. Grain refinement mechanism of aluminum by Al–Ti–B master alloys // Light Metals. 2016 / Ed. E. Williams. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016. P. 189–193.

4. Wang E., Liu S., Nie J., Wang T., Liu X. A new kind of Al–5Ti– 0.3C master alloy and its rening performance on 6063 alloy // TMS 2015, Annual Meeting and Exhibition, Orlando, FL. 2015. P. 961–964.

5. Liu X., Liu Y., Yan D., Han Q., Wang X. Aluminum alloys with tailored TiB<sub>2</sub> particles for composite applications // TMS 2017, Annual Meeting and Exhibition. 2017. San Diego, CA.P. 181–186.

6. Эскин Г. И., Бочвар С. Г., Ялфимов В. И. К вопросу о формировании недендритной структуры в слитках алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2010. № 1. С. 38–43.

7. Эскин Г. И. К условиям формирования недендритной структуры в слитках и гранулах легких и жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. 2013. № 4. С. 147–159.

8. Бочвар С.Г. О новой концепции предельного измельчения структуры слитков алюминиевых сплавов в процессе непрерывного литья за счет внепечного модифицирования и акустической обработки потока расплава // Технология легких сплавов. 2011. № 1. С. 12–21.

9. ГОСТ 4784 - 97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. — Введ. 01.07.2000.

10. ГОСТ 21073.0-75 «Металлы Цветные. Определение величины зерна. Общие требования». Введ. 01.07.1976.

11. Телешов В.В., Ходаков С.П., Захаров В.В. и др. Влияние технологии литья и термической обработки на структуру и свойства слитков сплава В65 // Технология легких сплавов. 2007. № 4. С. 21–30.

12. Бочвар С.Г., Эскин Г.И. Акустическая кавитация – эффективный способ предельного измельчения зеренной структуры алюминиевых сплавов при внепечном модифицировании расплава // Технология легких сплавов. 2012. № 1. С. 9–17.

УДК 620.192

Иванов А.Д., к.т.н.<sup>1</sup>; Минаев В.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Вишняков Г.Н.<sup>1</sup>, д.т.н.; Левин Г.Г.<sup>1</sup>, д.т.н.

**Методы интерферометрии и структурированного света  
для контроля геометрических характеристик изделий  
аддитивных технологий**

[academi@ya.ru](mailto:academi@ya.ru), [minaev@vniiofi.ru](mailto:minaev@vniiofi.ru), [vish@vniiofi.ru](mailto:vish@vniiofi.ru), [levin@vniiofi.ru](mailto:levin@vniiofi.ru)

<sup>1</sup> *ФГУП Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Опτικο-Физических измерений, Москва*

***Аннотация:***

*В докладе представлены результаты экспериментальных исследований по измерению формы и определению дефектов в изделиях аддитивного производства оптическими методами.*

***Ключевые слова:***

*шерография, дефектоскопия, оптика спеклов, напряженные состояния, структурированный свет*

## **Введение**

Для контроля качества изделий, произведенных с помощью аддитивных технологий, зачастую необходимо сравнить результат измерений геометрических параметров конкретных изделий с математической моделью, разработанной в САД-системе. При этом измерения дефектов, скрытых напряжений, структуры изделий должны быть переданы в САЕ-систему для принятия решения о годности изделия или разработки алгоритма и технологии его дальнейшей обработки. Таким образом, измерительная система должна иметь потенциальную возможность быть встроенной в единый производственный комплекс.

Чрезвычайно важно осуществлять контроль деталей, формируемых с использованием аддитивных технологий, на наличие дефектов. В силу особенностей физических процессов, происходящих при формировании таких изделий, в них могут возникать не только дефекты, обычно свойственные применяемым материалам, но и поля механических напряжений. Учитывая, что использование аддитивных технологий наиболее целесообразно при изготовлении дорогих изделий сложной формы и с заданными свойствами, контроль за технологическими процессами и диагностика конечных изделий является одним из ключевых звеньев в широком распространении этих технологий.

В настоящее время активно используются оптические профилометры для бесконтактных измерений формы поверхности трехмерных (3D) объектов в различных областях науки, промышленности и искусства. Профилометры в машиностроении служат для контроля формы и размеров деталей, детектирования дефектов на поверхности изделий. В различных областях промышленного дизайна и искусства профилометры применяются для быстрого прототипирования, детального сканирования и создания точных копий изделий, предметов или отдельных их частей. В настоящее время имеются различные способы получения изображений

поверхностей с помощью структурированного света [1], особенностью которых является возможность измерения формы диффузно-отражающих поверхностей, какими и являются в большинстве изделия, изготовленные с помощью аддитивных технологий. В основе данного метода измерений лежит принцип триангуляции, заключающийся в измерении формы по искажению проецируемой на объект структуры, как правило в виде полос. С этой целью для активного освещения объекта измерений используются специально разработанные двухмерные шаблоны (транспаранты) с изменяющейся в пространстве пропускающей способностью, подсвечиваемые с помощью светодиодов, или специальные самосветящиеся микродисплеи. Вычисление профилей трехмерных поверхностей производится путем анализа изображений объекта в структурированном свете с использованием различных принципов и алгоритмов структурированного света [2]. Применяя методы контроля с использованием структурированного света возможно проводить быстрые измерения формы изделий аддитивных технологий.

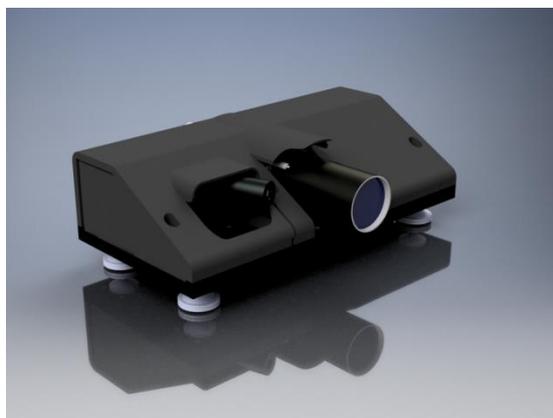
Следующий оптический метод носит название шерография или сдвиговая спекл-интерферометрия. Шерография является современным бесконтактным методом неразрушающего контроля изделий аддитивных технологий. Самое распространенное применение данного метода – качественное определение дефектов в материале [3]. Получая последовательные измерения поверхности материала при его нагружении, с помощью данного метода можно обнаружить и количественно оценить его напряженно-деформированное состояние [4]. В 2017 году в России начал действовать ГОСТ Р 56795-2015 «Композиты полимерные. Шерография полимерных композитов, материалов внутреннего слоя "сэндвич"-конструкций и изготовленных намоткой сосудов, работающих под давлением». Стандарт устанавливает процедуру неразрушающего контроля методом шерографии однослойных и многослойных

микроформных или волокнистых полимерных композитов, сотовых или пенных материалов внутреннего слоя "сэндвич"-конструкций. Методы, описываемые в данной работе, соответствуют указанной стандартизированной методике. Для калибровки шерографа в работе используется нагрузочное устройство в виде деформируемой мембраны.

### Описание методики исследования

Во ФГУП «ВНИИОФИ» были разработаны прототипы средств измерений для измерения формы поверхности и деформации изделий. На рисунке 1 приведен внешний вид устройств.

*а)*



*б)*



Рис. 1 – Внешний вид устройств.  
*а* – шерограф; *б* – профилометр

Также были разработаны программные средства обработки изображений для пространственных и временных методов расшифровки интерферограмм. Воспроизведены алгоритмы фильтрации изображений и сшивки фазы.

Шерография занимает особое место в оптической дефектоскопии. При помощи шерографии исследуют поверхность материалов, которую последовательно подвергают деформации (нагрузке) для выявления внутренних дефектов посредством анализа поля деформаций, что позволяет находить такие распространенные дефекты в материалах как

непроклеи и отслоения. В данном методе используется схема интерферометра Майкельсона со «сдвиговой» оптикой, где с помощью наклона одного из зеркал в оптической схеме создается два поперечно сдвинутых изображения. Преимуществом данного метода является возможность изменения чувствительности прибора, изменяя длину сдвига изображения [5].

Для исследований может использоваться материал, имеющий шероховатость поверхности порядка длины волны или больше. Кроме того, необходимо как минимум две экспозиции: до деформации и после. При использовании метода фазовых шагов каждая экспозиция содержит несколько интерферограмм. Для получения фазового изображения в данной работе использовался метод фазовых шагов [6], количество шагов равнялось 5. Главные преимущества метода фазовых шагов состоят в высокой точности реконструкции фазы и меньшем количестве шумов по сравнению с пространственными методами.

В работе для исследования дефектов материалов в нагруженном состоянии и реконструкции поля деформаций была реализована следующая последовательность получения и обработки изображений:

- получение 5 сдвиговых спекл-интерферограмм, по которым реконструировалось фазовое изображение (несчитая фазы) в исходном (ненагруженном) состоянии;
- получение 5 сдвиговых спекл-интерферограмм, по которым реконструировалось фазовое изображение (несчитая фазы) в нагруженном состоянии;
- вычитание фазовых изображений в нагруженном и исходном состоянии;
- обработка изображения методом синус-косинусной фильтрации (30 итераций);
- сшивка фазы для получения производной от деформации [7].

Восстановление фазы для профилометра, где используется структурированный свет, проводится теми же методами, что и в интерферометрии, а именно, методом фазовых шагов и методом фурье-преобразования (FTP – Fourier Transform Profilometry) [8]. В методе фазовых шагов требуется регистрация как минимум трех интерференционных изображений объекта при различных величинах сдвига полос. Поэтому его использование для исследования динамических объектов проблематично. Для метода фурье-преобразования достаточно одного изображения, поэтому его широко используют при исследовании нестационарных объектов. Метод фурье-профилометрии обладает очевидным преимуществом при регистрации данных в реальном времени и 3D-измерениях динамических процессов. Основные этапы обработки полученных изображений методом фурье-преобразования включают:

- прямое преобразование Фурье интерферограммы объекта. Так как изображение объекта промодулировано системой полос, то его пространственный спектр будет иметь ярко выраженные пики (порядки) вблизи частот, кратных частоте полос;

- пространственную фильтрацию спектра объекта полосовым фильтром, выделяющим только +1-ый или –1-ый порядок в спектре;

- обратное преобразование Фурье, в результате которого получают матрицу комплексных чисел, аргументы которых равны искомой фазе.

Для реконструкции формы поверхности объекта методом фурье-синтеза использовалась многокурсовая оптическая схема проекции полос, геометрические параметры которой обеспечивают одинаковые масштабные преобразования фазы в высоту объекта в каждом из ракурсов.

### **Эксперимент**

В эксперименте по определению формы использовался профилометр, представленный на рисунке 1(б) и тестовый объект в виде усеченного конуса. Размеры тестового объекта: основание – 10×10 мм,

высота усеченного конуса – 6 мм, угол между образующей поверхностью конуса и его высотой –  $10^\circ$ . На рисунке 2 приведены изображения, полученные при помощи профилометра.

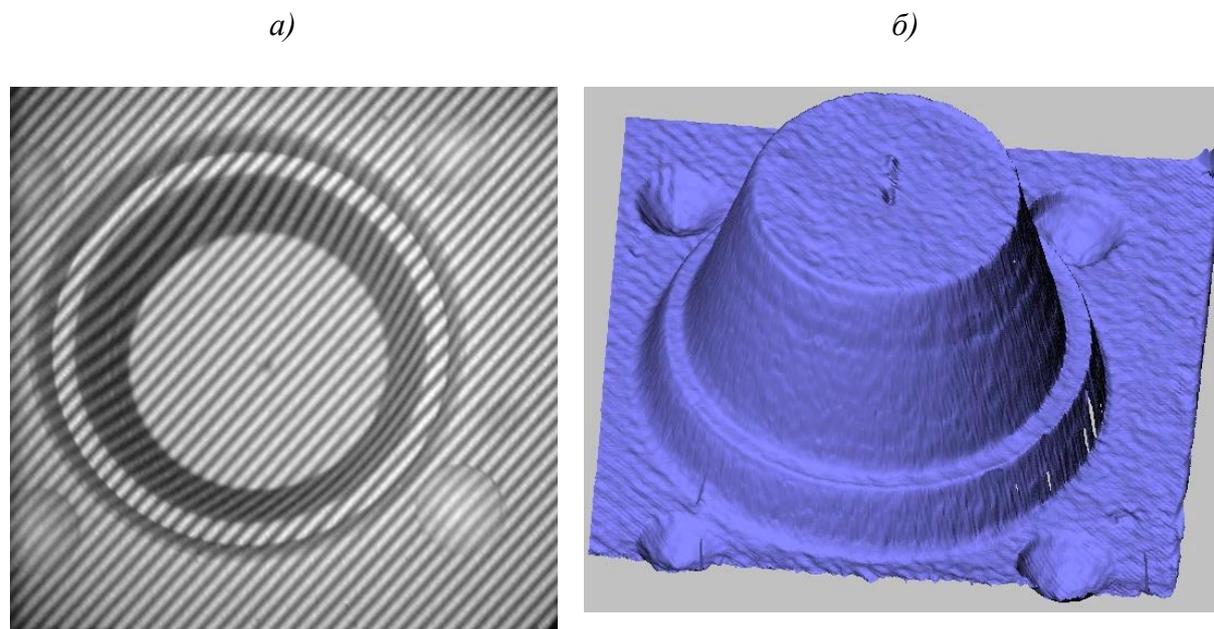


Рис. 2 – Изображение меры в структурированном свете (а) и восстановленный трехмерный профиль меры (б)

Форма поверхности, полученная при измерении сравнивалась с САD-моделью.

СКО измеренной поверхности тестового объекта от базовой в областях соответствующих плоскостей составляет 45,5 мкм, максимальное отклонение – 74,5 мкм.

Для эксперимента по определению деформации использовался шерограф, представленный на рисунке 1(а), и плоская пластина размерами 55×45 мм, с одной стороны которой имелась ячеистая структура, изготовленная методом аддитивных технологий на 3D-принтере FormLabs. В ячеистой структуре, при печати, был специально пропущен участок звеньев ячеек размерами 7×7 мм. Данный участок имитировал дефект отслоения поверхности от ячеистой подложки. Для получения деформированного состояния использовался нагрев пластины с помощью

горячего воздуха. Качественное обнаружение данного дефекта с плоской стороны пластины показано на рисунке 3.

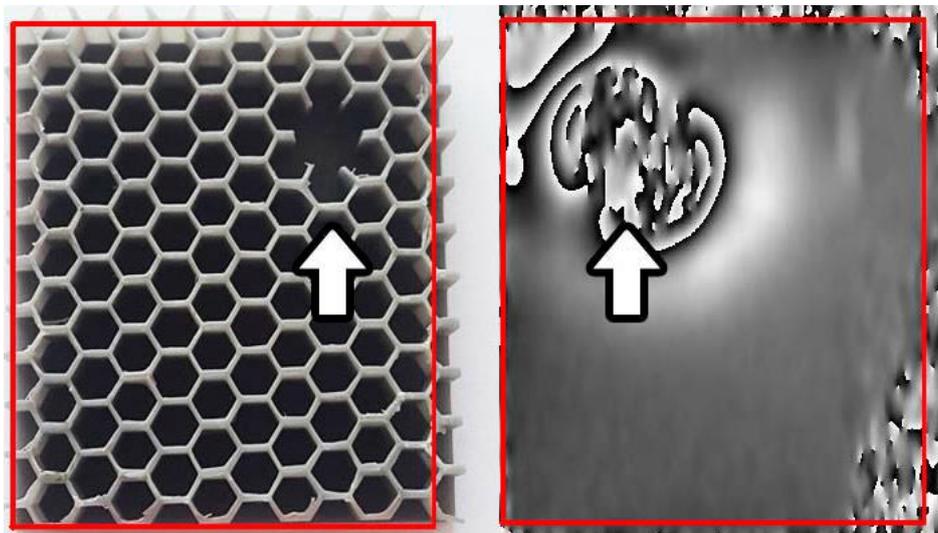


Рис. 3 – Обнаружение дефекта при деформации изделия аддитивных технологий. Обратная сторона пластины (слева), разность двух фазовых изображений фронтальной поверхности пластины (справа). Стрелкой указано место дефекта

Для определения чувствительности шерографа было использовано нагрузочное устройство представленное на рисунке 4.

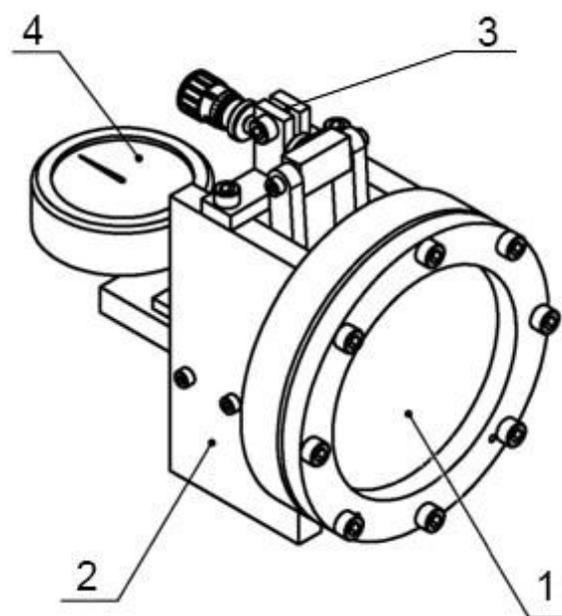


Рис. 4 – Нагрузочное устройство.  
1 – мембрана 2 – массивный корпус;  
3 – микрометрический винт; 4 – индикатор часового типа

В процессе калибровки шерографа мембрана нагрузочного устройства подвергалась деформации механическим методом, происходило последовательное поперечное нагружение с шагом в 1 мкм. На рисунке 5 приведена характерная картина несшитой фазы производной от деформации мембраны. Таким образом, можно видеть, что спекл-интерферометр способен регистрировать малые перемещения.

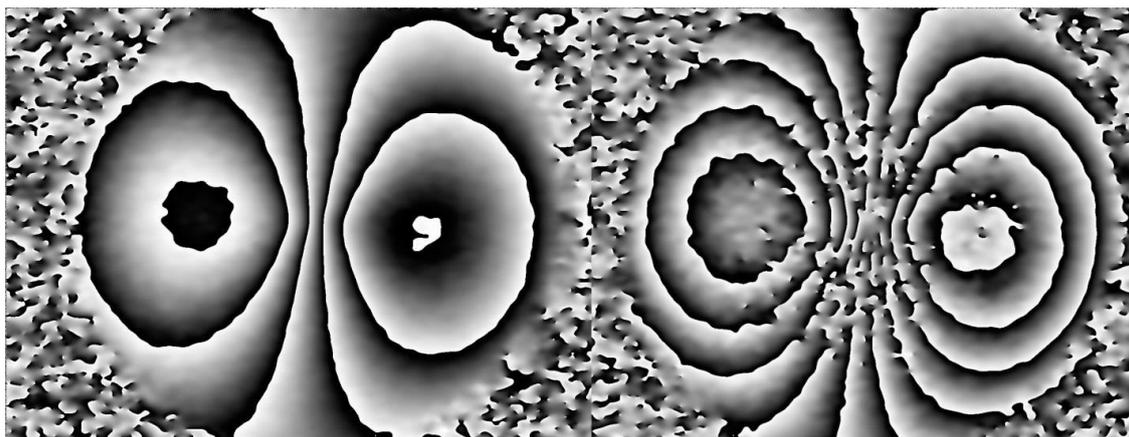


Рис. 5 – Изменение несшитой фазы при деформации объекта измерений на 5 мкм (слева) и на 10 мкм (справа)

Также было установлено, что порог чувствительности шерографа, полученный с помощью данной калибровочной мембраны составляет 0,5 мкм.

### **Выводы**

Разработана 3D-камера, опробована методика измерения формы объекта при помощи структурированного света. Приведены экспериментальные результаты определения деформаций изделий от механических и тепловых воздействий. Продемонстрирован бесконтактный поиск дефектов и напряженно-деформированных состояний в изделиях аддитивного производства. Представлены меры для калибровки сдвигового спекл-интерферометра и 3D-камеры. Оценена чувствительность описанных оптических методов.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения №14.625.21.0041 от 26.09.17 (уникальный идентификатор RFMEFI62517X0041).*

#### Литература

1 Jason Geng "Structured-light 3D surface imaging: a tutorial" / Advances in Optics and Photonics. - 2011. - V.3. - No.2. - P. 128–160.

2 Z.H. Zhang, "Review of single-shot 3D shape measurement by phase calculation-based fringe projection techniques" / Optics and Lasers in Engineering.- 2012. - Vol.50 - P. 1097–1106.

3 Steinchen W. Digital Shearography: Theory and Application of Digital Speckle Pattern Shearing Interferometry / W. Steinchen, L. Yang. — Bellingham: SPIE Press, 2003. — 330 p.

4 Xie X. Simultaneous measurement of deformation and the first derivative with spatial phase-shift digital shearography / X. Xie, N. Xu, J. Sun, Y. Wang, L. Yang // Optics Communications. — 2013. — Vol 286 — P. 277–281.

5 Waldner S. P. Quantitative strain analysis with image shearing speckle pattern interferometry / phd thesis — 2000. — pp. 144.

6 Vishnyakov G. Advanced method of phase shift measurement from variances of interferogram differences / G. Vishnyakov, G. Levin, V. Minaev, N. Nekrasov // Applied Optics. — 2015. — Vol 54. — № 15. — P. 4797–4804.

7 Herraез M.A. Fast two-dimensional phase-unwrapping algorithm based on sorting by reliability following a noncontinuous path / M.A. Herraез, D.R.

Burton, M.J. Lalor, M.A. Gdeisat // Journal Applied Optics. — 2002. — Vol 41. — № 35. — pp. 7437.

8 Xianyu S., Wenjing C. Fourier transform profilometry: a review // Optics and Lasers in Engineering. – 2001. – V.35. – P.263–284.

УДК 621.74.011

Качалов А.Ю.<sup>1</sup>; Баженов В.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Белов В.Д.<sup>1</sup>, д.т.н.;  
Матвеев С.В.<sup>1</sup> к.т.н.; Фадеев А.В.<sup>1</sup>.

## **Определение коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава ВТ20Л и графитовой формой**

[kachalov@ic-ltm.ru](mailto:kachalov@ic-ltm.ru)

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

### ***Аннотация:***

*Для получения адекватных результатов моделирования литейных процессов в данной работе был определен коэффициент теплопередачи между графитовой формой и титановым сплавом ВТ20Л в процессе его затвердевания.*

### ***Ключевые слова:***

*коэффициент теплопередачи, ProCast, графитовая форма, теплофизические свойства, процесс затвердевания*

## **Введение**

Развитие аэрокосмической отрасли в современной России является одной из важнейших целей политики государства, так как имеет большое общеэкономическое и научное значение. В последние годы наблюдается тенденция увеличения доли титановых сплавов, применяемых в этой отрасли, а требования, предъявляемые к габаритным изделиям из них, постоянно растут.

В качестве материала для литейных форм для тонкостенных крупногабаритных отливок можно использовать прессованный в блоки графит [1]. Его обрабатывают на многокоординатных станках с ЧПУ для получения элементов формы, которые затем собираются воедино. После заливки и остывания металла отливку из литейной формы извлекают, путем разборки литейной формы, разрушая при этом невыемные части формы. Такой подход даёт возможность получать отливки практически любой конфигурации.

Для снижения затрат на разработку технологии и сроков запуска в производство отливок используют моделирование процессов литья. Зарубежные программные продукты являются лидерами на рынке в этой области. Однако базы данных теплофизических свойств и граничных условий в этих программах недостаточны и даны в основном для импортных материалов. Для получения адекватных результатов моделирования целесообразно использовать наиболее достоверные данные, особенно для сложных по конфигурации отливок. Теплофизические свойства сплавов с достаточной для моделирования точностью можно рассчитать с использованием термодинамических баз, встроенных в системы компьютерного моделирования. Однако при этом нужно знать граничные условия, наиболее важным из которых является коэффициент теплопередачи между отливкой и формой ( $h$ ). Его значения колеблются в широком диапазоне в зависимости от условий, в которых

происходит теплопередача. Например, для одних и тех же сплавов коэффициент теплопередачи при литье прокаткой [2] и литье под давлением [3] выше, так как в таких процессах наблюдается более тесный контакт с формой. Также влияет шероховатость поверхности формы, атмосфера в зазоре отливка – форма [4] и величина зазора между поверхностями отливки и формы, который появляется и изменяется при усадке сплава отливки и тепловом расширении материала формы [5].

В редких случаях удастся достаточно точно определить коэффициент теплоотдачи теоретически. Как правило, он определяется экспериментально. Наиболее популярный метод основан на определении температуры разогрева формы и температуры сплава отливки в момент заливки, кристаллизации и охлаждения [6]. Затем создают математическую модель этого процесса, подбирая значения коэффициента теплопередачи, такие, чтобы разница между экспериментальными результатами и расчетными значениями температур была минимальной. Эту разницу характеризует функция ошибок  $Err$ .

В общем виде эта функция описывается уравнением (1) [7, 8]:

$$Err = \sum_{i=1}^n (t_p^i - t_{\text{Э}}^i)^2, \quad (1)$$

где  $t_p$  и  $t_{\text{Э}}$  – расчётная и экспериментально определённая температура в форме и отливке, °С;

$n$  – количество измерений.

При температуре выше ликвидуса коэффициент теплопередачи может значительно отличаться от значений  $h$  при температурах ниже солидуса. Поэтому для повышения адекватности моделирования значение коэффициента теплопередачи представляют как зависимость от времени [9, 10] или температуры [11, 12].

Целью работы было определить значение коэффициента теплопередачи между литейной формой, изготовленной путем фрезерования из графитового блока марки ГМЗ, и цилиндрической отливкой из титанового сплава ВТ20Л.

### **Материалы и методики исследования**

**Методика приготовления расплава ВТ20Л, получения отливки и записи температур формы и отливки.**

Плавку и разливку производили в вакуумном индукционном плавильно-литейном комплексе ВИП-4-20 в лаборатории вакуумной плавки и литья кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС».

В эксперименте использовали плавильный тигель из графита ГМЗ (ТУ 48-4802-86-97), на дно которого загружалась навеска 2,5 кг готового титанового сплава ВТ20Л (ТУ 1-92-184-91). В печи создавался вакуум 1,3-0,13 Па, процесс плавки длился 90 минут. Контроль температуры осуществляется бесконтактным пирометром с пределом измерений до 2000 °С. Литьё в графитовую форму производилось при 2000 °С.

Запись показаний термопар, размещенных в форме и отливке, выполняли с помощью 12-и канального термоизмерителя ВТМ-4208SD («Lutron», Израиль) с интервалом в 1 секунду в течение 1200 с.

### **Методика изготовления графитовой формы**

Графитовую форму изготавливали из графита марки ГМЗ путем фрезерования графитовых блоков. Она состояла из 4 частей. Схема расположения термопар в ней представлена на рисунке 1. Термопары размещали по высоте на двух уровнях: нижний уровень – термопары  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  (между частями формы I и II); верхний уровень – термопары  $T_6$ ,  $T_7$ ,  $T_8$ ,  $T_9$  (между частями формы II и III). Расстояние между нижним и верхним уровнями по вертикали составляло 40 мм. От рабочей поверхности формы до термопар расстояние составляло:  $T_1$  и  $T_6$  – 2 мм;  $T_2$

и  $T_7$  – 5 мм;  $T_3$  и  $T_8$  – 10 мм;  $T_4$  и  $T_9$  – 20 мм. Термопара  $T_5$  помещалась в керамическую трубку, и ее спай находился в полости формы на расстоянии 10 мм от рабочей её поверхности. Между III и IV частями формы была обеспечена теплоизоляция с помощью каолиновой ваты, чтобы осуществлять теплопередачу только в радиальном направлении, без существенного влияния на нее верхней массивной части формы (заливочной воронки).

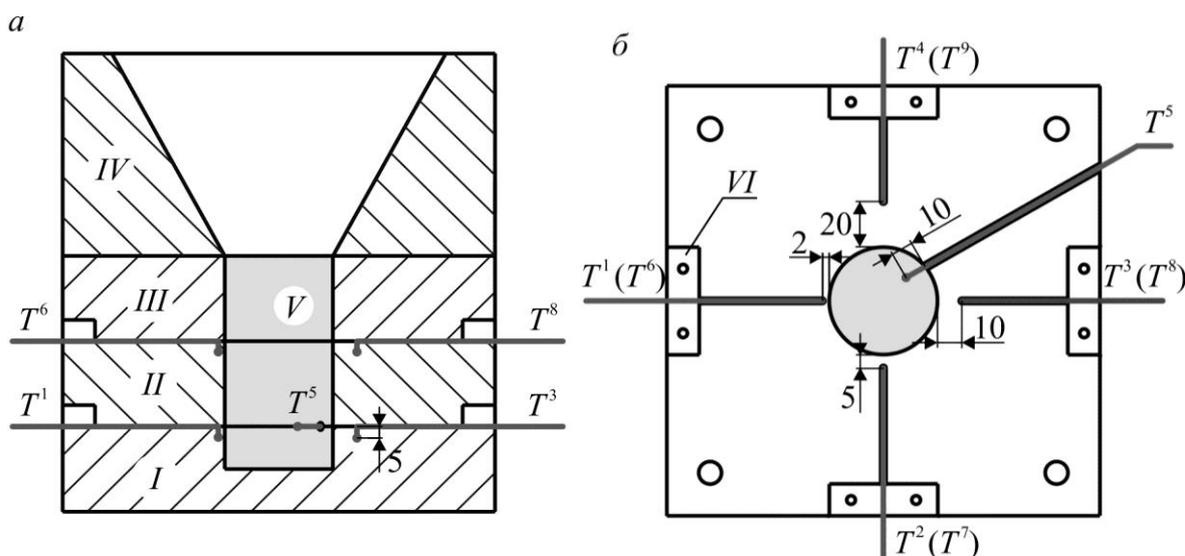


Рис. 1 – Схема расположения термопар в форме  
а – продольный разрез формы (I–IV – части формы, V – отливка);  
б – вид сверху на плоскость разреза формы (VI – элемент крепления термопары)

Фиксация термопар осуществлялась с помощью графитовых элементов VI, крепящихся к форме шурупами-саморезами.

### Методика моделирования процесса заливки и затвердевания отливки в СКМ ЛП «ProCast»

Для определения коэффициента теплопередачи процесс моделирования заливки и затвердевания отливки проводился в программе «ProCast 2016» («ESI Group», Франция).

Параметры моделирования были следующие:

Время заполнения формы, с .....3  
 Температура заливки расплава, °С .....2000  
 Начальная температура формы, °С .....20

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Для определения химического состава сплава использовали эмиссионный спектрометр ARL 4460. Химический состав титанового сплава BT20Л (ТУ 1-92-184-91) и состав, по которому производился расчет теплофизических свойств сплава в программе «ProCast», приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав титана марки BT20Л

Марка сплава	Содержание компонентов, %										
	Основные компоненты					Примеси					
	Ti	Al	V	Mo	Zr	Fe	Si	O	N	C	H
BT20Л (фактический)	Осн.	6,03	1,52	1,64	2,47	0,07	0,04	0,08	0,02	0,10	-
BT20Л (ТУ 1-92-184-91)	Осн.	5,50– 6,80	0,80– 2,50	0,50– 2,0	1,50– 2,50	не более					
						0,25	0,15	0,15	0,05	0,10	0,01

Несмотря на то, что сплав BT20Л известен с 1965 г., данные о его теплофизических свойствах достаточно разноречивы и неполны [13]. В связи с этим по химическому составу полученного сплава был произведен расчет в программе ProCast значений теплопроводности, энтальпии и плотности в зависимости от температуры. Результаты представлены на рисунке 2. Для того, чтобы понять, насколько хорошо соотносятся расчётные данные с опубликованными ранее, на рисунках также представлены свойства сплава системы Ti-6Al-4V, взятые из литературы [14-18].

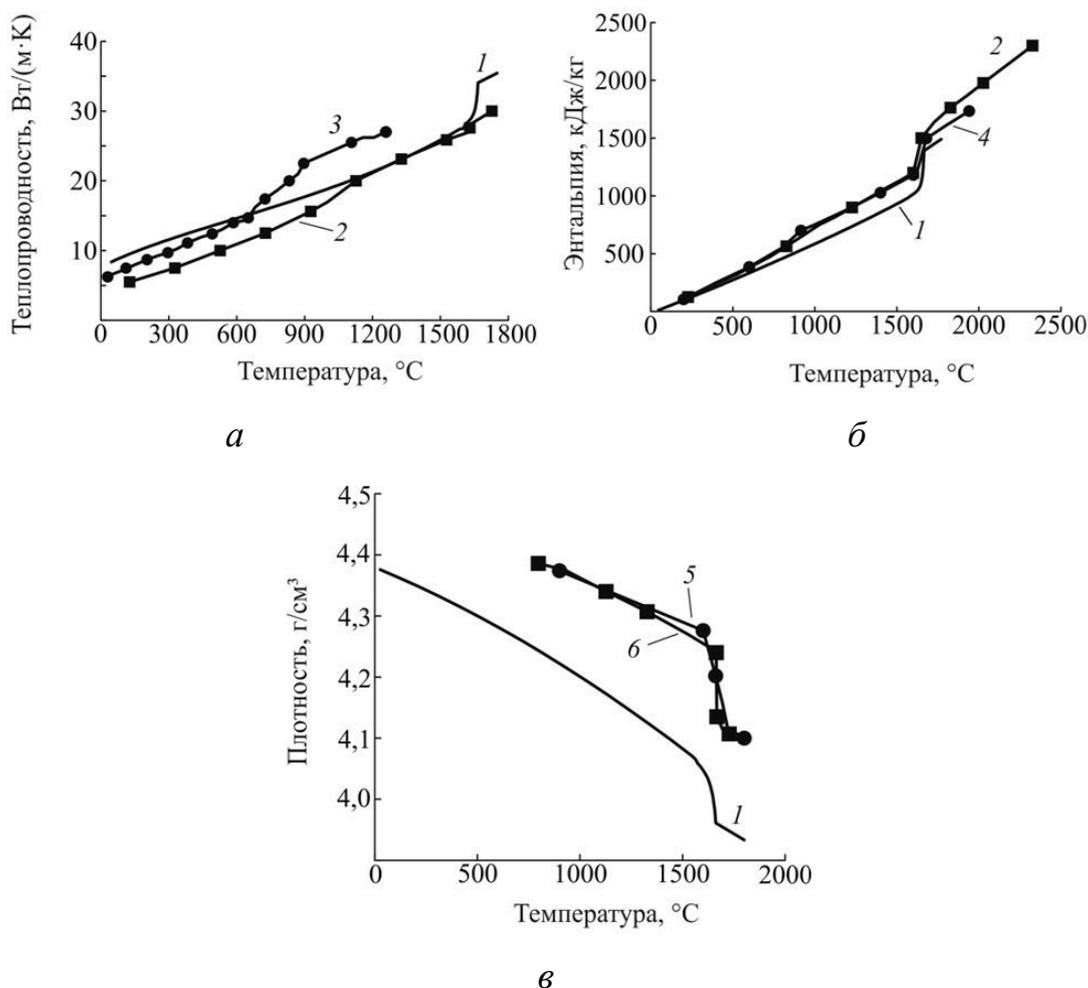


Рис. 2 – Теплопроводность (а), энтальпия (б) и плотность (в) титановых сплавов VT20Л (1) и Ti–6Al–4V (2-6) в зависимости от температуры:

1– ProCast; 2 – [14]; 3 – [15]; 4 – [16]; 5 – [17]; 6 – [18]

Значения теплопроводности сплава VT20Л для твердого и жидкого состояния в интервале температур 20 – 1800 °C изменяются от 8 до 36 Вт/(м·К), соответственно. Теплопроводность (см. рисунок 2, а), рассчитанная для интервала температур 1100 – 1600 °C в программе ProCast (линия 1), достаточно близка к определённой в работе [14] (линия 2). Также расчетные данные теплопроводности хорошо согласуются с результатами приведёнными в работе [15] (линия 3) при температуре до 800 °C. При более высоких температурах различия значительны. В целом

разница между расчётными значениями и представленными в различных литературных источниках не превышает 20 %.

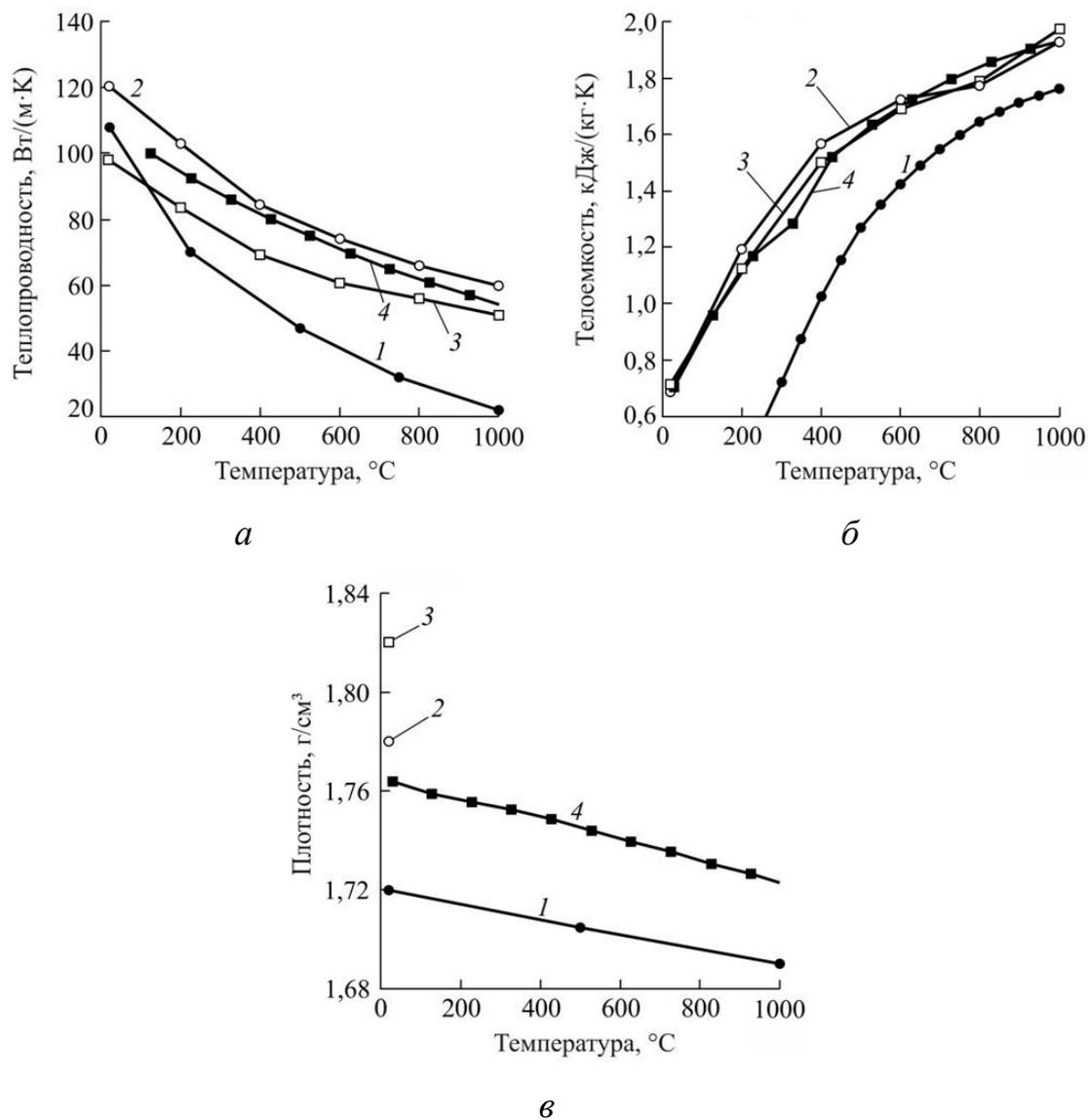


Рис. 3 – Теплопроводность (а), теплоемкость (б)

и плотность (в) графита в зависимости от температуры:

1 – ProCast; 2 – МПГ-6 [20]; 3 – SGL [20]; 4 – РОСО АХМ-5Q1 [21]

Теплофизические свойства графита из литературных источников и базы данных программы ProCast рассматривали в работе[1]. Результаты анализа представлены на рисунке 3. Для моделирования были выбраны

теплофизические свойства графита МПГ-6 [20], так как по своим характеристикам он мало чем отличается от графита ГМЗ.

Значение коэффициента теплопередачи задали в виде зависимости от температуры. Вначале в процессе заливки, затвердевания и охлаждения происходит интенсивное охлаждение отливки. Температура снижается до 300 °С и далее происходит медленное охлаждение. Поэтому коэффициент теплопередачи целесообразно определять до этой температуры. Для первого моделирования использовали значение  $h$  постоянным и равным 1000 Вт/(м<sup>2</sup>·К) для всех температур. После расчета были построены графики зависимости температуры от времени, прошедшего с момента заливки в точках размещения термопар Т<sub>1</sub>-Т<sub>9</sub>. Их сравнили с экспериментально полученными результатами в этих же точках и рассчитали функцию ошибок в каждой секунде.

Для упрощения графика зависимости коэффициента теплопередачи от температуры поверхности отливки его разбили на линейные участки между точками 300 °С, 500 °С, 700 °С, 900 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1250 °С, 1300 °С, 1350 °С, 1400 °С, 1450 °С, 1500 °С, 1550 °С, 1595 °С, 1600 °С, 1650 °С, 1665 °С, 1800 °С, 1900 °С, 2000 °С. Затем, меняя значения  $h$  с шагом 100Вт/(м<sup>2</sup>·К) в этих точках, проводили моделирование процесса литья повторно, до тех пор, пока значение функции ошибок не оказалось самым минимальным. Далее шаг был уменьшен до 50Вт/(м<sup>2</sup>·К) и проведены повторные моделирования по такому же принципу. Определили, что максимальное изменение величины  $h$  происходит в начальный период после заливки расплава, поэтому поиск коэффициентов теплопередачи производили далее до 1500 °С при шаге 10 Вт/(м<sup>2</sup>·К). А значения коэффициента теплопередачи ниже 1500 °С на данном этапе моделирования для всех температур составили 50Вт/(м<sup>2</sup>·К). Это достаточно невысокое значение, поэтому на этом участке определение коэффициентов теплопередачи производили с шагом 5 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

По результатам расчетов был построен график зависимости коэффициента теплопередачи от температуры поверхности отливки, представленный на рисунке 4.

Установлено, что при температурах расплава от начала заливки (2000 °С) до температуры ликвидуса титанового сплава коэффициент теплопередачи растет. Максимальная величина  $h$  составила 530 Вт/(м<sup>2</sup>·К) при температуре ликвидуса сплава. После того, как образовалась твердая корка между расплавом и формой,  $h$  резко упал до 70 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Далее продолжает снижаться из-за увеличения зазора между отливкой и формой.

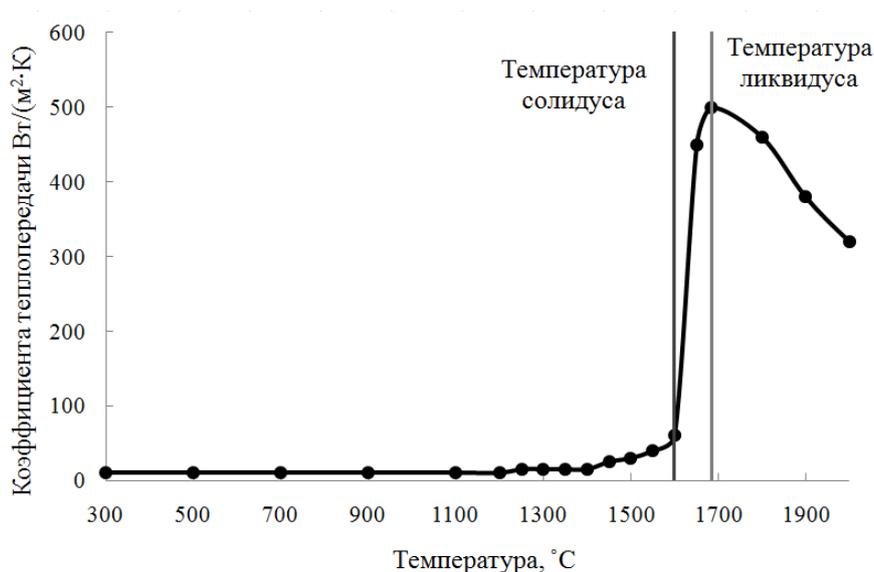


Рис. 4 – Зависимость коэффициента теплопередачи от температуры поверхности отливки при литье титанового сплава ВТ20Л в графитовую форму

На рисунках 5 и 6 отражены результаты сопоставления экспериментальных ( $T_{s1} - T_{s9}$ ) и расчетных, полученных при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки ( $T_{p1} - T_{p9}$ ),

графиков изменения температуры в зависимости от времени, прошедшего с начала заливки, для термопар  $T_1 - T_9$ .

Разница между экспериментальными и расчетными температурами в форме за небольшим исключением не превышает  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

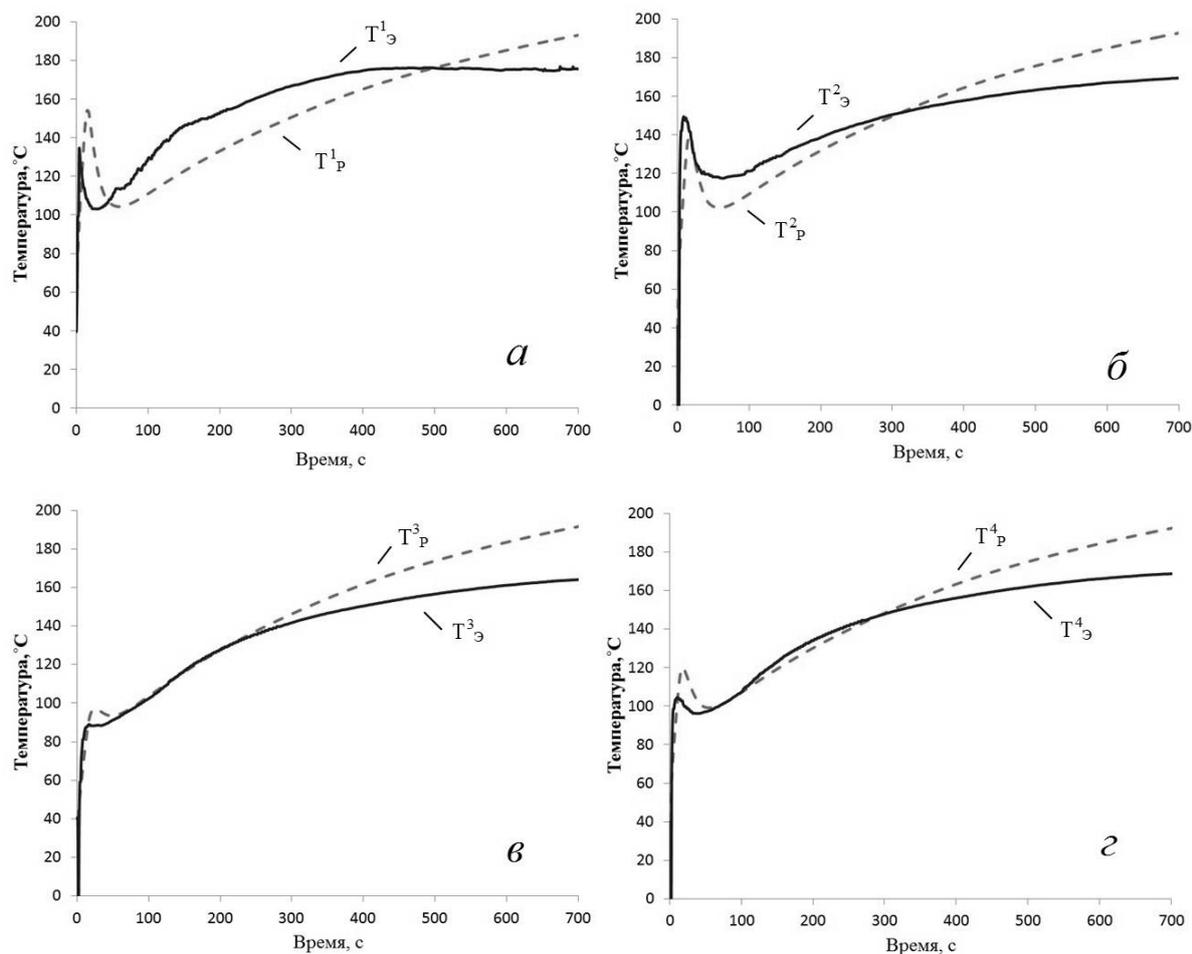


Рис. 5 – Экспериментальные ( $T_{\text{Э}}$ , сплошные линии) и полученные в процессе моделирования ( $T_{\text{P}}$  штриховые) кривые охлаждения для термопар:  $T^1$  (а);  $T^2$  (б);  $T^3$  (в);  $T^4$  (г).

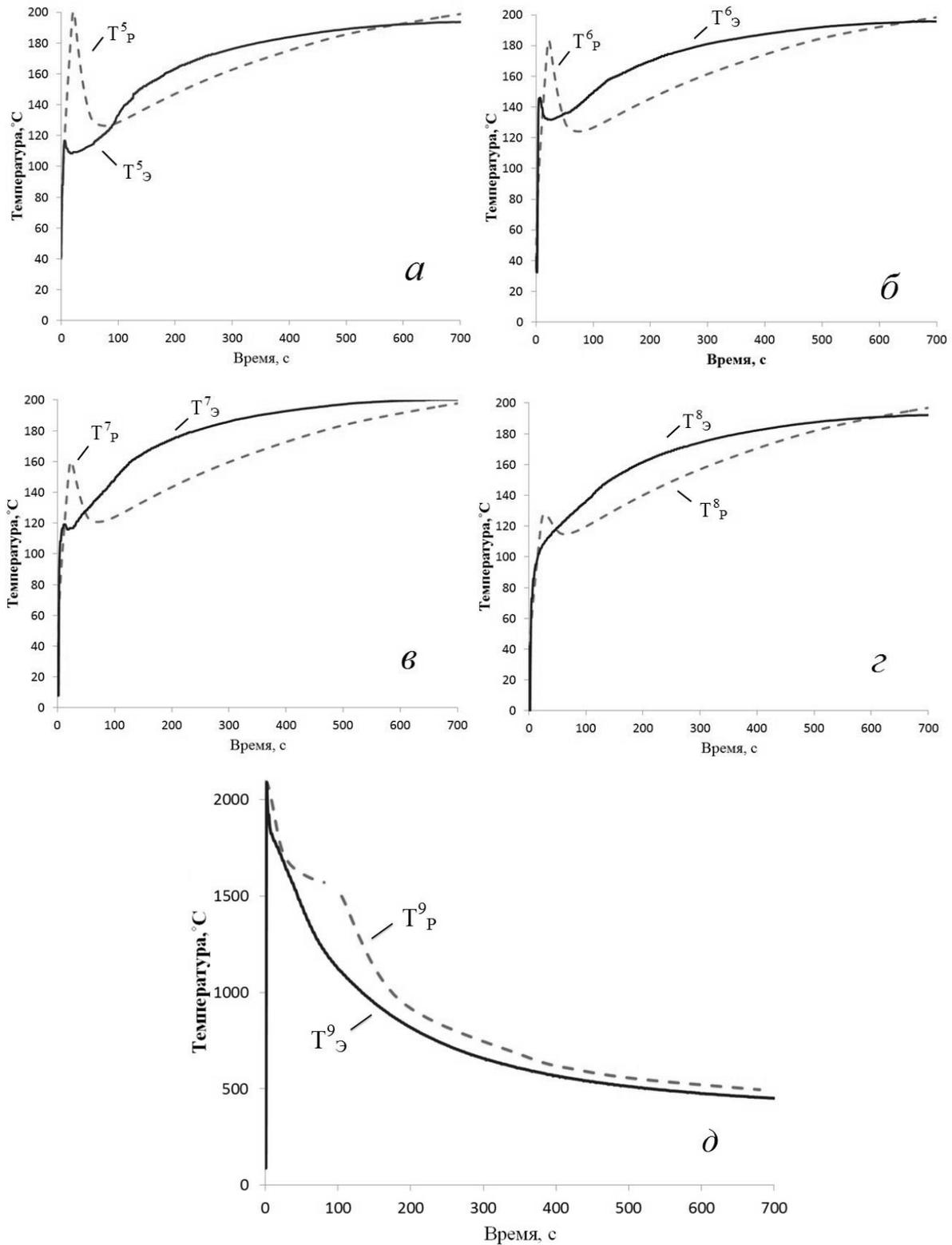


Рис. 6 – Экспериментальные ( $T_{Э}$ , сплошные линии) и полученные в процессе моделирования ( $T_{Р}$ , штриховые) кривые охлаждения для термопар:  $T^5$  (а);  $T^6$  (б);  $T^7$  (в);  $T^8$  (г);  $T^9$  (д).

Сопоставление расчетных и экспериментальных температур в форме и отливке после достижения времени 700 секунд не показано, так как по достижении этого времени разница между этими температурами остается практически постоянной и не превышает 30 °С.

Среднее значение функции ошибок составило 16,9 °С.

По найденным значениям коэффициента теплопередачи было проведено моделирование и оптимизация технологии получения отливки «Корпус внутренний». Ее изготовили, используя полученные результаты [22, 23].

### **Выводы**

В ходе работы были рассчитаны и проверены зависимости теплофизических параметров при литье в графит сплава ВТ20Л от температуры, которые затем использовали при нахождении коэффициента теплопередачи. Он рассчитан путем минимизации значения функции ошибок, которая отражала разницу между экспериментальными и полученными в процессе математического моделирования значениями температуры в форме и отливке в процессе заливки, затвердевания и охлаждения отливки. При температурах расплава от начала заливки (2000 °С) до температуры ликвидуса титанового сплава коэффициент теплопередачи растет. Максимальная величина составляет 500 Вт/(м<sup>2</sup>·К). После того, как образовалась твердая корка между расплавом и формой, величина коэффициента резко падает до 70 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Далее она продолжает снижаться из-за увеличения зазора между отливкой и формой.

В результате проведенной работы была пополнена база данных программы «ProCast», позволяющая с большей точностью рассчитывать процесс получения титановых отливок литьём в графитовые формы, за счет этого повышать выход годного литья и сокращать длительность процесса запуска в производство новых отливок.

## Литература

1. В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин, Ю.В. Целовальник, А.В. Санников. Определение коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи для моделирования процесса литья алюминия в графитовые формы// Известия вузов. Цветная металлургия.- 2017 г. №1. С 40-52.
2. D. Wang, C. Zhou, G. Xu. Heat transfer behavior of top-side-pouring twin-roll casting // J. Mater. Process. Technol. - 2014. - V. 214. - P. 1275-1284.
3. W.D.Griffiths, K Kawai. The effect of increased pressure on interfacial heat transfer in the aluminium gravity die casting process // J. Mater. Sci. - 2010. - V. 45. - №9. - P. 2330-2339.
4. A. Prasad, I.F. Bainbridge. Experimental determination of heat transfer within the metal/mold gap in a DC casting mold. Part II. Effect of casting metal, mold material, and other casting parameters // Metall. Mater. Trans. - 2013. -V. 44. № 7. - P. 3099-3113.
5. Y. Nishida, W. Droste, S. Engler. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap // Metall. Trans. B. -1986. -V. 17. - P. 833-844.
6. M. Sutaria, V. H. Gada, A. Sharma. Computation of feed-paths for casting solidification using level-set method // J. Mater. Process. Technol. - 2012. - V. 212. - P. 1236-1249
7. G. Palumbo, V. Piglionico, A. Piccininni. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis // Appl. Therm. Eng. - 2015. - V. 78. - P. 682-694.
8. Z. Sun, H. Hu, X Niu. Determination of heat transfer coefficients by extrapolation and numerical inverse methods in squeeze casting of magnesium alloy AM60 // J. Mater. Process. Technol. - 2011. - V. 211. - P. 1432-1440.
9. LiqiangZhang, Luoxing Li, Hui Ju. Inverse identification of interfacial heat transfer coefficient between the casting and metal mold using

neural network// Energy Conversion and Management. -2010. -V.51. -P. 1898-1904.

10. S.N. Kulkarni, D.K. Radhakrishna. Effect of casting/mould interfacial heat transfer during solidification of aluminium alloys cast in CO<sub>2</sub>-sand mould // Materials Science-Poland. - 2011. - V. 29. - № 2. - P. 135-142.

11. L. Chen, Y. Wang, L. Peng. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand // Exp. Therm. Fluid Sci. -2014. - V. 54. - P. 196-203.

12. R.K. Nayak, S. Sundarraaj. Selection of Initial Mold–Metal Interface Heat Transfer Coefficient Values in Casting Simulations—a Sensitivity Analysis // Metallurgical and Materials Transactions. - 2010. - V. 41, - P.151-160.

13. А.В. Колтыгин, В.Е. Баженов, А.В. Фадеев. Совершенствование технологии литья крупногабаритных деталей авиационных двигателей из сплава ВТ20Л с использованием методов компьютерного моделирования//Цветные металлы.- 2015 г. № 5. С 21-25.

14. M. Boivineau, C. Cagran, D. Doytier, e.a. Thermophysical Properties of Solid and Liquid Ti-6Al-4V (TA6V) Alloy // International Journal of Thermophysics. -2006. -V. 27. - №2.

15. Nenad Milosevic, Ivana Aleksic. Thermophysical properties of solid phase Ti-6Al-4V alloy over a wide temperature range // Int. J. Mat. Res. - 2012. - № 6. - P. 707-714.

16. Robert F. Brooks, James A. J. Robinson, Lindsay A. The enthalpy of a solid and liquid titanium-aluminium-vanadium alloy // High Temperatures-High Pressures. - 2004. - V.36. - P. 193-198.

17. John Jian-Zhong Li. Study of liquid metals by electrostatic levitation // Ph.D. Thesis. California Institute of Technology Pasadena, California. -2009.

18. Jonathan Richard Raush. Thermophysical and thermochemical property measurement and prediction of liquid metal titanium alloys with

applications in additive manufacturing // Ph.D. Thesis. Louisiana State University. - 2016.

19. РТМ1.4.373-81. Формирование тонкостенных отливок из титановых сплавов и литниковые системы//Научно исследовательский институт технологии и организации производства (НИАТ). - 1982.

20. E.I. Zhmurikov, I.V, Savchenko, S.V. Stankus. Measurements of thermal properties of graphite composites for neutron target converter // Vestnik NGU. Seriya: Fizika. - 2011. -V. 6. - №2. -P. 77-84.

21. R.E.Taylor, H. Groot. Thermophysical properties of POCO graphite: AFOSR-TR-78-1375 (Report) // Indiana: Purdue University Lafayette Properties Research Laboratory, - 1978.

22. В.Д. Белов, А.Ю. Качалов, С.П. Павлинич, П.В. Аликин. Исследование влияния параметров литья на шероховатость поверхности крупногабаритных тонкостенных отливок из титанового сплава ВТ20Л при литье по безмодельной технологии// Литейщик России. 2016. № 7. С.10-16

23. Фадеев А.В., Белов В.Д.Опыт изготовления в России крупногабаритных отливок из титановых сплавов // Литейщик России. 2016. № 7. С.28-31

УДК 629.7.023

Козлов И.А.<sup>1</sup>; Виноградов С.С.<sup>1</sup>; Наприенко С.А.<sup>1</sup>;

Козлова А.А.<sup>1</sup>; Манченко В.А.<sup>2</sup>

### **Особенности плазменного электролитического оксидирования магниевых сплавов в силикатно-фосфатном электролите**

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»*

#### **Аннотация:**

*Магниевого сплавы, благодаря своим удельным механическим и хорошим технологическим свойствам, представляют высокий интерес для авиационной отрасли. На сегодняшний день полностью не решен вопрос коррозионной защиты магниевых сплавов. В работе рассмотрен вопрос использования плазменное электролитическое оксидирования (ПЭО) для защиты магниевых сплавов. Сопоставлены структура и свойства ПЭО покрытий, сформированных в силикатном и силикатно-фосфатном электролитах. На основании полученных результатов рассмотрена рабочая теория формирования покрытия в присутствии соединений фосфора.*

#### **Ключевые слова:**

*микродуговое оксидирование, плазменное электролитическое оксидирование, анодное оксидирование, анодно-оксидные покрытия, магниевые сплавы*

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1 «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### **Введение**

На сегодняшний день металлические сплавы являются одним из основных конструкционных материалов, используемых в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес для авиационной отрасли представляют сплавы с высокими удельными характеристиками, в том числе и магниевые сплавы, обладающие плотностью  $1,74 \text{ г/см}^3$  [1]. Использование магниевых сплавов в элементах конструкции и деталей планера позволяет снизить массу конструкции, а также обеспечить требуемый летный ресурс планера. Несмотря на высокие прочностные свойства, магниевые сплавы подвержены коррозионному разрушению, в ряде случаев скорость коррозии может достигать значения  $50 \text{ мм/год}$ , что сильно ограничивает их применение [2, 3]. Таким образом, увеличение стойкости конструкций из новых материалов к воздействию внешних факторов окружающей среды является важной научно-технической задачей [1, 4].

Для защиты от коррозии деталей из магниевых сплавов на сегодняшний день в отечественной и зарубежной промышленности в большинстве случаев применяют химическое оксидирование [5, 6] и в значительно меньшей степени – электрохимическую обработку поверхности [7]. Используемые покрытия обладают низкими защитными свойствами, и в процессе эксплуатации авиационной техники приходится производить многократный ремонт или замену деталей из магниевых сплавов по причине коррозии. Еще одним существенным недостатком традиционных методов нанесения покрытий является высокая токсичность

используемых растворов вследствие высоких концентраций химических компонентов электролитов и присутствия в них соединений хрома. На сегодняшний день иностранные компании начинают применять более перспективные технологии, такие как плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [8]. ПЭО – метод электрохимического формирования оксидных покрытий на металлах и сплавах, обладающих вентильным эффектом. Данный процесс позволяет формировать твердые покрытия с низкой электропроводностью и повышенными защитными свойствами. Для формирования покрытий методом ПЭО используются низкоконцентрированные растворы, не содержащие токсичных соединений [9].

С целью улучшения защитных свойств ПЭО покрытий проводят работы по оптимизации токовых режимов нанесения [10-14], разработке составов электролитов, способов наполнения покрытий и подготовки поверхности [15–17]. В части разработки составов электролитов наибольший интерес у разработчиков вызывает оптимизация и модифицирование традиционных силикатно-щелочных электролитов [18, 19].

В данной работе исследованы свойства ПЭО покрытия, формируемые в силикатном и силикатно-фосфатном электролите. На основании полученных результатов рассмотрена рабочая теория формирования покрытия в присутствии соединений фосфора.

### **Материалы и методы исследования**

Для проведения исследований был выбран литейный магниевый сплав МЛ5, химический состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав сплава МЛ5

Компоненты	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Zr
					не более				
Содержание, масс.%	Основа	7,5-9	0,2-0,8	0,15-0,5	0,25	0,1	0,06	0,01	0,002

Перед формированием покрытия поверхность образцов из магниевых сплавов зачищали наждачной бумагой с зернистостью от 400 до 1000, затем протирали ветошью, смоченной в органическом растворителе.

Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевого сплава проводили в течении 12 мин при средней плотности тока  $4 \text{ А/дм}^2$  и частоте импульсов 250 Гц, используя установку плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0, позволяющую варьировать сигнал поляризующего тока в широком диапазоне амплитуд, частот и длительности импульсов. При формировании ПЭО покрытий фиксировались мгновенные значения потенциалов и тока. В качестве ванны использовали емкость из нержавеющей стали, оборудованную системой водяного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита.

Для исследований использовали два типа электролита, в состав которых входили натриевое жидкое стекло, гидроксид натрия и тринатрийфосфат в различных концентрациях (таблица 2). Раствор электролитов готовили путем последовательного растворения компонентов воде с последующей выдержкой в течение 3-х часов.

Таблица 2

Состав электролитов для плазменного электролитического оксидирования

Название электролита	Компоненты электролита, г/л.			Удельная электропроводность при $t = 23^\circ\text{C}$ , См/м
	Натриевое жидкое стекло	Гидроксид натрия	Тринатрий-фосфат	
Силикатный	10	10	-	3,48
Силикатно-фосфатный	10	10	5	4,26

Толщину покрытия на магниевых сплавах измеряли с помощью переносного электронного толщиномера, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, основанного на вихревом принципе, имеющего диапазон измерений 0–100 мкм. Измерения

проводили не менее 20 раз на различных участках образца и рассчитывали среднее значение толщины покрытия.

Исследование структуры покрытия проводили на поперечных шлифах образцов с покрытием методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV в режимах вторичных (SEI) и обратноотраженных (BEC или COMPO) электронов.

Топографию поверхности ПЭО покрытия исследовали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра S NEOX Sensofar-Tech.

Микротвердость поверхности определяли по методу Виккерса на приборе Emcotest Durascan путем определения величины отпечатка внедряемого индентора при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с. В качестве индентора применялась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине, равным  $136^\circ$ . Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостате-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы «Solartron Mobrey Ltd», в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 («PrincetonAppliedResearch», США) при комнатной температуре в 3 % растворе NaCl. В качестве противоэлектрода использовали платинированную титановую сетку, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234-77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла  $1 \text{ см}^2$ . При проведении импедансных измерений использовался синусоидальный сигнал амплитудой 100 мВ и в диапазоне частот от  $10^{-1}$  Гц до  $10^5$  Гц.

## **Результаты**

Установлено, что введение в силикатный электролит тринатрийфосфата в количестве 5 г/л существенно влияет на протекание

процесса. Как в силикатном, так и в силикатно-фосфатном электролитах начальная стадия процесса ПЭО протекала практически идентично, но дальнейшее развитие микроплазменных разрядов и их распределение отличалось. При использовании силикатного электролита наблюдались многочисленные микроплазменные разряды, равномерно распределенные по поверхности образца и увеличивающиеся в своем размере с течением времени оксидирования. При использовании силикатно-фосфатного электролита количество микроплазменных разрядов было значительно меньше, но их размеры были больше.

Образцы магниевых сплавов после ПЭО в различных электролитах имели незначительные отличия по цвету. В случае применения силикатного электролита покрытие имело матовый белый цвет. Оксидирование в силикатно-фосфатном электролите придало покрытию желтоватый оттенок.

По результатам измерения толщины ПЭО покрытий установлено, что скорость формирования покрытия в силикатно-фосфатном электролите выше. Так диапазон толщин для ПЭО покрытия при использовании силикатного электролита составляет от 27,2 до 36,9 мкм, а при использовании силикатно-фосфатного электролита – от 39,6 до 42,8 мкм. Стоит отметить, что формируемое в силикатно-фосфатном электролите покрытие более равномерно по толщине: разброс толщин составляет не более 7–10%.

Исследование микротвердости ПЭО покрытия на поперечном шлифе показало, что применение фосфатов не ухудшает свойства ПЭО покрытия. При использовании силикатного электролита среднее значение показателя составляет 176 HV<sub>10</sub>, а при применении силикатно-фосфатного электролита – 168 HV<sub>10</sub>. Стоит отметить, что микротвердость сплава МЛ5 (подложки) в 3 раза ниже и составляет порядка 50 HV<sub>10</sub>.

Исследование оптической микроскопией топографии поверхности образцов после ПЭО в различных электролитах позволило установить их незначительное отличие друг от друга. Как видно на трехмерных изображениях поверхности (рис. 1), построенных при увеличении 50×, покрытие, сформированное в силикатном электролите, имеет малый диаметр пор (кратеров) на поверхности, а при использовании силикатно-фосфатного электролита поры увеличиваются в диаметре.

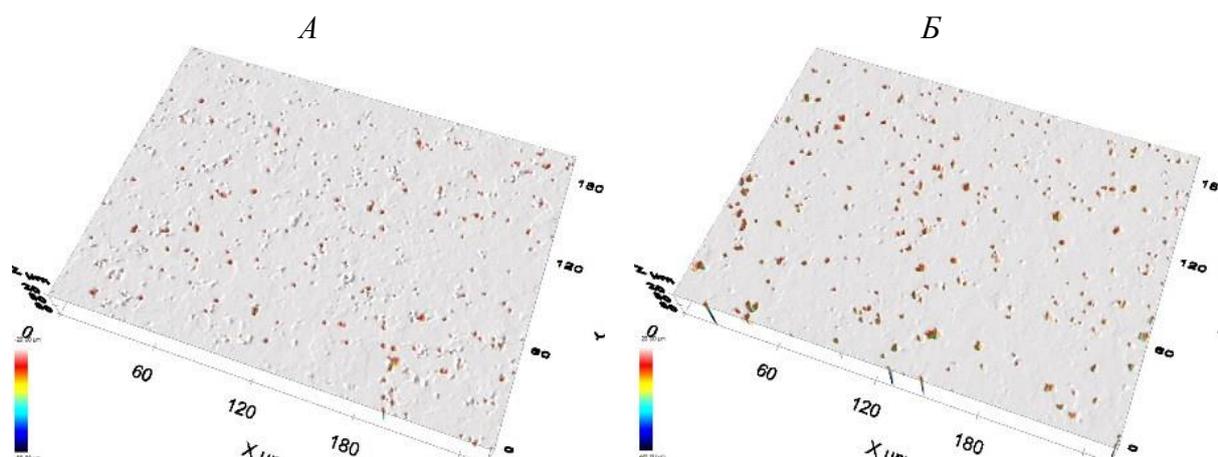


Рис. 1 – Топография поверхности образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытиями (А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит)

Исследование методом растровой микроскопии структуры покрытия на поперечных шлифах (рис. 2) также показало значительное сходство строения. Верхняя часть покрытия имеет плотную структуру с малым количеством пор. Внутри покрытия и ближе к поверхности металла количество дефектов и пор возрастает.

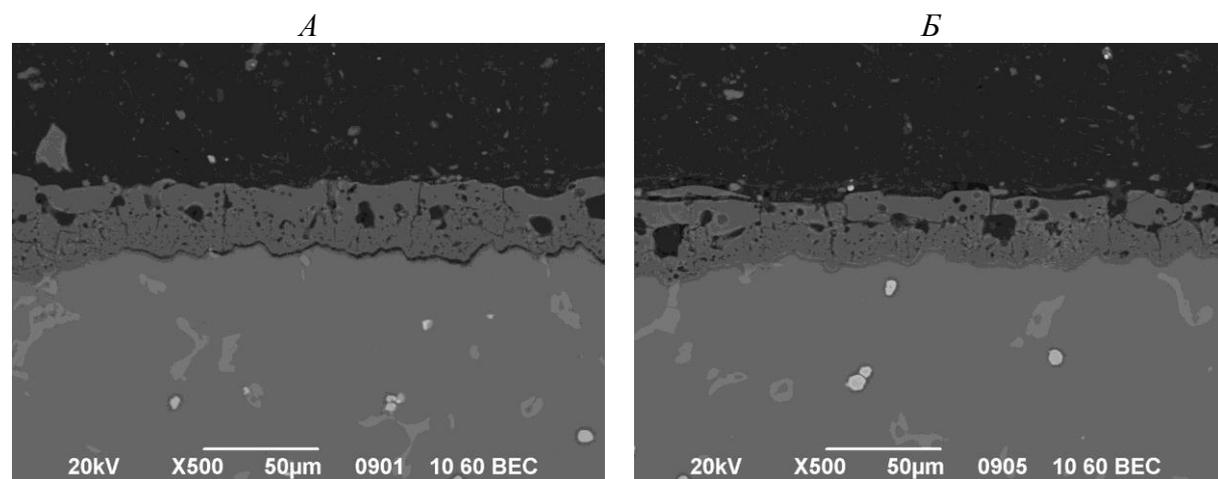


Рис. 2 – Структура ПЭО покрытия на образцах сплава МЛ5 (А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит)

Построение карт распределения химических элементов по поперечному сечению ПЭО покрытий (рис. 3) позволило установить, какие элементы присутствуют в покрытии и каково их распределение в объеме. Как и во многих работах, проведенных ранее [16, 17], выявлены характерные для ПЭО покрытия черты градиентного распределения элементов. Так максимальная концентрация кремния находится ближе к поверхности покрытия и убывает по мере приближения к подложке. Наличие алюминия в покрытии обусловлено наличием в приповерхностном слое сплава МЛ5 фаз  $Mg_{17}Al_{12}$ . Распределение алюминия в ПЭО покрытии неравномерно. Его максимальная объемная концентрация наблюдается около алюминий-содержащих фаз и убывает по мере отдаления от них что, по-видимому, связано с образованием соединений  $MgAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$  и  $Al_2SiO_5$ . Карты по распределению кремния, алюминия и магния аналогичны как для силикатного, так и для силикатно-фосфатного покрытия. Как и ожидалось, следы фосфора обнаружены только в покрытии, полученном в силикатно-фосфатном электролите. Распределение фосфора по объему покрытия равномерно, а его концентрация значительно уступает выше перечисленным элементам.

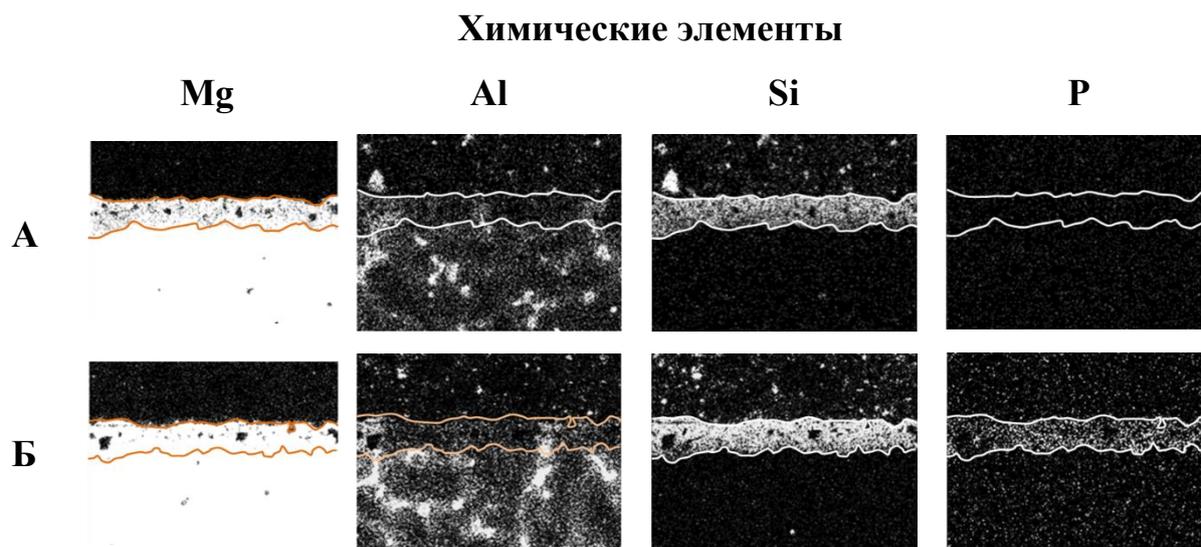


Рис. 3 – Электронная карта распределения элементов в ПЭО покрытии на образцах сплава МЛ5: А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит

Проведенные электрохимические исследования образцов с покрытием методом импедансной спектроскопии позволили сравнить между собой изоляционные свойства ПЭО покрытий по значению модуля импеданса при низких частотах ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ ), получаемых в исследованных электролитах. С учетом полученных данных о структуре ПЭО покрытий построена эквивалентная электрическая схема системы электролит-покрытие-металл [20] и рассчитаны значения элементов схемы. Полученные данные позволяют разделить вклад слоев покрытия в защитные свойства и получить численные характеристики для каждого из них [21]. Для лучшего описания поверхностных неоднородностей при расчетах вместо емкостных элементов использовались элементы постоянного сдвига фазы (CPE – constant phase elements). Импеданс элемента CPE представлен формулой:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/Y_o(j\omega)^n,$$

где  $j$  – мнимая единица,  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ),  $n$  и  $Y_o$  – показатель экспоненты и частотно независимый предэкспоненциальный множитель соответственно.

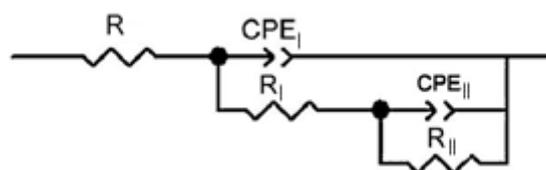


Рис. 4 – Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра

На рисунке 4 схематично изображена эквивалентная электрическая схема, где  $\text{CPE}_1$ ,  $R_1$  и  $\text{CPE}_{11}$ ,  $R_{11}$  являются элементом постоянного сдвига фазы и сопротивлением внешнего и внутреннего слоев соответственно,  $R$  – сопротивление электролита. Сопротивление электролита ( $R$ ) считали постоянным и равным  $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ . Расчетные параметры элементов ЭЭС для ПЭО покрытия, сформированного на сплаве МЛ5, приведены в таблице 3.

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия

Электролит	$R_{эл}$ , Ом·см <sup>-2</sup>	CPE <sub>1</sub> ,		$R_1$ , Ом·см <sup>-2</sup>	CPE <sub>11</sub> ,		$R_{11}$ , Ом·см <sup>-2</sup>	$ Z _{f=0,1 Гц}^*$ , Ом·см <sup>-2</sup>
		$Y_0$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	n		$Y_0$ , См·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	n		
Силикатный	30	$1,455 \cdot 10^{-6}$	0,62	9587	$1,633 \cdot 10^{-5}$	0,79	102714	$1,19 \cdot 10^5$
Силикатно-фосфатный	30	$3,185 \cdot 10^{-6}$	0,51	14478	$6,255 \cdot 10^{-6}$	0,88	103528	$1,25 \cdot 10^5$

Расчетные значения модуля импеданса системы металл-покрытие показали, что большей изоляционной способностью обладает ПЭО покрытие, полученное в силикатно-фосфатном электролите. Разница между изоляционными свойствами составляет 24 %. При сопоставлении расчетных значений сопротивлений эквивалентной схемы установлено, что сопротивление внутреннего слоя покрытий сопоставимо, а сопротивление поверхностного слоя при использовании силикатно-фосфатного электролита на 34 % больше, чем при использовании силикатного электролита.

Для установления коррозионных свойств образцов магниевого сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, сформированным в силикатном и силикатно-фосфатном электролитах, проведены электрохимические исследования и построены кривые зависимости тока от потенциала при скорости развертки потенциала 15 мВ/с (рис. 5). Установлено, что ПЭО обработка позволяет сместить потенциал коррозии магниевого сплава МЛ5 в более положительную область относительно сплава МЛ5 без покрытия. При использовании силикатного электролита наблюдается незначительное смещение потенциала на 0,025В. Значительно большее смещение потенциала системы при использовании силикатно-фосфатного электролита. Разница между потенциалом коррозии сплава МЛ5 и сплава с силикатно-фосфатным ПЭО покрытием составляет 0,172 В.

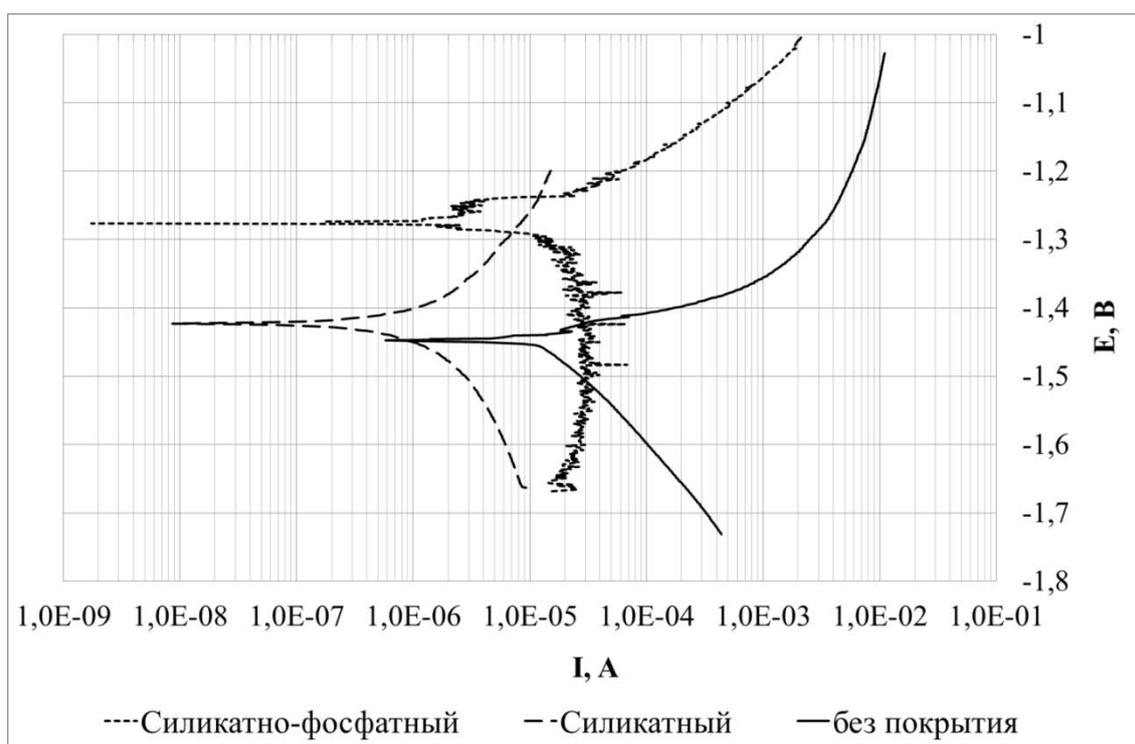


Рис. 5 – Поляризационные кривые образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытиями

Характер полученных поляризационных кривых говорит о существенном (на 2 порядка) снижении тока коррозии магниевого сплава МЛ5 при нанесении на него ПЭО покрытия и о значительном (в несколько раз) уменьшении коррозионного тока для ПЭО покрытия при использовании силикатно-фосфатного электролита, чем при использовании силикатного электролита. Характер катодных участков поляризационных кривых показывает, что при коррозии ПЭО покрытия, полученного из силикатного электролита, катодный процесс протекает как с кислородной, так и с водородной деполяризацией. В тоже время катодный процесс при коррозии ПЭО покрытия, полученного из силикатно-фосфатного электролита, протекает исключительно с кислородной деполяризацией.

## Обсуждение

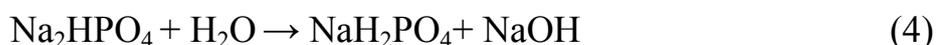
Различие в топографии поверхности образцов с ПЭО покрытием, формируемым в силикатно-фосфатном или силикатном электролитах, обусловлено отличием толщин оксидных пленок. Образованию крупных участков оплавления оксидной структуры покрытия (кратеров) связано с увеличением энергии микроплазменного разряда, затрачиваемой на пробитие оксидного слоя большей толщины, что характерно в большей степени при использовании силикатно-фосфатного электролита.

Исследование поверхности ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МЛ5 показало, что введение в состав электролита тринатрийфосфата существенно увеличивает скорость роста покрытия в среднем на 23–25%. Такое увеличение скорости формирования покрытия может быть связано с несколькими факторами. Увеличение электропроводности электролита (таблица 2) привело к уменьшению потерь электрической энергии в процессе ПЭО и ускорило электрохимические процессы. Помимо этого присутствие фосфатной соли позволило реализовать новые химические и электрохимические процессы, и как следствие увеличился выход продуктов реакций, образующих ПЭО покрытие.

Так предположено, что в процессе ПЭО в силикатно-фосфатном электролите, помимо традиционно протекающих реакций с образованием  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$  [16] возможно образование фосфатных солей (ортофосфата магния, пирофосфата натрия и др.):



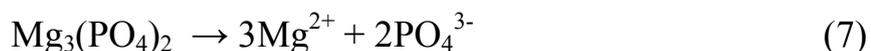
При этом  $H_3PO_4$  образуется в результате гидролиза тринатрийфосфата.



Стоит отметить, что при введении в электролит тринатрийфосфата механизм распределения химических элементов в ПЭО покрытии не меняется. Так наибольшая концентрация силиката находится ближе к наружной части покрытия, а концентрация магния находится ближе к подложке. Распределение соединений фосфора равномерно по всему объему, что возможно из-за образования в близи подложки ортофосфата магния, а ближе к поверхности покрытия осаждения в канале горения микроплазменного разряда таких соединений как тринатрий фосфат, пирофосфат натрия и др.

Более высокая толщина покрытия, сформированного в силикатно-фосфатном электролите, сказывается и на электрохимических свойствах. Расчетные значения модуля импеданса  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$  (изоляционные свойства) системы металл-покрытие в растворе 3 % хлористого натрия различаются на 24 %, что практически сопоставимо с отличием величин толщин ПЭО покрытий, находящемся в диапазоне от 14 % до 32 %.

Несмотря на то, что ПЭО покрытия, получаемые в обоих электролитах, пористы, их коррозионное поведение существенно различается. Сдвиг значения потенциала пробоя в менее отрицательную область в случае использования силикатно-фосфатного электролита по сравнению с использованием силикатного электролита (рис. 5) можно объяснить заполнением пор в ПЭО покрытии гидратированным ортофосфатом магния в присутствии водной среды [15]:



Это же явление заполнения пор гидратированным ортофосфатом магния уменьшает площадь контакта магниевое сплава с коррозионной средой и затрудняет доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевой подложки, тем самым увеличивает сопротивление поверхностного слоя при использовании силикатно-фосфатного

электролита на 34 % больше, чем при использовании силикатного электролита (табл. 3).

Наличие в порах ПЭО покрытия, сформированного в силикатно-фосфатном электролите, фосфатов магния, натрия и, возможно, алюминия приводит к повышению щелочности жидкой среды, образующейся при увлажнении покрытия. С повышением pH коррозионной среды облегчается кислородная и затрудняется водородная деполяризация. Это подтверждается вертикальным ходом катодного участка поляризационной кривой в случае фосфорсодержащего ПЭО покрытия (рис. 5), характерного для предельного тока восстановления кислорода.

### **Выводы**

На основании полученных результатов установлено, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста покрытия в среднем на 23–25 %.

Построение карт распределения химических элементов показало, что при введении в электролит тринатрийфосфата не влияет на градиентное распределение магния и силиката в ПЭО покрытии.

Анализ расчетных значений модуля импеданс  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$  системы металл-покрытие в 3 %-ом растворе хлористого натрия позволил установить, что введение в силикатный электролит тринатрийфосфата увеличивает изоляционные свойства ПЭО покрытия на 24 %, что практически сопоставимо с увеличением толщины ПЭО покрытий на 14–32 %.

Электрохимическое исследование образцов магниевого сплава показало, что нанесение ПЭО покрытия увеличивает коррозионную стойкость системы. Разница в два порядка между током коррозии на образцах с покрытием и сплавом МЛ5 обусловлена локализацией процесса коррозии в порах покрытия. Смещение потенциала пробоя образцов с фосфатсодержащим покрытием в более положительную область

обусловлено наличием в порах покрытия фосфатов металлов, затрудняющих доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевого сплава.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Ступак Е.В., Трофимов Н.В. Литье магниевых сплавов в разовые формы, полученные новыми методами // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.

3. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Косарина Е.И. Контроль качества литья из магниевых сплавов и способы восстановления герметичности отливок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-4-4.

4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. № 11. С. 16–21.

5. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Химические неметаллические защитные покрытия для деталей из магниевых сплавов. Обзор // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 37–48.

6. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.

7. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А.. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор)// *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1. С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.

8. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.

9. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 8. С. 35–41.

10. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // *Металловедение*. 2015. № 9 (222). С. 25–31.

11. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 3. С. 7–12.

12. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies // *Surface & Coatings Technology* 2013. Vol. 234. P. 232–242.

13. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 8 (56). С. 107–118. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12.

14. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Влияние самопроизвольного и принудительного затухания микроплазменного

разряда на свойства формируемого ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 // В сборнике: Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях Сборник научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 8.

15. Каримова С.А., Козлов И.А., Волков И.А. Повышение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий на магниевых сплавах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 9. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-9-9.

16. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Влияние наполнения в растворе натриевого жидкого стекла на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве ВМЛ20 // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66.

17. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. // Эффект предварительного травления сплава МЛ5 перед плазменным электролитическим оксидированием Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 9. С. 32–42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018).

18. Qizhou Cai, Lishi Wang, Bokang Wei, Quanxin Liu. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // Surface & Coatings Technology 2006. Vol. 200 P. 3727–3733.

19. Yoichi Mori, Akihiko Koshi, Jinsun Liao, Hidetaka Asoh, Sachiko Ono. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – silicate mixture electrolytes // Corrosion Science 2014. Vol. 88 P. 254–262.

20. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО покрытия формируемого на сплаве МЛ5 // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 11. С. 40–48.

21. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kutyrev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. T. 7. № 1. С. 119–125. DOI: 10.1134/S2075113316010111.

УДК 669.721.5; 621.74

Колтыгин А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Баженов В.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Таволжанский С.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Белов В.Д.<sup>1</sup>, д.т.н.

## **Опыт изготовления присадочной проволоки для заварки дефектов в отливках из сплава МЛ12**

[misistlp@mail.ru](mailto:misistlp@mail.ru); [v.e.bagenov@gmail.com](mailto:v.e.bagenov@gmail.com);

[stavolj@gmail.com](mailto:stavolj@gmail.com); [vdbelov@mail.ru](mailto:vdbelov@mail.ru)

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва.*

### ***Аннотация:***

*Работа посвящена разработке технологии получения присадочной проволоки для заварки с нерасходуемым электродом в среде инертного газа отливок из магниевого сплава МЛ12. Проволока изготавливалась методом горячей экструзии из сплавов МЛ12, СВ122 и EZ33. Подбирались режимы выплавки, литья, нагрева заготовок, экструзии на гидравлическом прессе и оценивалась технологичность материала для получения присадочной проволоки. Была изготовлена партия присадочной проволоки и проведено ее промышленное опробование.*

### ***Ключевые слова:***

*магниевое литье, МЛ12, СВ122, EZ33, горячая экструзия, сварка, наплавка, присадочная проволока*

## **Введение**

Развитие магниевого литья идет по пути снижения веса отливок, усложнения их конструкции и неразрывно связано с разработкой и внедрением более тонкостенных, со сложной геометрией, магниевых отливок, со множеством тепловых узлов, имеющих затрудненное питание в процессе затвердевания. Особенно это заметно в случае получения отливок в песчаные формы или в кокиль с песчаным стержнем. Это приводит к возникновению литейных дефектов, многие из которых заделываются путем заварки и наплавки с использованием специальной присадочной проволоки, изготовленной из того же материала, что и сама отливка или из специально подобранного сплава. Особенно часто усадочные дефекты проявляются в отливках, изготовляемых из сплава МЛ12 (ZK51), который относится к трудносвариваемым материалам [1]. В настоящее время для заварки дефектов обычно применяют метод заварки с нерасходуемым электродом в среде инертного газа (Tungsten Inert Gas TIG) [2] с использованием присадочного материала в виде проволоки для формирования сварного соединения и наплавки материала. Для заварки магниевого сплава МЛ12 (ZK51) в качестве присадочного материала обычно применяют базовый сплав либо сплавы, содержащие РЗМ. За рубежом в качестве таких материалов используют сплав EZ33, а в России сплав СВ122 [1, 3, 4].

Известно [3, 4], что использование проволоки полученной горячей экструзией в качестве присадочного материала для заварки дефектов методом аргонодуговой сварки (АДС) гораздо эффективнее, чем использование получаемых на предприятиях литых полос. Однако, из-за малых объемов потребляемой присадочной проволоки в России она практически не производится, что вынуждает предприятия изготавливать ее заменители своими силами.

Исходя из существующей потребности рынка на кафедре ЛТИХОМ НИТУ «МИСиС» была проведена работа по получению присадочной проволоки из сплавов EZ33, СВ122 и МЛ12.

### Методики исследования и исходные материалы

Для приготовления сплавов были использованы магний Мг90, цинк Ц0, металлический лантан ЛаМ-1, лигатуры Л4 Mg - 15 мас. % Zr и МН Mg – 20 мас. % Nd. Расплав, приготавливали с использованием индукционной печи в стальном тигле под защитой газовой смеси Ar + 1 об. % SF<sub>6</sub>. Цилиндрические слитки диаметром 60 мм и высотой 200 мм отливали в алюминиевую постоянную форму. Химический состав сплавов представлен в Таблице 1.

Таблица 1

Химический состав образцов сплавов для присадочной проволоки

Образец	Mg (мас. %)	Zn (мас. %)	Zr (мас. %)	La (мас. %)	Nd (мас. %)
EZ33	Осн.	1,0	0,6	-	2,9
СВ122		3,8	0,7	1,1	-
МЛ12		3,6	0,5	-	

От полученных слитков отрезали прибыльную часть и обтачивали слитки до диаметра 50 мм. Высота заготовок для последующей экструзии составила 140 мм. После этого заготовки подвергались горячей экструзии через матрицу диаметром 4 мм (рис. 1). Перед экструзией образцы нагревали и помещали в контейнер, нагретый до температуры 250-400 °С (в зависимости от деформируемого сплава). Термическая обработка образцов перед деформацией не производилась. Скорость движения пуансона составляла примерно 0,1 мм/с, а степень деформации, рассчитанная как отношение начальной площади поперечного сечения заготовки к получаемой в результате деформации площади поперечного сечения составила 156. Матрица и контейнер были также нагреты. Полученную проволоку рубили на мерные прутки длиной ~ 800 мм.

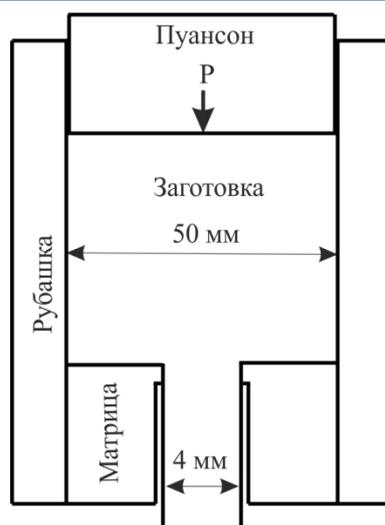


Рис. 1 – Схема проведения экструзии заготовки

Микроструктуру и содержание элементов в сплавах изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Сварные образцы для исследования вырезали из отливки «Барабан», полученной из сплава МЛ12. Заварку производили на образцах в литом состоянии и после термообработки по режиму Т1. После заварки образцы подвергались термообработке по режиму Т1.

### **Результаты и их обсуждение**

Микроструктура полученных литых заготовок представлена на рис. 2. Видно, что сплавы EZ33 и СВ122 имеют сходную микроструктуру, отличную от МЛ12. Самой мелкозернистой структурой обладает сплав МЛ12, размер литого зерна которого не превышает 50 мкм. Сплавы EZ33 и СВ122 имеют примерно одинаковый размер литого зерна, порядка 100 мкм.

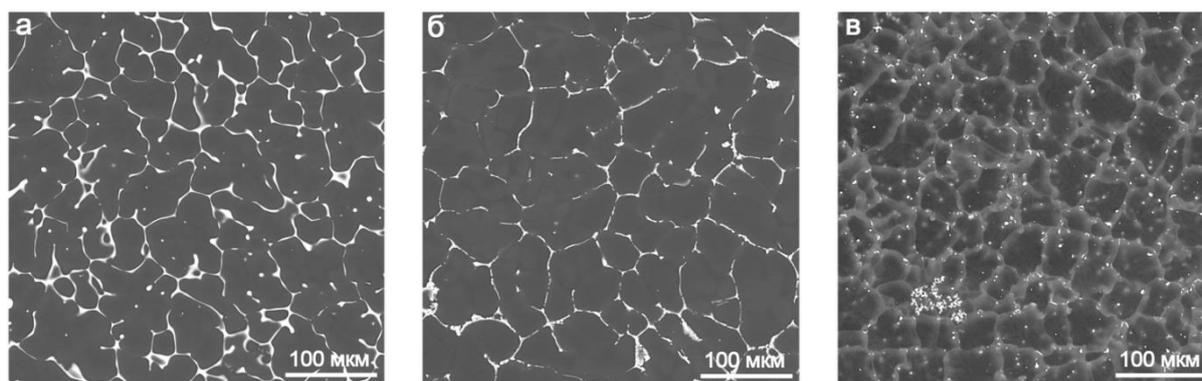


Рис. 2 – Микроструктура литых заготовок:

а – сплав EZ33, б – сплав СВ122, в – сплав МЛ12 (СЭМ)

Присутствие РЗМ в этих сплавах приводит к образованию интерметаллических соединений с РЗМ, располагающихся в структуре по границам первичных дендритов твердого раствора на основе магния. Наибольшее количество интерметаллических соединений замечено в сплаве EZ33. В сплаве СВ122 присутствует меньшее количество интерметаллических соединений. В сплаве МЛ12 таковые отсутствуют.

Микроструктура сплавов после горячей экструзии представлена на рисунке 3. Видно, что в образцах присутствует ярко выраженная текстура, образованная за счет течения металла через калибровочное отверстие матрицы. Интерметаллические соединения, образованные в процессе кристаллизации сплавов EZ33 и СВ122 в результате экструзии подверглись дроблению, в результате они представляют собой строчные включения мелких частиц размером примерно 1 мкм, расположенные по направлению течения металла при деформации.

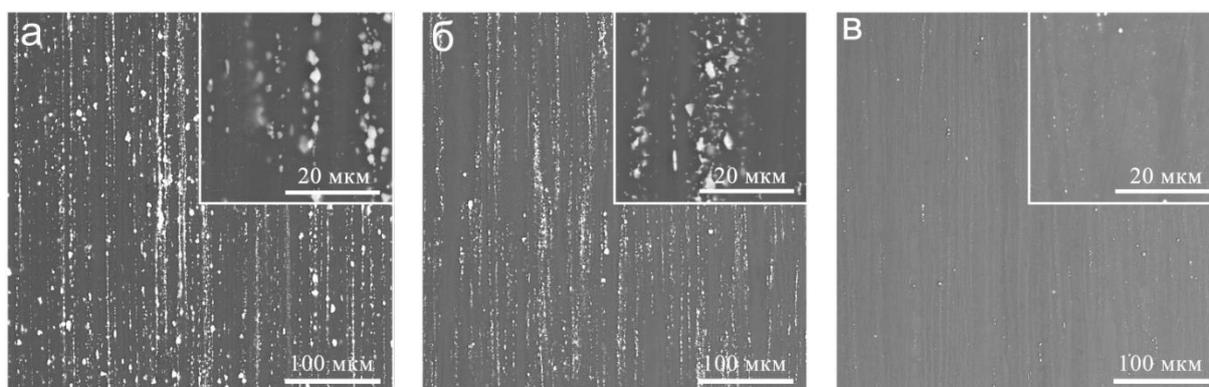


Рис. 3 – Микроструктура заготовок после проведения горячей экструзии (продольный шлиф): а – сплав EZ33, б – сплав СВ122, в – сплав МЛ12 (СЭМ)

В деформированном состоянии наблюдается сильное измельчение зерна в сплавах (рис. 4). Наименьший размер зерна был достигнут в сплаве СВ122, а наибольший в сплаве МЛ12.

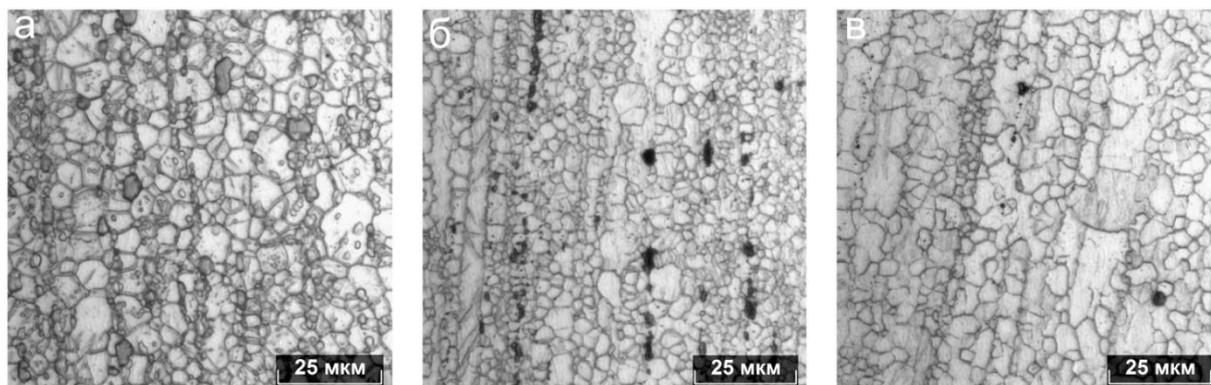


Рис. 4 – Микроструктура заготовок после проведения горячей экструзии (продольный шлиф): а – сплав EZ33, б – сплав СВ122, в – сплав МЛ12 (ОМ)

Полученные образцы присадочной проволоки представлены на рис. 5. Присадочная проволока имеет блестящую ровную поверхность без следов надрывов и трещин. Присутствуют фрагментарные загрязнения поверхности смазкой, используемой при прессовании, которые впоследствии удалялись.



Рис. 5 – Готовая присадочная проволока (диаметр 4 мм)

Для проверки пригодности полученной проволоки в качестве присадочного материала для заварки, была проведена заварка отливки «Барабан» из сплава МЛ12. Структура, полученная в результате заварки литейных дефектов и последующей термообработки по режиму Т1 соответствует сплаву МЛ12 (рис. 6).

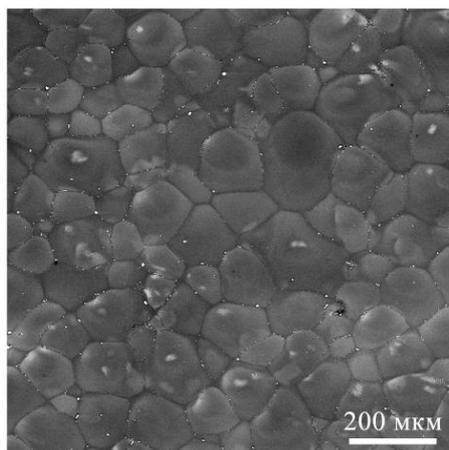


Рис. 6 – Структура сварного участка заварки на отливке из сплава МЛ12, полученная с использованием АДС и присадочной проволоки из сплава СВ122 (СЭМ)

Химический состав в зоне заварки соответствует сплаву МЛ12, но имеет примесь лантана от 0 до 0,5%, полученную от присадочной проволоки. Это меньше, чем в исходной присадочной проволоке из сплава СВ122, что является результатом смешивания материала отливки и материала присадочной проволоки в зоне сварки.

### **Выводы**

1. Отработана технология получения присадочной проволоки диаметром 4 мм горячей экструзией на гидравлическом прессе из сплавов EZ33, СВ122 и МЛ12;
2. Использование предварительной термической обработки заготовок из сплавов EZ33, СВ122 и МЛ12 перед прессованием для получения качественной присадочной проволоки не требуется;
3. После горячей экструзии структура сплавов имеет выраженную текстуру с мелкодисперсными строчными включениями интерметаллических фаз, причем, наибольшее количество этих фаз наблюдается в сплаве EZ33, а в сплаве МЛ12 они практически отсутствуют.
4. В деформированном состоянии наблюдается сильное измельчение зерна в сплавах. Наименьший размер зерна достигается в сплаве СВ122, а наибольший в сплаве МЛ12.

### Литература

1. Liu L. Welding and joining of magnesium alloys. 1-st ed. / Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010.
2. Bettles C., Barnett M. Advances in wrought magnesium alloys. Fundamentals of processing, properties and applications . 1-st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.
3. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Кошелев О.В., Кошелев А.О. Об устранении металлургических дефектов сложноконтурных отливок из Mg-сплавов // Литейное производство. 2019. № 2. С. 7–13.
4. Кошелев А.О., Мухина И.Ю. Совершенствование технологии устранения дефектов крупногабаритных отливках из магниевых сплавов. В сб.: Сб. докл. научно-технической конференции *Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов* (18 мая 2016 г.) М.: ВИАМ. 2016. с. 18.

УДК 669.715

Антипов В.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Серебренникова Н.Ю.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Коновалов А.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Нефедова Ю.Н.<sup>1</sup>

## **Особенности формообразования деталей из гибридных слоистых материалов**

[org80@viam.ru](mailto:org80@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Применение новых материалов зачастую требует внесения изменений в технологическую цепочку изготовления готовых изделий. В случае применения традиционных металлических материалов способ автоклавного формообразования применяется довольно редко и только для особо сложных и ответственных изделий. Однако использование данного способа для получения изделий из гибридных материалов позволяет совмещать сразу несколько стадий изготовления изделия, повышая при этом экономическую и технологическую эффективность производства. В работе рассмотрены основные принципы и особенности автоклавного формообразования деталей из гибридных слоистых материалов.*

### ***Ключевые слова:***

*гибридный слоистый материал, алюмокомпозиты, СИАЛ, автоклавное формообразование*

## Введение

В настоящее время для создания новых конструкций отечественной авиационной техники необходимы материалы с повышенными прочностными характеристиками и с пониженным удельным весом. Уменьшение массы деталей и узлов конструкции возможно при использовании современных гибридных материалов с применением листов из алюминий-литиевых сплавов [1–3].

Термин «гибридные материалы» применяется для обозначения композиционных материалов, содержащих более двух компонентов. Одним из примеров гибридных материалов являются слоистые алюмостеклопластики типа СИАЛ, состоящие из послойно склеенных между собой металлических листов и стеклопластиков. Свойства материалов данного типа сочетают положительные свойства металлических и стеклопластиковых материалов, компенсируя их недостатки по сравнению с отдельным применением. Кроме того, алюмостеклопластику присущи уникальные свойства, не характерные для его компонентов в отдельности. Гибридные слоистые материалы демонстрируют чрезвычайно низкие показатели скорости роста трещины и распространения горения. Применение материалов типа СИАЛ позволяет существенно снизить вес конструкций. Разработанные во ФГУП «ВИАМ» СИАЛы на основе алюминий-литиевых сплавов пониженной плотности позволяют добиться еще большего снижения веса. Плотность таких материалов не превышает  $2,4 \text{ г/см}^3$ , при этом уровень механических свойств не уступает, а зачастую и превосходит аналогичные показатели традиционных среднечугунных алюминиевых сплавов.

В настоящее время в условиях промышленного авиастроения все большее применение находят процессы автоклавного формообразования крупногабаритных изделий из алюминиевых сплавов. Данные процессы применяются при изготовлении обшивок сложной конфигурации,

например для обшивок панелей крыла и фюзеляжа, поскольку в условиях автоклавного формообразования происходит переход деформации заготовки в режим ползучести. Применение автоклавного формообразования позволяет получать изделия двойной кривизны из сплавов, технологические свойства которых с точки зрения формообразования весьма низкие. Например, для сплавов В950ч/пчТ2 и 1163 традиционными способами формообразования сложных по конфигурации изделий являются: деформирование на прессах, дробеструйная обработка и ручная выколотка на болванках. Данные способы являются многостадийными, трудоемкими процессами и требуют высокой квалификации исполнителя. Использование технологии формообразования материала в режиме ползучести с применением автоклавного оборудования позволяет получить требуемую форму панели за одну технологическую стадию. Кроме того, применение технологии автоклавного формообразования позволяет совместить процессы формообразования и термической обработки, обеспечивая заданные механические свойства детали за одну операцию, что также приводит к существенному сокращению цикла изготовления детали.

В процессе автоклавного формообразования решающее значения имеют два фактора: конфигурация технологической матрицы и соотношение температуры, давления и времени проведения формообразования. Для корректного расчета конфигурации матрицы используются современные программные комплексы, базирующиеся на методе расчета с помощью конечных элементов, позволяющие моделировать процессы деформации заготовки в режиме ползучести с учетом последующего пружинения. Таким образом, конфигурация матрицы напрямую зависит от свойств материала, применяемого для получения детали. Для придания заготовке требуемой конфигурации при проведении процессов автоклавного формообразования используются

технологические матрицы, изготавливаемые, как правило, с помощью многокоординатных фрезерных станков с числовым программным управлением (ЧПУ). Применение станков такого типа позволяет получать матрицы самой сложной конфигурации.

Для определения параметров температуры, давления и продолжительности формообразования используются данные о ползучести материала с учетом требований к состоянию окончательной термообработки заготовки.

С учетом выше изложенного представляется целесообразным применение процесса автоклавного формообразования для изготовления деталей из гибридных слоистых материалов типа СИАЛ.

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.1 «Высокопрочные свариваемые алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности с повышенной вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).*

### **Основная часть**

Как уже было указано ранее, для повышения эффективности авиационных конструкций сотрудниками ФГУП «ВИАМ» разработаны и исследованы слоистые алюмостеклопластики класса СИАЛ, представляющие собой чередование тонких листов (0,3–0,5 мм) из алюминий-литиевых сплавов и прослоек стеклопластика на основе клеевых препрегов, армированных высокопрочными стеклянными волокнами, уложенные и ориентированные по разработанным схемам и склеенные между собой автоклавным способом [4–7]. Пример типовой структуры и расположение слоев с использованием алюминиевых листов и слоев клеевого препрега представлена на рисунке (рисунок 1). Расположение и количество монослоев определяется назначением и габаритами детали.

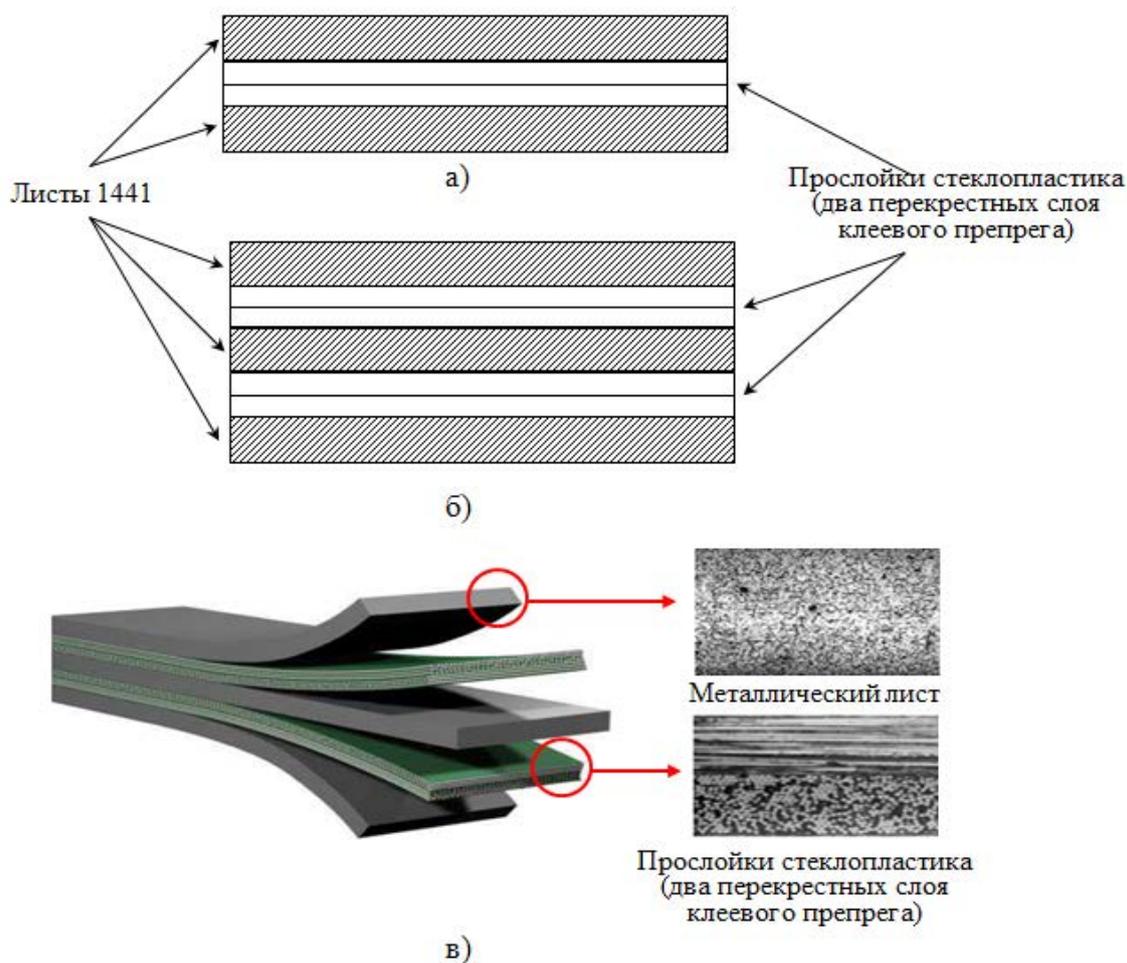


Рис. 1 – Алюмостеклопластики типа СИАЛ трехслойной (а) и пятислойной (б, в) структуры

Перспективными областями использования материалов СИАЛ в конструкциях самолетов являются: обшивки фюзеляжа, противопожарные перегородки, дублиеры обшивок зон иллюминаторов, стыковочные ленты агрегатов планера, секции гермошпангоутов, дублиеры окантовок, обшивки панелей крыла.

Слоистые материалы класса СИАЛ обладают уникальным комплексом свойств по сравнению с монолитными алюминиевыми листами: высокой трещиностойкостью (на порядок выше сопротивление росту трещины усталости ( $< 0,3$  мм/цикл при  $\Delta K = 31$  МПа $\sqrt{м}$ ), пониженной плотностью на 10–15%, высокой прочностью ( $\sigma_b$  – 600–

1000 МПа в зависимости от структуры), а также повышенными жаростойкостью, стойкостью к поражению молнией, хорошими коррозионными свойствами [8, 9].

Комплексное понимание конструктивно-технологических возможностей этого материала на базе всех предыдущих исследований обеспечило возможность использования СИАЛов в силовых конструкциях планера.

Необходимо учитывать, что слоистый гибридный материал СИАЛ является конструируемым материалом с возможностью оптимального распределения силовых потоков за счет количества слоев в пакете и направлений укладки препрегов, армированных стеклонаполнителем. Использование базовых принципов создания слоистых и гибридных материалов с разработкой последовательности расположения слоев, их количество с учетом расчетных характеристик используемых полуфабрикатов позволило разработать технологическую схему применительно к типовым вариантам конструкций [11, 12].

Последовательность разработки слоистых гибридных материалов применительно к типовым конструкциям деталей планера самолета с учетом конструктивно-технологических требований состоит из следующих операций:

– выбор прототипа детали с учетом технологических возможностей изготовления деталей по геометрическим параметрам (форма и размеры детали по чертежу, в том числе толщины стенок, габариты), прочностным требованиям и условиям эксплуатационных нагрузений;

– подбор материалов с учетом физико-механических характеристик слоев для использования их в послойном распределении для обеспечения прочностных требований к конструкции детали (выбор марок материала листов, характеристик стеклонаполнителя в виде ровинга либо ткани, с учетом конфигурации и количества слоев);

- определение количества слоев для обеспечения прочностных характеристик и требуемых толщин;
- расчет с применением математического моделирования с учетом исходных требований и выбранных материалов. Получение расчетных характеристик гибридного материала ( $E$ ,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_b$ ,  $E_{сж}$ ,  $\sigma_{-0.2}$ ,  $\delta$ ,  $d$ ) [10];
- выбор технологии изготовления заготовок деталей из гибридных материалов;
- изготовление образцов для проведения контрольных испытаний с анализом полученных результатов;
- оценка сходимости расчетных и экспериментально-полученных по результатам испытаний характеристик;
- изготовление конструктивно-подобных образцов деталей (элементов деталей).

При формировании структуры СИАЛов наиболее часто применяются схемы равнопрочного и однонаправленного армирования. Для реализации данных схем используются различные ориентации клевого препрега, перекрестная и параллельная соответственно. Однако в ряде случаев, ввиду специальных требований к материалу, возможно применение ориентации слоев препрега под  $45^\circ$ . Также возможно проводить комбинированный набор материала, когда разно- и однонаправленные слои чередуются в различной последовательности. Таким образом, при конструировании алюмостеклопластиков весьма значительное количество комбинаций при выкладке, выбор которых зависит от геометрических характеристик детали и условий ее работы. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики традиционного алюминиевого среднепрочного сплава марки 1163 и алюмостеклопластиков с различными схемами выкладки.

Характеристики СИАЛов в сравнении со сплавом марки 1163

Свойства	Направление	Сплав марки 1163	СИАЛ, в зависимости от сформированной структуры	
			Равнопрочная (близкая к изотропной) структура	Однонаправленная (анизотропная) структура
Предел прочности при растяжении $\sigma_b$ , МПа	Д	420	600-650	900-1100
	П			250-300
Предел текучести при растяжении $\sigma_{0,2}$ , МПа	Д	375	300-350	350-400
	П			250-300
Модуль упругости при растяжении $E$ , ГПа	Д	71	64-66	69-70
	П			57-58
Плотность $d$ , кг/м <sup>3</sup>	П, Д	2 780	2 350-2 4000	
Скорость развития трещины усталости в мм/кцикл, средние значения	ДП	0,6 – 2,5	0,04-0,05	
Малоцикловая усталость при осевой нагрузке ( $\sigma_{max} = 157$ МПа) $N$ , кцикл, средние значения	Д	110	150 – 250	

Использованная при формировании структуры СИАЛов схема выкладки оказывает влияние не только на механические свойства конструируемого материала. Как отмечалось ранее, алюмокомпозиты типа СИАЛ имеют весьма высокие показатели жаростойкости. С точки зрения традиционной квалификации авиационных материалов подавляющее большинство разработанных во ФГУП «ВИАМ» алюмокомпозитов являются огнестойкими. При этом время сопротивления распространению пламени может варьироваться в широких пределах, в зависимости от примененной структуры. Решающее влияние на жаростойкость гибридных слоистых материалов оказывает

стеклопластиковая составляющая. В таблице 3 представлены данные о времени сопротивления распространению горения стеклопластиков, сформированных с применением различных стеклонеполнителей.

Таблица 3

Время прогорания стеклопластиков различной структуры

Армирующий компонент стеклопластика	Количество слоев препрега	Время прогорания, мин
Ровинг	3	18
	4	32
Однонаправленная ткань	3	15
	4	28
Равнопрочная ткань	3	25
	4	35

Традиционные способы инструментального формообразования элементов деталей из алюминиевых сплавов являются многопереходными трудоемкими процессами [11]: листовая штамповка (гибка, отбортовка, вытяжка), деформирование на прессах, дробеструйная обработка и ручная выколотка на болванках. Традиционные способы формообразования требуют специального технологического оснащения и высокой квалификации исполнителя. Использование новых технологии формообразования материалов с применением автоклавного оборудования при совмещении процессов придания требуемой формы, склеивания слоев гибридного материала, термической обработки (достаривание материала) позволяет получать элементы деталей за одну операцию, что приводит к существенному сокращению цикла изготовления детали. При формообразовании в автоклаве давление равномерно распределено по контуру заготовки и плавно вдавливают ее в технологическую матрицу при отсутствии зон локальных концентраций в материале. Рабочий контур жесткой матрицы должен соответствовать теоретическому контуру панели крыла, который рассчитывается с учетом пружинения заготовки,

проявляющегося в виде отклонения конфигурации заготовки от конфигурации рабочего контура матрицы. Подобные технологии получили широкое применение при изготовлении крупногабаритных панелей крыла зарубежного самолета А-380 компании «Airbus» [13-18]. Для оптимизации разрабатываемых конструкций в весовом и технологическом плане сотрудники компании AIRBUS разработали и применили в конструкции обшивки фюзеляжа алюмостеклопластики GLARE на базе листов из традиционных алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu, которые обладают повышенными характеристиками усталости и пониженной плотностью [19, 20].

Схематично процесс изготовления деталей из листов методом инструментального формообразования включает следующие операции:

- изготовление штамповой оснастки;
- выбор листового материала с учетом конфигурации и состояния термообработки детали;
- раскрой листовой заготовки с учетом технологических припусков;
- холодная штамповка на прессе;
- термообработка заготовки детали до требуемого термического состояния с контролем механических свойств материала на образцах свидетелях;
- калибровка (правка) детали;
- снятие технологических припусков.

Формообразование слоистых алюмостеклопластиков проводят в типовых автоклавах, оснащенных прибором регулирования давления и температуры, по разработанным режимам - определенном давлении  $P_{\phi}$ , требуемой температуре  $T_{\phi}$  и заданном времени выдержки при формовании  $t_{\phi}$ , учитывающим оптимальные процессы отверждения клеевых связующих ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР используемых в применяемых клеевых

препрегах КМКС, а также температурные режимы искусственного старения алюминий-литиевых листов, входящих в структуру СИАЛов.

Схема процесса изготовления деталей автоклавным методом из слоистого гибридного материала типа СИАЛ [10]:

- выбор листового материала с учетом конфигурации и требований к прочностным свойствам готовой детали;
- механическая обработка листовых заготовок с учетом размеров готовой детали с припусками для контроля свойств;
- послойная выкладка гибридного материала;
- формообразование детали при совмещении с процессами склеивания слоев гибридного материала и достаривания заготовки до требуемого состояния термической обработки;
- проведение контроля возможного отклонения контура формообразованной заготовки от расчетных значений;
- контроль механических свойств и микроструктуры формообразованной детали на образцах, вырезанных из технологических припусков.

Инструментальное формообразования детали проводят из заготовок с повышенными пластическими свойствами – в отоженном или свежезакаленном состоянии, с последующими термообработками заготовки детали и ее калибровкой до геометрии по чертежу. Изготовление деталей автоклавным методом при совмещении процессов термической обработки с формообразованием отличается тем, что используется технологическая оснастка, которая должна учитывать степень остаточной деформации для получения требуемой геометрии детали, а температурные режимы должны обеспечить достижение окончательной полимеризации слоев стеклопластика. Готовые детали, полученные тем или иным способом должны обеспечивать получение требуемых свойств конечной детали.

При проектировании технологической оснастки для автоклавного метода формообразования необходимо учитывать не только параметры проведения автоклавного процесса, но и характеристики материала, оказывающие влияния на ползучесть и пружинение изготовленного из него изделия. Учет характеристик металлических материалов является весьма непростой задачей, решение которой достигается с помощью целого ряда последовательных процессов компьютерного моделирования. Моделирование процесса автоклавного формообразования проводится с использованием метода конечных элементов. Исходными данными являются математические трехмерные модели конечного изделия. Процесс моделирования осуществляется в несколько стадий. На первой стадии проводится разбиение математической модели изделия на массив, состоящий из конечных элементов, чаще всего имеющих конфигурацию тетраэдра. На следующей стадии сформированная математическая модель, представленная в виде сетки из конечных элементов, передается в расчетный модуль, обязательным условием работы которого является наличие возможности решения динамических линейных и нелинейных задач. С помощью расчётного модуля проводится моделирование напряженно-деформированного состояния заготовки, симулирующего процессы нагружения и напряженно-деформированного состояния заготовки исходя из предварительно выбранных режимов автоклавного формообразования. Для тех случаев, когда отклонения геометрической конфигурации после симуляции не превышают допустимые, следует переход к завершающей стадии моделирования. В случаях, если отклонения не удовлетворяли требованиям – проводится корректировка режимов формообразования с последующим повторным моделированием вплоть до получения необходимых результатов.

После снятия прилагаемой нагрузки (давления в автоклаве) из-за наличия остаточных напряжений в материале на заготовках будет

наблюдаться пружинение. Для его оценки проводится моделирование всех стадий деформации: предварительная, максимальная и после снятия нагрузки. После получения поля деформации заготовки осуществляется корректировка криволинейной поверхности исходной модели матрицы приложения давления (т.е. исходной поверхности матрицы) с целью снижения величины отклонений до допустимых. Допустимые значения устанавливались исходя из допусков размеров и формы исходных математических моделей конечного изделия (детали). Данная корректировка осуществляется до тех пор, пока величина отклонений не снизилась до поля допуска. После достижения требуемой точности, полученная расчетная поверхность используется для изготовления технологической матрицы.

Однако зачастую проведенный расчет не является окончательным. По результатам проведения предварительного формообразования, как правило, конфигурация технологической матрицы корректируется для минимизации отклонений размеров и формы конечного изделия от исходной математической модели. В случае применения гибридного слоистого материала, в силу наличия в структуре материала помимо металлической еще и стеклопластиковой составляющей, величина пружинения изделия существенно меньше, чем у деталей, полученных из металлических материалов. Таким образом, для получения корректных геометрических показателей изделия из гибридного слоистого материала по результатам автоклавного формообразования в дополнительной корректировке конфигурации технологической матрицы нет необходимости.

Применяется сочетание по внешним поверхностям слоистой обшивки и в центральной зоне прослоек слоистого материала СИАЛ на базе тонких листов 0,3–0,5 мм. Разрабатываются также отечественные слоистые гибридные материалы, сочетающие полимерные слои с

использование по внешним поверхностям в структуре листы из алюминий-литиевых сплавов большей толщины  $\sim 1,5\text{--}2,0$  мм наряду с тонкими листами толщиной  $0,3\text{--}0,5$  мм в центральной зоне. Такая структура обеспечивает возможность постановки крепежа, включая заклепки с потайной головкой, располагая ее на одном уровне с плоскостью внешнего листа собираемого пакета. Гибридные слоистые материалы обеспечивают повышенные характеристики усталости и весовую отдачу конструкций из листовых полуфабрикатов [11]. Пример экспериментальной структуры гибридного материала, разработанного применительно к обшивкам панелей крыла самолета, представлен на рисунке 2.

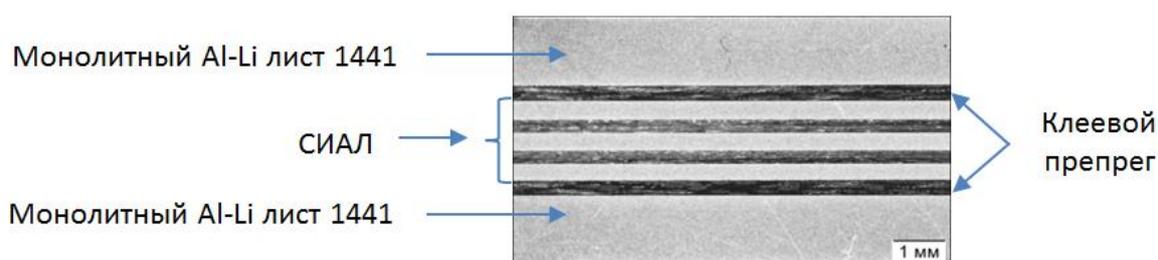


Рис. 2 – Схема слоистого гибридного материала, разработанного применительно к обшивкам панелей крыла самолета

Методом автоклавного формообразования изготовлен КПО капота двигателя из огнестойкого легкого слоистого материала СИАЛ на основе листов сплава 1441 (рисунок 3).



Рис. 3 – КПО капота двигателя из огнестойкого легкого слоистого материала СИАЛ

Для получения листовых деталей из СИАЛа требуемой длины и ширины разработаны методы соединения отдельных элементов конструкции, которые позволяют изготавливать крупногабаритные конструкции из алюмостеклопластиков.

### **Заключение**

1. Гибридные слоистые материалы типа СИАЛ могут иметь широкое применение для изготовления различных авиационных деталей в силу наличия возможности конструировать данный тип материала под конкретные эксплуатационные требования.

2. Наиболее перспективным способом формообразования для алюмостеклопластиков является автоклавный способ, позволяющий получать криволинейные изделия сложной конфигурации с минимальными затратами на последующую механическую обработку. Припуски на механическую обработку назначаются только на торцы и кромки отверстий в изделии.

3. Применение автоклавного способа формообразования позволяет объединить стадии деформации и термической обработки металлических листов, а также стадию отверждения клееного препрега, армированного стекловолокном. Сокращение количества стадий при получении изделия существенным образом снижает временные и экономические затраты, тем самым уменьшая себестоимость продукции.

### **Литература**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. О настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения: интервью // Российская академия наук. 2015. 19 января. С. 10–15.

3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.

4. Фридляндер И.Н., Колобнев Н.И., Сандлер В.С. Алюминий-литиевые сплавы. Энциклопедия. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. Т. II-3. /Под ред. И.Н. Фридляндера, Е.Н. Каблова. М.: Машиностроение. 2001. С. 156–185.

5. Шестов В.В., Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н. Высокопрочный слоистый материал на основе листов из алюминий-литиевого сплава //Технология легких сплавов. 2016. № 1. С. 119 –123.

6. Сенаторова О.Г., Антипов В.В., Лукина Н.Ф. и др. Слоистые металлополимерные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 226–230.

7. Сенаторова О.Г., Антипов В.В., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В., Попов В.И., Ершов А.С. Высокопрочные, трещиностойкие, легкие алюмстеклопластики СИАЛ – перспективные материалы для авиационных конструкций // ТЛС. 2009. №2. С. 29–31.

8. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Сенаторова О.Г., Морозова Л.В., Лукина Н.Ф., Нефедова Ю.Н. Гибридные слоистые материалы с небольшой скоростью развития усталостной трещины //Вестник машиностроения. 2016. № 12. С. 45–49.

9. Антипов В.В., Добрянский В.Н., Короленко В.А., Лурье С.А., Серебренникова Н.Ю., Соляев Ю.О. Оценка эффективных механических характеристик слоистого алюмостеклопластика в условиях одноосного

растяжения // Вестник Московского авиационного института. 2018. Т. 25. № 2. С. 221–229.

10. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ, 2018. №10. С.17–26. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26.

11. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С., Серебренникова Н.Ю., Абдуллин М.Р., Лимонин М.В. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. № 10. С. 5–19.

12. Дуюнова В.А., Нечайкина Т.А., Оглодков М.С., Яковлев А.Л., Леонов А.А. Перспективные разработки в области легких материалов для современной авиакосмической техники // ТЛС. 2018. № 4. С. 28–41.

13. R.J. Bucci et al. Large Panel Validation of Advanced Metallic and Hybrid Structural Concepts for Next-Gen Transport Aircraft // AeroMat 2007. Baltimore. USA. June 2007.

14. C. Qi, G. Zhidong, L. Zengshan, J. Zhaojie, Z. Yue. Experimental investigation on impact performances of GLARE laminates // Chinese Journal of Aeronautics. 2015. V. 28. I. 6. P. 1784–1792.

15. J.W. Gunnink, A. Vlot, T.J. De Vries, W. Van Der Hoeven. GLARE technology development 1997-2000 // Applied Composite Materials. 2002. V. 9. I. 4. P. 201–219.

16. R.S. Fredell, J.W. Gunnink, R.G. Bussi, J. Hinrichsen. «Carefree» hybrid wing structures for aging usaf transports // First International Conference on Damage Tolerance of Aircraft Structures. TU Delft. September 25-28. 2007.

17. H. Nikolaos D. Alexopoulos, Charis J. Dalakouras, Panagiotis Skarvelis, Stavros K. Kourkoulis. Accelerated corrosion exposure in ultra-thin

sheets of 2024 aircraft aluminium alloy for GLARE applications // Corrosion Science. 2012. P. 289–300.

18. Tolga Dursun, Costas Soutis. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // Materials and Design. 2014. P. 862–871.

19. Beumler Th. Flying GLARE – A contribution to aircraft certification issues on strength properties in non-damaged and fatigue damaged GLARE structures // Delft University of Technology. PhD Thesis. 2004.

20. Vlot A. Glare history of development of a new aircraft material /In: Kluwer Academic Publishers. 2001. P. 222.

УДК 620.193

Медведев И.М.<sup>1</sup>; Кутырев А.Е.<sup>1</sup>, к.х.н.

**Исследование электрохимических свойств анодно-окисных покрытий на сплавах систем Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Cu-Li-Zn**

[medvedevim@viam.ru](mailto:medvedevim@viam.ru)

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

Одним из наиболее перспективных способов экспресс-оценки стойкости анодно-окисных покрытий, а также исследования изменения барьерных свойств во времени является импедансная спектроскопия в широком диапазоне частот. С использованием импедансной спектроскопии исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трёх систем: Al-Cu-Mg марки 1163, Al-Zn-Mg-Cu марки В96ц3пч, Al-Cu-Li-Zn марки В-1461, отличающихся различной коррозионной стойкостью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Показано, что для покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461 наблюдается существенная деградация барьерных свойств, в то время как покрытия на сплаве В96ц3пч сохраняют высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний в 3 % растворе NaCl.

**Ключевые слова:**

анодно-окисные покрытия, алюминиевые сплавы, электрохимия, импедансная спектроскопия

## 1. Введение

Легирование алюминия медью, цинком, литием, магнием позволяет достичь высокой прочности при низкой плотности, что делает алюминиевые сплавы незаменимыми в ряде отраслей промышленности, в частности в авиакосмической промышленности [1]. При этом высокопрочные алюминиевые сплавы относятся к сплавам с пониженной коррозионной стойкостью, и поэтому для защиты от атмосферной коррозии на них необходимо наносить покрытия [2]. Наиболее распространенным методом образования защитных оксидных пленок на алюминиевых сплавах является анодное оксидирование в растворах кислот. Получаемые покрытия, как правило, имеют гетерогенную структуру и содержат значительное количество дефектов, определяющих их поведение в коррозионно-агрессивных средах.

К наиболее распространенным способам оценки защитных свойств оксидных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов относятся: выдержка в камере солевого тумана в течение заданного времени, метод капли и метод определения массы при травлении. Все вышеуказанные методы являются качественными, наиболее подходящими для экспресс-оценки в производственных условиях при слабой лабораторной базе, и не позволяют оценивать изменение защитных свойств во времени, а также малоприменимы для оптимизации параметров получения анодно-окисных покрытий на алюминиевых сплавах. Одним из наиболее перспективных способов экспресс-оценки стойкости анодно-окисных покрытий, а также исследования изменения барьерных свойств во времени является импедансная спектроскопия в широком диапазоне частот (как правило, 10 мкГц–1 МГц). Использование широкого спектра частот позволяет выделять и количественно измерять значения отдельных составляющих покрытия, такие как сопротивление и емкость пористого слоя в анодно-окисных покрытиях [3].

## 2. Методика и материалы

### 2.1 *Алюминиевые сплавы*

Для создания анодно-оксидных покрытий применены сплавы систем Al-Cu-Mg марки 1163, Al-Zn-Mg-Cu марки В96ц3пч, Al-Cu-Li-Zn марки В-1461, отличающихся различной коррозионной стойкостью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок.

### 2.2 *Покрытия*

Анодирование выполнялось в гальваностатическом режиме при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ . Электролитом служил 20% раствор серной кислоты при комнатной температуре (18–22°C). Продолжительность анодирования составляла 30 минут. Толщина покрытия, измеренная с использованием вихретокового толщиномера MiniTest 2100, указана в таблице 1.

Таблица 1

Толщина покрытия в зависимости от сплава

Система сплава	Марка сплава	Толщина покрытия, мкм	
		Среднее значение	Стандартное отклонение
Al-Cu-Mg	1163	7,4	1,0
Al-Zn-Mg-Cu	В96ц3пч	8,6	1,3
Al-Cu-Li-Zn	В-1461	5,0	0,8

### *Исследование микроструктуры*

Исследование микроструктуры проведено с использованием микроскопа JEOL JSM-6490 в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ без напыления проводящего покрытия.

### 2.3 *Электрохимические измерения*

Электрохимические измерения выполнялись с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 4000+ (Princeton Applied Research) с компьютерным управлением. Измерения проводились в ячейке с

трёхэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный раствор 3% NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 38 см<sup>2</sup>, платинированная сетка служила противэлектродом, использовался хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец находился в электролите не менее 30 минут для стабилизации свободного потенциала коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ). Процесс измерений контролировался посредством ПО VersaStudio (Princeton Applied Research, США). Импедансная спектроскопия проводилась в диапазоне частот от 0,05–0,05 Гц до 100 кГц посредством приложения синусоидального сигнала амплитудой 25 мВ. Для подбора параметров эквивалентных схем было использовано ПО ZView (Scribner Associates, Inc.).

#### *2.4 Функция деградации*

Одним из наиболее простых показателей для оценки стойкости анодно-окисного покрытия к воздействию окружающей среды является изменение модуля импеданса. Мансфельдом в 1988 году было предложено использовать отношение модуля импеданса на частоте 0,1 Гц для оценки изменения защитных свойств анодно-окисных покрытий на алюминиевых сплавах, т.н. «функция деградации» (damage function) [7]:

$$D(t) = \log \frac{Z_0}{Z_t}, \quad (1)$$

где  $Z_0$  — модуль импеданса на частоте 0,1 Гц в исходном состоянии (до коррозионных испытаний),  $Z_t$  — модуль импеданса на частоте 0,1 Гц после времени испытаний  $t$ .

### **3. Результаты и обсуждение**

#### *3.1 Микроструктура поверхности покрытий*

Микроструктура поверхности покрытий при различном увеличении ( $\times 100$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1000$ ) после анодирования в течение 30 мин. показана на рисунках 1, 2, 3. На поверхности покрытий на алюминиевом сплаве 1163

(рисунок 1) наблюдается большое количество глубоких пор различных размеров, что характерно для сплавов данной системы [4,5]. При анодировании сплава В96ц3пч получено значительно меньшее число пор небольших ( $\approx 1$  мкм в диаметре) размеров; наблюдается зернистость, связанная с неравномерным травлением по границам зерен при подготовке образцов к анодированию (см. рисунок 2). На рисунке 3 показано, что на поверхности анодированного сплава В-1461 наблюдается небольшое количество глубоких узких пор и большая неровность поверхности, связанная, по литературным данным [6,7], с различной скоростью окисления частиц, таких как Al-Fe-Mn-Cu, Al-Cu-Mn-Li.

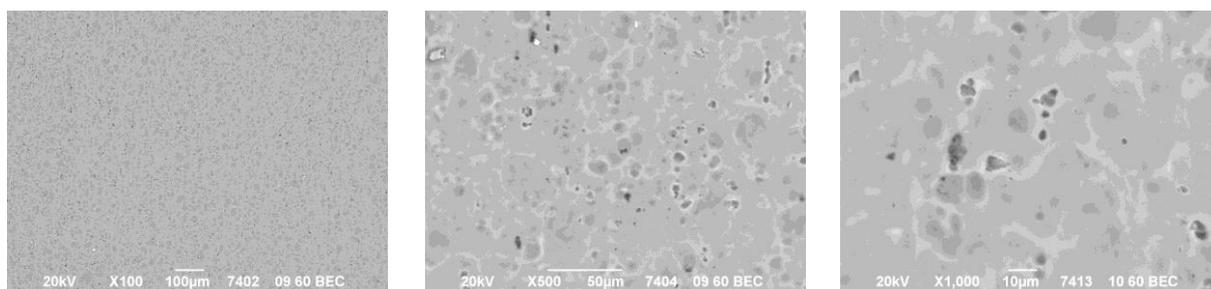


Рис. 1 – Морфология поверхности покрытия на сплаве 1163

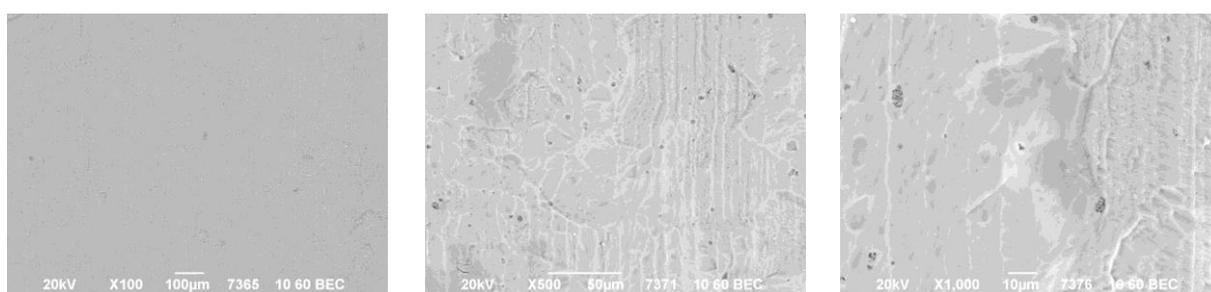


Рис. 2 – Морфология поверхности покрытия на сплаве В96ц3пч

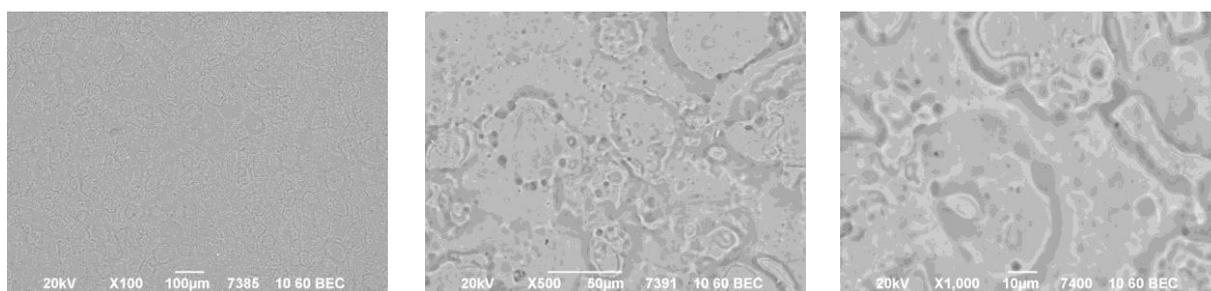


Рис. 3 – Морфология поверхности покрытия на сплаве В-1461

### 3.2 Коррозионные испытания покрытий

На рисунке 4 показаны диаграммы Боде импеданса покрытий средней толщины, полученные при анодировании в течение 30 мин. без наполнения покрытия, при выдержке в 3 % р-ре NaCl продолжительностью 72 ч. Малая продолжительность испытаний связана с быстрой деградацией свойств ненаполненных покрытий на сплавах 1163 и В-1461. По этой же причине наибольшее количество измерений производилось в начальный период испытаний (1, 3, 6, 12, 24 ч).

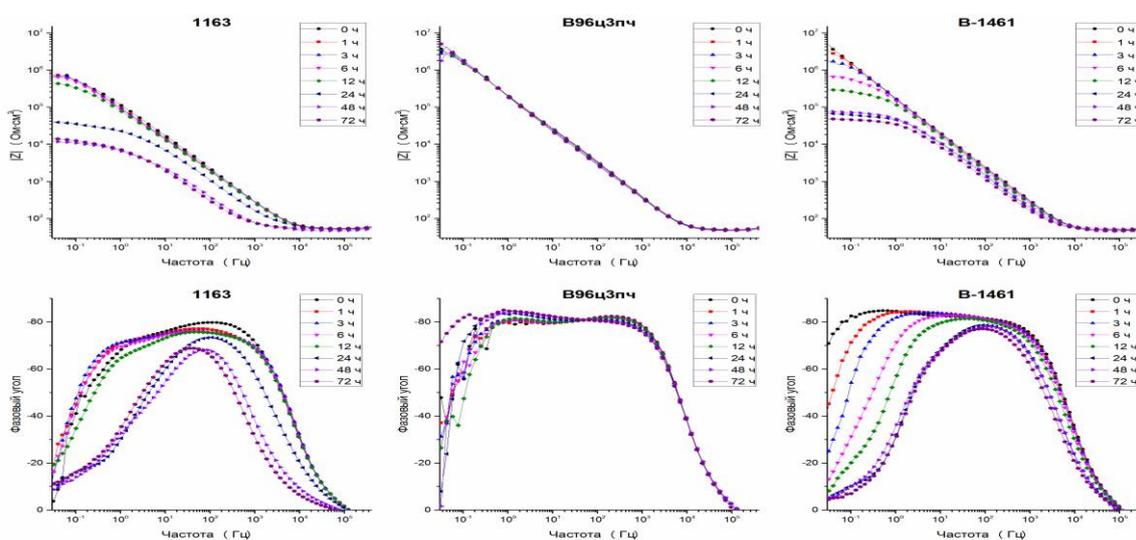


Рис. 4 – Диаграммы Боде импеданса покрытий на сплавах 1163, В96ц3пч, В-1461 при выдержке в растворе NaCl продолжительностью до 72 ч

Для покрытий на сплавах 1163 и В-1461 наблюдается быстрая деградация защитных свойств покрытий, в то время как на сплаве В96ц3пч изменения практически отсутствуют. При этом на сплаве 1163 деградация в течение первых часов испытаний незначительна, затем наблюдается резкое падение модуля импеданса и сдвиг пика фазового угла, сопровождаемый переходом к одной временной константе (один пик фазового угла) вместо двух временных констант, одновременно с образованием первых коррозионных поражений на поверхности. На сплаве В-1461 наблюдается постепенная деградация покрытия с первых часов испытаний, выражающаяся в снижении модуля импеданса в области

низких частот. Несмотря на то, что после нескольких десятков часов испытаний в покрытиях на сплаве В96ц3пч появляются протяженные дефекты черного цвета (отдельные питтинги отсутствуют), которые увеличиваются во времени, изменений импеданса при испытаниях до 72 ч практически не наблюдается. Для исследования изменения свойств покрытия на сплаве В96ц3пч испытания в растворе NaCl были продолжены до 1440 ч. (рисунок 5).

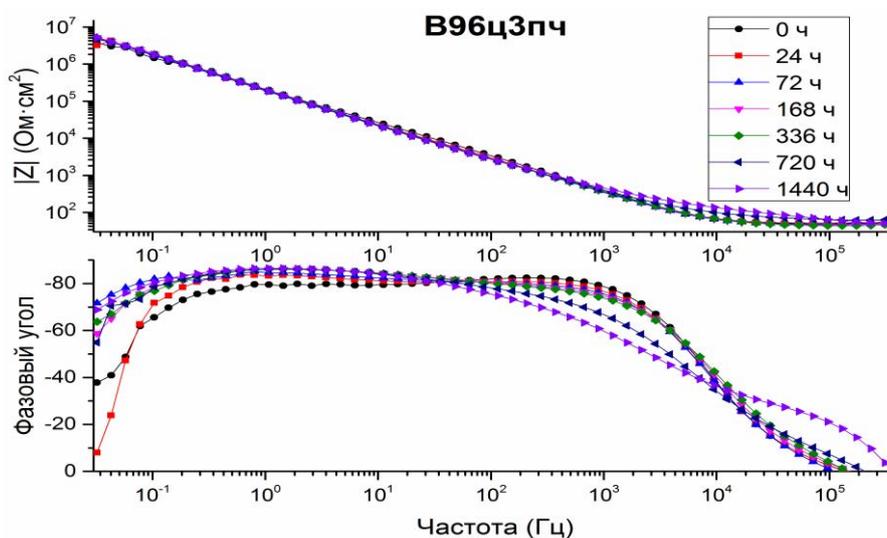


Рис. 5 – Диаграммы Бode импеданса покрытия на сплаве В96ц3пч при выдержке в растворе NaCl продолжительностью до 1440 ч.

В таблице 2 приведены значения функции деградации для анодно-окисных покрытий на трёх алюминиевых сплавах. Следует отметить, что кроме ранжирования покрытий по защитным свойствам в течение 24 часов, можно также оценить изменение барьерных свойств во времени: так, защитные свойства покрытий на сплаве В96ц3пч улучшаются после 72 часов испытаний в связи с частичным наполнением пор продуктами коррозии. Для покрытий с худшими защитными свойствами наблюдается лишь ухудшение барьерных свойств, сопровождаемое образованием большого количества коррозионных поражений.

Значения функции деградации после 24 и 72 ч испытаний

Сплав	D (t=24 ч)	D (t=72 ч)
1163 (Al-Cu-Mg)	1.15	1.60
В96ц3пч (Al-Zn-Mg-Cu)	0.29	0.05
В-1461 (Al-Cu-Li-Zn)	1.39	1.52

#### 4. Выводы

С использованием импедансной спектроскопии исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трёх систем: Al-Cu-Mg марки 1163, Al-Zn-Mg-Cu марки В96ц3пч, Al-Cu-Li-Zn марки В-1461, отличающихся различной коррозионной стойкостью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Показано, что для покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461 наблюдается существенная деградация барьерных свойств:  $D_{t=24\text{ ч}} = 1,15$  и  $1,39$  соответственно, в то время как покрытия на сплаве В96ц3пч сохраняют высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний в 3 % растворе NaCl. Следует отметить, что барьерные свойства анодных покрытий на сплавах 1163 и В-1461 могут быть в дальнейшем существенно улучшены с использованием различных способов наполнения пор.

#### Благодарности

Авторы выражают признательность сотруднику лаборатории металлофизических исследований Наприенко Сергею Александровичу за снимки поверхности покрытий, выполненные на микроскопе JEOL JSM-6490.

## Литература

1. В.В. Антипов, О.Г. Сенаторова, Е.А. Ткаченко, Р.О. Вахромов  
Алюминиевые деформируемые сплавы // *Авиационные Материалы и Технологии*. 2012. С. 167–182.
2. S. Sun, Q. Zheng, D. Li, J. Wen, Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments, *Corrosion Science*. 51 (2009) 719–727. doi:10.1016/j.corsci.2009.01.016.
3. J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, W. Paatsch AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films, *Corrosion Science*. 24 (1984) 945–952).
4. García-Rubio M., Ocón P., Curioni M., Thompson G.E., Skeldon P., Lavía A., García I. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. № 7. P. 2219–2227.
5. García-Rubio M., de Lara M.P., Ocón P., Diekhoff S., Beneke M., Lavía A., García I. Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. № 21. P. 4789–4800.
6. Ma Y. et al. Anodic film growth on Al-Li-Cu alloy AA2099-T8 // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 80. P. 148–159.
7. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E., Curioni M., Zhong X., Koroleva E., Skeldon P., Thomson P., Fowles M. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. № 12. P. 4141–4151.

УДК 669.715

Овсянников Б.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Есаков С.Ю.<sup>1</sup>;

Яковлев С.И.; Резник П.Л.<sup>2</sup>, к.т.н.

**Особенности влияния технологических факторов  
на структуру и механические свойства крупногабаритных плит  
из сплавов системы Al-Mg-Sc**

[OvsyannikovBV@kumw.ru](mailto:OvsyannikovBV@kumw.ru); [p.l.reznik@urfu.ru](mailto:p.l.reznik@urfu.ru).

<sup>1</sup>ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», г. Каменск-Уральский

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

**Аннотация:**

*Алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Sc представляют большой интерес для ракетно-космической техники благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных характеристик. Применение таких сплавов, вместо традиционных алюминиевых сплавов в конструкциях летательных аппаратов дает значительный выигрыш в весе. Потребности авиакосмической отрасли обуславливают необходимость освоения производства крупногабаритных полуфабрикатов с повышенным уровнем механических свойств.*

**Ключевые слова:**

*Al-Mg-Sc, слиток, плита, микроструктура, механические свойства*

## 1. Введение

В настоящее время фактор снижения веса летательных аппаратов при сохранении уровня надежности приобретает широкое значение [1]. Для изготовления конструкций ракетно-космической техники часто используется полуфабрикаты сплава системы Al-Mg [2]. Сплавы Al-Mg-Sc по уровню механических свойств превосходят аналогичные полуфабрикаты из сплавов Al-Mg [3]. Применение Al-Mg-Sc сплавов в конструкциях летательных аппаратов дает значительный выигрыш в весе [4]. Увеличение размеров космической техники ведет к увеличению габаритов полуфабрикатов. В 2012 году из сплава AlMgSc на стане Кватро 2850 были прокатаны плиты размером 30-35×1800×2000 мм. С запуском нового прокатного стана фирмы Daniely (СГП 4600) появилась возможность увеличения габаритов плит, и в 2018 году были прокатаны плиты размером 32×3200×3200 мм.

Несмотря на то, что ОАО «КУМЗ» имеет более чем 30-ти летний опыт изготовления полуфабрикаты из сплавов системы AlMgSc [6. 11], до сих пор не решен вопрос получения стабильных свойств крупногабаритных полуфабрикатов из данных сплавов.

В процессе работ по изготовлению плит освоено литье крупногабаритных плоских слитков из сплавов Al-Mg-Sc (табл. 1), отработана технология литья, горячей прокатки, режимы термообработки, выпущены опытные технические условия на плиты. Изготовлены опытно-промышленные партии плит толщиной 30-35×1800×2000 мм и 28-32×3200×3200. Проведено сравнительное исследование плоских слитков и изготовленных из них плит.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сплавов Al-Mg-Sc

№№ п/п	Содержание элементов, мас. %									
	Mg	Mn	Sc	Zr	Ti	Be	Ce	Fe+Si	Fe <sub>max</sub>	Si <sub>max</sub>
1	5,0- 5,6	0,2- 0,5	0,18- 0,26	0,05- 0,12	0,01- 0,03	0,0002- 0,005	0,0002- 0,0009	0,05- 0,12	0,15	0,1
2	5,3- 6,3	0,3- 0,5	0,20- 0,25	0,08- 0,12	0,01- 0,05	0,0002- 0,005	-	-	0,3	0,2

До 2012 года приготовление сплавов системы Al-Mg-Sc производилось на агрегате в составе газовая печь емкостью 15 тонн – вакуумный электрический миксер. Выбор технологической схемы приготовления и рафинирования данных сплавов связан с необходимостью перегрева расплава в процессе приготовления и повышенными требованиями к чистоте металла по водороду и натрию. Запущенные в 2006 году два современных газовых плавильно-литейных агрегата емкостью 30 тонн каждый, оборудованные установками внепечного рафинирования, системой фильтрации через пенокерамический фильтр, современными литейными системами и компьютерным управлением процессом литья позволили обеспечить более высокое, по сравнению с вакуумными миксерами, качество слитка. В связи с этим было принято решение отлить слитки из сплава Al-Mg-Sc на одном из данных агрегатов.

## 2. Материалы и методы исследования

В процессе проведения работы была разработана технология приготовления сплава, разработан и внесен в базу данных регламент литья слитков сечением 300×1100 мм (слиток №1), а также 400×1630 мм (слиток №2) из сплава Al-Mg-Sc. По разработанному регламенту произведена отливка слитков. Проведено исследование свойств слитков при комнатной температуре и температуре деформации.

Из слитков сечением  $300 \times 1100$  мм были прокатаны плиты размером  $30-35 \times 1800 \times 2000$  мм. Из слитков сечением  $400 \times 1630$  мм прокатаны плиты размером  $28-32 \times 3200 \times 3200$  мм.

Произведено всестороннее исследование структуры слитков и плит.

### 3. Результаты и их обсуждение

Проведено исследование макроструктуры плоских слитков сплава марки Al-Mg-Sc (рис. 1). По результатам испытаний выявлена удовлетворительная структура.

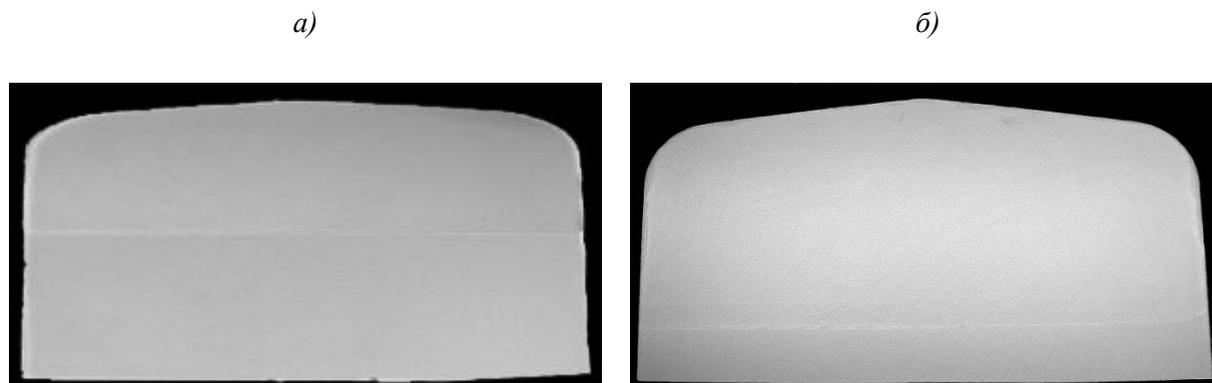


Рис. 1 – Макроструктура плоских слитков сплава Al-Mg-Sc:  
а – слиток №1; б – слиток №2

Рис. 2 демонстрирует различие в зерновой структуре сплавов Al-Mg и Al-Mg-Sc. Кристаллизация сплава Al-Mg протекает по ячеисто-дендритному механизму роста, ветви дендритов хорошо различимы в микроструктуре (рис. 2, а). Средний размер зерен составляет  $\sim 200$  мкм. Введение комплекса модифицирующих добавок, среди которых ведущую роль в измельчении зерна играет скандий [5], существенно изменяет структуру слитка. Модифицирование сплава Al-Mg скандием приводит к формированию в сплаве Al-Mg-Sc в литом состоянии мелкозернистой структуры с равноосной формой зерен, близкой к полиэдрической. Зерна «очерчены» тонкими границами фаз кристаллизационного происхождения (рис. 2, б, в). Анализ строения и размера зерна слитков сплава Al-Mg-Sc показал стабильную субзеренную микроструктуру. Следует отметить, что

для слитков №1 и №2 зафиксированы различия в размерах зерен как по среднему значению, так и в различных зонах слитка. Независимо от зоны выборки (периферийные области,  $\frac{1}{4}$  толщины,  $\frac{1}{2}$  толщины) слиток №2 характеризуется большим размером зерна (рис. 3). Средние размеры зерна по толщине слитков составили  $50\pm 3$  мкм для слитка №1 и  $70\pm 20$  мкм для слитка №2.

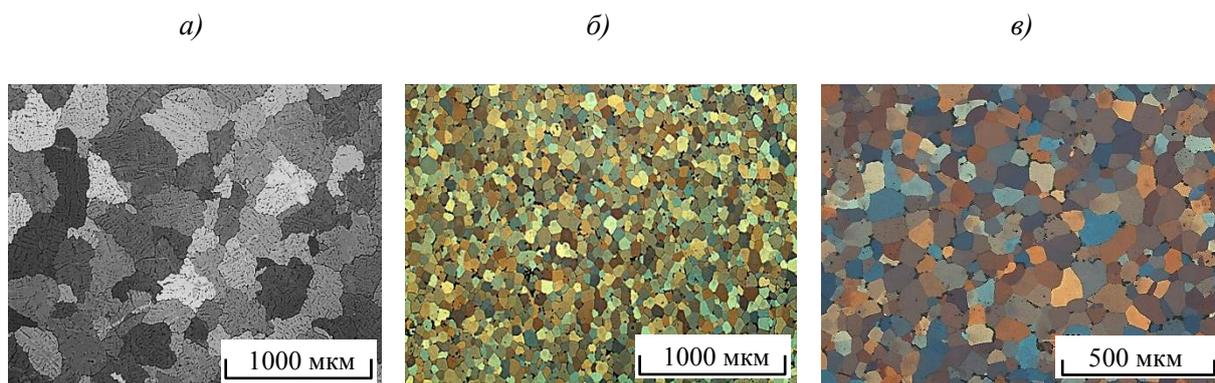


Рис. 2 – Субзеренная микроструктура плоских слитков: а – Al-Mg; б – Al-Mg-Sc (Слиток №1); в – Al-Mg-Sc (Слиток №2)

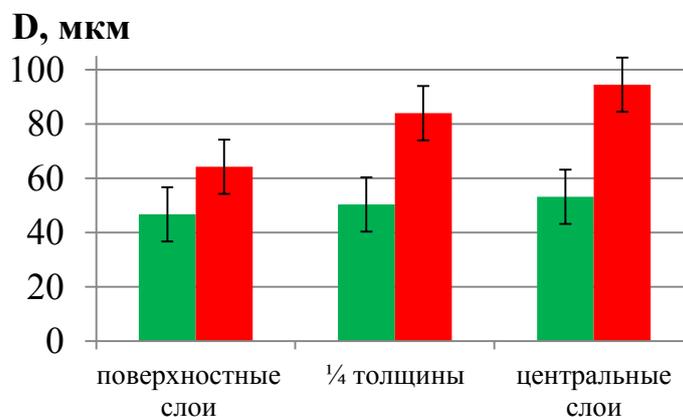


Рис. 3 – Размер зерен в различных зонах плоских слитков сплава Al-Mg-Sc:

■ – слиток №1; ■ – слиток №2.

В микроструктуре слитков сплава Al-Mg-Sc (рис. 4) интерметаллидные соединения представляют собой частицы первичных интерметаллидов кристаллизационного происхождения  $Al_3Mg_2$ , частиц  $Al_6(Fe,Mn)$  монокристаллической неправильной формы и  $Al_3(Sc,Zr)$ , а также частицы соединения  $Mg_2Si$ . Интерметаллиды  $Al_3(Sc,Zr)$  обнаруживаются в виде

обособленных частиц среднего поперечного размера 6,3 мкм и скоплений площадью до  $32,6 \times 17,9$  мкм.

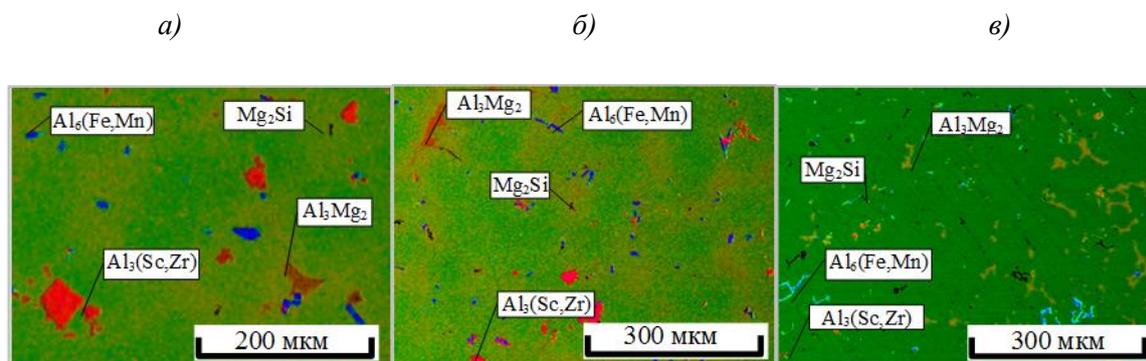


Рис. 4 – Типичная микроструктура различных областей слитка сплава Al-Mg-Sc:

(а) – центр; (б) –  $\frac{1}{4}$  толщины; (в) –  $\frac{1}{2}$  толщины

Проведенные в интервале 25, 340...470°C испытания при одноосном растяжении механических характеристик сплава Al-Mg-Sc демонстрируют влияние размерного фактора слитков, а также термической обработки (ТО) на исследуемые свойства. Слитки №1 и №2 были термически обработаны при температурах 360°C (рис. 4). Выбор температуры ТО основывался на исследованиях о температурах распада пересыщенного переходными металлами  $\alpha(\text{Al})$  при полунепрерывном литье в условиях неравновесной кристаллизации [5, 6]. Следует отметить, что результаты прочностных характеристик при температуре 25°C показали, что применение ТО слитка №2 при температуре 360°C сопровождается существенным повышением уровня  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\sigma_{0,2}$ , что вероятно обусловлено перераспределением легирующих элементов между структурными составляющими материала. ТО слитка №2 при температуре 360°C практически не повлияла на относительное удлинение сплава Al-Mg-Sc при температуре 25°C. Однако при температурах выше 430°C эффект ТО оказывается значительным и сопровождается увеличением относительного удлинения по сравнению с исходным материалом. Заметим, однако, что материал в литом состоянии при температурах испытаний 390 и 410°C демонстрирует лучшие пластические свойства по сравнению с термообработанным слитком. При

этих температурах литой материал также характеризуется пониженным уровнем условного предела текучести. Слитки №1 и №2 во всем температурном интервале испытаний обладают сопоставимыми прочностными характеристиками, однако относительное удлинение образцов от слитка №1 существенно выше независимо от температуры испытания (рис. 4). На основании результатов испытания механических свойств слитков сплава Al-Mg-Sc был определен температурный интервал горячего деформирования 390–430°C.

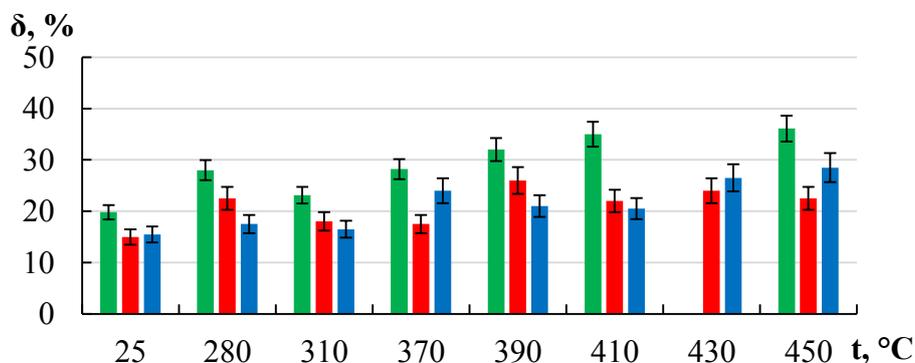
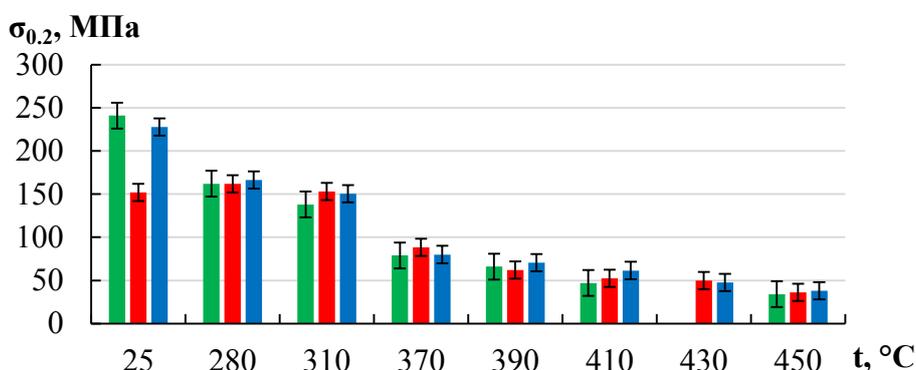
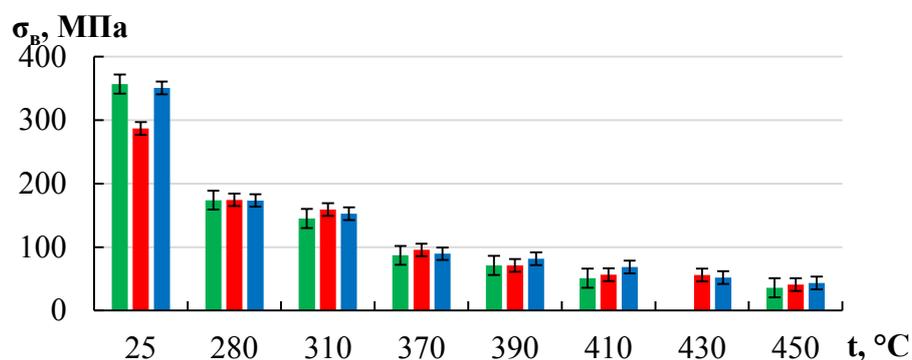


Рис. 4 – Механические свойства слитков сплава Al-Mg-Sc:

- – слиток №1 в гомогенизированном состоянии; ■ – слиток №2 в литом состоянии;
- – слиток №2 в гомогенизированном состоянии

Нагрев слитков перед горячей прокаткой производился в печи струйного нагрева, фактическая температура начала горячей прокатки составляла от 370°С до 400°С. Горячая прокатка плит проведена на стане горячей прокатки Кварто 2840 и на стане горячей прокатки 4600 фирмы Daniely. Правка плит для получения плоскостности произведена на правильно-растяжной машине. После правки на плитах проведен УЗК контроль. Отжиг плит проведен по следующему режиму: 1 ступень,  $T=320^{\circ}\text{C}$ , время выдержки 60 минут; 2 ступень,  $T=250^{\circ}\text{C}$ , время выдержки 60 минут. Охлаждение до температуры второй ступени проводилось в печи. Фактическая скорость охлаждения составила 21°С/час. После отжига произведена резка плит в размер и отбор образцов для проведения испытаний. После полного цикла обработки проведено исследование структуры и механических свойств плит толщиной 30–35мм сплава Al-Mg-Sc.

Макроструктура плит толщиной 30–35мм в направлении проката, приведенная на рисунке 5, плотная, однако, для плиты №2 неравномерность накопленной деформации по толщине плиты более выражена.

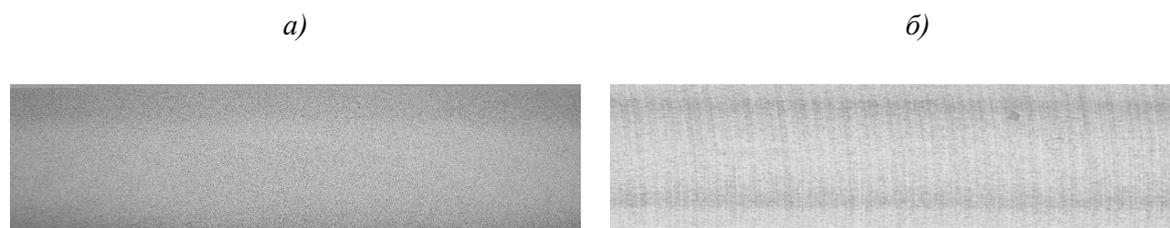


Рис. 5 – Макроструктура отожженных плит сплава Al-Mg-Sc:  
а – слиток №1; б – слиток №2

Прокатка при температуре 370–400°С закономерно привела к формированию нерекристаллизованной структуры с вытянутыми вдоль направления проката зерен с развитой субструктурой. В структуре обнаружены строчечные скопления первичных интерметаллидов, вытянутых в направлении проката. По результатам оптической

микроскопии плит различной толщины из слитков №1 и №2, средний поперечный размер зерен в поперечном направлении составил приблизительно 10 мкм (рис. 6, б, в). В результате накопления деформации в исходных крупных зернах сплава сформировались отдельные кристаллиты, окруженные границами с малыми углами разориентировок (рис. 6, а). Интегральная по направлениям микроструктура плит толщиной 30–35 мм анизотропна. В микроструктуре плит обнаруживаются округлые частицы первичных интерметаллидов  $Al_3(Sc,Zr)$  поперечные размеры которых составили 12,7 мкм (рис.6, а).

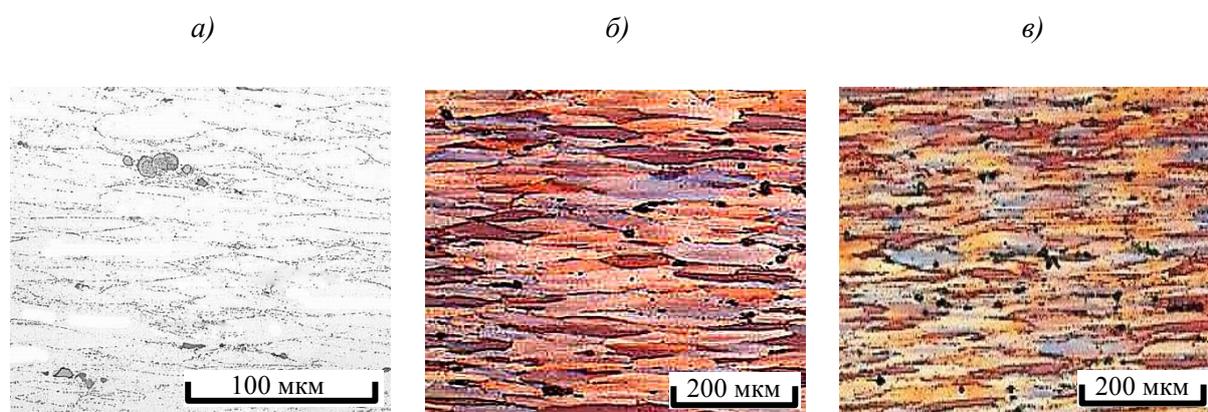


Рис. 6 – Микроструктура отожженной плиты сплава Al-Mg-Sc:  
а, б – Слиток №1; в – Слиток №2

Механические свойства плит толщиной 35 мм из слитка №1 и 32 мм из слитка №2 представлены на рисунке 7. Отмечается, крупногабаритная плита толщиной 32 мм, изготовленная из более крупнозернистого слитка, который обладал пониженной пластичностью по сравнению со слитком №1, характеризуется повышенными прочностными и пониженными пластическими характеристиками по сравнению с плитой толщиной 35 мм из слитка №1.

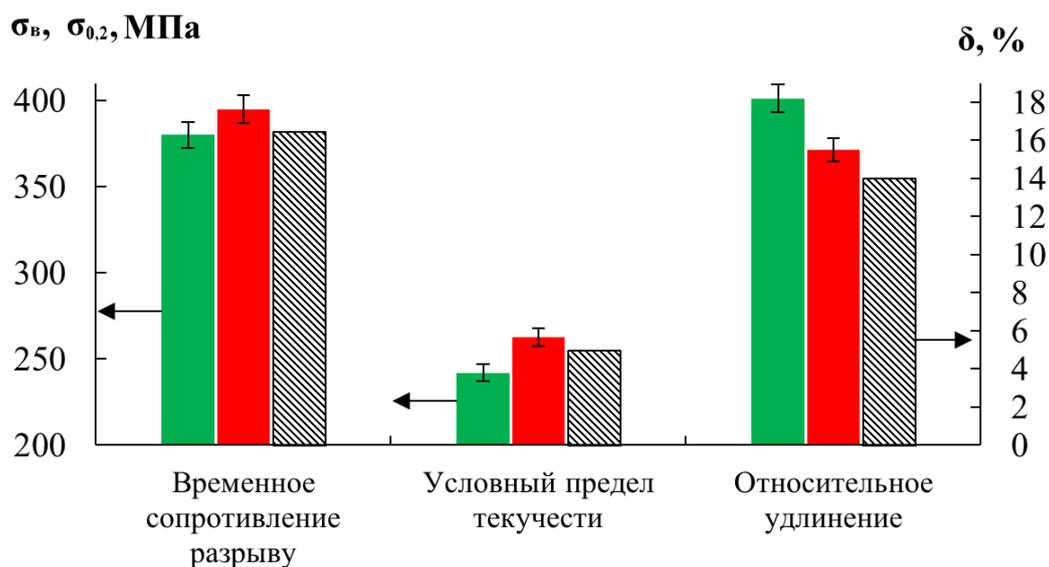


Рис. 7 – Механические свойства плит сплава Al-Mg-Sc:  
■ – уровень свойств плиты 35мм из слитка №1;  
■ – уровень свойств плиты 32мм из слитка №2;  
▨ – минимальный требуемый уровень свойств согласно ТУ

Таким образом, из слитка подвергнутому низкотемпературному отжигу при 360°C получена плита с повышенным уровнем прочностных характеристик. Упрочнение слитка при термической низкотемпературной обработке, вероятно, обусловлено выделением из  $\alpha(\text{Al})$  когерентных алюминиевой матрицы дисперсных частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})/\text{Al}_3(\text{Sc,Zr,Ti})$  [7, 8]. Однако, наложение термических воздействий на следующих технологических этапах производства крупногабаритных полуфабрикатов, в частности нагрев заготовок под крупногабаритный прокат, приводят к снижению плотности выделений и коагуляции частиц фаз  $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})/\text{Al}_3(\text{Sc,Zr,Ti})$  [9]. В таком случае роль дисперсионного упрочнения в деформированном полуфабрикате снижается. На первый план выходит деформационное упрочнение. Отсутствие различий в термической обработке исходных слитков, однако, различающиеся первоначальные геометрические размеры и размеры зерна заготовок под плоский прокат,

свидетельствуют о большем деформационном упрочнении крупногабаритной плиты изготовленной из слитка №2.

#### 4. Заключение

Отработана технология литья крупногабаритных плоских слитков из сплавов Al-Mg-Sc и технология изготовления крупногабаритных плит на новом стане горячей прокатки фирмы Daniely. Проведены испытания механических свойств и всесторонние исследования.

Всесторонние исследования показали значительное влияние фактора размерности на структуру слитков и плит.

Установлено, что основными механизмом упрочнения в сплавах Al-Mg-Sc являются твердорастворный и деформационный механизм.

#### Литература

1. Бондарев, Б. И. Перспективные технологии легких и специальных сплавов. К 100-летию со дня рождения академика Белова А. В. / Б. И. Бондарев, В. М. Чуйко, А. Н. Кузнецов, Ю. М. Сигалов, И. Н. Фридляндер, И. С. Полькина. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 432 с.
2. Polmear, I. Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals / I. Polmear. – Burlington: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2006. – 421 p.
3. Филатов, Ю. А. Развитие представлений о легировании скандием сплавов Al-Mg. // Технология легких сплавов. 2015. № 2. С. 19–22.
4. Яценко, С. П., Диев В.Н., Овсянников Б.В. Новые горизонты скандия// Металлы Евразии. – 2004. – № 4. – С. 60–63.
5. Захаров, В. В., Елагин В.И., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием / В. В. Захаров, // Технология легких сплавов. – 2010. – № 1. – С. 67–73.
6. Reznik P. L., Chikova O. A., Ovsyannikov B. V. Effect of Modes of Homogenization of Ingots on the Microstructure, Phase Composition and

Mechanical Properties of Alloy 01570 at Elevated Temperatures / // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – Vol. 58, №3 – 4. – P. 202–208.

7. Елагин, В. И., Захаров В.В., Павленко С.Г., Ростова Т.Д. Влияние добавки циркония на старение сплавов Al-Sc // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60, № 1. – С. 97–100.

8. Рябов Д. К., Вахромов Р.О., Иванова А.О. влияние малых добавок элементов с высокой растворимостью в алюминии на микроструктуру слитков и холоднокатаных листов из сплава системы Al–Mg–Sc// Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". – 2015. – № 9. – С. 5.

9. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) dispersoids in aluminium / W. Lefebvre, // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 470, №1–2. – P. 107 – 110.

10. Ovsyannikov B.V. Influence of Scandium Content, Additional Alloying Elements and Strain Parameters on Properties of AlMgSc System Alloy Products.//Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys, September 5-9, 2010, Yokohama, Japan.

УДК 621.793

Архипов В.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Бортников М.В.<sup>1</sup>; Лондарский А.Ф.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Москвитин Г.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Пугачев М.С.<sup>1</sup>

## **Обработка сварных швов алюминиевых сплавов частицами алюминия и корунда**

[vearkhipov@mail.ru](mailto:vearkhipov@mail.ru); [gvmoskvitin@yandex.ru](mailto:gvmoskvitin@yandex.ru); [pugachevmax@mail.ru](mailto:pugachevmax@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)*

### ***Аннотация:***

*Предложен способ повышения ресурса изделий из алюминиевых сплавов и их сварных швов по параметрам прочности и сопротивления коррозии путем создания композиционного покрытия на их поверхности с использованием газодинамического напыления.*

### ***Ключевые слова:***

*газодинамическое напыление, покрытие, коррозия, прочность, твердость, оптически чувствительные покрытия, остаточные напряжения*

Алюминиевые сплавы системы Al-Cu-Mg обладают уникальным сочетанием прочности и высокой вязкости разрушения, имеют высокое сопротивление межкристаллитной коррозии. Они, применяются для изготовления изделий в авиационно-космической и других ответственных отраслях машиностроения. После сварки изделий из таких сплавов их поверхность нуждается в защите от воздействия коррозионной среды с помощью лакокрасочных покрытий [1], которые имеют низкие физико-механические свойства и разрушаются под воздействием нагрузок и/или температур. Кроме того, соединение сплава с помощью сварки сопровождается формированием дефектов, например пузырьков газа (пор), сетки мелких трещин, химической неоднородности. В зоне сварного шва формируются значительные остаточные напряжения [2].

Использование термического воздействия или обработки поверхности повышает механические свойства таких сварных соединений, в частности, сопротивление усталостному разрушению [3]. Эти способы не всегда могут использоваться из-за конструктивных особенностей ответственных изделий, например из-за габаритов, необходимости обработки внутренней поверхности или трудно доступных участков.

Для повышения ресурса по параметру сопротивления коррозии ответственных изделий целесообразно рассмотреть метод низкотемпературного газодинамического напыления (ГДН) покрытий различного функционального назначения. При такой технологии используется поток нагретого от 180°C до 540°C воздуха и смесь твердых хрупких частиц оксида алюминия (корунда) и пластичных частиц металлов (Al, Cu, Zn, Ni) [4, 5]. Данный способ позволяет наносить покрытия шириной от 6 мм на труднодоступные участки изделия без существенной защиты сопряженной поверхности. За счет использования узконаправленного потока нагретого воздуха, а также нанесения покрытия на локальные участки поверхности обеспечиваются условия, при которых нагрев подложки не превышает 120–

140°C, что исключает коробление изделия. Сочетание в методе теплового (термического) воздействия в совокупности с обработкой поверхности смесью твердых и пластичных частиц может обеспечить повышение механических свойств металла основы и сварного шва.

Твердость поверхности ГДН покрытия алюминия, нанесенного на подложку из стали достигает 1000–1100 МПа, что позволяет сопротивляться поверхности изделия воздействию на нее твердых частиц и взвесей находящихся в жидкой среде или атмосфере при эксплуатации изделия.

Когезионная прочность ГДН покрытия алюминия при растяжении в зависимости от температуры нанесения составляет 80-180 МПа, что превышает временное сопротивление технически чистого алюминия [6]. Когезионная прочность покрытия алюминия при испытании на срез имеет величину  $\approx 35$  МПа, а адгезия с подложкой из стали составляет не менее 30 МПа [7, 8].

Испытания покрытия алюминия, нанесенного на подложку из низкоуглеродистой стали 20, в среде слабого электролита 3% NaCl показывают уменьшение скорости коррозии до 12 раз [9].

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что ГДН покрытие обладает высокими механическими характеристиками и способно обеспечить несущую способность изделию в условиях значительных нагрузок и воздействия агрессивной среды.

В данной работе исследуется влияние процесса совокупной обработки поверхности сплава алюминия потоком нагретого воздуха и механической смеси частиц алюминия и корунда (напыление покрытия) методом ГДН на механические характеристики самого сплава и его сварного шва.

### **Методика исследования**

Обработка поверхности образцов из сплава алюминия осуществляется на газодинамической установке модели «ДИМЕТ – 404» с

использованием механической смеси частиц алюминия в состоянии поставки [5].

Обработка поверхности образцов из сплава алюминия механической смесью частиц проводится при температуре потока воздуха от 180°C до 540°C. Расстояние от среза сопла до поверхности образцов составляет  $10 \times 10^{-3}$  м. Перемещение разгонного сопла (сменной вставки) распылителя относительно поверхности образцов осуществляется в диапазоне скоростей от 10 до  $50 \times 10^{-3}$  м/сек. При необходимости покрытие наносится при неоднократном последовательном воздействии потока частиц на поверхность, т.е. в несколько слоев. Для оценки влияния различных параметров процесса на структуру и свойства сплава алюминия обработка поверхности проводится отдельно потоком воздуха при температуре 360°C и при температуре 20°C с механической смесью частиц Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Твердость поверхности покрытия измеряется методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 при нагрузке 245,2 мН на твердомере SHIMADZU HNV-2. Измерение твердости по глубине сплава алюминия проводится на поперечных шлифах с шагом  $30 \times 10^{-6}$  м до получения значений твердости, равной твердости необработанного сплава.

Образцы из сплава алюминия испытываются на статическое растяжение (ГОСТ 6996-66) с использованием универсальной сервогидравлической испытательной машины фирмы «SHIMADZU» с максимальной нагрузкой 50 кН. Нагружение осуществляется при постоянной скорости движения актюатора, которая составляет  $30 \times 10^{-6}$  м/сек. Регистрация данных экспериментов при испытаниях образцов, не имеющих сварного шва, ведется с использованием экстензометра базой 25 мм в координатах нагрузка – относительная деформация. Данные испытаний образцов со сварным швом получают в координатах нагрузка – перемещение.

Механические характеристики материала определяются согласно ГОСТ 1497-84.

Расчет величины прочности материала при растяжении образцов проводится по формуле:

$$\sigma_B = \frac{P_{\max}}{F},$$

где  $P_{\max}$  – максимальная нагрузка предшествующая разрушению, Н;  $F$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ .

Листовые полуфабрикаты из свариваемого жаропрочного сплава 1151 толщиной  $\approx 3$  мм соединяются с использованием дуговой сварки в инертном газе плавящимся электродом (MIG – Metal Inert Gas Welding).

В настоящей работе с использованием метода оптически чувствительных покрытий (ОЧП) [10] исследуются остаточные напряжения в листе из сплава алюминия после обработки поверхности механической смесью твердых и пластичных частиц.

Исследование напряжений проводится на трех образцах одинакового размера, вырезанных из исходного листа. Два из них обрабатываются с одной стороны листа смесью частиц корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  и  $360^\circ\text{C}$  (напыление покрытия алюминия).

Кроме того, два образца размером  $90 \times 120 \times 3 \times 10^{-3}$  м вырезаются после сварки пластин из сплава алюминия: один исследуется в исходном состоянии, а второй после напыления покрытия алюминия при температуре потока воздуха  $360^\circ\text{C}$  с двух сторон листа на сварной шов и зону термического влияния.

С помощью методов ОЧП измеряются сложно измеряемые деформации и определяют остаточные напряжения [11].

В начале, проводится определение остаточных напряжений в исходной пластине, которые присутствуют в ней при изготовлении, чтобы разделить их с остаточными напряжениями, вносимыми ГДН.

Для этого создают датчики концентрации в виде поверхностного слоя из эпоксидной смолы, в которых сверлят отверстие (диаметр и глубина  $1 \div 2 \times 10^{-3}$  м), они измеряют деформации и путем расчета, напряжения с точностью  $\Delta \sigma = \pm 1$  МПа.

Методом оптически чувствительных покрытий позволяет получить поле деформации поверхности всего сварного шва и зоны термического влияния за одно измерение и оценить участки с наибольшей деформацией.

### Результаты исследования

Исследование твердости по глубине сплава алюминия 1151 показывает, что обработка поверхности потоком нагретого воздуха, корундом, смесью пластичных и твердых частиц при  $20^\circ\text{C}$  и  $360^\circ\text{C}$  (напыление), сопровождается изменением твердости подложки, которое наблюдается до глубины  $\approx 90 \times 10^{-6}$  рис. 1.

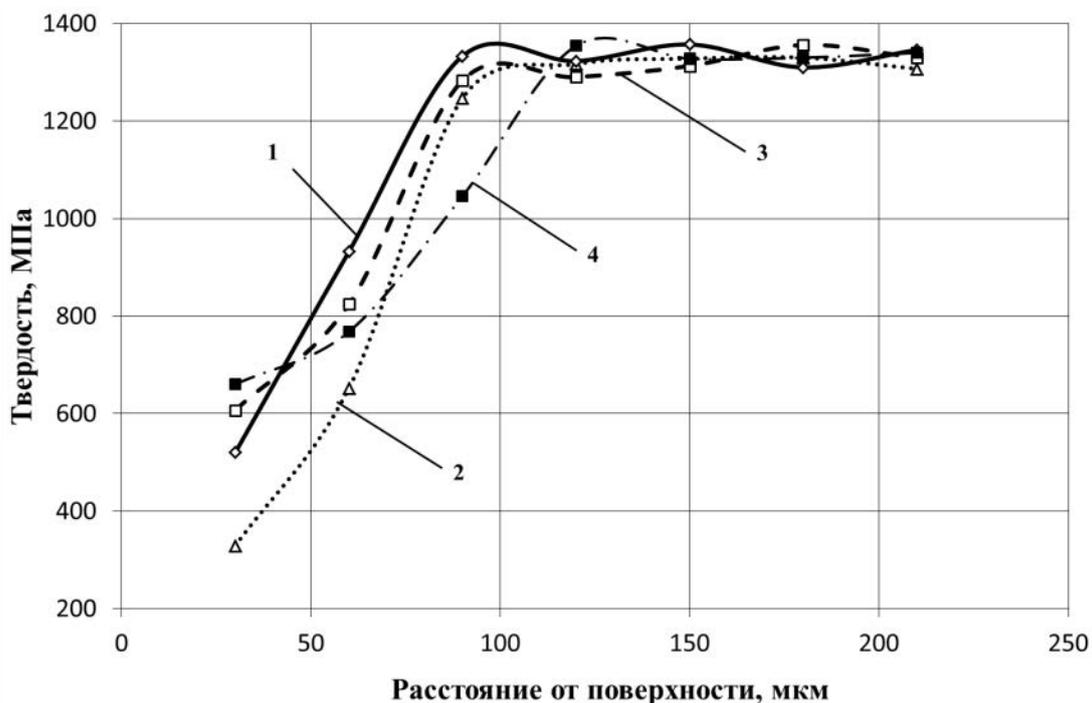


Рис. 1 – Твердость сплава 1151 после обработки: 1– корундом при  $20^\circ\text{C}$ , 2 – воздухом при  $360^\circ\text{C}$ , 3 – смесью частиц  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $20^\circ\text{C}$ , 4 – корундом и смесью частиц  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $360^\circ\text{C}$

У исходного металла проката с обеих сторон листа твердость на расстоянии  $75 \times 10^{-6}$  от поверхности снижается с  $\approx 1300$  МПа (сердцевина)

до  $\approx 500$  МПа (поверхность). Поэтому, только воздействие на поверхность сплава алюминия потоком воздуха с температурой  $360^\circ\text{C}$  приводит к снижению твердости до  $\approx 350$  МПа рис. 1.

Напыление при температуре потока воздуха в диапазоне  $180\text{--}360^\circ\text{C}$  при скорости перемещения сопла  $10 \times 10^{-3}$  м/с сопровождается снижением твердости на поверхности до  $\approx 350$  МПа, которое отмечается до глубины  $\approx 90 \times 10^{-6}$  м. Однако, повышение температуры напыления  $540^\circ\text{C}$  существенно не влияет на твердость исходного металла  $\approx 530$  МПа, но ее изменение отмечается до глубины  $120 \times 10^{-6}$  м.

Увеличение скорости перемещения сопла в два раза практически не оказывает влияния на изменение твердости и глубину воздействия при использовании температуры  $180^\circ\text{C}$  и  $360^\circ\text{C}$  рис. 2, см. 1 и 2. Но, напыление при высокой температуре потока воздуха приводит к снижению твердости до уровня  $\approx 350$  МПа при увеличении глубины влияния обработки до  $145 \times 10^{-6}$  м рис. 2, см.3.

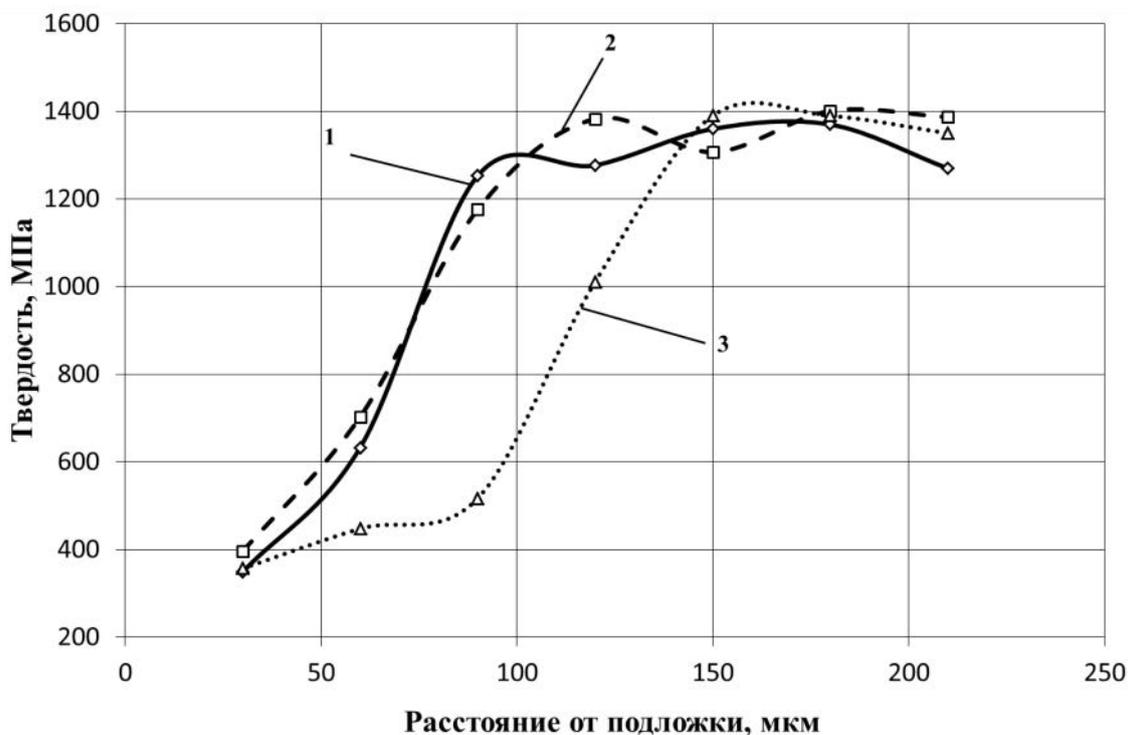


Рис. 2 – Зависимость изменения твердости по глубине сплава 1151 после обработки смесью частиц Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при скорости перемещения  $20 \times 10^{-3}$  м/сек и температуре потока воздуха 1 –  $180^\circ\text{C}$ , 2 –  $360^\circ\text{C}$ , 3 –  $540^\circ\text{C}$

Дальнейшее увеличение скорости перемещения сопла относительно поверхности до  $30 \times 10^{-3}$  м/сек и  $40 \times 10^{-3}$  м/сек не приводит к заметным изменениям твердости в глубине. Кривые распределения твердости по глубине сплава алюминия становятся близкими во всем диапазоне используемой температуры. Только повышение скорости до  $50 \times 10^{-3}$  м/сек сопровождается уменьшением влияния обработки поверхности на твердость сплава алюминия.

Результаты исследования остаточных напряжений показывают, что у исходной пластины сплава алюминия с обеих сторон присутствуют напряжения сжатия величиной 7 МПа, которые наблюдаются до глубины  $20 \times 10^{-6}$  м, что обусловлено влиянием прокатки.

Обработка поверхности пластины из сплава алюминия механической смесью твердых и пластичных частиц сопровождается увеличением напряжений сжатия до 21 МПа, которые распространяются до глубины 60 мкм. Причем, на противоположной стороне сохраняются напряжения сжатия величиной 7 МПа.

Напыление покрытия, то есть использование смеси частиц и потока нагретого до  $360^\circ\text{C}$  воздуха, повышает величину напряжений сжатия до 28 МПа, которые проявляются до глубины  $125 \times 10^{-6}$  м. Причем, и в этом случае, на обратной стороне пластины сохраняются исходные напряжения 7 МПа, что свидетельствует о локальности воздействия газодинамического напыления на металл основы. Следует отметить, что глубина проявления остаточных напряжений сопоставима с результатами, полученными при измерении распределения твердости по глубине рис. 2.

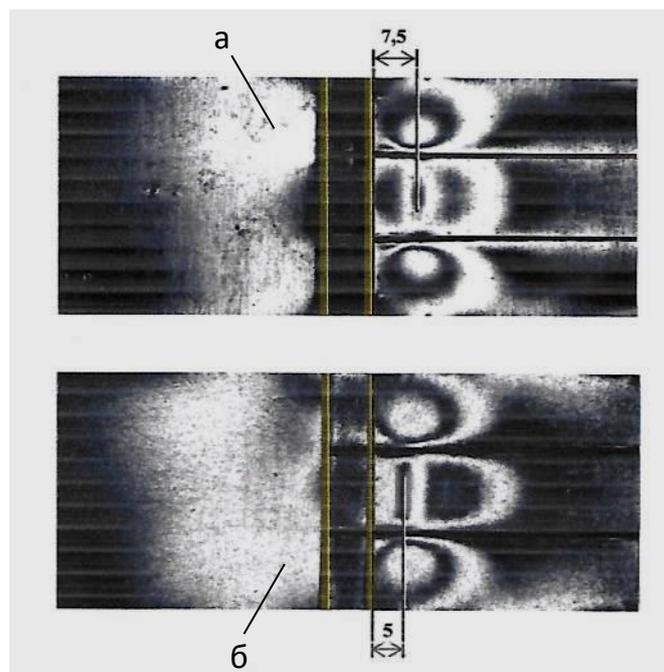


Рис. 3 – Распределение остаточных напряжений в зоне сварного шва пластины из сплава алюминия 1151: в исходном состоянии (а) и после напыления покрытия (б) (размеры на рисунке  $\times 0,001$  м)

Измерения методом ОЧП и расчет остаточных напряжений в пластине после нанесения покрытия при  $360^{\circ}\text{C}$  на сварной шов и зону термического влияния показывают значительные изменения величины напряжений и мест их проявления рис. 3. Результирующие (сумма продольного и поперечного напряжения относительно сварного шва) остаточные напряжения пластины со швом без обработки превышают результирующие напряжения пластины со швом после обработки поверхности совокупным воздействием потоком твердых и пластичных частиц и нагретого до  $360^{\circ}\text{C}$  воздуха в среднем на 6 МПа и эта разница сохраняется до расстояния в  $12,5 \times 10^{-3}$  м от корня шва к краю пластины, а затем она уменьшается и при  $30 \times 10^{-3}$  м становится равной нулю. При этом в пластине имеют место остаточные напряжения сжатия 7 МПа, внесенные при прокатке пластины рис. 4. Остаточные напряжения в массе шва на порядок ниже напряжений, наблюдаемых в зоне термического влияния.

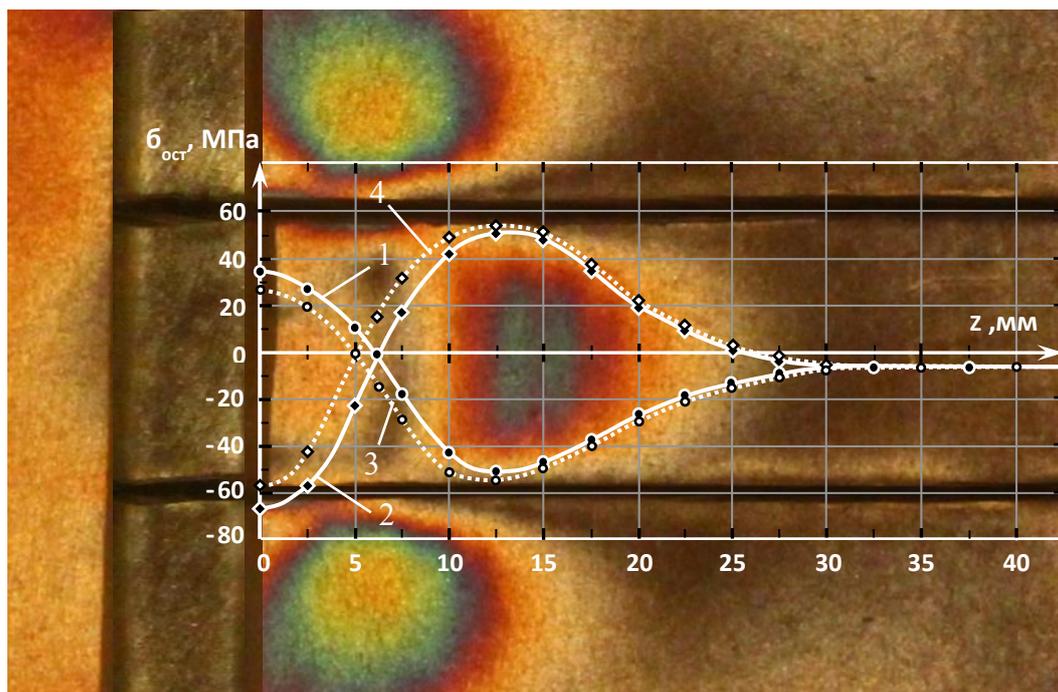


Рис. 4 – Распределение напряжений в около сварной зоны сплава 1151 в исходном состоянии (сплошная линия); 1,3 – напряжения, действующие поперек шва; 2,4 – напряжения, действующие вдоль шва и после обработки смесью частиц Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 360°C (пунктирная линия), z – расстояние от корня шва. Цветные полосы изображения (изохромы) показывают наличие зон различных деформаций

Таким образом, можно утверждать, что газодинамическое напыление покрытия алюминия приводит к положительному изменению локализации и значений распределения остаточных напряжений в зоне термического влияния шва, т.к. уменьшает их величину.

Результаты испытания при растяжении образцов выявляют изменение предела прочности сплава алюминия в зависимости от параметров обработки поверхности. Как видно из представленных результатов, напыление покрытия алюминия на сварной шов и зону термического влияния в разных сочетаниях процесса напыления и подготовки поверхности, не однозначно влияет на сопротивление разрушению рис. 5.

Максимальная величина повышения предела прочности выявляется на образцах после напыления покрытия при температуре 360°C, что

обусловлено изменением области проявления и величины остаточных напряжений сжатия рис. 4. Тенденция прироста предела прочности также проявляется при напылении по аналогичному режиму, но с предварительным подогревом поверхности воздухом при температуре 360°C. Однако, предварительная подготовка поверхности в виде обработки поверхности частицами корунда не оказывает влияния на механические свойства шва, а при напылении покрытия при температуре 540°C прочность металла и шва снижается.

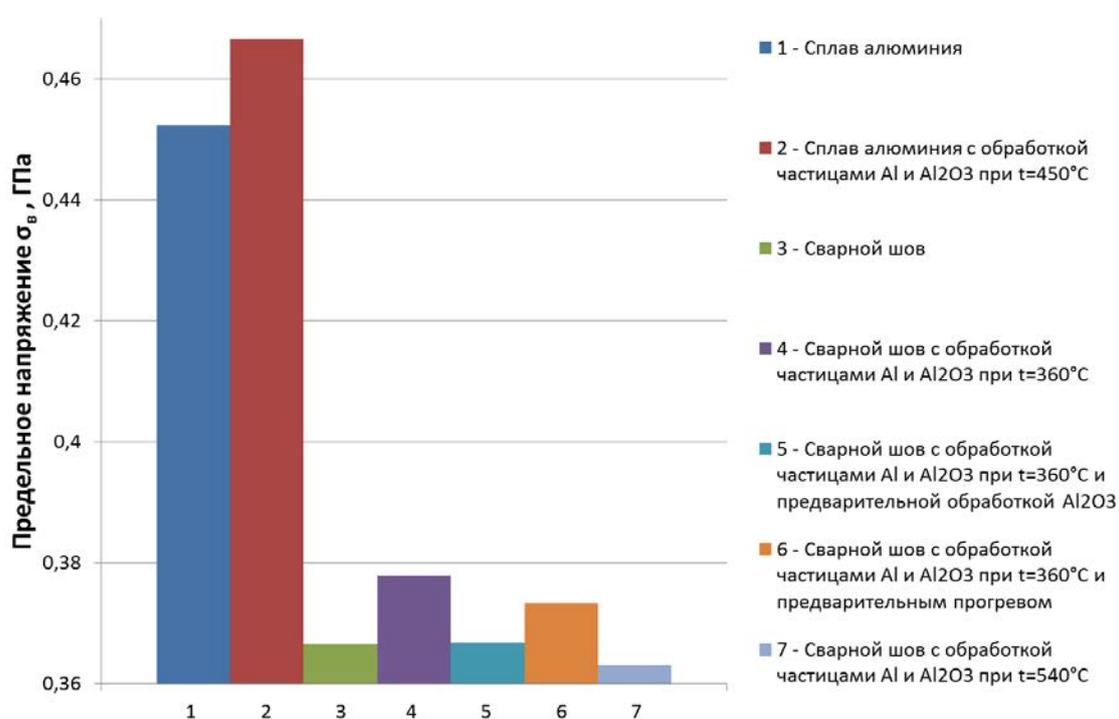


Рис. 5 – Изменение предела прочности алюминиевого сплава и сварного шва в зависимости от вариантов обработки поверхности твердыми (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и пластичными частицами (Al)

Анализ результатов показывает, что применение ГДН для повышения механических свойств сварного шва имеет перспективу, но требует более детального исследования влияния процесса напыления во всем диапазоне используемых параметров обработки (температура, время, количество проходов) и предварительной подготовки поверхности на

изменение напряженного состояния в зоне термического влияния и тонкой структуре металла.

### **Выводы**

Обработка поверхности сплава алюминия 1151 механической смесью твердых и хрупких частиц корунда и пластичных частиц алюминия (напыление покрытия) сопровождается снижением твердости металла основы с  $\approx 1300$  МПа до  $\approx 350$  МПа, и это изменение твердости наблюдается до глубины  $\approx 145 \times 10^{-6}$  м.

Напыление покрытия алюминия на подложку из сплава алюминия приводит к увеличению сжимающих остаточных напряжений с 7 МПа до 28 МПа. При этом, изменение величины напряжений не распространяется на всю толщину металла  $\approx 3 \times 10^{-3}$  м.

Испытания образцов из сплава алюминия 1151 и образцов, имеющих сварной шов, показали влияние параметров обработки поверхности твердыми и пластичными частицами на предел прочности металла и сварного шва в сторону его увеличения.

Обработка механической смесью твердых и пластичных частиц сварного шва и прилегающей поверхности приводит к снижению величины остаточных напряжений на  $\approx 6$  МПа и уменьшению зоны их распространения. При этом, изменение величины напряжений распространяется на всю зону термического влияния сварного шва. То есть, газодинамическое напыление покрытия алюминия приводит к уменьшению остаточных напряжений, образующихся при сварке листов из алюминиевого сплава, что является положительным эффектом. Все это позволяет рекомендовать метод ГДН для повышения ресурса по параметрам прочности и сопротивления коррозии ответственных изделий.

## Литература

1. Гетманов А.Г., Мамонов С.В., Мартиросов М.И., Рабинский Л.Н. Экспериментальные исследования механических свойств полимерных покрытий на образцах из алюминиевого сплава// Электронный журнал «Труды МАИ», выпуск №72, режим доступа [www.mai.ru/science/trudy/](http://www.mai.ru/science/trudy/)
2. Неровный В.М., Коновалов А.В., Якушин Б.Г. Теория сварочных процессов. М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. 704 с.
3. Одинцов Л.Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием. М.: Машиностроение, 1987. 327 с.
4. Алхимов А.П., Клинков С. В., Косарев В.Ф., Фомин В.М. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. М. : Физматлит, 2010, 536 с.
5. Димет. Применение технологии и оборудования. Режим доступа URL: <http://www.dimet-r.narod.ru/>. (дата обращения 14.10.2016).
6. Архипов В.Е., Дубравина А.А., Куксенова Л.И., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачев М.С. Структура и свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением// Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 4. С. 18–24.
7. Архипов В.Е., Балашова А.В., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Мельшанов А.Ф., Пугачев М.С. Сравнительная оценка адгезии покрытий// Заводская лаборатория. 2014. №12. С. 47–52.
8. Адгезия и когезия газодинамических покрытий / В.Е. Архипов, А.В. Балашова, А.Ф. Лондарский, Г.В. Москвитин, М.С. Пугачев // Труды конференции «Живучесть и конструкционное материаловедение (ЖивКоМ – 2016)». 26-28 октября 2016. С. 196–199.
9. Архипов В.Е., Дубравина А.А., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачев М.С., Хрущев М.М. Коррозионные свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением// Коррозия: материалы, защита. 2014. № 4. С. 33–38.

10. Александров А.Я., Ахметзянов М.Х. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела. М.: изд-во Наука, 1973. 576 с.

11. Москвитин Г.В., Бортников М.В. Пугачев М.С. Мельшанов А.Ф. Методика исследования деформационных свойств монокристаллического материала на основе диоксида циркония с применением фотоупругих покрытий // Заводская лаборатория. 2010. №2. С. 47–51.

УДК 669.721.5

Савченков С.А.<sup>1</sup>; Бажин В.Ю.<sup>1</sup>, д.т.н.; Уголков В.Л.<sup>2</sup>, к.т.н.

## **Исследование процесса получения двойных и тройных лигатур на основе магния**

[savchenkov.tlc@bk.ru](mailto:savchenkov.tlc@bk.ru), [bazhin-alfoil@mail.ru](mailto:bazhin-alfoil@mail.ru), [ugolkov.52@mail.ru](mailto:ugolkov.52@mail.ru)

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

### ***Аннотация:***

*В работе приводятся результаты изучения процесса получения двойных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd и тройных лигатур Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd. Определены основные факторы металлотермического процесса, влияющие на степень восстановления РЗМ.*

### ***Ключевые слова:***

*магниевого лигатуры, фторидно-хлоридный расплав, металлотермическое восстановление, РЗМ*

## Введение

Неодим, гадолиний, иттрий и цинк является наиболее часто используемыми легирующим добавками в производстве жаропрочных магниевых сплавов марок МЛ-10, МЛ-19, а также в системах: Mg-Y-Sm-Zn-Zr, Mg-Sn-Zn-Y, Mg-Gd-Y-Zn-Mn, Mg-Gd-Y-Zn, Mg-Y-Zn-Zr. Добавки цинка измельчают зерно, и повышают прочность магния, при этом сплавы системы Mg-Zn упрочняются при последующей термической обработке. Иттрий и неодим увеличивают сопротивление ползучести магниевых сплавов при повышенных температурах вплоть до 250°C, добавка иттрия уменьшает микропористость, и компенсирует повышенную хрупкость, вызванную присутствием цинка в магниевом сплаве [1–8].

Известно, что магниевые сплавы производят с использованием двойных и тройных лигатур, способы получения которых активно изучаются во всем мире [8–14]. Необходимость применения лигатур обусловлена малой скоростью растворения тугоплавких компонентов в чистом виде в жидком магнии, а также повышением степени усвоения легкоокисляющихся легирующих элементов. Учитывая характер распределения компонента в лигатурных материалах и скорость растворения его в расплаве магния, можно получать заданное содержание легирующего компонента в сплаве добавлением в шихту определенного количества лигатуры. Известно, что редкоземельные металлы вводят в магниевые сплавы с помощью двойных лигатур, которые получают двумя основными способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующих элементов из соединений. Однако стоит отметить, что технология получения двойных лигатур способом сплавления чистых металлов характеризуется высокими температурами процесса, и, соответственно, высокими безвозвратными потерями РЗМ, а способы восстановления легирующих элементов из соединений зачастую характеризуются низким выходом целевого компонента (например,

максимально известный выход по иттрию 65–80%). В этой связи представляется актуальным обоснование и развитие научно-методологических подходов к проведению синтеза двойных и тройных лигатур при металлотермическом восстановлении соединений РЗМ с учетом выбора рациональных технологических параметров.

Целью данной работы является научное обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих высокое извлечение редкоземельных металлов в лигатуру при металлотермическом восстановлении их соединений.

### **Оборудование, материалы и методика проведения экспериментов**

Элементный анализ образцов солевых смесей и полученных лигатур проводили при помощи последовательного волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (Shimadzu). Идентификацию фаз производили с применением рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, диапазон углов  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ , скорость съемки  $2^\circ/\text{мин}$ ).

Комплексный термический анализ проводился на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием держателя тиглей типа «TG+DTA» с термопарами типа «S» (Pt-PtRh10) в цилиндрических алундовых тиглях с крышками в потоке аргона высокой чистоты при расходе  $40+10=50$  мл в минуту при скоростях нагрева и охлаждения  $10^\circ\text{C}$  в минуту. При этом одновременно получались кривые изменения массы – TG в «%» от исходной навески и кривые изменения энтальпии – DTA в « $\mu\text{V}/\text{mg}$ ». Образцы магния, цинка и смесей солей были исследованы в потоке аргона высокой чистоты (50 мл в минуту), после двукратной откачки до  $1,2 \times 10^{-3}$  mbar и напуска аргона до атмосферного давления. Масса навесок во всех опытах составляла 300–310 мг. Перед нагреванием и после него образцы фотографировались с помощью микроскопа МПБ-2 при  $24\times$ кратном увеличении непосредственно в тиглях.

В качестве лабораторного оборудования была использована шахтная электропечь с карбидокремниевыми нагревателями. Для увеличения скорости протекания полной обменной реакции расплавленных солей с магнием и цинком все плавки проводились при перемешивании расплава при помощи стального импеллера со скоростью вращения от 150 до 350 об/мин.

Исследование и выбор технологических режимов плавки осуществляли на основании проведенных поисковых опытов и анализа научно-технической информации в области получения магниевых лигатур. Все опыты проводились с чушковым магнием марки Мг 98, квалификация исходных солей: KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> «х.ч.», NdF<sub>3</sub> «ч» (ТУ 6-09-4677-83), GdF<sub>3</sub> «ч», YF<sub>3</sub> «ч.д.а».

Металлографическое исследование образцов полученных лигатур выполняли на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT немецкой фирмы Carl Zeiss.

Плавки проводились по следующей методике. Предварительно подготавливали технологическую солевую смесь, состоящую из хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов и фторидов неодима, гадолиния или иттрия. Затем соли тщательно перемешивались, после чего солевую смесь совместно с магнием (и цинком при получении тройных лигатур) помещали в тигель, который устанавливался в печь, выдерживали при температуре от 600 до 800°C в течение 10–40 минут при непрерывном перемешивании со скоростью от 150 до 350 об/мин, после окончания восстановительной реакции расплав отстаивался заданное время, в течение которого происходило расслоение продуктов реакции: верхний слой – расплав солей; нижний – лигатура.

### **Результаты и их обсуждение**

На основе анализа диаграмм состояния и требований, предъявляемых к флюсам, для получения тройных лигатур выбран состав

солевой смеси  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$  ( $\text{NaF-YF}_3$ ,  $\text{KCl-NaCl}$  при восстановлении иттрия), для получения двойных лигатур к смеси хлоридов были добавлены хлорид магния, не более 5% от массы фторида РЗМ, и фторид кальция как компонент повышающий вязкость флюса, и предотвращающий грануляцию полученной лигатуры.

С целью выявления общих закономерностей стадийности синтеза лигатуры  $\text{Mg-Nd}$ ,  $\text{Mg-Gd}$  и  $\text{Mg-Zn-Y}$ ,  $\text{Mg-Zn-Nd}$ ,  $\text{Mg-Zn-Gd}$  был проведен рентгенофазовый анализ проплавленных солевых смесей состава  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$  ( $\text{GdF}_3$ ), а также  $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$  и  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-YF}_3$  ( $\text{NdF}_3$  и  $\text{GdF}_3$ ), который показал, при плавлении трифторида РЗМ частично взаимодействует с хлоридами натрия и калия, образуя комплексные соли неодима ( $\text{NaNdF}_4$  и  $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ ), гадолиния ( $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$ ) и иттрия ( $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ,  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  и  $\text{KY}_7\text{F}_{22}$ ). На рисунке 1 для примера представлена рентгенограмма солевой смеси  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-YF}_3$  после плавления и отделения водорастворимых хлоридов.

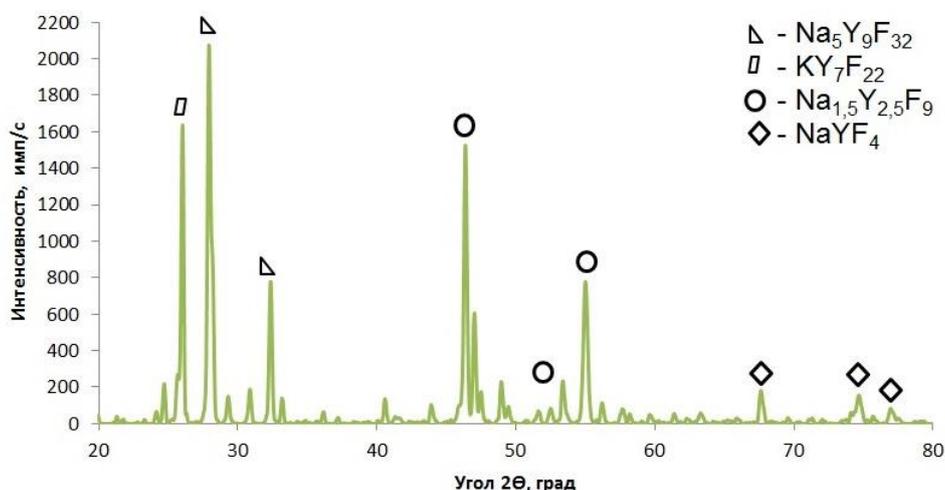


Рис. 1 – Рентгенограмма солевой смеси после плавления

На следующем этапе исследования, для выявления общих закономерностей процесса магнетермического восстановления РЗМ из фторидно-хлоридных расплавов, были проведены термические исследования процесса восстановления РЗМ из описанных выше солевых смесей. На рисунке 2 представлены кривые  $T$ ,  $TG$  и  $DTA$  полученные при

первом нагреве чушкового магния и смеси солей  $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3$  в динамическом потоке аргона при скорости нагрева  $10^\circ C/мин$  до температуры  $780^\circ C$ , и скорости  $1^\circ C/мин$  до температуры  $800^\circ C$  (технологическая выдержка) с последующим охлаждением расплава со скоростью  $10^\circ C/мин$ .

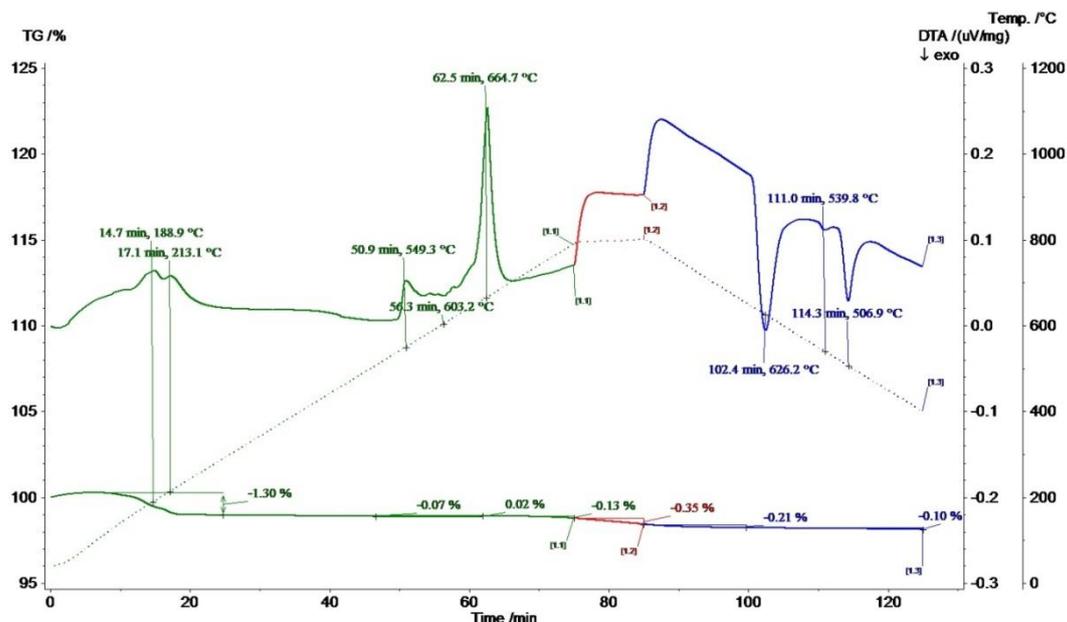


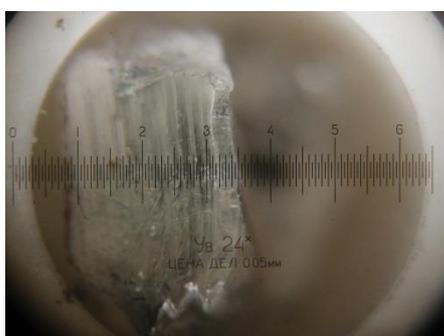
Рис. 2 – Термограмма плавления и кристаллизации исследуемого образца  $Mg-KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3$

При первом нагреве шихты (зеленый цвет кривых) обнаруживается начало плавления солевой смеси, дающего эндотермический эффект с максимумом при  $549,3^\circ C$ , после которого зафиксирован экзотермический эффект с минимумом при  $603,2^\circ C$  (отсутствующей при нагреве солевой смеси без магния), по всей видимости, соответствующий процессу восстановления неодима. Данный пик перекрывается пиком плавления магния в расплаве солей, дающего эндотермический эффект с максимумом при  $664,7^\circ C$ . При первом охлаждении (синий цвет кривых) четко обнаруживаются два тепловых эффекта кристаллизации с минимумом при  $626,2^\circ C$ , который соответствует кристаллизации лигатуры магний-неодим, а также с минимумом при  $506,9^\circ C$ , соответствующий температуре кристаллизации солевой смеси. Потери массы в диапазоне температур  $90-$

215°C объясняются испарением влаги из солевой смеси (эндотермические пики с максимумами при 188,9 и 213,1°C). За цикл нагрева и охлаждения суммарные потери составили 2,18 % от массы навески.

На рисунке 3 представлены микрофотографии магния и порошкообразной пробы соли  $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3$  до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C. Элементный анализ полученного слитка лигатуры показал наличие в нем 19,16 мас.% неодима.

а)



б)



Рис. 3 – Микрофотографии магния и порошкообразной соли  $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3$  при 24×кратном увеличении

На рисунке 4 представлены кривые T, TG и DTA, полученные при нагревании чушкового магния и солевой смеси  $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-GdF_3$  до температуры 800°C и охлаждении до 400°C.

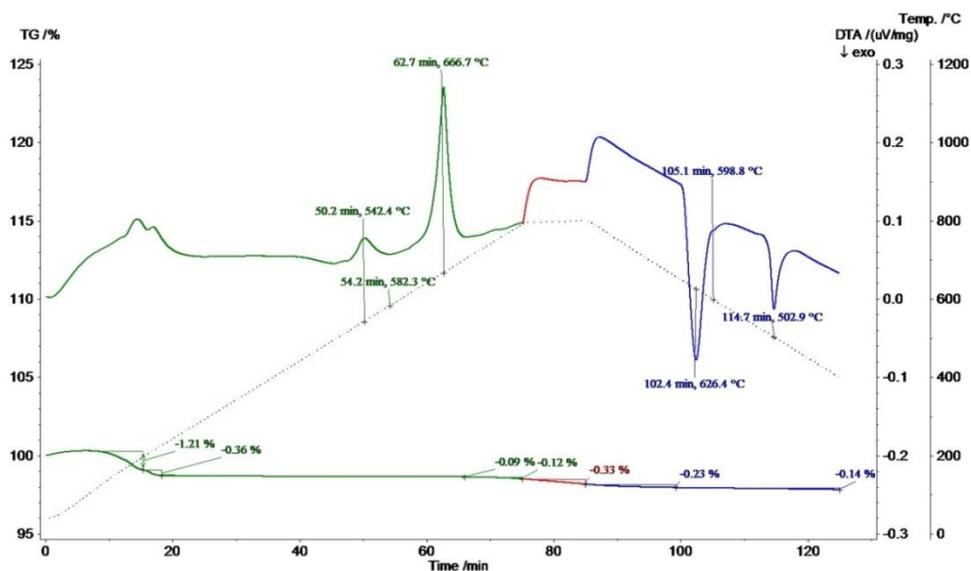


Рис. 4 – Термограмма плавления и кристаллизации исследуемого образца  $Mg-KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-GdF_3$

При первом нагревании наблюдается эндотермический эффект с максимумом  $542,4^{\circ}\text{C}$ , соответствующий плавлению солевой смеси, и экзотермический эффект с минимумом  $582,3^{\circ}\text{C}$ , по всей видимости свидетельствующий о протекании реакции экзотермического восстановления гадолиния, который перекрывается эндотермическим пиком плавления магния с максимумом при  $666,7^{\circ}\text{C}$ . При втором нагреве (на рисунке не показан) наиболее явно обнаруживается экзотермический пик восстановления гадолиния с минимумом при  $623^{\circ}\text{C}$ . Стоит отметить, что экзотермические пики с минимумами при  $582,3^{\circ}\text{C}$  и  $623^{\circ}\text{C}$  не обнаружены при плавлении солевой смеси без магния. При охлаждении четко обнаруживаются два тепловых эффекта кристаллизации с минимумом при  $626,4^{\circ}\text{C}$  и  $502,9^{\circ}\text{C}$ . Элементный анализ полученного слитка лигатуры показал наличие в нем  $15,14$  мас.% гадолиния.

На заключительном этапе термических исследований было изучено влияния добавки цинка к магнию при восстановлении фторида иттрия из солевой смеси  $\text{NaF-KCl-NaCl}$  и  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$ , а также при восстановлении фторида неодима и гадолиния из солевой смеси  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$ . На рисунке 5 представлены термограммы, полученные при нагревании чушкового магния, гранулированного цинка и соли системы  $\text{YF}_3\text{-NaF-KCl-NaCl}$  (черный цвет кривой) и  $\text{YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$  (бордовый цвет кривой) до  $800^{\circ}\text{C}$ . На рисунке 6 представлены термограммы, полученные при нагревании чушкового магния, гранулированного цинка и соли системы  $\text{NdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$  (синий цвет кривой) и  $\text{GdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$  (фиолетовый цвет кривой).

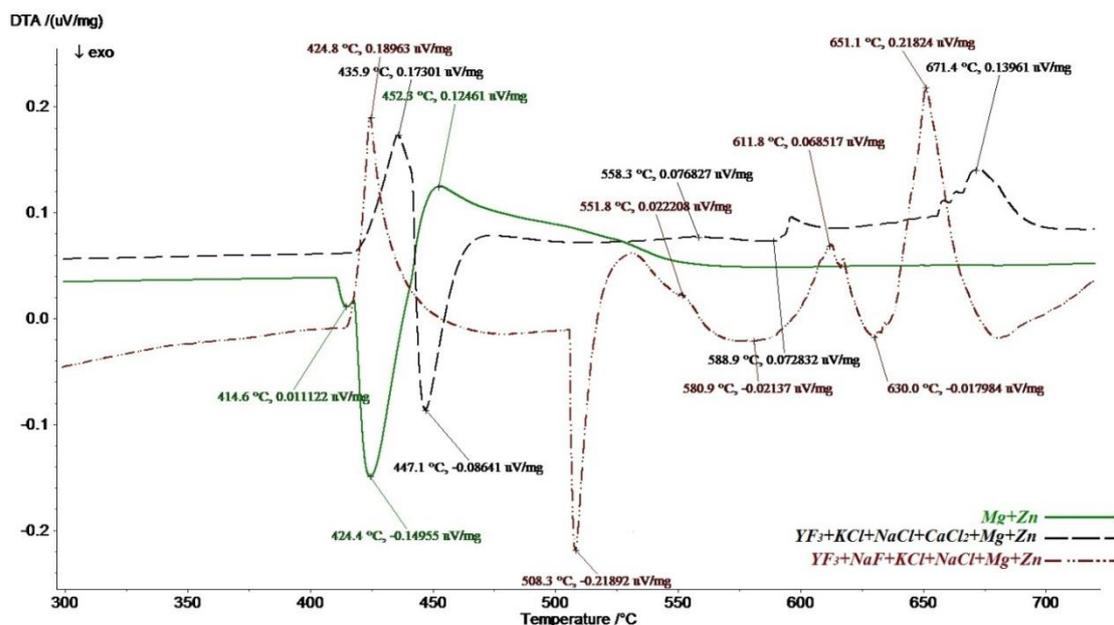


Рис. 5 – Термограмма плавления и кристаллизации исследуемого образца  $YF_3-NaF-KCl-NaCl$  и  $YF_3-KCl-NaCl-CaCl_2$

На кривой  $YF_3-KCl-NaCl-CaCl_2-Mg-Zn$  плавление цинка сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при  $435,9^{\circ}C$  после которого данный эффект перекрывается экзотермическим эффектом взаимодействия расплавленного цинка и магния с минимумом при  $447,1^{\circ}C$  и последующим экзотермическим эффектом с минимумом при  $588,9^{\circ}C$ . Вероятнее всего данный пик свидетельствует о протекании экзотермической реакции восстановления иттрия. На кривой  $YF_3-NaF-KCl-NaCl-Mg-Zn$  установлено, что в интервале температур от  $551,8^{\circ}C$  до  $630^{\circ}C$  наблюдается два экзотермических пика с минимумами при  $508,9^{\circ}C$ , и  $630^{\circ}C$ , при этом по всей видимости экзотермический пик с минимумом при  $630^{\circ}C$  соответствует процессу восстановления иттрия из соединения  $NaYF_4$  магниево-цинковым расплавом. Элементный анализ полученных слитков лигатуры показал наличие в нем до 20 мас.% иттрия.

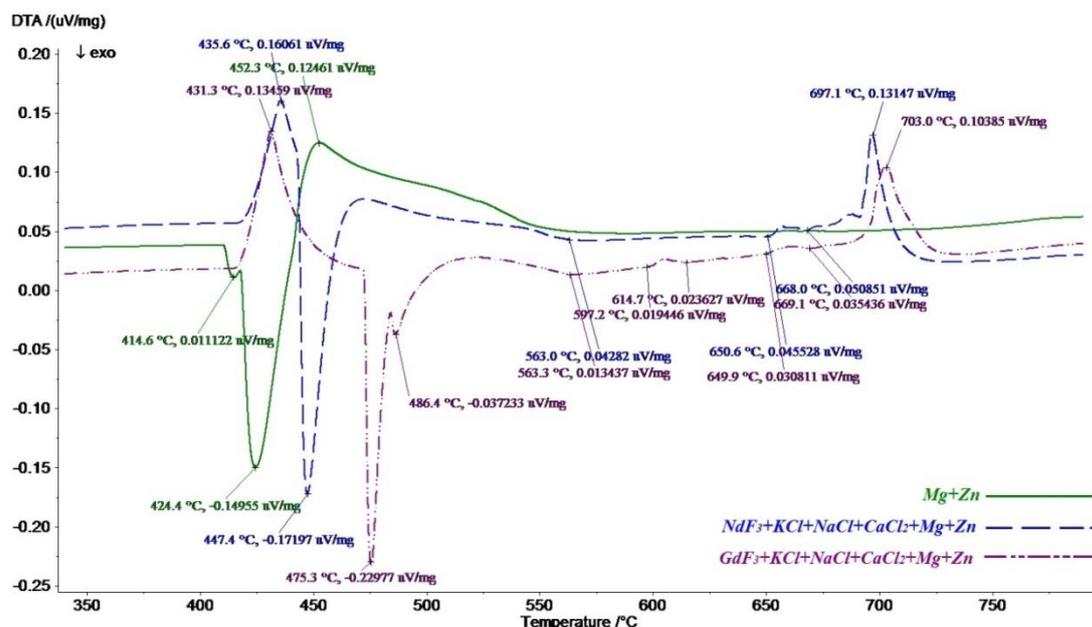


Рис. 6 – Термограмма плавления и кристаллизации исследуемого образца  $\text{NdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$  и  $\text{GdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$

На кривой  $\text{NdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-Mg-Zn}$  обнаруживаются два экзотермических пика с минимумами при 650,6 и 668,0 °С, вероятнее всего показывающие протекание процесса восстановления фторида неодима магнием-цинковым расплавом. На кривой  $\text{GdF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-Mg-Zn}$  также обнаруживаются два экзотермических пика с минимумами при 597,2 и 669,1°С, соответствующие процессу восстановления гадолиния магнием-цинковым расплавом.

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования получения двойных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd и тройных лигатур Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd. Температурные режимы плавки регулировались в соответствии с проведенным термическим анализом, все плавки проводились с использованием механического перемешивания. В результате металлотермического восстановления неодима и гадолиния из фторидно-хлоридных расплавов магнием, получены лигатуры Mg-РЗМ с различным процентным содержанием легирующих элементов (от 20 до 35

мас.%), максимальный выход неодима – 99,6%, гадолиния – 98,4 %, при времени выдержки до 30 мин и температуре 690–740°C. Кроме того, при магниетермическом восстановлении соединений РЗМ в присутствии цинка получены тройные лигатуры Mg-Zn-РЗМ при времени выдержки до 20 мин и температуре до 680°C, максимальный выход иттрия – 97,2%. Микроструктурный анализ некоторых полученных образцов представлен на рисунке 7 и 8.

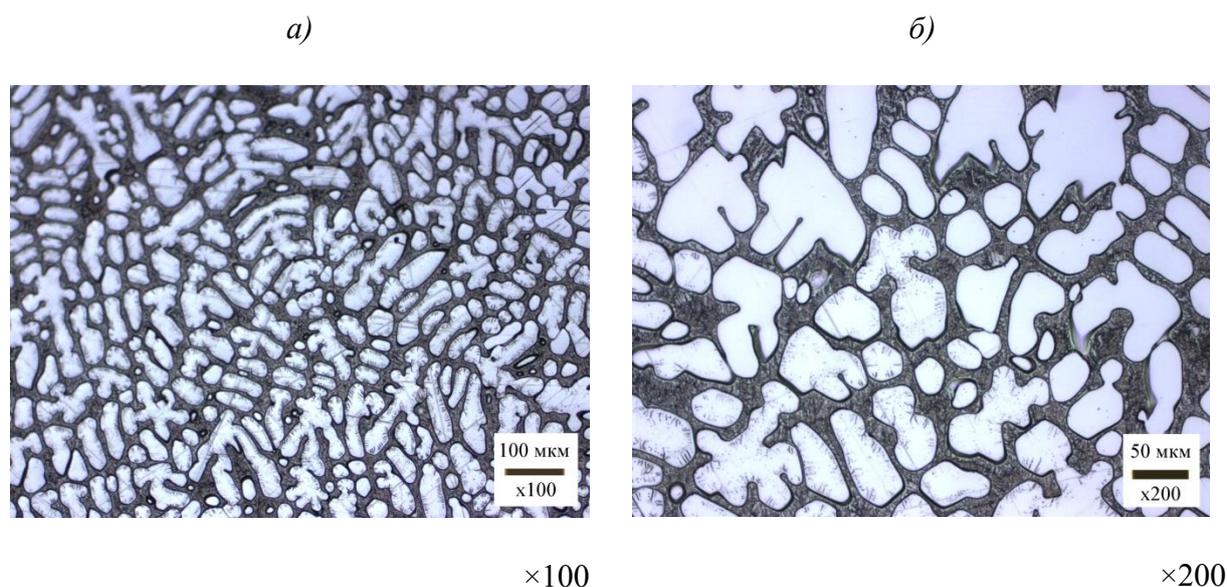


Рис. 7 – Микроструктура лигатуры с содержанием Mg-Nd 35 мас.%

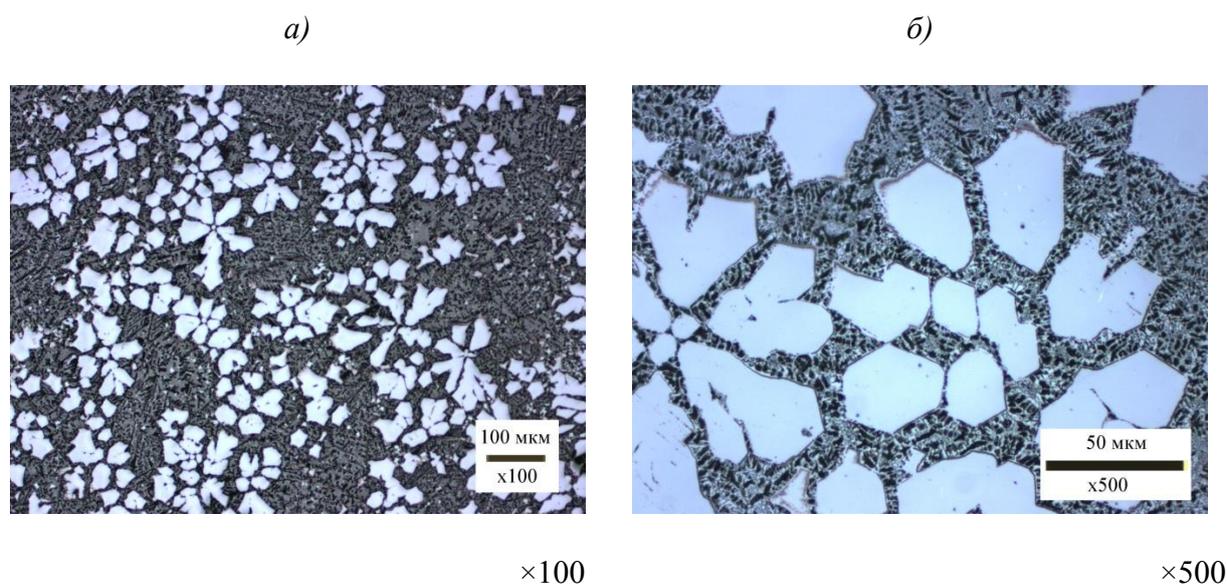


Рис. 8 – Микроструктура лигатуры 25Mg-50Zn-25Gd

## Заключение

Проведенный рентгенофазовый анализ проплавленных солевых смесей подобранного состава показал, что при плавлении трифториды РЗМ частично взаимодействует с хлоридами натрия и калия, образуя комплексные соли неодима ( $\text{NaNdF}_4$  и  $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ ), гадолиния ( $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$ ) и иттрия ( $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ,  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  и  $\text{KY}_7\text{F}_{22}$ ).

Дифференциально-термическим анализом (ДТА) определены интервалы температур тепловых эффектов при восстановлении соединений неодима и гадолиния из солевой смеси  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$  ( $\text{GdF}_3$ ), а также при магниетермическом восстановлении в присутствии цинка соединений иттрия из солевой смеси  $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$  и  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$ , и соединений неодима и гадолиния из солевой смеси  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$ .

На основе проведенных экспериментальных плавок определено влияние технологических параметров на выход неодима в лигатуру. Максимальный выход неодима – 99,6%, гадолиния – 98,4 %, при времени выдержки до 30 мин и температуре 690–740°C. Кроме того, при магниетермическом восстановлении соединений РЗМ в присутствии цинка получены тройные лигатуры  $\text{Mg-Zn-РЗМ}$  при времени выдержки до 20 мин и температуре до 680°C, максимальный выход иттрия – 97,2%.

## Литература

1. Дриц М. Е., Абрикосов Н. Х. Магниево-литиевые сплавы с иттрием. М.: Наука, 1979. 210 с.
2. Каблов Е. Н., Волкова Е. Ф., Филонова Е. В. Влияние РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевого сплава системы  $\text{Mg-Zn-Zr-РЗЭ}$  // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. №. 7. С. 19–26.

3. Волкова Е. Ф., Акинина М. В., Мостяев И. В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов // Труды ВИАМ. 2017. №. 10. С. 2–12.

4. Yu'an Chen, Yi Wang, Junjie Gao. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Zn-Y alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2018 Vol. 740. P. 727–734.

5. Rongqing Zhang, Jingfeng Wang, Song Huang, Shijie Liu, Fusheng Pan. Substitution of Ni for Zn on microstructure and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Zn–Mn alloy. Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5. Issue 3. P. 355–361.

6. Xiaowen Yu, Bin Jiang, Junjie He, Bo Liu, Zhongtao Jiang, Fusheng Pan. Effect of Zn addition on the oxidation property of Mg-Y alloy at high temperatures. Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 687. P. 252–262.

7. Shaoyuan Lyu, Guodong Li, Tong Hu, Ruixiao Zheng, Wenlong Xiao, Chaoli Ma. A new cast Mg-Y-Sm-Zn-Zr alloy with high hardness. Materials Letters. 2018 Vol. 217. P. 79–82.

8. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов. М.: МИСИС, 2002. 376 с.

9. B.Nagasivamuni, Gui Wang, David H. StJohn, Matthew S.Dargusch. Effect of ultrasonic treatment on the alloying and grain refinement efficiency of a Mg – Zr master alloy added to magnesium at hypo- and hyper-peritectic compositions // Journal of Crystal Growth. Vol. 512. 2019. P. 20–32.

10. Белкин Г. И. Производство магниевых-циркониевых лигатур и сплавов // М: ЗАО Металлургиздат. 2001. 146 с.

11. Wei Guobing, Peng Xiaodong, Li Junchen, Xie Weidong, Wei Qunyi. Structure Heredity Effect of Mg-10Y Master Alloy in AZ31 Magnesium Alloy. Rare Metal Materials and Engineering. 2013. Vol. 42. Issue 10. P. 2009–2013.

11. Peng Xiaodonga, Li Junchena, Xie Sunyuna, Wei Guobina, Effects of Different State Mg-5Sr-10Y Master Alloys on the Microstructure Refinement of

AZ31 Magnesium Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. Vol. 42. Issue 12. P. 2421–2426.

12. Chengqi Wang, Ming Sun, Feiyan Zheng, Liming Peng, Wenjiang Ding. Improvement in grain refinement efficiency of Mg–Zr master alloy for magnesium alloy by friction stir processing // *Journal of Magnesium and Alloys*. Vol. 2. 2014. P. 239–244.

13. Ming Sun, Xiaoyu Hu, Liming Peng, Penghuai Fu, Wenjiang Ding, Yinghong Peng. On the production of Mg-Nd master alloy from NdFeB magnet scraps // *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 218. 2015. P. 57–61.

14. Савченков С.А., Бажин В.Ю. Синтез магниевых лигатур во фторидно-хлоридных расплавах // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. Том. 22. №5. 2018. С. 214–22.

УДК 621.762.04

Самуйлов С.Д.<sup>1</sup>, к.т.н.; Троицкий О.А.<sup>2</sup>, д.т.н.

**Пористые электропроводящие материалы, получаемые при использовании электроимпульсной технологии компактирования**

[Sam.mhd@mail.ioffe.ru](mailto:Sam.mhd@mail.ioffe.ru), [o.a.troitsky@rambler.ru](mailto:o.a.troitsky@rambler.ru)

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ИМАШ РАН, Москва

***Аннотация:***

*Анализируется возможность изготовления пористых материалов и изделий из металлической стружки и отходов, порошков и гранул, чешуек и волокон. Прочность материала формируется за счет импульсной электрической сварки частиц металла, в качестве технологического инструмента используется электрический ток большой плотности.*

***Ключевые слова:***

*пористые материалы, электроимпульсное компактирование, брикетирование, спекание*

## Введение

Современная технологическая эпоха вызвала большую потребность в пористых металлических материалах [1–5]. Их используют в качестве фрикционных и антифрикционных материалов, фильтров и носителей для фильтров, катализаторов, «потеющих сплавов» пористых электродов, огнепреградителей. Спеченные в вакууме изделия из титанового порошка используются в качестве гетеропоглотителей электровакуумных ламп и других вакуумных приборов, накопителей водорода. Пенометаллы используют в качестве легких заполнителей и теплоизоляции, прежде всего в авиационной технике, начинают применять для изготовления различных деталей, кожухов, поддонов бамперов и т.п., прогнозируется резкий рост потребления таких материалов [1, 2]. В целом пористые металлы заняли определенную «нишу» среди конструкционных материалов. Расширению этой «ниши» препятствует высокая стоимость таких материалов, которая связана как со сложностью получения порошков и гранул, так и со сложностью формирования пористого материала [1–5]. Пористые металлические материалы получают из порошков и гранул, как правило, путем спекания, в т. ч. спекания в вакууме или флюсе. В этом процессе в некоторых случаях используется импульсный электрический ток [1, 3, 4], в частности при пропускании коротких импульсов тока получают изделия из титановых гранул с довольно высокой прочностью,  $\sigma_{\text{в}} = 20\text{--}40$  МПа [3, 4].

Для получения дешевых материалов необходимо использовать малозатратную технологию и дешевое исходное сырье, наиболее дешевое сырье – отходы. Использование отходов для производства материалов позволяет превратить их в ценное техногенное сырье. Металлическая стружка дешевое и доступное сырье, имеющееся в значительных количествах. Ежегодно в России собирается более 800 тысяч тонн стальной стружки [6], тысячи тонн стружки цветных металлов. В то же

время, стружка собирается не полностью, а перерабатывается неэффективно, что ведет к потере до 50 % металла [6]. Ранее делались попытки получения пористых металлических материалов и компактных заготовок из титановой стружки [7]. Стружку спекали в вакууме или атмосфере инертного газа при температуре  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ , и получали изделия с пористостью от 10–90 %. Однако, такая технология является малопроизводительной и требует больших затрат на нагрев и спекание, создание вакуума или получение инертного газа. Стоимость таких материалов достаточно высока и близка к стоимости аналогичных материалов из гранул. Преимущество получения материала из стружки утрачивается, и в целом такие материалы и полуфабрикаты не нашли широкого применения.

Работы по электроимпульсному компактированию (брикетированию) металлической стружки первоначально были направлены на более рациональную переработку (переплав) стружки в виде брикетов. Однако этот подход может быть использован и для получения широкой номенклатуры дешевых пористых материалов и изделий. Электроимпульсный, метод брикетирования [8–12] в котором в качестве технологического инструмента используется электрический ток большой плотности, состоит в том, (Рис. 1.) что измельченные металлические отходы или иные дисперсные электропроводящие материалы прессуют при сравнительно небольших давлениях, а затем подвергают обработке с использованием коротких импульсов электрического тока. Эта обработка позволяет связать спрессованный материал в прочный брикет. Весь металл при брикетировании нагревается незначительно, а локальные зоны контактов на короткое время, это, позволяет избежать существенного окисления металла даже при брикетировании на воздухе такого химически активного металла как титан [13]. Для формирования брикета используется локальное и кратковременное воздействие на исходное сырье потока

энергии большой плотности, а именно короткий импульс электрического тока большой плотности. Локальность воздействия обеспечивается самим способом воздействия, а прочность материала формируется за счет импульсной электрической сварки контактов между частицами металла.

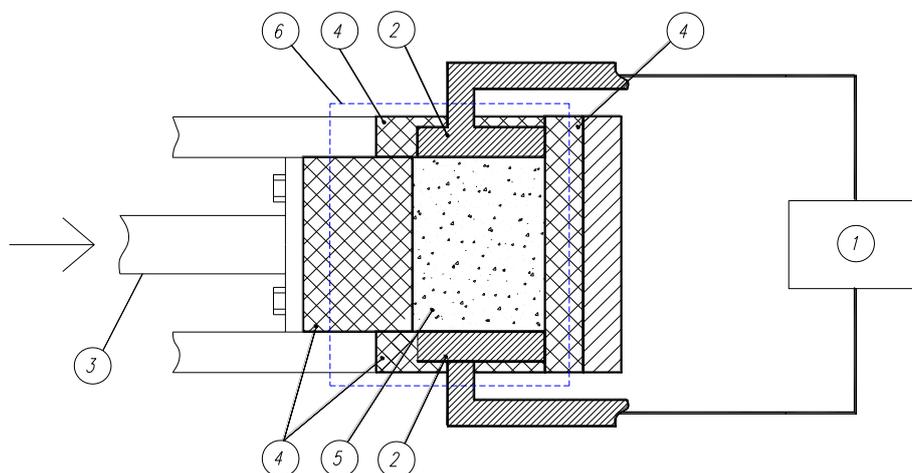


Рис. 1 – Схема установки для брикетирования. 1 – Источник импульсного электрического тока, 2 – электроды, 3 – пресс, 4 - изоляторы, 5 – стружка, 6 –электроизолированная пресс-форма

Когда мы начинали работу по брикетированию металлической стружки, было известно, что жидкие проводники быстро разрушаются за счет развития магнитогидродинамических (МГД) неустойчивостей [14]. Также было показано, что при электроимпульсной обработке металлических гранул происходит их твердотельное спекание [15], при котором определяющую роль играет электропластический эффект [16]. Поэтому считалось, что формирование брикетов осуществляется за счет твердотельных механизмов спекания контактов. Первые опыты по брикетированию стружки в которых изучался химический состав брикетов [8] казалось бы подтверждали это предположение, т.к. не наблюдалось значительного окисления титана, химическая активность которого при температуре плавления весьма высока. Однако при последующем изучении контактной зоны, [13], обнаружены следы плавления металла.

Параллельно установлено что, несмотря на сильный нагрев, существенного окисления и загрязнения металла азотом и кислородом в зоне контакта не происходит благодаря краткости воздействия. Встал вопрос об устойчивости и поведении жидкого металла в зазоре между электродами (фрагментами стружки). С этой целью выполнено специальное исследование [17] в котором показано что контактные поверхности будут сближаться, жидкий металл будет выдавливаться в стороны, а площадь контакта и его проводимость будут расти. Перетяжная МГД неустойчивость [14] и перегревная неустойчивость в этих условиях не развиваются т.к. длина волны неустойчивости больше предполагаемой толщины расплавленного слоя, винтовая МГД неустойчивость может проявляться в более медленных процессах. Эта оценка справедлива для любых квазиплоских контактов при пропускании импульсного тока длительностью от десятков микросекунд до миллисекунд.

Таким образом хотя электропластический эффект может играть некоторую роль в процессе развития контактов до начала их плавления, формирование прочных сварных контактов между частицами стружки происходит за счет плавления металла в контактной зоне, последующего увеличения площади контакта и быстрой кристаллизации металла после прекращения импульса тока.

На лабораторной и опытно-промышленной установках изготовлены брикеты различной формы, размера и плотности из стружки титановых сплавов различных сортов, в том числе высокопрочных, (BT1-0, 3M, BT20 и др.) [8–10]. Получены брикеты из стружки большинства других металлов: меди, латуни, алюминия, чугуна и сталей (в т.ч. немагнитных нержавеющей, углеродистых, легированных) и измельченного стального лома, металлокорда [11, 12, 18].

Показана перспективность использования брикетов в черной металлургии, для этих целей разработана модельная установка для

брикетирования [18]. Механические испытания образцов брикетов разной плотности показали, что при малой амплитуде пропускаемого тока брикеты не образуются, при увеличении амплитуды образуются брикеты малой прочности, а затем прочность брикетов начинает расти. Неожиданным оказалось то, что при относительно небольшом вкладе энергии ( $\sim 5$  кВт час/т) прочность брикетов на разрыв превысила  $200 \text{ кН/м}^2$ , что вполне достаточно для транспортировки и переработки. Прочностные характеристики брикетов из титановой и стальной стружки приведены в Таблицах 1 и 2. Лучший образец из числа тех, которые мы смогли разрушить по нашей методике, имел прочность на разрыв  $\sim 500 \text{ кПа}$ , более прочные образцы выскальзывали из захватов разрывной машины.

Исследовалось влияние процесса брикетирования на качество получаемого металла, установлено, что загрязнение металла кислородом и азотом [8], в т.ч. в зоне точек сварки [13], невелико и не препятствует их использованию. Температура брикетов после обработки не превышает  $200^\circ\text{C}$ . При таком нагреве не происходит газонасыщения металла, кроме того, это показывает, что данная технология является энергосберегающей, что подтверждается расчетами и другими экспериментальными данными.



Таблица 2

Результаты испытаний на разрыв при статическом одноосевом нагружении брикетов из стружки сталей

$U_0, В$	$E, кДж$	Нагрузка при разрыве образцов / предел прочности				
		Сталь 3		Сталь 45	Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т	
		$\gamma_c = 1.13 г/см^3$	$\gamma_c = 1.26 г/см^3$	$\gamma_c = 1.26 г/см^3$	$\gamma_c = 2.12 г/см^3$	$\gamma_c = 2,83 г/см^3$
500	1,9	5 Н/2,27 кПа	5 Н/2,27 кПа	-	5 Н/2,27 кПа	15 Н/6,82 кПа
1000	7,5	15 Н/6,82 кПа	10 Н/4,5 кПа	5 Н/2,27 кПа	35 Н/15,9 кПа	<b>100Н/45,5 кПа</b>
1500	17	<b>15 Н/6,82 кПа</b>	-	15 Н/6,82 кПа	<b>&gt;250 Н/113,6 кПа</b>	<b>&gt;25 Н/113,6 кПа</b>
2000	30	<b>100 Н/45,5 кПа</b>	<b>105 Н/47,7 кПа</b>	-		
2500	47	<b>&gt;250 Н/113,6 кПа</b>	<b>&gt;250 Н/113,6 кПа</b>	<b>&gt;200 Н/90,9 кПа</b>	-	-

$U_0$  – напряжение батареи,  $E$  - запасенная энергия,  $\gamma_c$  - плотность сжатой стружки,  $P$  – давление прессования,  $W$  – масса брикета

\* – прочный образец не сформирован (извлекается стружка)

\*\* – образец сформирован не по всему объему (извлекаются куски и стружка)

Предложено использовать брикеты для легирования металлов [19]. Для этой цели предлагается использовать брикеты, изготовленные из стружки металла – лигатуры, смеси стружки разных металлов, композитные брикеты из стружки и кускового материала как проводящего, так и диэлектрического, в частности отсева мелкой фракции лигатур обычного типа. В ходе этой работы предложен и опробован метод создания композитных брикетов, содержащих инородный кусковой материал. Получены брикеты с диэлектрическими и электропроводящими включениями, причем электропроводность включений выше, чем у основы. Концентрация кусковой фазы может составлять до половины объема образца. Этот процесс важен для получения лигатур нового типа, а также для возвращения в металлургических процесс многих видов дисперсных отходов образующихся в металлургии и металлообработке, кроме того он может быть использован для получения специальных композитных материалов.

Экспериментально исследована возможность микролегирования и рафинирования алюминиевых сплавов с использованием брикетов из стружки титанового сплава, легирования сталей брикетами, изготовленными из смеси 30% стальной и 70% титановой стружки (аналог 70% ферротитана), легирования титановых сплавов композитными брикетами из титановой стружки содержащими куски алюминия и алюмованадия.

Предложен и опробован новый, более технологичный, вариант процесса, при котором электрический ток пропускается перпендикулярно направлению прессования (Фотография модельной установки рис. 2., полученного брикета рис. 3.)

По такой схеме получены образцы брикетов и исследована их прочность на излом. Предел прочности принимает значение:  $\sigma_{\perp} = 0,274 \pm 0,121$  (Н/мм<sup>2</sup>) – для случая, когда разламывающее усилие создавалось перпендикулярно направлению сжатия стружки; и  $\sigma_{\parallel} = 0,216 \pm 0,08$  (Н/мм<sup>2</sup>) - для случая, когда разламывающее усилие создавалось вдоль направления

сжатия стружки. Полученные значения в пределах ошибки измерений равны, и можно полагать, что прочность брикетов на излом существенно не зависит от направления их нагружения, соответственно можно ввести  $\sigma = 0,245 \pm 0,1$  МПа по результатам обеих серий испытаний.

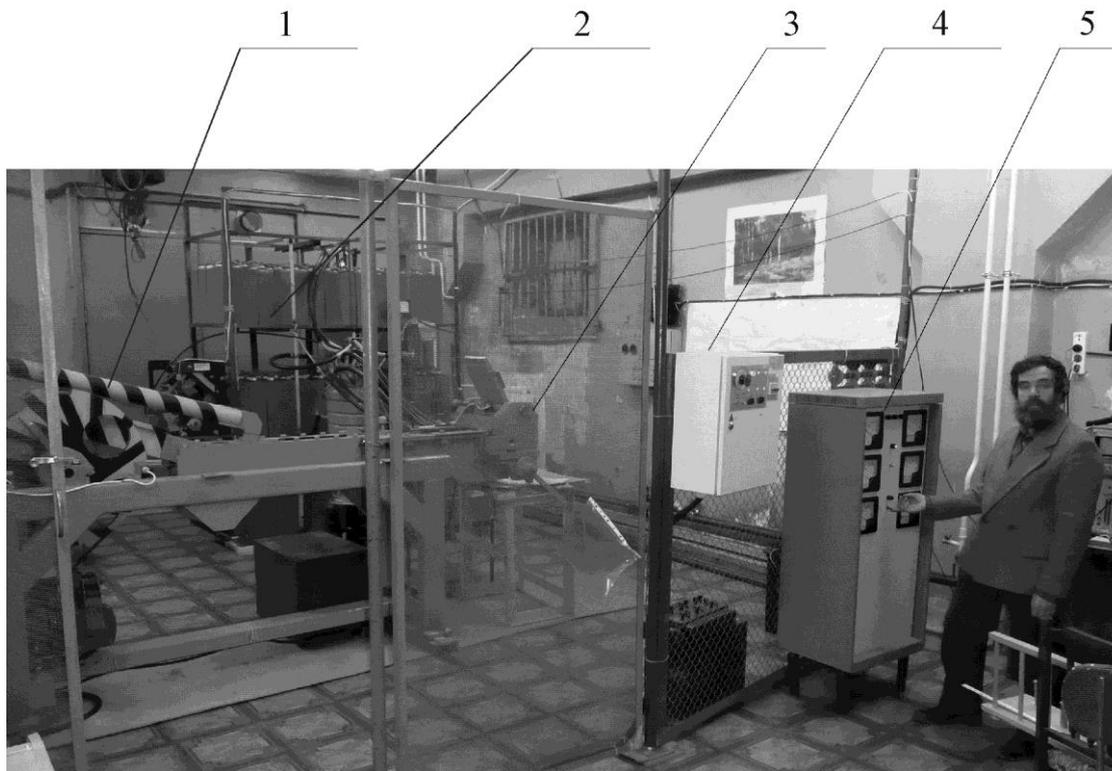


Рис. 2 – Модельный образец установки для брикетирования металлической стружки.  
1 – пресс, 2 – конденсаторная батарея, 3 – прессовальная камера, 4 – пульт управления прессом, 5 – пульт управления конденсаторной батареей

При аналогичных энергетических параметрах обработки, брикеты, получаемые по старой схеме, обладают пределом прочности на разрыв (направление нагружения совпадает как с направлением прессования, так и с направлением пропускания тока)  $\sigma = 0,19$  МПа, что также лежит в пределах ошибок. Т.е. хотя в материале имеются выделенные направления (направление прессования и направление пропускания тока, которые могут совпадать или быть взаимно перпендикулярны) его прочностные характеристики изотропны.



Рис. 3 – Фотография пробного брикета полученного на опытной установке. Стружка титанового сплава 3М. Размер брикета: 175×64×50 мм; плотность 1,1 г/см<sup>3</sup> (пористость 75%); масса 590 г

Совместно с ООО «Новые технологии инжиниринг» разработан эффективный метод получения металлических порошков, из стружки и отходов, путем их механического измельчения, в т.ч. из мягких материалов (медь), и в т.ч. мелкодисперсных. Ранее это считалось невозможным. Эффект достигается за счет высокой концентрации механической энергии при высокой скорости соударения частиц. Из порошка получены пробные брикеты (рис. 4, а, б). Это открывает возможность получения новых дешевых пористых материалов и изделий [20].

По этой схеме получены брикеты из титанового порошка с включениями из стеклянных шариков (рис. 4 в, г), содержание шариков составляло 20 и 30 % по насыпному объему.

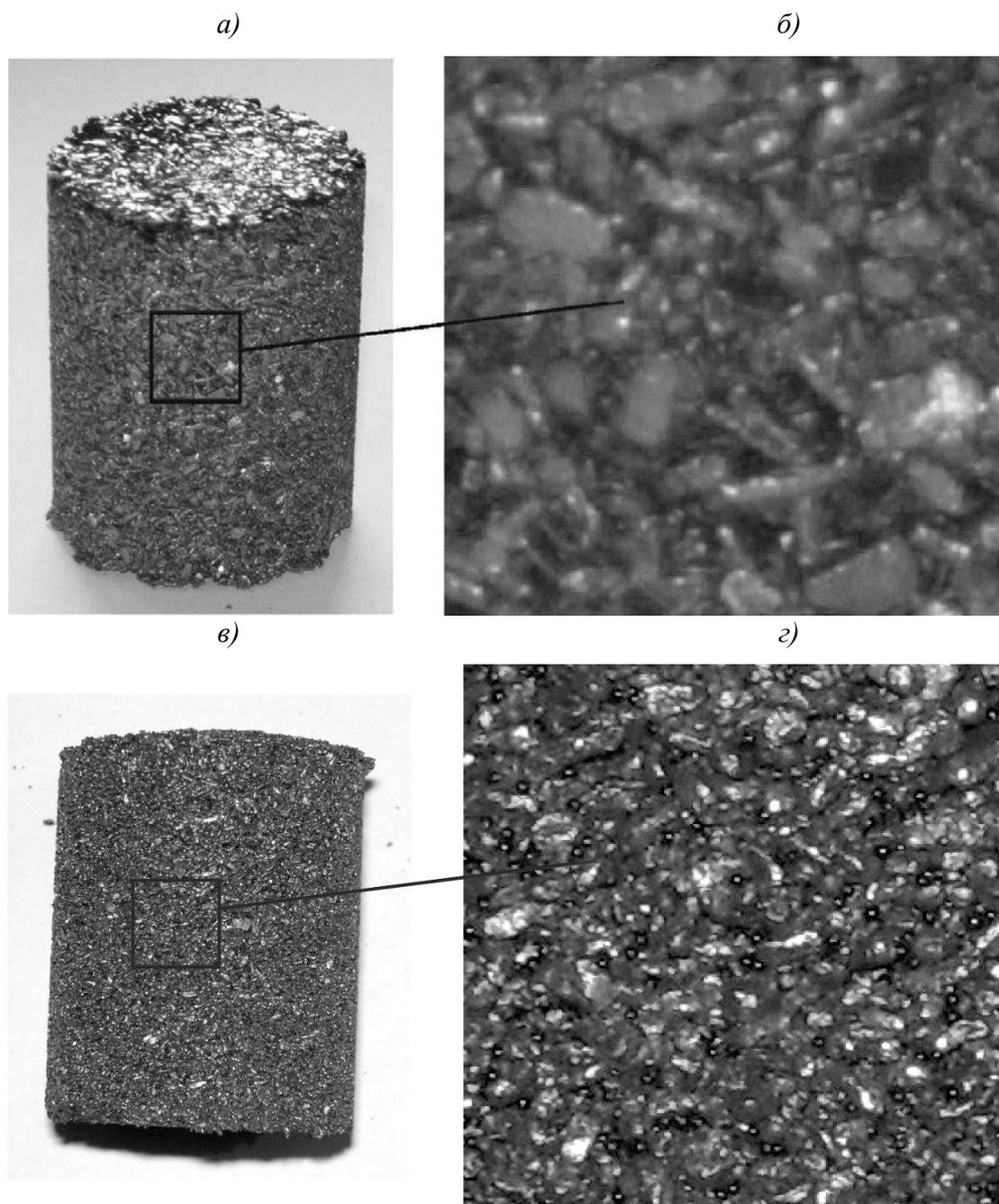


Рис. 4 – а) Брикет из порошка титана. Размер брикета: диаметр 35, высота 46,5 мм; масса 103 г, плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>; пористость 50%, осыпь порошка 2,5 г, 2,4 %; б) увеличенное изображение центральной части 1×1 см; в) Композитный брикет из порошка титана и стеклообразных минеральных шариков. Размер брикета: диаметр 35, высота 40,5 мм; масса 109 г, плотность 2,8 г/см<sup>3</sup>; осыпь порошка 3,4 г, 3,1 %, содержание шариков по насыпному объему 20 %, по весу 16%, в объеме брикета стекло 9%, титан 55%, поры 36 %; г) увеличенное изображение центральной части 1×1 см., видны блестящие сиреневые шарики

Таким образом электрофизическая технология брикетирования обеспечивает высокую производительность процесса и не требует больших затрат энергии, т.е. является малозатратной. При больших объемах, производство брикетов из стальной стружки с целью перевозки и последующего переплава экономически оправдано за счет более высокой стоимости брикетов. Однако более целесообразно использовать металлобрикеты в качестве специальных материалов.

Металлобрикеты – новый перспективный пористый материал, который в ряде областей может заменить традиционные материалы, такие как листовой металл и пластик; дерево, ДСП и фанеру; пенопласт и другие пенополимеры; использоваться в качестве материала для создания противопожарных перегородок, огнепреградителей и т.п.; электрорезистивных материалов, например для изготовления электрических сопротивлений, в т.ч. мощных балластных сопротивлений, тепловыделяющих элементов; а также фильтров, звуко, вибро, радиопоглощающих материалов и т.д. Металлобрикеты материал с открытой пористостью, плотность которого может регулироваться в диапазоне 10–50 % от плотности компактного металла, при использовании недробленой стружки плотность может быть еще уменьшена. Существует возможность производить композиты с электропроводящими и диэлектрическими включениями, например: кусками высокопористой керамики, гранулами, волокнами и т.п. Если материал включений в последующем удалять, например растворением, открывается способ получения материалов с большей пористостью. Брикеты можно сваривать с листовым металлом и фольгой, что позволит получать материал более высокой прочности. Поверхность брикетов можно покрывать пенометаллом, причем не обязательно одноименным; можно изготавливать материал в виде пластин, из которых по той же методике можно сваривать панели любого размера; можно изготавливать цилиндрические и конические детали, трубы.

Другая возможность заключается в том, чтобы переработать легковесные металлоотходы в порошок, а затем изготавливать пористые изделия из порошка. Мы предлагаем, основываясь на первых удачных опытах, новую концепцию получения пористых изделий из металлических порошков. Ее отличительными особенностями является получение сравнительно дешевых металлических порошков из легковесных металлических отходов путем их механического измельчения, а затем брикетирование порошков по электроимпульсной технологии, которая ранее использовалась для брикетирования металлической стружки. Получение материалов с большей, в том числе и с высокой пористостью возможно при использовании материалов с малой насыпной плотностью, например недробленой стружки, чешуек, волокон, порошков пенометалла и при введении в брикет включений, которые затем удаляются.

Прочность получаемого материала может быть увеличена при увеличении пропускаемого тока. Кроме того, можно подвергать полученный пористый материал спеканию. В работе [4] такой подход использовался для образцов полученных из титановых гранул. Электроимпульсное компактирование с последующим спеканием при пониженной температуре позволило получить материал с большей пористостью и такой же прочностью, как и материал полученный обычным спеканием. Кроме того, в этом процессе сохранялась исходная мелкозернистая микроструктура гранул.

### **Выводы**

Применение электроимпульсной технологии открывает возможность изготовления широкого спектра пористых металлических материалов и изделий из металлической стружки и отходов, порошков и гранул, чешуек волокон и т.п. В состав образцов могут вводиться значительные количества металлических и диэлектрических включений, причем их размер может быть как много больше, так и несколько меньше характерного размера частиц материала матрицы. Пористость материала может варьироваться от

насыпной пористости исходного материала и до 50 %, (для дробленой стружки в диапазоне от 90 до 50%). Предлагаются подходы позволяющие получать материал с большей пористостью. Получены материалы с прочностью на разрыв ~ 500 кПа. Однако прочность может быть увеличена при использовании импульсного тока большей амплитуды. Кроме того, она может быть увеличена спеканием.

### Литература

1. Деменюк В.Д., Юрлова М.С., Лебедева Л.Ю., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А. // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 3. С. 195.  
Yurlova M.S., Demenyuk V.D., Lebedeva L.Y., Dudina D.V., Grigoryev E.G., Olevsky E.A // Journal of Materials Science. 2014. Т. 49. № 3. С. 952–985.
2. Левинский Ю.В., Бабич Б.Н., Глебов В.А., Вершинина Е.В и др., под ред. Ю.В. Левина. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник. М.: Экомет, 2005, 520 с.
3. Витязь П.А., Капцевич В.М., Косторнов А.Г. и др. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. М.: Metallurgy, 1993, 240 с.
4. К.Е. Белявин А.Е. Галкин, Т.Е. Прежина, Д.В. Минько, Л.Л. Максименко. Цветные металлы 1991, №10, С. 55–57.
5. Нарва В. К., Шугаев В. А., Вин Т., Моница Л. В. Цветные металлы, 2007, № 4, С. 101–104.
6. Евдокимов А.Я. Рынок вторичных металлов 2001, № 5, С. 38–40.
7. Рудской А.И., Гиршов В.Л. МЕТАЛЛООБРАБОТКА № 6(30)/2005
8. Абрамова К.Б., Самуйлов С.Д., Филин Ю.А. Цветные металлы, 1998, № 12, С. 70–74.
9. Абрамова К.Б., Бочаров Ю.Н., Самуйлов С.Д., Щербаков И.П. ЖТФ, 2001, т. 71, в. 4, С. 122–127.
10. Самуйлов С.Д. Электрофизический метод брикетирования

металлической стружки. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken Germany. 2011. 136 с. ISBN 978-3-8433-2366-6.

11. Самуйлов С.Д. Технология металлов №1, 2018, С. 6-10, № 2, С. 25–30.

12. Samuilov, S. D. Electropulse Compaction of Metal Shavings and Waste Products. В книге (сборнике): KnE Mater. Sci. страницы: 519-523 2017 KNOWLEDGE E PUBLISHING PLATFORM, DUBAI ISSN: 2519-1438 15th International School-Conference “New materials – Materials of innovative energy: development, research methods and application” Moscow, Russia; 23-27 October 2017.

13. И.Ю. Пузаков, М.А. Корнилова, С.Д. Самуйлов, Д.А. Крестьянинов. Технология легких сплавов. 2011, № 1, с. 98 – 107.

14. Абрамова К.Б., Златин Н.А., Перегуд Б.П. ЖЭТФ. 1975. т 69, в 6, С. 2007–2022.

15. Гегузин Я.Е. Физика спекания. -М: Наука, 1984, 311 с.

16. Баранов Ю.В., Троицкий О.А., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д., Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы, Изд-во МГИУ, М, 2001 г., 841 стр.

17. Самуйлов С.Д. ЖТФ, 2016. Т. 86. В. 6. С 17–33. Samuilov S.D. Technical Physics, 2016, Vol. 61, No. 6, pp. 815–821.

18. Самуйлов С.Д. Черные металлы, февраль 2009, с 14 – 19

19. Бочаров Ю.Н., Крестьянинов Д.А., Самуйлов С.Д., Филин Ю.А. Научно-технические ведомости СПбГПУ, № 6, 2008, с. 125 – 130.

20. Игнатов В.И., Краснов А.А., Костров К., Силин А.Ю., Самуйлов С.Д.. Цветные металлы № 1, 2010, С. 80–84.

УДК 538.9

Семёнов В.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Чирков А.Ю.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н.

**Стимулирующие факторы повышения свойств  
металлических материалов при кристаллизации**

[monakhov.i.nikita@gmail.com](mailto:monakhov.i.nikita@gmail.com), [chirkov@bmstu.ru](mailto:chirkov@bmstu.ru)

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»*

***Аннотация:***

*Выполнен анализ состояния метастабильного расплава в условиях докристаллизационного переохлаждения. Анализируется неустойчивость межатомных конфигураций. С позиций термодинамического равновесия рассматривается механизм кристаллизации металлов и сплавов и возможности улучшения эксплуатационных свойств.*

***Ключевые слова:***

*затвердевание, переохлажденный расплав, метастабильное состояние, термодинамические силы*

## Введение

Из обзора первых теоретических работ по кристаллизации металлов и сплавов следует, что двигателем превращения жидкой фазы в твердую может быть свободная энергия [1–9]. Эта свободная энергия появляется, когда жидкий металл, охлажденный ниже температуры равновесного плавления, переводится из стабильного в метастабильное состояние. Из анализа термодинамики однородных фаз получено соотношение, позволяющее различать жидкую и твердую фазы [10–13]

$$\Delta g = \Delta h^{SL} \frac{\Delta T}{T^{LS}}, \quad (1)$$

где  $\Delta h^{SL}$  – энтальпия плавления;  $T^{LS}$  – температура плавления; переохлаждение  $\Delta T = T^{LS} - T$ . При температуре  $T < T^{LS}$  параметр  $\Delta g$  показывает степень метастабильности жидкой ( $L$ ) относительно твердой ( $S$ ) фазы, а именно  $\Delta g = g^L - g^S$ . Твердой фазе приписывается равновесное состояние.

Опираясь на законы статистической механики, делается вывод, что в критической точке имеется конечная вероятность  $I$  микроскопического поведения, определяющего переход метастабильной системы через энергетической барьер  $\Delta g$  путем флуктуаций в твердую фазу

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $K$  – кинетический коэффициент, определяющий энергетический обмен в составе среды. Привлекая экспериментальные данные, возможно вероятность  $I$  связать со скоростью зарождения и скоростью роста новой фазы.

До настоящего времени, однако, остаются необъясненными ряд существенных аспектов. Среди них скрытая от прямых наблюдений микроперестройка компонентов расплава. Хотя модельная схема такого процесса включает реакцию с неравновесным состоянием компонентов

расплава, но остается неясной причина природной способности скачком обеспечивать формирование нового мольного состава и физических свойств.

Кроме того, должны быть определены действующие термодинамические силы и, следуя парадигме аддитивного действия термодинамических сил, найден ответ о способе отбора и переноса компонентов к месту, где с уверенностью возникает реакция зарождения в условиях далеких от равновесия. Здесь же важно понять, какую роль при упаковке частиц (атомов) играют химические связи и симметрия. Является ли этот процесс делом случая или обусловлен направленным слабым электростатическим взаимодействием.

Необходимо также дать оценку вклада термодинамической неравновесности жидкой фазы (расплава), когда критерием процесса затвердевания становится скорость охлаждения, и способа аддитивного (совместного) действия термодинамических сил.

Постановка вопроса показывает, что центральный атом имеет возможность связаться с частицами (атомами), которые могут стать его ближним окружением. Понятие химического сродства имеет количественный характер. По-видимому, этот термодинамический ресурс позволяет центральному атому приблизить к себе ближнее окружение, а затем произвести необходимые химические и структурные изменения без вмешательства внешней энергии.

### **Базисные объекты и энергетический фон конденсированной среды**

Кристаллизация связана с двумя видами базисных объектов конденсированной среды: частица (атом) и фаза. Атом может находиться в свободном состоянии. Проявляя химическое сродство к другим атомам, он образует другие виды частиц – молекулы и комплексы. Фаза является межатомным образованием, изолированным от окружающей среды, пограничным слоем. Такая формулировка позволяет характеризовать эти объекты по мольному составу и химическому потенциалу.

Большинство теоретических работ по фазовым переходам ограничивается рассмотрением бинарных систем. Для получения требуемых энергетических соотношений их представляют в виде функций термодинамических переменных таких, как мольные доли  $n_A, n_B$  и химические потенциалы  $g_A^\alpha, g_B^\alpha$  компонентов  $A$  и  $B$ , которые находятся в  $\alpha$ -фазе [13]

$$g^\alpha = n_A g_A^\alpha + n_B g_B^\alpha, \quad (3)$$

$$f^\alpha = g^\alpha - \Delta_M f^\alpha, \quad (4)$$

где  $g^\alpha$  – химический потенциал механической смеси компонентов;  $f^\alpha$  – химический потенциал идеального раствора, при образовании которого часть свободной энергии компонентов  $A$  и  $B$  связывается, но в теплоту не переходит и сохраняется в системе в скрытой (латентной) форме, как энергия смешения  $\Delta_M f^\alpha$ .

Потенциалы  $g^\alpha$  и  $f^\alpha$  определяют уровень энергетического фона конденсированной среды. В общем случае изменения энергетического фона можно выразить через обмен энергией и веществом. Запись (4) показывает, что понижение уровня энергетического фона происходит, если компоненты проявляют химическое сродство друг к другу. Такая запись имеет еще один важный аспект: если компоненты перестают проявлять химическое сродство и ведут себя как изолированные объекты, то система возвращается к состоянию механической смеси компонентов.

Идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах, изменения энергии  $dU$  любой их гомогенной части можно выразить следующим уравнением Гиббса [14]:

$$dU = TdS - pdV + g_1 dn_1 + g_2 dn_2 + \dots + g_n dn_n, \quad (5)$$

где  $dU$ ,  $dS$ ,  $dV$  – изменения внутренней энергии, энтропии и объема некоторой гомогенной части;  $T$ ,  $p$  – температура и давление;  $g_i, dn_i$  – химические потенциалы и мольные доли тех чистых компонентов, которые поступают через фазовую границу со стороны соседних фаз.

Стимулирующий фактор этого общего случая заключается в том, что демонстрируется способность вещества вернуться из метастабильного в состояние чистого компонента и затем через энергетический вклад в  $dS$  участвовать в изменении состояния растущей фазы.

С энергетическим фоном связано понятие «фоновый принцип» [15]. Суть его в том, что отношение сигнал/шум можно повысить не за счет подавления шума (фона), как это обычно делается, а наоборот, использовать фон как источник сигнала и средство его усиления. Этот принцип распространяется на все явления природы, в общем отражая категории части и целого в том плане, что полное знание о части невозможно без учета свойств целого. Такая формулировка имеет важный аспект: частные факторы связываются так, что образуется групповой фактор, отличающийся большой общностью. Групповой фактор можно описать и, получив требуемое термодинамическое выражение, оправданно использовать его для определения условий управления объектом (процессом) через изменение его состояния.

Детальное обсуждение изложенных факторов побудило к тому, что уравнение Гиббса (5) целесообразно рассматривать совместно с общими термодинамическими соотношениями (3) и (4), позволяющими прогнозировать состояние и изменение энергетического фона метастабильного расплава. Из соотношений (3) и (4) непосредственно следует, что расплав вступает в метастабильное состояние при переохлаждении с химическим потенциалом  $f_i$  мольных компонентов, и только при максимальном переохлаждении можно предположить, что в межатомном ненаправленном электронном обменном взаимодействии возникает локальная неравновесность. Локальная неравновесность среди коллективизированных электронов позволяет веществу расплава вернуться в стандартное состояние чистого компонента. Теперь, возвращаясь к вопросу неравновесности метастабильного расплава, видим, что уравнение Гиббса (5)

представляет процесс реформирования гомогенной фазы, в котором проявляет себя групповой фактор, общее свойство которого – по законам физики – обеспечить переход вещества метастабильного расплава в энергетическое состояние с тем же и (или) более низким уровнем химического потенциала через состояние чистого компонента.

### **Неравновесность и механизм возвращения вещества к стандартному состоянию чистого компонента**

Термодинамические соотношения (3) и (4), являясь общими, распространяются на жидкие и твердые фазы конденсированной среды, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Тенденция системы достигать экстремума термодинамического потенциала и оставаться в этом состоянии делает систему устойчивой [16, 17]. Именно так устойчивость переохлажденного расплава связана с существованием определенной величины переохлаждения  $\Delta T$ . В таких случаях говорят, что состояние расплава является метастабильным.

Встречаются также такие ситуации, когда скорость охлаждения метастабильного расплава остается одинаковой при понижении температуры. Поскольку метастабильный расплав устойчив не всегда, то справедливо рассматривать соотношение

$$\tau_{\text{охл}} = \Delta T / v_{\text{охл}}. \quad (6)$$

Химики относят соотношение (6) к одному из важных, а параметр  $\tau_{\text{охл}}$  определяют как «время жизни» и связывают с ним потерю устойчивости. Другими словами, переход из равновесного в неравновесное состояние [18].

В рассматриваемом случае имеем ситуацию, когда метастабильный расплав, исчерпав «время жизни» вынужденно переходит из равновесного в неравновесное состояние. Возникшая неравновесность продолжает существовать в расплаве значительное время. В течение этого времени в однофазном гомогенном расплаве происходит процесс, дающий возможность

компонентам образовать две или большее число фаз. Это явление известно как разделение фаз [19].

Еще одна новая концепция, которая стала существенной вехой в изучении дендритного строения, состояла в установлении гиперболической зависимости между статистически средним размером ветвей дендрита второго порядка и скоростью докристаллизационного охлаждения  $v_{\text{охл}}$ . Она получила признание в большинстве крупных исследований по кристаллизации сплавов [10, 12]. Ее сущность принято связывать с возрастающим несоответствием теплопереноса и массопереноса при повышении скорости охлаждения.

Общепризнано равенство

$$d = av_{\text{охл}}^{-n}, \quad (7)$$

где  $d$  – дендритный параметр,  $a$  и  $n$  – постоянные. Постоянная  $a$  связана со свойствами сплава. Как показывают экспериментальные данные, значение  $n$  слабо зависит от свойств сплава и находится в диапазоне от 1/4 до 1/2.

В связи с этим возник также вопрос о том, что скрытая свободная энергия  $\Delta_M f^L$ , уровень которой связан с реакцией образования раствора, при потере химической связи освобождается и наследственно становится некомпенсированной равнодействующей, работа которой сохраняется при частице (атоме) как энергия активации диффузии, обуславливая принципиальную возможность возврата вещества в состояние чистого компонента.

Детальное обсуждение различных моделей поведения метастабильного расплава позволило высказать предположение, что, возможно, в моменты, когда докристаллизационное переохлаждение  $\Delta T$  достигает критической величины ( $\Delta T = \Delta T_{\text{кр}}$ ) скопление неравновесностей в электронном обменном межатомном взаимодействии ведет к манипулированию важными термодинамическими свойствами базисных объектов (атомов) в реальном масштабе времени: локальные пространства, где изменения достигают

критической величины, самообособляются так, что общее пространство постепенно становится представленным системой самоподобных пространств меньшего размера. Пространственный размер устанавливается на базе дендритного параметра, в котором учитывается масштаб внешнего фактора (скорости охлаждения) [20].

Для метастабильного состояния расплава взаимодействия атомов с ближним окружением являются устойчивыми. В то же время видим, что вопрос устойчивости самоорганизованных локальных пространств решается эффективно: каждое локальное пространство возвращается в стационарное состояние после появления неравновесности в электронном обменном межатомном взаимодействии. Система сама идентифицирует атом с неравновесным взаимодействием. Решение состоит в том, что такие атомы переводятся восходящей диффузией в зону сегрегации. Это общее свойство приводит к тому, что вещество поступает в зону сегрегации в состоянии чистого компонента (рис. 1) [21, 22].

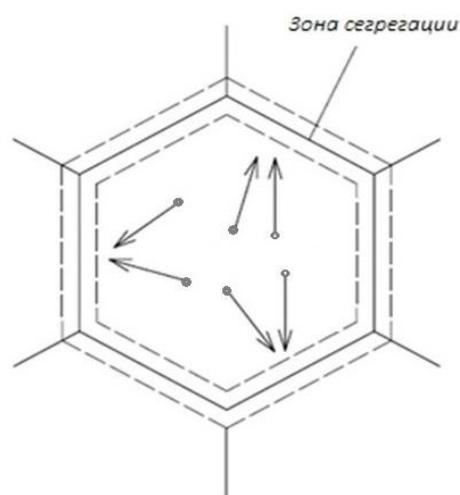


Рис. 1 – Модельная схема локального фрагмента и зоны сегрегации

Новое структурное и термодинамическое состояние метастабильного расплава, достигаемое таким образом, является упорядоченным состоянием. Самоподобные локальные пространства обладают пространственно-временной организацией, которая унаследована от расплава. Очевидно, что

потоки частиц (атомов), которые переносятся восходящей диффузией, не нарушают их пространственно-временную структуру. Пространственно-временная структура зоны сегрегации определяется тем, что поступающее вещество находится в состоянии чистого компонента. Пока мольные доли чистых компонентов остаются недостаточными для проявления химического сродства, то неоднородности размываются, и среда зоны сегрегации сохраняется в однородном независимом от времени равновесном состоянии.

### **Переходное состояние вещества**

Согласно теории переходного состояния, развитой на основе принципов статистической механики, испытывающие химическое сродство компоненты образуют переходное состояние, после чего переходное состояние необратимо превращается в продукты химической реакции. Эта концепция переходного состояния основана на формуле Аррениуса и отражает тот факт, что компоненты могут превратиться в продукты реакции только в том случае, если при взаимных столкновениях они имеют энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера [19].

Идея концепции сводится к критической ситуации, которая возникает под влиянием внешнего и внутреннего факторов. Двухфакторная критическая ситуация вынуждает вещество метастабильного расплава вернуться в состояние с ненарушенной структурой. Для атомов, из которых состоит конденсированная среда, состоянием с ненарушенной структурой является такое состояние, когда их валентные электроны не связаны друг с другом спиновыми вращательными моментами. Из общих термодинамических соотношений непосредственно следует, что при возвращении атома к равновесной ненарушенной структуре все виды связанной (скрытой) энергии  $\Delta_M f^L$  на принципе эквивалентности становятся свободной энергией. Обстоятельство возвращения атомов метастабильного расплава в состояние с равновесной ненарушенной структурой может

использоваться для объяснения процесса коллективизации электронов зоны сегрегации.

Количественный характер химического сродства позволил представить модельную схему переходного состояния вещества при кристаллизации с помощью функции

$$f^L + \Delta_M f^L = f^S + \Delta h^{SL} + \Delta_M f^S. \quad (8)$$

В этом случае левая часть равенства (8) для реагентов системы связывает все изменения внутренней энергии с превращением ее в свободную энергию. Правая часть этого равенства указывает на функции, необходимые для осуществления переходного состояния и превращения реагентов в продукт фазовой реакции. Для образования межатомной конфигурации из центрального атома и ближнего окружения через направленные электронные обменные взаимодействия в этой закрытой системе необратимым процессом энтальпия затвердевания составляет величину  $\Delta h^{SL}$ . Энтальпия затвердевания равна энтальпии плавления, т.е.  $\Delta h^{SL} = \Delta h^{LS}$ . Энтропия  $\Delta S$  плавления (затвердевания) чистых веществ имеет в среднем близкое значение. При  $p = const$  превращение реагентов в продукты фазовой реакции происходит таким образом, чтобы в течение переходного состояния температура вещества отвечала равновесному значению, т.е.  $T^{SL} = const$ . Фактор превращения внутренней энергии  $\Delta h^{SL}$  в теплоту  $Q$  является необходимым условием перехода к разным структурам новой фазы.

### **Самоорганизованный и контролируемый фазовый переход**

Металлические материалы являются простыми системами. Они демонстрируют признаки естественного самоорганизованного поведения при наложении определенного типа граничных условий.

На рис. 2, 3 представлены два таких случая. Граничным условием служит степень стационарности тепломассопереноса вблизи критической точки, возникшей в метастабильном расплаве под влиянием скорости

охлаждения и докристаллизационного переохлаждения. Теплоотвод становится однонаправленным после того, как на поверхности раздела расплав-форма образовалась зона пристеночных кристаллов. Как уже говорилось, в таком случае, массоперенос устанавливается в плоскости, которая ортогональна направлению теплоотвода.

Модельная схема на рис. 2 показывает строение диффузной субграницы, возникшей самоорганизованно под влиянием массопереноса вещества локальных микрообъемов в зону сегрегации. Зона сегрегации охватывает локальные микрообъемы. В критической ситуации средний размер локальных объемов в плоскости массопереноса самоустанавливается согласно дендритному периметру. Градиент полной поверхностной энергии создает в зоне сегрегации ребра диффузной субграницы. По мере увеличения мольных долей компонентов в диффузных ребрах между компонентами под влиянием градиента плотности поверхностной энергии увеличивается химическое сродство. При предельном значении мольных долей компоненты становятся реагентами и для них наступает переходное состояние. Оно завершается образованием новой фазы, мольный состав которой определяется химическим сродством. Рост зачатков превращает их в столбчатые кристаллы, рис. 3. Столбчатые кристаллы растут независимо друг от друга. Кристаллографическую ориентацию каждый из них получает от кристаллов пристеночного слоя. Естественный отбор дает возможность выживать тем столбчатым кристаллам, направление роста которых ближе к градиенту температуры (рис.4).

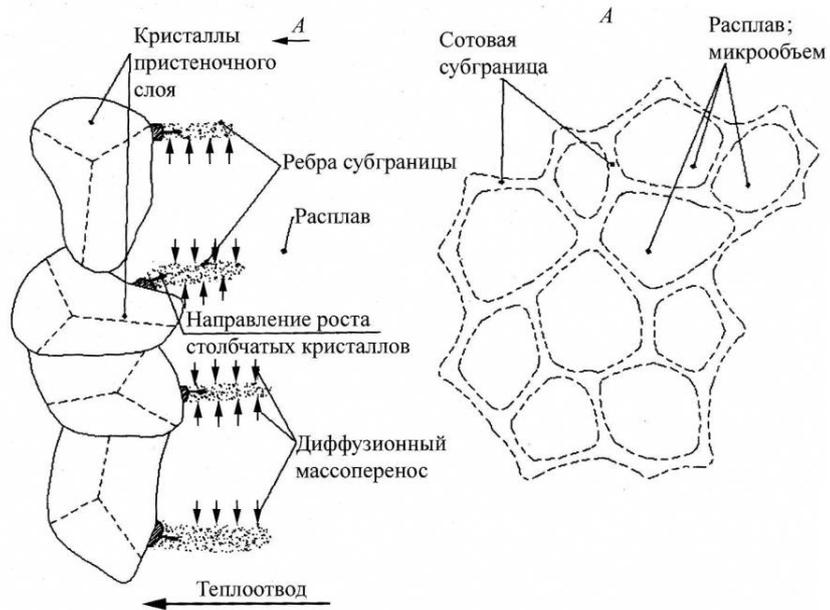


Рис. 2 – Строение диффузной субграницы за слоем пристеночных кристаллов

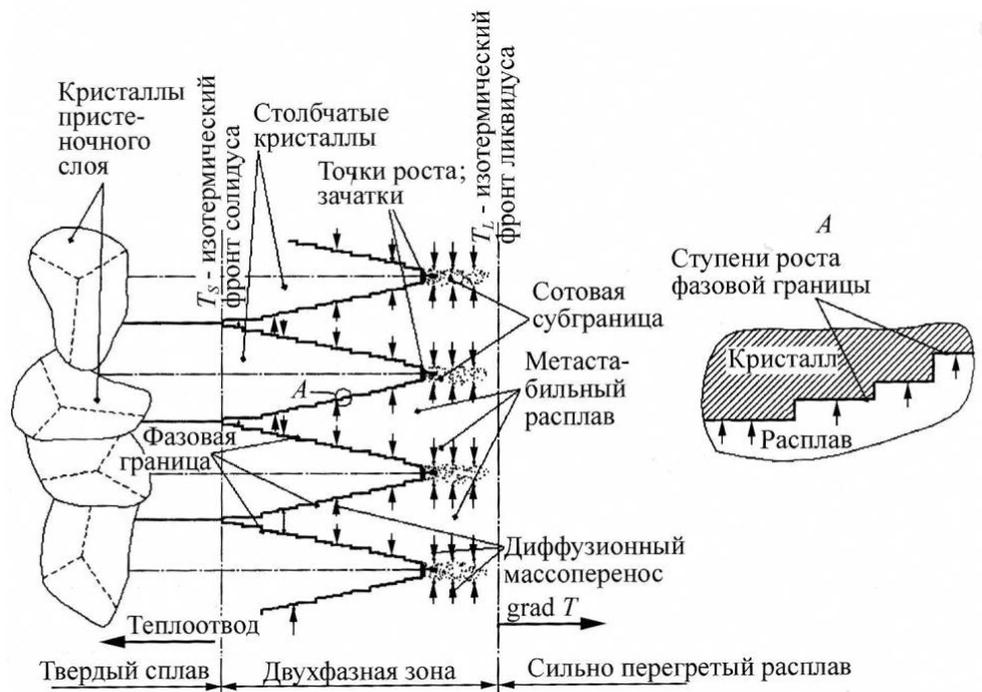


Рис. 3 – Схема роста столбчатых кристаллов в сильно перегретом расплаве

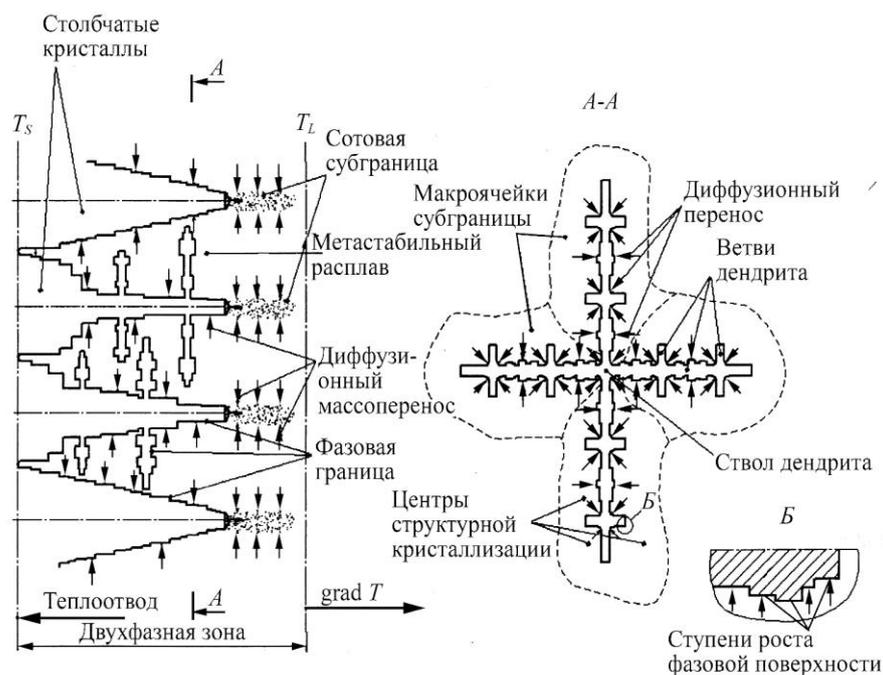


Рис. 4 – Схема перехода от ячеистого к дендритному фронту кристаллизации

При понижении градиента температуры перед фронтом кристаллизации ниже критического значения под влиянием изменения плотности полной поверхностной энергии столбчатый рост кристаллов переходит в дендритный. Естественный отбор дает возможность выживать тем дендритам, ветви которых первыми занимают свободное пространство метастабильного расплава. Ветви сохраняют кристаллографическую ориентацию стволов дендритов. По этой причине ветви свободнорастущих дендритов не срастаются. Из этой особенности вытекают неоднородные свойства данной кристаллической структуры. Однако, если стволы дендритов намеренно формируются от одной подложки, то образуется монокристаллическая гетерофазная структура с направленными структурно-чувствительными свойствами. Этот метод получил воплощение при производстве лопаток газотурбинных двигателей.

В технике предпочтение обычно отдается гетерофазной структуре с однородными свойствами. К настоящему времени накоплен значительный материал по равноосному зерну. Отметим прежде всего, что этот вид

структуры возникает при неупорядоченном отводе теплоты перегрева и теплоты затвердевания. Это обстоятельство наглядно проявляется при закалке из жидкого состояния. Изложенная выше концепция показывает, что при наступлении критической ситуации пространство метастабильного расплава самоорганизованно превращается в систему однородных по размеру микропространств. Отличие состоит в другом типе граничного условия – градиент теплоотвода и градиент температуры имеют свое направление в каждом из локальных микрообъемов. В этой неупорядоченной ситуации критическое поведение частиц (атомов) зоны сегрегации продолжает определяться плотностью поверхностной энергии. В этот момент в соответствии с локальными градиентами теплоотвода и массопереноса будет происходить формирование структурных элементов новой фазы. Однако их трансляция будет ограничена неупорядоченностью градиентов тепло-массопереноса. Практика показывает, что при приближении к предельной неравновесности образуется недендритная структура с субмелким зерном и высокоугловыми границами зерен. Так, в алюминиевых сплавах недендритная структура образуется при скорости охлаждения от  $10^{-2}$  К/с и выше. Между тем при низких скоростях охлаждения образуется равноосная структура с более крупным зерном и различным уровнем развития дендритной кристаллизации. Границы этих зерен имеют структуру ветвей дендритов.

Разумеется, поведение металлической систем подчиняется законам физики. Они способны предсказывать ее поведение на макро- и микроскопических уровнях. Характер поведения в пространстве состояний исходит от базовых свойств.

Для производства электронов, которые должны участвовать в направленном электронном обменном межатомном взаимодействии, требуется определенный энергетический вклад. Этот вклад способны внести изоморфные частицы. Вклад в электронную плотность зоны сегрегации

создает термодинамическую силу, которая выводит внешние электронные оболочки атомов из равновесия. Активируется химическое сродство, происходит зарождение и трансляция структурных единиц. Если изоморфный компонент выбран таким образом, что в твердом металле он растворяется очень слабо, то его присутствие в зоне сегрегации будет увеличивать скорость зарождения. Эта его функция создает условия для измельчения (модифицирования) первичной кристаллической структуры.

Коллективизированные электроны имеют возможность усиливать коллективное воздействие на свойства атомов путем спинвзаимодействий. Фундаментом для таких спинвзаимодействий служит волновая природа электронов. Характер влияния волнового коллективного поля устанавливается при его поляризации в составе электронных оболочек атомов. Поле, которое принял центральный атом, своим излучением занимает пространство соседних атомов, а его постоянное действие восполняет необходимые корреляционные функции. Чувствительность к такому воздействию зависит от скорости, с которой система межатомных конфигураций метастабильного расплава преодолевает критическую точку переходного состояния. Свойство полиморфизма предполагает, возможность придания принципиально новых физико-химических свойств гетерогенной системе при том же мольном составе компонентов.

### **Заключение**

Теоретическое значение проведенного анализа состоит в объяснении неустойчивости межатомных конфигураций метастабильного расплава в критической ситуации, созданной докристаллизационным переохлаждением, что позволяет с позиции термодинамического равновесия оценивать кристаллизацию металлов и сплавов и решать вопросы улучшения их эксплуатационных свойств.

## Литература

1. Volmer M. // Z. Electrochem. 1929. V. 35. P. 555.
2. Volmer M. Kinetic der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden, 1939.
3. Becher R., Dörring W. // Ann. Phys. 1935. V. 24. P. 719.
4. Kirkwood J., Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 338.
5. Hollomon J.H., Turnbull D. // Prog. Metal, Phys. 1953. V. 4. P. 333.
6. Turnbull D. // Trans. Am. Inst. Min (Metall.) Engr. 1948. V. 175. P. 774.
7. Lothe J., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36, P. 2080.
8. Frenkel J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 1, P. 538.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости, М.: Изд-во АН СССР, 1945. 425с.
10. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgia, 1968, 288с.
11. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. Вып. 2. М.: Мир, 1968. 490с.
12. Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423с.
13. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 807с.
14. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584с.
15. Прангишвили И.В., Ануашвили А.Н., Маклаков В.В. Закономерности проявления подвижного объекта / Сб. трудов ИПУ РАН. Вып. 1, 1993. С. 7-10.
16. Физическая энциклопедия. Т.5 (Гл. ред. А.М. Прохоров). М.: Советская энциклопедия, 1998. 760с.
17. Ландау А.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. М.: Физматгиз, 1995. 588с.
18. Химическая энциклопедия. Т.5. М.: Большая Российская энцикл., 1998. 782с.

19. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 462с.
20. Modern theory of Critical Phenomena. N.Y. Addison-Wesley.
21. Семенов В.И. Затвердевание литейных сплавов. Часть 1. Подходы, концепция самоорганизации, принципы и механизмы. М.: «Спутник +», 2014. 219 с.
22. Семенов В.И. Некомпенсированное превращение вещества жидкой фазы в твердую при затвердевании металлов и сплавов. Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2017. №9. С. 65–72.
23. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 288с.

УДК 667.657

*Трофименко В.А.<sup>1</sup>*

**Инновационные защитно-декоративные материалы  
в современном международном авиастроении**

<sup>1</sup>*АО «Спецхимия» (ГК Ростех), г. Москва*

***Аннотация:***

*Разработаны инновационные системы лакокрасочных материалов, способные придавать различные свойства поверхностям интерьеров и экстерьеров эксплуатируемых изделий авиационной техники.*

***Ключевые слова:***

*комплексные системы защиты, антикоррозионные материалы, инновационные функциональные покрытия, авиастроение*

В современном авиастроении применяются различные системы покрытий, основной функцией которых является защита конструкций, деталей и узлов из магниевых, алюминиевых сплавов и сталей от коррозионного воздействия окружающей среды, а также полимерных материалов, эксплуатирующийся в широком диапазоне перепада температур в различных климатических условиях.

Проблема создания многофункциональных лакокрасочных материалов (ЛКМ) высокого качества, использование которых позволит сократить операционное время цикла «предварительная подготовка поверхности-нанесение-полимеризация» и их расход, при этом обеспечить высокие эргономические, эксплуатационные и декоративные свойства, с каждым годом становится все более актуальной.

В связи с этим, АО «Спецхимия» (ГК «Ростех») с использованием опыта глобального лидера на рынке лакокрасочных покрытий Mankiewicz Gebr., Co.&KG в центре компетенций промышленных покрытий и технологий окрашивания научно-производственного комплекса мирового уровня ведет разработки по замене ЛКМ на основе алкидно-модифицированных смол современными материалами, соответствующими требованиям мировых стандартов.

Показано, что покрытия специального назначения обладают химической стойкостью; высокой адгезией как к материалам-основам без грунта, так и к промежуточным слоям. Применение разработанных самотекстурируемых, тактильно «мягких», высокоэластичных и антимикробных систем позволяет использовать их в качестве не только декоративных материалов при создании интерьеров воздушного судна, но и контролировать коррозионную и биологическую активности комплектующих частей агрегатов.

В работе приведены результаты сравнительных тестов ЛКМ на горение, воспламеняемость, тепловыделение, дымовыделение и токсичность.

Использованы методики оценки цвета и блеска, заполняющей и укрывной способности, химической и механической стойкости, оценки адгезии, соответствующие международным стандартам.

Ионы серебра, выявленные в составе ЛКП, сдерживают рост болезнетворных бактерий и потогенных микроорганизмов. Выявлена высокая эффективность против различных быстро размножающихся бактерий и других микроорганизмов.

Разработанные материалы апробированы в самолетах авиапроизводителей Airbus, Boeing, British Aerospace, Компании „Сухой“ и др.

УДК 620.193.21

Фомина М.А.<sup>1</sup>; Кутырев А.Е.<sup>1</sup>, к.х.н.; Чесноков Д.В.<sup>1</sup>

## **Новый подход к разработке ускоренных коррозионных испытаний алюминиевых сплавов**

[marinafomina611@gmail.com](mailto:marinafomina611@gmail.com)

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### **Аннотация:**

*Проведен обзор существующих отечественных и зарубежных методов проведения ускоренных коррозионных испытаний, в том числе циклических, имитирующих воздействие климатических факторов при эксплуатации металлических материалов, в том числе с покрытиями. Показано, что существующие методы испытаний применимы для проведения сравнительной оценки коррозионной стойкости определенного ряда материалов и защитной способности покрытий. Для прогнозирования развития коррозии данные методы не подходят. Для использования циклических коррозионных испытаний при прогнозировании развития коррозионных процессов необходимо применить новый подход, который связан с совместным проведением краткосрочных натурных испытаний и учитывает метеорологические и аэрохимические параметры атмосферы.*

*Актуальность данной работы состоит в том, чтобы разработать метод проведения циклических коррозионных испытаний, который позволит использовать его для прогнозирования развития коррозии алюминиевых сплавов для определенного климатического района, в котором они эксплуатируются.*

### **Ключевые слова:**

*ускоренные коррозионные испытания, натурные коррозионные испытания, прогнозирование коррозионного поведения, алюминиевые сплавы, атмосферная коррозия.*

## Введение

По оценкам специалистов, более 60% случаев отказа оборудования связано с воздействием влаги и тепла [1]. Вследствие явлений коррозии происходят аварии на транспорте, на производстве и в жилищно-коммунальном хозяйстве. И если аварии в ряде отраслей промышленности сопровождаются экономическими и экологическими последствиями, то в авиации отказ оборудования может привести и к человеческим жертвам. Из анализа различных дефектов, выявляемых при эксплуатации самолета [2], более 80% из них относятся к коррозионным дефектам.

Основным материалом при изготовлении изделий авиационной техники (АТ), особенно их конструктивно-важных элементов до сих пор являются алюминиевые сплавы средней и высокой прочности. Несмотря на стремление конструкторов по максимуму применить в конструкции изделий полимерные композиционные материалы (ПКМ), доля алюминиевых сплавов в самолетах нового поколения составляет практически 50% [3]. Процесс развития коррозионных процессов в алюминиевых сплавах достаточно сложен и включает в себя протекание питтинговой (ПК), межкристаллитной коррозии (МКК) и расслаивающей коррозии (РСК). Склонность к двум последним видам локальной коррозии определяется не только составом сплава и режимом термической обработки, но также видом и габаритами полуфабриката [4]. Указанные виды коррозии оказывают существенное влияние на прочностные свойства алюминиевых сплавов, поэтому коррозионные повреждения, возникающие в процессе эксплуатации ВС, требуют своевременного обнаружения и устранения. Неликвидированные очаги коррозионных поражений развиваются, как правило, при дальнейшей эксплуатации без торможения во времени и могут привести к значительным разрушениям силовых элементов конструкции самолета и стать причиной катастрофы. В связи с этим контроль над протеканием коррозии алюминиевых сплавов, а так же прогнозирование ее развития во времени является одной из важнейших задач для обеспечения безопасной

эксплуатации воздушного судна (ВС). Это отмечается многими специалистами, работающими в данной области [2, 5–7].

Также в работе [5] отмечается, что современная наука, располагая солидным объемом знаний относительно видов и механизмов коррозионного поражения, не предлагает разработчикам АТ приемлемых методов прогнозирования времени зарождения коррозии и скорости ее развития. Действительно, прогнозирование атмосферной коррозии является достаточно сложным процессом, поскольку последняя зависит от большого количества факторов, обусловленных метеорологическими и аэрохимическими параметрами атмосферы [8]. В случае алюминиевых сплавов указанный процесс еще более усложняется вследствие локального характера их коррозии.

Как известно условия эксплуатации и базирования ВС оказывают существенное влияние на коррозионное состояние конструкции. Повышенная влажность, температура, высокая концентрация хлоридов, сернистых соединений и других агрессивных примесей провоцируют и ускоряют развитие коррозионных процессов. С этой точки зрения эксплуатация ВС в приморских регионах требует повышенного внимания к коррозионному состоянию металлических материалов, в частности алюминиевых сплавов, в его конструкции.

Данная работа проведена в рамках реализации комплексного научного направления 18.6 Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года «Построение комплексных систем защиты особо опасных и критически важных объектов от природно-техногенных катастроф» [9].

#### **Подходы к разработке проведения ускоренных коррозионных испытаний алюминиевых сплавов**

В работе [10] приведен следующий подход к решению данной проблемы: предложена концепция проведения комплексных коррозионных испытаний алюминиевых сплавов (рисунок 1), которые бы позволили

построить математические модели коррозии алюминиевых сплавов с последовательным увеличением их достоверности. Первичная модель коррозии алюминиевых сплавов может быть построена с использованием данных краткосрочных (1÷2 года) натуральных испытаний и имитационных испытаний, т.е. ускоренных испытаний, имитирующих воздействие климатических факторов атмосферы. Поэтому именно построение первичной модели развития коррозии алюминиевых сплавов, причем с учетом климатических особенностей зон эксплуатации изделия, в составе которого они применены, является актуальной задачей.



Рис. 1 – Схема проведения комплексных коррозионных испытаний [10]

На данный момент одним из распространенных методов проведения ускоренных и имитационных коррозионных испытаний алюминиевых сплавов являются испытания в камере солевого тумана (КСТ) с использованием 5% раствора хлорида натрия. Применение данного метода регламентируется нормативной документацией, как и российской ГОСТ 9.308, ГОСТ 9.913 так и зарубежной, к примеру ASTM B117.

К примеру ГОСТ 9.913, который содержит следующие методы:

- 1) полное погружение в раствор, содержащий 3 % хлористого натрия и 0,1 % перекиси водорода;
- 2) воздействие нейтрального солевого тумана;
- 3) переменное погружение в 3 %-ный раствор хлористого натрия;
- 4) воздействие влаги при периодической конденсации, повышенных значениях относительной влажности и температуры.

Следует заметить, что интерес представляет воздействие приморской атмосферы, поскольку именно хлорид-ионы (если вести речь об атмосферной коррозии) вызывают значимые коррозионные поражения алюминиевых сплавов. Вследствие этого, испытания только в камере влажности (КВ) не могут быть использованы в качестве имитационного метода для построения прогнозных моделей.

Методы погружения в раствор, в том числе и переменного, несмотря на попытки их использования для имитации воздействия атмосферы, например в работе [11], в которой использовали модификацию метода погружения для имитации тропических океанических условий, использовать также нецелесообразно, поскольку происходит как смена контролирующего фактора, так и изменение распределения на катодные и анодные участки.

Однако результаты испытаний в КСТ не коррелируют с результатами, получаемыми при натуральных испытаниях, что приводит к невозможности его применения для прогнозирования поведения материала.

В качестве причины несоответствия исследователи обычно называют непрерывность воздействия, без изменения условий воздействия, которое происходит в естественных условиях [12]. Для устранения данного недостатка было предложено проводить циклические коррозионные испытания (ЦКИ), в которых бы происходила бы смена условий испытаний, позволяющая с более менее приемлемой точностью спрогнозировать коррозионную стойкость испытуемого материала или покрытия. Первым

таким методом стал метод «prohesion», внесенный в стандарт ASTM G85. Метод представлял собой цикл, состоящий из распыления в КСТ раствора 0.05% NaCl + 0.35% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 24°C в течение одного часа и сушку при 35°C также в течение одного часа.

В дальнейшем был разработан ряд методов циклических испытаний, внесенных в известные системы стандартизации. Стандарт ASTM D 5894 представляет собой усовершенствование метода «prohesion», с добавлением воздействия ультрафиолета. Использование данной методики для исследования образцов с лакокрасочными покрытиями показало большее соответствие получаемых данных с результатами натуральных испытаний по сравнению с испытаниями в КСТ и метода «prohesion» [13].

Стоит отметить, что на данный момент отсутствуют отечественные методы испытаний металлических материалов, в частности алюминиевых сплавов, которые имитировали бы полный цикл климатического воздействия на них. Применительно к испытаниям материалов с лакокрасочными покрытиями (ЛКП) используют ГОСТ 9.401, который практически аналогичен ISO 14993. Рассмотрим ряд существующих методов циклических испытаний, представленных в стандартах ASTM G60, ISO 14993, ISO 16539, ISO 21207 и ГОСТ 9.401.

В стандарте ASTM G60 в качестве коррозионно-активной среды выступает раствор, содержащий 1% NaCl + 1% CaCl<sub>2</sub> + 0,1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Распыление раствора происходит периодически в течение 5 минут с интервалом в 1 минуту при температуре в камере 52±1 °C. Влажность в объеме испытательной камеры варьируется по синусоидальному графику с почти 100% до 20% (через 6, 14, 22 часа испытаний и т.д.). Минимальный срок испытаний составляет 20 суток.

Согласно методике, описанной в ISO 14993, испытания одного цикла включают 3 ступени:

- соляной туман (распыление раствора 5% NaCl при температуре 35 °С, продолжительность 2 часа;
- испытания при повышенной температуре 60°С и влажности менее 30%, продолжительность 4 часа;
- испытания при повышенной влажности более 95% и температуре 50°С, продолжительность 2 часа.

Согласно методике, описанной в ГОСТ 9.401 схема испытаний практически идентична схеме, приведенной в ISO 14993, только с более длительной продолжительностью каждой ступени:

- соляной туман (распыление раствора 5% NaCl при температуре 35°С, продолжительность 3 часа;
- испытания при повышенной температуре 60°С с орошением водой, продолжительность 10 часа;
- испытания при повышенной влажности 97% и температуре 55°С, продолжительность 5 часа.

В стандарте ISO 16539 приведена следующая схема испытаний: происходит попеременное чередование «сухого» и «влажного» режима, продолжительность каждого 3 часа. «Сухой» режим: температура 60°С, влажность 35%, «влажный»: температура 40°С, влажность 95%. Между режимами пауза в 1 час. Дважды в неделю распыляют в камере раствор искусственной морской воды.

В стандарте ISO 21207 испытания проходят по следующему режиму (1 цикл): распыление раствора 5% NaCl при температуре 35°С, влажности 95% в течение 2 часов, затем выдержка в течение 22 часов при температуре 23°С, влажности 50%. Затем последующая выдержка в течение 48 часов в среде, содержащей 10 ppm NO<sub>2</sub> и 5ppm SO<sub>2</sub> при температуре 25°С, влажности 95%.

Наибольшее распространение в последнее время получил ряд методов, разработанных автомобильными компаниями, приведенных в таблице 1 [13]. Как видно из данных, представленных в таблице 1, схема проведения

циклических испытаний предполагает испытания в солевом тумане, в основном распыляя раствор хлорида натрия концентрацией 1÷5 %, со сменой испытаний в камере влажности (КВ) при повышенной температуре (до 60°C) при низкой (режим сушки) и высокой (до 100%) влажности, а также выдержку в комнатных условиях. Разброс режимов данных испытаний позволяет утверждать, что каждый метод предназначен для конкретного типа материала (системы защиты) и не позволяет быть в достаточной степени универсальной. Не случайно достаточно большой ряд работ [14, 15] направлен на выбор более подходящей методики испытаний для испытаний какого либо определенного типа материала (системы защиты) путем установления корреляции с данным натурных испытаний.

Таблица 1

Методы циклических коррозионных испытаний, принятых в автомобильной отрасли

Стандарт	Испытания в КСТ			Температура (°C)	Относительная влажность (%), продолжительность ступени	Продолжительность испытаний (дни)
	Концентрация раствора, рН, скорость осаждения (на 80 см <sup>2</sup> )	Частота	Количество осажденных хлоридов (мг/см <sup>2</sup> )			
Renault ECC1 D172028	NaCl 1 вес.%; рН 4, 5 мл/ч	30 мин/день, 3,5 ч/неделя	8	35	20, 1 ч 35 мин	42
				35	55, 2 ч 40 мин	
				35	90, 1 ч 20 мин	
Volvo VICT VCS1027,149	NaCl 1 вес.%; рН 4; 120 мл/ч	3 x 15 мин Дважды в неделю, 1,5 ч/неделя	27	45	50, 4 ч	42
				35	95, 4 ч	
VDA621-415	NaCl 5 вес.%; рН 6,5-7,2; 1,5 мл/ч	24 ч/неделя	136	40	100, 8 ч	70
				18-28	50, 16 ч	
				23	50, 48 ч	
Volkswagen PV1210	NaCl 5 вес.%, рН 6,5-7,2; 1,5 мл/ч	4 ч/день (5 дней), 20 ч/неделя	68	23	50, 4 ч	42
				40	100, 16 ч	
General Motors GM9540P (method B)	NaCl 0,9 вес.%+ CaCl <sub>2</sub> 0,1 вес.%+ NaHCO <sub>3</sub> 0,255 вес.%; рН 6-9	4 x 30 мин/день, 14 ч/неделя	-	50	100, 8 ч	40
				60	30, 8 ч	
Daimler Chrysler KWT-DC	NaCl 1 вес.%; рН 6,5-7,2; 2 мл/ч	2 ч/день (4 дня), 8 ч/неделя	7.3	От -15 до 50	50-100 мин	42

Последние работы в области разработки ЦКИ также направлены на корректировку разработанных методик испытаний. К примеру определение подходящего режима испытаний путем изменения концентрации раствора хлорида натрия [16, 17]. В работе [18] предложена корректировка метода VDA 233-102 за счет минимизации колебания температуры, влажности, а также количества и распределения распыляемого раствора на образцы.

Однако указанные методы испытаний до сих пор не получили широкого распространения, не только вследствие усложнения испытаний, но и по причине низкой корреляции с натурными испытаниями, а также ограниченности их применения, т.е. возможно применение только для тех материалов, на основании которых она была разработана.

### **Заключение**

Несмотря на достаточно большое количество исследований, а также разработанных методов ЦКИ, метода испытаний, который бы позволил использовать его для разработки первоначальной модели коррозии алюминиевых сплавов на данный момент не существует.

Для проведения оценочных испытаний в обязательном порядке необходимо совместное проведение натуральных и циклических испытаний. Циклические испытания, имитирующие одногодное воздействие при натурной экспозиции, проводят по режиму, разработанному согласно метеорологическим и аэрохимическим параметрам атмосферы за данный период натуральных испытаний. По результатам натуральных испытаний проводят корректировку коэффициента ускорения циклических испытаний, который в дальнейшем используют при разработке режима для имитации многолетних испытаний с использованием среднесреднегодных параметров атмосферы.

С учетом вышесказанного, разработка метода испытаний, позволяющего получить некоторую оценку коррозионного поведения материала, является актуальной задачей. В данной работе была поставлена цель разработать метод циклических коррозионных испытаний, основанный

на следующих принципах: 1) метод должен быть универсальным, т.е. возможно его применение для имитации коррозионного воздействия любого климата на территории РФ; 2) в методе должны быть прописаны алгоритмы составления режимов испытаний по данным климатических характеристик регионов, для которых будет проводиться прогнозирование коррозионного поведения материалов; 3) в методе должны учитываться сезонные изменения коррозионной агрессивности атмосферы.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 17–21.
2. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах «Ту» // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 73–76.
3. Савин С.П. Применение полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21//Известия самарского научного центра российской академии наук. 2012. т. 14, № 4 (2), С. 686–693.
4. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов – М.: Металлургия, 1979г. – 224 с.
5. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов. // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2013. №187. С. 83–91.
6. Кацура А.В. Исследование влияния коррозионных повреждений на долговечность элементов конструкций летательных аппаратов. автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Красноярск, 2001.
7. Бычков А.С., Игнатович С.Р., Моляр А.Г. Основные виды и причины разрушения конструктивных элементов из алюминиевых сплавов отечественных воздушных судов транспортной категории // Открытые

информационные и компьютерные интегрированные технологии 2015. № 70. С. 136–151.

8. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. – Першин Р.В. Тамбов, 2016 – 554 с.

9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

10. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В. Анализ данных по натурным испытаниям алюминиевых сплавов и разработка концепции их комплексных коррозионных испытаний. Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» (в рамках выставки «Гидроавиасалон – 2018»).

11. Wenkui Hao, Zhiyong Liu, Wei Wu, Xiaogang Li, Cuiwei Du, Dawei Zhang// Electrochemical characterization and stress corrosion cracking of E690 high strength steel in wet-dry cyclic marine environments. Material Science & Engineering , № A 710, 2018, pp. 318–328.

12. Douglas M. Grossman. More realistic tests for atmospheric corrosion. //ASTM Standartization news. № 4. 1996. pp.32-39.

13. Cleveland Society for Coatings Technology, "Correlation of Accelerated Exposure Testing and Exterior Exposure Sites // Journal of Coatings Technology, 1994, Vol. 66, No. 837, pp. 49–61.

14. LeBozec N., Blandin N., Thierry D. Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion.// Materials and Corrosion 2008, V. 59, № 11, pp. 889–894.

15. Takashi Miwa, Yukitoshi Takeshita, Azusa Ishii, Takashi Sawada. Simulation of water absorption and desorption behavior for anti-corrosion coatings in existing and new accelerated corrosion tests.// V. 120, 2018, pp. 71–78.

16. Nathalie LeBozec, Dominique Thierry, Krystel Pelissier. A new accelerated corrosion test for marine paint systems used for ship's topsides and superstructures. *Materials and corrosion*. 2017. pp. 1–13

17. Erika Callsen. Development of accelerated corrosion tests involving alternative exposure to hostile gases, neutral salt spray and drying. Department of Materials and Chemistry *SP Technical Research Institute of Sweden* CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Goteborg, Sweden, 2012.

18. Shigeo Suga. Reseach for « Improvemet of Test Results» of Accelerated Weathering and Corrosion Tests, 8<sup>th</sup> International Symposium for Weatherability, October 14<sup>th</sup>, 2010.

УДК 621.746.628.4

Шаров К.В.<sup>1</sup>; Богомягков А.В.<sup>1</sup>;  
Абляз Т.Р.<sup>1</sup>, к.т.н.; Муратов К.Р.<sup>1</sup>, д.т.н.

**Исследование гидродинамических и тепловых процессов при  
заполнении формы через ярусную литниковую систему с насадком**

[ksharov@yandex.ru](mailto:ksharov@yandex.ru)

<sup>1</sup>*Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
(ПНИПУ)*

***Аннотация:***

*В работе проведено моделирование заливки формы через ярусную литниковую систему с насадком. Насадок расположен под чашей, и в случае применения расширяющейся системы изменением диаметра насадка можно регулировать расход металла без изменения остальных геометрических характеристик. Рассмотрено влияние насадка на гидродинамический режим заполнения формы.*

***Ключевые слова:***

*ярусная литниковая система, стояк, питатель, расход металла, насадок*

## Введение

При изготовлении отливок одним из наиболее важных параметров является время заливки [1]. Связано это с гидродинамическими особенностями процесса заливки. При литье в разовые песчаные формы скорость потока не должна быть слишком большой, чтоб не допустить размывания формы. При заливке сплавов, склонных к пленообразованию, большая скорость и повышенная турбулентность потока металла также неблагоприятно сказываются на качестве отливки. Скорость, выше которой прогнозируется захват плен, называется критической [1].

При слишком медленной заливке у металла может существенно снизиться температура во время движения по каналам литниковой системы или в полости формы. В обоих случаях это приведет к получению негодной отливки. Следовательно, время заливки должно быть оптимальным – находится в интервале между минимально и максимально допустимым. Помимо самого времени, для некоторых сплавов важна не только скорость заливки, но и интенсивность перемешивания, зависящая от турбулентности потока расплава.

Вторым важным параметром является распределение температуры в теле залитой отливки. Для реализации принципа направленного затвердевания необходимо, чтоб верхние части отливки питали нижние, а прибыльная часть затвердевала последней, и питание отливки не прекращалось до ее полного затвердевания. Достигается это несколькими путями: за счет большего объема прибыли, за счет экзотермических вставок и за счет обеспечения подачи более горячего металла в прибыльную часть через ярусную или щелевую литниковую систему.

Как можно подытожить, при исследовании процессов заполнения полости формы через любую литниковую систему требуется оценить гидродинамические (скорости, давления, турбулентность, расход) [2, 3] и тепловые (распределение изотерм в заполненной полости формы) параметры.

## Методы и материалы исследования

Исследование проведем в программном комплексе ProCAST. Данный комплекс зарекомендовал себя не только при решении прикладных задач, но и при моделировании точных лабораторных исследований [4].

Для исследования построим 3D-модель отливки, литниково-питающей системы и специальной чаши. Особая конструкция чаши позволяет поддерживать постоянный напор [5]. Дело в том, что при задании входных параметров неизбежно образуется погрешность, из-за невозможности заранее определить расход системы, а также точно его задать. В случае, если заданный расход будет меньше фактического, то уровень металла в чаше будет падать, напор, соответственно, будет уменьшаться. Если заданный расход окажется больше фактического, то чаша переполнится, и система будет вдавливать избыток металла, что также отразится на точности расчета.

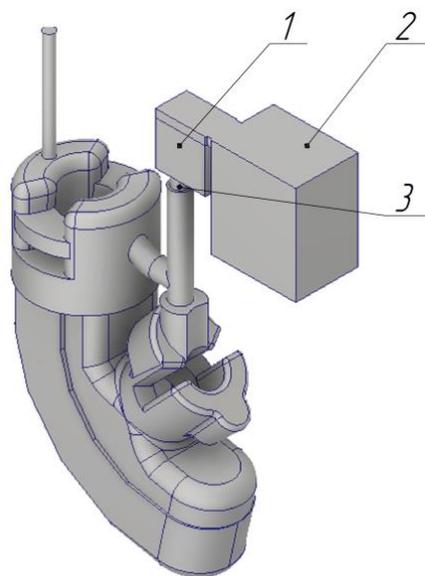


Рис. 1 – 3D-модель исследуемой системы

Представленная на рис. 1 система содержит чашу 1 и сливной резервуар 2, куда поступают избытки расплава; расход задается несколько большим, чем фактический. Расходные характеристики литниковой системы, в свою очередь, задаются насадком 3. При изменении диаметра насадка остальные параметры литниковой системы остаются неизменными.

При моделировании были заданы следующие начальные и граничные условия: расплав был выбран AlSi12(a) с температурой заливки 700°C; форма песчаная (*silica sand*) с начальной температурой 20°C. Коэффициент теплообмена (*heat transfer coefficient*)  $h = 300$  Вт/м<sup>2</sup>·К. Охлаждение воздушное, с температурой окружающей среды 20°C, до момента достижения последней точкой отливки температуры 500°C.

### Результаты исследований и их обсуждение

Предварительно определяется диаметр насадка, исходя из требований оптимального времени заливки  $\tau_0$ . Время заливки находится по выражению:

$$\tau_0 = a \cdot m_0^{0,4}; \quad (1)$$

где  $m_0$  – масса отливки, кг;  $a$  – коэффициент, зависящий от сплава (для алюминиевых сплавов  $a = 4,5$ ).

Площадь  $S_{\text{узк}}$  узкого сечения определяется по формуле Озанна:

$$S_{\text{узк}} = \frac{W_0}{\mu \tau_0 \sqrt{2gH}}; \quad (2)$$

где  $W_0$  – объем отливки, м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения ( $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup>);  $H$  – напор, м;  $\mu$  – коэффициент расхода литниковой системы.

Затем требуется произвести корректировку рассчитанного диаметра насадка, так как в уравнении (2) подставлялась табличная величина  $\mu$ . Для определения фактического значения коэффициента расхода составляется уравнение Бернулли [6] и определяется величина гидравлического сопротивления литниковой системы. После определения фактического коэффициента расхода корректируется значение  $S_{\text{узк}}$ , следом пересчитывается  $\mu$ . Так, методом последовательных приближений получаем размер насадка, обеспечивающий заполнение формы за данное время.

Необходимо выяснить степень влияния насадка на гидродинамические параметры литниковой системы. Для этого обратимся к векторному отображению скоростей (рис. 2). Видим, что при данных диаметрах стояка и насадка скорости не достигают значений выше критических. Так как стояк на

протяжении практически всей заливки не заполнен (система расширяющаяся), то на выходе из насадки образуется свободная струя.

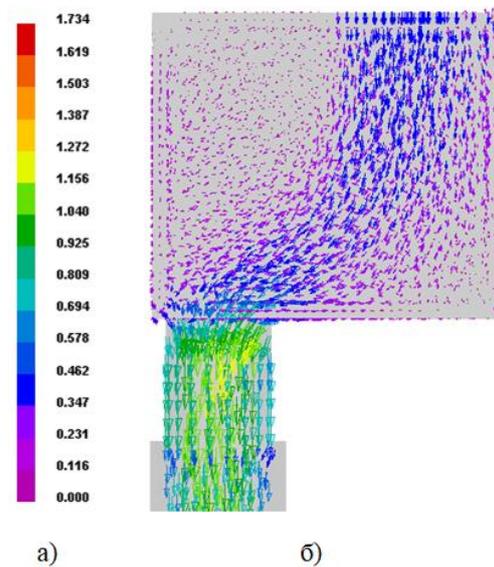


Рис. 2 – Вектора скорости в узлах сетки в насадке:  
а) цветовая шкала, б) результаты моделирования

На рис. 3 изображено распределение скоростей потока в месте подвода нижнего яруса. Скоростей, превышающих критическое значение, также не наблюдается, несмотря на свободное падение струи металла.

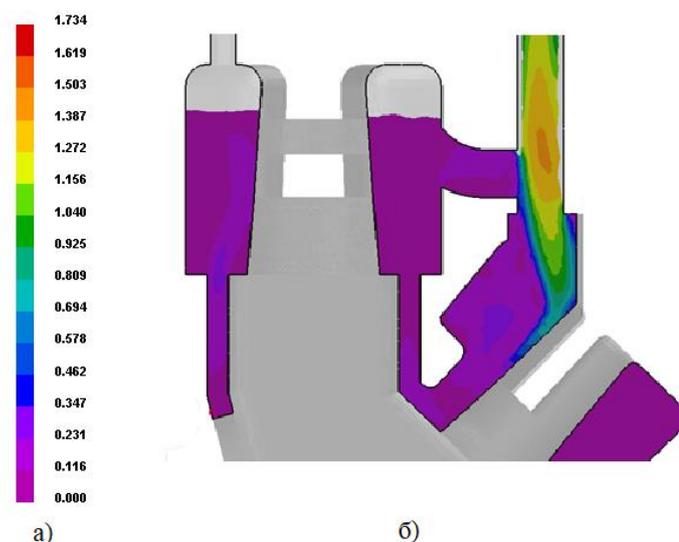


Рис. 3 – Скорости потока в месте подвода нижнего яруса

На рис. 4 изображены результаты моделирования, показывающие время затвердевания элементарного объема. Из результатов видно, что прибыльные части затвердевают после питаемых частей отливки, тем самым обеспечивая условия направленного затвердевания.

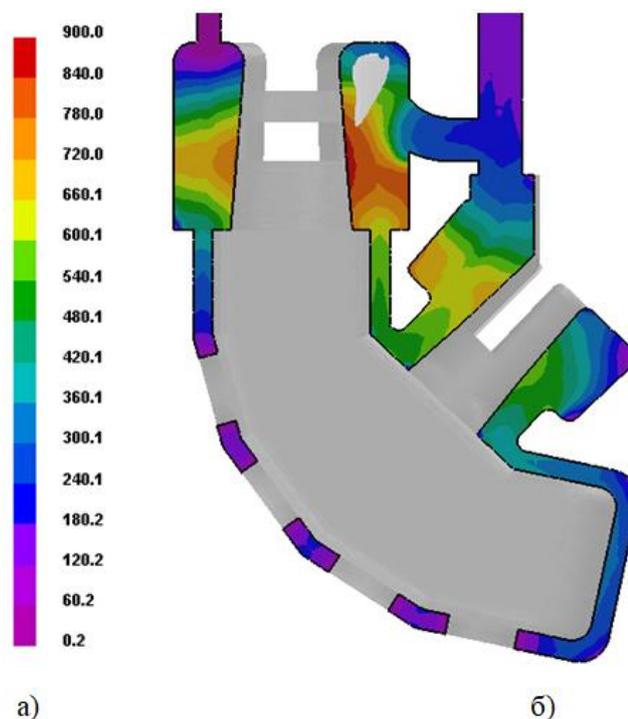


Рис. 4 – Время затвердевания элементов отливки, с:  
а) цветовая шкала; б) результат моделирования

При анализе всех происходящих процессов нельзя забывать о главной цели – получении годной отливки. На рис. 5 представлено распределение усадочной пористости в теле отливки. Из результатов моделирования следует, что в теле литой заготовки не должно возникать дефектов усадочного характера.

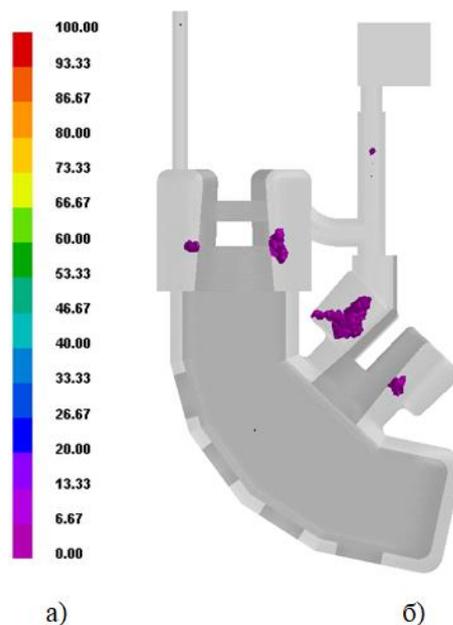


Рис. 5 – Усадочная пористость в отливке:  
а) цветовая шкала; б) усадочная пористость, 3% и более

## Заключение

Проведенное исследование показало, что применение насадка, регулирующего расход в расширяющейся ярусной литниковой системе способствует обеспечению оптимального времени заливки формы. При этом насадок не вызывает значительного перемешивания струи, что важно при литье сплавов, склонных к пленообразованию.

## Литература

1. Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф. Иванчук и др. Цветное литье: Справочник. Под общ. ред. Н.М. Галдина. - М.: Машиностроение, 1989. - 528 с.
2. Васенин В.И. Расчет расхода металла в разветвленной литниковой системе // Литейное производство. – 2007. – № 4. – С. 5–8.
3. Васенин В.И., Щелконогов М.Ю. Исследование разветвленной литниковой системы // Литейное производство. – 2010. – № 8. – С. 17–20.
4. Богомягков А.В.; Пустовалов Д.О.; Шаров К.В. Исследование течения расплава в ярусной и кольцевой литниковых системах с питателями

различных площадей поперечных сечений // Металлообработка. 2015. № 3(87).

5. Методика моделирования течения расплава в литниковой системе с постоянным напором / Д.О. Пустовалов, Ю.А. Набокова, К.А. Мазуренко и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 2(4). – С. 926–928.

6. Васенин В.И. Исследование L-образной литниковой системы // Литейное производство. – 2011. – № 8. – С. 32–35.

УДК 669.714:669.782

Шляпцева А.Д.<sup>1</sup>; Петров И.А.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Ряховский А.П.<sup>1</sup>, к.т.н.; Моисеев В.С.<sup>1</sup>, д.т.н.

## **Исследование эффективности применения диоксида титана в качестве модифицирующей добавки для алюминиевых сплавов**

[dimash881@yandex.ru](mailto:dimash881@yandex.ru)

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт» (национальный исследовательский университет), г. Москва

### **Аннотация:**

*Авторами рассмотрена возможность модифицирования алюминий-кремниевых сплавов с использованием диоксида титана при стандартных температурах плавки до 800°C. Результат достигается за счет совместного использования диоксида титана с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов. Проведены расчеты изменения энергии Гиббса химических реакций взаимодействия диоксида титана с алюминием, фторидом калия, фторидом бария. Показана термодинамическая возможность модифицирования силумина путем восстановления титана из диоксида в присутствии выбранных добавок. Проведены экспериментальные плавки и получены результаты механических испытаний опытных сплавов в зависимости от используемых добавок. В результате обработки расплава исследуемыми комбинациями в сплаве наблюдается модифицированная структура, что отражается на повышении механических свойств силумина.*

### **Ключевые слова:**

*диоксид титана, модифицирование, силумины, механические свойства, термодинамические расчеты, фториды*

## Введение

В настоящее время широкое использование при производстве фасонных отливок получили алюминиево-кремниевые сплавы (силумины). Они обладают низким удельным весом и удовлетворительными механическими свойствами. Также силумины имеют хорошие литейные свойства, что позволяет изготавливать из них сложные фасонные отливки. Однако, необходимый уровень механических свойств сплавов системы алюминий-кремний можно обеспечить только с помощью модифицирования.

Для достижения заданного уровня механических свойств и эксплуатационных характеристик силуминов целесообразно применять комплексное модифицирование, при котором разные компоненты модификаторов воздействуют на разные структурные составляющие сплава[1-3]:

- модифицирование эвтектики ( $\alpha + \text{Si}$ ) осуществляется за счет введения поверхностно-активных элементов, таких как Na, Sr и др.;
- модифицирование зерен  $\alpha$ - твердого раствора осуществляется за счет введения в расплав переходных металлов, таких как Ti, Zr и т.д.

Одним из главных недостатков модифицирования натрием является очень короткое время сохранения эффекта модифицирования, равное 25–30 минутам [4]. Поэтому в качестве поверхностно-активного элемента для модифицирования силуминов возможно использование бария. Исследования, проведенные ранее, показали, что барий оказывает эффективное модифицирующее воздействие на структуру силуминов и сохраняет эффект модифицирования в процессе литья отливок не менее 5 часов [5].

Для модифицирования алюминиевых сплавов титаном традиционно применяется лигатура алюминий - титан или соль  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  [6–8]. В качестве альтернативного титансодержащего материала предлагается использовать более доступный диоксид титана –  $\text{TiO}_2$ . Он является относительно недорогим и не дефицитным материалом.

Однако диоксид титана, являясь амфотерным оксидом, считается веществом сравнительно инертным [9]. Инертность наряду с такими физическими свойствами, как малая летучесть и высокая температура плавления (1870°C), затрудняет его применение при обычных температурах плавки силумина. Тем не менее, последние исследования по изысканию способов производства из диоксида титана модифицирующих титансодержащих лигатур оказались достаточно успешными. Принимая во внимание результаты ранее проведенной работы [10], была исследована возможность использования диоксида титана для модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов. Для этого были проведены и проанализированы термодинамические расчеты взаимодействия диоксида титана с расплавом силумина при температурах плавки до 800°C как без, так и в присутствии фторидных добавок.

Эффективность применения диоксида титана в качестве модифицирующей титансодержащей добавки зависит от возможности восстановления титана из оксида при стандартных условиях плавки и степени его усвоения расплавом с образованием дисперсных частиц интерметаллидов  $TiAl_3$ .

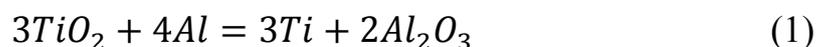
### **Теоретическая часть**

На первом этапе исследований были проведены термодинамические расчеты для определения возможности восстановления диоксида титана в алюминиевом расплаве в присутствии добавок фтористых солей бария и калия. Исходные данные для термодинамических расчетов взяты из источников [11–14]. При расчетах учитывали изменение энтальпий и энтропий всех аллотропических и агрегатных превращений веществ. Результаты расчетов изменения энергии Гиббса реакций в зависимости от температуры приведены в табл. 1. Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о термодинамической вероятности протекания реакции в прямом направлении.

Изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль) реакций  
в зависимости от температуры

№ р-ции	1	2	3	4	5	7	8
– $\Delta G_{973K}$	453,1	449,0	449,0	109,5	644,3	643,2	4,4
– $\Delta G_{1023K}$	447,9	397,3	445,5	136,8	620,9	632,5	16,0
– $\Delta G_{1073K}$	442,7	501,2	441,8	165,3	596,7	621,7	27,9

Расчет энергии Гиббса для реакции (1) алюминотермического восстановления диоксида титана при температуре 800°C показывают вероятность образования титана, снижающуюся с повышением температуры.



Однако низкая смачиваемость расплавом алюминия оксида титана и относительная химическая стойкость (инертность) последнего при стандартных условиях плавки приводят к отсутствию взаимодействия диоксида титана с алюминием [9].

Для интенсификации взаимодействия диоксида титана с расплавом возможно применение фтористых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие соли при плавлении растворяют диоксид титана, образуя сложные соединения, которые относительно легко взаимодействуют с расплавленным алюминием [16].

Однако применение фторидов таких металлов оправдано не только с целью восстановления титана, модифицирующего зерно в алюминиевых сплавах. Большинство щелочных и щелочноземельных металлов (далее – ЦМ и ЩЗМ) являются модификаторами эвтектического кремния в силуминах [6, 7]. Таким образом, модифицирующий состав, содержащий фториды ЦМ и ЩЗМ будет оказывать комплексное воздействие на различные структурные составляющие алюминиевых сплавов, что позволит расширить область применения разрабатываемого модификатора.

Выбор щелочных и щелочноземельных элементов как модификаторов кремниевой эвтектики определяется доступностью модификатора, его

эффективностью воздействия и длительностью сохранения модифицирующего эффекта [4]. По совокупности указанных признаков наибольший интерес для исследований представляет барий.

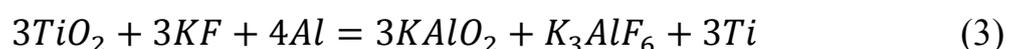
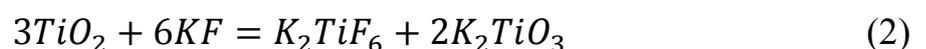
В данной работе изучали взаимодействие солевой системы на основе фтористых солей калия и бария с оксидом титана в расплаве силумина. Показана термодинамическая вероятность вытеснения титана из оксида и бария из фторида более активным алюминием.

Применение фторидов бария и калия вместо хлоридов объясняется повышенной реакционной способностью расплавов фторидов с диоксидом титана. Согласно данным работы [16] значения растворимости оксида титана во фториде калия при температуре 1000°C составляют 33%. При этом растворимость оксида титана в хлориде калия не более 0,2%. Однако фториды имеют более высокие температуры плавления нежели хлориды. Обеспечить пониженную температуру плавления солевой смеси возможно при использовании смеси эвтектического состава.

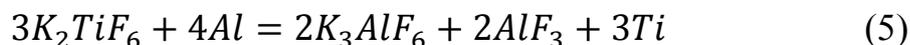
Эвтектика  $0,45\text{BaF}_2 + 0,55\text{KF}$  плавится при температуре 750°C [17], что позволяет обеспечить протекание химических реакций с образованием титана при температурах ниже 800°C.

В процессе взаимодействия диоксида титана с фторидами в расплаве алюминия образуется титан. Реакции протекают с образованием различных комплексных соединений: фторалюминатов, фтортитанатов, двойных оксидов.

Анализ реакций взаимодействия оксида титана с фторидом калия показал, что при температурах до 1073 К (800°C) наиболее вероятно образование алюмината калия и калиевого криолита по реакции (3), и фтортитаната калия по реакциям (2, 4).



Образовавшийся в результате протекания реакций (2, 4) фтортитанат калия взаимодействует с алюминием по реакции (5). В результате образуется титан.



Полученные данные показывают, что при температурах до 1073К (800°С) в расплаве силумина термодинамически возможно восстановление титана с последующим образованием тугоплавкого алюминида  $TiAl_3$ . Интерметаллиды формируются в виде высокодисперсной равноосной фазы, которая служит дополнительными центрами кристаллизации для алюминия и обеспечивает модифицирование структуры.

Фтористый барий так же, как и фтористый калий способствует восстановлению титана по реакции (7) с образованием алюмината бария. В тоже время алюминий взаимодействует с фторидом по реакции (6) с образованием субфторида алюминия и образованием бария, который являясь поверхностно-активным по отношению к кремнию, оказывает на него модифицирующее влияние [15].



Совместное взаимодействие фтористых солей с диоксидом титана и алюминием также приводит к образованию фтортитаната калия и может быть выражено реакцией (8). В результате образуется титан по реакции (5).



Полученные данные показывают, что при температурах до 1073К (800°С) в расплаве силумина термодинамически возможно восстановление титана, а, следовательно, возможно использование диоксида титана для модифицирования силуминов.

### **Экспериментальная часть**

На втором этапе исследований были проведены экспериментальные плавки для определения влияния выбранных добавок на структуру и

механические свойства сплава АК12, который имел следующий состав: 11,55% Si; 0,2% Fe; 0,004% Ti. Расчетное количество титана, вводимого в сплав – 0,3%. Экспериментальные плавки проводились в электрической печи сопротивления. Исследуемые компоненты просушивались при 200°C в течение 2-х часов. Перед введением исследуемых добавок в расплав их взвешивали и тщательно смешивали. Опытные модифицирующие составы засыпали на зеркало расплава при температуре 800±5°C, выдерживали в течение 10 минут, а затем замешивали в глубь расплава в течение 5 минут. После обработки расплав 10 минут выстаивали и затем производили заливку образцов для механических испытаний в песчано-глинистую форму при температуре 700–710°C.

Определение механических свойств (предела прочности на разрыв и относительного удлинения) проводили в соответствии с ГОСТом 1497-84 с помощью испытательной системы Instron 5982. Микроструктурные исследования проводили на универсальном исследовательском моторизованном микроскопе Carl Zeiss марки Imager.Z2m AXIO. Изучение химического (элементного) состава опытных образцов осуществляли с использованием Q4 TASMEN-170 искрового оптико-эмиссионного спектрометра.

Полученные результаты механических испытаний и данные химического анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты механических испытаний опытных плавов сплава АК12

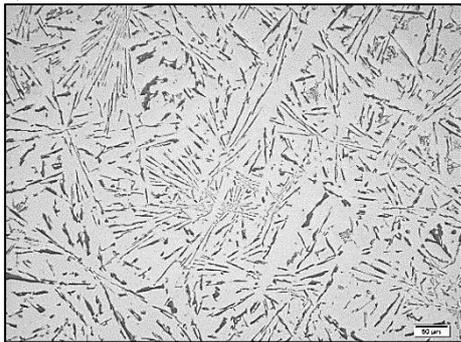
Добавки	Механические свойства		Содержание %	
	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	Ba	Ti
Без добавок	140	1,90	<0,001	0,004
BaF <sub>2</sub>	139	1,94	<0,001	0,004
KF	152	6,96	<0,001	0,004
BaF <sub>2</sub> + KF	189	10,57	0,056	0,004
TiO <sub>2</sub>	141	1,71	<0,001	0,004
TiO <sub>2</sub> + KF	158	9,38	<0,001	0,058
TiO <sub>2</sub> + BaF <sub>2</sub>	156	3,78	<0,001	0,028
TiO <sub>2</sub> + BaF <sub>2</sub> + KF	193	12,14	0,0088	0,039

Согласно полученным результатам одиночное введение фторида бария и диоксида титана не приводит к повышению механических свойств исследуемого сплава. При обработке расплава  $TiO_2$  не происходит восстановления титана и его переход в расплав. Одиночное введение KF приводит к некоторому повышению механических свойств. При совместной обработке расплава фтористыми солями  $BaF_2 + KF$  происходит повышение механических свойств сплава, что можно объяснить совместным воздействием поверхностно-активных элементов на его структуру.

Совместная обработка расплава диоксидом титана и фтористыми солями приводит к частичному восстановлению титана и его растворению в расплаве. Содержание титана в сплаве при этом повышается. При этом происходит и повышение механических свойств сплава АК12. Максимальное количество титана, перешедшего в сплав наблюдаются при обработке расплава опытным составом  $TiO_2 + KF$ . Максимальные механические свойства сплава АК12 наблюдаются при обработке расплава опытным составом, содержащим все три исследуемых компонента.

Проведенные микроструктурные исследования показали, что в структуре сплавов, обработанных смесью диоксида титана с фтористым барием, наблюдаются участки с модифицированной эвтектикой ( $\alpha + Si$ ) (рис.1. б). Более заметно эффект модифицирования структуры сплава АК12 наблюдается после обработки расплава составом:  $TiO_2 + KF$ . Микроструктуре исследуемого сплава характеризуется дисперсными частицами кремниевой фазой в эвтектике ( $\alpha + Si$ ) и небольшими участков с немодифицированной эвтектикой (рис. 1 в).

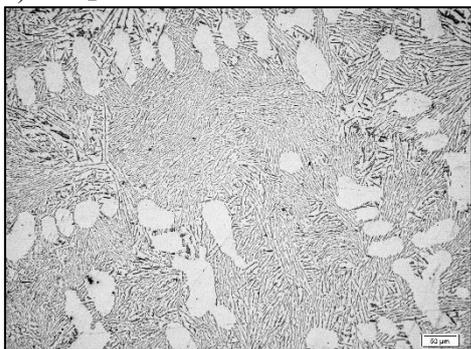
а) исходный



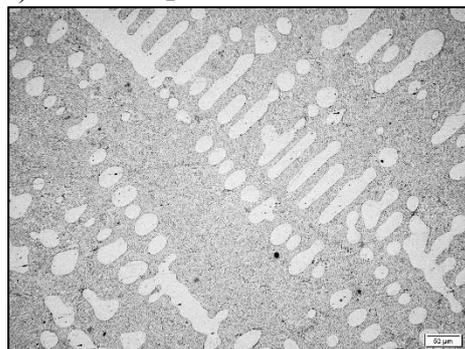
б) TiO<sub>2</sub>+ BaF<sub>2</sub>



в) TiO<sub>2</sub> + KF



г) KF + BaF<sub>2</sub>



д) TiO<sub>2</sub> + KF + BaF<sub>2</sub>

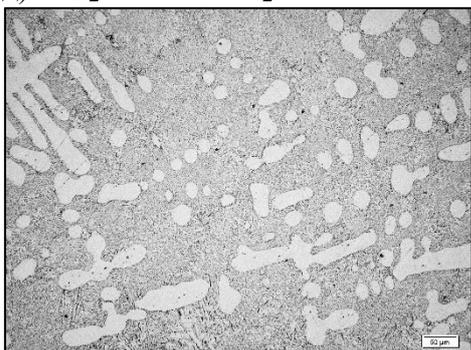


Рис.1 – Микроструктура сплава АК12, увеличение  $\times 200$

Модифицирование сплава АК12 составами KF+BaF<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>+KF+BaF<sub>2</sub> приводит к значительному измельчению и облагораживанию кремниевой фазы в эвтектике ( $\alpha$ +Si), а так же к более равномерному распределению первичных дендритов  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 1 г и рис.1 д).

Полученные экспериментальные данные показывают, что при обработке расплава диоксидом титана совместно с фтористыми солями происходит частичное восстановление титана и его переход в сплав АК12, что подтверждает правильность проведенных термодинамических расчетов.

## Заключение

Исследование возможности использования в качестве компонента модифицирующей смеси для силуминов диоксида титана обусловлено его дешевизной и доступностью. Однако, химическая стойкость и инертность диоксида титана значительно затрудняет его использование в качестве модификатора при стандартных температурах плавки до 800°C. Проведенные исследования показали, что при данных температурах диоксид титана не оказывает модифицирующего влияние на сплав типа силумин.

Предлагаемое решение – использовать диоксид титана совместно с фторидами ЩМ и ЩЗМ. В процессе их химического взаимодействия с диоксидом титана и алюминием возможно восстановление титана и образование дополнительных центров кристаллизации – алюминидов титана. Кроме того, поверхностно-активные металлы, переходящие в расплав, оказывают модифицирующее влияние на эвтектический кремний. В результате, при обработке расплава такой комбинации оказывается комплексное модифицирующее воздействие на все структурные составляющие силумина.

## Литература

1. Строганов Г. Б., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. — М. : Металлургия, 1977. 272 с.
2. Кузнецов А.О., Шадаев Д.А., Конкевич В.Ю., Бочвар С.Г., Кунявская Т.М. Модифицирование силуминов - разные подходы для одной системы легирования // Технология легких сплавов. 2014. № 4. С. 75–81.
3. Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С., Бобрышев Б.Л., Шляпцева А.Д. Перспективы использования углеродосодержащего материала для обработки силуминов. Литейщик России. 2016; №1 С. 28–32.
4. Петров И.А., Шляпцева А.Д., Ряховский А.П. // Исследование длительности сохранения модифицирующей способности некоторых

щелочных металлов в расплаве силумина // Технология Легких Сплавов. 2018г. - № 3. С. 55–61

5. Каргаполова Т.Б., Махмадуллоев Х.Д., Ганиев И.Н., Хакдодов М.М. Барий - новый модификатор силуминов // Литейное производство, 2001, №10, С. 9–10

6. Напалков В.И., Махов С.В., Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов / Под ред. В.И. Напалкова. – М.: Теплотехник, 2011. – 496 с.

7. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: «МИСИС», 2002. – 376 с.

8. Ряховский А.П., Петров И.А., Моисеев В.С. Повышение эффективности модифицирующей обработки силуминов // Технология легких сплавов. - 2012г. - № 2. - С. 94–96.

9. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Лаппо С.И. Алюмотермия. М.: Металлургия, 1978. - 424 с.

10. Махов С. В., Козловский Г. А., Москвитин В. И. Основы процесса алюминотермического получения лигатуры Al – Ti из TiO<sub>2</sub>, растворенного в хлоридно-фторидном расплаве //Цветные металлы, 2015, №11. С. 34–38

11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В.П. Глушко. Справочник, в 4-х т., М., 1979.

12. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. Под ред. Н.П. Галкина. М., Атомиздат, 1975.

13. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л., «Химия», 1977

14. Константы неорганических веществ: справочник/Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.:Дрофа, 2006.

15. Гуляев Б.Б. и др. Повышение механических свойств силуминов на основе новых модифицирующих флюсов. – Л.: 1978. – 43 с.

16. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.

17. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 2. Двойные системы с общим анионом (от  $\text{KBH}_4$  -  $\text{LiBH}_4$  до  $\text{ZnCl}_2$  -  $\text{ZrCl}_4$ ). Справочник. М.: Металлургия, 1977. – 304 с.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

**№ 58513**

Электронное издание на 1 CD-R

«Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов: Всероссийская научно-техническая конференция, 12 апреля 2019 г.: материалы конференции: электронное издание. Москва, 2019. ISBN 978-5-905217-41-8» (© 2019 ФГУП ВИАМ)

зарегистрировано 27 мая 2019 г. и ему присвоен номер государственной регистрации 0321901537.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 27 мая 2019 г.