

На правах рукописи

Ван Яньлун

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЗАДАННОГО КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ  
АЛЮМИНИЕВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ  
СПЛАВОВ ВЫБОРОМ РЕЖИМА ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАКАЛКЕ И  
НАНЕСЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом Университете им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Пучков Юрий Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
Захаров Валерий Владимирович

кандидат технических наук, доцент  
Еремина Анна Ивановна

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им.  
А.А. Байкова РАН

Защита состоится « 08 » декабря 2010 года в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.04 в Московском Государственном Техническом Университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, МГТУ им. Н.Э. Баумана.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «29 » октября 2010 г.

Телефон для справок: 8499-267-09-63

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент

Семенов В.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Свойства алюминиевых термически упрочняемых сплавов в значительной степени зависят от режимов охлаждения при закалке.

При их закалке с недостаточно высокой скоростью происходит частичный распад твердого раствора с образованием грубых гетерогенных вторичных включений. В результате этого при последующем старении в твердом растворе образуется меньшее количество дисперсных упрочняющих выделений и снижается равномерность их распределения. При этом снижаются не только характеристики прочности, но и увеличивается склонность к питтинговой, а в ряде случаев и к межкристаллитной коррозии.

При слишком высокой скорости охлаждения возможно появление значительных растягивающих напряжений, что также отрицательно сказывается на прочности и увеличивает склонность к коррозионному растрескиванию и коррозионной усталости. Кроме того, рост скорости охлаждения приводит к увеличению коробления, что особенно сильно проявляется в крупногабаритных изделиях сложной конфигурации, правка которых после закалки весьма трудоемка и дорогостояща. Выбор режимов закалки алюминиевых сплавов требуется для многочисленных изделий металлургии (экструдированные профили, плиты, лист и т.д.) и машиностроения (тарелки устранения перекося, элементы центропланов и высокоскоростных поездов, прессформы для получения изделий из вспенивающихся пластмасс и т.д.).

Обеспечение заданной структуры и свойств, за счет выбора режимов охлаждения при закалке, может быть выполнено, применяя термокинетические (ТКД) и диаграммы изотермического распада (ДИР) (для временного сопротивления, твердости, массового показателя коррозии и т.д.). Так как экспериментальное построение ТКД для алюминиевых сплавов связано с большими трудностями, в связи с развитием компьютерных технологий, актуальным становится их расчет. В то же время большое практическое значение имеют и ДИР, которые, пока еще, построены не для всех алюминиевых сплавов, например, не построены для сплава В91. При наличии данных об изменении температурного поля при охлаждении во время закалки, ДИР могут быть использованы для определения величины закалочного фактора и прогнозирования с его использованием свойств в объеме изделия.

Для обеспечения требуемого уровня коррозионной стойкости для ряда изделий одной термической обработки недостаточно. Увеличение коррозионной стойкости в этом случае может быть достигнуто применением антикоррозионных покрытий, из которых наиболее эффективны многослойные покрытия.

**Цель работы.** Обеспечение комплекса свойств изделий из коррозионно-стойких алюминиевых сплавов выбором режимов охлаждения при закалке и нанесением многослойных покрытий.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи.

1. Рассчитать ТКД распада пересыщенного твердого раствора коррозионно-стойких обладающих повышенной прокаливаемостью сплавов АД31, АД33 и В91,

2. Построить экспериментальные ДИР коррозионной стойкости и твердости сплава В91,

3. С использованием полученных ДИР, ТКД и теории закалочного фактора разработать методику прогнозирования структуры и свойств термоупрочняемых алюминиевых сплавов,

4. Выбрать и исследовать перспективные антикоррозионные многослойные покрытия.

#### **Научная новизна**

1. Рассчитаны ДИР и ТКД распада твердого раствора сплавов АД31, АД33, В91.

2. Для сплава В91 построены экспериментальные ДИР: *время-температура-твердость; время-температура-скорость коррозии.*

3. Показано, что уменьшение скорости охлаждения во время закалки приводит к появлению на границах и внутри зерен крупных неравноосных включений  $\eta$ -фазы в сплаве В91Т3 и  $\beta$ -фазы в сплавах АД31Т и АД33Т1, а также к образованию вдоль границ зерен зоны, свободной от выделений (ЗСВ), при этом увеличивается склонность к питтинговой и межкристаллитной коррозии. Предложен механизм коррозионного разрушения указанных сплавов и уравнения, связывающие скорость коррозии с величиной закалочного фактора.

4. Выполнено математическое описание С-образных кривых вышеперечисленных сплавов как функций температуры от времени и ряда коэффициентов, связанных с характеристиками зародышеобразования и диффузии. Для С-образных кривых ДИР *время-температура-временное сопротивление* сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu, с использованием литературных данных, установлена математическая связь между значениями этих коэффициентов и химическим составом.

5. Показано, что рассчитанные и построенные диаграммы, а также полученные уравнения могут быть использованы для прогнозирования структуры и свойств изделий из этих сплавов с погрешностью, не превышающей 10 %.

#### **Практическая ценность работы**

1. Предложенная расчетная методика, снижая затраты на подготовку производства, позволяет выбирать термоупрочняемые алюминиевые сплавы и режимы их охлаждения при закалке с целью достижения заданного комплекса свойств, уменьшения объема правки и снижения припусков на механическую обработку.

2. Показано, что нанесение ламельных цинкалюминиевых покрытий Дакромет можно проводить после отжига изделий из АМг3 и АМг6, а нанесение получаемых методом высокоскоростного газопламенного напыления CoNiCrAlY покрытий на изделия из сплавов В91Т3 и АД31Т - после старения,

без изменения структуры и свойств этих сплавов.

3. Применение исследованных многослойных покрытий позволяет значительно увеличить коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. В щелочной воде при  $8 < \text{pH} < 10$  покрытие Дакромет понижает скорость коррозии сплава АМгЗ в 2,2...4 раза, а сплава АМгб в 3,4...3,8 раза. В кислой воде с  $4 < \text{pH} < 6$  это покрытие понижает скорость коррозии сплава АМгЗ в 12...5 раз, а сплава АМгб в 18...7 раз. Покрытие CoNiCrAlY в воде с  $8 < \text{pH} < 10$ , понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 4,8...8,4 раза, сплава В91ТЗ в 3,5...11,2 раза, а в воде с  $4 < \text{pH} < 6$  - понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 2,9... 1,8 раза, а сплава В91ТЗ в 3,6 ... 2,6 раза.

**Достоверность результатов работы** обеспечена согласованностью экспериментальных результатов, полученных с использованием разнообразных методов исследования структуры, фазового состава и свойств изучаемых сплавов и покрытий и подтверждена результатами статистической обработки результатов экспериментов.

**Апробация работы.** Результаты диссертации доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, а также на 1-й и 2-й Международных конференциях «Будущее машиностроения России».

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы изложено в четырех научных работах в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и трех тезисах докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 185 страницах, содержит 127 рисунков и 27 таблиц. Библиография включает 91 наименование.

### **Основное содержание работы**

**Введение.** Проведен анализ направлений улучшения комплекса свойств изделий из коррозионно-стойких алюминиевых сплавов. Показана актуальность темы, изложены цель, научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** дан аналитический обзор, посвященный обсуждению влияния термообработки и антикоррозионных покрытий на свойства алюминиевых сплавов, особенностей и механизмов коррозии алюминиевых сплавов и влиянию коррозионных поражений на их эксплуатационные свойства. Проанализированы методы прогнозирования и оптимизации структуры и свойств изделий из термообработанных алюминиевых сплавов. Показано, что к настоящему времени наиболее полно изучено изменение структуры и свойств при старении, и в меньшей степени - во время охлаждения при закалке. Показано, что закалочный фактор по сравнению с критической скоростью охлаждения является более информативной характеристикой распада пересыщенного твердого раствора и может быть использован для прогнозирования свойств термообработанных изделий при наличии ДИР и данных об изменении температурного поля изделий при охлаждении во время закалки. Среди обладающих повышенной коррозионной стойкостью

многослойных покрытий в качестве перспективных выбраны ламельные цинкалюминиевые покрытия и покрытия, получаемые высокоскоростным газопламенным напылением. На основе проведенного анализа сформулированы задачи исследования, изложенные выше.

В главе 2 приведены материалы и методика исследований. Исследования выполнены на образцах из сплавов В91, АД31, АД33, АМг3, АМг6 с размерами 20×20×2,5 мм и образцах для торцевой закалки с размерами 40×40×140 мм. Химический состав образцов определен на стилоскопе QSG750 (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав образцов и сплавов (ГОСТ 4784-97)

сплав	Содержание химических элементов, % (массе)								
	Mg	Si	Cu	Zn	Mn	Zr	Fe	Ti	Ni
В91	1,73	0,097	0,53	4,38	0,29	0,14	0,2	0,024	0,003
(1913)	1,6-2,0	<0,3	0,3-1,0	3,7-4,5	0,2-0,5	0,1-0,2	<0,5	-	-
АД31	0,62	0,418	0,08	0,06	0,02		0,48		0,009
(1310)	0,4-0,9	0,3-0,7	-	<0,2	-	-	<0,5	<0,15	-
АД33	1,00	0,63	0,18	0,056	0,044	Cr0,21	0,32	0,024	0,019
(1330)	0,8-1,2	0,4-0,8	0,15-0,4	<0,25	-	-	<0,7	<0,15	-
АМг3	3,63	0,60	0,061	0,040	0,41	Cr0,041	0,39	0,024	
(1530)	3,2-3,8	0,5-0,8	<0,1	<0,2	0,3-0,6	Cr<0,05	<0,5	<0,1	-
АМг6	6,45	0,22	0,044	0,56	0,73	Cr0,003	0,27	0,041	
(1560)	5,8-6,8	<0,4	<0,1	<0,2	0,5-0,8	-	<0,4	0,02-0,1	-

Приведена методика расчета ДИР и ТКД сплавов В91, АД31, АД33 с применением программы JMatPro, использующей методологию CALPHAD. Показано, что простой термодинамический подход имеет ограниченные возможности для расчета ДИР и ТКД. Поэтому в расчете учтен ряд кинетических данных, в частности, процесс образования и роста зародышей, диффузионный массоперенос, а также упругое взаимодействие фаз. Для расчета диаграмм были использованы данные, полученные при изучении других сплавов и образующих их фаз. Расчет проводили в несколько этапов с обобщением результатов в ДИР и ТКД.

Для построения экспериментальных ДИР *температура-время-твердость* и *температура-время-коррозионная стойкость* сплава В91 проводили изотермическую закалку с последующим ступенчатым коагуляционным старением. Для закалки использовали 2 шахтные печи с соляными ваннами состава: 55 % NaNO<sub>3</sub> + 45 % NaNO<sub>2</sub>. Старение проводили в камерных печах в воздушной атмосфере.

При закалке образцы помещали в соляную ванну первой печи с температурой 465 °С и выдерживали в течение более 3 ч, после этого быстро (за 1...2 с) переносили образцы в соляную ванну второй печи. Температуру в соляной ванне второй печи поддерживали равной одной из температур: 250, 300,

350, 400 °С, а продолжительность выдержки в соляной ванне второй печи выбирали равной 5, 60, 120, 300, 1200 с. После выдержки образцы немедленно охлаждали в воде и подвергали ступенчатому старению: 100 °С, 6 ч + 170 °С, 6 ч. После термической обработки определяли твердость, скорость коррозии образцов и строили диаграмму изотермического распада. Твердость измеряли на твердомере ИТ5010 по методу Виккерса с нагрузкой 5 кг и выдержкой 10 с. Металлографическое исследование сплавов и покрытий проведено на микроскопе «Неофот 21» при увеличении 100...1000 крат с использованием системы цифровой обработки изображений и пакета Adobe Photoshop. Тонкая структура сплавов исследована на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2010 и сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 2 LMH. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного  $Co_{K\alpha}$ -излучения. Микрорентгено-спектральное исследование проведено на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy.

Коррозионные исследования выполнены с применением потенциодинамического метода на потенциостате П5827. Скорость коррозии определена методом поляризационного сопротивления по стандарту ASTM G102. Аналитическое описание экспериментальных С-образных кривых выполнено с применением метода подгонки программой Matlab.

Для расчета тепловых полей при закалке использовали метод конечных элементов. В качестве начальных условий было принято равенство температур всех точек образца температуре закалки. При определении теплового взаимодействия поверхности образца с охлаждающей средой были использованы граничные условия 3-го рода.

С целью защиты от коррозии сплавов АД31Т и В91Т3 методом высокоскоростного напыления (HVOF) плазматроном Praxair-TAFA наносили  $CoNiCrAlY$  покрытия. Для их нанесения использовали порошок состава (32 % Ni, 21 % Cr, 8 % Al, 0,5 % Y, Co ост.) с диаметром 10...45 мкм. Расход кислорода составлял - 53,8 м<sup>3</sup>/ч, керосина - 20 л/ч. Расстояние между соплом и поверхностью образца составляло 380 мм. Давление в камере сгорания плазматрона составляло 1,2 МПа, скорость частиц при выходе из сопла 600 м/с. В газовом потоке порошок частично расплавлялся. Скорость движения горелки относительно подложки составляла 500 мм/с. Покрытие толщиной 400 мкм наносили за 15 проходов. За один проход толщина покрытия увеличивалась на 0,03 мм.  $CoNiCrAlY$  покрытия наносили на сплавы после термообработки, так как температура сплава при нанесении покрытия повышается незначительно и на непродолжительное время.

На сплавы АМг3 и АМг6, которые не упрочняются термической обработкой, наносили покрытие Дакромет. Это покрытие наносили на обезжиренную, обработанную пескоструйным методом поверхность образцов путем окунания в высокодисперсную суспензию цинкового и алюминиевого порошков, имеющих форму чешуек (ламелей), в связующем материале с

последующим нагревом деталей до температуры отжига для сушки и отверждения. Продолжительность сушки составляла 40 мин. Перед размещиванием в суспензии порошки обрабатывали в хроматном растворе.

В третьей главе приведены результаты расчета ДИР и ТКД сплавов АД31, АД33, В91, изменения их фазового состава при старении, а также их равновесного состава при повышенных температурах.

На рис. 1 приведены расчетные ДИР и ТКД сплава В91 с линиями начала выделения зон ГП, метастабильных и стабильных фаз из пересыщенного твердого раствора  $\alpha$ . В качестве значимого уровня превращения выбрано значение 0,5 % выделяющихся зон ГП или фаз. Максимальная температура С-образной кривой, соответствует расчетному значению температуры растворения  $t_p$  данного выделения. В соответствии с ДИР образование зон ГП происходит при температурах ниже 150 °С, причем с наибольшей скоростью при температурах 120 °С; впоследствии образуются включения  $Al_3Zr$ , метастабильных и стабильных фаз. В условиях непрерывного охлаждения (рис. 1, б) последовательность образования выделений и превращений определяется режимом охлаждения. При больших скоростях охлаждения образованию зон ГП предшествует образование  $Al_3Zr$ . При малых скоростях охлаждения распад твердого раствора начинается при высоких температурах и сопровождается образованием метастабильных и стабильных фаз, а образование зон ГП происходит только в результате его дораспада. С уменьшением скорости охлаждения, вследствие уменьшения переохлаждения, температура образования выделений увеличивается.

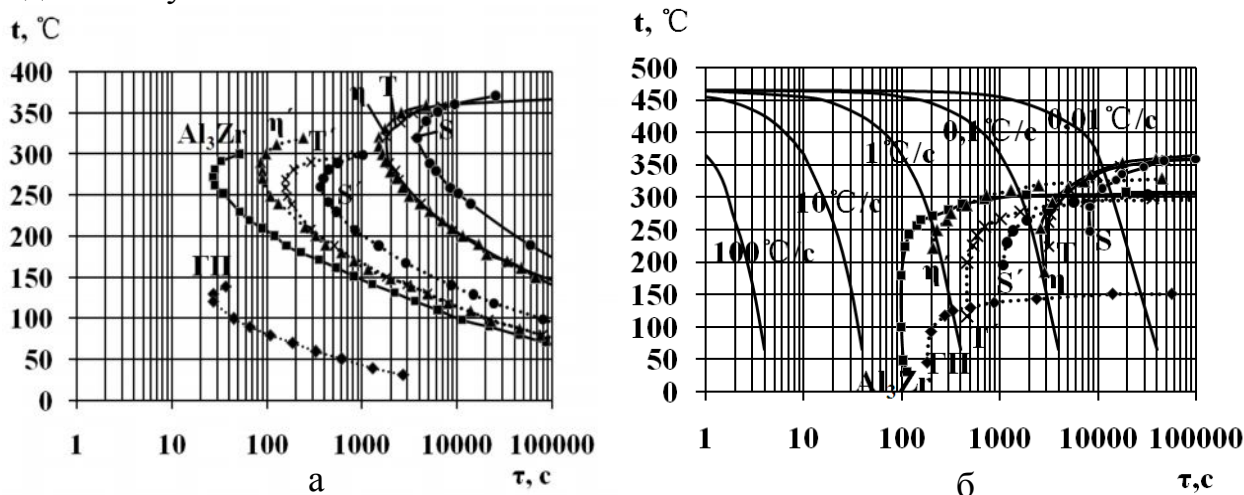


Рис. 1. Расчетная диаграмма изотермического распада (а) и термокинетическая диаграмма распада (б) твердого раствора сплава В91

**Глава 4** посвящена исследованию влияния режимов охлаждения при закалке на структуру и свойства сплавов, а также прогнозированию структуры и свойств термообработанных изделий.

Изменение твердости  $HV$ , временного сопротивления  $\sigma_b$  при непрерывном охлаждении описывается уравнением, предложенным Стейли. Для



прогнозирования твердости  $HV$  и  $\sigma_B$  им показано, что

$$HV = HV_{\max} \cdot \exp(k_1 Q_{HV}), \quad \sigma_B = \sigma_{B\max} \cdot \exp(k_1 Q_{\sigma_B}), \quad (1)$$

где  $k_1 = -0,005$ ,  $HV_{\max}$ ,  $\sigma_{B\max}$  – максимальные значения  $HV$  и  $\sigma_B$ ,  $Q_{HV}$  и  $Q_{\sigma_B}$  – закалочные факторы по твердости и временному сопротивлению.

Закалочный фактор  $Q$  рассчитывают по кривой охлаждения и С-образной кривой диаграммы *время-температура-свойство*. Для данного температурного интервала  $\Delta t$  по кривой охлаждения определяют изменение времени  $\Delta \tau$  и среднюю температуру  $T$ , для которой на С-образной кривой определяют значение  $C(T)$ . Далее вычисляют отношение

$$q = \frac{\Delta \tau}{C(T)}. \quad (2)$$

Этот процесс выполняют по всему интервалу температур и, суммируя, значения  $q$ , определяют закалочный фактор  $Q$ . В интегральной форме закалочный фактор

$$Q = \int_{\tau_n}^{\tau_k} \frac{d\tau}{C(T)}. \quad (3)$$

Линии ДИР хорошо описываются уравнением факторного анализа

$$C(T) = -k_1 k_2 \exp\left(\frac{k_3 k_4^2}{RT(k_4 - T)^2}\right) \exp\left(\frac{k_5}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $C(T)$  - время до образования определенного количества (в долях от единицы) выделений какой либо фазы, с;  $k_1$  – коэффициент, равный  $\ln(1-x)$ , где  $x$  - доля образовавшегося выделения (для сплава, содержащего 0,5 % выделений данного типа, т.е. для доли 0,005  $k_1 = \ln(1 - 0,005) = -0,00501$ );  $k_2$  - коэффициент, связанный с обратной величиной скорости зародышеобразования, с;  $k_3$  - коэффициент, связанный с работой образования зародыша, Дж/моль;  $k_4$  - коэффициент, связанный с температурой растворения выделившейся фазы, К;  $k_5$  - коэффициент, связанный с энергией активации процесса диффузии, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  - температура, К.

Для расчета закалочного фактора по формуле (2) необходимо определить аналитические зависимости кривой охлаждения и линий, полученных изотермических диаграмм (рис. 2). Кривые охлаждения целесообразно описывать полиномом, а линии полученных изотермических диаграмм хорошо аппроксимируются уравнением (4). Коэффициенты  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  (табл.2) были определены методом подгонки с помощью программы Matlab. Этот метод требует введения близких к расчетным величин коэффициентов, определенных по литературным данным для аналогичных по составу и термообработке сплавов.

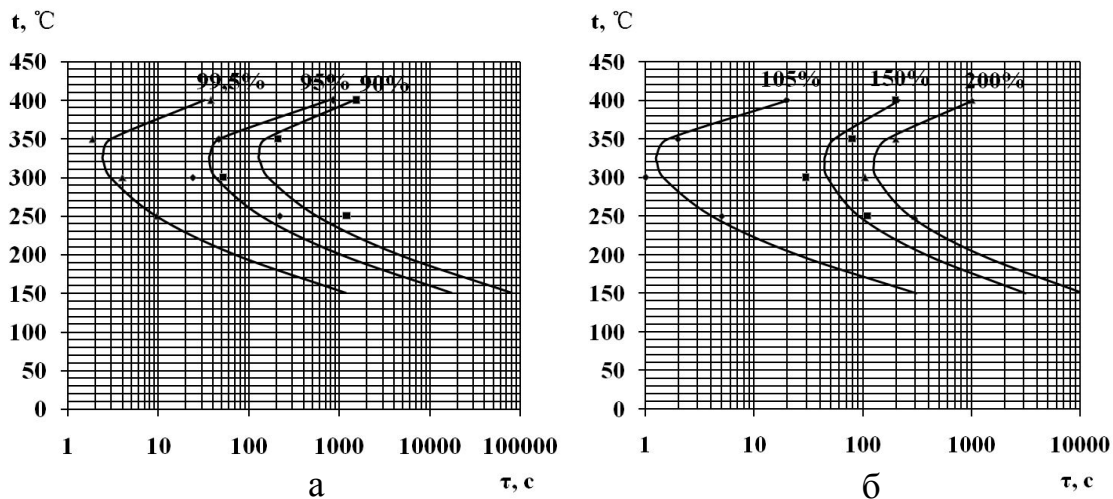


Рис. 2. С-образные кривые время-температура-твердость (а) и время-температура-доля площади, занятой питтингом (б) сплава В91. Максимальное значение твердости  $HV_{\max}=133 HV$  (100 %). Минимальное значение доли площади, занятой питтингом  $f_{\min} = 4 \%$  (100 %)

На основе литературных данных установлена эмпирическая зависимость от химического состава коэффициентов уравнения, описывающего С-образные кривые время-температура-временное сопротивление алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu в состоянии ТЗ. Это позволяет при известном составе сплава, на основе теории закалочного фактора прогнозировать значение  $\sigma_B$ , а также диапазон изменения  $\sigma_B$ , определяемый допуском на химический состав данного сплава:

$$\begin{aligned}
 k_2 &= -8,6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Zn} - 63 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Mg} + 23,9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Cu} - 240 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Zr} + 1,68 \cdot 10^{-6}; \\
 k_3 &= -0,93 \cdot 10^6 \cdot \text{Zn} - 5,33 \cdot 10^6 \cdot \text{Mg} + 2,4 \cdot 10^6 \cdot \text{Cu} - 19 \cdot 10^6 \cdot \text{Zr} + 0,148 \cdot 10^6; \\
 k_4 &= -0,0462 \cdot 10^6 \cdot \text{Zn} - 0,272 \cdot 10^6 \cdot \text{Mg} + 0,1203 \cdot 10^6 \cdot \text{Cu} - 0,927 \cdot 10^6 \cdot \text{Zr} + 0,00821 \cdot 10^6; \\
 k_5 &= 13,6 \cdot 10^6 \cdot \text{Zn} + 82,9 \cdot 10^6 \cdot \text{Mg} - 35 \cdot 10^6 \cdot \text{Cu} + 285 \cdot 10^8 \cdot \text{Zr} - 2,14 \cdot 10^6.
 \end{aligned}$$

Экспериментально построенные ДИР время-температура-твердость (рис. 2, а) и время-температура-доля площади, занятой питтингом (рис. 2, б) состоят из кривых по форме и положению идентичных кривым ДИР распада пересыщенного твердого раствора (рис. 1, а), что свидетельствует о большом влиянии этого процесса на свойства сплава после старения. Снижение на 5 % твердости и увеличение на 50 % доли площади, занятой питтингом, при температурах 300...350 °С наблюдается соответственно после изотермической выдержки продолжительностью 30 и 40 с и связано, вероятно, с началом образования включений  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (рис. 1, а) или более тонких изменений структуры. В табл. 2 приведены расчетные значения коэффициентов уравнения (4).

С целью получения данных необходимых для прогнозирования характеристик коррозии выполнен ряд структурных исследований. Рентгеноструктурный анализ показал, что в независимости от продолжительности изотермической выдержки основной вторичной фазой после окончательной термической обработки является  $\eta$ -фаза ( $\text{MgZn}_2$ ).

Таблица 2.

Коэффициенты уравнения факторного анализа (4) диаграмм время-температура-твердость  $HV$  (рис. 2, а) и время-температура-доля  $f$  площади, занятой питтингом (рис. 2, б) сплава В91

С - кривые	Коэффициенты уравнения факторного анализа				
	$k_1$	$k_2, c$	$k_3, Дж/моль$	$k_4, К$	$k_5, Дж/моль$
99,5 % $HV_{max}$	-0,00501	$3,54 \cdot 10^{-9}$	1572,76	813,20	105055,0
95 % $HV_{max}$	-0,0513	$4,26 \cdot 10^{-9}$	1475,19	803,80	105970,6
90 % $HV_{max}$	-0,1054	$4,92 \cdot 10^{-9}$	1586,12	814,82	108094,9
105 % $f_{min}$	-0,0690	$1,58 \cdot 10^{-8}$	942,08	786,96	87506,4
150 % $f_{min}$	-0,2657	$1,62 \cdot 10^{-8}$	3945,8	916,50	82019,2
200 % $f_{min}$	-0,5108	$1,90 \cdot 10^{-8}$	2908,2	872,55	86466,1

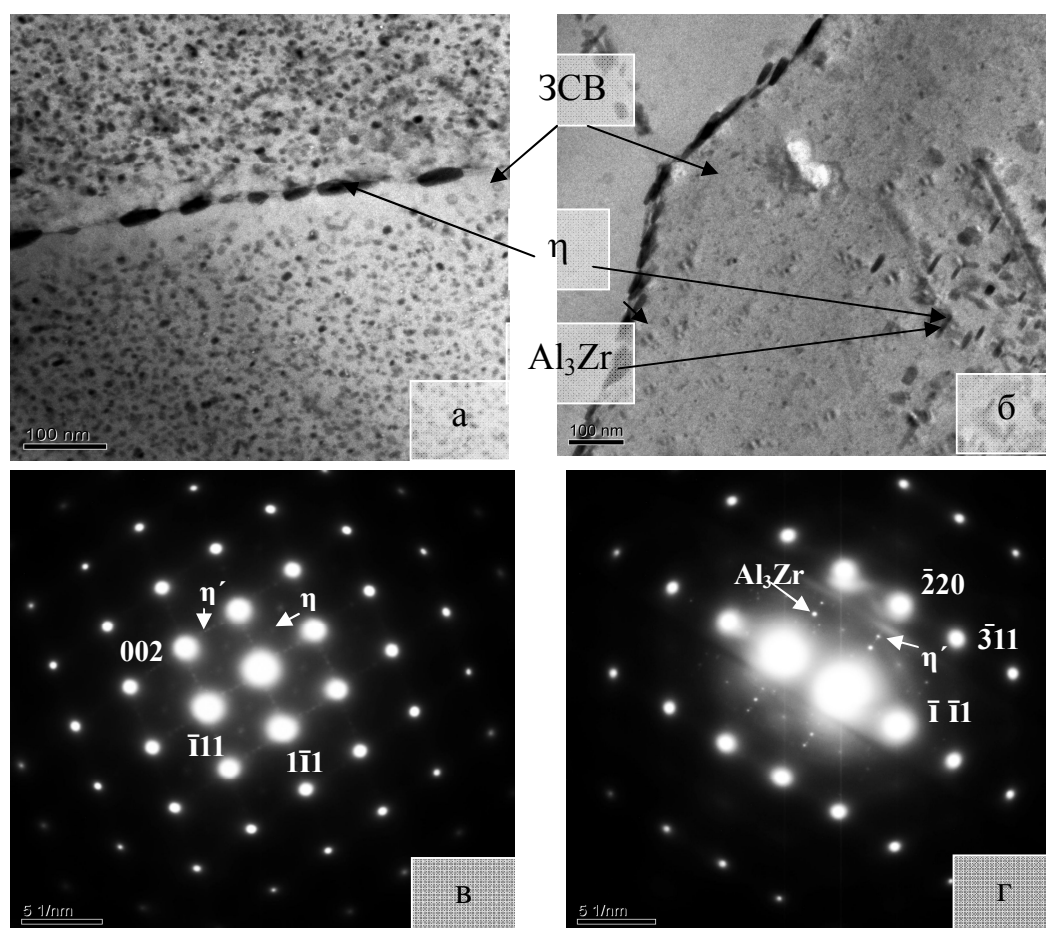


Рис. 3. Морфология выделений на границах и внутри зерен сплава В91 после изотермической закалки с выдержкой при 300 °С продолжительностью 5 с (а) и 300 с (б) и двухступенчатого старения, а также соответствующие этим состояниям микроэлектроннограммы: с осью зоны  $\alpha$ -фазы [110] (в) и [112] (г)

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что с ростом продолжительности изотермической выдержки увеличивается ширина

ЗСВ (рис. 3 и 5, а) а также количество и размер неравноосных выделений  $\eta$ -фазы на границах и в теле зерен; на отдельных участках границы зерна выделения  $\eta$ -фазы приобретают непрерывный характер (рис. 3).

Внутри зерна наблюдается две различные группы выделений  $\eta$ -фазы: неравноосные (реечные, игольчатые) ( $\approx 100$  нм) закалочного происхождения, и глобулярные ( $\approx 10$  нм), образующиеся при старении. Включения  $\eta$ -фазы часто образуются на включениях  $Al_3Zr$ . С ростом продолжительности изотермической выдержки внутри зерна увеличивается доля неравноосных включений закалочного происхождения и уменьшается доля глобулярных включений, образующихся при старении. Коррозионное растворение неравноосных включений приводит к структурному питтингу в виде ямок и канавок на поверхности зерен и их границах. Возникающие при этом пары дифференциальной аэрации формируют щелочную среду на поверхности сплава и кислотную - на дне ямок и канавок, что приводит к локальной распассивации сплава и развитию язвенной коррозии (рис. 4). Зависимости ширины  $W$  ЗСВ и доли площади  $f$ , занятой питтингом от продолжительности изотермической выдержки имеют идентичный характер (рис. 5).

При прогнозировании массового показателя коррозии исходили из следующего. Доля  $x$  гетерогенных выделений, образовавшихся при замедленном охлаждении во время закалки, описывается уравнением Авраами

$$x = 1 - \exp[-(k\tau)^n] \quad (5)$$

где  $k$  - коэффициент, зависящий от температуры;  $\tau$  - продолжительность выдержки при данной температуре.

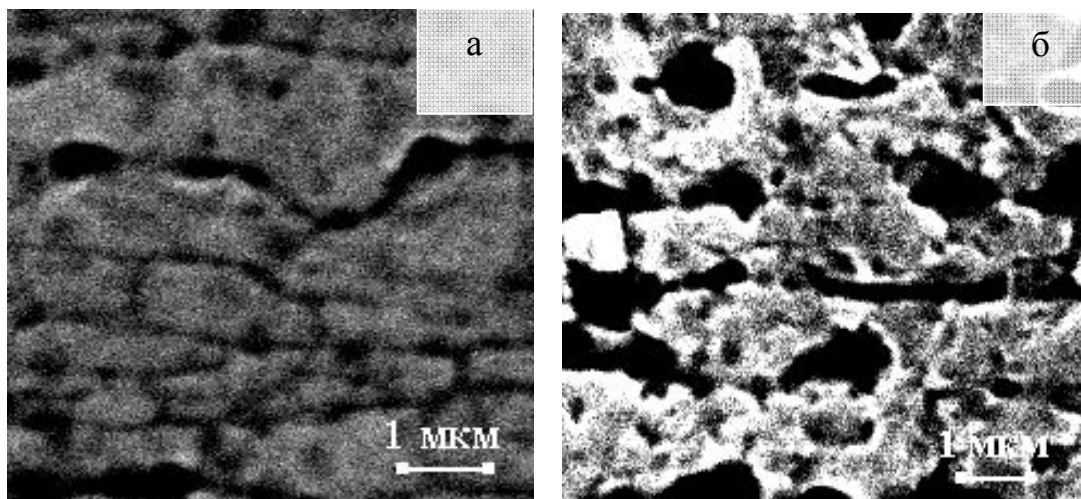


Рис. 4. Поверхность сплава В91 после коррозионного испытания. Перед испытанием сплав подвергнут изотермической закалке с выдержкой при 300 °С продолжительностью 5 с (а) и 300 с (б) и двухступенчатому старению

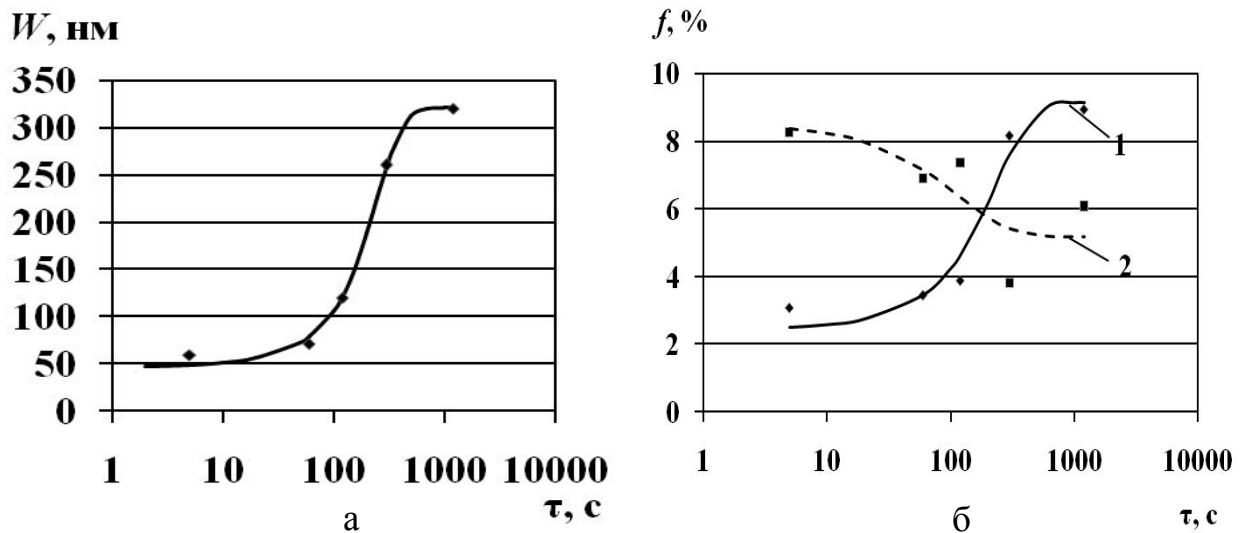


Рис. 5. Влияние продолжительности выдержки  $\tau$  при 300 °С во время охлаждения при изотермической закалке сплава В91 (после закалки сплав подвергнут двухступенчатому старению) на ширину  $W$  зоны, свободной от выделений (а); долю площади  $f$  (б), занятой: 1 - питтингом; 2 - выделениями, образующимися при старении

Если предположить, что коррозионное растворение включений, образующихся во время замедленного охлаждения при закалке и во время старения, не оказывает взаимного влияния, а скорость коррозии этих частиц пропорциональна их объемной доле, то для расчета массового показателя коррозии  $K_m$  сплава можно использовать уравнение аддитивности

$$K_m = K_{m,c}(1-x) + K_{m,z}x \quad (6)$$

где  $K_{m,c}$  и  $K_{m,z}$  - вклад в  $K_m$  включений образующихся при старении и закалке.

Подставляя в (6) уравнение (5) и, учитывая, что  $x \ll 1$ , получаем

$$K_m = K_{m,c} + K_{m,z}(1 - \exp[-(k\tau)^n]) \quad (7)$$

Для случая непрерывного охлаждения  $k\tau$  можно заменить на  $k_1 Q_{Km}$ . Ввиду игольчатой формы выделений  $n = 1$ . Тогда

$$K_m = K_{m,c} + K_{m,z}(1 - \exp(k_1 Q_{Km})) \quad (8)$$

Известно, что доля поверхности сплава, пораженного питтингом

$$f_n = f_d + f_{з\text{ер}} + f_{з\text{ф}} = f_{\text{min}} + f_{з\text{ф}} \quad (9)$$

где  $f_d$ ,  $f_{з\text{ер}}$ ,  $f_{з\text{ф}}$  - доли поверхности сплава, пораженного питтингом, образующимся на границах дисперсоида, зерен и неравноосных выделениях, формирующихся при замедленном охлаждении. Полагали, что

$$f_n = f_{\text{min}} + k(E_\alpha - E_{з\text{ф}}) \frac{S_{з\text{ф}}}{V_{з\text{ф}}} (1 - \exp(-k_1 Q_n)) \quad f_{\text{min}} + a(1 - \exp(k_1 Q_n)) \quad (10)$$

где  $k$ ,  $a$  - коэффициенты;  $E_\alpha$  и  $E_{з\text{ф}}$  - электродные потенциалы матрицы и неравноосных включений закалочной фазы;  $S_{з\text{ф}}$  и  $V_{з\text{ф}}$  - площадь и объем включений этой фазы.

Результаты расчета температурного поля и фазового состава проверяли методом торцевой закалки (рис. 6, рис. 7). Прогнозирование с использованием

предложенных уравнений и метода закалочного фактора показало, что значения, твердости и доли площади, занятой питтингом, отличаются не более чем на 10 % от значений, определенных с применением метода торцевой закалки (рис. 8), т.е. экспериментальные и расчетные результаты хорошо согласуются.

Полученные данные были использованы для прогнозирования фазового состава и свойств (рис. 9) элементов сборной пресс-формы из сплава В91. В центральной части элемента пресс-формы прогнозируемые значения твердости ниже, а расчетная доля  $f$  площади, занятой питтингом, выше, чем на поверхности. Увеличение толщины элемента практически не сказывается на значении  $K_m$ , но заметно увеличивает  $f$ . Различия в характеристиках отдельных участков увеличиваются с ростом толщины элемента пресс-формы.

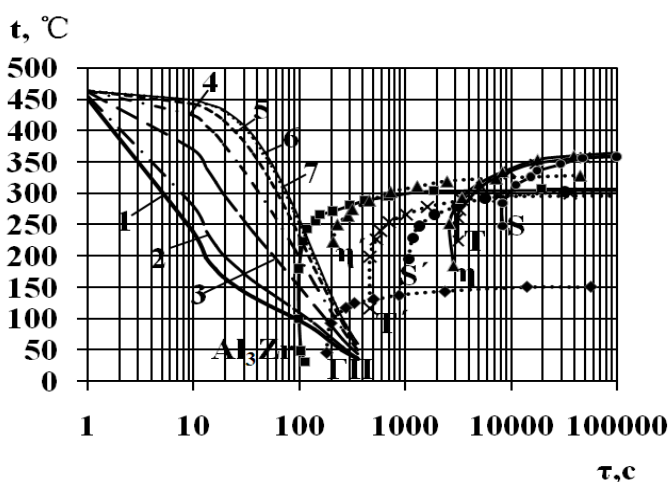


Рис. 6. Расчетная термокинетическая диаграмма распада пересыщенного твердого раствора сплава В91Т3 и кривые охлаждения для точек торцевого образца удаленных от охлаждаемого водой торца на 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5), 100 (6), 130 (7) мм

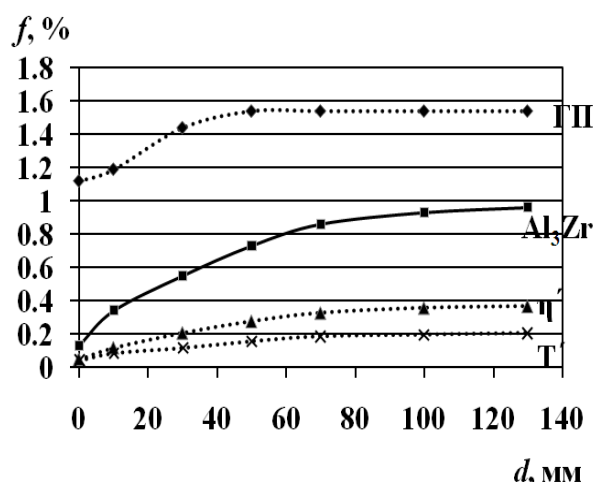


Рис. 7. Зависимость содержания выделений в сплаве В91Т3 от расстояния  $d$  до охлаждаемой поверхности после закалки торцевого образца

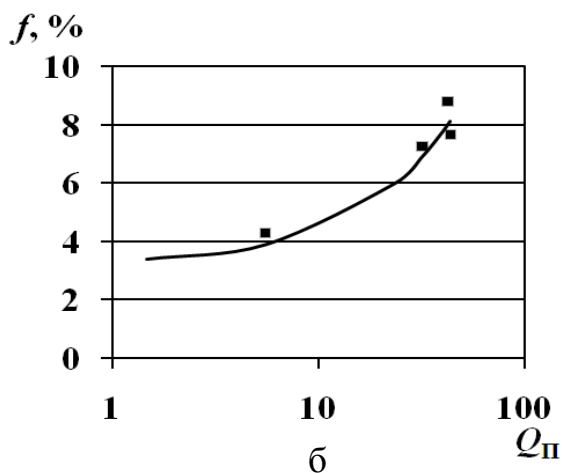
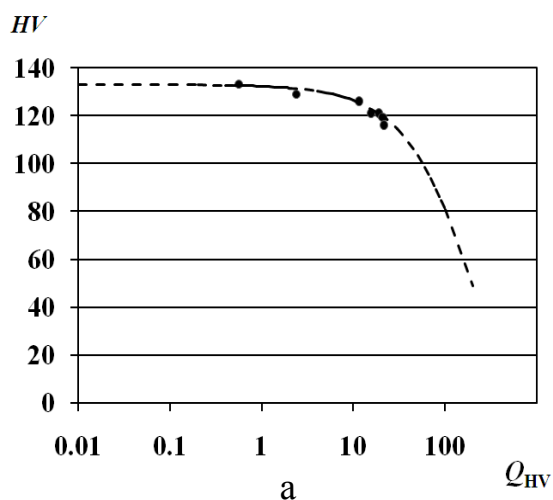


Рис. 8. Зависимость твердости  $HV$  (а) и доли площади, занятой питтингом  $f$  (б) сплава В91 от величины закалочного фактора  $Q$

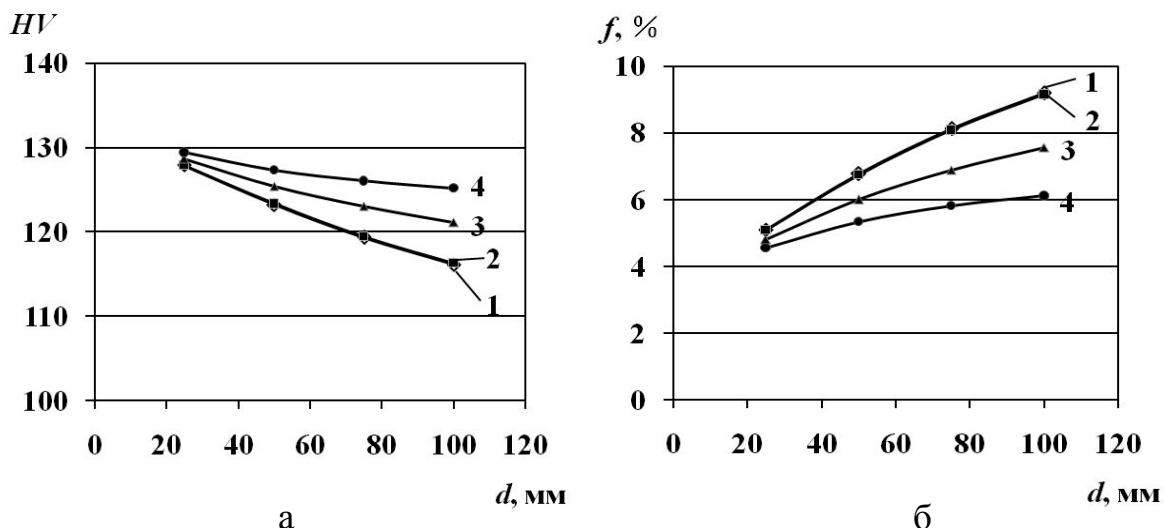


Рис. 9. Зависимость твердости  $HV$  (а) и доли  $f$  (б) площади поверхности, занятой питтингом в точках элемента сборной пресс-формы  $300 \times 500 \times d$  от его толщины  $d$ , мм: 1 – центр пресс-формы; 2 – центр большой грани; 3 – центр длинного ребра; 4 – угол пресс-формы

**Глава 5** посвящена исследованию и выбору антикоррозионных покрытий для изделий из алюминиевых сплавов. Приведены сравнительные результаты коррозионных испытаний двух перспективных видов многослойных покрытий: лакокрасочного цинкалюминиевого покрытия Дакромет и  $CoNiCrAlY$  покрытия, нанесенного методом высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF).

Металлографическое и микрорентгеноспектральное исследование показало, что покрытие Дакромет содержит более 70 % цинковых и до 10 % алюминиевых чешуек толщиной менее 1 мкм и шириной около 10 мкм, расположенных параллельно друг другу и покрываемой поверхности, соединенных связующим компонентом. Толщина покрытия составляет 3... 8 мкм. Нанесение покрытия не изменяет структуры и твердости сплавов АМг3 и АМг6.

На рис. 10 показано, что потенциал  $E$  покрытия Дакромет близок к потенциалу сплавов АМг3 и АМг6. По величине электродного потенциала  $CoNiCrAlY$  покрытие превосходит потенциалы сплавов АД31 и В91 и является катодным, однако высокая плотность и многослойность этого покрытия обеспечивают его высокие антикоррозионные свойства. Методом поляризационного сопротивления установлено (рис. 11), что в щелочной воде при  $8 < pH < 10$  покрытие Дакромет понижает скорость коррозии сплава АМг3 в 2,2...4 раза, а сплава АМг6 в 3,4...3,8 раза. В кислой воде с  $4 < pH < 6$  это покрытие понижает скорость коррозии сплава АМг3 в 12...5 раз, а сплава АМг6 в 18-7 раз. Покрытие  $CoNiCrAlY$  в воде с  $8 < pH < 10$ , понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 4,8...8,4 раза, а сплава В91Т3 в 3,5...11,2 раза, а в воде с  $4 < pH < 6$  - понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 2,9... 1,8 раза, а сплава В91Т3 в 3,6... 2,6 раза.

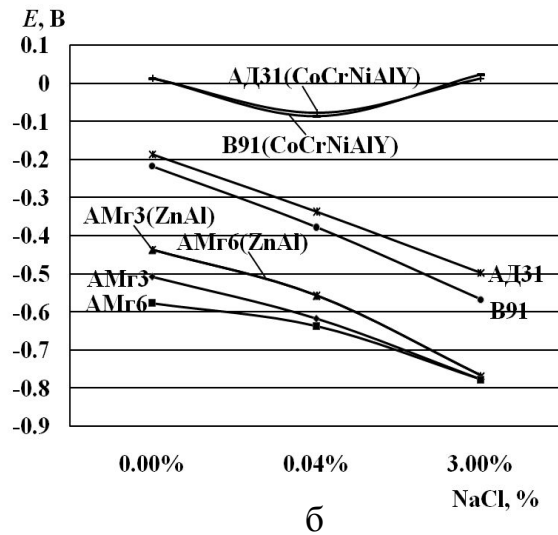
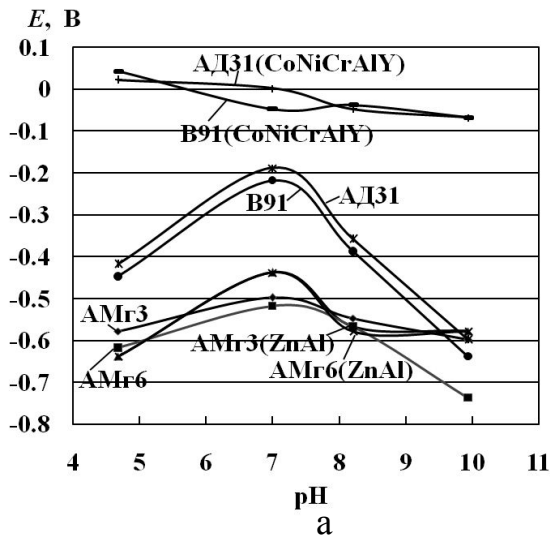


Рис. 10. Влияние водородного показателя pH (а) и концентрации поваренной соли (б) на величину электродного потенциала сплавов и покрытий

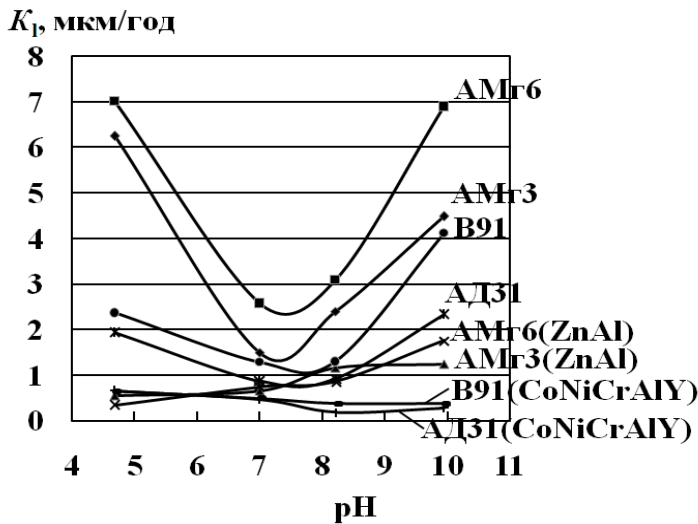


Рис. 11. Влияние водородного показателя pH на коэффициент линейных потерь сплавов и покрытий

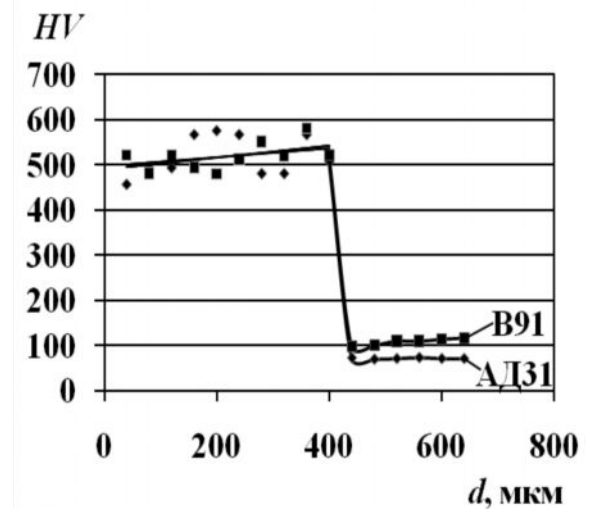


Рис. 12. Зависимость твердости сплава с CoNiCrAlY покрытием от расстояния от поверхности

Металлографические исследования показали, что пористость CoNiCrAlY покрытий не превышает 1 % и не имеет сквозного характера. Сравнительно высокая твердость (500 HV) (рис. 12) и коррозионная стойкость покрытия объясняется высокой скоростью охлаждения ( $\sim 10^6$  °C/c) порошка и капель на холодной поверхности подложки и образованием в распадающемся твердом растворе Co(Ni,Cr,Al) мелкодисперсных включений интерметаллида (Co,Ni)Al. Нанесение покрытия по данным режимам не изменяет структуры и твердости сплавов B91 и АД31.

Покрытия Дакромет и CoNiCrAlY являются эффективным средством защиты алюминиевых сплавов, в том числе и от негативного влияния дисперсоида и анодных гетерогенных включений закалочного происхождения.



## Основные выводы и результаты работы

1. Показано, что анализ закалочного фактора является эффективным средством прогнозирования и оптимизации свойств изделий из термоупрочняемых алюминиевых сплавов. Этот метод до настоящего времени не нашел применения в отечественной практике и его внедрение является актуальной задачей.
2. Рассчитаны диаграммы изотермического распада и термокинетические диаграммы распада твердого раствора сплавов АДЗ1, АДЗЗ, В91.
3. Для сплава В91 построены экспериментальные диаграммы изотермического распада: *время–температура–твердость* и *время–температура–скорость коррозии*.
4. Показано, что уменьшение скорости охлаждения во время закалки приводит к появлению на границах и внутри зерен сравнительно крупных неравноосных включений  $\eta$ -фазы в сплаве В91ТЗ и  $\beta$ -фазы в сплавах АДЗ1Т, АДЗЗТ1 и снижению доли дисперсных глобулярных включений.
5. Показано, что коррозионное растворение неравноосных включений перечисленных выше фаз приводит к структурному питтингу в виде ямок и канавок на поверхности зерен и их границах. Возникающие при этом пары дифференциальной аэрации формируют щелочную среду на поверхности сплава и кислотную на дне ямок и канавок, что приводит к локальной распассивации сплава и развитию язвенной коррозии. Предложены уравнения, связывающие массовый показатель коррозии и скорость питтинговой коррозии с величиной закалочного фактора.
6. Выполнено математическое описание С-образных кривых перечисленных выше сплавов как функций температуры от времени и ряда коэффициентов, связанных с характеристиками зародышеобразования и диффузии. Для С-образных кривых
7. *Время–температура–временное сопротивление* сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu, с использованием литературных данных, установлена математическая связь между значениями этих коэффициентов и химическим составом.
8. Показано, что рассчитанные и построенные диаграммы, а также полученные уравнения могут быть использованы для прогнозирования методом закалочного фактора структуры и свойств изделий из этих сплавов с погрешностью, не превышающей 10 %.
9. Предложенная расчетная методика, снижающая затраты на подготовку производства, позволяет выбирать термоупрочняемые алюминиевые сплавы и режимы их охлаждения при закалке с целью достижения заданного комплекса свойств, уменьшения объема правки и снижения припусков на механическую обработку.
10. Показано, что эффективным способом увеличения коррозионной стойкости деталей из термоупрочняемых сплавов АДЗ1Т и В91ТЗ является нанесение методом высокоскоростного напыления (HVOF) многослойного CoNiCrAlY покрытия, которое не изменяет структуры и свойств этих сплавов. Покрытие

CoNiCrAlY в воде с  $8 < \text{pH} < 10$ , понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 4,8...8,4 раза, сплава В91Т3 в 3,5...11,2 раза, а в воде с  $4 < \text{pH} < 6$  понижает скорость коррозии сплава АД31Т в 2,9...1,8 раза, сплава В91Т3 в 3,6... 2,6 раза.

11. Показано, что эффективным способом увеличения коррозионной стойкости деталей из не упрочняемых термической обработкой сплавов АМг3 и АМг6 является нанесение многослойного ламельного цинкалюминиевого покрытия Дакромет. В нейтральной воде с  $6,5 < \text{pH} < 8$ , это покрытие понижает скорость коррозии сплава АМг3 в 2 раза, а сплава АМг6 в 3 раза. В щелочной воде при  $8 < \text{pH} < 10$  покрытие Дакромет понижает скорость коррозии сплава АМг3 в 2,2...4 раза, а сплава АМг6 в 3,4...3,8 раза. В кислой воде с  $4 < \text{pH} < 6$  это покрытие понижает скорость коррозии сплава АМг3 в 12...5 раз, а сплава АМг6 в 18...7 раз.

#### Публикации по теме диссертации

1. Исследование напряженного состояния и коррозионной стойкости пресс-форм из алюминиевых сплавов /Ю.А. Пучков [и др.] // Заготовительные производства. 2008. № 12. С. 41-44.
2. Исследование распада переохлажденного твердого раствора алюминиевого сплава В91 системы Al-Zn-Mg-Cu /Ю.А. Пучков [и др.] // МиТОМ. 2010. № 8. С. 16-22.
3. Исследование влияния скорости охлаждения при закалке на структуру и свойства сплава В91Т3 системы Al-Zn-Mg-Cu /Ю.А. Пучков [и др.] // Технология металлов. 2010. № 8. С. 15-21.
4. Прогнозирование свойств деталей из сплава В91Т3 системы Al-Zn-Mg-Cu /Ю.А. Пучков [и др.] // Заготовительные производства. 2010. № 8. С. 37-42.
5. Ван Яньлун, Ампилогов А.Ю., Пучков Ю.А. Напряженное состояние и коррозионная стойкость алюминиевых пресс-форм // Будущее машиностроения России: Сб. тез. докл. Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. М., 2008. С. 130-131.
6. Ван Яньлун, Ампилогов А.Ю., Пучков Ю.А. Увеличения коррозионной долговечности алюминиевых пресс-форм // Будущее машиностроения России: Сб. тез. докл. Второй всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. М., 2009. С. 76-77.
7. Ван Яньлун. Исследование напряженного состояния пресс-форм из алюминиевых сплавов // Общество массовых коммуникаций: человек, технологии, культура: Сб. тез. докл. XI Международного симпозиума «Уникальные феномены и универсальные ценности культуры». М., 2008. С. 243-244

