

Термическая стабильность структурно-фазового состояния алюминия и сплавов Al-Si, легированных атомами циркония под действием компрессионных плазменных потоков

Н.Н. Черенда*¹⁾, Н.В. Бибик¹⁾, В.М. Асташинский²⁾, А.М. Кузьмицкий²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220030, пр-т Независимости, 4, Минск, Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, ул. П.Бровки, 15, Минск, Беларусь

Аннотация

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния поверхностных слоев сплавов А95, АК12, АК12ММгН, легированных атомами циркония под действием компрессионных плазменных потоков. Установлено формирование в легированном слое алюминия и силуминов метастабильных соединений Al_3Zr с $L1_2$ структурой и $(Al,Si)_3Zr$ со структурой $D0_{22}$, соответственно. Легирование исследуемых сплавов цирконием позволяет увеличить микротвердость приповерхностного слоя в 1,4-3 раза. Исследована термическая стабильность структурно-фазового состояния легированных слоев при 550°C. В результате отжига в алюминии происходит трансформация Al_3Zr с $L1_2$ структурой в Al_3Zr со структурой $D0_{23}$, а в сплавах Al-Si происходит распад фазы $(Al,Si)_3Zr$ и формирование $ZrSi_2$. Синтезированный поверхностный слой обладает повышенной жаропрочностью.

Ключевые слова: силумин, алюминий, цирконий, компрессионные плазменные потоки, легирование, отжиг, фазовый и элементный состав, микроструктура, микротвердость.

Введение

Отдельную группу литейных Al-Si сплавов составляют поршневые сложнолегированные силумины, к физико-механическим свойствам которых предъявляется ряд требований, таких как малый коэффициент термического расширения, высокая теплопроводность, высокая жаропрочность. Одними из наиболее широко используемых поршневых эвтектических силуминов является сплав АК12ММгН, в состав сплава которого входят медь, магний, никель и другие легирующие элементы. Однако стоит отметить, что применение эвтектических поршневых силуминов, в частности для изготовления тяжело нагруженных и форсированных двигателей, ограничено их недостаточно высокой жаропрочностью [1].

Обработка высокоэнергетическими потоками энергии силуминов, как показано в ряде работ [2-7], позволяет модифицировать механические свойства приповерхностных слоев данных сплавов. Одним из перспективных способов повышения термической стабильности и прочностных характеристик алюминиевых сплавов является легирование их атомами циркония в условиях неравновесной кристаллизации, обеспечивающей формирование пересыщенного твердого раствора и образование упрочняющих высокотемпературных интерметаллидных соединений [8-9]. Известно, что в равновесных условиях кристаллизации алюминиевых сплавов при малой концентрации циркония образуется фаза Al_3Zr с тетрагональной структурой $D0_{23}$, имеющая игольчатые выделения и являющейся не желательной в структуре, так как ухудшает пластические свойства. Однако повышение скорости охлаждения позволяет сформировать пересыщенный раствор $Al(Zr)$, который распадается на дисперсные включения Al_3Zr с кубической структурой $L1_2$, повышающие температуру рекристаллизации сплава [10-11]. Следует отметить, что наличие в составе сплава кремния может приводить к появлению фазы $(Al,Si)_3Zr$ со структурой $D0_{22}$ (обозначаемой в литературе как τ_1) [12-15], которая не характерна для равновесной двойной системы Al-Zr и отличается от Al_3Zr-D0_{23} фазы уменьшенным параметром кристаллической решетки - c . На данный момент эта фаза является малоизученной - недостаточно данных о термической стабильности данной фазы и ее влиянии на физико-механические свойства силуминов.

Легирование поверхностного слоя в условиях сверхбыстрого охлаждения может быть достигнуто путем нанесения на материал покрытия, содержащего цирконий с последующей обработкой высокоэнергетическими потоками частиц, обеспечивающих плавление поверхностного слоя «покрытие-подложка» и жидкофазное перемешивание компонент расплава. Использование для данных целей компрессионных плазменных потоков (КПП) показало свою перспективность в ранее проведенных исследованиях по легированию

различных металлов и полупроводников [16-18]. Воздействие импульсами плазмы приводит к плавлению поверхностного слоя, перемешиванию системы «покрытие-подложка» и последующей кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения ($\sim 10^5$ - 10^7 К/с).

Целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состояния и микротвердости приповерхностного композитного слоя, сформированного при легировании атомами циркония сплавов А95, АК12, АК12ММгН под воздействием компрессионных плазменных потоков, а также термической стабильности синтезируемых триалюминидов циркония и микротвёрдости приповерхностного легированного слоя при 550°С.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны: чистый алюминий (марка А95), силумин марки АК12 (12,6 ат.% Si; 0,1 ат.% Fe) и сплав близкий по составу к сплаву АК12ММгН (12,6 ат.% Si; 0,5 ат.% Cu; 2,7 ат.% Mg; 0,3 ат.% Ni; 0,3 ат.% Fe; 0,2 ат.% Mn). На все образцы методом вакуумно-дугового осаждения наносилось циркониевое покрытие толщиной $\sim 2,5$ мкм. Затем их подвергали воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых магнитоплазменным компрессором компактной геометрии [16]. Обработка осуществлялась тремя импульсами плазмы, генерируемыми в остаточной атмосфере азота. Расстояние между катодом и образцом при обработке импульсами плазмы составляла 16 см и 10 см, что согласно калориметрическим измерениям соответствовало плотности поглощенной энергии (Q) 15 Дж/см² и 35 Дж/см² за импульс. Образцы исследуемых сплавов подвергались отжигу при температуре 550°С в атмосфере воздуха продолжительностью до 15 часов. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием монохроматизированного медного излучения ($\lambda=0,154178$ нм, $K\alpha_1$). Микроструктура образцов исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss LEO1455VP. Измерение микротвердости поверхностных слоев проводилось на микротвердомере MVD 402 Wilson Instruments по методике Виккерса, прикладываемая к индентору нагрузка составляла 25 г.

Результаты и обсуждение

Основными фазами в анализируемом РСА слое сплава А95 с нанесенным покрытием циркония являются Al и Zr, а в силуминовых сплавах АК12 и АК12ММгН с нанесенным покрытием – Al, Si и Zr (Рис. 1). В состав сплава АК12ММгН кроме основных фаз входят еще такие соединения как Al_7Cu_4Ni , Mg_2Si , $Al_8Si_6Mg_3Fe$ и Al_5FeSi .

Под воздействием импульсов плазмы с плотностью поглощенной энергии 15 Дж/см^2 происходит плавление приповерхностного слоя, жидкофазное перемешивание покрытия и подложки с последующей кристаллизацией в условиях сверхбыстрого охлаждения. В результате в образцах «Zr-A95» наблюдается формирование Al_3Zr с кубической решеткой $L1_2$ (Рис. 2). Параметр решетки синтезируемой фазы $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$ $a=0,4071\pm 0,0006 \text{ нм}$. Увеличение плотности поглощенной энергии до 35 Дж/см^2 приводит к уменьшению интенсивности дифракционных линий, относящихся к $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$, что связано, как будет показано далее, с уменьшением концентрации циркония в приповерхностном слое.

Наличие кремния в составе образцов силуминов, обуславливает формирование фазы τ_1 с тетрагональной кристаллической решеткой $D0_{22}$, в отличие от чистого алюминия, где при таких же условиях воздействия наблюдается формирование фазы $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$. Данная метастабильная фаза τ_1 , которая может быть в различных источниках обозначена как $(\text{Al},\text{Si})\text{Zr}$, $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{Zr}$ либо $(\text{Al},\text{Si},\text{Zr})$ [12-15], имеет переменный состав и параметры решетки, в зависимости от условий кристаллизации и состава сплава. В исследуемых образцах «Zr-AK12», обработанных плазмой при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$, параметры решетки τ_1 составляют $a=0,3890\pm 0,0002 \text{ нм}$ и $c=0,8806\pm 0,0006 \text{ нм}$. Увеличение Q до 35 Дж/см^2 приводит к уменьшению параметров a и c до $a=0,3873\pm 0,0002 \text{ нм}$ и $c=0,8792\pm 0,0006 \text{ нм}$, что можно объяснить увеличением концентрации кремния в фазе τ_1 , атомный радиус которого меньше атомного радиуса алюминия ($r_{\text{Si}}=132 \text{ пм}$, $r_{\text{Al}}=143 \text{ пм}$), (однако не исключается и влияние напряжений, появляющихся при высоких скоростях охлаждения).

В образцах сплава АК12ММгН с нанесенным Zr покрытием, обработанных КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$, параметры решетки τ_1 составляют $a=0,3892\pm 0,0002 \text{ нм}$ и $c=0,8812\pm 0,0006 \text{ нм}$, а при увеличении плотности поглощенной энергии до 35 Дж/см^2 - $a=0,3871\pm 0,0002 \text{ нм}$ и $c=0,8813\pm 0,0006 \text{ нм}$. Как видно, присутствие легирующих элементов этого сплава (кроме кремния) приводит к увеличению параметра решетки c τ_1 фазы при воздействии КПП с $Q=35 \text{ Дж/см}^2$ в результате растворения интерметаллидных фаз, присутствующих в исходной структуре сплава и вхождении дополнительных элементов в кристаллическую решетку τ_1 фазы.

Использование азота в качестве плазмообразующего вещества приводит к образованию нитридов в приповерхностном слое обрабатываемых образцов [16-18]. Во всех образцах, обработанных КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$, формируется нитрид циркония ZrN . На образцах, обработанных при 35 Дж/см^2 эту фазу не удалось обнаружить методом РСА, что, по-видимому, связано как с уменьшением концентрации циркония в поверхностном слое, так и с уменьшением концентрации азота на границе остаточная атмосфера-поверхность при увеличении Q [17]. Также наблюдается появление дифракционных пиков в районе $2\theta=36^\circ$,

которые можно отнести к нитриду алюминия AlN с гексагональной кристаллической структурой.

Воздействие КПП на исследуемые силумины также приводит к изменению параметра кристаллической решетки алюминия. В образцах сплава АК12 с нанесенным циркониевым покрытием, обработанных импульсами КПП, происходит уменьшение параметра решетки алюминия по сравнению с исходным значением от $0,4050 \pm 0,0001$ нм до $0,4045 \pm 0,0001$ нм при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$ и $0,4043 \pm 0,0001$ нм при $Q=35 \text{ Дж/см}^2$. Это можно объяснить образованием пересыщенного твердого раствора замещения Al(Si), формирование которого наблюдается и в других работах по обработке силуминов высокоинтенсивными потоками энергии [3, 7, 18], что, однако, не исключает формирование Al(Si,Zr). После проведенных дополнительных исследований было установлено: параметр кристаллической решетки в образцах сплава АК12 без предварительно нанесенного циркониевого покрытия, подвергнутых воздействию КПП при $Q=35 \text{ Дж/см}^2$, уменьшается по сравнению с исходным до $0,4045 \pm 0,0001$ нм, что близко по значению с полученными результатами в системе «Zr-Al-12,6Si» после воздействия КПП.

Параметр кристаллической решетки алюминия для образцов «Zr-AK12MgH», подвергнутых воздействию КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$ уменьшается от $0,4051 \pm 0,0001$ нм (в исходном образце) до $0,4045 \pm 0,0001$ нм, что также можно объяснить формированием пересыщенного твердого раствора алюминия с кремнием. При воздействии с $Q=35 \text{ Дж/см}^2$ величина параметра решетки увеличивается и составляет $0,4051 \pm 0,0001$ нм, что коррелирует с поведением параметра решетки с τ_1 фазы. Также необходимо учитывать, что на поведение параметра решетки в данных образцах могут влиять легирующие элементы, входящие в состав сплава, в частности магний (атомный радиус 160 пм), максимальная растворимость которого в алюминии составляет 18,9 ат % [19]. В образцах «Zr-Al» изменений параметра решетки после воздействия КПП не выявлено.

На рис. 2 можно отметить уширение у основания дифракционных линий кремния в силуминовых образцах с циркониевым покрытием, подвергнутых воздействию КПП. Разложение экспериментально полученных дифракционной линии по гауссовым кривым, позволило установить, что они представляют собой суперпозицию двух дифракционных линий, каждая из которых относится к отражениям от кристаллографических плоскостей кремния (рис. 3). Известно, что основной вклад в уширение дифракционной линии вносят диспергирование структуры и наличие остаточных механических микронапряжений. Наличие широкой дифракционной линии (кривая б на рис. 3) может указывать на присутствие в анализируемом слое дисперсных кристаллов кремния. В исходной структуре

сплавов размер включений кремния составлял от единиц (в области эвтектики) до десятков микрометров (первичные включения).

Оценка по данной линии размера областей когерентного рассеяния для кремния по формуле Шеррера без учета возможных микронапряжений показала, что он составляет 6-7 нм. В исследованиях по воздействию электронными пучками с плотностью энергии 10-25 Дж/см² на силумин АК12ММгН показано, что размер включений кремния существенно уменьшается [2]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что средний размер включений измельчение кремния при такой обработке составляет 180 нм, а в отдельных случаях ~12 нм [2], что коррелирует с результатами данных исследований.

С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что синтезируемая на поверхности образцов алюминия с нанесенным циркониевым покрытием под воздействием импульсов КПП фаза L₁₂-Al₃Zr имеет дендритную форму размером 100-300 нм (рис. 4а). Концентрация циркония для данных образцов составляет 2,6 ат.%. Концентрация циркония в образцах АК12 после воздействия КПП при таком же значении Q составляет 2,7±0,1 ат. %, однако объемная доля мелкодисперсных включений τ₁ (рис. 4б) выше, чем включений L₁₂-Al₃Zr в алюминиевых образцах. По-видимому, в образцах чистого алюминия атомы циркония находятся также в твердом растворе Al(Zr), в то время как в силуминовых образцах большая их часть участвует в образовании τ₁. Размер синтезируемых включений фазы τ₁ составляет 200-300 нм.

Ранее проведенные исследования [18] по обработке компрессионными плазменными потоками сплава АК12ММгН выявило формирование ячеистой структуры, формирующейся вследствие концентрационного переохлаждения расплава. Границы ячеек были обогащены легирующими элементами, входящими в состав сплава (Ni, Cu, Fe, Mn). Обработка потоками плазмы системы «Zr-АК12ММгН» приводит к формированию аналогичной ячеистой структуры с отдельными включениями τ₁ фазы (рис. 4в). Концентрация циркония составила 1,4±0,2 ат%.

Также нами был выполнен анализ поперечного сечения образцов, легированных цирконием. В результате воздействия плазмы на исследуемые образцы формируется легированный слой, толщина и состав которого определяется материалом подложки и режимами обработки (рис. 5). В образцах чистого алюминия толщина легированного слоя достигает 40 мкм (Q=15 Дж/см²), однако преципитаты L₁₂-Al₃Zr в основном формируются в приповерхностном слое толщиной до 10 мкм, а в нижележащем слое состоит из твердого раствора Zr в Al. В образцах, обработанных плазмой при 35 Дж/см², объемная доля синтезируемого Al₃Zr значительно ниже по сравнению с образцом, обработанном при 15 Дж/см². Это связано как с большей глубиной распределения циркония по толщине

приповерхностного слоя, так и с ростом интенсивности процесса эрозии приповерхностного слоя при плазменном воздействии. Размер формируемых интерметаллидных включений, как и на поверхности, достигает 300 нм.

В результате воздействия КПП на образцы силумина толщина легированного слоя достигает 60 мкм (рис. 5 г, е). Вследствие неоднородности распределения циркония в образцах исследуемых силуминов, обработанных КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$, в объеме модифицированного слоя формируются области, содержащие нерастворенный цирконий, участки твердого раствора на основе алюминия и области, содержащие мелкодисперсные включения τ_1 фазы. В легированном атомами Zr слое сплава АК12ММгН, обработанного КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$, также присутствуют нерасплавленные интерметаллидные включения, которые входили в состав исходной структуры (рис. 5д). Возрастание плотности поглощенной энергии КПП приводит к увеличению времени существования расплавленного слоя и длительности существования конвективных потоков [16], и, как следствие, модифицированный слой в образцах, обработанных при $Q=35 \text{ Дж/см}^2$, характеризуется более равномерным распределением циркония по толщине легированного слоя. При этом режиме воздействия происходит полное растворение исходных интерметаллидных включений, что и приводит к возрастающему влиянию легирующих элементов сплава на параметры кристаллической решетки алюминия и τ_1 фазы.

С целью исследования термической стабильности синтезируемых под воздействием КПП фаз $L_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ и τ_1 , образцы подвергались отжигу при температуре 550°C . В серии образцов «Zr-A95» отжигу подвергался образец, обработанный при 15 Дж/см^2 , так как в нем большая объемная доля образованной фазы $L_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$, а в случае силуминов – образцы, обработанные при 35 Дж/см^2 , обладающие более однородным распределением легирующего элемента, а соответственно и τ_1 , по легированному слою.

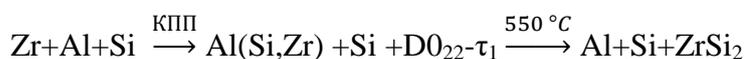
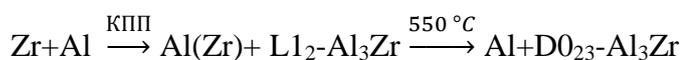
Для образцов алюминия отжиг при 550°C в течение 30 мин приводит к частичному распаду $L_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ и образованию стабильной Al_3Zr со структурой $D0_{23}$. Кинетика процесса нормального полиморфного превращения при отжиге в течение 15 ч кубического триалюминида циркония в тетрагональную структуру представлена на рис.6.

После отжига при 550°C на поверхности сплава образуются игольчатые структуры (рис. 7). Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа данные выделения можно отнести к $D0_{23}\text{-Al}_3\text{Zr}$. С увеличением времени отжига доля мелкодисперсных включений $L_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ уменьшается, а игольчатых выделений $D0_{23}\text{-Al}_3\text{Zr}$ увеличивается. При достижении длины свыше $\sim 2 \text{ мкм}$ игольчатые выделения распадаются на отдельные глобулярные частицы, обладающие меньшей поверхностной энергией.

В результате отжига при 550°C в течение 30 мин сплава «Zr-AK12», обработанного импульсами КПП при $Q=35\text{Дж/см}^2$, параметр кристаллической решетки c увеличивается до значений 0,8943 нм, параметр a при этом составляет 0,3872 нм, (Рис. 8), что может свидетельствовать об уменьшении концентрации атомов Si в кристаллической решетке данной фазы. Дальнейшее увеличение времени отжига не приводит к сколь значительному изменению параметров решетки τ_1 .

Также наблюдается как сдвиг дифракционных линий алюминия в область меньших углов на дифрактограмме отожженных образцов, что свидетельствует о распаде пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, так и рост интенсивности дифракционных линий кремния (Рис. 8). При этом компонента дифракционной линии от мелкокристаллического кремния исчезает, что свидетельствует о происходящей под действием диффузии процесса коагуляции преципитатов кремния.

Увеличение длительности отжига силуминовых образцов при 550°C до 2 ч приводит к распаду τ_1 и формированию силицида циркония ZrSi_2 . Таким образом, фазовые переходы в системах «Zr-алюминий» и «Zr-силумин» при воздействии на эти материалы КПП и последующем их отжиге можно схематически представить следующим образом:



В системе «Zr-AK12MMgH», подвергнутого воздействию КПП и последующему отжигу при 550°C, наблюдаются фазовые изменения аналогичные для случая нелегированного силумина AK12: распад $\text{D}_{022}\text{-}\tau_1$ и образование ZrSi_2 . Вместе с тем, отжиг образцов «Zr-AK12MMgH», приводит к формированию интерметаллидных соединений $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и силицида Mg_2Si .

Методом энергодисперсионного микроанализа показано, что коагулируемые под действием диффузионных процессов частицы фазы Mg_2Si формируются в виде дендритных структур (рис. 9). По данным рентгеноспектрального анализа концентрация магния на поверхности данных образцов составляет 1,1 ат. %.

С помощью растровой электронной микроскопии было установлено, что дисилицид циркония ZrSi_2 в образцах «Zr-AK12» и «Zr-AK12MMgH», подвергнутых воздействию КПП при $Q=35\text{Дж/см}^2$ и дальнейшему отжигу при 550°C, формируется в виде пластинчатых выделений (рис. 10). Благодаря проведенному травлению в растворе NaOH образцов «Zr-

АК12» после отжига на поверхности образцов можно наблюдать кристаллы кремния, которые на нетравленных образцах слабо различимы методом РЭМ. Помимо пластинчатых выделений $ZrSi_2$ на поверхности легированного цирконием под воздействием КПП АК12ММгН после отжига при 550°C в течение 2ч наблюдаются области коагуляции легирующих элементов, входящих в состав исходного сплава (рис. 10 в, г).

В результате структурно-фазовых превращений в модифицированном слое исследуемых материалов их микротвердость изменяется (рис. 11). Микротвердость исходного сплава А95 составляла 0,4 ГПа (Hv_0). Обработка образцов «Zr-А95» импульсами плазмы приводит к увеличению микротвердости приповерхностного слоя до 1,2 ГПа (Hv). На увеличение микротвердости могут влиять твердорастворный и дисперсионный механизмы упрочнения. Отжиг при 550°C в течение 15 ч ведет к уменьшению микротвердости вследствие происходящих процессов возврата и роста зерен. Однако микротвердость приповерхностного легированного слоя после отжига остается выше микротвердости исходной структуры на 67% ($Hv=0,5$ ГПа и $Hv_0=0,3$ ГПа).

Для образцов сплава АК12 после нанесения покрытия и последующий обработка КПП наблюдается увеличению микротвердости от $Hv_0=0,6$ ГПа до $Hv=1,4$ ГПа. При последующем отжиге при 550°C в течение 2 ч микротвердость модифицированного слоя уменьшается и составляет 0,7 ГПа, в то время как микротвердость исходного образца, подвергнутого отжигу при данной температуре, составляет 0,5 ГПа.

Наименьшее упрочнение приповерхностного слоя наблюдается для образцов «Zr-АК12ММгН», подвергнутых воздействию КПП, так как в структуре исходного сплава уже имеются упрочняющие фазы Al_7Cu_4Ni , Mg_2Si и $Al_8Si_6Mg_3Fe$. Микротвердость исходного образца составляет 1,3 ГПа, а микротвердость легированного атомами циркония под воздействием импульсов КПП составляет 1,8 ГПа. Микротвердость обработанных КПП образцов «Zr-АК12ММгН» после отжига при 550°C в течение 2ч выше микротвердости исходного образца АК12ММгН, подвергнутого отжигу при таком же режиме, на ~38 % ($Hv_0=0,8$ ГПа и $Hv=1,1$ ГПа).

Таким образом, легирование силуминовых сплавов АК12 и АК12ММгН атомами циркония под воздействием КПП позволяет увеличить прочностные характеристики приповерхностного слоя.

Выводы

Установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков на алюминиевые сплавы А95, АК12 и АК12ММгН с предварительно осажденным покрытием Zr при плотности поглощенной энергии потока плазмы 15 Дж/см^2 и 35 Дж/см^2 приводит к

формированию легированного слоя толщиной до 60 мкм, структурно-фазовое состояние которого является метастабильным. В алюминии формируются преципитаты L_{12} - Al_3Zr в виде мелкодисперсных включений размером 100-300 нм. В силуминовых сплавах АК12 и АК12ММгН образуются мелкодисперсные (200-300 нм) преципитаты τ_1 с $D0_{22}$ структурой, а также происходит диспергирование кристаллов кремния. Также происходит диспергирование кристаллов кремния, имеющихся в составе исходного сплава, и образуются мелкодисперсные (200-300 нм) преципитаты τ_1 с $D0_{22}$ структурой. Легирование атомами циркония с помощью КПП позволяет увеличить микротвердость приповерхностного слоя алюминия в 3 раза, а силуминовых сплавов АК12 и АК12ММгН в 2,3 и 1,4 раза, соответственно.

Отжиг при $550^\circ C$ приводит к превращению L_{12} - Al_3Zr в Al_3Zr с тетрагональной структурой $D0_{23}$ в алюминиевых образцах, а в образцах силуминовых сплавов - к распаду $D0_{22}$ - τ_1 и формированию $ZrSi_2$. Фаза $D0_{23}$ - Al_3Zr имеет морфологию игольчатых выделений длиной до 2 мкм, которые в последующем распадаются на включения глобулярной формы. Дисульфид циркония $ZrSi_2$, формируемый при отжиге в силуминовых сплавах при отжиге в $550^\circ C$, выделяется в виде пластинчатых включений.

Легированный приповерхностный слой в сплавах А95, АК12 и АК12ММгН обладает повышенными прочностными характеристиками по сравнению с исходной структурой. Микротвердость легированного приповерхностного слоя в исследуемых образцах, подвергнутых отжигу в выбранных режимах, выше микротвердости исходных отожжённых образцов, не подвергнутых легированию, на ~67% и ~40% для алюминиевых и силуминовых образцов, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов В.Д. Поршневые силумины / Вестник МГТУ им Г.И. Носова – 2005. – 1 - 9 - С. 32-34.
2. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н., Углов В.В., Черенда Н.Н., Бибики Н.В., Асташинский В.М. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. / Белорусская наука – Минск – 2013 - 287 с.
3. Hao Y., Gao B., Tu G.F., Li S.W., Dong C., Zhang Z.G. Improved wear resistance of Al-15Si alloy with a high current pulsed electron beam treatment / Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. Sect. B - 2011 - P. 1499-1505
4. Ivanov Yu.F., Zaguliaev D.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Abaturova A.A., Leonov A.A., Semin A.P., Sundeev R.V. Changes in surface structure and mechanical characteristics of Al-5 wt% Si alloy after irradiation by electron beam / Materials Letters - 2020 – 275 - 128105
5. Muna Kh., Abbas, Adel. K. Mahmoud. Laser surface treatment of Al-12%Si alloy / Materials Today: Proceedings. - 2017- V.4 - P.9992–9996
6. D.V. Zaguliaev, Yu.F. Ivanov, A.A. Klopotov, A.M. Ustinov, V.V. Shlyarov, D.F. Yakupov Evolution of strength properties and defect sub-structure of the hypoeutectic A319.0 alloy irradiated by a pulsed electron beam and fractured under tensile stress / Materialia - 2021 -2064 - 012081
7. Bian H., Aoyagi K., Zhao Y., Maeda C., Mouri T., Chiba A. Microstructure refinement for superior ductility of Al-Si alloy by electron beam melting // Additive Manufacturing. – 2020 -32 – 100982
8. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами / Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov - 2017- No 2 (740) - С. 3-8.
9. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание / М.: МИСИС. - 2001.- 283 с.
10. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / М.: Металлургия – 1979 – 640 с.
11. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of rolled Al sheets / Trans. Nonferrous Met Soc China. – 2015- V.25 - P. 2817-2826.
12. Hirano T., Ohtani H., Mitsuhiro Hasebe. Thermodynamic analysis of the Al-Si-Zr ternary system. / High Temperature Materials and Processes – 2010. - V. 29 - Nos. 5-6 - P.347-371.
13. Gao T., Li D., Wei Z. et al. Evolution, microhardness of ZrAlSi intermetallic and its impact on the elevated-temperature properties in Al-Si alloys / Materials Science and Engineering – 2012 - A 552 – P. 523–529
14. Gao T., Cui X., Li X. et al Morphological evolutions and growth patterns of Zr-containing phases in aluminum alloys / CrystEngComm – 2014 –V. 16 - P.3548–3557.

15. Guo J.Q., Ohtera. An intermediate phase appearing in $L1_2$ - Al_3Zr to $D023$ - Al_3Zr phase transformation of rapidly solidified Al-Zr alloys / Materials Letters - 1996 - V.27 - P.343-347.
16. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М. и др. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / Минск, БГУ – 2013 - 248 с.
17. Черенда Н.Н., Шиманский В.И., Углов В. В., Асташинский В.М., Ухов В.А. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования - 2012 - № 4 - с. 35-42.
18. Черенда Н.Н., Бибик Н.В., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Модифицирование поверхностного слоя эвтектического силумина компрессионными плазменными потоками / Физика и химия обработки материалов – 2012 - №3 - с.37-42.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем : Д.44 Справочник: В 3т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева / М.: Машиностроение - 1996 - Т1- 992с.

**THERMAL STABILITY OF STRUCTURAL-PHASE STATE OF ALUMINUM AND
Al-Si ALLOYS, DOPED WITH ZIRCONIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF
COMPRESSION PLASMA FLOWS**

N.N. Cherenda¹⁾, N.V. Bibik¹⁾, V.M. Astashynski²⁾, A.M. Kuzmitski²⁾

¹⁾*Belarusian State University, 220030, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, Belarus,
e-mail: cherenda@bsu.by*

²⁾*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Science of Belarus,
220072, P. Brovki str., 15, Minsk, Belarus*

The results of structural-phase state investigations of Al, Al-12,6Si-0,1Fe and Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn alloys surface layers alloyed by zirconium atoms under action of compression plasma flows are presented. The formation of metastable compounds Al_3Zr with $L1_2$ structure and $(Al,Si)_3Zr$ with $D0_{22}$ structure in the alloyed layers of aluminum and silumin samples, respectively, was found. Alloying with zirconium atoms makes it possible to increase the microhardness of surface layer in 1.4-3 times. Thermal stability of the structure and phase composition of alloyed layers at 550°C was investigated. The transformation of Al_3Zr-L1_2 into Al_3Zr-D0_{23} phase in aluminium and $(Al,Si)_3Zr$ disintegration with $ZrSi_2$ in Al-Si alloys was observed during annealing. The formed surface layers had elevated temperature strength.

Keywords: silumin, aluminum, zirconium, compression plasma flows, alloying, annealing, phase and element composition, microstructure, microhardness.

REFERENCES

1. Belov V.D. Porshnevye siluminy [Piston silumins] // Vestnik MGTU im. G.I. Nosova [Journal of MGTU– 2005- №1- 9 - P. 32-34 (In Russ.).
2. Laskovnev P., Ivanov YU.F., Petrikova E.A., Koval' N.N., Uglov V.V., Chherenda N.N., Bibik N.V., Astashinskij V.M.. Modifikaciya struktury i svojstv evtekticheskogo silumina elektronno-ionno-plazmennoj obrabotkoj [Modification of the structure and properties of eutectic silumin by electron-ion-plasma processing]. // Belaruskaya navuka [Belorussian science], Minsk – 2013 - 287 p (In Russ.).
3. Hao Y., Gao B., Tu G.F., Li S.W., Dong C., Zhang Z.G. Improved wear resistance of Al-15Si alloy with a high current pulsed electron beam treatment / Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. Sect. B – 2011- P. 1499 -1505
4. Ivanov Yu.F., Zaguliaev D.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Abaturova A.A., Leonov A.A., Semin A.P., Sundeev R.V. Changes in surface structure and mechanical characteristics of Al–5 wt% Si alloy after irradiation by electron beam / Materials Letters - 2020 – 275 - 128105
5. Muna Kh., Abbas, Adel. K. Mahmoud. Laser surface treatment of Al-12%Si alloy / Materials Today: Proceedings. -2017- V.4 - P.9992–9996
6. D.V. Zaguliaev, Yu.F. Ivanov, A.A. Klopotov, A.M. Ustinov, V.V. Shlyarov, D.F. Yakupov Evolution of strength properties and defect sub-structure of the hypoeutectic A319.0 alloy irradiated by a pulsed electron beam and fractured under tensile stress / - 2021 -2064 - 012081
7. Bian H., Aoyagi K., Zhao Y., Maeda C., Mouri T., Chiba A. Microstructure refinement for superior ductility of Al–Si alloy by electron beam melting // Additive Manufacturing. 2020 -32 – 100982
8. Zaharov V.V. O legirovanii alyuminievyh splavov perekhodnymi metallami [About alloying of aluminum alloys by transition metals / Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov [Metal Science and Heat Treatment of Metals] - 2017 - No 2 (740). - P. 3-8 (In Russ.).
9. . Belov N.A., Savchenko S.V., Hvan A.V. Fazovyy sostav i struktura siluminov: Spravochnoe izdanie [Phase composition and structure of silumins: reference book] / M.: MISIS - 2001.- 283 p. (In Russ.).
10. . Mondol'fo L.F Struktura i svojstva alyuminievyh splavov [Structure and properties of aluminum alloys] / M.: Metallurgiya [Metallurgy] - 1979 – 640 p. (In Russ.).
11. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of rolled Al sheets / Trans. Nonferrous Met Soc China. – 2015- V.25 - P. 2817-2826.
12. Hirano T., Ohtani H., Mitsuhiro Hasebe. Thermodynamic analysis of the Al-Si-Zr ternary system. / High Temperature Materials and Processes – 2010. - V. 29 - Nos. 5-6 - P.347-371.

13. Gao T., Li D., Wei Z. et al. Evolution, microhardness of ZrAlSi intermetallic and its impact on the elevated-temperature properties in Al–Si alloys / *Materials Science and Engineering* – 2012 - A 552 – P. 523–529
14. Gao T., Cui X., Li X. et al Morphological evolutions and growth patterns of Zr-containing phases in aluminum alloys / *CrystEngComm* – 2014 –V. 16 - P.3548–3557.
15. Guo J.Q., Ohtera. An intermediate phase appearing in Ll_2 - Al_3Zr to $D023$ - Al_3Zr phase transformation of rapidly solidified Al-Zr alloys / *Materials Letters* - 1996 - V.27 - P.343-347.
16. Uglov V.V., Cherenda N.N., V.M. Anishchik et al. Modifikaciya materialov kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of materials by compression plasma flows] / Minsk, BGU. – 2013. - 248 p. (In Russ.).
17. Cherenda N.N., Shimanskii V. I., Uglov V.V., Astashinskii V.M. and Ukhov V. A. Nitriding of Steel and Titanium Surface Layers under the Action of Compression Plasma Flows / *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* – 2012 -Vol. 6 - No. 2 - p. 319-325
18. Cherenda N.N., Bibik N.V., Uglov V.V., Astashinskij, A.M. Kuz'mickij. Modificirovanie poverhnostnogo sloya evtekticheskogo silumina kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of the surface layer of eutectic silumin by compression plasma flows] / *Fizika i himiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Material Processing] – 2012. - №3. - p.37-42 (In Russ.).
19. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvojnnyh metallicheskih siste: Spravochnik V 3t. [State diagrams of binary metal systems: Reference book in 3volumes] / M.: Mashinostroenie [M. Mechanical engineering]: - 1996. – V1 - 992c (In Russ.).

Подписи к рисункам

Рисунок 1 - Дифрактограмма образцов силумина АК12ММгН до (а) и после (б) нанесения Zr покрытия.

Figure 1 – X-ray diffraction patterns of Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn alloy samples before (a) and after (b) Zr coating deposition.

Рисунок 2 - Дифрактограмма образцов сплавов А95, АК12 и АК12ММгН с покрытием циркония, обработанных КПП при $Q=15$ Дж/см²(а) и $Q=35$ Дж/см²(б).

Figure 2 - X-ray diffraction patterns of Al, Al-12,6Si-0,1Fe and Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn alloys samples with Zr coating, treated by CPF at $Q=15$ J/cm²(a) and $Q=35$ J/cm²(b).

Рисунок 3 - Изображение дифракционной линии кремния (111) после математического разложения образца сплава АК12 с покрытием циркония после воздействия КПП при $Q=35$ Дж/см² на составляющие (точками обозначена экспериментальная кривая): а) – компонента дифракционной линии от крупнокристаллического кремния б) – компонента дифракционной линии от мелкокристаллического кремния, в) – суперпозиция двух дифракционных линий.

Figure 3 – Mathematical deconvolution of the Si(111) diffraction line from Al-12,6Si-0,1Fe sample with Zr coating after CPF impact at $Q=35$ J/cm² into components (dots indicate the experimental curve): a) – component of the diffraction line from coarse silicon, b)- component of the diffraction line from fine silicon, c) – the superposition of two diffraction lines.

Рисунок 4 - Морфология поверхности образцов сплавов А95 (а), АК12 (б) и АК12ММгН (в) с покрытием циркония после воздействия КПП при $Q=35$ Дж/см².

Figure 4 – Surface morphology of Al (a), Al-12,6Si-0,1Fe (b) and Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn (c) alloys samples with Zr coating after CPF treatment at $Q=35$ J/cm².

Рисунок 5 - Морфология поперечного слоя А95 (а, б), АК12(в,г) и АК12ММгН (д, е), с покрытием циркония после воздействия КПП при $Q=15$ Дж/см² (а, в, д) и $Q=35$ Дж/см² (б, г, е).

Figure 5 – Cross-section morphology of Al (a, b), Al-12,6Si-0,1Fe (c, d) and Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn (e, f) alloys samples with Zr coating after CPF treatment at $Q=15$ J/cm² (a, b, c) and $Q=35$ J/cm² (d, e, f).

Рисунок 6 - Дифрактограмма образцов А95 с покрытием циркония, подвергнутых воздействию КПП при $Q=15$ Дж/см² до и после отжига при 550°С в течение различного времени.

Figure 6 – X-ray diffraction patterns of Al samples with Zr coating treated by CPF at $Q=15 \text{ J/cm}^2$ before and after annealing at 550°C during different time.

Рисунок 7 - Морфология поверхности образцов А95 с покрытием циркония, подвергнутых воздействию КПП при $Q=15 \text{ Дж/см}^2$ и последующему отжигу при 550°C в течение 1 ч (а), 5 ч (б), 10 ч (в) и 15 ч (г)

Figure 7 – Surface morphology of Al samples with Zr coating after CPF treatment at $Q=15 \text{ J/cm}^2$ and subsequent annealing at 550°C during 1 h (a), 5 h (b), 10 h(c) and 15 h (d)

Рисунок 8 - Дифрактограммы образцов сплавов АК12 и АК12ММгН с покрытием циркония, подвергнутых воздействию КПП при $Q=35 \text{ Дж/см}^2$, до (а) и после отжига при 550°C в течение 30 мин (б), 1 ч (в) и 2 ч (г).

Figure 8 – X-ray diffraction patterns of the Al-12,6Si-0,1Fe and Zr - Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn alloys samples with Zr coating treated by CPF at $Q=35 \text{ J/cm}^2$ before (a) and after annealing at 550°C during 30 min (b), 1 h(c) and 2 h(d).

Рисунок 9 - Распределение элементов по поверхности образца сплава АК12ММгН с покрытием циркония после воздействия КПП и отжига при 550°C в течение 2 ч (а, б) распределение Si; в) распределение Mg

Figure 9 – Distribution of the elements over the surface of Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn alloy sample with Zr coating after CPF action and annealing at 550°C during 2 h (a, b) Si distribution, c) Mg distribution

Рисунок 10 - Морфология поверхности (а, в) и распределение характеристического излучения элементов по линии (б, г) образцов сплавов АК12 (а, б) и АК12ММгН (в, г) с покрытием циркония, подвергнутых воздействию КПП при $Q=35 \text{ Дж/см}^2$ и последующему отжигу при 550°C в течение 2 ч.

Figure 10 – Surface morphology (a, c) and X-ray characteristic radiation distribution of the elements along the line (b, d) of the Al-12,6Si-0,1Fe (a, b) and Al-12,6Si-0,5Cu-2,7Mg-0,3Ni-0,3Fe-0,2Mn (c, d) samples with Zr coating treated by CPF at $Q=35 \text{ J/cm}^2$ and subsequent annealing at 550°C during 2 h.

Рисунок 11 - Относительное изменение микротвердости для исследуемых сплавов, подвергнутых воздействию КПП при 35 Дж/см^2 до и после отжига.

Figure 11 – Relative change of microhardness of the samples subjected to the CPF impact at $Q=35 \text{ J/cm}^2$ before and after annealing.

Рис. 1

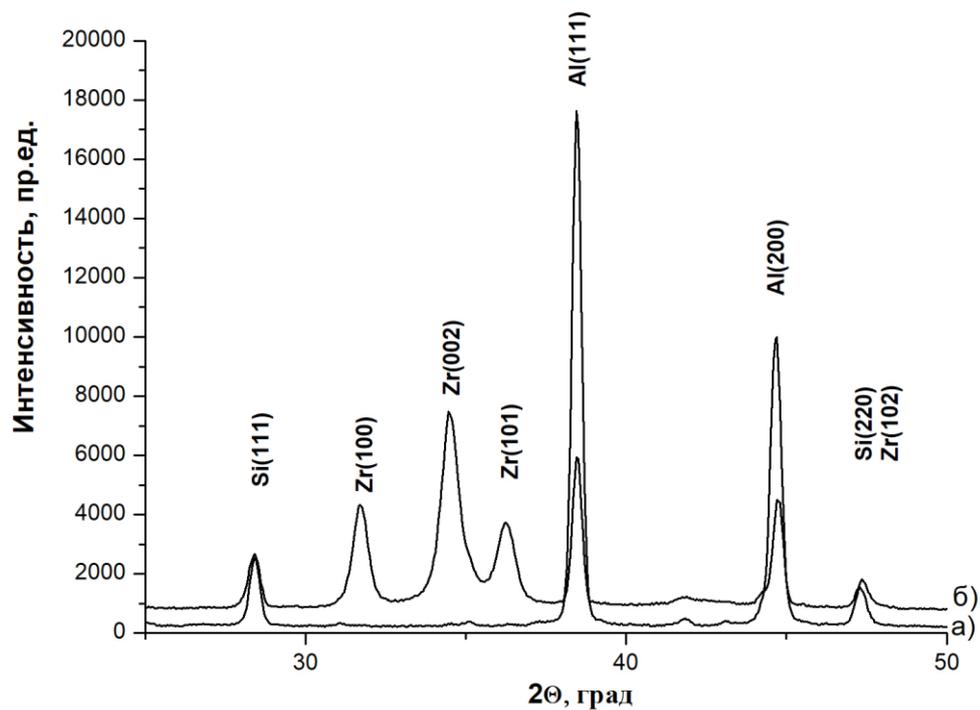


Рис. 2

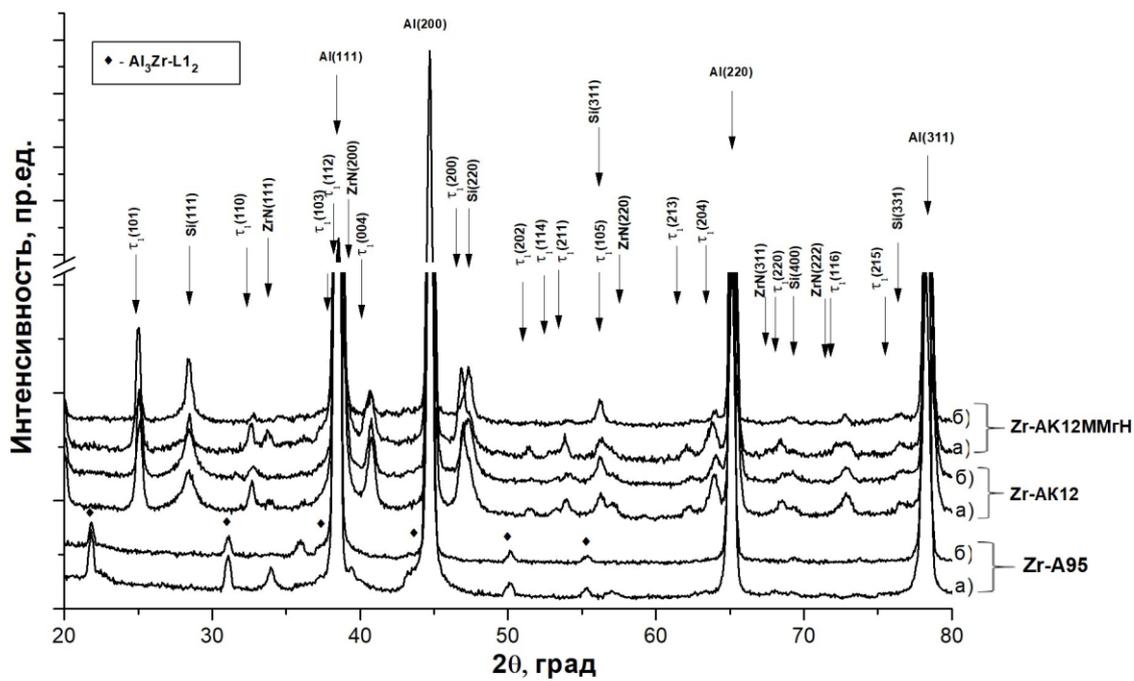


Рис. 3

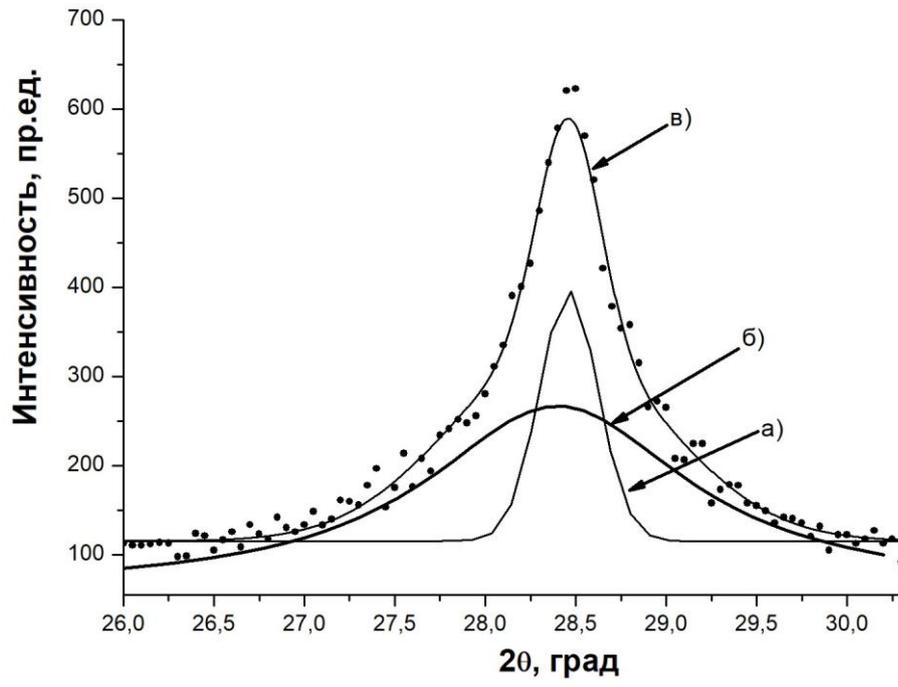


Рис. 4а

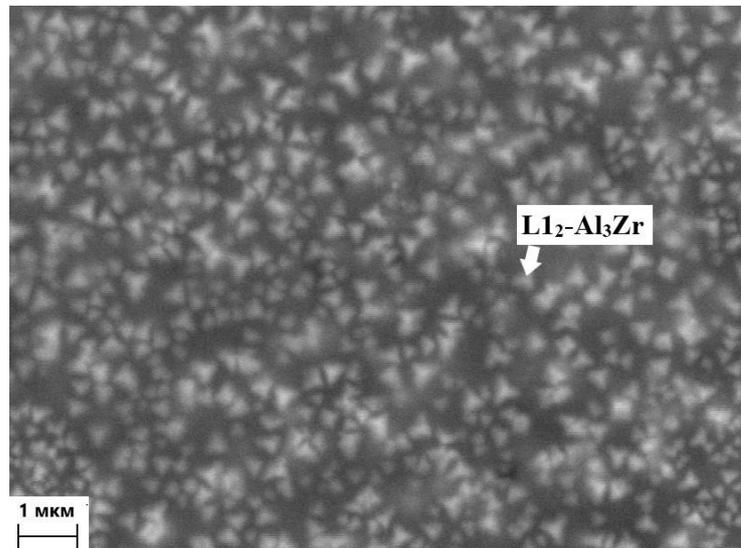


Рис. 4б

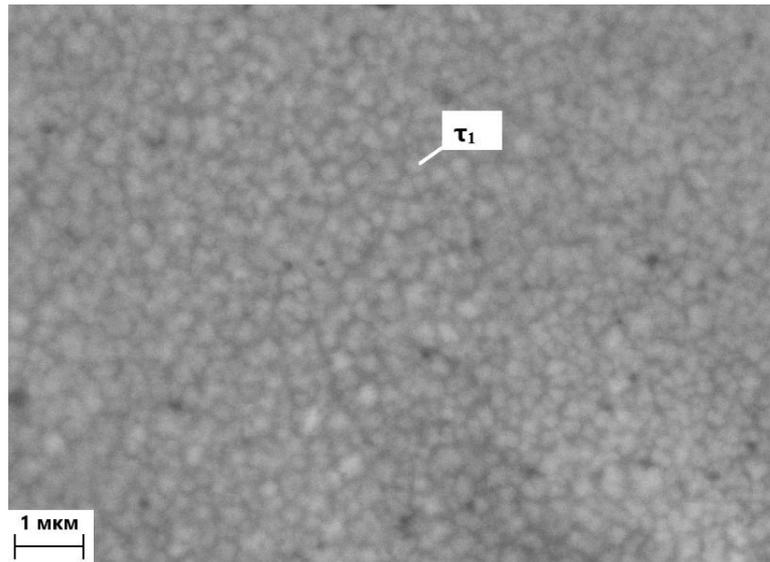


Рис. 4в

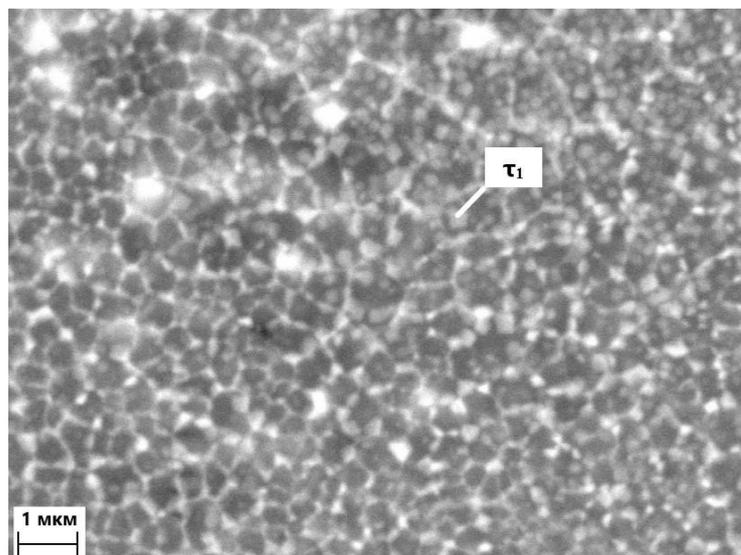


Рис.5а

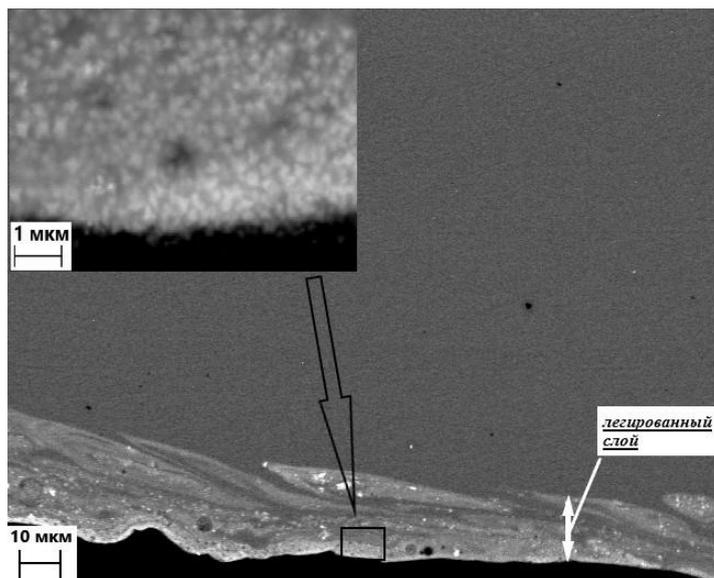


Рис.5б

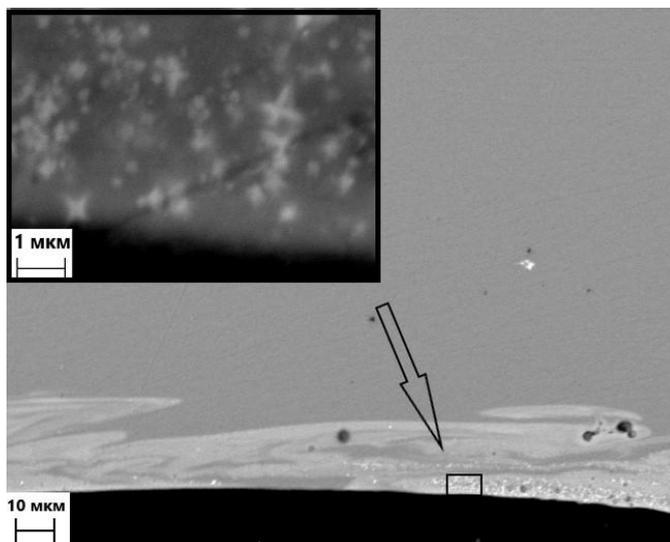


Рис.5в

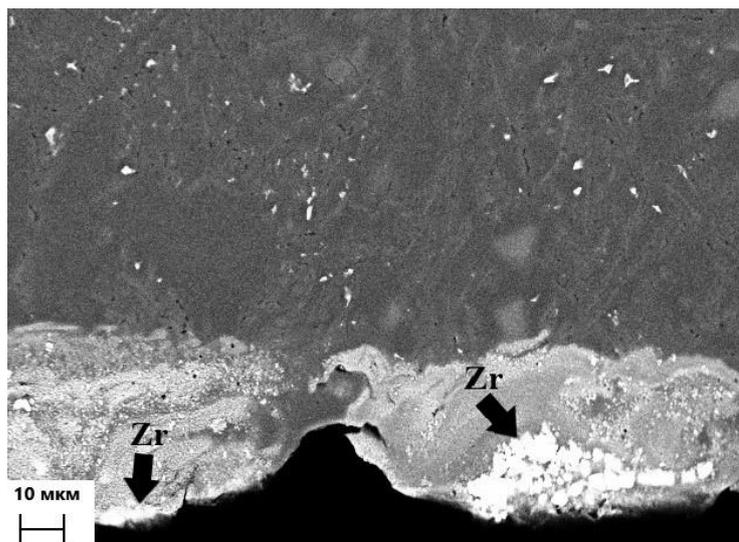


Рис.5г

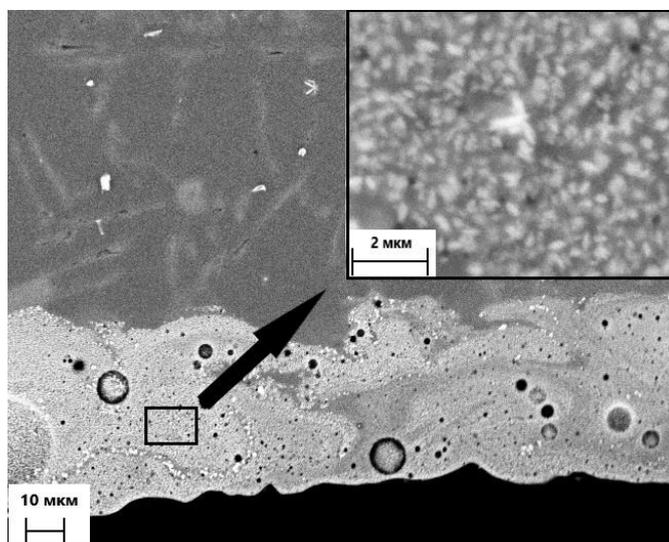


Рис. 5д

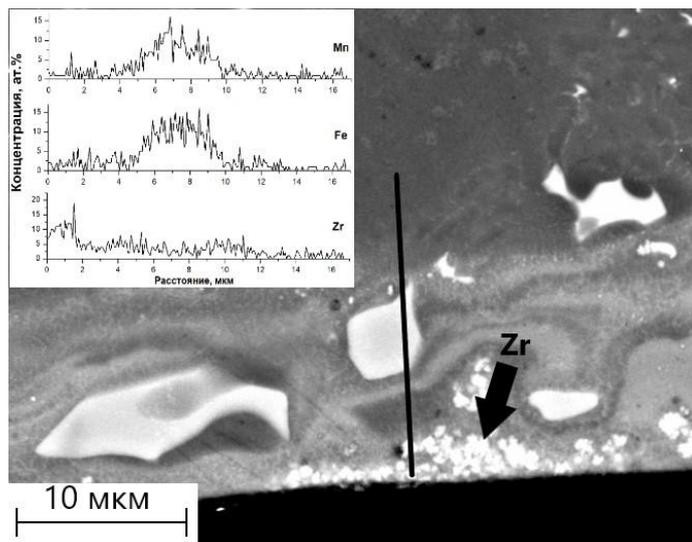


Рис. 5е

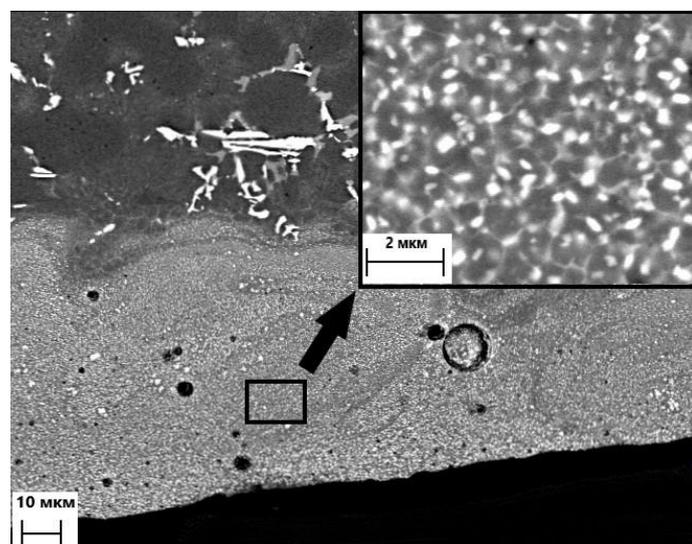


Рис. 6

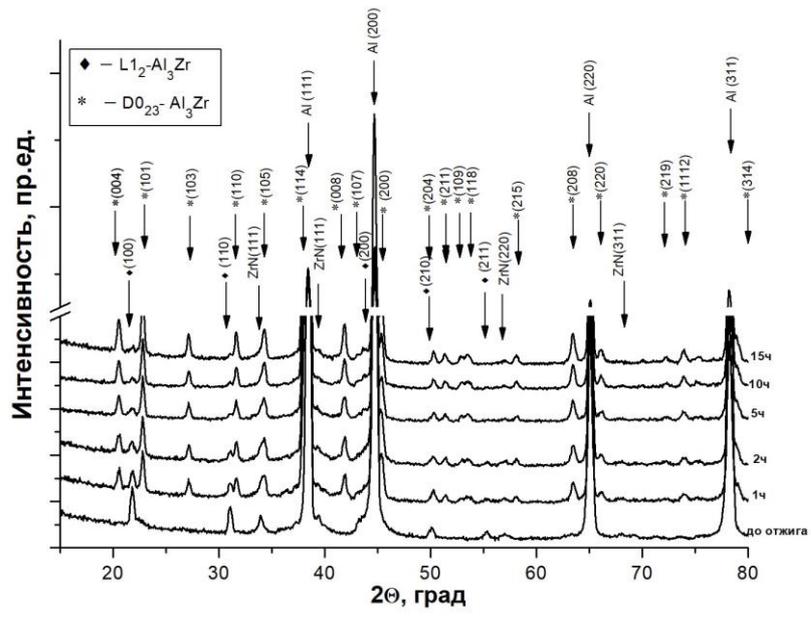


Рис. 7а

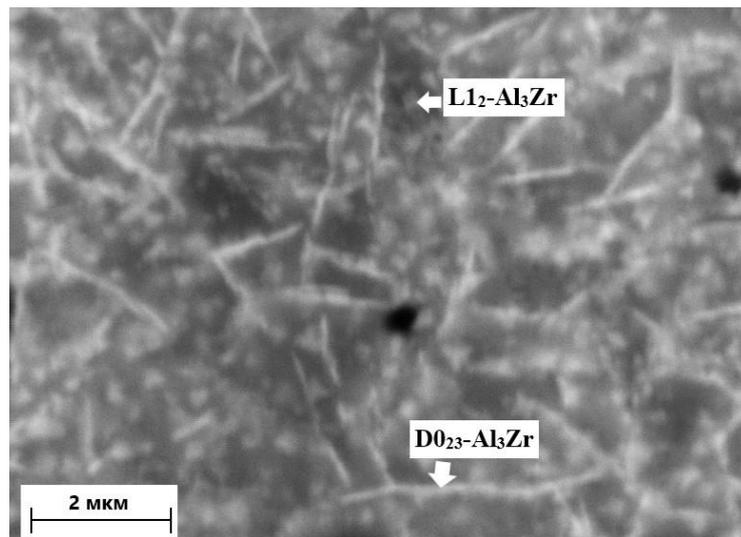


Рис. 7б

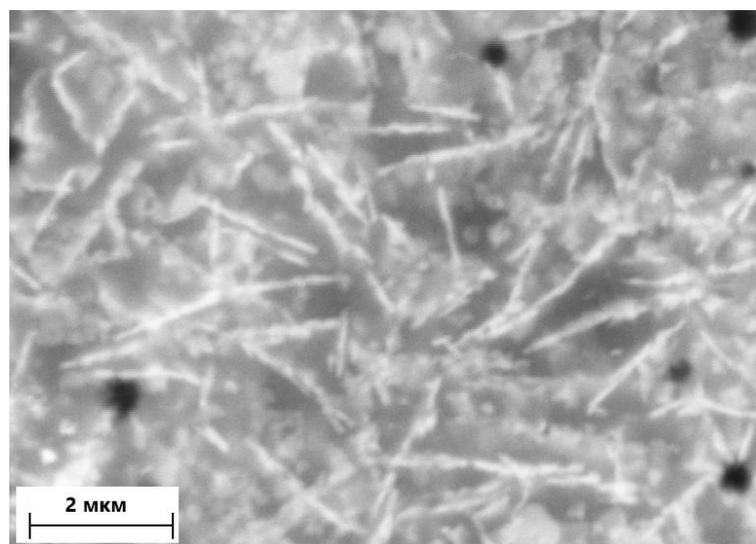


Рис. 7в

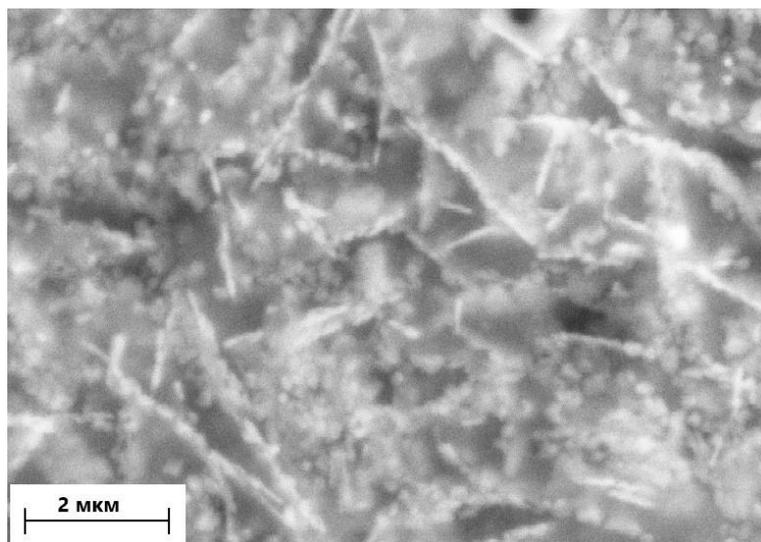


Рис. 7г

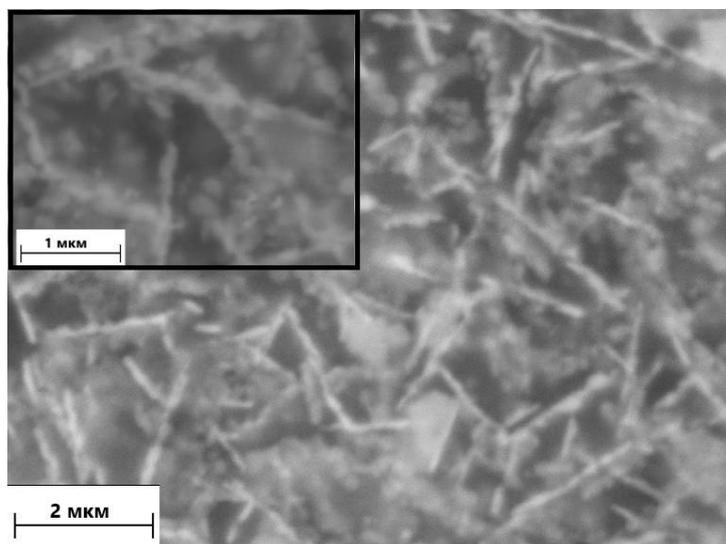


Рис. 9б

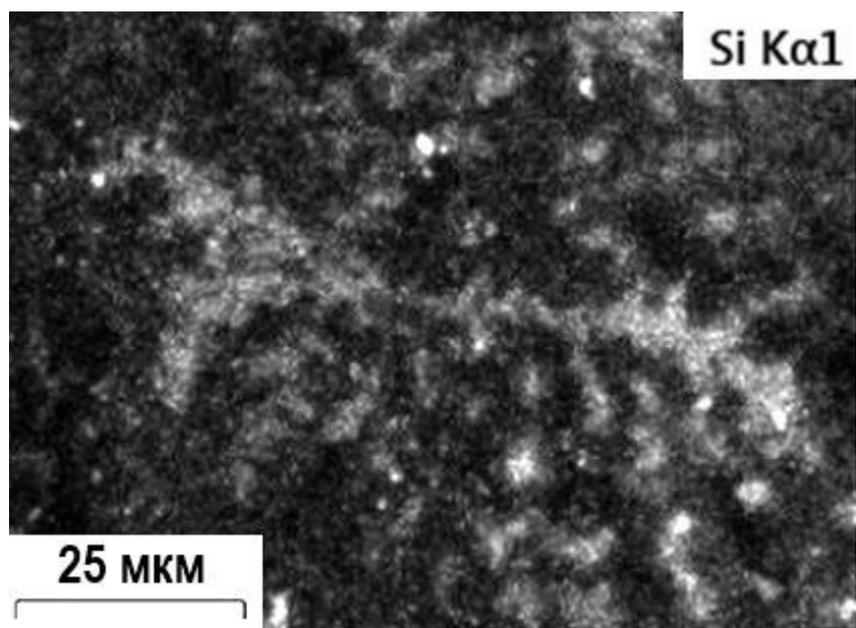


Рис. 9в

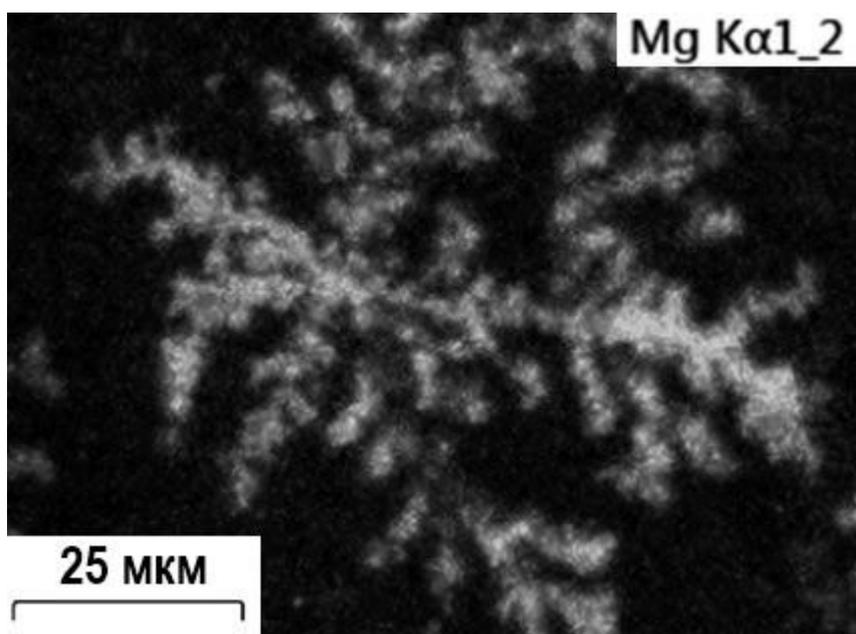


Рис. 10а

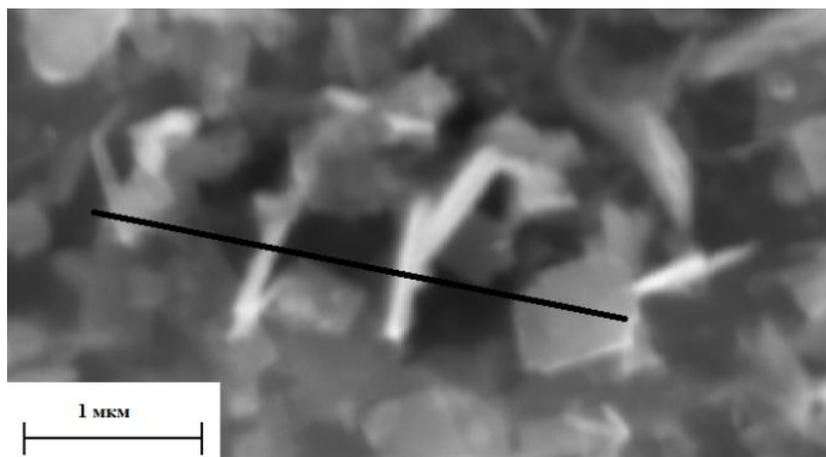


Рис. 10б

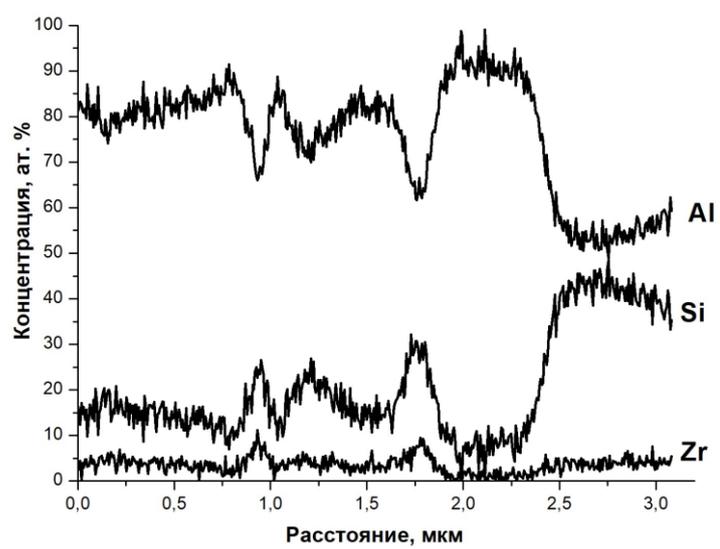


Рис. 10в

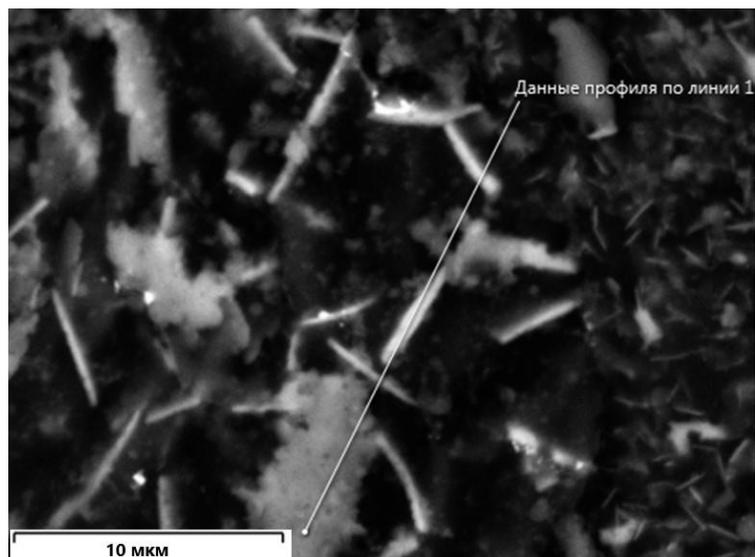


Рис. 10г

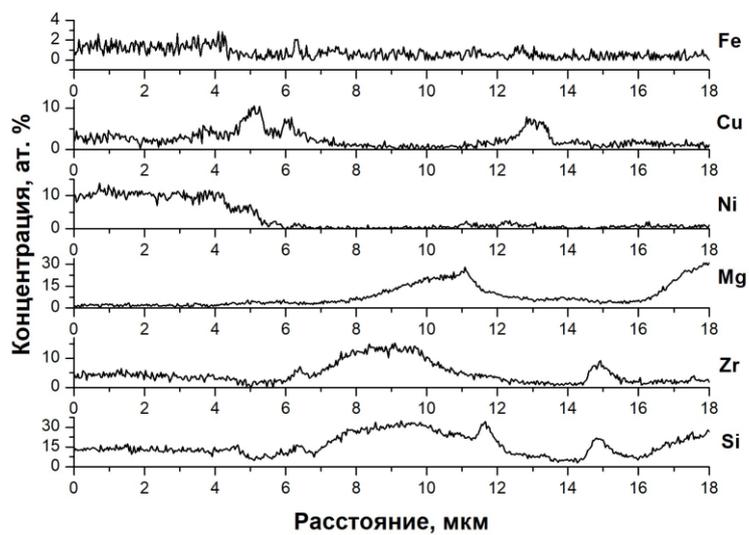


Рис. 11

