

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Шуркин Павел Константинович

Влияние эвтектикообразующих элементов (Ca, Ni, Ce, Fe) на структуру, технологичность и механические свойства алюминиевых сплавов, содержащих цинк и магний

05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор Белов Николай Александрович

Москва - 2020

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность проблемы**

Повышение требований к энерго- и ресурсосбережению, снижению весовых характеристик техники при сохранении эксплуатационных свойств, а также некоторые экологические аспекты (например, необходимость уменьшения выбросов углекислого газа) в настоящее время обуславливают тенденции к замене сплавов на основе тяжелых металлов (в частности, железа и меди) на легкие сплавы, прежде всего, на основе алюминия. Этот металл обладает уникальным сочетанием базовых физико-механических свойств (в частности, малой плотностью) и огромным сырьевым потенциалом. Добавки цинка и магния (а также меди) позволяют достигнуть высоких прочностных свойств (временного сопротивления до 700 МПа), что реализовано в марочных деформируемых сплавах типа 7xxx серии: B95/B96 или 7075/7150 по ГОСТ4784-2019.

Однако широкий интервал кристаллизации сплавов 7xxx серии обуславливает их склонность к горячеломкости и усадочной пористости, что не позволяет получать из них качественные фасонные изделия с использованием простых технологических операций литья. Единственный стандартный литейный сплав системы Al-Zn-Mg - сплав АЦ4Мг (ГОСТ1583-93), который склонен к самозакаливанию, так и не нашел применения.

Из марочных высокопрочных сплавов изготавливают все виды полуфабрикатов, такие как листы, прутки, штамповки. Невозможность сварки и сложности в технологии получения крупногабаритных слитков не позволяют достичь уровня потребления высокопрочных (а также среднепрочных типа 1915/7005) сплавов, сравнимого с уровнем потребления так называемых авиалей (низколегированных сплавов на базе системы Al-Mg-Si). Тем не менее, исследования в области повышения технологичности высокопрочных алюминиевых сплавов продолжаются.

Многие способы, призванные улучшить технологические и механические свойства, явно не рациональны. В частности, примеси железа и кремния на практике жестко ограничиваются: в качестве базового сырья используется высокочистый первичный алюминий, что значительно увеличивает стоимость продукции. Для повышения механических свойств многие стандартные сплавы содержат медь, наличие которой существенно снижает коррозионную стойкость, а также увеличивает время термической обработки (прежде всего, гомогенизационного отжига).

Ранее на примере сплавов с добавкой никеля было показано, что введение эвтектикообразующих элементов является одним из наиболее перспективных методов повышения технологичности сплавов системы Al-Zn-Mg, позволяющим использовать традиционное

металлургическое оборудование. Более того, образование тройных эвтектических фаз на основе алюминия, содержащих эвтектикообразующий элемент и железо, позволяет рассматривать последний не как примесь, а как легирующую добавку.

В настоящей работе рассматривается легирование эвтектикообразующими элементами группы Ni, Ca, Ce. Сплавы с никелем (никалины) можно считать наиболее изученными. Помимо высокочистых композиций в существующих работах уделяется внимание сплавам с повышенным содержанием железа, структура которых содержит фазу  $Al_9FeNi$  с относительно благоприятной морфологией. Однако до настоящей работы основной акцент делался на получение отливок, в то время как получению деформированных полуфабрикатов из никалинов уделялось явно недостаточно внимания, хотя последние позволяют достигнуть большей прочности. Сплавы с кальцием изучены гораздо меньше, поэтому большая часть настоящей работы посвящена именно им. Опубликованные предварительные результаты подтверждают благоприятное влияние кальция на коррозионные, физические и технологические (литейные) свойства в результате образования дисперсной эвтектики  $[(Al)+Al_4Ca]$ . Церий как легирующий элемент в сплавах 7xxx серии ранее почти не рассматривался, в связи с чем неоспорима научная новизна такого исследования. Известно, что церий также образует тройное соединение с железом ( $Al_{10}CeFe_2$ ), а Ce-содержащая эвтектика  $[(Al)+Al_4Ce]$  имеет дисперсное строение.

Учитывая вышесказанное, представляется актуальным комплексное изучение эволюции фазового состава, структуры и свойств сплавов системы Al-Zn-Mg вследствие их совместного и отдельного легирования эвтектикообразующими элементами группы Ni, Ca, Ce, а также Fe и Si (основными примесями в марочных сплавах). Такое исследование позволит создать научную базу для разработки новых перспективных экономнолегированных литейных и деформируемых сплавов.

### **Цель работы**

Изучение фазового состава, характера кристаллизации, технологических и механических свойств сплавов на базе системы Al-Zn-Mg с эвтектикообразующими добавками (Fe, Ni, Ca, Ce) с целью разработки новых экономнолегированных материалов повышенной прочности, предназначенных для получения фасонных отливок и деформируемых полуфабрикатов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести расчетно-экспериментальный качественный и количественный анализ фазового состава многокомпонентных сплавов системы Al-Zn-Mg-(Fe, Ni, Ca, Ce, Si) в условиях равновесной и неравновесной кристаллизации.

2. Изучить формирование структуры сплавов данной системы в процессе литья и термомеханической обработки.
3. Изучить распределение элементов данной системы между алюминиевым твердым раствором (Al) и избыточными фазами.
4. Обосновать выбор составов литейных сплавов, обладающих показателем временного сопротивления более 300 МПа в литом состоянии.
5. Обосновать выбор составов деформируемых сплавов, обладающих показателем временного сопротивления более 500 МПа после полного цикла термомеханической обработки.
6. Провести сравнительный анализ базовых технологических и физико-механических свойств предлагаемых и марочных сплавов.

### **Научная новизна**

1. Расчетно-экспериментальными методами установлены фазовые превращения в сплавах системы Al-Zn-Mg-(Fe, Ni, Ca, Ce, Si). Определены концентрации элементов, при которых в условиях литья в металлические формы можно полностью связать железо (до 0,7 мас.% включительно) в фазы  $Al_9FeNi$ ,  $Al_{10}CaFe_2$  и  $Al_{10}CeFe_2$ , включения которых имеют компактную морфологию, а большую часть цинка и магния растворить в (Al).
2. Предложено строение четверной диаграммы Al-Zn-Ca-Fe в области алюминиевого угла, что позволило обосновать наличие равновесия между фазами  $Al_4Ca$ , где часть атомов алюминия замещена цинком, и  $Al_3Fe$ , что невозможно в тройной системе Al-Ca-Fe.
3. На примере модельных сплавов, содержащих 8%Zn и 3%Mg, показано, что кальций и кремний неизбежно связываются в фазу  $Al_2CaSi_2$ , которая имеет иглообразную морфологию, поэтому совместное наличие этих элементов следует ограничивать.
4. Показано, что при совместном введении железа и эвтектикообразующих добавок (Ni, Ca, Ce) литейные свойства существенно повышаются по сравнению с тройными (Al-Zn-Mg) сплавами, что обусловлено снижением эффективного интервала кристаллизации и частичного модифицирования зерен (Al).
5. На примере сплавов системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca) показана возможность получения ультрамелкодисперсной композитной структуры, содержащей более 10 об.% алюминидной фазы ( $Al_3Ni$  или  $(Al,Zn)_4Ca$ ) субмикронного размера, в условиях повышенной скорости кристаллизации (более  $10^2$  °C/с).
6. Показано, что эвтектические частицы фазы  $(Al,Zn)_4Ca$  препятствуют формированию зернограничных цепочек вторичных выделений Т фазы, что способствует переходу от хрупкого межзеренного к вязкому ямочному разрушению.

7. На примере модельных сплавов, содержащих 8%Zn и 3%Mg, показано, что в случае компактной морфологии включений кальцийсодержащих фаз  $((Al, Zn)_4Ca, Al_2CaSi_2$  и  $Al_{10}CaFe_2)$ , они не препятствуют получению качественных деформированных полуфабрикатов со степенью обжатия более 90%.

### **Практическая значимость**

1. Предложены составы высокопрочных литейных алюминиевых сплавов на основе систем Al-Zn-Mg-Ni-Fe, Al-Zn-Mg-Ca-Fe и Al-Zn-Mg-Ce-Fe, не требующие термообработки и обладающие временным сопротивлением на растяжение выше 300 МПа после гравитационного литья в кокиль (Патенты РФ 2691476, 2691475 и 2713526).

2. Предложена технология термомеханической обработки никелированных сплавов типа AZ6NF (ГОСТ4784-2019), включающая радиально-сдвиговую прокатку, для получения калиброванных длинномерных прутков, обладающих временным сопротивлением выше 600 МПа.

3. Предложены составы экономнолегированных кальцийсодержащих сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe и технология их термомеханической обработки, включающая продольную прокатку, позволяющая получать в листах временное сопротивление выше 500 МПа.

4. Предложены составы высокопрочных композиционных материалов на основе заэвтектических сплавов систем Al-Zn-Mg-Ca и Al-Zn-Mg-Ni, содержащих не менее 10 об.% армирующих частиц алюминидных фаз, для получения изделий способом быстрой кристаллизации. Обоснована возможность применения этих сплавов в технологии селективного лазерного сплавления.

Работа выполнена в рамках Соглашений №14.578.21.0220 и №14.578.21.0039 о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» и грантов российского научного фонда (РНФ) №14-19-00632П и №19-79-30025, а также гранта научной школы Президента РФ НШ 2513.2020.8.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Характер равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов систем Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni, Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca и Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ce, фазовый состав сплавов и морфология образующихся структурных составляющих.

2. Распределение элементов данных систем между алюминиевым твердым раствором (Al) и избыточными фазами.
3. Формирование структуры и свойств сплавов (содержащих 8%Zn и 3%Mg), совместно легированных Ca, Fe и Si, в процессе термомеханической обработки, включающей закалку и старение.
4. Обоснование выбора составов литейных сплавов, обладающих показателем временного сопротивления более 300 МПа в литом состоянии.
5. Обоснование выбора составов деформируемых сплавов, обладающих показателем временного сопротивления более 500 МПа после полного цикла термомеханической обработки.
6. Эволюция структуры и свойств никелина AZ6NF в процессе термомеханической обработки, включающей продольную и радиально-сдвиговую прокатку.
7. Обоснование состава сплавов с ультрамелкодисперсной композитной структурой, содержащей более 10 об.% алюминидной фазы, получаемых способами быстрой кристаллизации.

### **Апробация работы**

По результатам работы был выигран конкурс У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, 13 февраля 2017 г, г. Москва, НИТУ «МИСиС», а также «Всероссийский инженерный конкурс» в секции «Технологии материалов», 17 декабря 2019 г, г. Симферополь, КФУ им. В.И. Вернадского.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: VIII международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии», 16-20.11.2015, Москва, НИТУ «МИСиС»; Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху», 18.05.2016 г, Москва, МАМИ; Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», 21-24.11.2017, Москва, ИМЕТ РАН; Четвертый междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 27-30.11.2018, Москва, ИМЕТ РАН; VI Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2016» 22-25.11.2016, Москва, ИМЕТ РАН; METAL 2017 – 26th International Conference on Metallurgy and Materials, 24-26.05.2017, Чехия, Брно; Der 68. BHT-FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM, 07-09.06.2017, Германия, Фрайбергская горная академия; Der 69. BHT-FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM, 07-09.06.2018, Германия, Фрайбергская горная академия; Международная научно-техническая конференция

«Инновационные технологии в литейном производстве», 22-23.04.2019 Москва, МГТУ им. Баумана; METAL 2019 – 28th International Conference on Metallurgy and Materials, 22-24.05.2019, Чехия, Брно; XXV Конференция Алюминий Сибири, 16-20.09.2019, Красноярск.

### **Публикации**

По теме исследования опубликовано 12 работ в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus и перечень ВАК.

### **Достоверность научных результатов**

О достоверности и надежности полученных результатов свидетельствует хорошая корреляция между результатами математического моделирования в программе Thermo-Calc и физическим экспериментом, который выполнялся с использованием современного аналитического и испытательного оборудования. Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих ГОСТов. О надежности результатов свидетельствует повторяемость результатов, их сопоставимость с литературными источниками, а также публикации в реферируемых научных изданиях и представления полученных данных на тематических конференциях. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

### **Личный вклад автора**

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка публикаций по теме диссертации, а также списка литературы из 204 источников. Работа изложена на 198 страницах, содержит 116 рисунков и 43 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** приведено современное состояние исследований в области высокопрочных деформируемых и литейных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu), подходов к экономнолегированным сплавам, а также к сплавам, содержащим эвтектикообразующие элементы. Большинство работ по высокопрочным сплавам предлагает многоступенчатые режимы термообработки, включающие многочасовые изотермические выдержки, а химические составы исследуемых и промышленно-применяемых сплавов подразумевают ограничение примесей железа и кремния, а также ввод дорогостоящих (Sc, Ag) и небезопасных (Be) добавок.

Рассмотрены технологии получения деформированных полуфабрикатов и обоснована целесообразность применения радиально-сдвиговой прокатки. Установлены принципы выбора концентраций элементов в системе Al-Zn-Mg для разработки литейных и деформируемых композиций. Выявлено, что наиболее изученным представителем экономнолегированных сплавов на основе этой системы является сплав AZ6NF (ГОСТ 4784-2019) системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe на основе эвтектики [(Al)+Al<sub>9</sub>FeNi], что обуславливает перспективы разработки сплавов систем Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si и Al-Zn-Mg-Ce-Fe-Si на основе эвтектик, содержащих железосодержащие фазы Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub> и Al<sub>10</sub>CeFe<sub>2</sub>.

**Во второй главе** приведены составы экспериментальных сплавов, стратегия и методы исследования. Составы сплавов условно разделены на базовые композиции и композиции с никелем, кальцием и церием.

Сначала проводили расчетное изучение композиций систем Al-Zn-Mg-Ni-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ca-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ce-(Fe)-(Si) в программе Thermo-Calc software (база данных TTAL5 Al-Alloys v5.1 и TCA14.0). Результаты расчета сравнивали с результатами изучения сплавов, полученных в условиях литья и околоравновесной кристаллизации (кристаллизация в печи), а также с результатами прямого (термометр АКТАКОМ АТТ-2006 и термопара ХА) и дифференциального (Setaram Labsys DSC 1600) термического анализа.

Выплавку сплавов осуществляли в печах сопротивления Nabertherm K 1/13 и GRAPHICARBO с использованием в качестве шихтовых материалов чистых металлов и лигатур. В качестве основы применяли алюминий марок А99 и А7 (ГОСТ 11069-2001).

Образцы получали литьем в постоянные формы. Гравитационным литьем получали плоские слитки 10х20х180 мм и 15х60х180 мм, цилиндрические слитки 60х280 мм, а также прутковые заготовки по ГОСТ 1583-93. Для изучения литейных свойств сплавы заливали в карандашную пробу на горячеломкость. Было опробовано получение отливок способом



лить в разовые формы на основе химически-твердеющей смеси (ХТС). Химический состав отливок, полученных с каждой плавки, контролировался способом спектрального анализа на оптико-эмиссионном спектрометре ARL3460.

Деформированные полуфабрикаты получали горячей продольной прокатки слитков 15х60х180 мм при 400 °С на стане ДУО210 по схеме 15 мм→12 мм→10 мм→8 мм→6 мм→4 мм→2 мм. После отжига при 450 °С горячекатаные листы подвергали холодной прокатке на вальцах LM120 по схеме 2 мм→1,6 мм→1,3 мм→0,8 мм→0,5 мм. Цилиндрические слитки обтачивали до диаметра 40 мм и подвергали прокатке по схеме Ø40→Ø31→Ø24→Ø17→Ø14 мм на стане РСП 14-40. Проводилась термомеханическая обработка, где промежуточный отжиг перед холодной прокаткой проводили при температуре 450 °С с последующим охлаждением по разным режимам: на воздухе (ТМО-1), в воде (ТМО-2) и в печи (ТМО-3).

Термическую обработку проводили в муфельных печах SNOL 8,2/1100 и сушильном шкафу СНОЛ 3,5.5.3,5. Режим отжига литых заготовок составлял 450 °С, 3ч+(500-520) °С, 3ч. Литейные сплавы подвергались закалке в воде, а деформируемые – на воздухе.

Образцы для анализа микроструктуры полировали на установке АТМ Saphir360. Была проведена электрополировка (электролит – 4 части C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1 часть HClO<sub>4</sub> и 1 часть глицерина). Микроструктуру (включая зеренную структуру в поляризованном свете) изучали на световом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss. Подробные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2100.

Плотность определяли способом гидростатического взвешивания на установке с аналитическими весами AND HR – 202i и комплектом для определения плотности AD-1653. Измерение удельной электропроводности проводили с помощью вихретокового структуроскопа ВЭ-26НП. Устойчивость к коррозии определяли способом оценки поверхности и потери массы после выдержки образцов в течение 24 ч в растворе (58г/л хлористого натрия плюс 33%-ный раствор перекиси водорода) по ГОСТ 9.021-74.

Механические свойства определяли способом измерения твердости по Виккерсу по на установке METKON DUROLINE MH-6 и испытания на растяжение на машине Z250 Zwick/Roell.

**В третьей главе** приведены результаты расчетно-экспериментального исследования фазового состава модельных сплавов систем Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni, Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca и Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ce.

Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni. В никелине состава Al<sub>17</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe кристаллизация сопровождается формированием фазы Al<sub>9</sub>FeNi по эвтектической реакции [L→(Al)+Al<sub>9</sub>FeNi]. Для этого необходимо поддерживать соотношение Ni/Fe не менее 1,1. Во избежание образования фазы Mg<sub>2</sub>Si, количество кремния не должно превышать ~0,1%. Подтверждено наличие высокой температуры равновесного солидуса (около 550°C), что позволяет проводить фрагментирующий отжиг. При этом, неравновесный интервал кристаллизации довольно велик (около 160°C) и заканчивается превращением [L→(Al)+Al<sub>9</sub>FeNi+T] (рис.1).

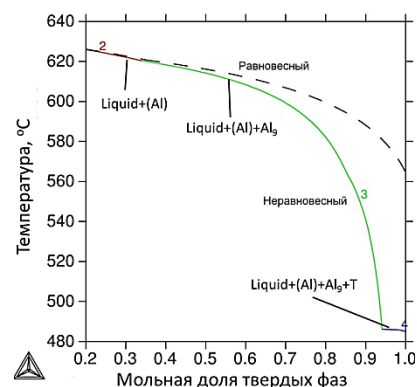


Рис.1 - Кривая по модели Scheil-Goulliver сплава Al<sub>17</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe

Температура неравновесного солидуса (~483°C) и температура сольвуса ~420 °C свидетельствует о широком интервале нагрева для закалки.

Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca. В этой системе возможно формирование семи фаз, среди которых три фазы содержат кальций ((Al, Zn)<sub>4</sub>Ca, Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>).

Система Al-Zn-Ca-Fe. Экспериментальные сплавы содержали 2% и 6%Ca, 0,4% и 1%Fe, а количество цинка варьировалось от 0,5% до 10%. Всего исследовали 12 сплавов. Повышение количества цинка влияет на расширение области [L+(Al)+Al<sub>3</sub>Fe+Al<sub>4</sub>Ca], что приводит к снижению температуры солидус. При 2%Ca и 0,4%Fe, при 2%Zn она составляет ~608 °C (рис.2а), при 5%Zn – 602 °C, при 10%Zn – 590 °C (рис.2б). В сплаве Al<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Ca<sub>0,4</sub>Fe (рис.2в) разница между расчетной и фактической температурой, соответствующей появлению площадки при термоанализе, составляет 5 °C, в то время как при 2%Zn она повышается до 15 °C, а при 10%Zn – до 28 °C (рис.2г).

При 2%Ca и 0,4%Fe увеличение количества цинка до 5%Zn, приводят к сохранению трещиностойкости на уровне показателя горячеломкости (ПГ) равном 3 мм, а при 10%Zn литейные свойства деградируют (ПГ=8мм).

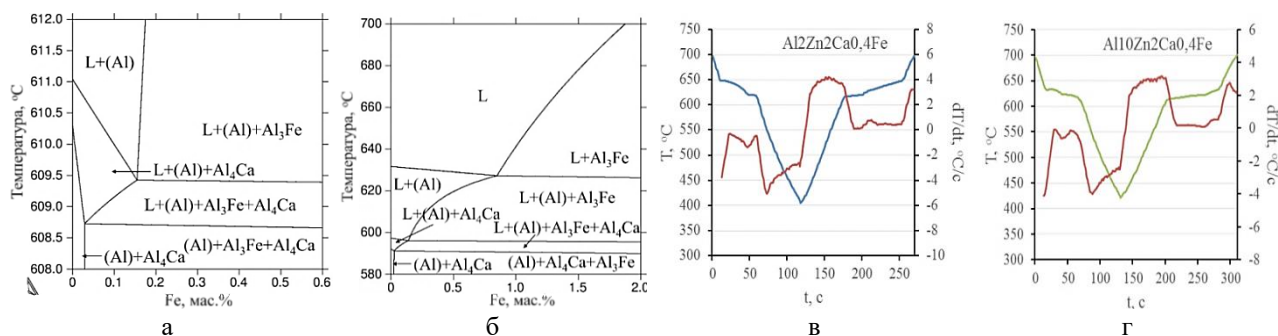


Рис.2 - Политермические разрезы системы Al-Zn-Ca-Fe при 2%Ca, 2%Zn (а), при 2%Ca, 10%Zn (б) и кривые охлаждения сплавов Al<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Ca<sub>0,4</sub>Fe (в) и Al<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub>Ca<sub>0,4</sub>Fe (г)

Аналогичные результаты показали и сплавы с 6%Ca и 0,4%Fe. На основании сравнения результатов со свойствами сплавов Al10Si0,4Fe (ПГ= 6 мм), Al6Ni0,4Fe (ПГ=10 мм) и Al8Ce0,4Fe (ПГ=3 мм) показано, что эффективность введения кальция при повышении литейных свойств не хуже, чем у других эвтектикообразующих элементов.

В сплаве Al2Ca0,4Fe после кристаллизации в печи происходит формирование фазы  $Al_{10}CaFe_2$  (рис.3а). В результате добавки цинка структура резко огрубляется и частиц тройной фазы с железом не наблюдается (рис. 3б). Таким образом, структура состоит из трехфазной эвтектики  $[(Al)+Al_3Fe+(Al,Zn)_4Ca]$ . Микроструктуры отливок, полученных литьем в кокиль, свидетельствуют о значительном диспергировании структуры в результате высокой скорости охлаждения (рис. 3в).

С увеличением количества цинка наблюдается фрагментация алюминидов. В результате отжига по всех сплавах алюминиды приняли округлую форму. МРСА, области эвтектики в сплаве Al5Zn2Ca0,4Fe свидетельствует о полном вхождении в нее железа (рис. 3г). Соответственно, можно полагать, эта область соответствует эвтектике  $[(Al)+Al_{10}CaFe_2+(Al,Zn)_4Ca]$ .

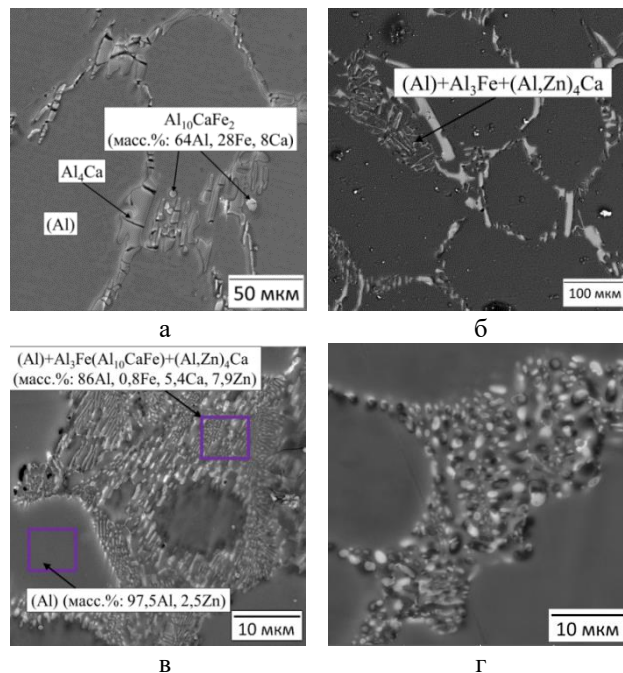


Рис.3 – Микроструктуры после кристаллизации в печи: а – Al2Ca0,4Fe, б – Al5Zn2Ca0,4Fe; микроструктуры отливок: а – Al5Zn2Ca0,4Fe литой; б – Al5Zn2Ca0,4Fe после термообработки

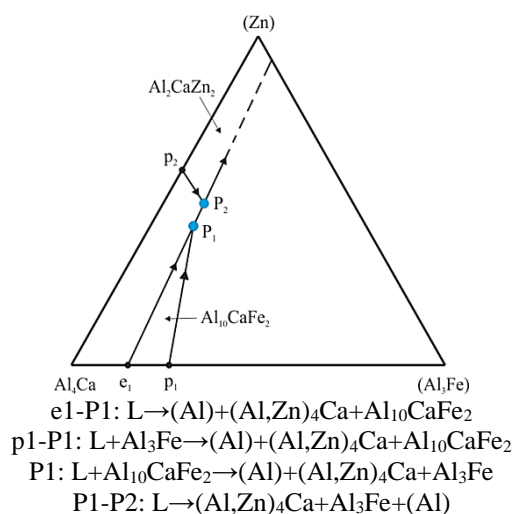


Рис.4 - Фазовая диаграмма Al-Zn-Ca-Fe

На основании изучения сплавов с 6%Ca была построена диаграмма распределения фаз в системе Al-Zn-Ca-Fe (рис.4). Сплав Al6Ca0,4Fe после кристаллизации в печи содержит фазу  $Al_{10}CaFe_2$ , которая образуется по следующему маршруту:

- (1)  $L \rightarrow (Al)$ ;
- (2)  $L \rightarrow (Al) + (Al,Zn)_4Ca$ ;
- (3)  $L \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca$ .

При добавлении 2%Zn в структуре уже содержится фаза  $Al_3Fe$ , а также первичные кристаллы  $(Al,Zn)_4Ca$ . Кристаллизация проходит в последовательности:

- (1)  $L \rightarrow (Al,Zn)_4Ca$ ;
- (2)  $L \rightarrow Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca$ ;
- (3)  $L \rightarrow Al_{10}CaFe_2 \rightarrow (Al) + (Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe$ .

В то же время в структуре сплава с 0,5%Zn после кристаллизации в печи надежно выявляются включения фазы  $Al_{10}CaFe_2$ .

Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe. Было получено 10 сплавов, содержащих 6-12%Zn, 3%Mg, 0-2%Ca и 0,25-1%Fe. Температуры равновесного солидуса одинаковы в сплавах с 6%Zn и составляют ~550 °C. Сплавы с 12%Zn заканчивают равновесную кристаллизацию с формированием Т фазы при ~480 °C, что свидетельствует о невозможности проведения термообработки без пережога. В оптимальном сплаве  $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$  в результате двухступенчатого отжига прошла сфероидизация алюминидов.

После коррозионных испытаний сплавы с кальцием обладают светлой поверхностью, а поверхность сплавов без кальция имеет тёмно-серый цвет. Также показано, что сплавы с кальцием имеют изменение массы менее 0,1%, что меньше показателя сплава АК12М2 в 6 раз.

Из анализа кривых упрочнения (рис.5) показано, что твердость зависят от содержания железа в сплаве. Цинк растворяется в фазе  $Al_4Ca$ , но кальций расходуется на формирование фазы  $Al_{10}CaFe_2$ , что приводит к повышению цинка в твердом растворе.

Система Al-Zn-Mg-Ca-Si. Расчеты и экспериментальные работы были выполнены применительно к сплавам  $Al-8\%Zn-3\%Mg-(1-2\%Ca)$ . При 0,5%Si и более 0,5%Ca под равновесным солидусом располагается область, где отсутствует фаза  $Mg_2Si$  -  $[(Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2]$  (рис. 6а). Чтобы попасть в эту область нужно проводить закалку с температуры 520°C, которая при 1%Ca и 2%Ca позволит оставить в

структуре только кальцийсодержащие интерметаллиды. В отличие от сплава  $Al_8Zn_3Mg_1Ca$ , где включения фазы  $(Al,Zn)_4Ca$  компактны (рис.6б), в сплаве  $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Si$  формируются также фазы  $Mg_2Si$  и  $Al_2CaSi_2$  (рис. 6в). Последняя имеет игольчатую морфологию и ее включения не способны сфероидизироваться при отжиге при 520 °C. Аналогично эффекту совместного введения кальция и железа, совместное

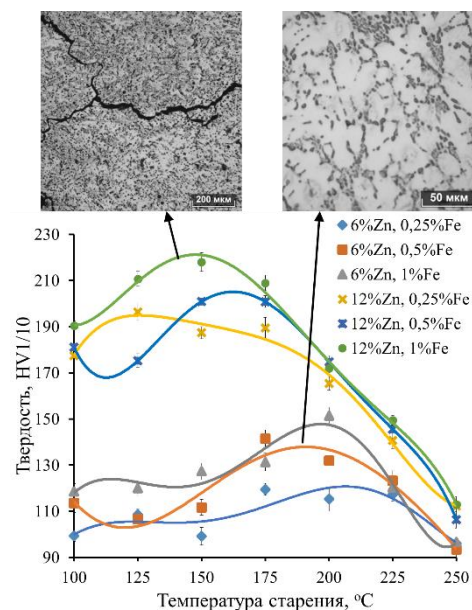


Рис.5 - Зависимость твердости от температуры старения сплавов на основе системы Al-Zn-3%Mg-2%Ca-Fe



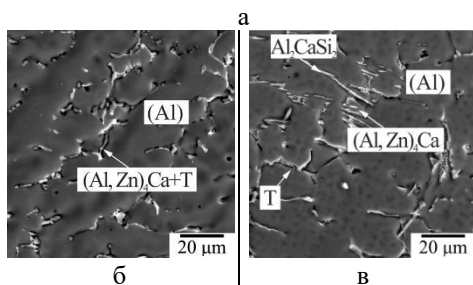
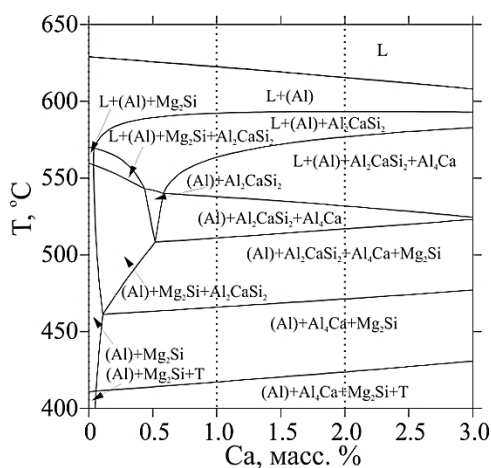


Рис.6 - Политермический разрез системы Al-Zn-Mg-Ca-Si (8%Zn, 3%Mg, 0,5%Si) (а) и литая структура сплавов Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca (б), Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Si (в)

легирование кальцием и кремнием позволяет сохранить значительное количество цинка и магния в твердом растворе (Al), что восстанавливает эффект упрочнения. Учитывая то, что, включения фазы Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub> имеют иглообразную морфологию, к легированию кремнием сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca следует относиться рационально.

Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si. Для изучения были выбраны сплавы на основе базовой системы Al-8%Zn-3%Mg, отдельно и совместно легированные 0,5%Fe, 0,5%Si и 1-2%Ca. При кристаллизации сплава, содержащего Ca, Fe и Si, фазы формируются по реакциям:  $[L \rightarrow (Al) + Al_3Fe]$ ,  $[L \rightarrow (Al) + Al_3Fe + Al_2CaSi_2]$  и  $[(Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe + Al_2CaSi_2]$ . Анализ ДСК показал, что пики в сплаве Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si отвечают реакциям, по которым образуются фазы Al<sub>3</sub>Fe и Mg<sub>2</sub>Si (рис. 7а). В сплаве с 1%Ca высокотемпературный пик, вероятно, отвечает формированию фазы Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub>, а

пик при ~565 °C – фаз Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub> и (Al,Zn)<sub>4</sub>Ca (рис. 7б).

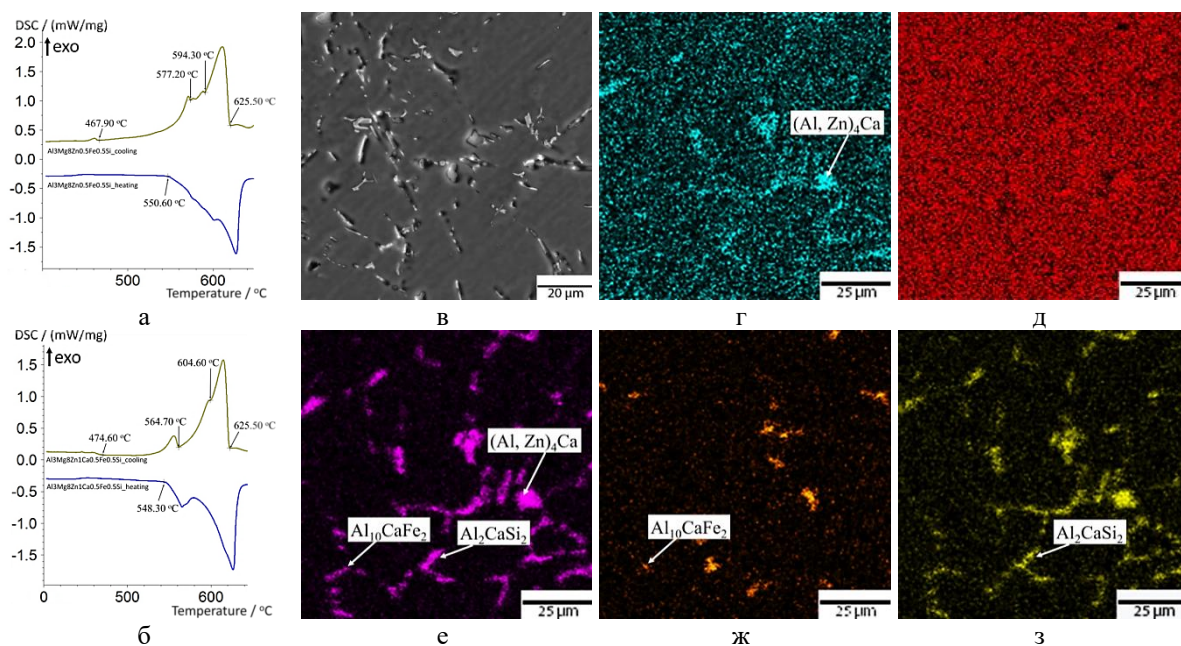


Рис.7 – Кривые ДСК: а - сплав Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si; б - Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si; структура сплава Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si после отжига (в) и карты распределения элементов (МРСА): г – Zn; д – Mg; е – Ca; ж – Fe; з – Si

Обработка 450°C,3+520°C/вода приводит к растворению частиц Т фазы. Сплав Al<sub>18</sub>Zn<sub>3</sub>Mg становится однофазным, а в остальных сплавах присутствуют включения фаз с Ca, Fe и Si. Большую часть включений в сплаве Al<sub>18</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si представляют частицы фазы Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>, о чем свидетельствует микроструктура после гомогенизационного отжига (рис. 7в) и карты распределения элементов (рис. 7 г, д, е, ж, з).

Система Al-Zn-Mg-Ce-Fe-Si. В системе возможно существование четырех фаз с церием – Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>(Al<sub>4</sub>Ce), Al<sub>10</sub>CeFe<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>CeSi<sub>2</sub> и Al<sub>3</sub>Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Исследование было сосредоточено на матричной системе Al-5,5%Zn-1,5%Mg. Все сплавы, содержащие до 4%Ce, заканчивают кристаллизацию в области [(Al)+Al<sub>4</sub>Ce+MgZn<sub>2</sub>]. Равновесный интервал кристаллизации составляет менее 50 °C и не изменяется в результате добавки до 1%Fe. Температура равновесного солидуса составляет ~600 °C, что позволяет проводить сфероидизирующий отжиг. С добавкой ~0,4%Si в сплав Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce температура солидус резко снижается до уровня 550 °C, а кристаллизация заканчивается в области [(Al)+Al<sub>4</sub>Ce+MgZn<sub>2</sub>+Mg<sub>2</sub>Si].

Выявлено, что при 1%Ce и 0,5%Fe структура состоит из конгломератов эвтектики [Al<sub>4</sub>Ce+Al<sub>10</sub>CeFe<sub>2</sub>+(Al)], что стало возможным благодаря относительно высокой скорости кристаллизации, так как образец сплава Al<sub>5,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Mg<sub>1</sub>Ce<sub>0,5</sub>Fe после охлаждения в печи, имеет грубую микроструктуру с включениями фаз Al<sub>4</sub>Ce и Al<sub>3</sub>Fe.

Показано, что фаза Al<sub>4</sub>Ce имеет область гомогенности по цинку, в частности содержит при таких концентрациях ~26%Zn. В таком случае в системе вероятно прохождение перитектической реакции [L→Al<sub>10</sub>CeFe<sub>2</sub>→(Al)+(Al,Zn)<sub>4</sub>Ce+Al<sub>3</sub>Fe].

В четвертой главе были рассмотрены перспективные сплавы для применения в литом состоянии. Ключевой целью является достижение максимального растворения цинка и магния в твердом растворе (Al) в результате литья и достижение компактной формы алюминидов с никелем, кальцием и церием.

Формирование структуры сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg. В результате заливки группы базовых сплавов, а также сплавов с добавками 1%Ni (Ca, Ce) и 0,5%Fe, было выявлено, что склонность к горячеломкости снижается на одну ступень (16 мм против 14 мм). Результаты можно объяснить эффектом снижения эффективного интервала кристаллизации (ЭИК), который составляет разницу между температурой начала линейной усадки (~85% твердой фазы) и температурой солидус (483 °C). По сравнению с базовым сплавом, сплавы с 1%Ca имеют на 10 °C меньшую температуру ликвидус, а также на 30 °C меньший ЭИК. В сплавах Al<sub>5,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Mg<sub>1</sub>Ni<sub>0,5</sub>Fe и Al<sub>5,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Mg<sub>1</sub>Ce<sub>0,5</sub>Fe значения ЭИК равны 116 и 104 °C, чего оказалось достаточным для снижения трещино-

стойкости. С другой стороны, сплав Al5,5Zn1,5Mg1Ca имеет ПГ=16 мм.

Железо способствует модифицированию зерен (Al). Структура базового сплава содержит зону (~2–5 мм) столбчатых зерен, а сплава с кальцием и железом – мелкозернистую структуру (рис. 8). Такой эффект подтверждает не только принципиальную возможность, но и целесообразность использования железосодержащего сырья.

Анализ структур сплавов Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe (рис.10а), Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe (рис. 9б) и Al5,5Zn1,5Mg1Ce0,5Fe (рис. 9в), а также сплавов АМГблч (рис.9г), АМ4,5Кд (рис. 10д) и АК12М2 (рис. 9е) показал, что учитывая экономность легирования новые сплавы имеют преимущество перед стандартными сплавами.

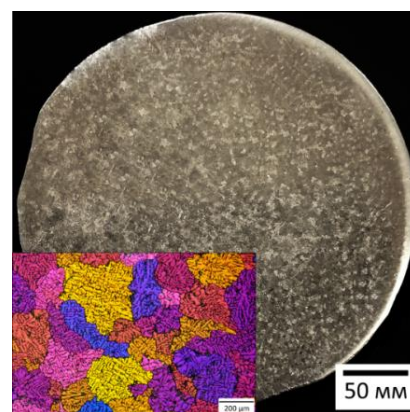


Рис.8 - Зеренная структура сплава Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe

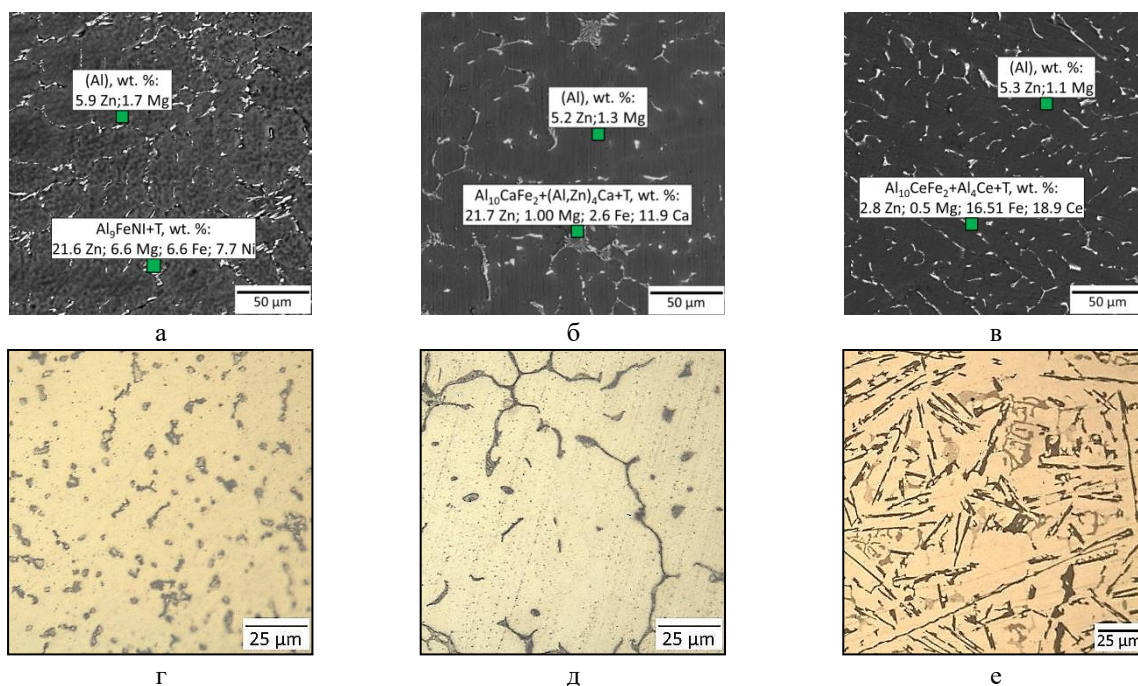


Рис.9 – Микроструктуры сплавов в литом состоянии: а – Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe; б - Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe; в - Al5,5Zn1,5Mg1Ce0,5Fe; г - АМГблч; д - АМ4,5Кд; е - АК12М2

Механические свойства сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg. Были получены механические свойства в литом состоянии отливок с различным содержанием элементов (табл. 1). Результаты обосновали концентрации сплава с кальцием, а именно: 5-6%Zn, 1,2-1,8%Mg, 0,6-1,4%Ca и 0,4-0,7%Fe; и с церием: 5-6%Ce, 1,2-1,8%Mg, 1-2%Ce, 0,4-0,8%Ce, где показатель временного сопротивления выше 300 МПа. Все значения превышают свойства силуминов и магналиев.



Табл.1 – Механические свойства в литом состоянии

№	Сплав	$\sigma_B$ , МПа <sup>1</sup>	$\sigma_{0,2}$ , МПа <sup>1</sup>	$\delta$ , % <sup>2</sup>
1	Al4Zn0,5Mg0,3Ca0,2Fe	182	120	15,4
2	Al5Zn1,8Mg0,6Ca0,4Fe	320	215	5,0
3	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe	340	222	5,6
4	Al6Zn1,2Mg1,4Ca0,7Fe	346	231	6,1
5	Al7Zn2,5Mg2Ca1Fe	247	193	1,2
6	Al4Zn0,5Mg0,5Ce0,2Fe	182	120	17,2
7	Al5Zn1,8Mg2Ce0,8Fe	325	180	11,2
8	Al5,5Zn1,5Mg1,5Ce0,6Fe	310	170	12,5
9	Al6Zn1,2Mg1Ce0,4Fe	315	165	14,3
10	Al7Zn2,5Mg3Ce1Fe	235	210	2,3
11	Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe	337	225	6,4
12	Al4Mg [ГОСТ1583-93]	216	150	2,0
13	AMg6лч [ГОСТ1583-93]	245	180	5,0
14	AK12M2 ГОСТ[1583-93]	200	120	2,0

стандартное отклонение:

<sup>1</sup>не более 10 МПа; <sup>2</sup>не более 0,6%

Перспективы повышения содержания примесных элементов в сплавах на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg. Было показано, что легирование сплавов системы Al-Zn-Mg кальцием, повышает ресурсы повышения концентраций примесных элементов, в частности железа, кремния и марганца показана за счет их связывания в кальцийсодержащие фазы. Обоснована возможность получения дисперсной структуры в сплаве, содержащем 1%Ca, 0,5%Fe, 0,5%Si и 0,5%Mn.

Алюмоматричные композиты на основе систем Al-Zn-Mg-(Ni, Ca), получаемые способами быстрой кристаллизации. Описаны результаты изучения околоэвтектических (4%Ni и 4%Ca) и заэвтектических (7%Ni и 7%Ca) сплавов на основе систем Al-8(5,5)%Zn-3(1,5)%Mg, полученных быстрой кристаллизацией, в частности литьем тонкой пластины, спиннингованием и селективным лазерным плавлением (СЛП). Количество интерметаллидов  $Al_3Ni$  и  $(Al, Zn)_4Ca$  линейно зависит от концентрации никеля и кальция. В сплаве с 7%Ni доля алюминидов составляет 12,8%, а в сплаве с 7%Ca - 30,2%. Результаты теста на горячеломкость показали высокую эффективность никеля (сплав Al8Zn3Mg7Ni ПГ=12мм). Для обоснования механизма снижения горячеломкости были использованы кривые

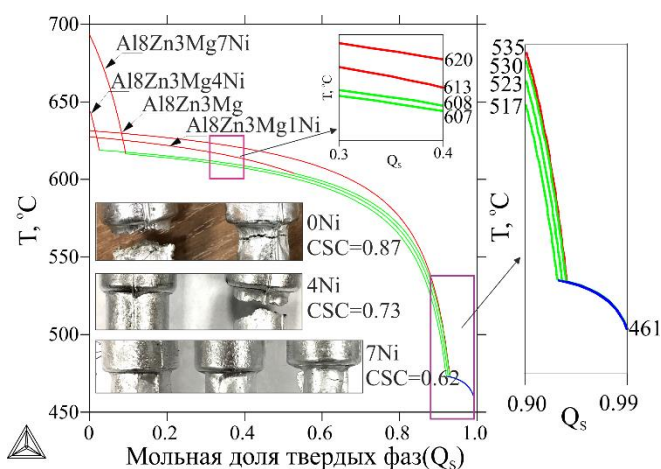


Рис.10 – Расчет коэффициента CSC

по Scheil-Goulliver (рис. 10). Наглядным представляется обоснование способом расчета коэффициента склонности к трещинообразованию (CSC) по формуле (1):

$$CSC = \frac{T_{0,9} - T_{0,99}}{T_{0,4} - T_{0,9}}, \text{ где} \quad (1)$$

$T_{0,9}$  – температура образования 90% твердой фазы

$T_{0,99}$  – температура образования 99% твердой фазы

$T_{0,4}$  – температура образования 40% твердой фазы



Из результатов расчета можно видеть, что значение CSC значительно снижается с добавлением никеля. В результате литья тонкой пластины ( $\sim 10^2$  °C/с) в заэвтектических сплавах формируется квазиэвтектическая структура, в которой частицы имеют субмикронный размер. После спиннингования сплава Al8Zn3Mg7Ni размер алюминидов Al<sub>3</sub>Ni составляет около 80 нм (рис.11).

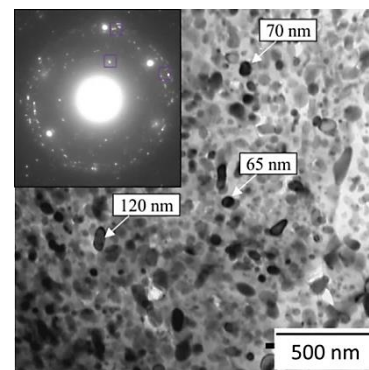


Рис.11 – Тонкая структура (ПЭМ) сплава Al8Zn3Mg7Ni после спиннингования

В результате быстрой кристаллизации образуется пересыщенный твердый раствор, что способствует упрочнению в результате старения без предварительной закалки. Наибольший эффект от старения достигается в сплаве Al8Zn3Mg7Ni (T6 - >200 HV).

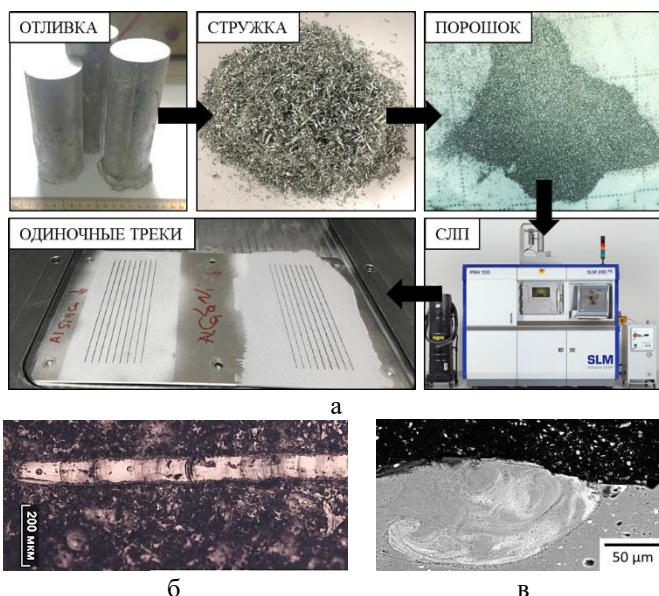


Рис.12 - Эксперимент СЛП одиночных треков: а – схема эксперимента; б – панорамный вид трека; в – профильный вид трека

Способом сканирования треков на машине SLM Solution 280 показано, что возможно получить относительно качественный трек (при 250 Вт и 250 мм/с), в котором отсутствуют дефекты (рис.12).

В пятой главе оценивали влияние термообработки на структуру сплавов, содержащих 8%Zn и 3%Mg.

Распределение выделений цинк- и магнийсодержащих фаз в структуре сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca). Были проведены симуляционные эксперименты: охлаждение в печи после отжига и перестаривание при 300 °C на сплавах, содержащих 0,5% и 2% Ni(Ca). В базовом сплаве эти включения выделяются в виде сплошных зернограницных цепочек. С добавкой 0,5% Ca(Ni) размер этих цепочек снижается до субмикронного уровня, а с добавкой 2% Ca(Ni) частицы Т фазы равномерно распределяются внутри зерен (рис. 13).

По результатам эксперимента можно сделать вывод о высокой эффективности кальция при обеспечении равномерности распределения вторичных выделений Zn- и Mg-содержащей фазы.

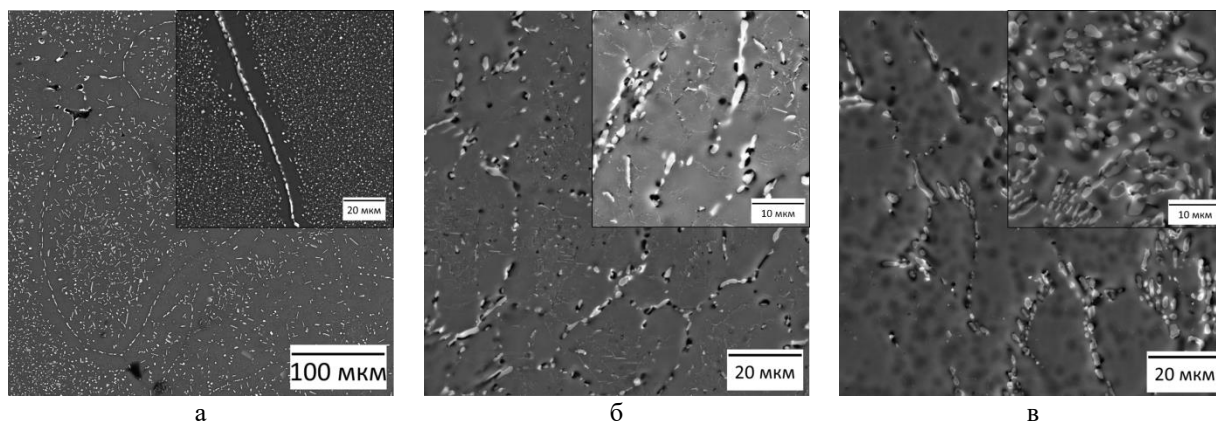
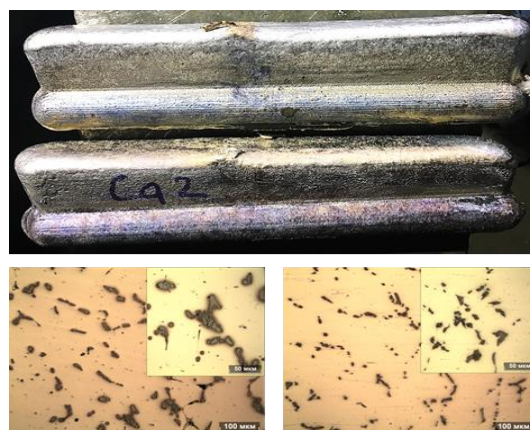


Рис.13 - Микроструктуры после обработки 450 °С,3ч+500 °С,3ч/печь: а – Al8Zn3Mg; б - Al8Zn3Mg2Ni; в - Al8Zn3Mg2Ca

Структура и свойства кокильных отливок из сплавов на основе системы Al-8%Zn-3%Mg. При анализе структур сплавов Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si и Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si, подвергнутых аналогичной симуляционной обработке, показан схожий результат: в сплаве с 1%Ca зернограницных выделений не наблюдается, а внутризеренные выделения слишком малы для выявления способом СЭМ. Несмотря на частичную фрагментацию интерметаллидов, механические свойства отливок из сплава Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si крайне низки ( $\sigma_b < 380$  МПа  $\delta < 0,5\%$ ), как в состоянии Т4 так и в состоянии Т6. Аналогичный результат был получен также и на сплаве Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe, несмотря на то, что структура после отжига 450 °С, 3ч+520 °С, 3ч/вода содержит глобулярные включения. В состоянии Т4 наилучшие свойства составляли  $\sigma_b = 380$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 337$  МПа и  $\delta = 0,8\%$ , а в состоянии Т6 – 411 и 0,1% (предел текучести не обнаружен). Наиболее вероятно что, такие свойства стали следствием низкого качества отливок. Подходящим путем решения этой проблемы может стать уменьшение цинка и магния, например, до уровня 6,5% и 2,5%.

Перспективные композиции для литья в разовые формы. Было показано, что содержание эвтектикообразующего элемента и железа, оптимальное для литья в постоянные формы, не пригодно для сплава, получаемого литьем в разовые формы, что обусловлено малой скоростью кристаллизации и огрублением интерметаллидов. Исходя из этого, за перспективные были приняты композиции никелина Al6,5Zn2,5Mg0,4Ni0,2Fe и сплава Al6,5Zn2,5Mg0,4Ca0,2Fe. При таких концентрациях никеля и кальция включения фаз Al<sub>9</sub>FeNi и (Al, Zn)<sub>4</sub>Ca фрагментируются и



Al6,5Zn2,5Mg0,4Ni0,2Fe Al6,5Zn2,5Mg0,4Ca0,2Fe  
Рис.14 – Отливки, полученные литьем

в разовые формы и микроструктуры после гомогенизации

частично сфероидизируются после отжига. Такая структура выглядит оптимальной для получения приемлемых механических характеристик (рис.14).

В шестой главе были рассмотрены структура и свойства деформированных полуфабрикатов из никалинов и кальцийсодержащих сплавов.

Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из высокопрочных никалинов. На примере образцов, полученных продольной прокаткой, показано, что на всех этапах

термодеформационной обработки сплава AZ6NF ( $\text{Al}_{6,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,15}\text{Zr}$ ) железо связано в частицы фазы  $\text{Al}_9\text{FeNi}$ . Эти включения, а также вторичные частицы Т фазы не препятствуют деформации. Было показано получение

вязкого характера разрушения (рис.15) и конкурентоспособность механических свойств никалинов (средние значения в состоянии Т1:  $\sigma_{\text{в}} = 536 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 509 \text{ МПа}$  и  $\delta = 2,2\%$ ).

Была рассмотрена радиально-сдвиговая прокатка никалина AZ6NF ( $\text{Al}_{17}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{0,7}\text{Ni}_{0,55}\text{Fe}_{0,15}\text{Zr}$ ).

В микроструктуре прутка конечного сечения (рис. 16,  $\mu = 8,16$ ) структура отличается градиентностью и содержит равномерно распределенные алюминиды размером до 5 мкм. Зеренная структура в центре образца в состоянии Т вытянута в направлении оси прокатки, что свидетельствует о не прохождении рекристаллизации. Ширина зоны ИПД на периферии образца составляет не более 300 мкм. Поверхностный слой имеет мелкозернистую рекристаллизованную структуру со средним размером кристаллитов ~10-25 мкм. В этой же области методом EBSD было выявлено 27% зерен с размером ~0,5 мкм. Метод РСП позволяет получать конкурентоспособные механические свойства (средние значения в состоянии Т1:  $\sigma_{\text{в}} = 605 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 551 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 5,5\%$ ).

Продольная прокатка кальцийсодержащих сплавов. В работах проводили прокатку сплавов  $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}$ ,  $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ ,  $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{1}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$  и  $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{2}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ . Прокатка сплава с 2%Ca привела к разрушению при степени обжатия 60%, в то время как прокатка других сплавов не вызвала затруднений.

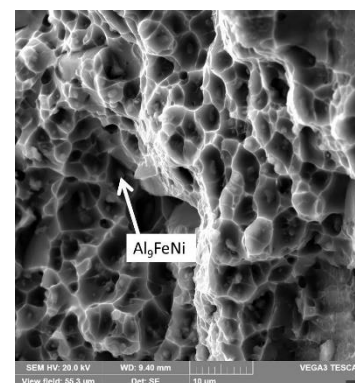


Рис.15 – Фрактограмма разрушения листа из никалина AZ6NF (Т1)

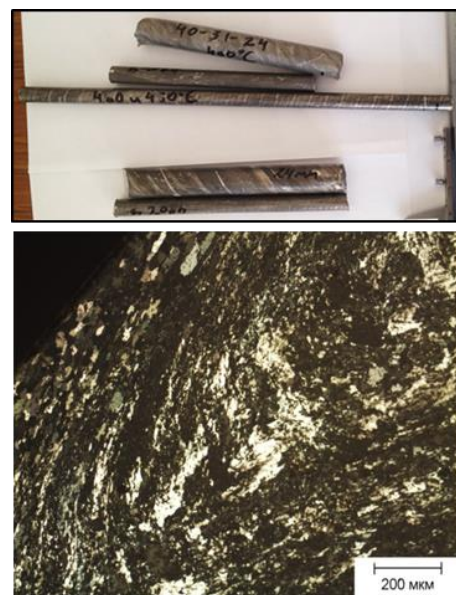


Рис.16 – Прутки после РСП и зеренная структура никалина AZ6NF ( $\mu = 8,16$ )



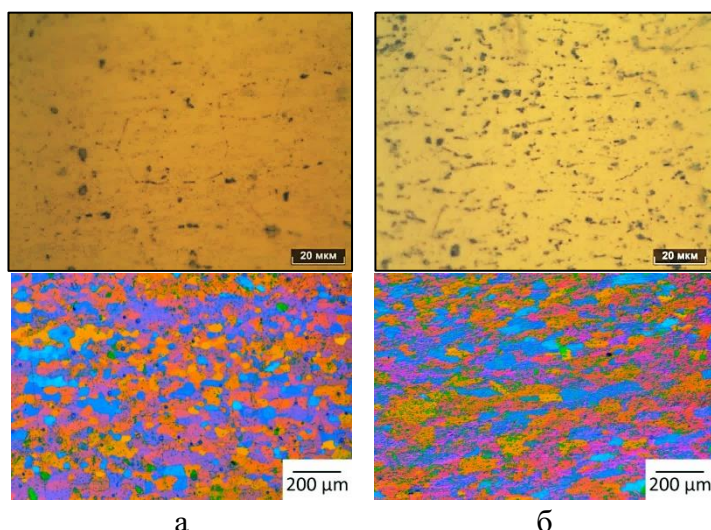


Рис.17 – Микроструктуры горячекатаных листов после отжига 450 °С, 1ч/воздух: а - Al8Zn3Mg; б - Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si

Выявление затруднительно из-за высокого количества интерметаллидов (рис. 17б). Анализ зеренной структуры показал рекристаллизованную структуру в сплаве Al8Zn3Mg после отжига при 450 °С, в то время как структура сплава Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si остается вытянутой, что объясняется наличием большего количества интерметаллидных фаз и закреплением ими границ кристаллитов.

Механические свойства сплава Al8Zn3Mg в состоянии Т1 крайне низки ( $\sigma_b \sim 340$  МПа). Несмотря на низкий показатель относительного удлинения в остальных сплавах (0,3-0,6%), значения предела текучести близки к значениям предела прочности, которые составляют  $\sim 530-560$  МПа.

Высокая доля интерметаллидов, содержащих Ca, Fe, Si не препятствовала получению холоднокатаных листов (рис.18) со степенью обжатия более 90%. Изменение твердости в зависимости от старения листов, полученных по маршруту ТМО-1 показало, что добавка 1%Ca не позволяет в полной мере обеспечить преимущество в упрочнении в состоянии Т1 ( $\sim 175$  НВ). Тем не менее, полученная тонкая структура показывает равномерное распределение дисперсоидов в структуре (рис.19а), что позволяет судить о возможности получения высоких механических характеристик. На основании результатов измерения твердости были выбраны режимы термообработки Т, Т1 (200 °С, 3ч) и Т3 (200 °С, 3ч+225 °С, 3ч).

Микроструктуры горячекатаных образцов наследуют структуру исходной литой заготовки. В сплаве с Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si обнаруживаются кластеры скелетообразной морфологии, а в сплаве с кальцием - сфероидной морфологии. После отжига 450 °С, 1ч/воздух (ТМО-1) в структуре листов сплавов Al8Zn3Mg и Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si видны выделения Т фазы по границам зерен (рис. 17а), а в сплаве Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si ее выявление

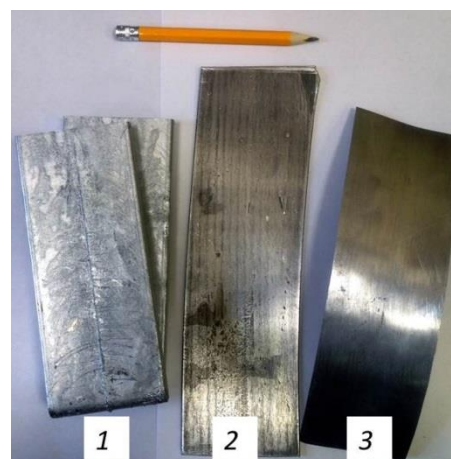


Рис.18 – Общий вид слитка (1), горячекатаного листа (2) и холоднокатаного листа (3)

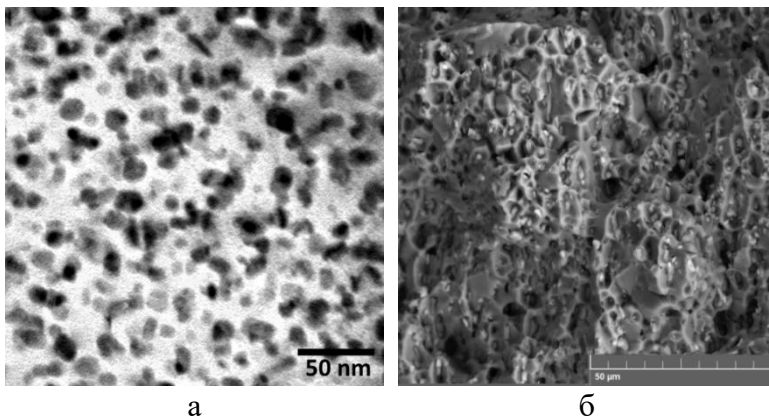


Рис.19 – Тонкая структура образца в состоянии T1 (а) фрактограмма разрушения образца в состоянии T3 (б) сплава  $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$  после ХП

В состояниях T и T1 временное сопротивление базового сплава составляет 179 и 397 МПа, сплава  $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$  – 276 и 497 МПа, а сплава  $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$  – 354 и 545 МПа соответственно. При этом многие образцы из сплавов без кальция разрушились до достижения состояния упругости.

С другой стороны, после обработки по режиму T3 пластичность сплава с кальцием ( $\delta \sim 10\%$ ) более чем в 5 раз превосходит пластичность сплавов сравнения при прочностных свойствах  $\sigma_{0,2} = 324$  МПа и  $\sigma_b = 387$  МПа, что свидетельствует о повышении вязкости вследствие добавки кальция в состоянии T3 (рис.19б).

Показана возможность регулирования свойств в зависимости от режимов термомеханической обработки. В частности, наилучшей пластичности и стабильности свойств удастся добиться в состояниях T и T3. Наибольшие прочностные свойства были достигнуты после прокатки свежезакаленной заготовки ( $\sigma_b \sim 680$  МПа;  $\sigma_{0,2} > 660$  МПа), а наилучшие сочетания прочности и пластичности в образцах, обработанных по режимам T, T1 и T3 были достигнуты (средние значения):  $\sigma_b = 460$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 400$  МПа и  $\delta = 2,4\%$  (ГП+450 °C, 1ч/вода+ХП+450 °C, 1ч/вода (T));  $\sigma_b = 540$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 500$  МПа и  $\delta = 3\%$  (ГП+450 °C, 1ч/печь+ХП+450 °C, 1ч/вода+175 °C, 3ч (T1));  $\sigma_b = 440$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 380$  МПа и  $\delta = 3,9\%$  (ГП+450 °C, 1ч/печь+ХП+450 °C, 1ч/вода+225 °C, 3ч(T3)).

Оптимизация состава деформируемых кальцийсодержащих сплавов. На основании результатов был обоснован состав оптимизированного сплава, в котором содержится кремний, цинк и магний на уровне не более 0,1%, 7% и 2,5%. На примере этого сплава показана возможность достижения стабильных свойств в состоянии T1, в частности в горячекатаных листах средние значения составляли  $\sigma_b = 520$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 510$  МПа и  $\delta = 10\%$ ; а в холоднокатаных листах  $\sigma_b = 490$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 470$  МПа и  $\delta = 5\%$ . Холоднокатаный лист содержит частицы интерметаллидов размером 1-3 мкм, равномерно распределенные по матрице. Признаков скопления частиц в кластеры или в виде характерной строчечной структуры не обнаружено.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были проведены расчетно-экспериментальные исследования, направленные на установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и свойствами сплавов систем Al-Zn-Mg-Ni-Fe-Si, Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si, Al-Zn-Mg-Ce-Fe-Si в виде отливок и деформированных полуфабрикатов.

1. Показано, что в сплавах вышеуказанных систем можно связать железо в тройные фазы  $\text{Al}_9\text{FeNi}$ ,  $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$  и  $\text{Al}_{10}\text{CeFe}_2$ , включения которых имеют компактной морфологию, в отличие от иглообразных включений фазы  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . Эти фазы образуются по эвтектическим реакциям  $[\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_9\text{FeNi}]$ ,  $[\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2 + (\text{Al,Zn})_4\text{Ca}]$  и  $[\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{10}\text{CeFe}_2 + (\text{Al,Zn})_4\text{Ce}]$ , при содержании железа до ~0,7 мас.% и превышающем эту концентрацию количество эвтектикообразующего элемента. В сплавах с кальцием и церием тройные фазы образуются только при условии достаточно высокой скорости охлаждения.

2. Кремний в сплавах указанных систем следует рассматривать как вредную примесь из-за образования фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , которая снижает эффект дисперсионного упрочнения. Показано, что с добавкой кальция можно снизить объемную долю этой фазы в пользу образования фазы  $\text{Al}_2\text{CaSi}_2$ , которая, однако, имеет иглообразную морфологию.

3. Предложено строение диаграммы Al-Zn-Ca-Fe в области алюминиевого угла, что позволило обосновать наличие равновесия между фазами  $\text{Al}_4\text{Ca}$  (где часть атомов алюминия замещена цинком) и  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , что невозможно в тройной системе Al-Ca-Fe. Это вытекает из наличия в четверной системе невариантной перитектической реакции  $[\text{L} \rightarrow \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2 \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al,Zn})_4\text{Ca} + \text{Al}_3\text{Fe}]$ .

4. Показано, что добавка железа способствует модифицированию зерен твердого раствора (Al) и улучшению литейных свойств. На основании этих результатов были разработаны литейные сплавы систем Al-Zn-Mg-(Ca, Ni, Ce)-Fe, не требующие термообработки кокиль (Патенты РФ 2691476, 2691475 и 2713526). Механические свойства в литом состоянии ( $\sigma_{\text{в}} > 300$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 170\text{--}230$  МПа и  $\delta > 5\%$ ) превышают аналогичные показатели силуминов и магниевых сплавов. На примере сплава  $\text{Al}_{5,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{Mn}$  показана принципиальная возможность создания композиций, получаемых из низкосортного сырья.

5. Показана возможность получения ультрамелкодисперсной композитной структуры, содержащей более 10 об.% интерметаллидной фазы ( $\text{Al}_3\text{Ni}$  или  $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$ ) субмикронного размера в сплавах системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca), полученных способами быстрой кристаллизации. Выявлено, что получаемые композиты способны упрочняться старением без предварительной закалки. На примере системы Al-8%Zn-3%Mg-Ni обоснован принцип

повышения трещиностойкости при селективном лазерном плавлении и показана возможность бездефектного лазерного сплавления частиц порошка из сплава Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>7</sub>Ni.

6. Показано, что в процессе технологических нагревов и упрочняющей термообработки частицы фазы (Al, Zn)<sub>4</sub>Ca обеспечивают равномерное выделение частиц Т фазы (вторичных частиц и выделений дисперсоидов) внутри зерен, что способствует переходу от хрупкого к ямочному разрушению.

7. Показана возможность увеличения механических свойств никалинов типа AZ6NF за счет применения метода радиально-сдвиговой прокатки, который способствует интенсивной проработке структуры с получением зерен субмикронного размера. На примере сплава Al<sub>17</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,55</sub>Fe<sub>0,15</sub>Zr была показана возможность достижения высокой прочности в калиброванном прутке, полученном со степенью вытяжки 8,16 и обработанном по режиму T1:  $\sigma_b=605$  МПа,  $\sigma_{0,2}=551$  МПа,  $\delta=5,5\%$ .

8. Проведена термомодеформационная обработка сплава Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg, совместно и раздельно легированного кальцием, железом и кремнием. Наилучшие достигнутые свойства в сплаве Al<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>Si составляли:  $\sigma_b=460$  МПа,  $\sigma_{0,2}=400$  МПа и  $\delta=2,4\%$  (Т);  $\sigma_b=540$  МПа,  $\sigma_{0,2}=500$  МПа и  $\delta=3\%$  (Т1);  $\sigma_{0,2}=380$  МПа и  $\delta=3,9\%$  (Т7). Показана возможность достижения ультрапрочного полуфабриката в результате холодной деформации в свежезакаленном состоянии и естественного старения:  $\sigma_b\sim 680$  МПа;  $\sigma_{0,2}\sim 660$  МПа.

9. На примере сплава Al<sub>17</sub>Zn<sub>2,5</sub>Mg<sub>1</sub>Ca<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,1</sub>Si показана возможность достижения стабильных свойств в деформированных полуфабрикатах после обработки на максимальную прочность, в частности в горячекатаных листах  $\sigma_b\sim 520$  МПа,  $\sigma_{0,2}\sim 510$  МПа и  $\delta\sim 10\%$ .

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. **П.К. Шуркин**, Н.О. Короткова, Т.К. Акопян Влияние ГИП-обработки на структуру и механические свойства отливок из высокопрочного экономнолегированного алюминиевого сплава АЦ6Н0,5Ж с повышенным содержанием свинца // Цветные металлы, 9 (2016) 89-96 (Scopus, BAK)

2. Н.А. Белов, **П.К. Шуркин**, Т.К. Акопян Структура и свойства деформированных полуфабрикатов высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Zn–Mg–Ni–Fe // Цветные металлы, 11 (2016) 98-103 (Scopus, BAK)

3. E.A. Naumova, E.I. Petrzhik, **P.K. Shurkin**, A.A. Sokorev Effect of Ca and Zn alloying on the structure and properties of Al-2.5%Mg alloy // Non-ferrous Metals, 1 (2019) 22–27 (Scopus, WoS)

4. **П.К. Шуркин**, Н.А. Белов, Т.К. Акопян, А.Н. Алабин, А.С. Алешенко, Н.Н. Авксентьева Формирование структуры тонколистового проката из высокопрочного экономнолегированного алюминиевого сплава "никалин" // Физика металлов и металловедение, 118 (2017), 941-949. **P.K. Shurkin**, N.A. Belov, T.K. Akopyan, A.N. Alabin, A.S. Aleshchenko, N.N. Avxentieva Formation of the structure of thin-sheet rolled product from a high-strength sparingly

alloyed aluminum alloy “nikalin” // *Physics of Metals and Metallography*, 118 (2017) 896-904 (Scopus, WoS, BAK)

5. **П.К. Шуркин**, А.П. Долбачев, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Ca // *Цветные металлы*, 5 (2018) 69-77 (Scopus, BAK)

6. Т.К. Akopyan, N.A. Belov, A.S. Aleshchenko, S.P. Galkin, Y.V. Gamin, M.V. Gorshenkov, V.V. Cheverikin, **P.K. Shurkin** Formation of the gradient microstructure of a new Al alloy based on the Al–Zn–Mg–Fe–Ni system processed by radial-shear rolling // *Materials Science and Engineering: A*, 746 (2019) 134-144 (Scopus, WoS)

7. **П.К. Шуркин**, Т.К. Акопян, А.С. Алещенко, С.П. Галкин Влияние радиально-сдвиговой прокатки на структуру и механические свойства высокопрочного алюминиевого сплава нового поколения на основе системы Al–Zn–Mg–Ni–Fe // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 12 (2018) 11-17. **P. K. Shurkin**, Т.К. Akopyan, S.P. Galkin, A.S. Aleshchenko Effect of radial shear rolling on the structure and mechanical properties of a new-generation high-strength aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ni–Fe // *Metal Science and Heat Treatment*, 60 (2019) 764-769 (Scopus, BAK)

8. **П.К. Шуркин**, Н.А. Белов, А.Ф. Мусин, М.Е. Самошин Влияние кальция и кремния на характер кристаллизации и упрочнение сплава Al–8%Zn–3%Mg // *Физика металлов и металловедение*, 121 (2020), 149-156. **P.K. Shurkin**, N.A. Belov, A.F. Musin, M.E. Samoshina Effect of Calcium and Silicon on the Character of Solidification and Strengthening of the Al–8% Zn–3% Mg Alloy // *Physics of Metals and Metallography*, 121 (2020) 135-142 (Scopus, WoS, BAK)

9. **П.К. Шуркин**, Н.А. Белов, А.Ф. Мусин, А.А. Аксенов Новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, не требующий термообработки // *Известия вузов. Цветная металлургия*, 1 (2020) 48-58. **P.K. Shurkin**, N.A. Belov, A.F. Musin, A.A. Aksenov Novel high-strength casting Al–Zn–Mg–Ca–Fe aluminum alloy without heat treatment // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 61 (2020) 179–187 (Scopus, WoS, BAK)

10. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция: пат. 2691476 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2006.01) / Белов Н.А., **Шуркин П.К.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - №2017133627; заявл. 24.09.2018; Оpubл.: 14.06.2019 Бюл. №17.-7 с. (BAK)

11. Литейный алюминиевый сплав с добавкой церия: пат. 2691475 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2019.02) / Белов Н.А., **Шуркин П.К.**, Наумова Е.А., Летягин Н.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - № 2018133626, заявл. 24.09.2018; Оpubл.: 14.06.2019 Бюл. №17. – 8 с. (BAK)

12. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция: пат. 2713526 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2006.01) / Белов Н.А., **Шуркин П.К.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - № 2019117734, заявл. 07.06.2019; Оpubл.: 05.02.2020 Бюл. № 4.-7 с. (BAK)