

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УДК 669.2.01/.09

На правах рукописи

**ЯКОВЛЕВ Александр Алексеевич**

**Исследование и разработка технологии получения слитков  
алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc с целью изготовления  
из них деформированных полуфабрикатов без использования операций  
гомогенизации и закалки**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:  
доктор технических наук, профессор  
**Белов Н.А.**

Москва 2015

## Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Обзор систем легирования алюминия .....	10
1.2 Структура и свойства алюминиевых сплавов 2xxx серии .....	21
1.3 Сравнительный анализ промышленных электротехнических алюминиевых сплавов .....	35
1.4 Особенности формирования наночастицы фаз $Al_3Zr$ и $Al_3(Zr,Sc)$ .....	39
1.5 Способы получения слитков алюминиевых сплавов и полуфабрикатов из них.....	50
1.6 Выводы по главе.....	63
2 Методики исследования .....	66
2.1 Объекты исследования и технологические схемы. ....	66
2.2 Плавка и литье.....	68
2.3 Термо-деформационная обработка .....	78
2.4 Испытания и измерения .....	82
2.5 Структурные исследования.....	90
2.6 Расчет фазового состава .....	92
3 Расчетный анализ фазового состава сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr с целью оптимизации состава жаропрочного алюминиевого сплава.....	95
3.1 Сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr .....	98
3.2 Сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-B .....	111
3.3 Выводы по главе.....	116
4 Исследование влияния легирующих элементов и примесей на литую структуру слитков сплава АЛТЭК .....	118
4.1 Особенности плавки и литья.....	118
4.2 Плавка и литье слитков .....	125
4.3 Влияние легирующих элементов и примесей на литую структуру.....	127
4.4 Термический анализ сплавов системы Al-Cu-Mn.....	137
4.5 Выводы по главе.....	142

5 Исследования процесса образования марганца-содержащих дисперсоидов, наночастиц фазы $L1_2$ и оптимизация режимов деформационно-термической обработки .....	144
5.1 Влияние термической обработки на структура сплава АЛТЭК и модельных сплавов .....	144
5.2 Влияние термической обработки на электропроводность и твердость	150
5.3 Процесс образования марганца-содержащих дисперсоидов и наночастиц фазы $L1_2$ .....	159
5.4 Выводы по главе.....	161
6 Опробование технологии производства слитков из алюминиевого деформируемого сплава АЛТЭК .....	163
6.1 Проведение опытно-промышленных плавов и литья слитков методом непрерывного горизонтально литья.....	163
6.2 Литая структура слитка сплава АЛТЭК .....	172
6.3 Выводы по главе.....	174
7 Определение физических, механических и эксплуатационных свойств сплава АЛТЭК .....	176
7.1 Качество слитков.....	176
7.2 Определение физических свойств.....	179
7.3 Определение механических и технологических свойств .....	183
7.4 Выводы по главе.....	193
8 Общие выводы по работе .....	195
9 Список использованной литературы.....	197
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	210
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	211

## **Введение**

### **Актуальность работы**

В настоящее время имеется острая потребность в разработке алюминиевых сплавов, и технологии получения из них слитков, с повышенной прочностью при повышенных температурах (в частности в виде деформированных полуфабрикатов). Развитие нового уровня техники и технологий требует новых деформируемых алюминиевых сплавов. Среди стандартных деформируемых сплавов наиболее высокими характеристиками жаропрочности обладают марочные деформируемые алюминиевые сплавы системы Al-Cu-Mn (типа 1201<sup>1</sup>) и сплавы легированные железом и никелем (типа АК4-1<sup>2</sup>). Однако рабочие температуры деформированных полуфабрикатов из этих сплавов не превышают температуру равную 250 °С и повысить этот уровень в рамках традиционного легирования вряд ли возможно. Достижение оптимального уровня свойств марочных алюминиевых сплавов сопряжено с необходимостью проведения следующих основных операций: гомогенизации для слитков и закалки для деформированных полуфабрикатов. Проведение этих операций приводит к снижению производительности, повышенному энергопотреблению, а также к необходимости иметь специализированное оборудование. Радикальным способом избавлением от этих недостатков является разработка новых по составу алюминиевых сплавов и освоение технологии производства из них слитков и деформированных полуфабрикатов.

В работах НИТУ «МИСиС», под руководством проф., д.т.н. Н.А. Белова, показана принципиальная возможность получения пересыщенного алюминиевого твердого раствора в литых сплавах с

---

<sup>1</sup> 1201, ГОСТ 4784-97: Cu 5,8-6,8%; Mn 0,2-0,4%; Zr 0,1-0,25%; V 0,05-0,15%; Ti 0,02-0,15%; Mg <0,02%; Zn <0,1%; Fe <0,3%.

<sup>2</sup> АК4-1, ГОСТ 4784-97: Cu 1,9-2,7%; Fe 0,8-1,4%; Ni 0,8-1,4%; Ti 0,02-0,1%; Mg 1,2-1,8%; Mn <0,2%; Zn <0,3%; Cr <0,1%



концентрацией циркония равной до 0,8 %<sup>3</sup>, что позволяет получить значительное упрочнение после отжига за счет формирования наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{L1}_2$ ). Также под руководством Н. А. Белова, была предложена группа сплавов нового поколения на базе системы  $\text{Al-Cu-Mn-Zr-Sc}$  (далее АЛТЭК<sup>4</sup>). По уровню механических свойств предлагаемые сплавы примерно одинаковы с известными марочными жаропрочными алюминиевыми сплавами типа 1201. При этом технологический цикл получения деформируемых полуфабрикатов существенно короче. В частности, отсутствует гомогенизация и закалка, которые характерны для марочных деформируемых алюминиевых сплавов. При оптимальном составе сплава АЛТЭК количество эвтектических включений (прежде всего, фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) в литом состоянии минимально, а основное количество меди находится в алюминиевом твердом растворе. Такая почти однофазная структура (поскольку марганец и цирконий полностью входят в алюминиевый твердый раствор), реализуемая в литых слитках сплавов на базе системы  $\text{Al-Cu-Mn-Zr-Sc}$ , обеспечивает высокую пластичность при деформации.

Для освоения промышленного производства деформированных полуфабрикатов необходимо решение по научному обоснованию параметров технологии получения слитков и деформированных полуфабрикатов из предлагаемых сплавов. Поэтому на кафедре технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» были проведены исследования и разработана технология получения слитков алюминиевых сплавов системы  $\text{Al-Cu-Mn-Zr-Sc}$  с целью получения из них деформированных полуфабрикатов без использования гомогенизации и закалки.

---

<sup>3</sup> Здесь и далее, если не указано иное, содержание компонентов приводится в % по массе, а относительные количества фазовых составляющих в массовых долях.

<sup>4</sup> Патент РФ № 2446222, публ. 27.03.2012. Хим. состав приведен в таблице 2.1

## **Цель работы**

Научное обоснование составов разработка технологии получения из сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc слитков и деформированных полуфабрикатов, исключаяющей операции гомогенизации и закалки.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести количественный анализ фазового состава системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc, в том числе для условий неравновесной кристаллизации;
2. С использованием расчетных и экспериментальных методов обосновать оптимальный химический состав сплава АЛТЭК, включая определение концентрационных границ появления первичных кристаллов интерметаллидных фаз;
3. Изучить закономерности влияния легирующих элементов на структуру и фазовый состав сплавов типа АЛТЭК в процессе кристаллизации и деформационно-термической обработки;
4. Разработать основы технологического процесса получения слитков из сплава АЛТЭК, в частности методом непрерывного горизонтального литья.
5. Определить базовые механические (в том числе при 300 °С) и физические свойства сплава АЛТЭК сравнительно с марочными сплавами типа 1201.

## **Научная новизна работы**

1. Расчетным и экспериментальным путем проведен количественный анализ фазового состава сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc, в том числе для условий неравновесной кристаллизации. Показано, что в области концентраций 1-2%Cu, 1-2%Mn, 0,2-0,4%Zr и до 0,1%Sc возможно получить структуру, в которой доля вторичных выделений фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  и  $Al_3Zr$  (или  $Al_3(Zr,Sc)$ ) существенно больше, чем в марочных сплавах типа 1201. Это предполагает возможность существенного повышения жаропрочности.

2. Показано, что при таких концентрациях легирующих элементов возможно получить в литом состоянии почти однофазную структуру, в которой доля эвтектических включений фазы  $Al_2Cu$  минимальна, а сами включения имеют глобулярную форму. Такая структура благоприятна для проведения деформационной обработки слитков без использования гомогенизации.
3. На примере модельных сплавов системы Al-Cu-Mn обнаружено сложное влияние концентрации меди на удельную электропроводность (УЭП) после разных режимов отжига (от 150 до 600 °C), что можно объяснить сложным влиянием температуры на концентрации Cu и Mn в алюминиевом твердом растворе. В частности, показано, что после отжига при 400-450 °C с увеличением содержания меди в сплаве до 4% включительно наблюдается значительный рост УЭП.
4. Изучено влияние режимов термической обработки на твердость и УЭП слитков сплавов типа АЛТЭК и модельных сплавов. Показано, что наилучшего сочетания этих трудно сочетаемых свойств можно добиться при термообработке, включающей отжиг при 400-450 °C, что отвечает максимальному распаду алюминиевого твердого раствора при сохранении размера выделений фазы  $L1_2 < 20$  нм.

### **Практическая значимость работы**

1. Обоснован состав алюминиевых сплавов нового поколения типа АЛТЭК на базе систем Al-Cu-Mn-Zr (экономнолегированный) и Al-Cu-Mn-Zr-Sc (для литья крупных слитков).
2. Показано, что при введении в расплав циркония в виде таблетированной лигатуры (80% Zr+20% флюс) и катодной меди (марки М0) в области температур от 750 до 800 °C, в отсутствие перемешивания, устанавливается достаточно медленное выравнивание состава жидкости (гомогенизации расплава) по объему тигля. При повышении температуры до 850 °C усвоение легирующих элементов происходит быстрее. При разработке

технологии литья слитков рекомендуется использовать индукционное оборудование.

3. Разработаны технологические рекомендации на плавку, литье и деформационно-термическую обработку алюминиевых сплавов типа АЛТЭК на базе систем Al-Cu-Mn-Zr и Al-Cu-Mn-Zr-Sc, исключаящие гомогенизацию и закалку.

4. Проведено опытное опробование технологии получения слитков из нового деформируемого сплава АЛТЭК методом непрерывного горизонтального литья в цехе опытного производства ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС». Разработан технический регламент на получение слитков.

### **Апробация работы**

По результатам работы был выигран конкурс У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, 7 октября 2011 года, г. Москва, НИТУ «МИСиС». Доклад на тему диссертационной работы был номинирован на 2-ю Молодежную Премию в области науки и инноваций НИТУ «МИСиС», 20 апреля 2012 года, г. Москва, НИТУ «МИСиС».

Основные материалы диссертационной работы обсуждены на 66-х, и 67-х днях науки студентов МИСиС (2011, 2012 года, г. Москва, НИТУ «МИСиС»); 6-ой и 7-ой международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (24-28 октября 2011 года, 11-15 ноября 2013 года, г. Москва, НИТУ «МИСиС»), международной научно-практической конференции «Перспективы использования инновационных материалов и технологий в промышленности» (25-27 февраля 2015, г. Москва, МВЦ Крокус Экспо) и на научных семинарах кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» (2010 - 2015 гг.).

## **Публикации**

Результаты диссертации отражены в 8 публикациях, в том числе 3 в журналах, входящие в перечень ВАК. Получено свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ (№59-004-2014 ОИС).

## **Достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методик исследования (программа расчёта фазовых диаграмм Thermo-Calc) и аттестованных измерительных установок и приборов (спектрометр ARL 4460, электронные сканирующие микроскопы JEOL JSM-6480LV и Tescan Vega 3, оптический микроскоп Axio Observer MAT, универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250 и др.). Текст диссертации и автореферат 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**

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованной литературы и 2 приложений. Диссертационная работа изложена на 211 страницах, содержит 64 таблицы, 101 рисунок, 4 формулы. Список использованной литературы содержит 145 источников.

# 1 Аналитический обзор литературы

## 1.1 Обзор систем легирования алюминия

### 1.1.1 Система легирования Al-Cu

Медь является главным легирующим элементом сплавов 2xxx серии, наиболее жаропрочных деформируемых алюминиевых сплавов. При высоких температурах происходит повышение прочности за счет образования соединений с железом, марганцем и другими элементами. На диаграмме состояния со стороны алюминия линии ликвидуса и солидуса близки к прямым линиям, поэтому коэффициент распределения может быть применен в интервале концентраций меди равном от 0 до 33%. Фаза  $\text{CuAl}_2$  имеет тетрагональную решетку (параметры  $a=0,6066$  нм,  $c=0,4874$  нм) [1]. Частицы фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  имеют округлую форму и распределены равномерно, прочность сплава зависит в основном от среднего расстояния между частицами [2-4]. При растворении меди в алюминии параметр решетки уменьшается линейно до величины  $4.038 \text{ \AA}$ , соответствующей предельной растворимости меди равной 5,7%. Плотность фазы  $\text{CuAl}_2$  составляет  $4,34 \text{ г/см}^3$ . Алюминиевый угол диаграммы состояния Al-Cu приведен на рисунке 1.1 [1].

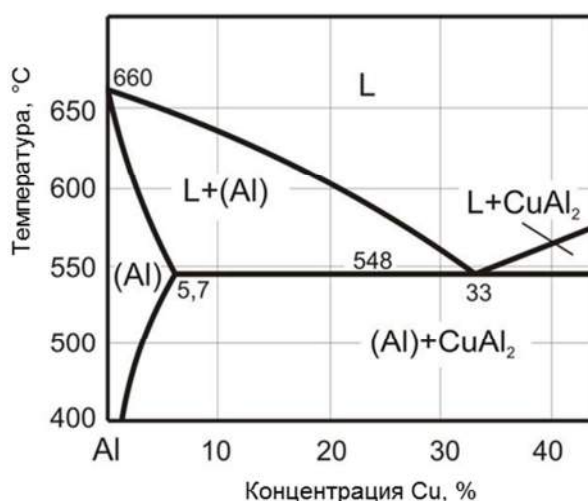


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния Al-Cu

Добавка меди в алюминий оказывает модифицирующий эффект, но степень измельчения зерна литого алюминия не велика. Помимо растворного

упрочнения медь способствует дисперсионному твердению в результате старения после закалки. Это осуществляется за счет снижения растворимости меди в алюминиевом твердом растворе при понижении температуры. По сравнению с магналиями у сплавов системы Al-Cu более высокие механические свойства в широком интервале температур.

### 1.1.2 Система легирования Al-Ni

Диаграмма состояния Al-Ni приведена на рис.1.2 [1,5]. В сплавах системы Al-Ni образуется пять соединений  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{AlNi}$  ( $\beta'$ ),  $\text{AlNi}_3$  ( $\alpha'$ ),  $\text{Al}_3\text{Ni}_5$ . Соединение  $\text{Al}_3\text{Ni}$  имеет постоянный состав, остальные соединения имеют области гомогенности. Соединение  $\text{AlNi}$  плавится конгруэнтно,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{AlNi}$ ,  $\text{AlNi}_3$  - по перитектическим реакциям. Соединение  $\text{AlNi}_3$  в ряде случаев обозначается так же, как  $\gamma'$ -фаза. Со стороны алюминия превращение является эвтектическим, температура которого колеблется в пределах температуры равной от 630 до 640 °С, а концентрация эвтектической точки в пределах от 2,5 до 3,06% (ат.) (от 5,3 до 6,4% (по массе)). При температуре равной 854 °С превращение является перитектическим, при котором образуется соединение  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . В этой системе фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (42% Ni) находится в равновесии с алюминием. Фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}$  имеет орторомбическую решетку (параметры  $a=0,6611$  нм;  $b=0,7366$  нм,  $c=0,4812$  нм). Растворимость никеля в твердом алюминии очень мала и составляет 0,04%. Плотность фазы  $\text{Al}_3\text{Ni}$  составляет 3,95 г/см<sup>3</sup> [1,6].

Никель используется в качестве легирующего элемента в ряде деформируемых алюминиевых сплавов, в частности, сплавов типа АК4-1.

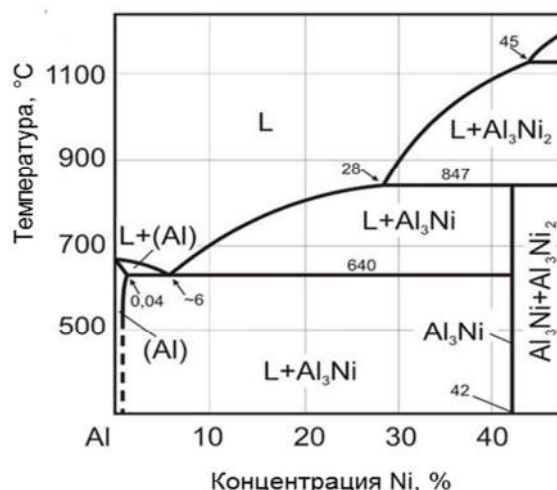


Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния Al-Ni

### 1.1.3 Система легирования Al-Ce

Диаграмма состояния Al-Ce (как и большинство других РЗМ, в том числе мишметалл) имеет эвтектическое строение при очень низкой растворимости церия в алюминиевом твердом растворе. Равновесная диаграмма состояния вблизи алюминиевого угла приведена на рисунке 1.3 [1]. Температура невариантного превращения взаимодействия церия с алюминием равна 637 °С. Церий отличается небольшой растворимостью в алюминиевом твердом растворе, предельная растворимость церия в алюминии при перитектической температуре не превышает 0,05%. Церий не образует пересыщенного твердого раствора даже при весьма быстрой кристаллизации. Эвтектический состав соответствует 12%.

Для алюминиевого угла данной диаграммы состояния характерны следующие особенности: узкий интервал кристаллизации, высокая температура солидуса, и достаточно высокая объемная доля второй фазы Al<sub>4</sub>Ce [7]. В равновесном состоянии с алюминиевым твердым раствором находится фаза Al<sub>4</sub>Ce (56,5% Ce). Первичные кристаллы этой фазы кристаллизуются в форме крупных пластин [1,7-9]. Плотность фазы Al<sub>4</sub>Ce составляет 4,05 г/см<sup>3</sup>.

Тугоплавкие алюминиды церия благоприятно сказываются на жаропрочности. В процессе нагрева происходит сфероидизация эвтектических частиц фазы Al<sub>4</sub>Ce, при этом температура сфероидизации, при



которой может быть получена структура с глобулярными частицами, это зависит от дисперсности эвтектики, а, следовательно, от скорости кристаллизации: с ростом значения скорости кристаллизации значение температуры сфероидизации снижается. С ростом скорости кристаллизации максимальная растворимость церия, а алюминиевом твердом растворе меняется незначительно, но происходит диспергирование эвтектики и сдвиг эвтектической точки в сторону большего содержания церия [10,11]. Добавка церия, введенная даже в малом количестве, увеличивает объемную долю эвтектики и за счет этого улучшаются литейные свойства [10].

Церий практически не используется в промышленных деформируемых алюминиевых сплавах, однако он используется в больших количествах в ряде экспериментальных и быстроохлажденных сплавах.

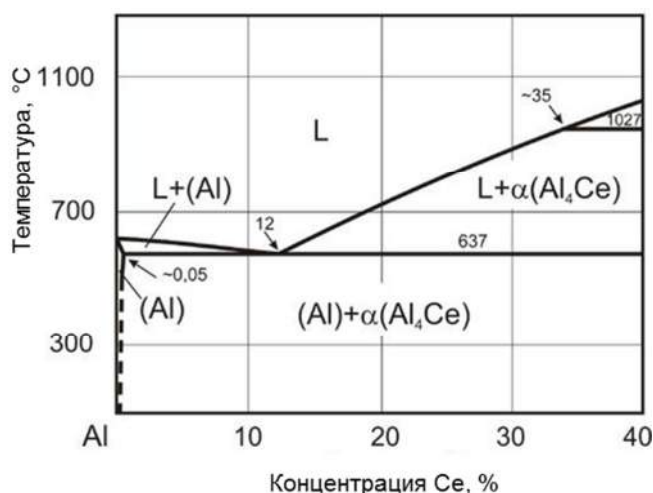


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния Al-Ce

#### 1.1.4 Система легирования Al-Mn

Марганец широко применяется в деформируемых алюминиевых сплавах, в основном для упрочнения сплавов системы Al-Mn и для ослабления вредного влияния железа. Алюминиевый угол диаграммы состояния Al-Mn приведен на рисунке 1.4 [1]. Взаимодействие марганца с алюминием происходит по диаграмме состояния эвтектического типа. Температура неинвариантного превращения равна 658 °C. Эвтектический

состав соответствует концентрации марганца равной 1,9%, а предельная растворимость марганца в алюминиевой матрице равна 1,4% [1,8,9,12-14].

В равновесном состоянии с алюминиевым твердым раствором находится фаза  $\text{Al}_6\text{Mn}$  (25,3% Mn) [1,7]. Равновесная фаза  $\text{Al}_6\text{Mn}$  имеет орторомбическую решетку (с параметрами:  $a=0,650$  нм,  $b=0,756$  нм,  $c=0,887$  нм) [1]. Первичные кристаллы этой фазы кристаллизуются в форме крупных пластин [9].

В области алюминиевого угла для этой диаграммы состояния характерно малый интервал кристаллизации первичного алюминиевого твердого раствора (менее 1 °C). Стоит отметить высокую растворимость в алюминиевой матрице марганца. Марганец существенно упрочняет алюминиевый твердый раствор. Уже при концентрации марганца равной 2% временное сопротивление возрастает до 120 МПа с сохранением на достаточно высоком уровне относительного удлинения [15-18]. При отжиге марганец присутствует в виде дисперсных частиц фазы  $\text{Al}_6\text{Mn}$  с размером до 500 нм, являющихся продуктами распада алюминиевого твердого раствора [9].

Марганец широко используется в качестве второго элемента практически во всех деформируемых алюминиевых сплавах 2xxx серии.

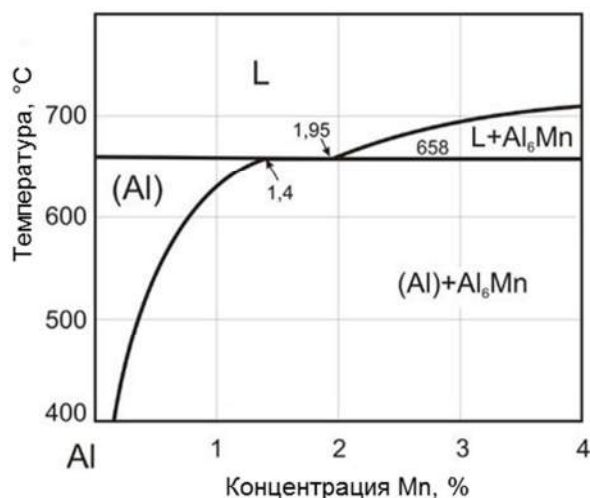


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояния Al-Mn

### **1.1.5 Система легирования Al-Si-Mg**

В равновесном состоянии с алюминиевым твердым раствором находится фаза  $Mg_2Si$ . Фаза  $Mg_2Si$  имеет кубическую решетку (параметры:  $a=0,635\div 0,640$  нм) [1]. Плотность фазы  $Mg_2Si$  составляет  $1,88$  г/см<sup>3</sup>. Максимальная растворимость фазы  $Mg_2Si$  в твердом растворе алюминия составляет 1,65% Si.

Факторы, определяющие процессы старения в данной системе (скорость закалки, холодная деформация, температура старения, содержание  $Mg_2Si$  и т.п.) носят обычный характер. Холодная деформация ускоряет процесс старения и происходит снижение эффекта упрочнения, но при достаточно большой степени деформации упрочнение от нагартовки будет превышать уменьшение дисперсионного твердения.

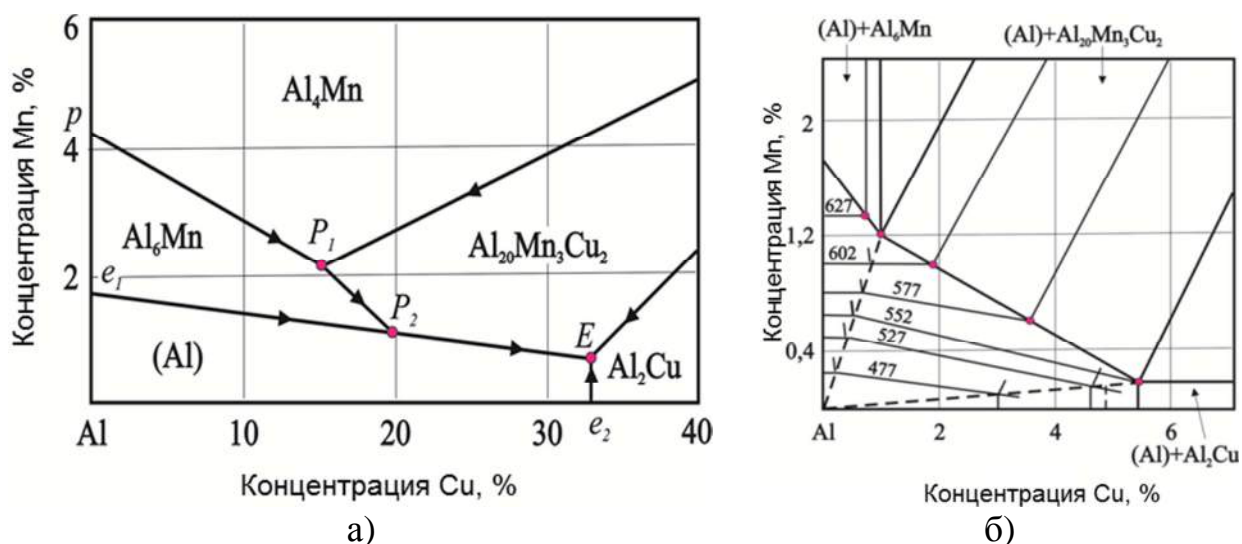
Сплавы данной системы легирования являются наименее легированными из термически упрочняемых сплавов. Они обладают хорошей технологичностью при обработке давлением (в частности, прессуемостью), средней прочностью, удовлетворительной коррозионной стойкостью и низкой чувствительностью к концентрации напряжений. Сплавы системы Al-Mg-Si (в России эти сплавы называют авиалами, за рубежом их называют сплавами бxxx серии) представлены сплавами типа АВ, АД31, АД33 [9]. Эти сплавы наиболее перспективны для замены сплавов типа Д16 при изготовлении основных элементов конструкции авиа- и ракетной техники. Для производства катанки, шнуров, шин электротехнического назначения, широкое применение получили низколегированные сплавы на основе системы Al-Mg-Si [15-19] (сплавы типа АВЕ и АА6201).

### **1.1.6 Система легирования Al-Cu-Mn**

Поскольку марганец оказывает весьма существенно влияние, то использование только двойных диаграмм состояния Al-Cu и Al-Mn явно недостаточно. При помощи тройной диаграммы состояния Al-Cu-Mn можно сделать корректный анализ фазовых составов жаропрочных сплавов.

Равновесная диаграмма состояния системы Al-Cu-Mn в области богатой алюминием приведена на рисунке 1.5 (проекция ликвидуса и солидуса) [1,20].

В алюминиевом углу (равновесное состояние) образуются соединения фаз:  $\text{CuAl}_2$  (с гексагональной решеткой),  $\text{Al}_6\text{Mn}$  (с ромбической решеткой) и  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  (с орторомбической решеткой) [1,7-8]. В фазе  $\text{Al}_2\text{Cu}$  растворяется до 0,1% марганца, а в соединении  $\text{Al}_6\text{Mn}$  около 0,1% меди. Нонвариантные реакции этой системы в области алюминиевого угла приведены в таблице 1.1.



а) ликвидус, б) солидус

Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния Al-Cu-Mn

Таблица 1.1 - Нонвариантные реакции в тройных сплавах системы Al-Cu-Mn

Реакция	Точка на рисунке 1.5а	Т, °С	Состав жидкости, %	
			Cu	Mn
$L + \text{Al}_4\text{Mn} \rightarrow \text{Al}_6\text{Mn} + \text{Al}_{12}\text{CuMn}_2$	$P_1$	625,0	15,6	2,1
$L + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{12}\text{CuMn}_2$	$P_2$	616,0	14,8	0,9
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_{12}\text{CuMn}_2$	$E$	547,5	32,5	0,6

Фазовое соединение  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  имеет орторомбическую кристаллическую решетку (параметры  $a=2,411$  нм,  $b=1,251$  нм,  $c=7,71$  нм). Плотность фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  составляет  $3,59$  г/см<sup>3</sup> [1,7-8]. Состав фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  (15,3% меди и 19,8% марганца) имеет область гомогенности в

интервале концентраций от 12,8 до 19% меди и от 19,8 до 24% марганца. В пределах указанного областей интервала концентраций справедливо будут находиться две формулы составов фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  (15,3% меди, 19,8% марганца) и  $Al_{12}CuMn_2$  (12,8% меди, 22,1% марганца).

В фазе  $Al_2Cu$  растворяется до 0,1% марганца, а в соединении  $Al_6Mn$  растворяется около 0,2% меди. Значения совместной растворимости меди и марганца в алюминиевом твердом растворе при разных температурах приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Совместная растворимость меди и марганца в твердом алюминии при различных температурах

Т, °С	(Al) + $Al_6Mn$ + $Al_{20}Cu_2Mn_3$		(Al) + $Al_2Cu$ + $Al_{20}Cu_2Mn_3$	
	Cu, %	Mn, %	Cu, %	Mn, %
623,5	1,40	1,17	-	-
616	1,30	1,00	-	-
610	1,30	1,00	-	-
600	1,10	0,90	-	-
550	0,85	0,60	-	-
547,5	-	-	5,50	0,20
525	0,95	0,44	4,95	0,20
500	0,65	0,40	4,05	0,20
450	0,50	0,20	2,55	0,15
400	0,40	0,10	1,50	0,10

Механические свойства сплавов очень сильно зависят от температуры. Добавка марганца несколько улучшает механические свойства деформированных полуфабрикатов благодаря модифицирующему эффекту, однако уровень механических свойств остается в пределах сплавов на базе системы Al-Cu. Марганец в сплавах на базе системы Al-Cu имеет особенность концентрироваться на границах зерен, излом сплавов системы Al-Cu-Mn носит преимущественно межкристаллитный характер.

Вводя марганец в расплав можно повысить стойкость сплава к коррозии, однако эта характеристика сильно зависима от режима термической обработки. Марганец повышает чувствительность расплава по

отношению к скорости охлаждения при закалке, так для повышения склонности к межкристаллитной коррозии нужно уменьшить скорость охлаждения при проведении операции закалки [21]. Марганец ускоряет упрочнение при старении сплавов с медью и стабилизирует промежуточную фазу  $\text{CuAl}_2$ . Упрочнение сплава и ускорение процесса старения происходит за счет образования тройного соединения, которое образуется при взаимодействии марганца с избытком меди. Это возможно при содержании меди превышающем предел растворимости в твердом состоянии.

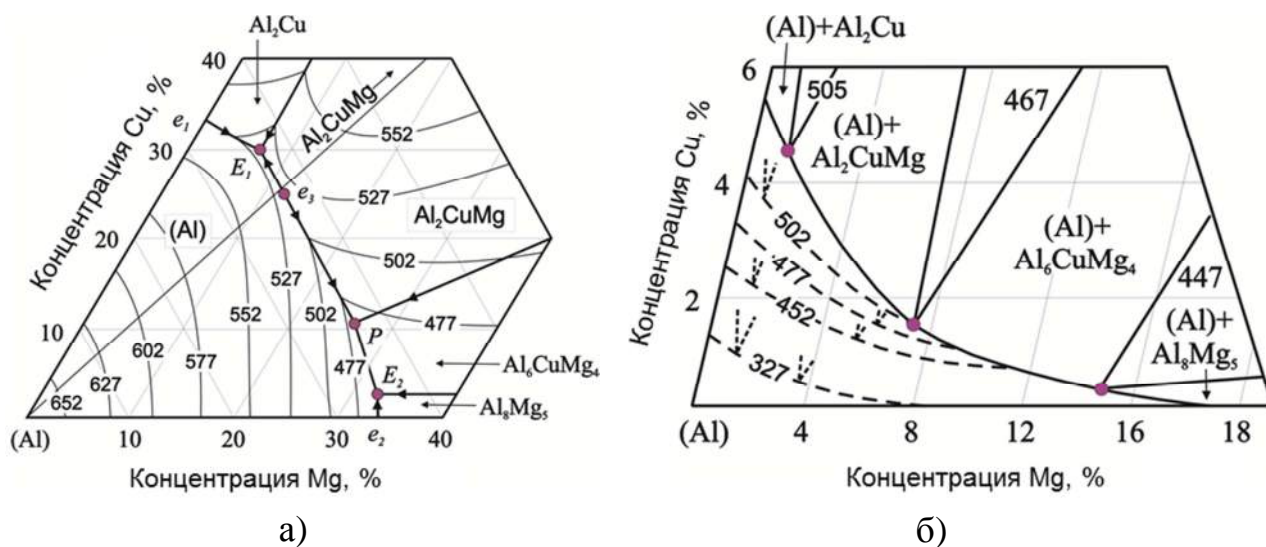
Эта система является базовой для ряда жаропрочных деформируемых сплавов, типа 1201. По своим характеристикам применение деформируемых полуфабрикатов из сплава 1201 будет наиболее перспективным, с точки зрения повышения весовой эффективности, при конструировании частей орбитального самолета, в частности, модульной кабины. Деформированные полуфабрикаты из сплава 1201 показывают наилучшие прочностные и пластинчатые характеристики при температуре, равной температуре жидкого водорода, гелия [17].

### **1.1.7 Система легирования Al-Cu-Mg.**

Вариант тройной диаграммы состояния Al-Cu-Mg в области алюминиевого угла приведен на рисунке 1.6. Ввиду важности, диаграмма состояния Al-Cu-Mg достаточно хорошо изучена [1,22-24]. Согласно этой диаграмме состояния происходит несколько неинвариантных и инвариантных реакций с участием алюминиевого твердого раствора. Неинвариантные реакции в системе Al-Cu-Mg с участием алюминиевого твердого раствора приведены в таблице 1.3, а инвариантные реакции приведены в таблице 1.4 [20].

В равновесном состоянии с алюминиевым твердым раствором находятся двойные фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  и  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  и тройные фазы  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (S) и  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$  (T). Значения предельной растворимости меди и магния в алюминиевом твердом растворе в вершинах трехфазных областей

(Al)+Al<sub>2</sub>Cu+Al<sub>2</sub>CuMg, (Al)+ Al<sub>2</sub>CuMg+Al<sub>6</sub>CuMg<sub>4</sub> и (Al)+Al<sub>8</sub>Mg<sub>5</sub>+Al<sub>6</sub>CuMg<sub>4</sub> при различных температурах приведены в таблице 1.5 [22].



а) ликвидус, б) солидус

Рисунок 1.6 - Диаграмма состояния Al-Cu-Mg

Таблица 1.3 - Нонвариантные реакции в системе Al-Cu-Mg с участием (Al)

Реакция	Точка на рисунке 1.6	T, °C	Состав жидкости, %	
			Cu	Mg
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2CuMg$ (S)	$E_1$	507	30,0	6,0
$L \rightarrow (Al) + Al_2CuMg$ <sup>1)</sup>	$E_3$	518	24,5	10,1
$L + Al_2CuMg \rightarrow (Al) + Al_6CuMg_4$ (T)	$P$	467	10,0	26,0
$L \rightarrow (Al) + Al_8Mg_5 + Al_6CuMg_4$	$E_2$	449	2,7	32,0

<sup>1)</sup> квазибинарная реакция

Таблица 1.4 - Моновариантные реакции в системе Al-Cu-Mg с участием алюминиевого твердого раствора

Реакция	Линия на рисунке 1.6	Температура, °C
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu$	$e_1 - E_1$	548–507
$L \rightarrow (Al) + Al_2CuMg$	$e_3 - E_1$ и $e_3 - E_1$	518–507 и 518–467
$L \rightarrow (Al) + Al_6CuMg_4$	$E_1 - E_3$	467–449
$L \rightarrow (Al) + Al_8Mg_5$	$E_1 - E_3$	450–449

Фазовое соединение Al<sub>2</sub>CuMg (46% меди, 17% магния) характеризуется узкой областью гомогенности. Это соединение имеет орторомбическую решетку (параметры  $a=0,401$  нм,  $b=0,925$  нм,  $c=0,715$  нм). Расчетная плотность фазы равна 3,55 г/см<sup>3</sup>, микротвердость при температуре

равной 20 °С составляет 4,44 ГПа, а 1-часовая микротвердость при температуре равной 300 °С составляет 2,22 ГПа [1,15].

Таблица 1.5 - Совместная растворимость меди и магния в (Al)

Т, °С	(Al)+Al <sub>2</sub> Cu+Al <sub>2</sub> CuMg		(Al)+Al <sub>2</sub> CuMg+Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub>		(Al)+Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub> +Al <sub>6</sub> CuMg <sub>4</sub>	
	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %
450	2,0–2,6	0,6–1,1	0,3–0,35	8,5	0,3	10,5
400	1,4–1,8	0,4–0,8	0,2–0,3	7,4	0,2	9,2–9,5
350	0,9	0,5	0,1	6,2	0,1	7,6
300	0,6	0,2	0,1	5,0	0,1	5,6

Фазовое соединение Al<sub>6</sub>CuMg<sub>4</sub> (22-27% меди, 27,5-30% магния) имеет дефектную объемноцентрированную кубическую решетку (параметры  $a=1,428-1,431$  нм). Расчетная плотность фазы равна 2,69 г/см<sup>3</sup> [1,15]. Это соединение обычно обозначается как фаза Т. Два других тройных соединения этой системы, а именно AlCuMg и Al<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>Mg<sub>2</sub>, не находятся в равновесии с алюминиевым твердым раствором.

Метастабильные модификации фаз Al<sub>2</sub>Cu ( $\theta'$  и  $\theta''$ ) и Al<sub>2</sub>CuMg ( $S'$ ) обеспечивают значительный эффект дисперсионного твердения при распаде пересыщенного алюминиевого твердого раствора, в том числе при естественном старении.

Эта система является базовой для ряда жаропрочных деформируемых сплавов, типа Д16. Дюралюмины упрочняются термообработкой; подвергаются, как правило, закалке и естественному или искусственному старению. Эти сплавы характеризуются сочетанием высокой статической прочности при комнатной и повышенной (до 150-175 °С) температурах, высоких усталостной прочности и вязкости разрушения. К недостатку дюралюминов можно отнести их низкую коррозионную стойкость, изделия требуют тщательной защиты от коррозии. Все применяемые в конструкции самолёта детали из алюминиевых сплавов покрываются специально разработанными для авиации грунтовками (обычно жёлтого или зелёного цветов) и, при необходимости, окрашиваются.



## **1.2 Структура и свойства алюминиевых сплавов 2xxx серии**

Среди стандартных деформируемых сплавов наиболее высокими характеристиками жаропрочности обладают сплавы на базе системы Al-Cu: типа 1201, Д16, АК4-1 [1,2,8,25-27]. Эти сплавы стоит отнести к деформируемым термически упрочняемым сплавам, главным легирующим компонентом является медь. Их рабочие температуры не превышают температуры равной 250 °С, кратковременно 300 °С, и повысить этот уровень в рамках традиционных технологий легирования вряд ли возможно. Деформируемые алюминиевые сплавы содержащие в качестве основного компонента медь имеют удачное сочетание механических свойств при комнатной и повышенных температурах. Концентрация меди в этих сплавах составляет от 5 до 7%, что соответствует или несколько превышает ее предельную растворимость в твердом растворе алюминия. Содержание меди в таком количестве приводит к образованию максимального количества вторичных выделений фазы  $Al_2Cu$  при старении. Кроме меди почти все эти сплавы содержат марганец в количестве до 1%.

Медь распределяется между алюминиевым твердым раствором и другими фазами в зависимости от состава сплава. Распределение легирующих элементов между алюминиевой матрицей и избыточными фазами в сплавах на базе системы Al-Cu приведено в таблице 1.6. Оптимизация общей концентрации меди является непростой задачей, требующей анализа соответствующих многокомпонентных диаграмм состояния.

Алюминиевые сплавы 2xxx серии применяют в автомобильной промышленности, например, алюминиевые профили из сплавов Д16 и АК8. Алюминиевые профили из этих сплавов достаточно хорошо подвергаются механической обработке, имеют хорошую точечную свариваемость и достаточно хорошую коррозионную стойкость. Также алюминиевые профили из сплавов серии 2xxx применяют в ответственных конструкциях, в автомобилестроении, самолетостроении, производстве военной техники.

В Российском производстве при изготовлении авиационной техники успешно используются термически упрочняемые алюминиевые сплавы на базе системы Al-Cu-Mg. Сплавы этой системы являются конструкционным материалом для обшивки и внутреннего набора элементов самолета (фюзеляж, крыло, киль и др.).

Алюминиевые сплавы 2xxx серии при производстве объектов космической техники позволили обеспечить изготовление баков, межбаковых и носовых частей космических ракет с высокой продольной устойчивостью. При производстве объектов космической техники преимущество имеют алюминиевые сплавы, которые имеют важное такое важное эксплуатационное свойство как свариваемость. К достоинствам некоторых алюминиевых сплавов 2xxx серии (например, зарубежные сплавы типа 2219 и др.) следует отнести их работоспособность при криогенных температурах. У этих сплавов происходит так называемое криогенное упрочнение.

Популярный за свою высокую прочность отечественный алюминиевый сплав Д16 никогда не подвергается дуговой сварке по причине его подверженности горячему растрескиванию при сварке.

Условно эти сплавы можно разделить на четыре подгруппы. К первой относятся сплавы на базе системы Al-Cu, типа 1201 (АА 2219). Ко второй подгруппе можно отнести сплавы на базе системы Al-Cu-Mg, это деформируемые сплавы типа Д16 (АА 2024). К третьей можно отнести деформируемые сплавы на базе системы Al-Cu-Mg-Si, это сплавы типа АК8 (АА 2014). В четвертую подгруппу следует выделить сплавы с никелем, это сплавы типа АК4-1 (АА 2618). Общей чертой этих сплавов является то, что основные фазы-упрочнители, образующиеся при старении, содержат медь. Прежде всего, это метастабильные модификации фаз  $Al_2Cu$  и  $Al_2CuMg$ . В таблице 1.7 приведены химические составы некоторых деформируемых сплавов на основе системы Al-Cu [25,26]. В сплавах данного типа кроме меди могут присутствовать следующие легирующие элементы и примеси, такие

как: магний, марганец, титан, цирконий, никель, железо, кремний, реже хром, ванадий, кадмий и серебро.

Таблица 1.6 - Распределение легирующих элементов между алюминиевой матрицей и избыточными фазами в сплавах на основе системы Al-Cu

Фазы	Легирующий элемент					
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni
Алюминиевая матрица						
(Al)	+	+	+	—	+	—
Вторичные выделения						
Al <sub>2</sub> Cu	+	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> CuMg	+	+	—	—	—	—
Mg <sub>2</sub> Si	—	+	—	—	+	—
Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>5</sub>	+	+	—	—	+	—
(Si)	—	—	—	—	+	—
Al <sub>20</sub> Cu <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub>	+	—	+	—	—	—
Al <sub>15</sub> Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	+	—	—	—	+	—
Al <sub>6</sub> Mn	—	—	+	—	—	—
Al <sub>3</sub> Zr	—	—	+-	—	—	—
Al <sub>7</sub> Cr	—	—	—	—	—	—
Al <sub>3</sub> Ti	—	—	—	—	—	—
Фазы кристаллизационного происхождения						
Al <sub>2</sub> Cu	+	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> CuMg	+	+	—	—	—	—
(Si)	—	—	—	—	—	—
Al <sub>5</sub> FeSi	+	+	—	—	—	—
Al <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si	+	+	—	—	—	—
Al <sub>15</sub> (Fe,Mn) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	+	+	+	—	—	—
Al <sub>6</sub> (Fe,Mn,Cu)						
Al <sub>9</sub> FeNi	—	+	—	—	—	—
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	+	—	—	+	—	—
Al <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> Ni	—	—	—	+	—	—
Al <sub>3</sub> (Ni,Cu) <sub>2</sub>	—	—	—	+	—	—
Mg <sub>2</sub> Si	+	—	—	—	+	—
Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>5</sub>	+	—	—	+	+	—

Таблица 1.7 - Химический состав некоторых деформируемых сплавов на основе системы Al-Cu

Марка	Концентрация, % по массе					
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Другие
1201	5,8–6,8	0,2–0,4	0,02	0,20	0,30	Ti, Zr, V
Д1	3,5–4,5	0,4–1,0	0,4–0,8	0,2–0,8	0,70	-
Д16	3,8–4,9	0,3–0,9	1,2–1,8	0,50	0,50	-
Д16ч	3,8–4,9	0,3–0,9	1,2–1,8	0,20	0,30	-
Д19ч	3,8–4,3	0,4–0,9	1,7–2,3	0,20	0,30	Be
АК4-1	1,9–2,7	0,2	1,2–1,8	0,35	0,8–1,4	Ni 0,8–1,4
АК6	1,8–2,6	0,4–0,8	0,4–0,8	0,7–1,2	0,70	-
АК8	3,9–5,0	0,4–1,0	0,2–0,8	0,5–1,2	0,70	-
АА 2219	5,8–6,8	0,2–0,4	0,02	0,20	0,30	Ti, Zr, V
АА 2224	3,8–4,4	0,3–0,9	1,2–1,8	0,12	0,15	-
АА 2214	3,9–5,0	0,4–1,2	0,2–0,8	0,5–1,2	0,30	-
АА 2618	1,9–2,7	–	1,3–1,8	0,1–0,25	0,9–1,3	Ni 0,9–1,2

Известный алюминиевый сплав марки Д20 содержит от 6 до 7% меди, от 0,4 до 0,8% марганца, от 0,1 до 0,2% титана [28,29]. Деформированные полуфабрикаты, полученные из слитков этого сплава, имеют достаточно хороший уровень механических свойств при температуре равной от 250 до 300 °С. Однако нагрев свыше температуры равной 300 °С приводит к сильному разупрочнению. Изготовление деформированных полуфабрикатов из слитков алюминиевого сплава Д20 требует сложной технологии производства, которая включает в технологический цикл следующие производственные операции: гомогенизирующий отжиг, обработка давлением, нагрев полуфабрикатов свыше температуры равной 500 °С под закалку, закалка в воде, старение.

Также широко известен сплав 1201. Содержание меди в сплавах типа 1201 находится выше предела растворимости меди в алюминиевом твердом растворе [26] (химический состав сплава приведен в таблице 1.7). Состав алюминиевого твердого раствора в сплавах типа 1201 будет практически одинаков, в независимости от марочного диапазона. В его структуре всегда будет присутствовать фаза  $Al_2Cu$ . Алюминиевый деформируемый сплав типа 1201, кроме меди, марганца и титана легирован добавками циркония и

ванадия. Сплавы типа 1201 содержат концентрации легирующих элементов в следующих соотношениях: медь от 5,8 до 6,8%, марганец от 0,2 до 0,4%, титан от 0,02 до 0,1%, цирконий от 0,1 до 0,25%, ванадий от 0,05 до 0,15%. Алюминиевый деформируемый сплав марки 1201 благодаря легированию цирконием и ванадием обладает более высокими механическими свойствами (при комнатной температуре) в сравнении с алюминиевым сплавом типа Д20. Однако при нагреве выше температуры равной 300 °С он также склонен к сильному разупрочнению. Изготовление деформированных полуфабрикатов из слитков алюминиевого сплава 1201 требует аналогичного, со сплавом Д20, сложного технологического цикла производства. Общим недостатком алюминиевых деформируемых сплавов марок Д20 и 1201 является низкая электропроводность, которая не превышает 17,4 МСм/м в состоянии Т1, что затрудняет их использование в изделиях электротехнического назначения. Основной причиной низкой электропроводности является высокое содержание меди в алюминиевом твердом растворе [30].

Полную характеристику фазового состава дают количественные оценки, которые приведены в таблицах 1.8 и 1.9. Фазовый состав сплавов типа 1201, усредненного состава, при температуре нагрева под закалку приведен в таблице 1.8, а состав алюминиевой матрицы этого сплава при температуре старения приведен в таблице 1.9.

Сплавы типа 1201 гомогенизируют при температуре равной от 530 до 540 °С. Основной целью операции гомогенизации является полное растворение неравновесной фазы  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения, которая присутствует в литых слитках. Далее слитки подвергаются старению на максимальную прочность при температуре равной от 170 до 180 °С (режим старения Т6). В структуре гомогенизированных слитков и деформированных полуфабрикатов сплава типа 1201 всегда присутствует некоторое количество включения фазы  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения. Типичная микроструктура сплава типа 1201 представлена на рисунке 1.7.

Таблица 1.8 - Фазовый состав сплава 1201 при 540 °С

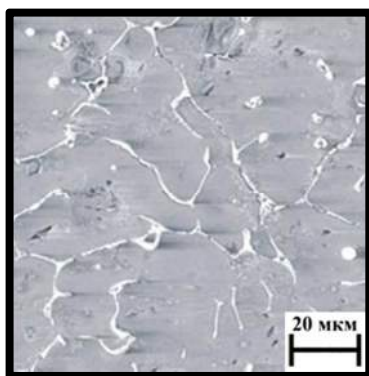
Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе							
			Al	Cu	Mn	Zr	V	Ti	Fe	Si
(Al)	96,96	98,01	94,13	5,27	0,19	0,15	0,10	0,05	<0,01	0,10
Al <sub>2</sub> Cu	1,50	0,94	47,73	52,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	0,98	0,62	50,80	34,18	0,00	0,00	0,00	0,00	15,02	0,00
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	0,56	0,43	64,90	15,28	19,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сплав	100,00	100,00	ост.	6,30	0,30	0,15	0,10	0,05	0,15	0,10

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%

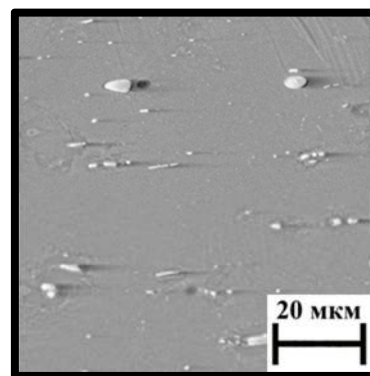
Таблица 1.9 - Фазовый состав алюминиевой матрицы сплава 1201 при 200 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе				
			Al	Cu	Mn	Fe	Si
(Al)	89,71	93,25	99,56	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
(Si)	0,03	0,03	64,90	15,28	19,82	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> Cu	9,58	6,18	46,02	53,96	0,00	0,00	0,01
Al <sub>15</sub> (FeMn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	0,68	0,53	60,63	1,34	28,04	0,30	9,36
(Al) <sub>s</sub> <sup>3</sup>	100,00	100,00	94,13	5,27	0,19	<0,01	0,10

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%, <sup>3</sup> пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С



а)



б)

а) литое состояние, б) деформированный полуфабрикат (лист)

Рисунок 1.7 - Типичная микроструктура сплава типа 1201

Механические свойства деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава типа 1201 после закалки и старения (термообработка по режиму Т1) приведены в таблице 1.10 [29].

Таблица 1.10 - Механические свойства деформируемого сплава 1201

Полуфабрикат	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
Лист (до 10мм)	390	270	13
Плита (до 40 мм)	450	350	8
Профиль	420	320	9
Пруток	370	270	10

Недостатки технологии производства слитков и деформируемых полуфабрикатов алюминиевых сплавов типа 1201 в значительной мере устранены в изобретении авторов [31]. Согласно данному патенту сплав на основе алюминия содержит легирующие элементы в следующих концентрациях: цирконий от 0,28 до 0,8%, марганец от 0,1 до 0,8%, медь от 0,1 до 0,4%, кремний от 0,16 до 0,3%. Способ получения из этого алюминиевого сплава деформированного полуфабриката, в виде проволоки, включает следующие стадии:

1. приготовление расплава при температуре не ниже, чем температура литья. Расчетное значение температуры необходимо рассчитать по формуле:

$$t_{\text{л}} = 750 + 227 \cdot (Z - 0,28), \quad (1)$$

где  $t_{\text{л}}$  - температура приготовления расплава, °С,

$Z$  - концентрация циркония в сплаве, масс. %;

2. литье расплава. Необходимо обеспечить скорость охлаждения не ниже, чем 0,1 К/с;

3. получение первичной (литой) заготовки;

4. термообработка литого слитка (при температуре равной от 320 до 390 °С в течение времени равном от 30 до 200 часов)

5. обработка давлением (деформация) термообработанного слитка.

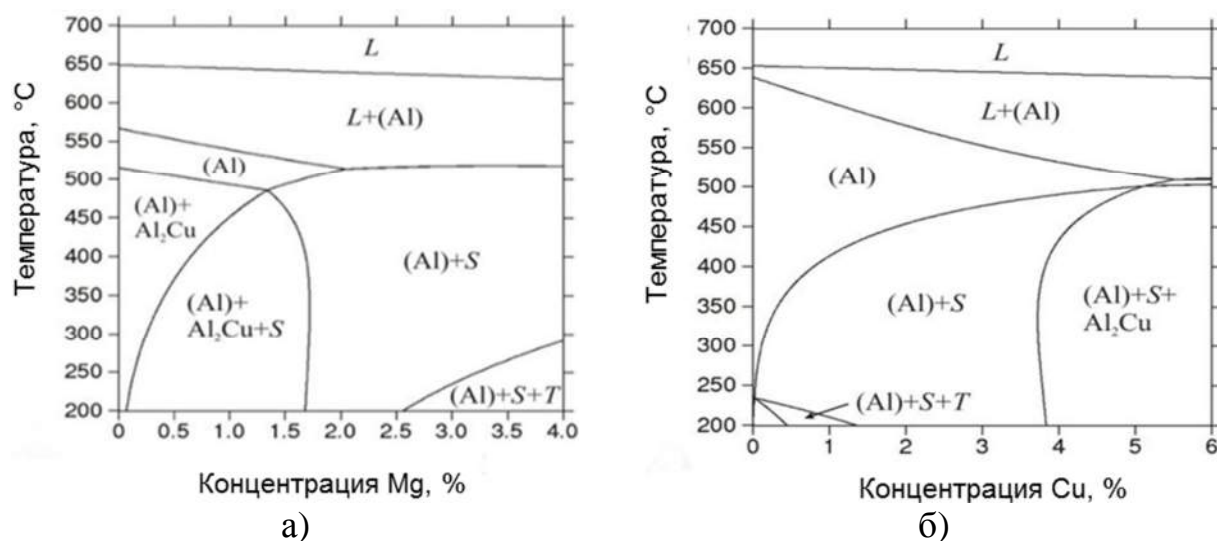
Наиболее старыми деформируемыми алюминиевыми сплавами можно считать сплавы на базе системы Al-Cu-Mg, например алюминиевый сплав типа Д16. Благодаря высокой удельной прочности сплавы этой группы, начиная с 1920-х годов, становятся важнейшим конструкционным материалом в авиастроении. В настоящее время эти сплав являются основным конструкционным материалом в авиации и космонавтике, в

областях машиностроения с высокими требованиями к весовой отдаче. Сплавы этой группы обладают хорошим сочетанием прочности и пластичности. Недостатком сплавов этой группы является их невысокая коррозионная стойкость, поэтому для них часто используют защитные покрытия [32].

Сплавы на базе системы Al-Cu-Mg имеют довольно узкий интервал температуры под закалку. Перегрев может привести к пережогу, а недогрев может привести к неполному растворению меди в алюминиевом твердом растворе. Пережог является по своей сути неисправимым браком. Появление пережога связано с тем, что температура нагрева под закалку, необходимой для растворения избыточных фаз, может быть очень близка к температуре солидуса сплава. При достижении температуры солидуса, и выше, по границам зерен появляются тонкие прослойки расплава, которые при закалке, в результате неравновесной кристаллизации, превращаются в тонкие эвтектические прослойки. Они содержат достаточно хрупкие интерметаллиды, которые снижают механические свойства сплава. Обоснование перегрева и недогрева вытекает из политермических разрезов системы Al-Cu-Mg, которые приведены на рисунке 1.8.

Полную характеристику фазового состава дают количественные оценки, которые приведены в таблицах 1.11 и 1.12. Фазовый состав алюминиевых сплавов типа Д16 показывает, что суммарная доля железистых фаз в закаленном состоянии составляет примерно 1,5% объемн. (при содержании железа равного 0,2%).





а) Al-4,3% Cu-Mg, б) Al-1,5% Mg-Cu  
Рисунок 1.8 - Политермические разрезы сплавов системы Al-Cu-Mg

В литом состоянии в сплавах типа Д16 всегда присутствуют эвтектика (Al)+Al<sub>2</sub>Cu(θ)+Al<sub>2</sub>CuMg(S). Эта эвтектика образуется при температуре примерно равной 505 °С. Эта эвтектика является вырожденной и выглядит в виде прожилок фаз Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>2</sub>CuMg по границам дендритных ячеек. Эта эвтектика определяет температуры гомогенизации и нагрева под закалку. В гомогенизированном состоянии при нагреве при оптимальной температуре (температура примерно равна 500 °С) фазы Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>2</sub>CuMg растворяются в алюминиевом твердом растворе. В таком случае сплав Д16 при низкой концентрации примесей железа и кремния может стать однофазным, если не считать марганца-содержащих дисперсоидов. При охлаждении образуются вторичные выделения фаз Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>2</sub>CuMg, которые можно увидеть в структуре. В микроструктуре полуфабрикатов из сплава Д16 кроме нерастворившихся (при гомогенизации) фаз Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>2</sub>CuMg обычно присутствует также фаза Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Основной фазой-уплотнителем в сплаве Д16 является фаза Al<sub>2</sub>CuMg. Большая часть марганца входит в состав дисперсоидов Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> и в эвтектические включения фазы Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Типичная микроструктура сплава Д16, в характерных состояниях, приведена на рисунке 1.9.

Таблица 1.11 - Фазовый состав сплава Д16ч при 500 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	96,72	97,60	94,39	3,88	1,55	0,12	0,002	0,05
$Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	0,71	0,54	62,46	0,93	0,00	17,19	12,010	7,39
$Al_7Cu_2Fe$	0,76	0,48	50,80	34,18	0,00	0,00	15,020	0,00
$Al_{20}Cu_2Mn_3$	1,82	1,38	64,90	15,28	0,00	19,82	0,000	0,00
Сплав	100,00	100,00	ост.	4,30	1,50	0,60	0,200	0,10

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%

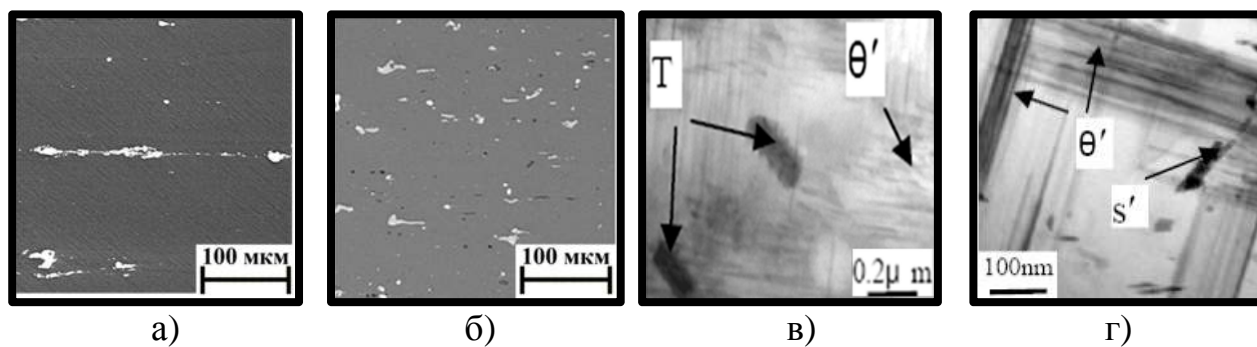
Таблица 1.12 - Фазовый состав алюминиевой матрицы сплава Д16ч при 200 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	91,03	92,96	99,81	0,10	0,08	<0,01	<0,010	<0,01
$Al_{20}Cu_2Mn_3$	0,59	0,45	64,90	15,28	0,00	19,82	0,000	0,00
$Al_2Cu$	0,08	0,05	46,01	53,98	0,00	0,00	0,000	<0,01
$Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	0,02	0,01	62,94	0,03	0,00	17,59	12,440	6,99
$Mg_2Si$	0,13	0,20	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
$Al_2CuMg$	8,15	6,33	76,79	0,00	0,00	0,00	6,450	0,00
$(Al)_s^3$	100,00	100,00	94,39	3,88	1,55	0,12	0,002	0,05

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%, <sup>3</sup> пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С

Также в этой системе известны алюминиевые сплавы типа Д1 и Д19. В составе сплава Д1 содержится концентрация магния менее 0,8%, поэтому в его структуре количество фазы  $Al_2CuMg$  будет меньшим, чем в сплаве Д16. Также в составе сплава Д1 имеется добавка кремния, что делает более близким к сплавам типа АК8. В сплаве Д19 более высокое содержание концентрации магния, поэтому в его структуре будет полное (или очень незначительное количество) отсутствие фазы  $Al_2Cu$ .

Из таблицы с типичными механическими свойствами деформированных полуфабрикатов из сплавов Д1, Д16, Д19 следует, что прессованные полуфабрикаты прочнее катаных. Типичные механические свойства этих трех дуралюминов приведены в таблице 1.13.



а) плита, Т6 СЭМ, б) панель, Т6, СЭМ, в,г) лист, Т1, ПЭМ

Рисунок 1.9 - Микроструктура сплава Д16 в характерных состояниях

Таблица 1.13 - Типичные механические свойства классических дуралюминов

Сплав	Полуфабрикат	$\sigma_b$ , Мпа	$\sigma_{0,2}$ , Мпа	$\delta$ , %	$\sigma_{-1}$ , Мпа
Д1	Листы	400	240	20	—
	Прессованные прутки	480	320	14	125
Д16	Листы, плиты	440	330	18	—
	Прессованные прутки	530	400	11	140
Д19	Листы	425	310	18	—

Также известны деформируемые сплавы на базе системы Al-Cu-Mg-Mn-Si. Типичным представителем сплавов этой группы являются сплавы типа АК8 (АА 2214). Химический состав сплавов этой системы приведен в таблице 1.7. Сплавы этой системы характеризуются достаточно сложным фазовым составом. Фазовый состав сплавов этой системы может меняться в пределах марки, это можно увидеть на изотермических разрезах системы Al-Cu-Mg-Mn-Si. Изотермические разрезы системы Al-Cu-Mg-Mn-Si приведены на рисунке 1.10.

Полную характеристику фазового состава дают количественные оценки, которые приведены в таблицах 1.14 и 1.15. Фазовый состав представлен для закаленного и состаренного состояний. В закаленном состоянии сплав АК8 даже при низком содержании примеси железа, равном 0,2%, должен содержать около 3 об.% фазы  $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ . Это обусловлено наличием в его составе значительных количеств марганца и кремния, что приведено в таблице 1.7.

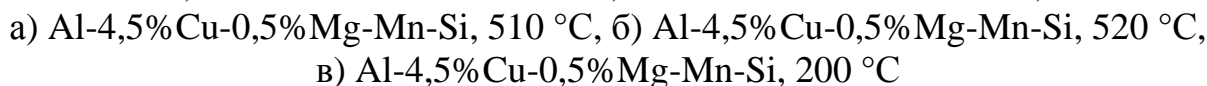


Таблица 1.14 - Фазовый состав сплава АК8 при 500 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	95,84	96,89	94,69	4,22	0,52	0,06	0,002	0,51
$Al_2Cu$	0,62	0,39	47,65	51,71	0,00	0,00	0,000	0,64
$Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	3,54	2,73	60,87	3,79	0,00	20,90	5,640	8,80
Сплав	100,00	100,00	ост.	4,50	0,50	0,80	0,200	0,80

В литом состоянии слитков сплавов типа АК8 характеризуется наличием большого количества избыточных фаз. Избыточные фазы располагаются по границам дендритных ячеек. При небольших увеличениях микроструктура слитков сплавов типа АК8 сходна с микроструктурой классических дуралюминов. Однако при более детальном просмотре можно

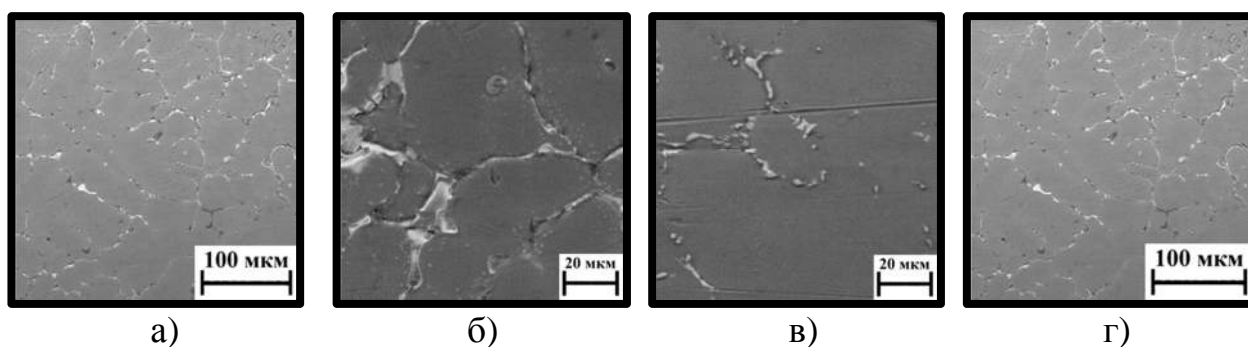
увидеть сложное многофазное строение. Это особенно заметно при использовании метода сканирующей электронной микроскопии. Микроструктура слитков, прошедших операцию гомогенизации, показывает равномерно распределенные вторичные выделения, в основном соответствующие фазам  $Al_2Cu$  и  $Q$ .

Таблица 1.15 - Фазовый состав алюминиевой матрицы сплава АК8 при 200 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	91,07	93,66	99,89	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Q	1,66	1,66	21,59	20,34	31,11	0,00	0,00	26,96
$Al_2Cu$	7,01	4,48	46,02	53,96	0,00	0,00	0,00	0,01
(Si)	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	0,22	0,17	60,64	1,48	0,00	27,63	0,92	9,32
$(Al)_s^3$	100,00	100,00	94,69	4,22	0,52	0,06	0,002	0,51

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%, <sup>3</sup> пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С

Микроструктура деформированных полуфабрикатов сплавов типа АК8 содержит эвтектические включения (даже при низкой концентрации примесей железа). Эти эвтектические включения в микроструктуре деформированных полуфабрикатов сплавов типа АК8 располагаются в виде строчек. Микроструктуры сплава АК8 в литом состоянии, после проведения операции гомогенизации и деформированного полуфабриката приведены на рисунке 1.11.



а,б) литое состояние, в) гомогенизированное состояние,  
г) деформированный полуфабрикат (лист)

Рисунок 1.11 - Типичная микроструктура сплава АК8

Еще одной разновидностью промышленных деформируемых сплавов являются сплавы на базе системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe. Типичным представителем сплавов этой системы является сплав АК4-1. Химический состав сплава АК4-1 приведен в таблице 1.7. Особенностью сплавов на базе системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe является то, что железо является легирующим компонентом, а не примесью, как обычно. Эта особенность микроструктуры объясняется тем, что она содержит значительное количество относительно глобулярных включений фазы  $Al_9FeNi$  эвтектического происхождения (примерно до 6% объемн.). Поскольку сплав АК4-1 содержит примерно 2% меди, то его равновесный солидус достаточно высок. Это позволяет производить термообработку при более высокой температуре, например в сравнении со сплавом Д16.

Полную характеристику фазового состава дают количественные оценки, которые приведены в таблицах 1.16 и 1.17. Фазовый состав представлен для закаленного и состаренного состояний. После закалки с температуры равной 540 °С, в сплаве АК4-1 кроме основной фазы  $Al_9FeNi$  можно ожидать присутствие малое количества фаз  $Mg_2Si$  и  $Al_7Cu_2Fe$ . В составе алюминиевой матрицы сплава АК4-1 по расчету (при температуре равной 200 °С) явно доминирует фаза  $Al_2CuMg$ , метастабильные выделения которой и обеспечивает упрочнение.

В литом состоянии на микроструктуре слитка сплава АК4-1 видны эвтектические включения фазы  $Al_9FeNi$  и небольшое количество фазы  $Al_2CuMg$ , имеющих форму прожилок. После проведения операции гомогенизации частицы фазы  $Al_9FeNi$  принимают компактную форму, вторичные дисперсоиды фазы  $Al_2CuMg$  проявляются в виде мелких точек.

Микроструктура деформированных полуфабрикатов сплавов типа АК4-1 характеризуется наличием относительно равномерным выделением глобулярных частиц фазы  $Al_9FeNi$ . Микроструктуры в литом состоянии, после проведения операции гомогенизации и деформированного полуфабриката приведены на рисунке 1.12.

Таблица 1.16 - Фазовый состав сплава АК4-1 при 540 °С

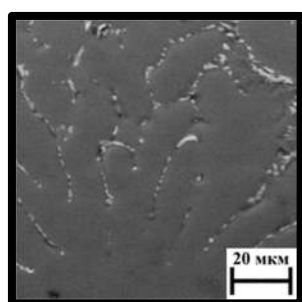
Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Fe	Ni	Si
(Al)	93,46	94,73	95,87	2,41	1,53	0,08	0,002	0,004
Mg <sub>2</sub> Si	0,11	0,16	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
Al <sub>9</sub> FeNi	6,01	4,84	67,94	0,00	0,00	15,47	16,590	0,00
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	0,42	0,27	50,80	34,18	0,00	15,02	0,000	0,00
Сплав	100,00	100,00	ост.	2,40	1,50	1,00	1,000	0,10

<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%

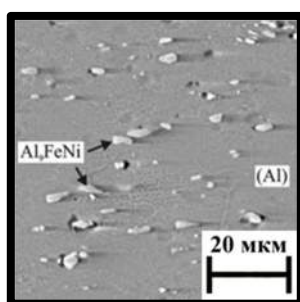
Таблица 1.17 - Фазовый состав алюм. матрицы сплава АК4-1 при 200 °С

Фаза	$Q_M^1$	$Q_V^2$	Концентрация, % по массе					
			Al	Cu	Mg	Fe	Ni	Si
(Al)	94,30	95,58	99,34	0,01	0,65	<0,01	<0,010	<0,01
Al <sub>6</sub> Mn	0,36	0,30	73,89	4,64	0,04	21,43	0,000	0,00
Al <sub>9</sub> FeNi	0,01	0,01	67,97	0,00	0,00	16,33	15,690	0,00
Mg <sub>2</sub> Si	0,01	0,02	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
Al <sub>2</sub> CuMg	5,31	4,09	38,05	44,81	17,14	0,00	0,000	0,00
(Al) <sub>s</sub> <sup>3</sup>	100,00	100,00	95,87	2,41	1,53	0,08	0,002	<0,01

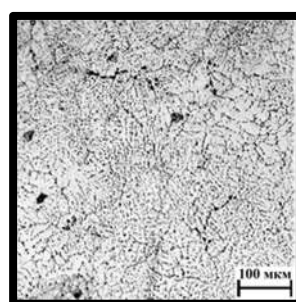
<sup>1</sup> массовая доля фазы, масс.%, <sup>2</sup> объемная доля фазы, об.%, <sup>3</sup> пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С



а)



б)



в)

а) литое состояние,  
б) после гомогенизации  
в) деформирован. полуфабрикат

Рисунок 1.12 - Микроструктура сплава АК4-1

### 1.3 Сравнительный анализ промышленных электротехнических алюминиевых сплавов

Высокая удельная электропроводимость алюминия обусловила его применение для производства широкой номенклатуры электротехнической продукции, где это качество является основным. Поскольку добавление других элементов в той или иной степени снижает электропроводность, то для производства деформированных полуфабрикатов в виде изделий электротехнического назначения (проводов, кабелей, шин) наибольшее

применение получили промышленные электротехнические алюминиевые сплавы (сплавы типа А5Е и А7Е) [33,34]. Кроме первичного алюминия для производства деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения, широкое применение получили низколегированные сплавы на основе системы Al-Mg-Si [13,14] (сплавы типа АВЕ и АА6201) [16]. В таблице 1.18 приведен химический состав первичного алюминия технической чистоты, в таблице 1.19 приведен химический состав электротехнического алюминия и проводниковых сплавов на основе системы Al-Mg-Si.

Таблица 1.18 - Химический состав первичного алюминия технической чистоты

Марка	Al, не менее	Примеси, не более					
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие
А7Е	99,7	0,20	0,06	0,01	0,04	0,010*	0,02
А5Е	99,5	0,35	0,10	0,02	0,04	0,015*	0,02

Примечания: в алюминии технической чистоты всех марок массовая доля элементов должна быть не более, %: Mn - 0,008; Mg - 0,02; As - 0,015. \* - для суммы Ti, V, Cr, Mn.

Таблица 1.19 - Химический состав электротехнического алюминия и проводниковых сплавов на основе системы Al-Mg-Si

Марка	Основные элементы, масс. %				Основные примеси, масс. % (не более)					
	Fe	Mg	Si	Al	Fe	Cu	Zn	Ti	Mn	в сумме*
АВЕ	0,4-0,7	0,45-0,65	0,45-0,60	Осн.	-	0,05	0,05	0,015	0,015	0,015
6201	-	0,7	0,7	Осн.	0,25	0,05	0,05	0,015	0,015	0,015

Примечания: \* - для суммы Ti, V, Cr, Mn.

Рабочая температура продукции из алюминиевых деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения (таких как провода, кабеля, шины), изготовленных из марочных сплавов типа АВЕ и алюминия марки А5Е, обычно не превышает температуру равную 90 °С [12,13], что связано прежде всего с процессами возврата и рекристаллизации, а для сплавов типа АВЕ еще и с процессами перестаривания (при нагревах выше температуры старения) [13,27,35-37].



Для решения данной проблемы использования продукции из алюминиевых деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения в условиях высоких температур исследователями был предложен ряд алюминиевых сплавов, содержащих малорастворимые в алюминиевом твердом растворе элементы, такие как железо, никель, церий и др. [3,10,38-47]. Повышение термостойкости этих материалов осуществляется за счет присутствия в структуре стойких к нагреву соответствующих фаз эвтектического происхождения. Малая растворимость легирующих элементов в твердом растворе обеспечивает относительно высокую электропроводность. Результатом исследований явился алюминиевый сплав 01417 [43] (ТУ 1-809-1038-96) легированный редкоземельными металлами, такими как церий, лантан и празеодим в концентрации от 7 до 9%. Алюминиевый сплав 01417 предназначен для изготовления проводов для нужд авиационной и космической промышленности длительно работающих при температуре равной до 250 °С [40]. Он ориентирован на гранульную технологию: быстрое затвердевание с последующими операциями порошковой металлургии (RS/PM). Выигрыш в весе по удельной электропроводимости по сравнению с медной проволокой составляет до 30% [42]. Однако подобные материалы на основе алюминия материалы не получили широкого применения по причине высокой стоимости.

Альтернативной веткой исследований являются низколегированные деформируемые алюминиевые сплавы с добавкой циркония, которые особенно получили распространение в последние годы [48-54]. Авторами [55-58] было предложено использовать традиционные литейные технологии, в качестве альтернативы технологии RS/PM, для получения отливок и слитков сплавов, с концентрацией циркония равной до 0,6-0,7%. В этом случае улучшенные эксплуатационные свойства деформированных полуфабрикатов определяются наночастицами фазы  $Al_3Zr$  (а именно метастабильной модификации  $L1_2$ ) с объемной долей от 0,5 до 1 об.% и средним размером от 5 до 10 нм.

Производство деформированных полуфабрикатов из сплавов на базе системы Al-Zr требует специальной технологии плавки и литья слитков, что связано, в частности, с повышенными температурами плавки и литья, что в свою очередь обусловлено спецификой двойной диаграммы состояния Al-Zr, характеризующейся резким повышением температуры ликвидуса с ростом концентрации циркония [5]. Второй важнейшей особенностью этой технологии является выделение циркония из пересыщенного твердого раствора алюминия. При соблюдении технологии плавки и литья слитков необходимо в процессе кристаллизации обеспечить внедрение всего циркония в алюминиевый твердый раствор, а при деформационно-термической обработке выделение циркония из пересыщенного твердого раствора алюминия в виде наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Сравнение результатов соотношения между прочностью и электропроводностью для систем Al-Ce и Al-Zr утверждает, что при схожей прочности сплавы легированные цирконием обладают большей величиной электропроводности. Преимущество сплавов на базе системы Al-Zr по сравнению со сплавами системы Al-Ce заключается в меньшем межчастичном расстоянии, которое зависит от объемной доли второй фазы и ее размера. В сплавах на базе системы Al-Ce (сплавы типа 01417) для гранульной технологии максимальное значение объемной доли составляет около 19 об.% (для сплавов с концентрацией церия равной 15%), что отвечает эвтектической точке на метастабильной диаграмме состояния [44]. Размер частиц будет составлять около 0,2 мкм, а расчетная величина межчастичного расстояния будет равна до 0,4 мкм. Это является пределом для существующих RS/PM технологий. Для сплавов системы Al-Zr, полученных по слитковой технологии, максимальное значение объемной доли не превышает 1 об.% (т.е. намного меньше, чем в сплавах с РЗМ). Однако реально достижимый размер частиц  $\text{Al}_3\text{Zr}$  составляет 10 нм. При этом даже с объемной долей равной 0,5 об.% (сплав с концентрацией циркония равной около 0,6%) расчетное значение расстояния между частицами будет равно

порядка 100 нм [59,60]. Это свидетельствует о существенно большей эффективности добавки циркония по сравнению с РЗМ. В таблице 1.20 приведены свойства проволоки из сплавов 01417 и сплава системы Al-Zr.

Таблица 1.20 - Свойства проволоки из сплавов 01417 и сплава системы Al-Zr

Сплав	Отжиг	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma$ , МСм/м
01417	Н	180-230	5,5-4,6	32,25-31,25
	350 °С, 5ч	>157	>8	32,25-31,25
Al-Zr	Н	180-200	2-5	33,9-33,7
	300 °С, 3 ч	170-190	>5	34,1-33,8
	300 °С, 500 ч	160-180	>5	34,2-33,9

## 1.4 Особенности формирования наночастицы фаз $Al_3Zr$ и $Al_3(Zr,Sc)$

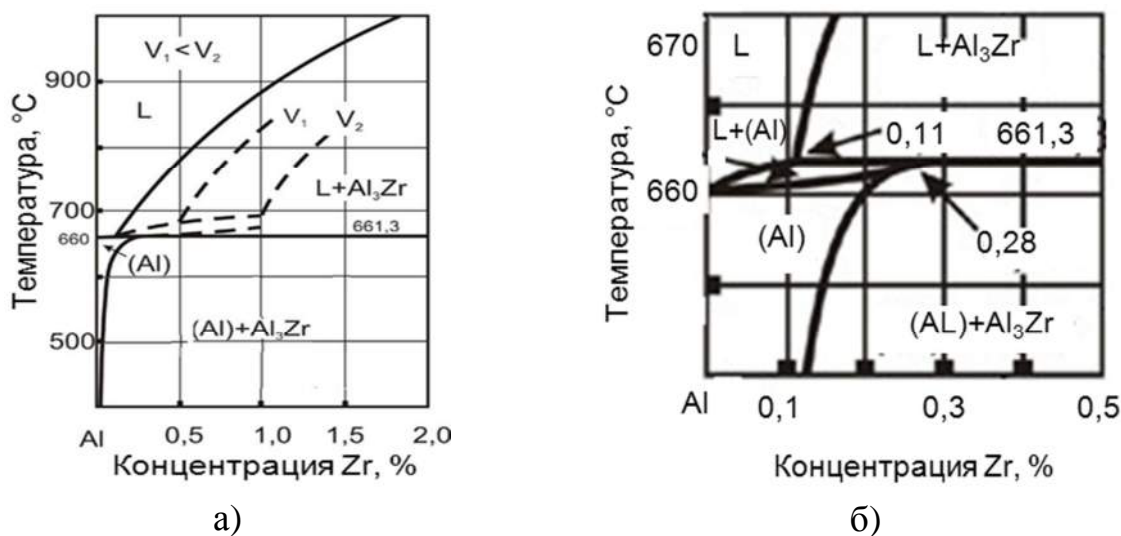
### 1.4.1 Особенности фазового состава сплавов системы Al-Zr-Sc

Одним из существенных недостатков марочных алюминиевых сплавов, который препятствует их более широкому использованию, является ограничение по рабочим температурам. Ограничение по рабочим температурам относится и к наиболее жаропрочным сплавам на базе системы Al-Cu: деформируемым типа 1201, Д16, АК4-1. Также минусом является технология получения из них отливок и деформированных полуфабрикатов. Эта технология требует многоступенчатой термообработки, включающей в себя проведение операций гомогенизации и закалки. Данная технология удорожает стоимость получения слитков и деформированных полуфабрикатов, также часто приводит к появлению нежелательного брака, в частности, к нестабильности размеров из-за коробления. Поэтому весьма актуально создание принципиально нового класса алюминиевых сплавов (в частности, деформируемых), в технологическом цикле производства которых бы отсутствовали операции гомогенизации (для слитков) и закалки (для деформированных полуфабрикатов). Организовать требуемое упрочнение возможно добавками переходных металлов (ПМ), за счет дисперсионного твердения в процессе гетерогенизационного отжига при относительно

высоких температурах (при температуре равной больше 300 °C). В этом случае, возможно, сохранить стабильность полученной структуры и высокую жаропрочность до повышенных рабочих температур.

#### 1.4.1.1 Система легирования Al-Zr

Равновесная двойная диаграмма состояния Al-Zr в области богатой алюминием представлена на рисунке 1.13 [1]. Данная система является диаграммой перитектического типа [1,7,8,14,61,62]. Цирконий характеризуется малой растворимостью в алюминиевом твердом растворе, предельная растворимость циркония в алюминии при перитектической температуре (температура перитектической горизонтали равна 660,5 °C) составляет 0,28% и при понижении температуры резко снижается до 0,05-0,06%. Цирконий резко повышает температуру ликвидуса сплавов на основе алюминия.



а) в области до 2% Zr; б) в области до 0,5% Zr

Рисунок 1.13 - Диаграмма состояния Al-Zr

В равновесном с алюминием состоянии находится двойная фаза  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (53% циркония) [1,7,8]. Первичные кристаллы фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  имеют форму игл на фоне алюминиевого твердого раствора [7-9]. Соединение  $\text{Al}_3\text{Zr}$  имеет температуру плавления равную 1577 °C, тетрагональную кубическую

решетку с параметрами ( $a=0,4014$  нм,  $c=1,734$  нм) [1,9]. При быстрой кристаллизации сплавов на базе системы Al-Zr происходит концентрационное расширение области алюминиевого твердого раствора, которое позволяет получать структуру без первичных циркониевых кристаллов [63], т.е. с повышением скорости охлаждения расширяется концентрационная область. Затвердевание в этой концентрационной области идет по принципу твердых растворов, при этом наблюдается переход области первичной кристаллизации фазы  $Al_3Zr$  непосредственно в область кристаллизации алюминиевого твердого раствора.

Метастабильная модификация фазы, имеет кубическую кристаллическую структуру ГЦК типа  $AuCu_3$  ( $L1_2$ ) (с параметром решетки  $a=0,405$  нм). Данная модификация фазы образуется при отжиге из пересыщенного алюминиевого твердого раствора, и полностью когерентна с алюминиевым твердым раствором. Сначала она выделяется в виде округлых частиц, а затем в форме стерженьков с веерным распределением.

#### **1.4.1.2 Система легирования Al-Sc**

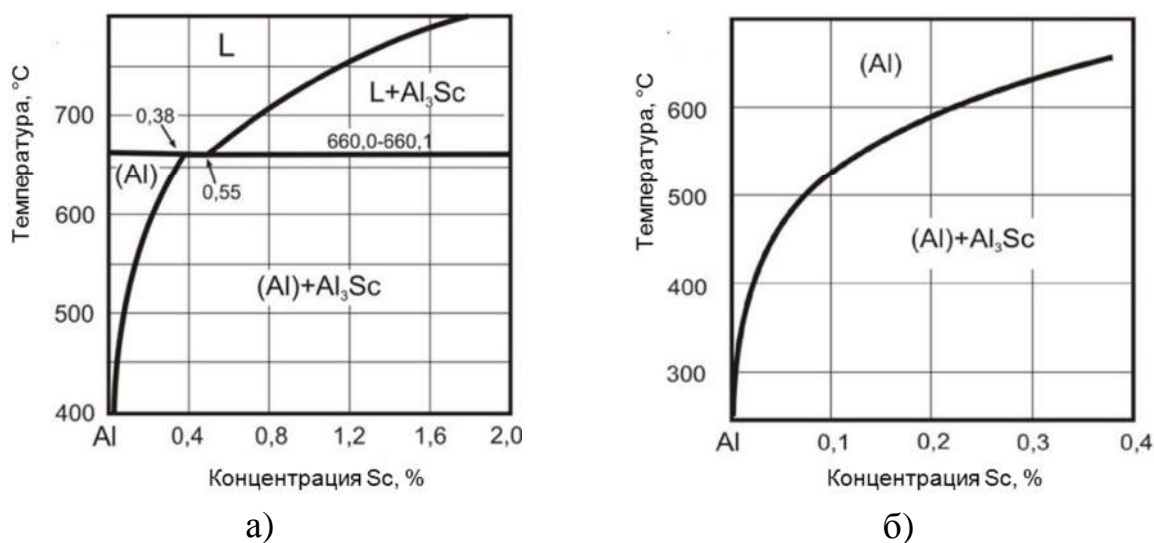
Алюминиевые сплавы с добавкой скандия относятся к классу “дисперсионно твердеющих” сплавов. Равновесная диаграмма состояния Al-Sc в области богатой алюминием приведена на рисунке 1.14 [64]. Данная диаграмма является диаграммой эвтектического типа. Предельная растворимость скандия в алюминии составляет 0,38%, которая сильно уменьшается с понижением температуры. Температура эвтектической горизонтали равна  $655\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а эвтектический состав соответствует концентрации скандия равной 0,55%.

Одним из самых эффективных способов повышения прочностных характеристик является легирование алюминия добавкой скандия. Эффект повышения прочностных характеристик связан с дисперсными частицами фазы  $Al_3Sc$ , размер которых менее 10 нм. Отличительной чертой этих частиц является очень близкое значение параметра решетки к параметру решетки

чистого алюминия. При увеличении размера частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  вплоть до 20 нм они полностью сохраняют свою когерентность алюминиевой матрице, что подтверждается отсутствием межфазных дислокаций [65-67]. Фаза  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , имеет кубическую кристаллическую структуру ГЦК типа  $\text{AuCu}_3$  ( $L1_2$ ) [10].

В равновесном с алюминием состоянии находится фаза  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (37,5% скандия). В системе Al-Sc находятся несколько фазовых соединений, имеющие узкие интервалы гомогенности:  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_2\text{Sc}$ ,  $\text{AlSc}$  и  $\text{AlSc}_2$ . Плотность фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  составляет  $3,03 \text{ г/см}^3$ . [1,7-9,61,62].

С увеличением скорости охлаждения, примерно до  $10^2 \text{ К/с}$ , в системе Al-Sc происходит трансформация равновесной диаграммы состояния в метастабильную при этом температура эвтектического взаимодействия снижается по сравнению с равновесной и равна примерно  $651^\circ\text{C}$ , а предельная концентрация скандия в алюминиевой матрице увеличивается до 0,8% [64].



а) алюминиевый угол; б) линия сольвуса  
Рисунок 1.14 - Диаграмма состояния Al-Sc

#### 1.4.1.3 Система легирования Al-Zr-Sc

В алюминиевом угле диаграммы состояния Al-Zr-Sc установлено наличие единственного неинвариантного перитектического превращения при температуре равной  $659^\circ\text{C}$ :  $L + \text{Al}_3\text{Zr} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Sc}$  [64].

В равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся двойные алюминиды  $\text{Al}_3\text{Sc}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , что можно наблюдать на изотермическом сечении, при температуре равной  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , диаграммы состояния системы  $\text{Al-Zr-Sc}$  в области алюминиевого угла. Изотермическое сечение системы  $\text{Al-Zr-Sc}$  в области алюминиевого угла приведено на рисунке 1.15 [7,20,64].

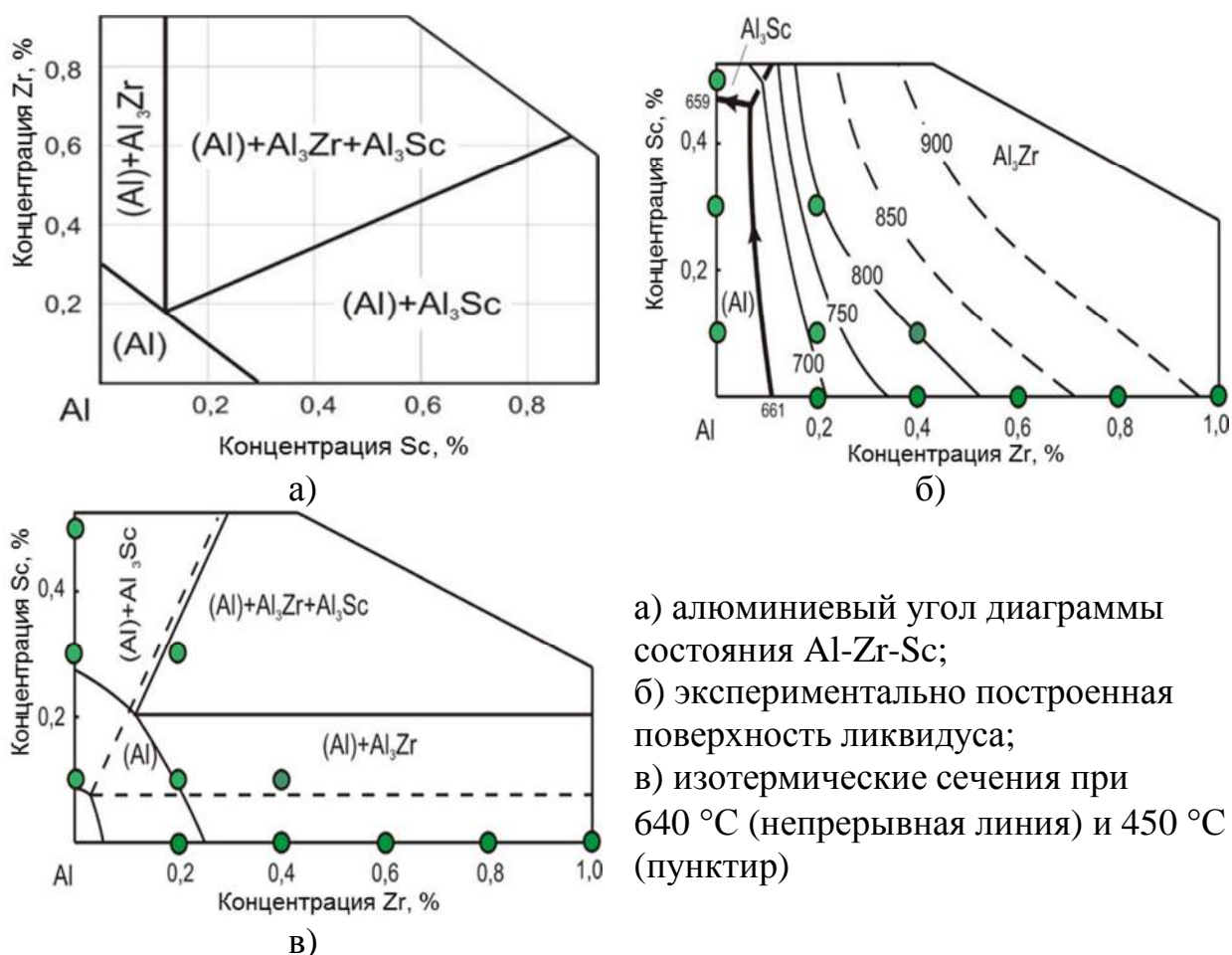


Рисунок 1.15 - Алюминиевый угол диаграммы состояния  $\text{Al-Zr-Sc}$

Изотермические сечения системы  $\text{Al-Zr-Sc}$  в твердом состоянии характеризуются наличием четырех фазовых областей:  $(\text{Al})$ ,  $(\text{Al})+\text{DO}_{23}$ ,  $(\text{Al})+\text{L}_{12}$ ,  $(\text{Al})+\text{DO}_{23}+\text{L}_{12}$ . С понижением температуры однофазная область сужается, что связано с уменьшением растворимостей циркония и скандия в алюминиевом твердом растворе. Расчетные значения растворимостей двойной и тройной системах приведены в таблицах 1.21 и 1.22 соответственно. При этом растворимость циркония была рассчитана для двух вариантов (стабильного и метастабильного).

Таблица 1.21 - Расчетные значения растворимости циркония и скандия в алюминиевом твердом растворе в двойных системах в зависимости от температуры отжига

Т, °С	Al-Sc	Al-Zr	
	Метастабильное состояние	Стабильное состояние	Метастабильное состояние
	L1 <sub>2</sub>	DO <sub>23</sub>	L1 <sub>2</sub>
	Sc-(Al)	Zr-(Al)	Zr-(Al)
300	0,004	0,003	0,037
350	0,011	0,009	0,072
400	0,023	0,019	0,126
450	0,046	0,038	0,204
500	0,083	0,068	0,309
550	0,138	0,113	0,445

Таблица 1.22 - Расчетные значения совместной растворимости циркония и скандия в алюминиевом твердом растворе в системе Al-Zr-Sc в зависимости от температуры отжига

Т, °С	Стабильное состояние		Метастабильное состояние	
	DO <sub>23</sub> -L1 <sub>2</sub>		L1 <sub>2</sub>	
	Zr-(Al)	Sc-(Al)	Zr-(Al)	Sc-(Al)
300	0,002	0,004	0,018	0,002
350	0,006	0,010	0,034	0,006
400	0,012	0,021	0,057	0,013
450	0,023	0,041	0,088	0,026
500	0,044	0,061	0,127	0,049
550	0,082	0,078	0,177	0,083

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на растворимость переходных металлов в алюминиевом твердом растворе (в том числе циркония и скандия), является скорость охлаждения при кристаллизации. При быстрой кристаллизации эти элементы могут образовывать пересыщенные алюминиевые твердые растворы, превышающие их равновесную предельную концентрацию [63]. При кристаллизации сплавов в промышленных условиях скорость охлаждения может колебаться в широком интервале, например, для слитков полученных методом непрерывного литья в диапазоне равном от 0,5 до 20 К/с.



#### **1.4.2 Особенности упрочнения сплавов системы Al-Zr-Sc наночастицами фазы $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc}) \text{L}_{12}$**

Алюминиевые сплавы с добавкой скандия относятся к классу “дисперсионно твердеющих” сплавов. В “состаренном” состоянии скандий присутствует в виде дисперсных частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  с размером менее 10 нм [63], являющихся продуктами распада твердого раствора скандия в алюминии, образующегося при кристаллизации. Отличительной чертой является очень близкое значение параметра решетки к параметру решетки чистого алюминия. При увеличении размера частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  вплоть до 20 нм они полностью сохраняют свою когерентность алюминиевой матрице, что подтверждается отсутствием межфазных дислокаций [65-69].

Очевидно, что кроме степени пересыщенности существенное влияние на процесс распада пересыщенного скандием алюминиевого твердого раствора оказывает температура отжига и его продолжительность. В работе [68] было проанализировано такое влияние, из которого следует, что с увеличением температуры отжига размер частиц увеличивался, и как следствие, снижая плотность выделений. С увеличением концентрации скандия в алюминиевом твердом растворе возрастает плотность выделений фазы  $\text{L}_{12}$ , а также уменьшается их размер. Следует отметить косвенное доказательство когерентности дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , на что указывает характерный контраст от полей упругой деформации.

В сплавах на базе системы Al-Sc проанализированы два вида распада пересыщенного твердого раствора Al-Sc [70]:

- 1) прерывистый распад;
- 2) непрерывный распад.

Наиболее часто наблюдается в двойных сплавах на базе системы Al-Sc прерывистый распад. По мере увеличения пересыщенности алюминиевого твердого раствора возрастает движущая сила прерывистого распада. Из этого следует, что наиболее часто такой распад проявляется в сплавах с

концентрацией скандия равной более 0,4%. Однако в сплавах с меньшей концентрацией скандия возможно прерывистое течение распада [70]. Частицы фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , образовавшиеся в результате такого распада являются грубыми и неоднородно распределенными. По этим причинам легирование сплава скандием приводит к незначительному упрочнению. Также такой распад приводит к уменьшению концентрации скандия внутри алюминиевого твердого раствора, снижая эффект от непрерывного распада.

Непрерывным распадом называют процесс распада пересыщенного твердого раствора, с характерными стадиями: стадия зародышеобразования, стадия роста и стадия огрубления. Стабильная фаза  $\text{Al}_3\text{Sc}$  при распаде идет сразу из пересыщенного алюминиевого твердого раствора, без выделений метастабильных соединений [70]. Зарождение фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  обычно происходит гомогенно, но существуют сведения о гетерогенном зарождении фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  на дислокациях и границах зерен. Гомогенное зарождение преобладает при больших концентрациях скандия и при низких температурах старения, а гетерогенное наоборот [71].

Образование когерентных, равномерно распределенных, дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  происходит в сплавах с концентрацией скандия равной от 0,2 до 0,5% при температурах равных до 350 °C. Следует отметить высокую стабильность этих выделений до температуры равной 300 °C, что отличает их от марочных сплавов серии 2xxx [71,72]. При повышении температуры отжига до температуры равной 400 °C проявляется заметное огрубление (частицы принимают сферическую морфологию) и в сплавах с добавкой скандия. Кроме сферических выделений в работах были обнаружены частицы в форме звезд и разного вида многогранников [71].

Упрочнение с помощью частиц при комнатной температуре может происходить по двум механизмам. Первым механизмом является механизм перерезания. Он работает для маленьких частиц, зависит от следующих факторов: химического состава, когерентности, модуля упругости, модуля несоответствия и вклада в упрочнение антифазной границы. Вторым

механизмом является механизм модели Орована, при котором дислокации оставляют петли вокруг частиц. Он работает для относительно крупных частиц.

В общих чертах влияние циркония на структуру и свойства алюминиевых сплавов схоже с поведением сплавов на базе системы Al-Sc. Исключениями являются две важные особенности: 1) повышенная температура ликвидуса у сплавов, содержащих цирконий; 2) относительно более низкий коэффициент диффузии циркония в алюминии. Также распад пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора идет с образованием метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [73,74]. В процессе проведения термообработки происходит распад пересыщенного алюминиевого твердого раствора. При этом образуются метастабильные, когерентные алюминиевому раствору дисперсоиды фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с кубической кристаллической решеткой. Эффективность дисперсоидов сильно зависит от их размера, распределения и расстояния между ними. Следует отметить, что с помощью оптимизации режимов отжига можно улучшить эффективность дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Как и в случае со сплавами на базе системы Al-Sc процесс распада алюминиевого твердого раствора состоит из двух одновременно протекающих процессов: зарождения и роста новых фаз.

В работе [70] авторами было отмечено и установлено, что по причине низкой диффузии циркония в алюминии наряду с образованием пересыщенного твердого формируется сильная ликвация по составу. Эта ликвация не устраняется в процессе отжига. Также было отмечено, что при отжиге при температуре равной  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  с увеличением времени отжига плотность выделений растёт, а размер выделений практически не изменялся.

На эффект упрочнения сплавов на базе системы Al-Zr сильное влияние оказывает температура приготовления расплава. При понижении температуры литья наблюдается уменьшение прироста твердости после проведения термообработки. Это связано с образованием первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Эти кристаллы имеют грубую иглообразную форму,

также они снижают концентрацию циркония в алюминиевом твердом растворе.

Цирконий заменяет в скандии 1/3 мест в решетке, образуя при этом метастабильную фазу  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [70,75-78]. Благодаря медленной диффузии циркония в алюминиевой решетке, цирконий может стабилизировать частицы фазы  $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ . Цирконий предотвращает огрубление частиц, также при этом возрастает плотность гомогенно распределенных выделений.

Для изучения влияния состава на распад пересыщенного алюминиевого твердого раствора были изучены значения объемных долей ( $Q_v$ ) которые могут быть достигнуты после полного распада алюминиевого твердого раствора. Результаты рассчитанных значений объемных долей приведены в таблице 1.23 [20]. За основу было взято состояние максимального упрочнения при  $V_{C2}$ , для минимизации влияние распада в процессе охлаждения, с допущением, что в этом состоянии концентрации циркония и скандия в алюминиевом твердом растворе, т.е. эти элементы полностью находятся в дисперсоидах  $L1_2$ , имеющие одинаковый размер и равномерное распределение.

Из полученных значений следует, что для получения одинаковой объемной доли в двойных сплавах на базе систем Al-Zr и Al-Sc, количество циркония должно примерно в два раза превышать количество скандия. Иными словами введение скандия в концентрации равной 0,3% должно быть эквивалентно введению циркония в концентрации равной 0,6%. На такую закономерность также указывает сопоставление значений межчастичного расстояния. Зная, что размер выделений, соответствующий максимальному упрочнению, находится в пределах от 5 до 10 нм [20], можно оценить среднее расстояние между ними (при их равномерном распределении). Соответствующие расчетные значения приведены в таблице 1.23. Из нее следует, что на пике упрочнения в сплаве Al-0,6%Zr расстояние между выделениями находится примерно на том же уровне, что и в сплаве Al-0,3%Sc. Влияние состава и режима отжига сплавов на базе системы Al-Zr-Sc

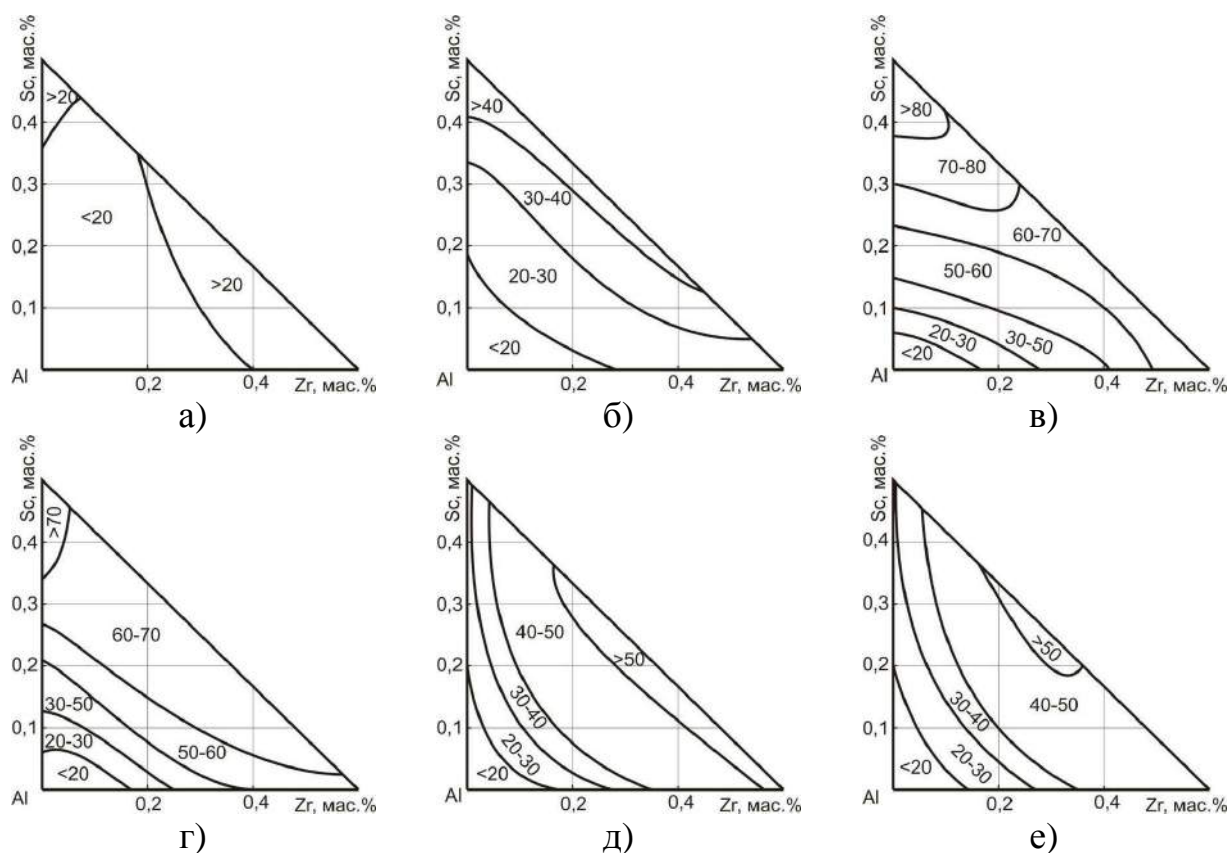
на изменение значения НВ: при скорости охлаждения  $V_{c2}$  приведено на рисунке 1.16.

Таблица 1.23 - Некоторые характеристики Al-Zr-Sc сплавов

Zr, %	Sc, %	фаза	$Q_v^1$ , об.%	$\lambda^2$ , нм при d=7 нм	НВ
без Zr и Sc		—	—	—	15
0,2	—	$Al_3Zr$	0,25	65	23
0,4	—	$Al_3Zr$	0,49	56	49
0,6	—	$Al_3Zr$	0,74	45	72
—	0,1	$Al_3Sc$	0,25	65	30
—	0,3	$Al_3Sc$	0,76	45	70
—	0,5	$Al_3Sc$	1,27	38	86
0,2	0,1	$Al_3(Sc,Zr)$	0,5	56	52
0,4	0,1	$Al_3(Sc,Zr)$	0,75	45	60
0,2	0,3	$Al_3(Sc,Zr)$	1,01	41	71

<sup>1</sup>объемная ( $Q_v$ ) доля выделений (расчетная оценка)

<sup>2</sup> $\lambda$  - межчастичное расстояние в максимально состаренном состоянии при размере частиц d=7 нм при их равномерном распределении (расчетная оценка).



а,в,д) и скорости охлаждения  $V_{c1}$  б,г,д), в литом а,б), максимально упрочненном в,г) и состоянии S500 (табл.3.2).

Рисунок 1.16 - Влияние состава и режима отжига сплавов на базе системы Al-Zr-Sc на изменение значения НВ: при скорости охлаждения  $V_{c2}$

## **1.5 Способы получения слитков алюминиевых сплавов и полуфабрикатов из них**

### **1.5.1 Обзор способов получения слитков и полуфабрикатов из них**

Слитком называется отливка простейшей формы (параллелепипед, призма, цилиндр, полый цилиндр), предназначенная под дальнейшую обработку давлением для получения деформированных полуфабрикатов (листы, прутки, поковки и штамповки, профили, трубы, проволоку, фольгу).

Обработка давлением заключается в пластическом деформировании слитка. В связи с этим литой слиток должен обладать определенным уровнем свойств, которые будут определять их пригодность для последующей обработки давлением и получения деформированных полуфабрикатов с уже заданным уровнем свойств. Среди свойств литого слитка на первом месте стоит так называемая технологическая пластичность, т.е. способность изменять форму без разрушения при меньших внешних усилиях. Одной из важнейших сторон качества слитка является чистота его поверхности. Грубая, нечистая поверхность слитка с ликвационными наплывами неизбежно вызывает появление засоров и плен на поверхности деформированного полуфабриката. К литым слиткам предъявляют высокие требования на наличие раковин, рыхлот, пористости. Любая несплошность в литом слитке не исчезнет при обработке давлением, а лишь изменит свою форму, она будет вытягиваться или утоняться, что пагубно скажется на прочности, пластичности, герметичности деформированного полуфабриката. Большое значение для качества литых заготовок имеет структура слитков, при этом в равной степени важна как макро-, так и микроструктура. Крупнозернистая микроструктура литой заготовки может быть причиной появления трещин при первичной деформации, причем трещины могут возникнуть несмотря на то, что общие показатели пластичности металла вполне удовлетворительны. Разрушение крупнозернистой заготовки связано с анизотропией свойств металлических кристаллов. В случае мелкого зерна влияние анизотропии незаметно, поскольку различия в упругопластической

деформации соседних зерен проявляется в малых объемах, и потому не достигают критических значений. В литых слитках, как и в любых других отливках, возникают напряжения. Из них наиболее опасны для качества литых слитков и последующих деформированных полуфабрикатов являются температурные напряжения, которые возникают вследствие разности температур по сечению слитка в ходе его кристаллизации и охлаждения. Для уменьшения величины температурных напряжений целесообразно осуществить интенсивный теплоотвод от литого слитка в начале процесса кристаллизации до момента окончания кристаллизации внутренних участков. Затем необходимо замедлить отвод тепла от слитка так, чтобы перепад температур по сечению уменьшился за счет некоторого разогрева наружных объемов теплом более горячей середины. Температурные напряжения могут быть причиной коробления литых слитков и разрушения в начале деформации, так как добавляются к напряжениям от приложенных внешних сил [79-84].

В настоящее время разработано большое количество способов для получения литых слитков из алюминия. Каждая разновидность способа создавалась для улучшения качества литых слитков, повышения культуры производства, а также улучшению технико-экономических показателей. Принципиально все способы получения литых слитков из алюминия можно разделить на две группы. Эти группы различаются между собой ходом затвердевания слитка. В способах, относящихся к первой группе, расплав заливают в изложницу, фронт кристаллизации перемещается от стенок формы вглубь образующегося слитка, остающегося неподвижным. В способах, относящихся ко второй группе, расплав заливают в кристаллизатор. Образующийся литой слиток непрерывно выходит из кристаллизатора, а фронт кристаллизации остается практически неподвижным. Первая группа называется литьем слитков в изложницы (или наполнительным литьем), а вторая группа называется непрерывным литьем.

Принципиальная схема получения слитков сплавов 2xxx серии и деформированных полуфабрикатов из них приведена на рисунке 1.17.

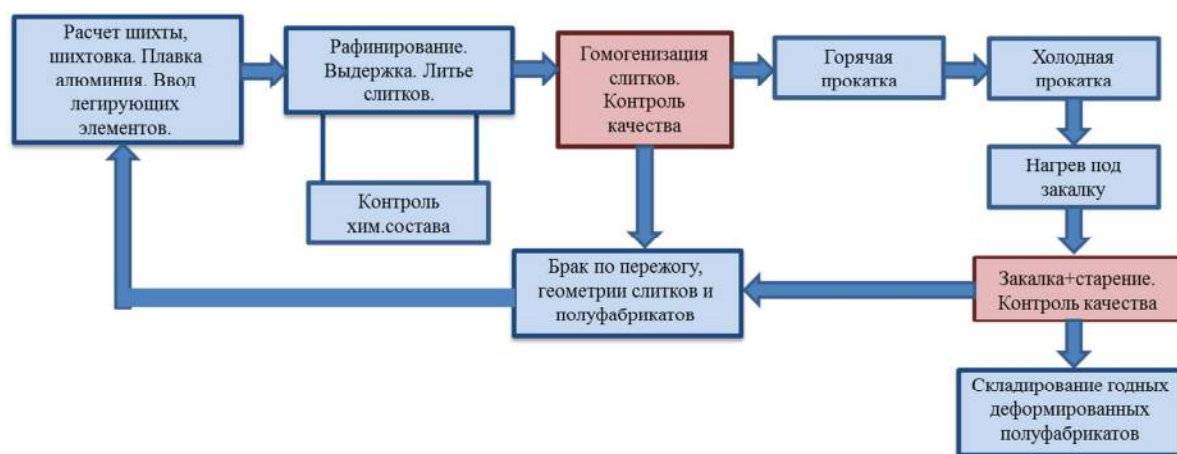


Рисунок 1.17 - Принципиальная схема получения слитков сплавов 2xxx серии и деформированных полуфабрикатов из них

Литье в изложницы.

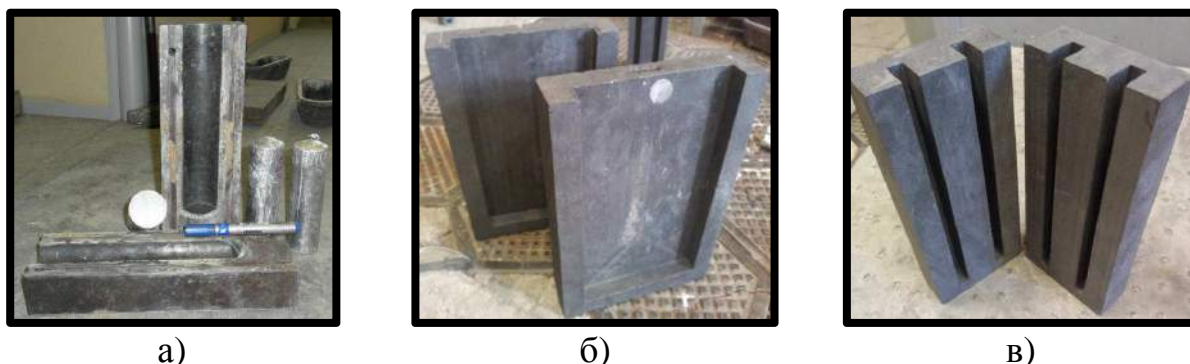
Методом наполнительного литья в изложницы можно получать цилиндрические слитки диаметром от 50 до 200 мм и высотой до 1000 мм, а также плоские слитки толщиной до 100 мм, шириной до 5000 мм и высотой также до 1000 мм [82].

Для получения слитков используются литые массивные чугунные (пример литой чугунной изложницы используемой на кафедре ТЛП НИТУ «МИСиС» приведен на рисунке 1.18), фрезерованные графитовые и водоохлаждаемые изложницы с медной рубашкой. Увеличение скорости отвода тепла, достигаемое за счет водяного охлаждения, повышает плотность литого металла и дисперсность микроструктуры.

При наполнительном литье обязательно используют краски и смазки, которые наносят на рабочую поверхность изложниц. Краски состоят из минеральной основы (мел, тальк, огнеупорная глина), связующего материала (жидкое стекло) и воды. Смазка представляет сложную смесь жидких углеводородов (керосин, масло, мазут). Такие смазки при заливке подвергаются пиролизическому разложению. Летучие вещества, заполняя



свободную полость изложницы, создают восстановительную атмосферу и препятствуют окислению падающей струи и зеркала расплава.



а) чугунная; б) графитовая 40x140 мм; в) графитовая 10x40 мм  
Рисунок 1.18 - Изложницы для полученные слитков наполнительным литьем

Получение чистой поверхности становится очень сложным при литье слитков высотой более 500 мм. При заливке расплав падает с большой высоты на дно изложницы и разбрызгивается. Брызги падают на стенки изложницы, где затвердевают и оказываются в виде различных включений на поверхности слитка. Кроме того, струя, падающая с большой высоты, вызывает сильное перемешивание расплава и износ изложницы.

Иногда изложницы делают с разной толщиной стенки по высоте в расчете на то, что более толстые стенки внизу ускорят охлаждение нижней части слитка. Это позволяет в большей мере сосредоточить усадочную раковину вверху и получить большую часть годного слитка.

Для создания направленного хода затвердевания слитков на изложницы сверху устанавливают тепловые насадки, которые представляют собой футерованные внутри малотеплоотводными огнеупорными материалами обечайки. Расплав заливают до верхнего обреза насадок, и он здесь сохраняется в жидком состоянии, пока идет затвердевание слитка в самой изложнице. Таким образом, объем расплава в тепловой насадке служит прибылью. В некоторых случаях для восполнения усадки используют обычную доливку в затвердевающий слиток прямо в растущую усадочную раковину [82,83].

Непрерывное и полунепрерывное литье.

Непрерывное литье является процессом получения протяженных слитков, который предполагает разливку расплава непосредственно из плавильной печи или ковша в водоохлаждаемый кристаллизатор, из которого непрерывно вытягивается затвердевающий слиток. Литой слиток вытягивается при помощи затравки и тянущей клетки. Принято различать непрерывное и полунепрерывное литье. В случае непрерывного литья вытягиваемый из кристаллизатора слиток режется на мерные заготовки на ходу без остановки литья с помощью режущего устройства. При полунепрерывном литье процесс прекращается после получения слитка определенной длины. В зависимости от расположения кристаллизатора и направления вытягивания слитка, непрерывное (полунепрерывное) литье подразделяют на горизонтальное и вертикальное.

Кристаллизаторы, в зависимости от материала рабочей поверхности, подразделяют на металлические (выполненные чаще всего из меди) или графитовые. В последнем случае используются графитовые вставки, которые могут быть монолитными или полыми. Благодаря теплофизическим свойствам графита (термостойкость, высокая теплопроводность, низкий коэффициент терния, несмачиваемости металла), дешевизне по отношению к медным кристаллизаторам, графитовые кристаллизаторы получили приоритетное применение по сравнению с металлическими.

Внутренняя рабочая полость кристаллизатора, непосредственно контактирует с расплавом, охлаждается водой. Она формирует в соответствии с конфигурацией своего поперечного сечения профиль слитка. При выборе протяженного размера кристаллизатора учитывается теплопроводность и технологические свойства материала отливки, а также площадь ее поперечного сечения.

На рисунке 1.19 приведена принципиальная схема установки для непрерывного горизонтального литья. Расплав из раздаточной печи (металлоприемника) 1 поступает в кристаллизатор 2. Затвердевающая на

затравке часть слитка 3 вытягивается из кристаллизатора с определенным шагом с помощью прижимных роликов тянущей клетки 4. При этом слиток периодически раскраивается на мерные части нужного размера летучей пилой (или абразивным диском).

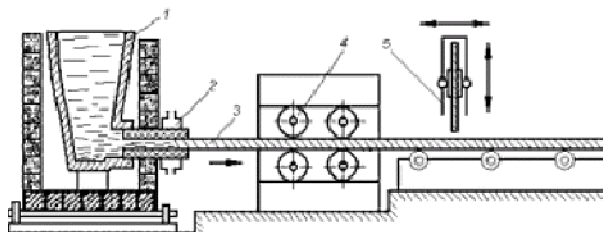


Рисунок 1.19 - Принципиальная схема установки непрерывного горизонтального литья

К преимуществам непрерывного литья можно отнести: неограниченность длины слитка, однородность свойств отливки по длине, повышенная плотность металла, реализация направленного затвердевания, отсутствие литниковой системы, большой процент выхода годного литья, повышенная точность и чистота поверхности слитка, отсутствие операции выбивки форм, обрубки и очистки отливок.

К недостаткам данного способа можно отнести: возможность изготовления отливок не очень сложной конфигурации, ограниченность номенклатуры изделий [84-86].

Непрерывное литье заготовок малых сечений. Гранульная технология.

Из цветных металлов и сплавов изготавливают большое количество полуфабрикатов очень малых поперечных сечений (лента, фольга, проволока), причем от них требуются высокие механические свойства, которые обычно обеспечиваются большой конечной холодной деформацией. Целесообразно получать литые заготовки малых сечений, чтобы избежать затрат на последующее деформирование. Наибольшее распространение получили способы с применением роторного, валкового и ленточного кристаллизаторов. Для всех них характерно отсутствие скольжения затвердевающей заготовки относительно рабочей поверхности

кристаллизатора. Заготовка в зоне затвердевания движется совместно с кристаллизатором.

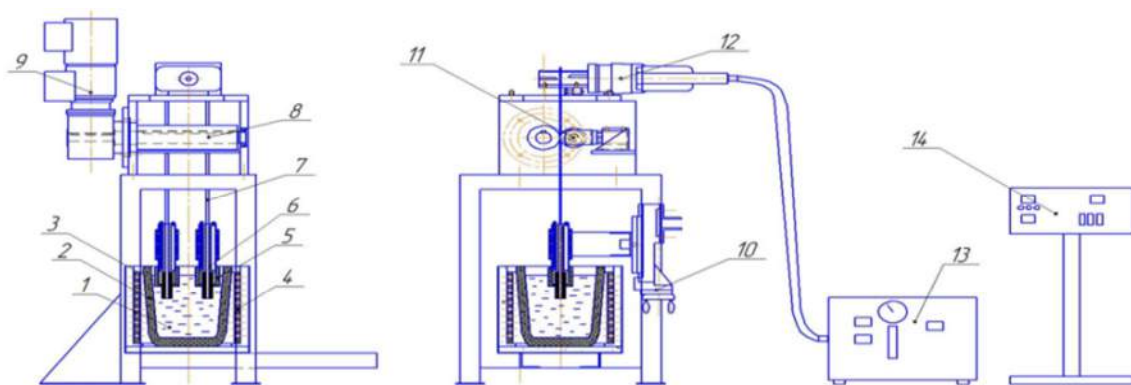
Установки с роторным кристаллизатором состоят из двух шкивов, объединенных гибкой стальной лентой. Верхний шкив приводной, нижний является роторным кристаллизатором. В ободке шкива проточена канавка, которая перекрыта стальной лентой. В образующуюся полость на участке набегания ленты на кристаллизатор заливается расплав, поступающий из раздаточного миксера по изогнутому желобу. Затвердевающая заготовка огибает примерно половину роторного кристаллизатора, где установлена система водяного охлаждения, затем выходит из него, отводится вбок и сматывается в рулон на специальной моталке. Заготовка имеет трапецевидное сечение шириной от 30 до 40 мм. Получение заготовок на подобных установках иногда называют литьем по способу Проперци.

Существуют установки с валковым кристаллизатором. Главной частью этих установок является два полых вала диаметром от 600 до 800 мм, в зазор между которыми поступает расплав. Здесь происходит затвердевание и небольшое обжатие затвердевающей заготовки. Валки охлаждаются водой снаружи и изнутри. Заготовка свертывается в рулон. Таким образом, получают ленту из алюминия и некоторых его сплавов толщиной от 5 до 7 мм, шириной от 1000 до 1500 мм.

Также существуют установки с ленточным кристаллизатором. Расплав поступает в зазор между двумя гибкими стальными лентами, натянутыми на нескольких приводных, опорных и натяжных роликах. Величина зазора определяет толщину заготовки от 20 до 50 мм. Ширина заготовки задается двумя рядами коротких колодок, укрепленных на нижней ленте. Эти колодки плотно смыкаются на прямолинейных участках ленты и расходятся при изгибе ее наружу на роликах. Ширина заготовки составляет от 400 до 800 мм. Для отвода тепла предусмотрено мощное водяное охлаждение. Данные установки отличаются высокой производительностью [82,84,87].

### Метод непрерывного литья слитков вверх.

Способом получения является метод подачи расплава в кристаллизатор с графитовой втулкой под действием давления, с дальнейшей вытяжкой прутка готовой продукции. Одним из технологических преимуществ этого метода является возможность быстро заменить кристаллизатор и при потребности его охладить или нагреть. Схема установки представлена на рисунке 1.20. Сначала в плавильной печи происходит расплавление металла, потом расплавленный металл подается в транспортный ковш для транспортировки в литейное устройство или подается прямо в плавильный тигель. Из него жидкий металл под воздействием принципа соединенных между собой сосудов течет в графитовый кокиль, вставленный в кристаллизатор вертикально вверх, где металл охлаждается и обретает форму. Транспортировочные ролики улавливают сформированный литой слиток и регулируют скорость литья. Заготовка выходит из литейной машины в вертикальном положении. Заготовка разрезается пилой на заданную длину и потом подается на дальнейшую обработку.



1 расплав; 2 тигель; 3 графитовая втулка; 4 муфель; 5 теплоизоляционная рубашка; 6 водоохлаждаемый кристаллизатор; 7 пруток; 8 прижимной вал; 9 редуктор; 10 регулятор высоты кристаллизатора; 11 прижимной ролик; 12 ножницы; 13 гидросфера; 14 панель управления

Рисунок 1.20 - Принципиальная схема установки непрерывного литья вверх

### **1.5.2 Обзор машин для непрерывного литья**

В настоящее время подавляющая часть мирового производства слитков и деформированных полуфабрикатов из сплавов цветных металлов осуществляется с использованием технологии непрерывного литья слитков и прокатки [88]. Основными преимуществами способов непрерывного литья слитков и прокатки по сравнению с производством деформированных полуфабрикатов из слитков являются:

1. высокое качество производимой продукции (лист, проволока, катанка), за счет отсутствия ликвации химического состава, неслитин, задигов. Высокие механические и физические свойства по длине и сечению;
2. уменьшение количества стыковых сварных швов, при производстве проволоки. За счет этого значительно повышаются качественные показатели проволоки, и увеличивается производительность волочильных машин;
3. исключение из производственного цикла ручного труда. Высокая степень механизации и автоматизации процесса производства в непрерывной технологической линии производства, включает в себя: расплавление исходного сырья, разливку, прокатку, термообработку, смотку, упаковку и отгрузку готовой продукции. Таким образом, на производственной линии одновременно заняты примерно десять человек.

Выбор машин непрерывного литья между вертикального или горизонтального типа решается, исходя из конкретных условий производства (наличия свободных площадей, уровня грунтовых вод, высоты пролетов цеха, сортамента заготовок и др.). Машины горизонтального непрерывного литья по сравнению с машинами вертикального непрерывного литья имеют ряд преимуществ [89,90]:

1. достаточно низкие капитальные вложения на строительство или реконструкцию производственного участка;
2. возможность размещения машины непрерывного литья в действующем цехе, так как для их сооружения не требуется строительства подземного колодца или башни;

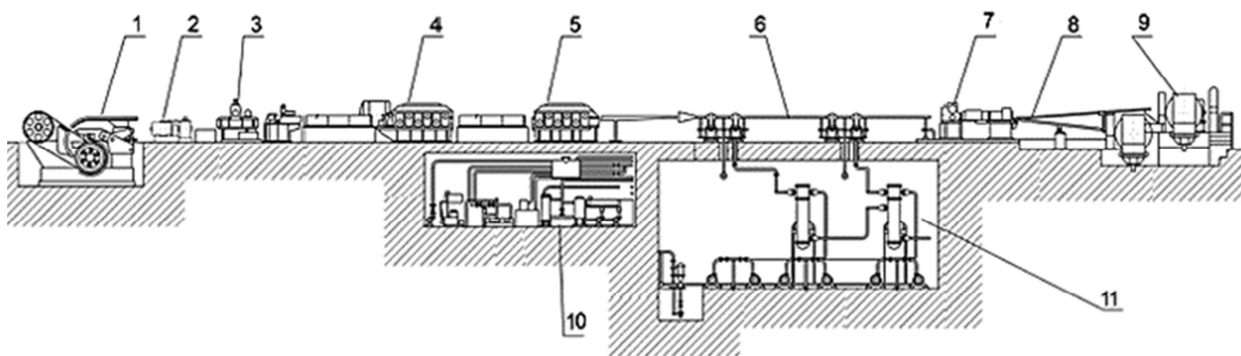
3. более низкие эксплуатационные затраты благодаря удобству обслуживания, поскольку все оборудование машины размещено на уровне пола цеха;
4. наличие металлоприемника, соединенного непосредственно с кристаллизатором, способствует всплытию "неметаллических и шлаковых включений, уменьшается окисление металла или сплава на пути от металлоприемника до кристаллизатора. Также позволяет ликвидировать дефекты заготовок от воздействия струи, падающей в кристаллизатор.

Литейно-прокатные машины различных фирм-изготовителей имеют практически одинаковый состав основного технологического оборудования, но их эксплуатационные и технические характеристики имеют некоторые различия.

#### Технологии и оборудование ВНИИМЕТМАШ.

Одним из основных новшеств металлургии второй половины XX века стало использование технологии непрерывного литья металла и создание машин для реализации такой технологии. ВНИИМЕТМАШ добился определённых успехов при организации процесса непрерывного литья заготовок, где слиток в процессе кристаллизации движется в горизонтальном направлении, создав горизонтальные машины непрерывного литья для алюминиевых и медных сплавов, а также стали. ВНИИМЕТМАШ спроектировал и изготовил оборудование непрерывно-литейных машин валкового типа, в которых жидкий металл подаётся на вращающийся водоохлаждаемый валок, где происходит его кристаллизация.

Естественным шагом деятельности ВНИИМЕТМАШа стало создание агрегатов, в которых в едином технологическом потоке совмещён процесс получения непрерывнолитой заготовки с её прокаткой. Литейно-прокатные агрегаты разработаны для производства алюминиевой катанки и полосы, медной катанки. На рисунке 1.21 приведена схема агрегата непрерывного литья и прокатки алюминиевой катанки.



1 литейная машина роторного типа, 2 ножницы барабанные, 3 правильно-тянущая машина, 4 черновая группа прокатного стана, 5 чистовая группа прокатного стана, 6 линия охлаждения, 7 ножницы делительные, 8 проводка моталки, 9 моталка, 10 масло-эмульсионный подвал, 11 подвал линии охлаждения.

Рисунок 1.21 - Схема машины непрерывного литья и прокатки алюминиевой катанки (ВНИИМЕТМАШ, Россия)

На литейной машине расплав кристаллизуется на литейном колесе и получается заготовка трапецевидного сечения. В машинах для производства алюминиевой катанки применяют роторные литейные машины. Такая машина представляет собой литейное колесо, охваченное стальной бесконечной лентой (угол охвата равен примерно  $180^\circ$ ). Стенки движущегося вместе с застывающим металлом кристаллизатора образуются периферийной выточкой в медном водоохлаждаемом бандаже и перекрывающей выточку стальной лентой. В месте отхода ленты от колеса металл выдается в виде застывшей литой заготовки [91].

Совершенствование роторных литейных машин направлено на увеличение их единичной мощности как за счет увеличения диаметра литейного колеса, так и за счет увеличения сечения заготовки. На прокатном стане происходит термическая/пластическая деформация заготовки. Моталки, позволяют сматывать катанку, непрерывно поступающую с прокатного стана. Для алюминиевой катанки применяют шпульные моталки, сматывающие эту катанку в бухты массой до 2 т с рядной укладкой витков.

Технологии и оборудование ИТМ НАН Беларуси.

Институт разрабатывает, изготавливает, производит поставку, экологически чистых, ресурсосберегающих технологий и оборудования для непрерывного литья черных и цветных металлов. На рисунке 1.22 приведена



схема машины горизонтального непрерывного литья алюминиевых слитков. Металл из миксера (ИКМ-118) поступает в полость графитового водоохлаждаемого кристаллизатора. Закристаллизовавшийся металл надежно обжимает затравку, которая соединена с затравочной штангой, и непрерывнолитой слиток вытягивается тянущей клетью и разрезается на мерные заготовки механизмом резки. Металлоемкость миксера составляет порядка 800 марок по меди. Производительность литья таким методом составляет до 120 кг алюминия в час (при диаметре слитка равном 30 мм), при работе в один ручей [92].

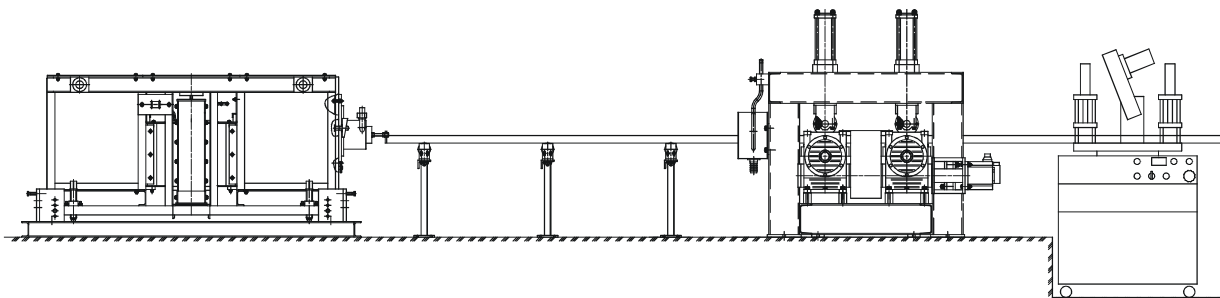


Рисунок 1.22 - Схема машины непрерывного литья алюминиевых слитков (ИТМ НАН Беларуси, Республика Беларусь)

Технология и оборудование «Саутвайер».

Агрегаты фирмы «Саутвайер» оснащаются как двухколёсными, так и четырехколёсными литейными машинами в зависимости от назначения и производительности агрегата [93]. Для смотки катанки обычно используются шпулевые моталки, обеспечивающие плотную рядную намотку катанки с минимальным натяжением. Фирма «Саутвайер» в своих агрегатах используют моталки с горизонтальной осью намотки.

Современные прокатные комплексы оснащены также системами термической обработки заготовки с отжигом и закалкой, в процессе которой формируется окончательная структура сплава, которая обеспечивает необходимую технологичность при последующей деформации, а также заданный уровень эксплуатационных характеристик.

## Технологии и оборудование Continuus-Properti.

Линия Properti для производства катанки, состоит из литейной машины с системой закрытого контура водного охлаждения, датчиков, автоматических ножниц, ручных ножниц, прокатного стана, системы циркуляции смазочных масел, система подачи эмульсии, охлаждения катанки, автоматический комплекс по намотке катанки, пульт контроля и мониторинга. Дополнительно для производства расплава линия включает в себя электрическую индукционную печь. На рисунке 1.23 представлена линия непрерывного литья и проката алюминия Properti.



а)



б)

а) общий вид на линию, б) литейное колесо-кристаллизатор

Рисунок 1.23 - Линия непрерывного литья и проката алюминия Properti (Continuus, Италия)

Суть метода непрерывного литья на линии Properti заключается в следующем: разливочный аппарат оборудован литейным колесом диаметром равным от 1,4 до 3,2 м, в зависимости от требуемой производительности. Литейное колесо имеет медный обод с полостью, размер которой совпадает с размером литого изделия. Пустота закрывается стальной лентой. Лента циркулирует по мере вращения литейного колеса и может натягиваться при помощи отклоняющего ролика. Расплавленный металл может поступать в полость горизонтально или вертикально с помощью специального сопла.

Если в линии установлен прокатный стан, то литейное колесо обычно работает по принципу вертикальной заливки [94].

После охлаждения и затвердевания металл в виде прутка направляется к правильному устройству через экстрактор и тянущиеся ролики. После выпрямления прутки проходят через вращающиеся ножницы, которые используются для его деления на равные куски, которые поставляются к автоматическому укладчику. Этот способ может быть использован для литья в виде прутков. Его преимущество состоит в том, что литая поверхность остается очень чистой, ровной, свободной от поверхностных оксидов и усадочных раковин [95].

Характеристики и особенности технологии линии непрерывного литья и проката алюминия Properzi:

1. производительность до 1500 т катанки в месяц;
2. дегазация и фильтрация жидкого алюминия (влияние на качество катанки);
4. возможность изменения параметров процесса кристаллизации (влияние на микроструктуру сплава);
5. наличие индукционного нагревателя (прокатка при оптимальной температуре);
6. наличие устройства «охлаждения - закалки» (обеспечение заданных механических свойств);
7. наличие агрегата плотной намотки (отсутствие перехлеста витков при размотке бухты).

В основном этим способом перерабатываются нелегированный алюминий и деформируемые сплавы алюминия, хотя на машинах Properzi отливались и сплавы с высоким содержанием кремния.

## **1.6 Выводы по главе**

1. Показано, что деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Cu (1201, Д16, АК4-1 и др.) имеют удачное сочетание

механических свойств при комнатной и повышенных температурах (рабочая температура до 250, кратковременно до 300 °С). Однако технологический процесс производства деформированных полуфабрикатов требует проведение операций гомогенизации и закалки. Кроме того, эти сплавы имеют невысокую (для алюминиевых сплавов) электропроводность.

2. Показано, что промышленные марочные проводниковые алюминиевые сплавы, типа А5Е и АВЕ, обладают высокой технологичностью, однако обладают относительно низкими рабочими температурами (до температуры около 100 °С).

3. Показано, что термостойкие алюминиевые сплавы на основе системы Al-Се, типа сплава 01417, имеют рабочую температуру до 250 °С. Однако высокая стоимость технологического процесса производства деформированных полуфабрикатов существенно ограничивает их применение. В качестве альтернативы в последние годы все больше развивается направление по применению сплавов на основе системы Al-Zr.

4. Показано, что добавки циркония и скандия позволяют существенно увеличить механические свойства при повышенных температурах, что обусловлено формированием наночастиц фазы  $L1_2$ .

5. Проанализированы производственные технологические процессы получения литого слитка из алюминиевых сплавов, современные производители литейно-прокатных установок для непрерывного литья и прокатки. Установлено, что почти однофазная структура, реализуемая в литых слитках, подходит для реализации технологических процессов получения литых слитков и деформированных полуфабрикатов из них на существующем стандартном производственном оборудовании (возможно с доработками).

6. Установлено, что концентрация циркония в промышленных деформируемых алюминиевых сплавах обычно не превышает 0,2%, из-за возможности появления в структуре первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ .

7. Показано, что перспективным является применение циркония (концентрация в пределах 0,5-0,6%) в качестве упрочняющей добавки в новых системах легирования деформируемых сплавов (на базе системы Al-Cu-Mn). Для реализации максимального эффекта упрочнения необходимо разработать технологию производства слитков (в том числе плавки и литья). При разработке технологий литья цирконий-содержащих сплавов зачастую необходимо учитывать возможные доработки производственного оборудования, что обусловлено температурой литья сплавов этой системы.

## 2 Методики исследования

### 2.1 Объекты исследования и технологические схемы.

Основными объектами исследования в работе являлись образцы литых слитков, деформированные полуфабрикаты (в виде холодно- и горячекатаных листов, проволоки) сплавов на базе следующих систем: Al-Cu-Mn-Zr-Sc, Al-Cu-Mn, Al-Zr-Sc-Fe-S. Химический состав сплавов использованных в работе приведен в таблицах 2.1, 2.2, 2.3.

Таблица 2.1 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc (АЛТЭК)

Маркировка сплава	Концентрация, % по массе						
	Cu	Mn	Zr	Sc	Fe	Si	Al
АЛТЭК	1,7	1,64	0,45	-	0,23	0,06	Основа
АЛТЭК-Sc	2,0	1,60	0,23	0,10	0,23	0,06	Основа

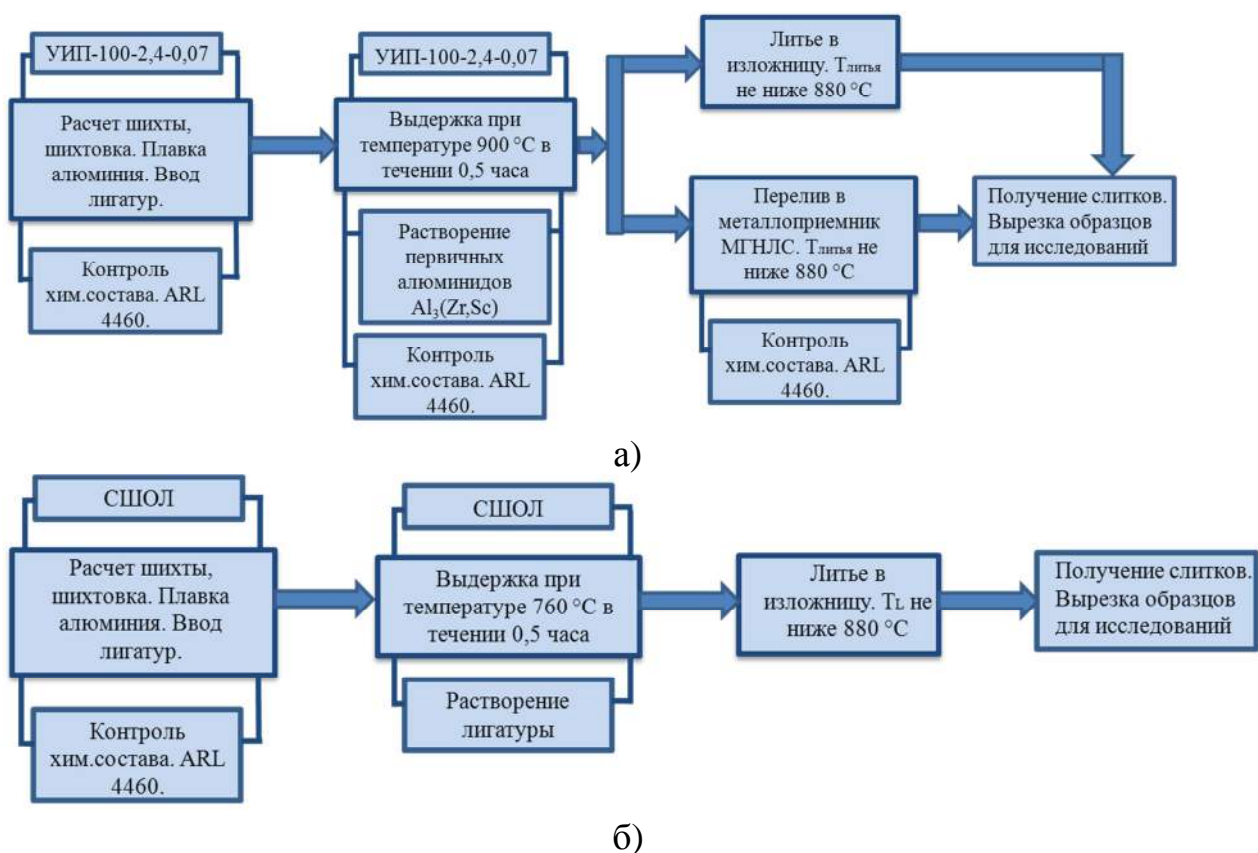
Таблица 2.2 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn

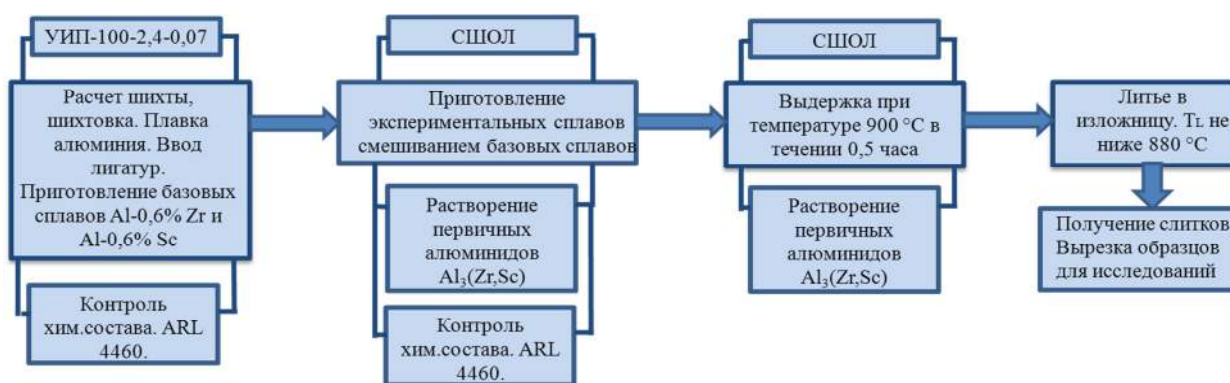
Маркировка сплава	Концентрация, % по массе				
	Cu	Mn	Fe	Si	Al
99	0,00	0,00	0,00	0,00	Основа
0Cu1Mn	0,01	1,13	0,00	0,01	Основа
0,5Cu1Mn	0,59	1,03	0,00	0,01	Основа
0,5Cu0Mn	0,73	0,00	0,00	0,00	Основа
1Cu1Mn	1,05	1,03	0,00	0,01	Основа
1,5Cu1Mn	1,53	1,09	0,00	0,02	Основа
1,5Cu0Mn	1,79	0,00	0,00	0,00	Основа
2Cu1Mn	2,01	0,99	0,01	0,02	Основа
3Cu1Mn	3,06	1,08	0,00	0,01	Основа
4Cu1Mn	3,95	0,98	0,00	0,03	Основа
5Cu1Mn	5,14	0,97	0,00	0,02	Основа
5Cu0Mn	5,62	0,00	0,00	0,00	Основа
6Cu1Mn	5,91	0,96	0,01	0,02	Основа
7Cu1Mn	7,45	1,01	0,00	0,01	Основа
0,5Mn	0,02	0,65	0,00	0,00	Основа
1,5Mn	0,01	1,27	0,00	0,00	Основа

Таблица 2.3 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Zr-Fe-Si

Маркировка сплава	Концентрация, % по массе			
	Zr	Fe	Si	Al
99	0,00	0,00	0,00	Основа
0,2Zr	0,18	0,07	0,14	Основа
0,3Zr	0,28	0,07	0,13	Основа
0,4Zr	0,38	0,08	0,14	Основа
0,5Zr	0,48	0,08	0,13	Основа
0,6Zr	0,6	0,00	-	Основа
0,2Si	-	0,00	0,2	Основа
0,4Si	-	0,00	0,4	Основа
0,6Si	-	0,00	0,6	Основа
0,2Zr0,4Si	0,2	0,00	0,4	Основа
0,4Zr0,2Si	0,4	0,00	0,2	Основа
0,2Zr0,2Si	0,2	0,00	0,2	Основа

Технологические схемы получения литых образцов сплавов систем: Al-Cu-Mn-Zr-Sc, Al-Cu-Mn, Al-Zr-Fe-Si приведены на рисунке 2.1.





в)

а) Al-Cu-Mn-Zr-Sc; б) Al-Cu-Mn; Al-Zr-Si-Fe

Рисунок 2.1 - Технологические схемы получения слитков сплавов различных систем.

## 2.2 Плавка и литье

### 2.2.1 Приготовление сплавов

Для получения того или иного сплава с определенным химическим составом необходимо перед плавкой произвести расчет шихтовых материалов. От правильности осуществления данной технологической операции зависит соответствие полученного сплава необходимым требованиям. Для расчета шихтовых материалов нужно иметь следующие данные [83,96]:

1. требования, предъявляемые к годному литью, для которого составляется шихта, по содержанию легирующих элементов и примесей;
2. характеристику имеющихся материалов по их виду. Источнику поступления, состоянию и готовностью к плавке, массе и содержанию основных легирующих компонентов и примесей;
3. величину угара компонентов, входящих в шихту при плавке и литье.

Расчетное содержание того или иного элемента в шихте определяются по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{ш}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{ж}}}{100-y} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{ш}}$  - расчетное содержание элемента в шихте, %;

$\mathcal{E}_{\text{ж}}$  - содержание элемента в жидком сплаве, %;

$y$  - угар элемента при плавке, %.



Определив среднее содержание элемента в шихте, рассчитывается процентное содержание составляющих шихтовых материалов. Расчет шихтовых материалов производился при помощи широко распространенного пакета программ Microsoft Excel.

Шихтовка материалов осуществлялась при помощи ленточной пилы JET (JET, Чехия). Преимуществом ленточных аппаратов значатся высокая точность распила и минимум отходов. У станка есть две направляющие, которые ограничивают зону реза. Между ними размещается заготовку для раскроя, причем одна направляющая подвижная (закрепляется на подвижной балке). Таким образом, получается, между двумя этими стабилизаторами располагается участок пильного полотна, длина которого зависит от сечения заготовки. Благодаря синтетической охлаждающей жидкости трение при работе отсутствует, и заготовка разрезается достаточно быстро и аккуратно.

После раскроя шихтовые материалы отправлялись в прокалочную печь с выкатываемым подом (Термокерамика, Россия), где подогревались до температуры равной 170 °С. Нагрев в печи осуществляется сверху и с боков. После прогрева шихтовые материалы поступали на плавильный участок. Фотография ленточной пилы и прокалочной печи приведены на рисунке 2.2



а)



б)

а - ленточная пила JET; б - прокалочная печь

Рисунок 2.2 - Используемое промышленное оборудование

Следующим этапом в приготовлении сплавов можно считать подготовку легирующих элементов, в частности изготовление двойных лигатур.

Лигатуру Al-Mn с концентрацией марганца равной 10% приготавливалась в индукционной печи УИП-100-2,4-0,07. Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. алюминий марки А7Е [36];
2. марганец не ниже Мн965 с низким содержанием кремния [97].

В очищенный и разогретый графито-шамотный тигель загружали предварительно подготовленные чушки сплава А7Е, очищенные от грязи, стружки и масел и подогретые до температуры равной 150 °С. После расплавления, при температуре расплава равной около 1100 °С вводился под зеркало расплава металлический марганец, небольшими порциями, непрерывно перемешивая расплав. Марганец перед вводом в расплав предварительно подогревался до температуры около 500 °С. Температура расплава поддерживалась в пределах 1100 °С. Для минимизации угара марганца плавки проводились на максимальной мощности печи. Процесс растворения марганца считался законченным, если на дне расплава полностью отсутствовали твердые куски шихты. Достигнув растворения проводилось рафинирование расплава. Рафинирование проводилось продувкой аргоном через графитовую фурму. Время продувки для рафинирования составляло 5 минут. После продувки расплаву давалась выдержка в течение от 10 до 15 минут.

Температура разливки лигатуры в чушки (слитки) составляла не ниже 1100 °С. Габариты, материал и температура литейной формы обеспечивали достаточно высокую скорость охлаждения при кристаллизации не менее 5 К/с.

Лигатуры Al-Zr с концентрацией циркония около 3,5% и 12,5% готовили в индукционной печи УИП-100-2,4-0,07. Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. алюминий марки А7Е и выше [36];
2. цирконий йодидный, чистотой не ниже 99.5% [98].

В очищенный и разогретый графито-шамотный тигель загружали предварительно подготовленные чушки сплава А7Е, очищенные от грязи, стружки и масел и подогретые до температуры равной 150 °С. После расплавления, при температуре расплава равной около 1100 °С вводился металлический цирконий. Куски металлического циркония дробились на максимально мелкие кусочки и вводились небольшими порциями под зеркало расплава, непрерывно перемешивая расплав [99-102]. Температура расплава поддерживалась в пределах 1100 °С. Процесс растворения циркония считался законченным, если на дне расплава полностью отсутствовали твердые куски шихты. Достигнув растворения, проводилось рафинирование расплава путем продувки аргоном через графитовую фурму. Время продувки для рафинирования составляло 5 минут. После выдержки в течение от 10 до 15 минут снимали шлак и приступали к разливке.

Температура разливки лигатуры в чушки (слитки) составляла не ниже 1100 °С. Габариты, материал и температура литейной формы обеспечивали достаточно высокую скорость охлаждения при кристаллизации, не менее 5 К/с.

Также в работе использовались лигатуры производства ООО «Интермикс Мет», содержащие 10-15% Zr (ГОСТ 53777-2010) и компании «HOESCH», Германия, содержащие 80% Zr.

Лигатура Al-Cu приготавливалась с концентрацией меди равной до 50%. Лигатура приготавливалась в индукционной печи УИП-100-2,4-0,07. Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. алюминий марки А99 и выше [36];
2. медь катодная марки М0 [103].

В очищенный и разогретый графито-шамотный тигель загружали предварительно подготовленные чушки сплава А99, очищенные от грязи, стружки и масел и подогретые до температуры равной 150 °С. После

расплавления, при температуре расплава равной около 1100 °С вводилась медь. Температура расплава поддерживалась в пределах 1100 °С. Процесс растворения меди считался законченным, если на дне расплава полностью отсутствовали твердые куски шихты. Достигнув растворения, проводилось рафинирование расплава путем продувки аргоном через графитовую фурму. Время продувки для рафинирования составляло 5 минут. После выдержки в течение от 10 до 15 минут снимался шлак и приступали к разливке.

Температура разливки лигатуры в чушки (слитки) составляла не ниже 1100 °С. Габариты, материал и температура литейной формы обеспечивали достаточно высокую скорость охлаждения при кристаллизации не менее 5 К/с.

### **2.2.2 Плавка и литье сплавов**

Сплавы на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc готовили в индукционной плавильной печи УИП-100-2,4-0,07. Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. алюминий марки А5Е [36];
2. медь катодная марки М0 [103];
3. лигатура алюминий-марганец  $\approx 10\%$  Mn , собств. производства;
4. лигатура алюминий-цирконий  $\approx 12,5\%$  Zr, собств. производства;
5. лигатура алюминий-скандий  $\approx 2\%$  Sc, [104].

В очищенный и разогретый графито-шамотный тигель загружали куски чушки алюминия А5Е. После расплавления алюминия, при температуре расплава от 800 до 820 °С, вводили лигатуру, содержащую марганец, и медь марки М0. Для более интенсивного и полного растворения легирующие элементы вводились под зеркало расплава графитовой шумовкой. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару погружения, тип К. Далее, при температуре расплава равной от 850 до 900 °С, вводили лигатуры, содержащие цирконий и скандий, как правило, это был заранее нашихтованный кусок или несколько кусков.

Вводились они в алюминиевой фольге, и для ускорения растворения расплав перемешивался графитовой мешалкой. Процесс растворения лигатуры считался законченным, если на дне расплава и на его поверхности полностью отсутствуют твердые куски шихты. Для полного растворения первичных алюминидов  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$  из лигатур Al-12,5% Zr и Al-2% Sc давали выдержку в течение 0,5 часа при температуре равной 900 °С.

В процессе выдержки расплав перемешивали графитовой мешалкой через равные промежутки времени. После выдержки сплав разливали в стальные, латунную, графитовую изложницы и металлоприемник установки непрерывного литья слитков. Температура разлива расплава не ниже 880 °С. Изложницы, кроме графитовой, перед заливкой были предварительно окрашены краской на основе оксида цинка. На рисунке 2.3 приведены фотографии расплавленного металла в графито-шамотном тигле (а) и процесс литья лабораторных образцов в графитовую изложницу с габаритными размерами слитка 40x140x220 мм (б, в).

Сплавы на базе системы Al-Cu-Mn готовили в силитовой печи косвенного нагрева СШОЛ 0,02. Основными объектами исследования сплавов системы Al-Cu-Mn, были сплавы концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди от 0 до 7%. Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. первичный алюминий марки А99, [36];
2. медь в виде лигатуры  $\approx 50\%$  Cu, собственного производства;
3. лигатура алюминий-марганец  $\approx 10\%$  Mn, собственного производства.

Плавку проводили в электрической печи сопротивления СШОЛ, в графито-шамотном тигле, при температуре равной от 740 до 760 °С. Лигатуры, содержащие медь и марганец, вводили в расплав при температуре равной 750 °С. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару погружения, типа К. Для более интенсивного и полного растворения легирующие элементы вводились под зеркало расплава графитовой мешалкой.



а)



б)

а) расплавленный металл в графито-шамотном тигле;  
б,в) процесс литья экспериментальных слитков в графитовую изложницу



в)

Рисунок 2.3 - Литье слитков алюминиевого сплава АЛТЭК



а)



б)



в)



г)

а) слитки 10x40x180 мм, графитовая изложница; б) слиток  $d=44$  мм,  $h=220$  мм, стальная изложница; в) слиток 20x80x250 мм, латунная водоохлаждаемая изложница; г) слитки 10x40x180 мм и 40x140x280 мм, графитовая изложница

Рисунок 2.4 - Слитки экспериментальных алюминиевых сплавов

В процессе выдержки расплав перемешивали графитовой мешалкой через равные промежутки времени. Плоские слитки с размерами 10x40x180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 15 К/с). Из центральных частей слитков были

вырезаны темплеты, которые и были предметом изучения. На рисунке 2.4 приведены примеры полученных на кафедре ТЛП слитков методом дополнительного литья в различные изложницы. Также приведены слитки, подготовленные для деформации (после механической обработки).

Сплавы системы Al-Zr-Sc готовили в индукционной плавильной печи ИСТ-0,06 и СШОЛ 0,02. Основными объектами исследования были сплавы с концентрацией циркония до 0,5% и концентрацией скандия до 0,6%.

Исходными шихтовыми материалами являлись:

1. первичного алюминия марки А7Е [36];
2. лигатура алюминий-цирконий  $\approx 15\%$  Zr [104];
3. лигатура алюминий-скандий  $\approx 2\%$  Sc [104].

Базовые сплавы Al-0,6% Zr и Al-0,6% Sc готовили в индукционной плавильной печи ИСТ-0,06. Остальные экспериментальные сплавы готовились в электрической печи сопротивления СШОЛ 0,02 в графито-шамотном тигле путем смешивания базового сплава с первичным алюминием марки А7Е. Цирконий и скандий вводили в расплав при температуре равной от 850 до 900 °С (заведомо выше температуры ликвидуса). Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару погружения, тип К. Для более интенсивного и полного растворения легирующие элементы вводились под зеркало расплава графитовой мешалкой. Для полного растворения первичных алюминидов  $Al_3(Zr, Sc)$  из лигатур Al-12,5% Zr и Al-2% Sc давали выдержку в течении 0,5 часа при температуре равной 900 °С. В процессе выдержки расплав перемешивали графитовой мешалкой через равные промежутки времени. Плоские слитки с размерами 10x40x180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 15 К/с). Температура разливки расплава не ниже 880 °С. Из центральных частей слитков были вырезаны темплеты, которые и были предметом изучения.

Сплавы системы Al-Zr-Si-Fe готовили в индукционной плавильной печи УИП-100-2,4-0,07. Исходными шихтовыми материалами являлись:



1. алюминий марки А5Е [36];
2. первичный алюминий марки А99 [36];
3. лигатура алюминий-цирконий  $\approx 15\%$  Zr [104];
4. алюминий марки АК12пч [28].

В очищенный и разогретый графито-шамотный тигель загружали катанку А5Е (для сплавов системы Al-Zr-Si загружали куски алюминиевой чушки марки А99). После расплавления, при температуре расплава равной от 850 до 900 °С, вводили лигатуры, содержащие цирконий и кремний. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару погружения, тип К. Для более интенсивного и полного растворения легирующие элементы вводились под зеркало расплава графитовой мешалкой. Для полного растворения первичных алюминидов  $Al_3Zr$  из лигатуры Al-15% Zr давали выдержку в течении 0,5 часа при температуре равной 900 °С.

На рисунке 2.5 приведены используемые в работе индукционные плавильные печи типа ИСТ-0,06 и УИП-100-2,4-0,07.



а)



б)

а) ИСТ-0,06;  
б) УИП-100-2,4-0,07

Рисунок 2.5 - Индукционные плавильные печи

### 2.2.3 Проведение химического анализа

Анализ химического состава слитков проводили на эмиссионном спектрометре THERMO FISHER ARL 4460 OES в лаборатории экспресс анализа цеха опытного производства кафедры ТЛП УНПБ «Теплый Стан»



НИТУ «МИСиС». Образцы для исследования химического состава вырезались из слитков, согласно схеме приведённой на рисунке 2.6.

После механического раскря слитков исследуемые образцы подвергались фрезерной обработке на станке СПП-30. В качестве режущего инструмента в станке СПП-30 используется дисковая фреза с твердосплавными наконечниками. После проведения фрезеровки поверхность образца имеет шероховатость менее 2,5 мкм.

Станок СПП-30 предназначен для экспрессной и прецизионной обработки (заточки) поверхности проб цилиндрической формы (и других форм, закрепляемых в тисках), применяемых при атомно-эмиссионном и рентгеновском спектральном анализе цветных металлов и сплавов на основе алюминия, меди, цинка, свинца, олова, бериллия, магния, титана, циркония, марганца, платины, золота, серебра, кадмия и т.д. на плоскость с заданным припуском. Использование станка позволяет обеспечивать точность анализа по нормам ГОСТов на спектральные методы анализа. Станок разработан специально для лабораторий спектрального и рентгеноспектрального анализов для работы на нем лаборантов, не имеющих высокой квалификации или специальных допусков на работу со станками. Внешний вид станка СПП-30 приведен на рисунке 2.8.

Прожиг образца с подготовленной поверхностью осуществлялся благодаря низковольтной униполярной искре в атмосфере аргона. Электрод для осуществления подачи искры изготовлен из вольфрама. Аргон для проведения анализа использовался марки «ВЧ». Частота разрядов, энергия импульсов и напряжение контролируется компьютером. Для каждого образца делалась серия минимум из трех измерений. Максимальная погрешность измерения составляет 1% от измеряемой величины. При диапазоне измеряемых концентраций равном от 0,0001 до 50%. Эмиссионный спектрометр ARL 4460 OES представлен на рисунке 2.7.

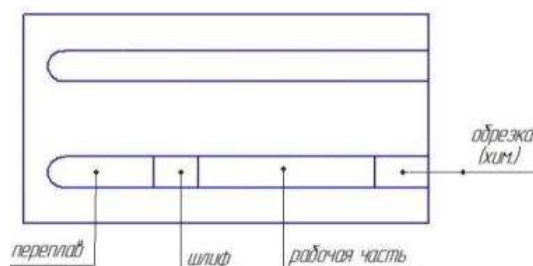


Рисунок 2.6 - Схема вырезки проб для исследования структуры



а)



б)

а) внешний вид спектрометра; б) образец после анализа

Рисунок 2.7 - Эмиссионный спектрометр ARL 4460 OES



Рисунок 2.8 - Внешний вид станка пробоподготовки СПП-30

## 2.3 Термо-деформационная обработка

### 2.3.1 Термическая обработка

Полученные слитки и деформированные полуфабрикаты подвергались термической обработке в муфельных электрических печах SNOL 58/350 и SNOL 8,2/1100, с точностью поддержания температуры  $\pm 5$  К. В данных печах используется программируемый терморегулятор, который дает возможность устанавливать время нагрева и на дисплее одновременно

указывается заданная и текущая температура в камере. Также электронный терморегулятор имеет возможность задавать программы нагрева во времени (4 программы по 16 итераций в каждой). В зависимости от целей термической обработки сплавы выдерживались при разных температурах и охлаждались в печи, на воздухе или закачивали в воду. Режимы термообработки приведены в таблице 2.4. Температура нагрева образцов контролировалась как внутренней встроенной хромель-алюмелевой термопарой, типа К, так и внешней хромель-алюмелевой термопарой, типа К, подключенной к контрольно-измерительному прибору ОВЕН ТРМ200. Данная схема контроля нагрева образцов обеспечивает сходимость и достоверность полученных результатов. Внешний вид муфельных электрических печей SNOL 58/350 и SNOL 8,2/1100 приведен на рисунке 2.9.

Таблица 2.4 - Режимы термообработки экспериментальных сплавов

Обозначение	Режим	Обозначение	Режим
S200	200 °C, 3ч	S450	S400+450 °C, 3ч
S250	S200+250 °C, 3ч	S500	S450+500 °C, 3ч
S300	S250+300 °C, 3ч	S550	S500+550 °C, 3ч
S350	S300+350 °C, 3ч	S600	S550+600 °C, 3ч
S400	S350+400 °C, 3ч	-	-



а)



б)

а) SNOL 58/350; б) SNOL 8,2/1100

Рисунок 2.9 - Муфельные электрические печи

### 2.3.2 Обработка металлов давлением

Литые слитки, 40x140x250 мм, изначально подвергались горячей прокатке в лаборатории кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» на лабораторном

прокатном стане 300. Перед прокатной слитков обрезалась верхняя (для удаления усадочных пор и раковин) и нижняя (для удаления завихрений) части. Пройдя предварительный нагрев при температуре равной 450 °С в течение 30 минут, 40 мм слитки проходят операцию прокатки. Для нагрева под прокатку использовалась печь ЭКПС 500 с точностью поддержания температуры до 10 °С. За пять проходов на выходе получались листы толщиной 5 мм. На рисунке 2.10 приведены литой слиток, в сечении 40x140 мм, и полученный из него 5 мм лист.

После проведения промежуточного двухступенчатого отжига горячекатаные листы подвергаются холодной деформации. Промежуточный отжиг проводили по режиму нагрев до температуры равной 450 °С и выдержка в течение 6 часов. Окончательный отжиг проводили при температуре равной 300 °С в течение 1 часа. Рассматривали 2 варианта деформационной обработки:

S1 - без промежуточного отжига;

S2 - с промежуточным отжигом.

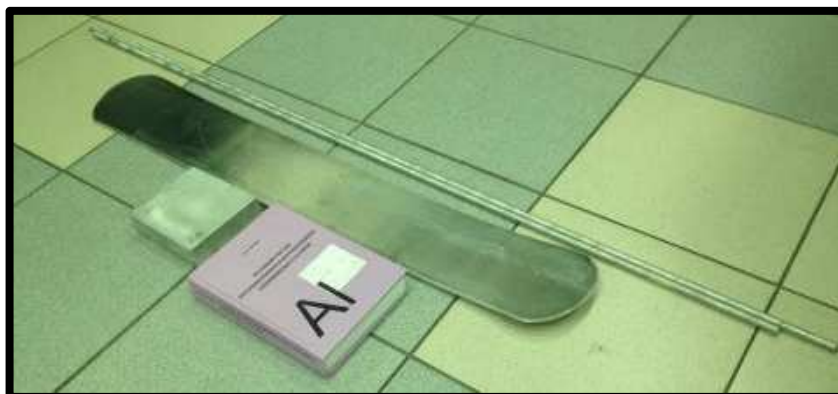
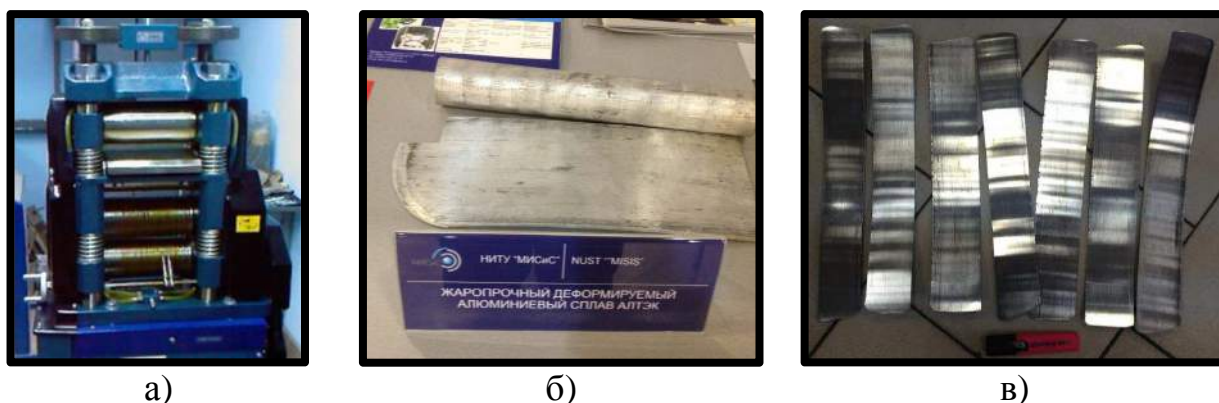


Рисунок 2.10 - Слиток и полученный из него лист

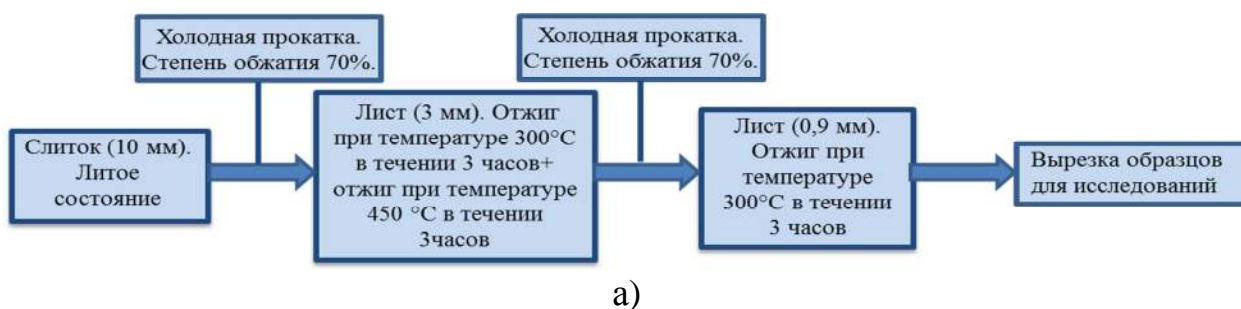
Литые слитки (толщиной до 12 мм) и деформированные полуфабрикаты (полученные на лабораторном прокатном стане 300) подвергали холодной деформации (прокатке, волочению) в лаборатории кафедры ТЛП НИТУ «МИСиС» на лабораторном прокатном стане с усилием обжатия 10 тонн за период от 10 до 12 проходов с суммарной степенью

обжатия от 88 до 96% (при этом толщина листов составляла от 5 мм до 0,5 мм). Использовалась как холодная прокатка слитков, так и прокатка с предварительным нагревом. Лабораторный прокатный стан и полученные на нем 1 мм листы приведены на рисунке 2.11.

Данный лабораторный прокатный стан представляет собой реверсный стан линейного типа, имеющий обжимную двухвалковую рабочую клетку с независимой подачей масла. Максимальная разводка валков составляет 12 мм. Привод стана осуществляется от асинхронного короткозамкнутого двигателя, питающегося от сети переменного тока. Пуск и остановка двигателя осуществляется с пульта управления, расположенного под рабочей клеткой стана. Технологические схемы получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов типа АЛТЭК приведены на рисунке 2.12.



а) лабораторный прокатный стан; б,в) листы алюминиевых сплавов  
Рисунок 2.11 - Лабораторный прокатный стан и листы алюминиевых сплавов





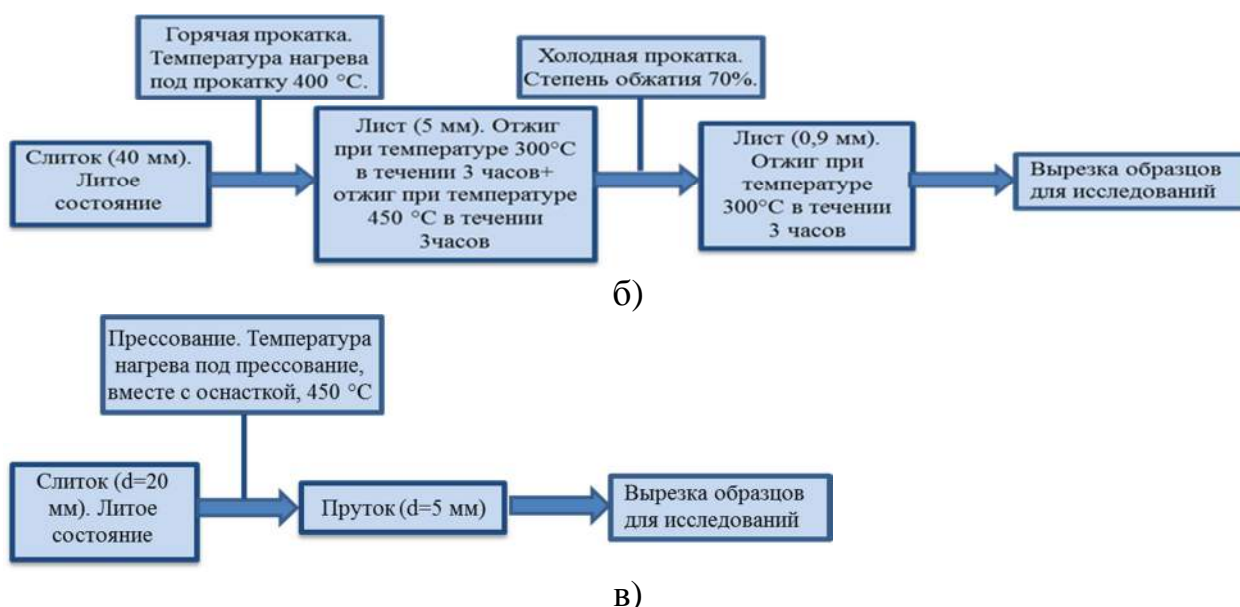
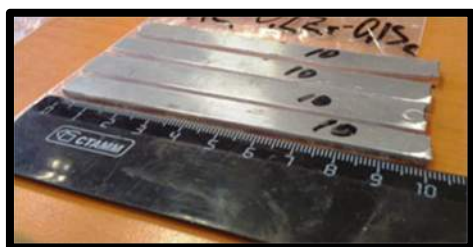


Рисунок 2.12 - Технологические схемы получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов

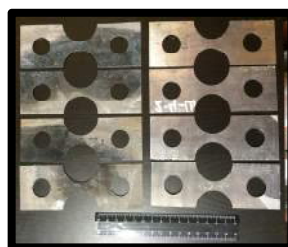
## 2.4 Испытания и измерения

### 2.4.1 Испытания на растяжение

Для проведения испытаний на растяжение, из каждого контролируемого сплава были изготовлены листы, из которых вырезали образцы, поперек направления прокатки, в соответствии со стандартными методами исследований [105]. Схематичное изображение образца на растяжение приведено на рисунке 2.13. В дальнейшем для получения годных образцов на разрыв при комнатной и повышенной температурах, образцы подвергались фрезерной обработке.



а)



б)

а) при комнатной температуре;  
б) при повышенных температурах

Рисунок 2.13 - Образцы листов для проведения испытаний на растяжение

Испытания на растяжение для всех образцов проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 (производство

Германия) в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации, высокотемпературной печью и термокамерой. Испытательная машина Zwick/Roell Z250, приведена на рисунке 2.14. Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления ( $\sigma_B$ ), условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительного удлинения ( $\delta$ ). Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТа [106]. Скорость испытания составляла от 1 до 10 мм/мин (1 мм в минуту до достижения предела текучести и 10 мм/мин до разрушения образца). Испытательный комплекс Zwick/Roell Z250 выдаёт результат в виде протокола сводной таблицы с данными.



Рисунок 2.14 - Универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250

#### **2.4.2 Измерение твердости**

Измерение твердости по Бринеллю производилось стандартной методикой в соответствии с [107]. Для измерения твердости использовался твердомер Wolpert UN930 фирмы Wilson Hardness. На данной установке в качестве индентора используется стальной шарик диаметром 2,5 мм. На индентор подавалась нагрузка в 31,25 кг. Перед проведением испытания исследуемые образцы подвергались фрезерной обработке на станке СПП-30. В качестве режущего инструмента в станке СПП-30 используется дисковая фреза с твердосплавными наконечниками. После проведения фрезеровки поверхность образца имеет шероховатость менее 2,5 мкм. Используемый в работе твердомер Wolpert UN930 приведен на рисунке 2.15. Погрешность измерения цифровым микрометром размера отпечатка составляла не более 1

мкм. Для определения средней величины твердости по Бринеллю для каждого образца делалась серия из пяти измерений.

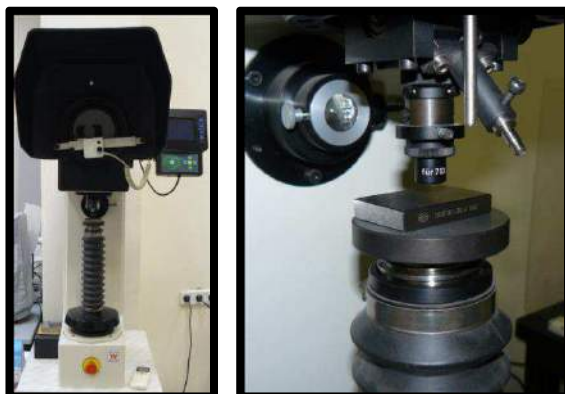


Рисунок 2.15 - Универсальный твердомер Wolpert UN930

### 2.4.3 Определение электропроводности

Электропроводность образцов исследовалась на вихревом структуроскопе ВЭ-26НП. Принцип работы измерения основан на методе вихревых токов с использованием фазового способа обработки сигнала накладного вихретокового преобразователя. Диапазон измерений прибора равен от 5 до 62 МСм/м. Предел допускаемой основной относительной погрешности равен не более 2%. Образцы для измерения были одинаковой формы и габаритов. Перед проведением испытания исследуемые образцы подвергались фрезерной обработке на станке СПП-30. После проведения фрезеровки поверхность образца имеет шероховатость менее 2,5 мкм. Для каждого образца делалась серия из пяти измерений. Помимо внутренних эталонов прибора использовался эталон собственного производства, изготовленный из алюминия марки А99 [36]. Каждое измерение проводилось по следующей схеме: эталоны прибора - собственный эталон - исследуемый образец - собственный эталон. Встроенный термометр позволяет учесть влияние температуры окружающей среды и повысить точность измерений.

Измерение удельного электросопротивления проволоки и плоских образцов заданных размеров проводили с помощью цифрового программируемого микроомметра Gw INSTRON GOM - 2. Принцип действия



прибора основан на измерении падения напряжения цифровым вольтметром на измеряемом сопротивлении при протекании через него калиброванного значения тока. Расчетная длина для цилиндрических образцов (проволоки) составляла 250 мм, а для плоских (листов) она равна 100 мм.

Внешний вид вихревого структуроскопа ВЭ-26НП и микроомметра Gw INSTRON GOM - 2 приведен на рисунке 2.16.



а)



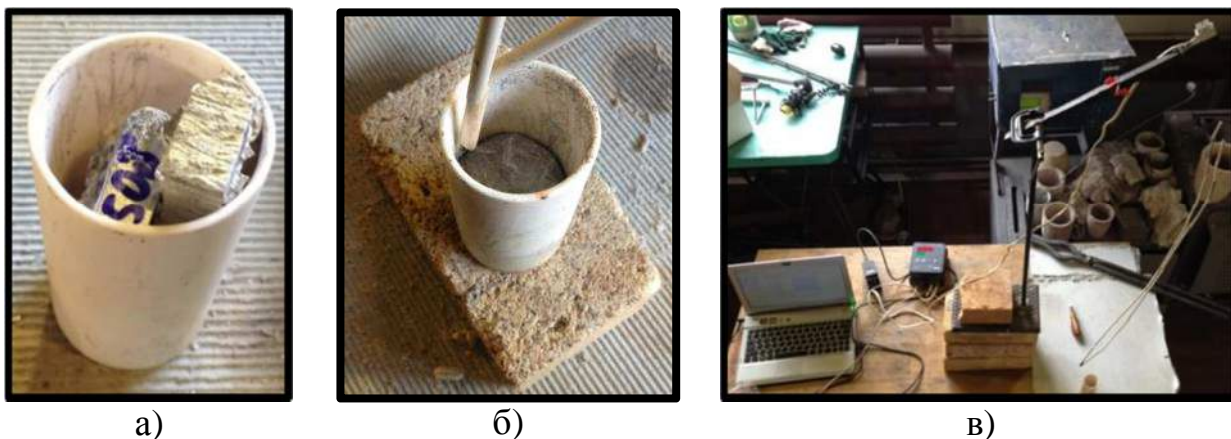
б)

а) вихревой  
структуроскоп ВЭ-26НП;  
б) микроомметр Gw  
INSTRON GOM - 2

Рисунок 2.16 – Измерительные приборы

#### 2.4.4 Термоанализ

Для проведения прямого термоанализа использовался самодельный лабораторный стенд, состоящий из двухканального измерителя ОВЕН ТРМ 200, преобразователя интерфейсов АС4, соединительного провода, хромель-алюмелевых термопар типа К и компьютера. Термопары защищались при помощи кожуха из алундовой соломки, для плавки использовался алундовый тигель. Для снятия кривых нагрева и охлаждения тигель с металлом устанавливался в печь СШОЛ и нагревался до температуры равной 730 °С, затем расплав доставался из печи и охлаждался на воздухе в тигле до температуры равной 300 °С. Калибровку полученных данных проводили с использованием экспериментальных кривых нагрева и охлаждения для чистого алюминия марки А99 и эвтектического силумина АК12оч. На рисунке 2.17 приведены этапы проведения прямого термоанализа.



а)

б)

в)

а) загруженная шихта в алундовом тигле; б) снятие кривой охлаждения;  
в) общий вид на собранную установку

Рисунок 2.17 - Установка для прямого термоанализа

### 2.4.5 Изучение растворимости легирующих элементов

Для изучения растворимости циркония и меди в алюминиевом расплаве в качестве основы использовался низколегированный сплав марки АМц, содержащий 1,5%Mn, с расчетными концентрациями Zr и Cu равными 0,3% и 1,5% соответственно. Сплавы изготавливались в графито-шамотном тигле в лабораторном миксере ЛАС 90/13, в отсутствии принудительного перемешивания, навеска каждой плавки была равна 5 кг. Легирующие элементы вводились под зеркало расплава в алюминиевой фольге (в виде таблетированной лигатуры (80% цирконий, 20% флюс) производства компании «НОЕСН», Германия и катодной меди марки М0, Россия). Температура расплава при каждом экспериментальном изучении растворимости поддерживалась на уровнях от 740 до 755, от 800 до 815 и от 845 до 860 °С, что заведомо выше температуры ликвидуса. Температура нагрева расплавов контролировалась как внутренней, встроенной хромель-алюмелевой термопарой типа К, так и внешней хромель-алюмелевой термопарой типа К, подключенной к контрольно-измерительному прибору ОВЕН ТРМ200. Основной задачей эксперимента являлся анализ растворимости циркония и меди в условиях отсутствия интенсивного перемешивания расплава. Для анализа растворимости каждые 15 минут из расплава отбирались пробы из расплава (местом отбора пробы являлась

половина высоты тигля). Отбор пробы производился графитовым черпаком. Общий вес пробы не превышал 0,5% от общей массы плавки. Отбор проб прекращался по истечению двух часов с момента ввода в расплав легирующих элементов. По окончании отбора проб сплав перемешивался, отбиралась проба после перемешивания, и сливался в графитовую изложницу для изучения усредненного химического состава. Анализ химического состава образцов проводился на эмиссионном спектрометре ARL 4460. Следует отметить, что введенные легирующие элементы полностью растворились, о чем свидетельствует отсутствие кусков шихты в расплаве и на дне тигля. На рисунке 2.18 показана залитая графитовая форма для отбора проб.



а)



б)

Рисунок 2.18 - Лабораторный миксер LAC 90/13 (а) и залитая графитовая форма (б)

#### 2.4.6 Определение плотности

Для определения плотности из слитка вырезался теплет, с которого был отобран образец для исследования. Определение плотности проводились методом гидростатического взвешивания [108,109]. С помощью весов определяли массу испытуемого образца на воздухе ( $m_1$ ), а затем на тарелке весов под водой ( $m_2$ ). Искомая плотность определялась по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot (\rho_w - \rho_{\hat{A}})}{m_1 - m_2} + \rho_{\hat{A}}, \quad (3)$$

где,  $\rho_w$  – плотность воды;

$\rho_{\hat{A}}$  – плотность воздуха.

Взвешивание производилось при помощи комплекса аналитического оборудования AND HR-202i. Комплекс оборудования приведен на рисунке 2.19.

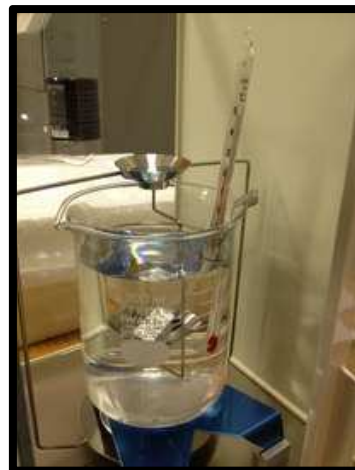


Рисунок 2.19 - Комплекс аналитического оборудования AND HR-202i

#### **2.4.7. Определение коэффициента термического расширения**

Определение линейного коэффициента термического расширения проводили на закалочно-деформационном дилатометре DIL805A/D (внешний вид приведен на рисунке 2.20) в интервале температур от 20 до 500 °С в атмосфере аргона при скорости нагрева 5 К/мин.

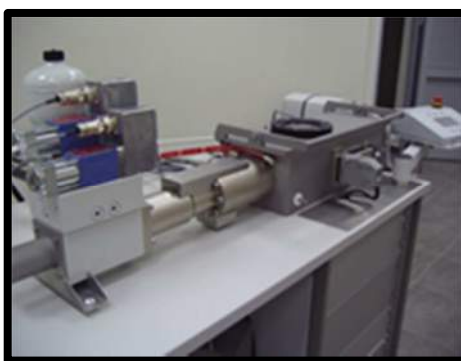
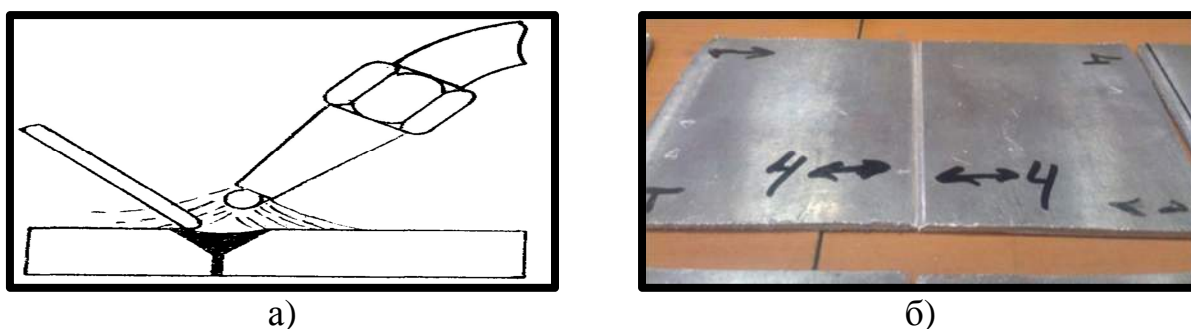


Рисунок 2.20 - Внешний вид дилатометра DIL805A/D

#### **2.4.8 Оценка свариваемости**

Свариваемость образцов определяли при помощи аргонно-дуговой сварки. В качестве образцов служили полученные прокатом пластины, которые подготавливали в соответствии с рекомендациями [110,111]. При

дуговой сварки алюминия для предотвращения окисления использовался инертный защитный газ - аргон. Особое внимание обращалось на чистоту защитного газа: применялся аргон чистотой не менее 99,9% [112]. Сварка производилась на сварочном инверторе ESAB caddy tig 2200i AC/DC в ручную. Электрод для осуществления подачи дуги изготовлен из вольфрама. В качестве присадочной проволоки использовались прутки, полученные из свариваемых образцов [113]. На рисунке 2.21 приведены фотографии образцов под сварку.



а) схематичное изображение процесса сварки; б) образцы алюминиевых сплавов под сварку

Рисунок 2.21 – Схема и образцы для оценки свариваемости

#### 2.4.9 Рентгеновская дефектоскопия

Рентгеновская дефектоскопия проводилась при использовании рентгентелевизионной системы FILIN-239/225.FP2020.C-ARM. Рентгентелевизионная система FILIN-239/225.FP2020.C-ARM предназначена для выявления в литых изделиях внутренних (скрытых) дефектов, таких как: поры, неметаллические включения, раковины и т.п. Комплекс обеспечивает неразрушающий контроль деталей диаметром до 400 мм, длиной до 600 мм рентгентелевизионным методом как в ручном, так и в автоматизированном режиме. Радиационная толщина контролируемых изделий - до 50 мм по железу. На рисунке 2.22 приведена фотография алюминиевого слитка сплава АЛТЭК, полученного методом непрерывного литья, закрепленного на манипуляторе рентгентелевизионной системы FILIN.





Рисунок 2.22 - Рабочая камера рентгентелевизионной системы FILIN

## 2.5 Структурные исследования

Объектами исследований служили шлифы, которые вырезали из слитков и деформированных полуфабрикатов. Для приготовления металлографических шлифов использовали как механическую полировку (Struers Laborol-5) совместно с электролитической полировкой. Эти метода дополняют друг друга, что дает более полное представление о микроструктуре. Раскрой слитков производился согласно схеме приведенной на рисунке 2.6.

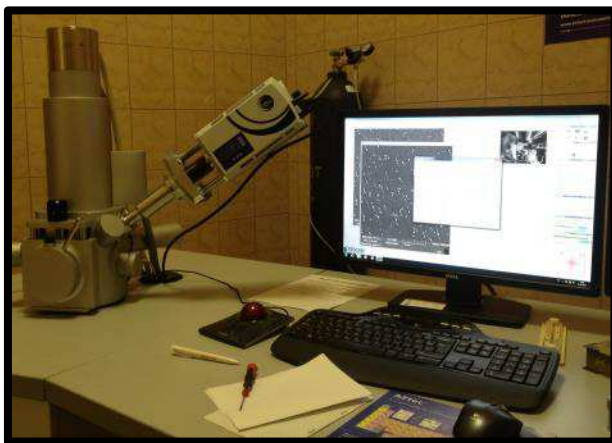
Металлографические шлифы изготавливались вручную на наждачной бумаге, на абразивной основе, изготовленной из карборунда. Зернистость наждачной бумаги составляла 10, 6, 5, 4, М40, М28, М20, М14. Электролитическая полировка шлифов проводилась на уже полностью механически подготовленных металлографических шлифах при напряжении 12 В в электролите, состоявшем из 6 частей этилового спирта, 1 части хлорной кислоты и 1 части глицерина.

Электролитической травление образцов на оксидирование проводилась на уже полностью механически подготовленных металлографических шлифах, в электролите, состоявшем из дистиллированной воды, фторной и борной кислот. Напряжение для каждой системы подбиралось экспериментальным путем. Температура электролита в обоих вариантах была равна около 0 °С.

Микроструктуру литых и термообработанных образцов (слитков и деформированных полуфабрикатов) изучали на световом микроскопе (ОМ) Axio Observer MAT и электронных сканирующих микроскопах (СЭМ) JSM-6610LV и TESCAN VEGA 3. Последние укомплектованы энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением (INCA Energy и Aztec соответственно). На рисунке 2.23 приведены фотографии микроскопов Axio Observer MAT и TESCAN VEGA 3.

Количественную информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом количественного рентгеновского микроанализа, который проводился при токе зонда 0.5 - 1.0 - 107 А и ускоряющем напряжении 15 кВ. Для определения состава какой-либо фазы обычно проводилось до 5 независимых анализов в различных участках образца.

Изучение тонкой структуры (прежде всего, с целью выявления наночастиц цирконий содержащей фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. В качестве объектов исследования в данной работе использовались фольги, которые изготавливались по следующей методике. На первом этапе из листов вырезались заготовки, которые с помощью шлифовки утонялись от 0,2 до 0,25 мм. Из полученных пластин вырубались диски диаметром 3 мм, в которых с двух сторон с помощью струйной электрополировки 25%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  в воде при напряжении 75В создавали конические углубления. Окончательно электролитическое утонение проводилось в электролите следующего состава: 85%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 15%  $\text{HClO}_4$  при напряжении равном 12В и температуре электролита от 0 до 4 °С.



а)  
а) TESCAN VEGA 3; б) Axio Observer MAT  
Рисунок 2.23 - Общий вид микроскопов

## 2.6 Расчет фазового состава

Использование программного продукта Thermo-Calc. В современной литературе, имеющей отношение к промышленным сплавам, по материаловедению многокомпонентным диаграммам состояния уделяется достаточно мало внимания. Разработка алюминиевых сплавов требует использования количественного анализа многокомпонентных (как минимум, четверных) фазовых диаграмм состояния. Экспериментальное построение многокомпонентных фазовых диаграмм состояния является трудоемкой работой, а использование графических методов накладывает существенные ограничения. Количественная оценка при использовании графических методов может быть выполнена только применительно к тройным сплавам. При анализе более сложных систем требуются расчетные методики и современные специализированные программные продукты.

Для решения вышеописанных задач в работе использовалась программа Thermo-Calc (база данных TTAL5). С ее помощью были построены и проанализированы фрагменты многокомпонентных диаграмм на основе алюминия применительно как к промышленным, так и к перспективным сплавам.

Программа Thermo-Calc позволяет строить политемические и изотермические сечения, рассчитывать фазовый состав заданного сплава, в



том числе при разных температурах (включая массовые и объемные доли фаз, а также концентрации в них элементов). Без расчета получить подобную информацию практически нереально. Фазовый состав диаграмм состояния, структурные составляющие, характер кристаллизации являются важнейшими показателями. Они определяют эксплуатационные и технологические свойства (поведение при литье, обработке давлением, сварке и т.д.).

Большинство алюминиевых промышленных сплавов содержат несколько легирующих элементов и примесей, что требует рассмотрения соответствующих диаграмм, как минимум трех- и четырехкомпонентных систем. Трехкомпонентные и более сложные системы на основе алюминия являются одними из важнейших металлических систем, на основе которых разработаны и разрабатываются различные сплавы, широко применяемые в технике. Большинство двойных и тройных диаграмм состояния на основе алюминия достаточно подробно изучены и приведены в соответствующих справочниках, имеющиеся экспериментальные данные теоретически не обобщены. Не исследованы фазовые равновесия в многокомпонентных алюминиевых сплавах, что затрудняет анализ процессов равновесной и неравновесной кристаллизации.

Полное графическое изображение четверных диаграмм состояния практически невозможно, в отличие от тройных, поскольку требуется четырехмерное пространство. Четверные диаграммы состояния практически не рассматриваются в учебной литературе, хотя они необходимы для корректного анализа многих промышленных сплавов, в том числе алюминиевых. Ниже будут приведенные фрагменты многокомпонентных диаграмм состояния, которые были построены с использованием программы Thermo-Calc.

Оптимизация состава производилось при помощи программного продукта Thermo-Calc. Программа Thermo-Calc строит диаграммы состояния на основании зависимости химических потенциалов от температуры. Решается уравнение минимума свободной энергии для всех фаз с учётом

энергии смешения. Основа расчетов это термодинамические потенциалы имеющихся в базе фаз. Фазы можно включать и исключать из расчёта. Далее составляется система уравнений всех фаз, но поскольку это уже смесь, то имеется энергия их смешения. Такой подход часто называют методом CALPHAD.

Метод CALPHAD объединяет всю экспериментальную информацию о фазовых равновесиях в системе и всю термодинамическую информацию, полученную при проведении термохимических и теплофизических исследований. Затем набор термодинамических свойств каждой фазы описывается математической моделью, содержащей настраиваемые параметры. Параметры вычисляются оптимизацией - подгонкой модели под всю информацию, включая сосуществующие фазы. После этого возможен пересчёт фазовой диаграммы и термодинамических свойств составляющих систему фаз [114]. Концепция метода CALPHAD состоит как в получении непротиворечивого описания фазовой диаграммы, так и в достоверном предсказании множества стабильных фаз и их термодинамических свойств в тех областях фазовой диаграммы, где отсутствует экспериментальная информация, а также метастабильных состояний путём моделирования фазовых превращений.

### **3 Расчетный анализ фазового состава сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr с целью оптимизации состава жаропрочного алюминиевого сплава**

Сплавы на основе алюминия, как правило, являются многокомпонентными и многофазными, что требует рассмотрения соответствующих диаграмм, как минимум трех- и четырехкомпонентных систем (а часто и более сложных).

Из литературных данных и предварительных экспериментальных результатов следует, что для разработки новой термически стабильной деформируемой алюминиевой композиции наилучшим образом удовлетворяет система Al-Cu-Mn. Стоит отметить, что на базе этой системы разработан ряд жаропрочных алюминиевых сплавов однако, как уже было отмечено выше, рабочие температуры марочных деформируемых алюминиевых сплавов не превышают температуру равную 250 °С.

Базовой системой для деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения является система Al-Cu-Mn-Zr при концентрации легирующих компонентов равном не более 5% и стандартных требованиях по примесям (в том числе, по железу) [115-119]. Анализ химического состава сплавов показывает, что сплавы типа 1201 имеют существенно более высокую концентрацию меди, но меньшие концентрации марганца и циркония, чем в сплаве АЛТЭК. Это различие в содержании легирующих элементов и определяет ключевую разницу структуры и свойств этих сплавов. Усредненные составы экспериментальных исследуемых сплавов приведены в таблице 3.1. Высокая жаропрочность промышленных сплавов на основе системы Al-Cu-Mn (в частности, АЛ19 и 1201) обеспечивается вторичными выделениями, в частности, фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  и  $Al_3Zr$  ( $L1_2$ ), за счет их высокой стойкости к нагреву до температур равных от 250 до 300 °С. Однако при более высоких температурах происходит существенное снижение механических свойств, что связано с огрублением основной фазы-упрочнителя  $Al_2Cu$ .

Цирконий в алюминиевых сплавах при кристаллизации должен распределяется между алюминиевым твердым раствором и/или фазой  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ). При этом основной эффект от его добавки связан с формированием метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с кристаллической решеткой  $\text{L1}_2$ , выделяющихся из пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора при гетерогенизационном отжиге. Оптимальную концентрацию циркония в твердом растворе алюминия следует считать равной от 0,4 до 0,6%. Поэтому появление первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) является недопустимым, а предотвращение их образования может контролироваться использованием соответствующих режимов при плавке и литье. С учетом этого, состав новой композиции преимущественно должен обеспечить максимальное содержание следующих фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Поэтому далее из расчета фаза  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) была исключена.

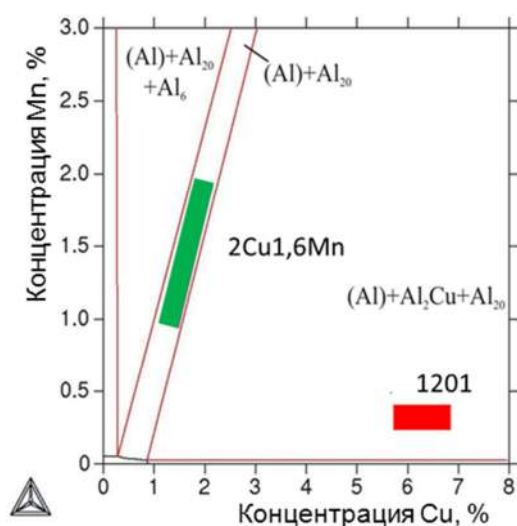
Отдельной группой элементов, входящих в состав алюминиевых сплавов, являются примеси, которые попадают в расплав, как из шихтовых материалов, так и в процессе плавки и литья (из тиглей, инструмента и т.п.). Особенно вредными являются примеси железа и кремния, главным образом по причине образования фаз кристаллизационного происхождения с неблагоприятной морфологией, которая существенно снижает механические свойства. Железо практически не растворимо в алюминиевом твердом растворе и образует в общем случае иглообразные включения фазы  $\beta$  ( $\text{Al}_5\text{FeSi}$ ) эвтектического происхождения. Игообразные включения оказывают отрицательное влияние на механические свойства, особенно на пластичность. При глобулярной морфологии частиц кремния, относительный эффект снижения пластичности особенно велик, поскольку именно по частицам  $\beta$  фазы начинается разрушения. Поэтому количество иглообразных железо-содержащих включений в структуре алюминиевых сплавов стремятся минимизировать.

Один из способов минимизации в структуре железо-содержащих включений заключается в использовании при выплавке достаточно чистых

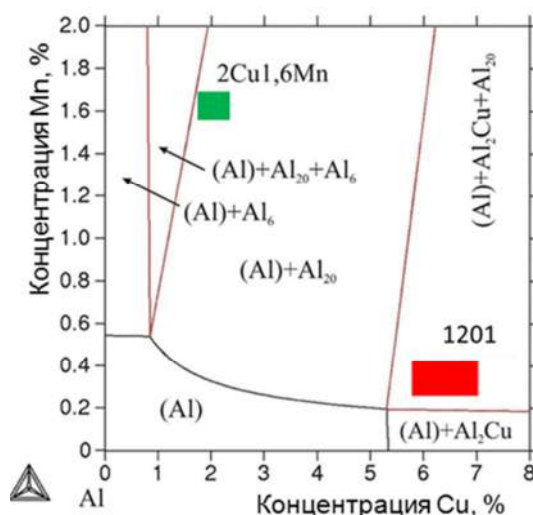
первичных материалов. Такая шихта позволяет обеспечить в сплаве минимальную концентрацию примесей, например железа не более 0,2%. Структуру, в которой глобулярные частицы кремния равномерно распределены в эвтектической матрице, а других включений нет, можно рассматривать как идеальную для алюминиевых сплавов. В принципе, чем меньше размер частиц кремния, тем лучше, но в реальности имеется предел от 3 до 4 мкм, который вряд ли может быть преодолен при использовании обычной литейной технологии.

Добавка циркония в двойные сплавы, как известно, приводит к образованию фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [120-122]. Известно, что цирконий сильно повышает температуру ликвидуса в двойных сплавах и повышает сопротивление различным видам коррозии. Следует учитывать, что если температура расплава будет слишком низкая, то при вводе добавки циркония в структуре отливок возможно наличие первичных алюминидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , которые имеют грубую форму и снижают механические свойства. Но при строгом соблюдении технологии плавки и литья сплавов, содержащих добавку циркония, можно получить положительное действие циркония.

Анализ фазовой диаграммы Al-Cu-Mn показал, что оптимальная структура может быть достигнута в области 1-3% Cu и 1-2% Mn. Это наглядно демонстрируют изотермические сечения при характерных температурах термообработки (температуры равные 350 и 540 °C) приведенные на рисунке 3.1. При данной температуре, соответствующей режимам гомогенизации и закалки сплава 1201, последний содержит фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Сплав АЛТЭК при данной температуре содержит только фазу  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ . При понижении температуры фазовый состав в рассматриваемой области не должен меняться, что вытекает из политермических сечений (при постоянной концентрации меди и марганца) приведенных на рисунке 3.2.

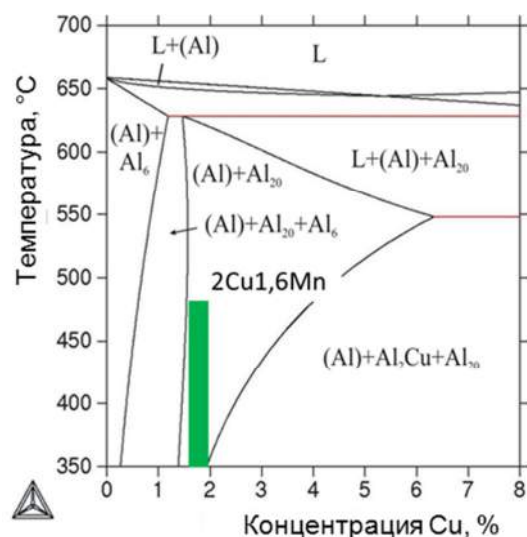


а)

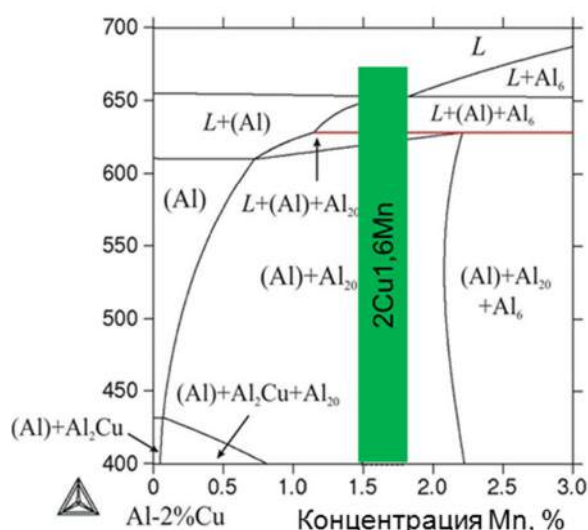


б)

Рисунок 3.1 - Изотермические разрезы системы Al-Cu-Mn при 350 (а) и 540 (б) °C



а)



б)

Рисунок 3.2 - Политермические разрезы системы Al-Cu-Mn при 1,6%Mn (а) и 2%Cu (б)

### 3.1 Сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr

Добавка циркония в двойные сплавы, как известно, приводит к образованию фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [120-122]. Известно, что цирконий сильно повышает температуру ликвидуса в двойных сплавах и повышает сопротивление различным видам коррозии. Следует учитывать, что если температура расплава будет слишком низкая, то при вводе добавки циркония в структуру отливок возможно наличие первичных алюминидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , которые имеют грубую форму и снижают механические свойства. Но при строгом

соблюдении технологии плавки и литья сплавов, содержащих добавку циркония, можно получить положительное действие циркония.

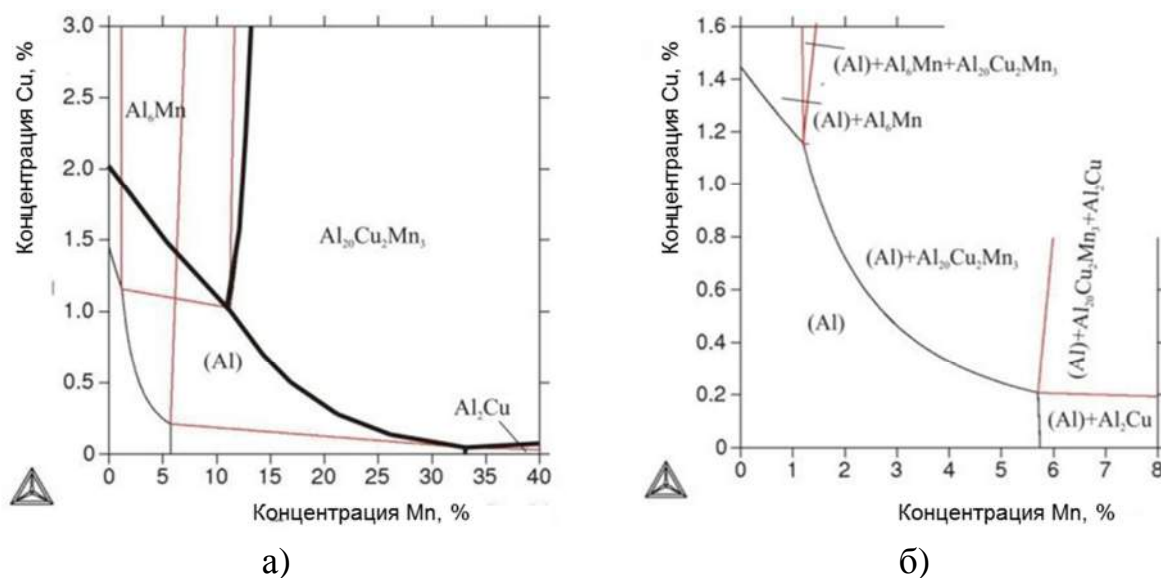
Объектами исследования являлись промышленный алюминиевый сплав 1201 и новый алюминиевый сплав АЛТЭК, усредненные составы приведены в таблице 3.1. Для экспериментальных сплавов были рассчитаны фазовые составы при температурах соответствующей термической обработки. Анализ химического состава сплавов показывает, что алюминиевые сплавы типа 1201 имеют существенно более высокую концентрацию меди, но меньшие концентрации марганца и циркония, чем новые алюминиевый сплав АЛТЭК. Это различие по содержанию легирующих элементов и определяет ключевую разницу в структуре и свойствах этих сплавов. Анализ фазового состава сплавов был проведен с помощью программного продукта Thermo-Calc (база данных TTAL5).

Таблица 3.1 - Усредненные составы экспериментальных исследуемых сплавов

Маркировка сплава	Концентрация, % по массе				
	Cu	Mn	Zr	другие	Al
АЛТЭК	1,8	1,6	0,4	Sc, V	основа
1201	6,0	0,5	0,2	Ti, V	основа
Д20	6,5	0,6	0,2	Ti	основа

Первичные кристаллы интерметаллидов образуются при сравнительно небольших концентрациях переходных металлов, поэтому на первом этапе рассчитывалась поверхность границы ликвидуса для тройной системы Al-Cu-Mn. Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением содержания меди граница появления первичных кристаллов марганце-содержащих фаз ( $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ) сдвигается в сторону меньших концентрации марганца (снижение растворимости марганца в алюминиевом твердом растворе от 1,4% до примерно 0,2%, при концентрации меди равной 5,7%). Это в свою очередь ограничивает легирование жаропрочных сплавов типа 1201 более высокими концентрациями марганца. Этот результат

является первым доводом в пользу экономнолегированного (в частном случае по меди) сплава АЛТЭК по сравнению со сплавами типа 1201, содержащими более 6% меди. Границы поверхностей ликвидуса и солидуса в системе Al-Cu-Mn приведены на рисунке 3.3.



а) общий вид, б) солидус в области алюминиевого угла  
Рисунок 3.3 - Границы поверхностей ликвидуса (выделены жирными линиями) и солидуса в системе Al-Cu-Mn

Легирование цирконием алюминиевых сплавов может приводить к появлению первичных кристаллов, в частности, фазы  $Al_3Zr$ . Так из двойной диаграммы состояния Al-Zr следует, что их появление возможно уже при концентрациях равных выше 0,11%. При этом с увеличением концентрации циркония существенно повышается температура ликвидуса, так уже при концентрации равной 0,2% температура ликвидуса сплава будет равна примерно 720 °С, что в свою очередь соответствует температуре литья большинства промышленных марочных алюминиевых сплавов [1,5].

Количественная информация, рассчитанная по помощи программного продукта Thermo-Calc, по фазовому составу характерных сплавов при температурах равных 350 и 540 °С приведена в таблице 3.2 и таблице 3.3, соответственно.



Таблица 3.2- Фазовый состав сплава АЛТЭК при 350 °С

Фаза	Q <sub>m</sub> , %	Q <sub>v</sub> , %	Концентрация, % по массе			
			Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	85,74	88,72	99,1	0,86	0,02	0,008
Al <sub>20</sub>	11,53	8,95	64,89	15,28	19,82	0,00
Al <sub>2</sub> Cu	2,70	2,30	46,34	53,63	0,00	0,00
Al <sub>3</sub> Zr	0,04	0,02	47,01	0,00	0,00	52,98

Таблица 3.3- Фазовый состав сплава АЛТЭК при 540 °С

Фаза	Q <sub>m</sub> , %	Q <sub>v</sub> , %	Концентрация, % по массе			
			Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	88,11	90,81	96,78	2,85	0,26	0,09
Al <sub>20</sub>	11,85	9,16	64,89	15,28	19,82	0,00
Al <sub>3</sub> Zr	0,04	0,03	47,01	0,00	0,00	52,98

Легирующая добавка циркония в двойные сплавы, как известно, приводит к образованию фазы Al<sub>3</sub>Zr [121-124]. Известно, что цирконий сильно повышает температуру ликвидус в двойных сплавах. Расчет показывает, что наличие меди мало сказывается на степени повышения температуры ликвидус, что демонстрируют данные, приведенные в таблице 3.4. Из таблицы 3.4 следует, что небольшая добавка меди почти не влияет на характер кристаллизации сплава. В неравновесных условиях кристаллизации растворимость марганца в алюминии возрастает, а образование тройного соединения подавляется. Поэтому в таких сплавах вместе с алюминиевым твердым раствором существуют фазы Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>6</sub>Mn. После образования первичных кристаллов алюминиевого твердого раствора, происходит выделение фаз Al<sub>2</sub>Cu и Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> по следующей реакции:  $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_{20}Cu_2Mn_3$  при температуре равной 547 °С. При дальнейшем увеличении концентрации меди существенных изменений не наблюдается.

Таблица 3.4 - Параметры кристаллизации

Маркировка сплава	t <sub>L</sub> , °С	t <sub>S</sub> , °С	Фазы
АЛТЭК	730	628	(Al)+Al <sub>20</sub> +Al <sub>6</sub> +Al <sub>3</sub> Zr
1201	731	576	(Al)+Al <sub>20</sub> +Al <sub>6</sub> +Al <sub>3</sub> Zr

Одними из наиболее важных характеристик любого сплава являются температуры ликвидус ( $T_L$ ) и солидус ( $T_S$ ). С помощью этих температур определяют режимы термической обработки, температуры плавки и литья сплавов. Результаты расчета значений  $T_L$  и  $T_S$  для некоторых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr приведены также в таблице 3.4. Из результатов расчета можно сделать вывод, что медь не сильно влияет на  $T_L$ , но заметно снижает  $T_S$ . С другой стороны, добавка циркония в концентрации равной 0,4% поднимает ликвидус 800 °С.

Схематичное расположения фазовых областей системы Al-Cu-Mn-Zr приведено на рисунке 3.4 [125]. Из распределения фазовых областей в алюминиевом углу системы Al-Cu-Mn-Zr в твердом состоянии следует, что при отсутствии новых фаз (по сравнению с тройными системами), четверные сплавы в зависимости от соотношения между компонентами могут иметь следующий состав: (Al)+Al<sub>6</sub>Mn+Al<sub>3</sub>Zr; (Al)+Al<sub>6</sub>Mn+Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr; (Al)+Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr; (Al)+Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>+ Al<sub>2</sub>Cu + Al<sub>3</sub>Zr.

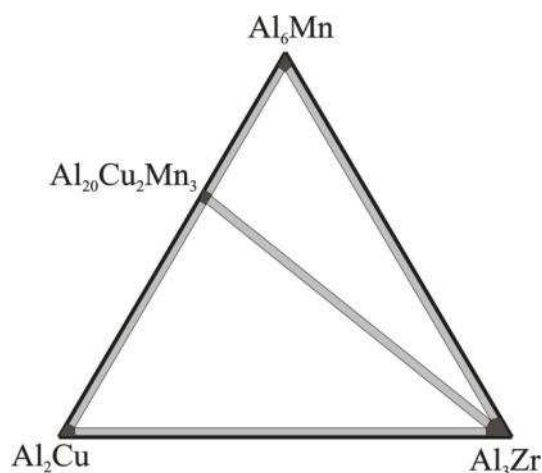


Рисунок 3.4 - Распределение фазовых областей в алюминиевом углу системы Al-Cu-Mn-Zr в твердом состоянии

Более наглядно анализ совместного введение циркония, марганца и меди на температуры ликвидуса и солидуса демонстрируют соответствующие политермические разрезы, также они отражают влияние температуры. Политермические разрезы системы Al-Cu-Mn-Zr приведены на

рисунке 3.5 [125]. Из анализа политермических разрезов следует, что при 0,4% Zr температура ликвидуса повышается до ~800 °С. С другой стороны, в отличие от марганца и циркония, с увеличением концентрации меди происходит заметное снижение температуры солидуса. Цирконий в алюминиевых сплавах при кристаллизации должен распределяется между алюминиевым твердым раствором и/или фазой  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ). При этом основной эффект от его добавки связан с формированием метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с кристаллической решеткой  $\text{L1}_2$ , выделяющейся из пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора при гетерогенизационном отжиге. Поэтому появление первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) является недопустимым, а предотвращение их образования может контролироваться использованием соответствующих режимов при литье. Также из разрезов следует, что уменьшение концентрации меди с 2 до 1% уменьшает вероятность образования фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

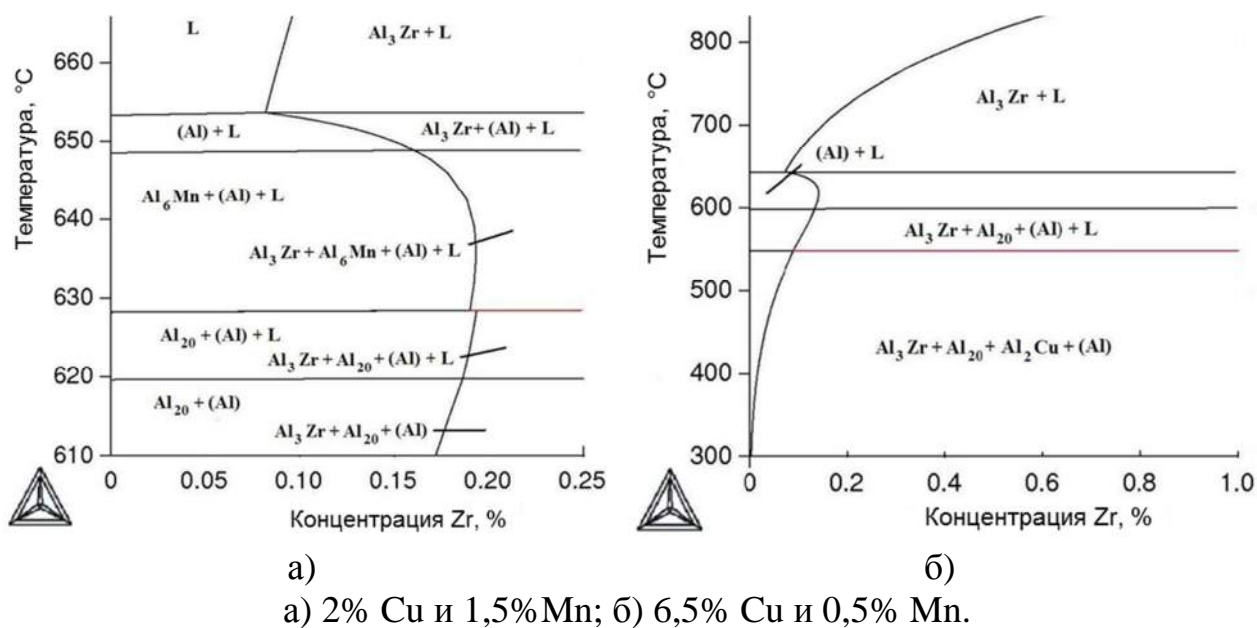


Рисунок 3.5 - Политермические разрезы системы Al-Cu-Mn-Zr при переменном содержании циркония

Цирконий в алюминиевых сплавах при кристаллизации должен распределяется между алюминиевым твердым раствором и/или фазой  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) [32,126]. При этом основной эффект от его добавки связан с

формированием метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с кристаллической решеткой  $\text{L1}_2$ . Формирование метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  происходит при выделении из пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора при гетерогенизационном отжиге. Поэтому появление первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) является недопустимым, а предотвращение их образования может контролироваться использованием соответствующих режимов при литье [127-129]. Поэтому далее при проведении расчета фаза  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D0}_{23}$ ) была исключена.

Известно, что высокая жаропрочность промышленных сплавов на основе системы  $\text{Al-Cu-Mn}$  (например алюминиевые сплавы типа АЛ19 и 1201) обеспечивается вторичными выделениями, в частности, фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{L1}_2$ ), за счет их высокой стойкости к нагреву вплоть до  $250^\circ\text{C}$  [130-133]. Однако при более высоких температурах происходит существенное снижение механических свойств, что связано с огрублением основной фазы-упрочнителя  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . С учетом этого, состав новой композиции преимущественно должен обеспечить максимальное содержание следующих фаз:  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [134].

Анализ изотермического сечения системы  $\text{Al-Cu-Mn-0,4\%Zr}$  при температуре равной  $450^\circ\text{C}$  (температура эффективного выделения вторичных фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) показал, что такая оптимальная микроструктура может быть достигнута в области концентраций от 1 до 2,5% меди и от 1 до 2% марганца. Расчет производился для метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{L1}_2$ ). Изотермический разрез системы  $\text{Al-Cu-Mn-Zr}$  при концентрации циркония равной 0,4% приведен на рисунке 3.6. При более высоких концентрациях марганца и меди возможно появление первичных кристаллов фаз  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{CuAl}_2$  кристаллизационного происхождения, соответственно.

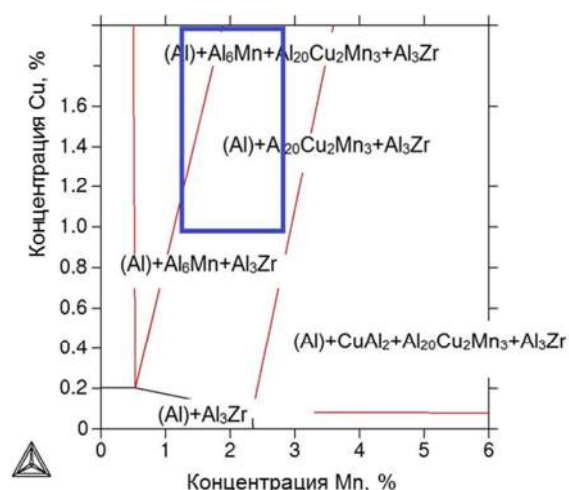


Рисунок 3.6 - Изотермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при 0,4% Zr и 450 °С.

Из политермического разреза при 2% меди и переменном содержании марганца, вытекает, что снижение температуры ниже 450 °С не должно приводить к столь значимым изменениям фазового состава сплавов рассматриваемой области концентраций. Расчет производился для метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{L}_{12}$ ). Политермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при концентрациях циркония и меди равных 0,4% и 2%, соответственно, и переменном содержании марганца приведен на рисунке 3.7.

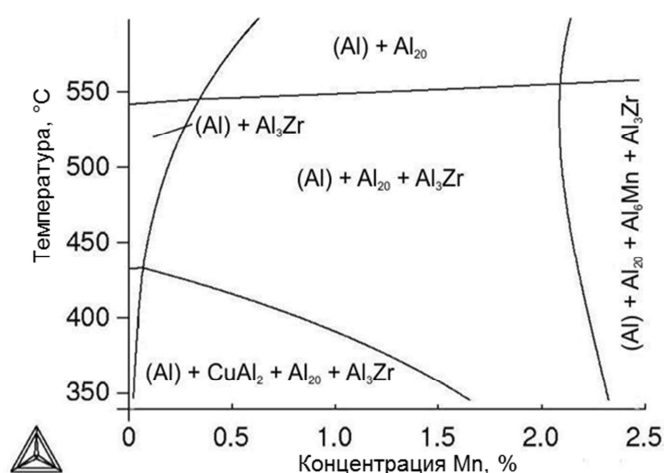


Рисунок 3.7 - Политермический разрез системы Al-Cu-Mn-Zr при 0,4% Zr, 2% Cu и переменном содержании марганца.

Анализ кривых неравновесной кристаллизации показывает, что при фиксированной концентрации марганца равной 1,8%, циркония равной 0,4% в рассматриваемом диапазоне равном от 0,5 до 2% медь практически не влияет на характер кристаллизации. Зависимости массовой доли твердых фаз от температуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Zr в процессе неравновесной кристаллизации приведены на рисунке 3.8 [125].

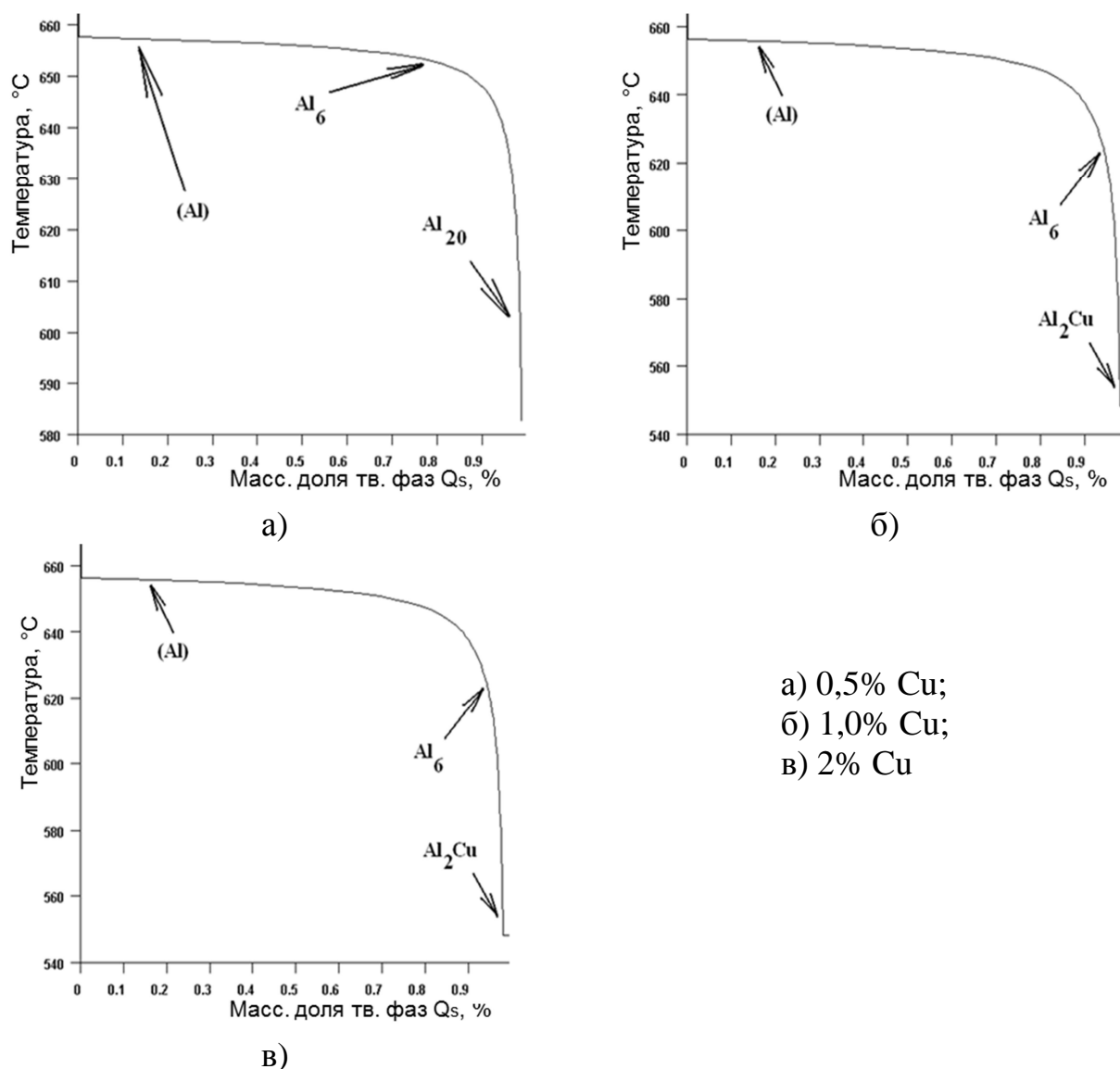


Рисунок 3.8 - Зависимости массовой доли твердых фаз от температуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Zr в процессе неравновесной кристаллизации

Следует учитывать, что неравновесная кристаллизация предполагает неполноту или даже отсутствие некоторых превращений, что связано с затруднением процессов диффузии марганца в алюминии [3]. Это должно

приводить к тому, что при концентрации меди равной около 2% и марганца равной около 1,8% основная часть этих элементов должна находиться в алюминиевом твердом растворе. В этом случае отпадает всякая необходимость в проведении операций гомогенизации и закалки, что дает дополнительное преимущество перед классическими жаропрочными сплавами.

Для подтверждения выше сказанного в работе проведен расчет фазового состава применительно к новой композиции АЛТЭК, следующего состава: Al-2%Cu-1,6%Mn-0,4%Zr для наиболее характерных температур: 350 °С (предполагаемая максимальная рабочая температура), 450 °С (температура эффективного выделения вторичных фаз упрочнителей для сплава АЛТЭК). Фазовый состав проанализирован с помощью расчета в программном продукте Thermo-Calc (база данных TTAL5), результаты расчета для сплава АЛТЭК приведены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 - Фазовый состав АЛТЭК при 450 °С

Фаза	Q <sub>M</sub> <sup>1)</sup>	Концентрация, % по массе			
		Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	92,28	98,89	0,74	0,17	0,20
Al <sub>3</sub> Zr	0,41	47,01	0,00	0,00	52,98
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	7,29	64,89	15,28	19,82	0,00
Сплав	100,00	Осн.	1,80	1,60	0,40

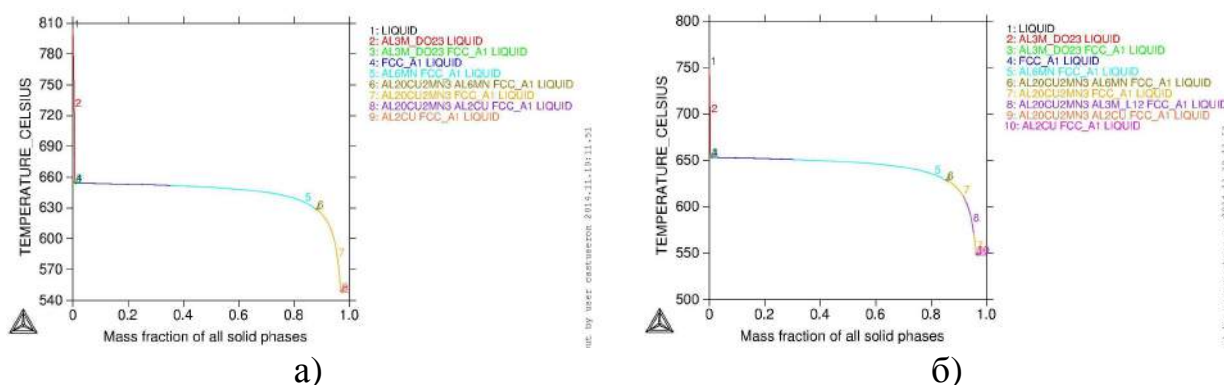
<sup>1)</sup> Массовая доля фазы, масс. %

Таблица 3.6 - Фазовый состав АЛТЭК при 300 °С

Фаза	Q <sub>M</sub> <sup>1)</sup>	Концентрация, % по массе			
		Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	91,02	99,48	0,47	0,01	0,04
Al <sub>3</sub> Zr	0,69	47,02	0,00	0,00	52,98
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	8,00	64,90	15,28	19,82	0,00
Al <sub>2</sub> Cu	0,27	46,19	53,81	0,00	0,00
Сплав	100,00	Осн.	1,80	1,60	0,40

<sup>1)</sup> Массовая доля фазы, масс. %

Анализ построенных кривых неравновесной кристаллизации для сплавов на базе систем Al-Cu-Mn-Zr и Al-Cu-Mn-Zr-Sc показывает, что при фиксированной концентрации марганца, циркония и меди концентрация скандия практически не влияет на характер кристаллизации. Зависимости массовой доли твердых фаз от температуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc в процессе неравновесной кристаллизации приведены на рисунке 3.9.



а) Al-1.7%Cu-1.6%Mn-0.45%Zr; б) Al-2%Cu-1.6%Mn-0.25%Zr-0.1%Sc  
Рисунок 3.9 - Зависимости массовой доли твердых фаз от температуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Zr в процессе неравновесной кристаллизации

Также для изучения влияния термической обработки на структуру сплава АЛТЭК и изучения влияния вредной примеси, такой как кремний, в работе проведен расчет фазового состава применительно к модельной композиции сплава АЛТЭК, следующего состава: Al-1,5%Cu-1,5%Mn-Si для наиболее характерных температур: 300 °С (предполагаемая максимальная рабочая температура), 450 °С (температура эффективного выделения вторичных фаз упрочнителей для сплава АЛТЭК). Расчет и обоснование температуры отжига производился с помощью программного продукта Thermo-Calc (версия TCW4 база данных TTAL5). Распределение элементов между фазами и их характеристики приведены в таблицах 3.7 и 3.8. Результаты расчета приведены в таблице 3.9.

Фазовый состав, структурные составляющие и характер кристаллизации любого промышленного сплава являются важнейшими показателями, которые определяют не только эксплуатационные, но и



технологические свойства (поведение при литье, обработке давлением, сварке и т.д.). В работе проведен расчет фазового состава применительно к сплаву типа 1201, следующего состава: Al-6,4%Cu-0,4%Mn-0,15%Zr. Расчет проводился для наиболее характерных температур равных 175 °С и 540 °С (температура нагрева сплава 1201 под закалку). Результаты расчета представлены в таблицах 3.10 и 3.11.

Таблица 3.7 - Распределение элементов между фазами в сплавах системы Al-Mn-Cu-Si

Фазы	Mn	Cu	Si
Вторичные выделения			
Al <sub>6</sub> Mn	+	—	—
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	+	+	—
Al <sub>2</sub> Cu	—	+	—
Al <sub>15</sub> Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	+	—	+
(Si)	—	—	+

Таблица 3.8 - Характеристики фаз, присутствующих в сплавах системы Al-Mn-Cu-Si

Формула	Обозначение	Состав, % (мас.)	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Si	(Si)	100Si	2,3
Al <sub>6</sub> Mn	Al <sub>6</sub>	25,3Mn	3,09-3,27
Al <sub>15</sub> Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	(Al <sub>15</sub> )	26,3Mn, 8,9Si	3,55
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	Al <sub>20</sub>	12,8...19Cu, 19,8...24Mn	3,6
Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>2</sub> Cu	52,5Cu	4,34

Таблица 3.9 - Объемные доли вторичных выделений в сплавах системы Al-Mn-Cu-Si

№	Состав матрицы			Т, °С	Состав (Al)			Объемная доля фаз, об.%			
	Mn	Cu	Si		Mn	Cu	Si	Al <sub>6</sub> Mn	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	Al <sub>15</sub> Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Cu
1-1	1,5	1,5	0	300	0,012	0,380	<0,001	-	5,81	-	-
	1,5	1,5	0	450	0,205	0,541	<0,001	0,07	5,02	-	-
1-2	1,5	1,5	0,05	300	0,011	0,474	0,006	-	5,16	0,40	0,03
	1,5	1,5	0,05	450	0,192	0,599	0,023	-	4,68	0,30	-
1-3	1,5	1,5	0,1	300	0,011	0,474	0,006	-	4,51	0,85	0,17
	1,5	1,5	0,1	450	0,173	0,713	0,028	-	4,13	0,70	-
1-4	1,5	1,5	0,2	300	0,011	0,474	0,006	-	3,19	1,76	0,47
	1,5	1,5	0,2	450	0,146	0,936	0,038	-	3,01	1,53	-

Таблица 3.10 - Фазовый состав сплава 1201 при 540 °С

Фаза	$Q_M^{1)}$	Концентрация, % по массе			
		Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	97,20	94,34	5,27	0,19	0,20
$Al_{20}Cu_2Mn_3$	1,57	64,89	15,28	19,82	0,00
$Al_2Cu$	1,22	47,66	5,23	0,00	0,00
Сплав	100,00	Осн.	6,00	0,50	0,20

<sup>1)</sup> Массовая доля фазы, масс. %

Таблица 3.11 - Фазовый состав сплава 1201 при 175 °С

Фаза	$Q_M^{1)}$	Концентрация, % по массе			
		Al	Cu	Mn	Zr
(Al)	24,36	99,99	0,06	0,00	0,00
$Al_3Zr$	0,10	47,01	0,00	0,00	52,98
$Al_{20}Cu_2Mn_3$	0,71	64,89	1,53	1,98	0,00
$Al_2Cu$	2,89	45,99	54,00	0,00	0,00
Сплав	100,00	Осн.	6	0,50	0,20

<sup>1)</sup> Массовая доля фазы, масс. %

Расчет объемных долей фаз показывает, что при характерных температурах термообработки, возможно, существенно увеличить объемную долю фаз-упрочнителей  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  и  $Al_3Zr$  в сплаве АЛТЭК по сравнению со сплавами типа 1201. Расчетные значения объемной доли вторичных выделений приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Расчетные значения объемных долей вторичных выделений

Сплав	Т, °С	$Q_V^{1)}$		
		$Al_2Cu$	$Al_{20}Cu_3Mn_2$	$Al_3Zr(L1_2)$
1201	540	0,00	0,43	0,14
	350	5,16	1,09	0,17
	200	5,94	1,18	0,24
АЛТЭК	350	0,00	4,35	0,43

<sup>1)</sup> Объемная доля вторичных выделений в (Al) (об.%)

Таким образом, при рабочих температурах сплав АЛТЭК содержит только фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  в отличие от марочных сплавов, в которых матрица содержит в основном вторичные выделения фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Именно это различие и предполагает более высокую жаропрочность экспериментальных сплавов. Следует отметить, что в микроструктуре сплавов типа 1201 в литом состоянии может наблюдаться высокое количество фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , что потребует проведение операции гомогенизации для её растворения, в отличие от алюминиевого сплава АЛТЭК, где количество этой фазы существенно меньше.

Анализ фазового состава двух алюминиевых сплавов показал существенные различия. Так в микроструктуре алюминиевого сплава 1201 в литом состоянии может наблюдаться высокое количество фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , что требует проведение операции гомогенизации для её растворения, в отличие от алюминиевого сплава АЛТЭК, где количество этой фазы существенно меньше. При температуре закалки более высокое содержание фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , которые увеличивают жаропрочность, в алюминиевом сплаве АЛТЭК. В алюминиевом сплаве 1201 при температуре закалки содержание фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  меньше, а фаза  $\text{Al}_3\text{Zr}$  отсутствует.

### **3.2 Сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr-B**

Для изготовления конструкционных материалов на основе алюминия с добавками циркония и скандия, армированного борсодержащими частицами, обладающего повышенной термостойкостью и предназначенного для транспортировки отработанного ядерного топлива, требуется повышенный уровень механических свойств, который можно достичь, применяя в качестве матрицы термостабильные сложнолегированные алюминиевые сплавы. В результате взаимодействия между легирующими элементами, существенно усложняется фазовый состав, что в некоторых случаях делает невозможным достижение требуемых механических и физических характеристик.

Для изучения взаимодействия легирующих элементов был проведен расчет для количественного фазового анализа при помощи программного продукта Thermo-Calc для следующих сплавов:

1. Al-2% В;
2. Al-1,5% Cu-1,5% Mn-2% В.
3. Al-1,5% Cu-1,5% Mn-0,4% Zr;
4. Al-1,5% Cu-1,5% Mn-0,4% Zr-2% В;

Из результатов расчета фазового состава алюминиевого сплава содержащего 2% бора следует, температура полного растворения бора алюминия в жидкой фазе составляет примерно 1100 °С в двойном сплаве. Дополнительное легирование добавками меди, марганца, циркония повышает эту температуру. Результаты расчета приведены в таблице 3.13. Исходя из приведенных данных расчета, можно сделать вывод, что при температуре плавки и литья алюминиевых сплавов, содержащих бор, бориды алюминия находятся в твердом состоянии, что в свою очередь повышает вязкость расплава и ухудшает литейные свойства. Исчезновение жидкой фазы происходит при температуре кристаллизации алюминия равной 660°С.

Таблица 3.13 - Фазовый состав сплава Al-2% В

Температура, °С	Фаза	Концентрация, % по массе	
		Al	В
1097,49	Жидкость	98,00	2,00
1050	Жидкость	97,21	1,37
	AlB <sub>2</sub>	0,79	0,63
1000	Жидкость	96,65	0,92
	AlB <sub>2</sub>	1,35	1,08
900	Жидкость	95,99	0,39
	AlB <sub>2</sub>	2,01	1,61
800	Жидкость	95,69	0,15
	AlB <sub>2</sub>	2,31	1,85
700	Жидкость	95,56	0,05
	AlB <sub>2</sub>	2,44	1,95
659,84	(Al)	95,50	0,00
	AlB <sub>2</sub>	2,50	2,00
600	(Al)	95,50	0,00
	AlB <sub>2</sub>	2,50	2,00

Из результатов расчета фазового состава алюминиевого сплава содержащего 1,5% марганца, 1,5% меди и 2% бора следует, что медь и марганец не должны взаимодействовать с бором, а значит легирование сплава добавками бора не должно существенно изменить структуру. Результаты расчета приведены в таблице 3.14. Исчезновение жидкой фазы происходит при температуре равной примерно 630 °С. После кристаллизации происходит выделение фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ . Следует учитывать, что неравновесная кристаллизация предполагает неполноту или даже отсутствие некоторых превращений, и так как процессы диффузии марганца в алюминии затруднены, то образование фазы  $Al_6Mn$  маловероятно.

Таблица 3.14 - Фазовый состав сплава Al-1,5% Mn-1,5% Cu-2% B

Температура, °С	Фаза	Концентрация, % по массе			
		Al	Mn	Cu	B
1000	жидкость	93,60	1,50	1,50	0,88
	$AlB_2$	1,40	0,00	0,00	1,12
900	жидкость	92,97	1,50	1,50	0,37
	$AlB_2$	2,03	0,00	0,00	1,63
800	жидкость	92,68	1,50	1,50	0,14
	$AlB_2$	2,32	0,00	0,00	1,86
700	жидкость	92,56	1,50	1,50	0,04
	$AlB_2$	2,44	0,00	0,00	1,96
650,7	жидкость	48,97	0,89	1,38	0,01
	$AlB_2$	2,48	0,00	0,00	1,99
	(Al)	43,55	0,61	0,12	0,00
627,9	жидкость	0,42	0,00	0,05	0,00
	$AlB_2$	2,50	0,00	0,00	2,00
	(Al)	90,69	1,07	1,12	0,00
	$Al_{20}Cu_2Mn_3$	1,39	0,43	0,33	0,00
600	$AlB_2$	2,50	0,00	0,00	2,00
	(Al)	90,38	0,85	1,00	0,00
	$Al_{20}Cu_2Mn_3$	2,12	0,65	0,50	0,00
	$Al_6Mn$	0,01	0,00	0,00	0,00
500	$AlB_2$	2,50	0,00	0,00	2,00
	(Al)	88,67	0,32	0,63	0,00
	$Al_{20}Cu_2Mn_3$	3,69	1,13	0,87	0,00
	$Al_6Mn$	0,14	0,05	0,00	0,00

Из результатов расчета фазового состава алюминиевого сплава содержащего 1,5% марганца, 1,5% меди и 1,5% циркония следует, что

цирконий взаимодействует с алюминием, образуя частицы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Результаты расчета приведены в таблице 3.15. Температура конца кристаллизации, также как и в предыдущем сплаве равна примерно 630 °С. После кристаллизации происходит выделение  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}$ . В условиях равновесной кристаллизации вероятно образование частиц  $\text{Al}_6\text{Mn}$ .

Таблица 3.15 - Фазовый состав сплава Al-1,5% Mn -1,5% Cu -1,5% Zr

Температура, °С	Фаза	Концентрация, % по массе			
		Al	Mn	Cu	Zr
800	жидкость	96,60	1,50	1,50	0,40
750	жидкость	96,47	1,50	1,50	0,26
	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,13	0,00	0,00	0,14
700	жидкость	96,37	1,50	1,50	0,15
	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,23	0,00	0,00	0,25
654,9	жидкость	96,32	1,50	1,50	0,08
	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,28	0,00	0,00	0,32
	(Al)	0,00	0,00	0,00	0,00
650	жидкость	38,49	0,69	1,30	0,03
	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,20	0,00	0,00	0,22
	(Al)	57,88	0,80	0,20	0,14
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	0,03	0,01	0,00	0,00
630	жидкость	3,55	0,04	0,43	0,00
	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,18	0,00	0,00	0,20
	(Al)	91,80	1,10	1,07	0,20
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	1,07	0,36	0,00	0,00
600	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,21	0,00	0,00	0,24
	(Al)	94,38	0,88	1,04	0,16
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	0,07	0,02	0,00	0,00
	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	1,94	0,59	0,46	0,00
550	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,27	0,00	0,00	0,30
	(Al)	93,29	0,56	0,84	0,10
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	0,23	0,08	0,00	0,00
	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	2,81	0,86	0,66	0,00
500	$\text{Al}_3\text{Zr}$	0,30	0,00	0,00	0,34
	(Al)	92,51	0,34	0,66	0,06
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	0,21	0,07	0,00	0,00
	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	3,58	1,09	0,84	0,00

Из результатов расчета фазового состава алюминиевого сплава содержащего 1,5% марганца, 1,5% меди, 0,4% циркония и 2% бора следует, что, цирконий взаимодействует с боридом алюминия, образуя частицы. Это должно быть проверено экспериментально, так как отсутствие циркония в

алюминиевом твердом растворе делает невозможным упрочнение сплава за счет выделения дисперсоидов  $\text{Al}_3\text{Zr}$  в ходе термообработки. Графики зависимости доли фазового состава от температуры исследуемых сплавов приведены на рисунке 3.10. Результаты расчета приведены в таблице 3.16. Взаимодействия бора с марганцем и медью отсутствует. Температура конца кристаллизации, также как и в предыдущем сплаве равна примерно 630 °С. После кристаллизации происходит выделение  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ .

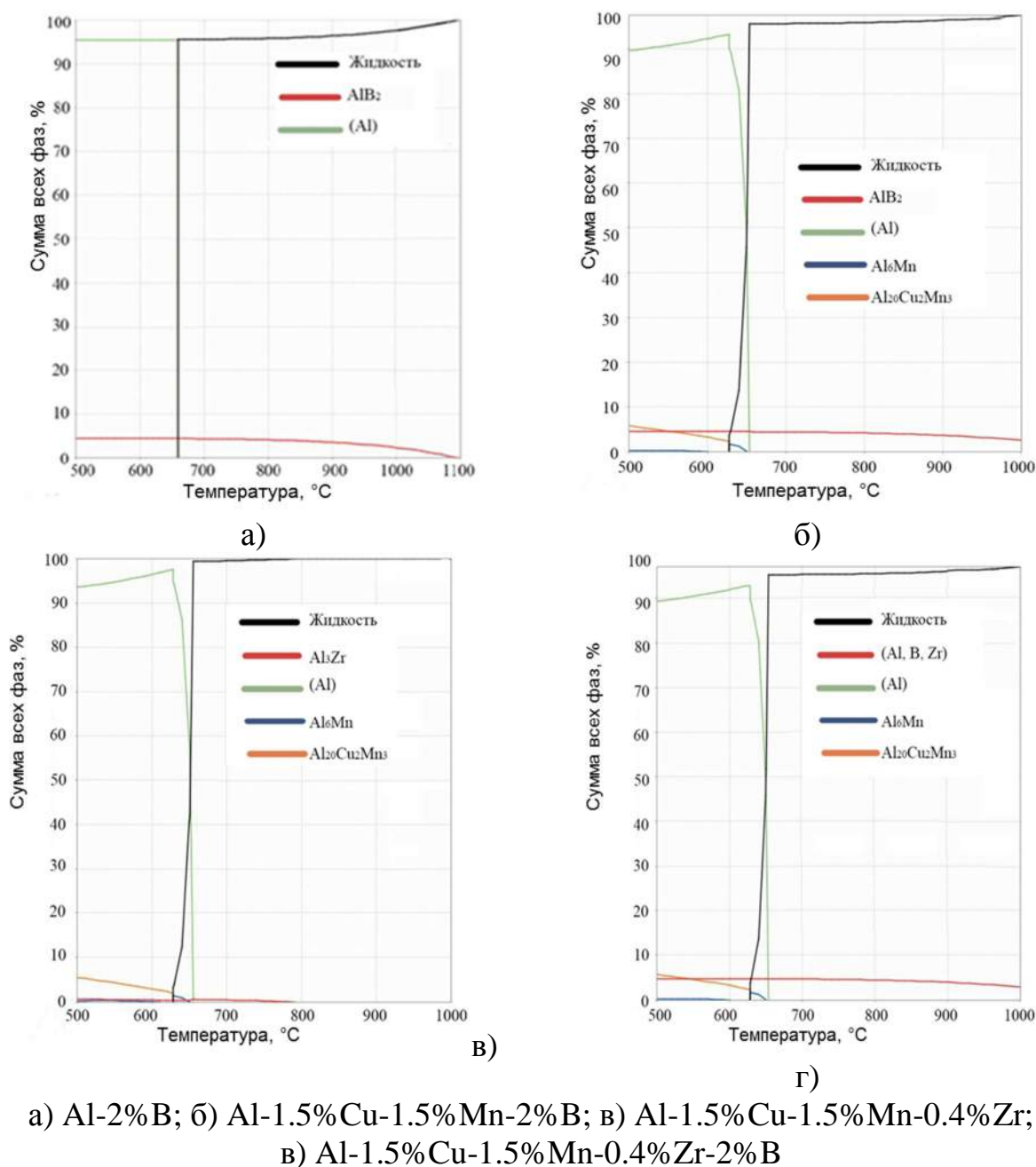


Рисунок 3.10 - Графики зависимости доли фазового состава от температуры

Таблица 3.16 - Фазовый состав сплава Al-1,5%Mn-1,5%Cu-0,4%Zr-2%B

Температура, °C	Фаза	Концентрация, % по массе				
		Al	Mn	Cu	Zr	B
800	Жидкость	92,39	1,50	1,50	0,00	0,13
	(Al, B, Zr)	2,21	0,00	0,00	0,40	1,87
750	Жидкость	92,32	1,50	1,50	0,00	0,08
	(Al, B, Zr)	2,28	0,00	0,00	0,40	1,92
700	Жидкость	92,27	1,50	1,50	0,00	0,04
	(Al, B, Zr)	2,33	0,00	0,00	0,40	1,96
653,9	Жидкость	92,25	1,50	1,50	0,00	0,02
	(Al, B, Zr)	2,35	0,00	0,00	0,40	1,98
	(Al)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
650	Жидкость	43,48	0,78	1,35	0,00	0,01
	(Al, B, Zr)	2,37	0,00	0,00	0,40	1,99
	(Al)	48,63	0,67	0,15	0,00	0,00
	Al <sub>6</sub> Mn	0,13	0,04	0,00	0,00	0,00
627,2	(Al, B, Zr)	2,38	0,00	0,00	0,40	2,00
	(Al)	90,74	1,05	1,15	0,00	0,00
	Al <sub>6</sub> Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> M	1,49	0,45	0,35	0,00	0,00
600	(Al)	90,09	0,85	1,00	0,00	0,00
	Al <sub>6</sub> Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> M	2,13	0,65	0,50	0,00	0,00
	(Al, B, Zr)	2,38	0,00	0,00	0,40	2,00
550	(Al, B, Zr)	2,38	0,00	0,00	0,40	2,00
	(Al)	89,09	0,54	0,80	0,00	0,00
	Al <sub>6</sub> Mn	0,17	0,06	0,00	0,00	0,00
	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> M	2,97	0,91	0,70	0,00	0,00
500	(Al, B, Zr)	2,38	0,00	0,00	0,40	2,00
	(Al)	88,38	0,32	0,63	0,00	0,00
	Al <sub>6</sub> Mn	0,14	0,05	0,00	0,00	0,00
	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> M	3,70	1,13	0,87	0,00	0,00

### 3.3 Выводы по главе

1. Расчетным (с использованием программы Thermo-Calc) методами проведен количественный анализ фазового состава сплавов системы Al-Cu-



Mn-Zr-Sc. Показано, что в области концентраций 1-2%Cu, 1-2%Mn, 0,2-0,4%Zr возможно получить структуру, которая состоит только из вторичных выделений фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{L1}_2$  ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ).

2. Расчетным (с использованием программы Thermo-Calc) методами проведен количественный анализ фазового состава сплавов систем: Al-Cu-Mn-Zr-Sc, Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Ti-B, Al-Mn-Cu-Zr-B. На основании рассчитанных данных определены режимы плавки и литья, позволяющие получить заданную структуру, в которой отсутствуют грубые первичные кристаллов.

3. Обоснован состав алюминиевых сплавов нового поколения типа АЛТЭК. Предлагается снизить концентрацию меди, но увеличить концентрацию марганца, в сравнении с составом промышленных сплавов типа 1201. Это позволит получить, в конечной структуре, максимальное количество вторичных алюминидов  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , которые, наряду с дисперсоидами фазы  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc}) \text{L1}_2$ , способствуют упрочнению, в частности, при повышенных температурах.

4. Определены упрочняющие режимы термической обработки. Показана возможность, в сплавах типа АЛТЭК, существенно увеличить объемную долю дисперсоидов фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , (которые увеличивают жаропрочность) по сравнению со сплавом типа 1201.

5. Определено, по результатам расчетов, что в микроструктуре алюминиевого сплава типа 1201 в литом состоянии может наблюдаться высокое количество фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , что потребует при составлении технологического процесса учитывать необходимость проведения операции гомогенизации для её растворения. Показано, что в алюминиевом сплаве АЛТЭК, количество этой фазы существенно меньше, а следовательно необходимости в операции гомогенизации нет. Этот факт существенно снизит стоимость деформированных полуфабрикатов.

## **4 Исследование влияния легирующих элементов и примесей на литую структуру слитков сплава АЛТЭК**

Основными этапами получения литой заготовки для производства алюминиевых деформированных полуфабрикатов являются стадии плавки и литья. Малая добавка циркония существенно меняет технологию приготовления сплава и процесс литья по сравнению с марками технического алюминия А5Е и А7Е. Так, при рассмотрении фазовой диаграммы Al-Zr, следует, что с увеличением концентрации циркония растет температура ликвидуса. Следовательно, для полного вхождения циркония в твердый раствор алюминия необходимо, чтобы температура расплава на стадиях плавки и разливки металла была заведомо выше температуры ликвидуса сплава. При несоблюдении этого важного технологического параметра повышается вероятность выявления в структуре первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ , что влечет за собой потерю необходимых показателей величин твердости и электропроводности, которые являются критериями оценки качества слитка.

### **4.1 Особенности плавки и литья**

Обеспечение необходимой температуры расплава в печи является необходимым условием, но недостаточным. Это связано с тем, что введение легирующих элементов, содержащих цирконий, марганец и медь, в алюминиевый расплав сопряжено с рядом трудностей. Растворение легирующих элементов в расплаве зависит от вида шихты, способа введения, температуры расплава, температуры подогрева шихтовых материалов, перемешивания. Известно, что наилучшее усвоение используемых в работе легирующих элементов (медь, марганец, цирконий) происходит при плавке в индукционных печах. Однако на производственных предприятиях часто отсутствует возможность применения индукционного оборудования в технологической цепочке производства слитков. Поэтому в данной работе

рассматривался крайний случай, когда перемешивание отсутствует полностью. Изучение усвоения легирующих элементов, циркония и меди, алюминиевым расплавом проводилось на лабораторном миксере LAC 90/13, в отсутствии принудительного перемешивания. Объектами исследования являлись: таблетированная лигатура (80% цирконий, 20% флюс) производства компании «HOESCH», Германия и катодная медь марки М0 [103], Россия.

Для изучения растворимости использовался низколегированный сплав на основе алюминия марки АМц. Расчетные концентрации легирующих элементов, содержащих цирконий и медь, были приняты равными 0,3% и 1,5% соответственно. Сплавы изготавливались в графито-шамотном тигле в лабораторном миксере, навеска каждой плавки была равна 5 кг. Экспериментальное изучение усвоения легирующих элементов в виде циркония и меди алюминиевым расплавом проводилось при температурах равных 750, 800 и 850 °С. Температура расплава поддерживалась на уровнях от 740 до 755, от 800 до 815 и от 845 до 860 °С, что заведомо выше температуры ликвидуса. Основной задачей эксперимента являлся анализ растворимости легирующих элементов, содержащих цирконий и медь, в условиях отсутствия интенсивного перемешивания расплава. Для анализа растворимости каждые 15 минут из расплава отбирались пробы из расплава (местом отбора пробы являлась половина высоты тигля). Отбор пробы производился заранее подогретым графитовым черпаком. Общий вес пробы не превышал 0,5% от общей массы плавки. Отбор проб прекращался по истечению двух часов с момента ввода в расплав легирующих элементов. По окончании отбора проб сплав перемешивался, отбиралась проба после перемешивания (для изучения усредненного химического состава), и расплав сливался в графитовую изложницу. Следует отметить, что введенные легирующие элементы полностью растворились, о чем свидетельствует отсутствие кусков шихты в расплаве, на дне и стенках тигля.

Учитывая тот факт, что введенные легирующие элементы при проведении всех экспериментальных плавов полностью растворились,

расчетная концентрация легирующих элементов в подавляющем большинстве плавов так и не была достигнута. В таблицах 4.1 и 4.2 приведены полученные значения изменения состава алюминиевого расплава от температуры и времени, при введении в качестве легирующего элемента меди и циркониевой лигатуры (80% цирконий, 20% флюс) соответственно.

Изучение полученных результатов изменения химического состава проб после введения легирующих элементов, содержащих цирконий и медь, показывает непрерывное увеличение концентрации меди и циркония в алюминиевом расплаве с увеличением времени выдержки при постоянстве концентраций железа и кремния. Это остается закономерным при анализе результатов плавов при разных температурах. При этом при введении легирующих элементов в расплав, при температурах равных 750 и 800 °С, расчетные (заданные) концентрации меди и циркония, равные 1,5% и 0,3% соответственно, не были достигнуты даже по окончании выдержки в течении двух часов. Полученные результаты указывают на достаточно медленное выравнивание состава жидкости (гомогенизации расплава) по объему тигля в условиях отсутствия принудительного перемешивания, даже по окончании столь длительной выдержки. При введении легирующих элементов, содержащих цирконий и медь, при температуре равной 850 °С усвоение происходит намного быстрее. Полученные результаты изменения химического состава проб после введения легирующих элементов показывают, что расчетная концентрация циркония (0,3%) была достигнута уже по истечению полуторачасовой выдержки, однако даже при такой высокой температуре (850 °С) концентрация меди так и не была достигнута по истечению двухчасовой выдержки. Такое усвоение расплавом легирующих элементов, содержащих медь и цирконий, необходимо учитывать при разработке технологии получения слитков алюминиевых сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc с целью получения из них деформированных полуфабрикатов без использования операций гомогенизации и закалки в промышленных условиях, когда в миксере

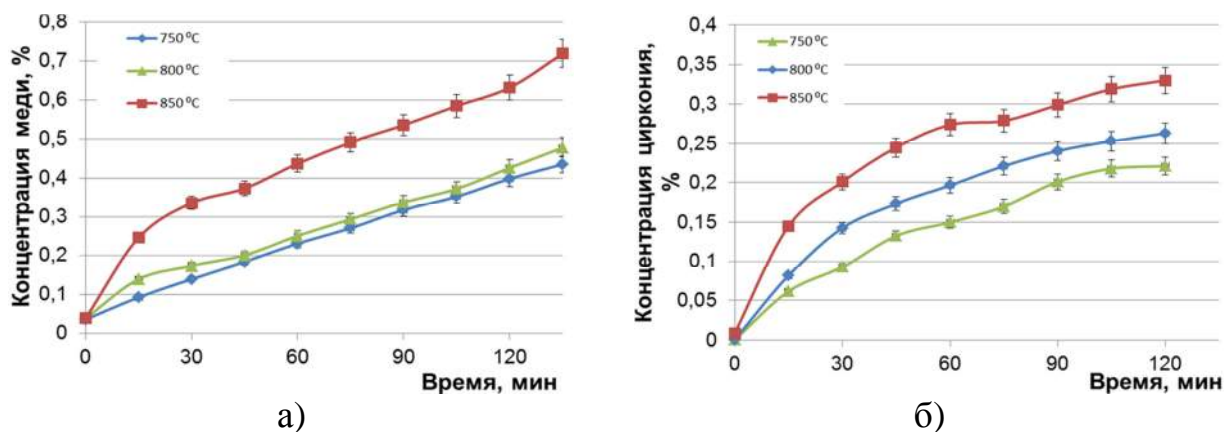
отсутствует принудительное перемешивание расплава. Кинетические зависимости концентрации меди и циркония в расплаве при введении на разных температурах приведены на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 - Изменение состава алюминиевого расплава при растворении меди в условиях отсутствия перемешивания

№ пробы	Время, мин	Температура, °С/ Концентрация меди, % по массе		
		750	800	850
1	-	0,036	0,039	0,039
-	0	Ввод меди в расплав		
2	15	0,093	0,140	0,246
3	30	0,140	0,174	0,336
4	45	0,184	0,201	0,374
5	60	0,231	0,251	0,438
6	75	0,271	0,294	0,492
7	90	0,318	0,338	0,536
8	105	0,353	0,373	0,585
9	120	0,399	0,427	0,632
10	135	0,436	0,479	0,719
Перемешивание		-	1,396	1,624

Таблица 4.2 - Изменение состава алюминиевого расплава при растворении циркониевой лигатуры (80% цирконий, 20% флюс) в условиях отсутствия перемешивания

№ пробы	Время, мин	Температура, °С/ Концентрация циркония, % по массе		
		750	800	850
1	-	0,001	0,001	0,009
-	0	Ввод циркония в расплав		
2	15	0,062	0,083	0,145
3	30	0,093	0,142	0,201
4	45	0,133	0,174	0,245
5	60	0,150	0,197	0,274
6	75	0,170	0,221	0,279
7	90	0,201	0,241	0,299
8	105	0,218	0,253	0,319
9	120	0,221	0,263	0,332
Перемешивание		-	0,305	0,280



а) меди; б) циркониевой лигатуры (80% цирконий, 20% флюс)  
Рисунок 4.1 - Кинетические зависимости концентрации легирующих элементов в расплаве при введении на разных температурах

Помимо понимания усвоения легирующих элементов, содержащих цирконий и медь, алюминиевым расплавом, одним из необходимых условий качественного введения циркония в алюминиевый твердый раствор, в слитке, является поддержание температуры расплава на всех стадиях технологии производства слитков выше значения  $T_L$ . Выполнения этого условия позволит обеспечить отсутствие в расплаве первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ . Для экспериментального изучения температуры ликвидуса сплавов, содержащих цирконий, в данной работе проводился оригинальный экспериментальный закалочный метод. Известно, что с ростом концентрации циркония в алюминиевом расплаве резко повышается температура ликвидуса. Это обусловлено двойной диаграммой состояния  $Al-Zr$ . Из положения экспериментальных сплавов, 02Zr, 03Zr, 04Zr и 05Zr, на диаграмме состояния  $Al-Zr$  вытекает необходимость значительного перегрева расплава по сравнению с техническим алюминием. Необходимость подтверждения линии ликвидуса обусловлена наличием малого количества железа и кремния, концентрации которых соответствуют марке А7Е первичного алюминия. Особенностью диаграммы состояния сплавов системы  $Al-Zr$  является резкое, пропорционально увеличению концентрации циркония, повышение температуры ликвидуса. Поэтому наравне с учетом кинетической зависимости концентрации циркония в расплаве необходимым

условием для получения качественных слитков является полное отсутствие в структуре слитков первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (для формирования пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора). Для исследования объектами исследования являлись сплавы системы Al-Zr, с концентрацией циркония равной от 0,2 до 0,5%. Экспериментальное построение линии ликвидус проводилось при использовании муфельной печи фирмы Noberterm. Для исследования производился переплав навесок сплавов системы Al-Zr (химический состав исследуемых сплавов представлен в таблице 2.3) массой равной около 15 г, в 3-х миллилитровых алундовых тиглях. Для экспериментального построения линии ликвидус был выбран диапазон температур равный от 675 до 850 °C, с шагом равным 25 °C. Нашихтованные куски загружались в тигли и ставились в заранее прогретую до нужной температуры печь. Образцы разных сплавов ставились в центр камеры печи, на полую подставку, одновременно. После расплавления на нужной температуре проводилось перемешивание расплава полым алундовым прутком, далее давалась выдержка в течение 1 часа. По истечению времени выдержки производилась закалка тигля с расплавом в воде, при комнатной температуре. Такая закалка позволяла зафиксировать равновесное состояние при соответствующей температуре. Если при исследуемой температуре в расплаве присутствовали первичные кристаллы фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , то за счет ликвации по плотности они оседали на дно тигля. Далее из тиглей выбивались полученные слитки, которые разрезались по высоте. Следующей операцией было приготовление микрошлифов для микроструктурного анализа. После микроструктурного анализа первичные кристаллы фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  обнаруживались в донной части закристаллизовавшегося расплава.

Результаты по определению температуры ликвидуса, экспериментальным методом, показывают хорошее соответствие расчетным данным, полученным при использовании программного продукта Thermo-Calc. Результаты по определению температуры ликвидуса

экспериментальным методом и рассчитанные при помощи программного продукта Thermo-Calc приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Экспериментально полученные и рассчитанные значения температуры ликвидуса ( $T_L$ ) цирконий содержащих сплавов

Маркировка сплава	Температура ликвидуса, °C	
	Рассчитанные значения <sup>1</sup>	Экспериментальные значения
02Zr	710	675-700
03Zr	751	750-775
04Zr	780	775-800
05Zr	803	800-825

<sup>1</sup> расчет в программе Thermo-Calc (база данных TTAL5)

Из полученных результатов следует, что разброс экспериментально полученных и рассчитанных (при помощи программного продукта Thermo-Calc) значений температуры ликвидуса не превышает 10 °C. На основании полученных результатов можно сделать вывод о корректности использования существующих расчетных баз данных (в частности, базы данных TTAL5) для оценки значений температуры ликвидуса, в том числе и для прочих сплавов содержащих цирконий. Микроструктура донной части закаленных образцов сплавов на базе системы Al-Zr приведена на рисунке 4.2.

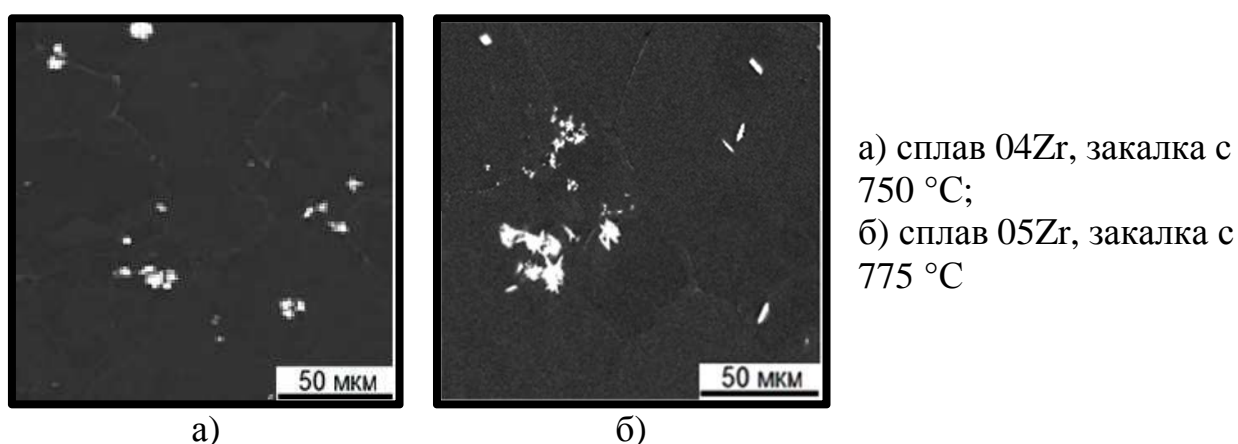


Рисунок 4.2 - Структура донной части закаленных образцов сплавов системы Al-Zr



## 4.2 Плавка и литье слитков

При проведении плавки и литье слитков на чистом алюминии, с равными добавками легирующих элементов основными объектами исследования были слитки сплавов на базе системы Al-Cu-Mn, с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди от 0 до 7%, а также слитки и деформированные полуфабрикаты алюминиевых сплавов с концентрацией циркония до 0,5%. Сплавы на базе системы Al-Cu-Mn готовили на основе первичного алюминия марки А99, медь вводили в виде алюминиевой лигатуры содержащей 50% меди, а марганец в виде лигатуры содержащей 10% марганца. Плавка проводилась в электрической печи сопротивления в графито-шамотном тигле при температуре равной от 740 до 760 °С.

Экспериментальные сплавы, с концентрацией циркония равной до 0,5% готовили в электрической печи сопротивления в графито-шамотном тигле из первичного алюминия марки А99. Цирконий вводили в расплав в виде алюминиевой лигатуры содержащей 15% циркония при температуре равной от 850 до 900 °С (заведомо выше ликвидуса).

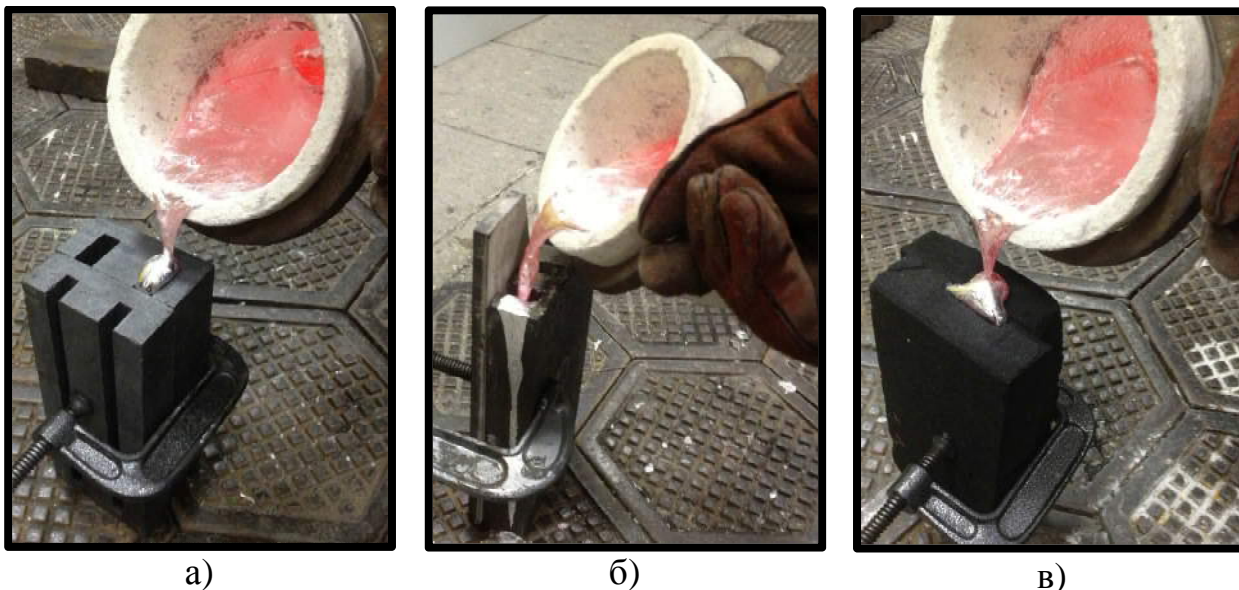
Плоские слитки с размерами 10x40x180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения была равна около 10 К/с). Из центральных частей слитков были вырезаны темплеты, которые и были предметом изучения. Анализ химического состава проводили на эмиссионном спектрометре ARL 4460, результаты приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

При проведении плавки и литье слитков на чистом алюминии, с равными добавками примесей (например: Al-0,2Si, Al-0,2Zr-0,2Si и т.д.) основными объектами исследования были сплавы системы Al-Zr-Si. Сплавы готовили на основе первичного алюминия марки А99, легирующие элементы вводили в виде двойных лигатур собственного производства. Плавку проводили в электрической печи сопротивления в графито-шамотном тигле при температуре равной от 740 до 760 °С. Плоские слитки с размерами

10x40x180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения была равна около 10 К/с). Из центральных частей слитков были вырезаны темплеты, которые и были предметом изучения. Анализ химического состава проводили на эмиссионном спектрометре ARL 4460, результаты приведены в таблице 2.3.

Для изучения влияние скорости охлаждения на литую микроструктуру сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr-Sc проводилась серия плавов и литья слитков на базе технического алюминия, легированного медью, марганцем, цирконием и скандием. Экспериментальные сплавы готовили в электрической печи сопротивления в графито-шамотном тигле. Медь вводилась в виде алюминиевой лигатуры содержащей 50% меди, а марганец в виде лигатуры содержащей 10% марганца при температуре равной от 800 до 850 °С. Цирконий вводился в расплав в виде алюминиевой лигатуры содержащей 15% циркония при температуре равной от 850 до 900 °С (заведомо выше ликвидуса). Слитки размерами 10x40x180 мм получали литьем в формы из холодно твердеющей смеси (ХТС), слитки размерами 15x30x180 мм получали литьем в графитовую и чугунную изложницы. В серию входило литье в формы из ХТС, графитовую и чугунную изложницы, при температуре равной комнатной, а также литье в чугунную изложницу, нагретую до температуры равной 300 °С. Объектом сравнения для изучения влияние скорости охлаждения на литую микроструктуру был выбран алюминиевый деформируемый сплав марки АД33 [26]. Из справочных данных по размеру дендритной ячейки определялась скорость охлаждения для сплава АД33, а так как литье сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr-Sc проходило в аналогичных условиях охлаждения, то справедливо считать, что скорость охлаждения слитков была равна скорости охлаждения аналогичных слитков сплава АД33. Для получения слитков из сплава АД33 производилась аналогичная плавка и литье при равных условиях охлаждения. Температура литья сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr-Sc была равна в пределах от 810 до 830 °С,

температура литья сплава АД33 была равна в пределах от 760 до 780 °С Из центральных частей слитков были вырезаны темплеты, которые и были предметом изучения влияние скорости охлаждения на литую микроструктуру. На рисунке 4.3 приведены фотографии процесса литья в различные формы. Анализ химического состава проводили на эмиссионном спектрометре ARL 4460.



а) графитовая изложница; б) чугунная изложница; в) форма из ХТС  
Рисунок 4.3 - Литье сплава АЛТЭК в различные формы

#### **4.3 Влияние легирующих элементов и примесей на литую структуру**

Результаты металлографического анализа слитков сплавов на базе системы Al-Cu-Mn с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди от 0 до 7% показывают, что медь оказывает существенное влияние на микроструктуру в литом состоянии. Микроструктуры исследуемых сплавов приведены на рисунке 4.4.

Следует отметить, что с ростом концентрации меди в сплаве увеличивается количество фазы  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения и меняется ее морфология. Концентрации примесей железа и кремния находятся на достаточно низком уровне, поэтому их влияние на

микроструктуру практически отсутствует. Химический состав исследуемых экспериментальных сплавов приведен в таблице 2.2. Области микрорентгеноспектрального анализа сплава экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn в литом состоянии приведены на рисунке 4.5.

Марганец во всех сплавах в процессе неравновесной кристаллизации полностью фиксируется в алюминиевом твердом растворе и не образует избыточных фаз. Поэтому его концентрация в алюминиевом твердом растворе в литом состоянии равна его концентрации в сплаве, т.е. около 1 % (см. таблицу 2.2). Сплав Al-1%Mn (0Cu) характеризуется однофазной структурой, а в остальных сплавах присутствует фаза  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения. При концентрации меди равной до 1,5% эвтектика имеет полностью вырожденный характер и выявляется в виде глобулярных включений фазы  $Al_2Cu$  (рисунок 4.4а-в). При концентрации меди равной 2% появляются отдельные включения вытянутой формы (рисунок 4.4г), с ростом содержания меди количество прожилков увеличивается (рисунок 4.4д-е). Начиная с концентрации меди равной 5% в структуре можно увидеть эвтектические колонии (Al)+ $Al_2Cu$ , в которых массовая доля второй фазы составляет согласно диаграмме Al-Cu [1] составляет примерно половину. Из рисунка 4.4ж-и следует, что эти колонии располагаются по границам дендритных ячеек. Поскольку фаза  $Al_2Cu$  отличается хрупкостью, то слиток с подобной структурой заведомо не годится для деформационной обработки [1,5,44,70]. Следует отметить, что в алюминиевых сплавах типа 1201 (им близки экспериментальные сплавы Al-1%Mn-6%Cu и Al-1%Mn-7%Cu, см. таблицу 2.2), некоторое количество включений фазы  $Al_2Cu$  остается и после гомогенизации [111]. Из этого следует, что структура литых слитков (без термообработки) сплавов с низким содержанием меди (см. рисунок 4.4а-в) представляется более подходящей для деформации, чем структура гомогенизированных слитков промышленных сплавов, с концентрацией меди равной более 5%. Локальный состав исследуемых участков приведен в таблице 4.4.

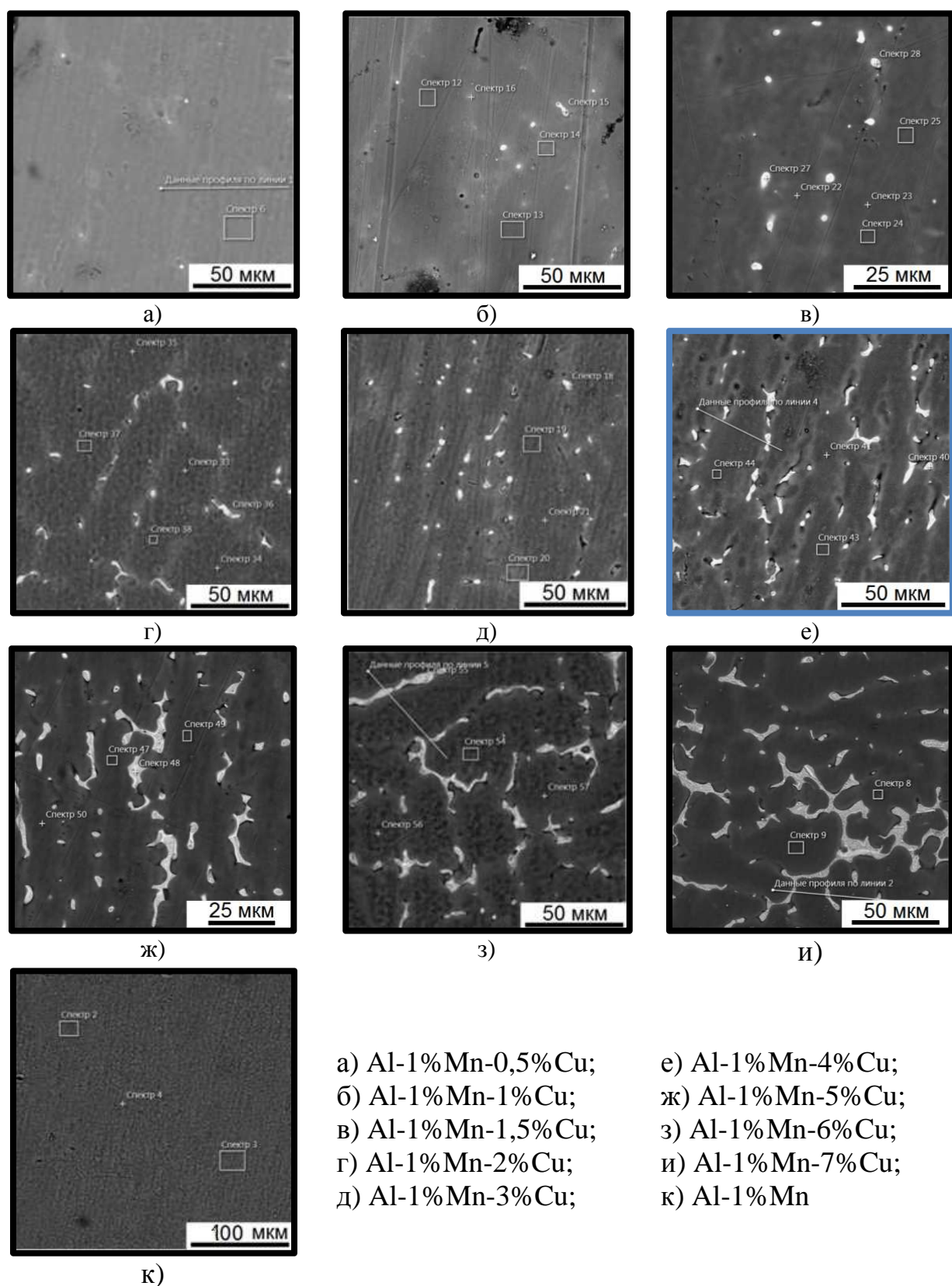
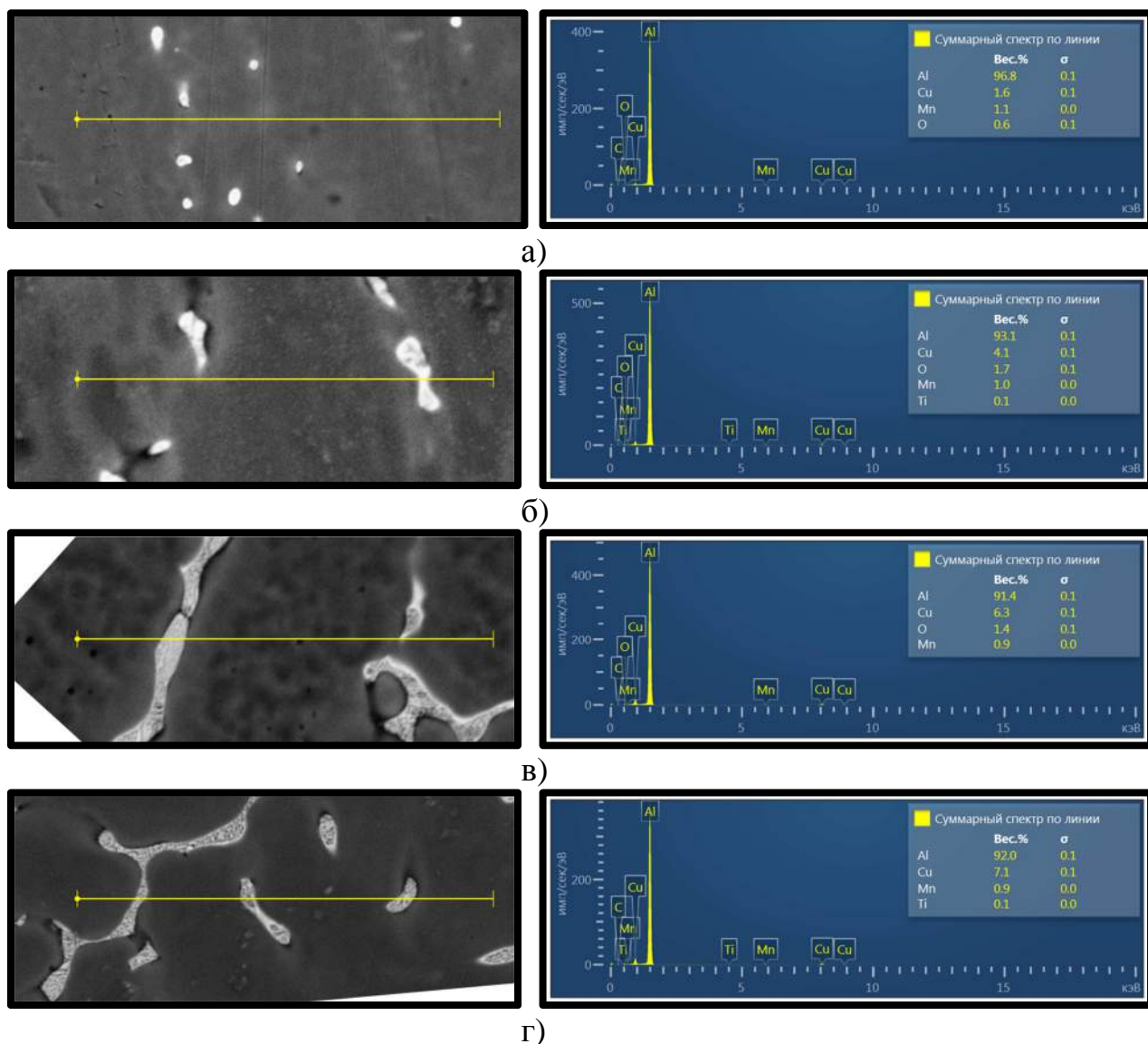


Рисунок 4.4 - Микроструктура слитков экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn в литом состоянии (СЭМ)



а) Al-1% Mn-1,5% Cu; б) Al-1% Mn-4% Cu; в) Al-1% Mn-6% Cu; г) Al-1% Mn-7% Cu  
Рисунок 4.5 - Области микрорентгеноспектрального анализа сплава экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn в литом состоянии

Таблица 4.4 - Локальный состав участков сплавов системы Al-Cu-Mn

Состав сплава	Концентрация, % по массе		
	Cu	Mn	Al
Al-1% Mn-1,5% Cu	1,60	1,09	Основа
Al-1% Mn-4% Cu	4,19	0,89	Основа
Al-1% Mn-6% Cu	6,69	1,01	Основа
Al-1% Mn-7% Cu	7,28	0,91	Основа

Для определения объемной доли фазы сплавов системы Al-Cu-Mn, с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди равной от 0 до 7% использовался метод случайных секущих. В сплаве на изучаемый участок



микрошлифа с помощью окулярной линейки последовательно наносились пять секущих линий. Вдоль секущей, в мм, измерялась длина линии, проходящей по фазе  $Al_2Cu$ . Расчет объемной доли фазы  $Al_2Cu$  проводился по формуле 4 [135]. Химические составы сплавов приведены в таблице 2.2, результаты расчета объемной доли фазы  $Al_2Cu$  приведены в таблице 4.5.

$$Q_{V(Al_2Cu)} = \frac{\sum L(Al_2Cu)}{n \cdot L} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $Q_{V(Al_2Cu)}$  - объемная доля фазы  $Al_2Cu$ ,

$L_{(Al_2Cu)}$  - длина линии, проходящей по фазе  $Al_2Cu$ , мм,

$L$  - длина секущей линии, мм,

$n$  - количество измерений, мм.

Таблица 4.5 - Объемная доля фазы  $Al_2Cu$

Состав сплава	$L_{(Al_2Cu)}$ , мм/ измерение					$Q_{V(Al_2Cu)}$ , среднее значение
	1	2	3	4	5	
Al-1%Mn	0	0	0	0	0	0,00
Al-1%Mn-0,5%Cu	1	0	0	0	0	0,20
Al-1%Mn-1%Cu	0	2	1	0	0	0,61
Al-1%Mn-1,5%Cu	3	0	2	2	4	2,24
Al-1%Mn-2%Cu	8	0	3	0	4	3,06
Al-1%Mn-3%Cu	2	7	2	1	0	2,44
Al-1%Mn-4%Cu	3	5	9	4	5	5,31
Al-1%Mn-5%Cu	8	20	5	14	8	11,22
Al-1%Mn-6%Cu	14	13	8	9	13	11,63
Al-1%Mn-7%Cu	13	7	18	21	15	15,10

В ходе эксперимента также производилась плавка сплавов на основе алюминия с добавкой циркония. Химический состав показан в таблице 2.3, двойная диаграмма с указанными составами экспериментальных сплавов, выполненная с помощью программы Thermo-Calc, изображена на рисунке 4.6.

Предельная растворимость циркония равна 0,28%, однако за счет повышенных скоростей охлаждения можно добиться концентрационного расширения области алюминиевого твердого раствора, что в свою очередь, исключает наличие в структуре наличие первичных выделений фазы  $Al_3Zr$ , за

счет подавления перитектической реакции. Поэтому решено было вести плавку при температурах заведомо превышающих температуру ликвидуса.

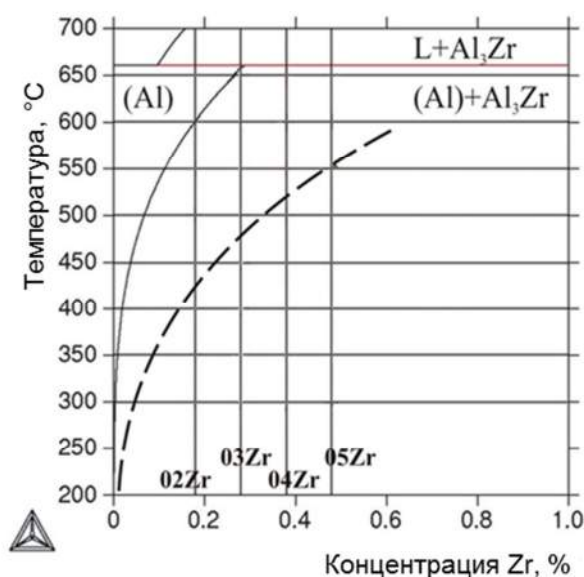


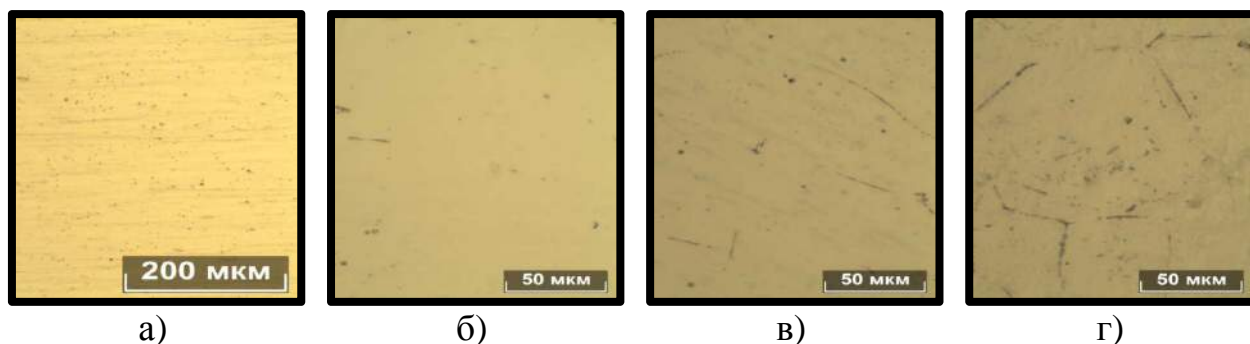
Рисунок 4.6 - Фрагмент диаграммы состояния Al-Zr с отмеченными составами экспериментальных сплавов

Металлографический анализ слитков алюминиевых сплавов, с концентрацией циркония равной до 0,5% показывает отсутствие различия в микроструктуре между экспериментальными сплавами, поскольку цирконий при кристаллизации полностью вошел в состав алюминиевого твердого раствора, а концентрации железа и кремния примерно находятся на одинаковом уровне (химический состав сплавов приведен в таблице 2.3). Наблюдаемая микроструктура была типичной для электротехнического алюминия марки А7Е: включения фазы  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si}$  в виде скелетообразных фрагментов или прожилок и границ дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора. Микроструктура слитков алюминиевых сплавов с концентрацией циркония равной до 0,5% приведена на рисунке 4.7.

Для подтверждения данных металлографического анализа на литых образцах дополнительно измерялась величина удельной проводимости. Объектом сравнения послужили образцы алюминия марки А5Е, а также алюминий марки А99. Зависимость величины удельной проводимости в зависимости от содержания циркония в расплаве носит линейный характер,



что следует из графика, изображенного на рисунке 4.8. Собственно, выявление зависимости позволило в дальнейшем произвести расчет содержания циркония в твердом растворе алюминия. ( $C_{Zr-(Al)}$ ).



а) А7Е; б) Al-0,2%Zr; в) Al-0,4%Zr, г) Al-0,5Zr

Рисунок 4.7 - Микроструктура экспериментальных сплавов системы Al-Zr в литом состоянии (ОМ)

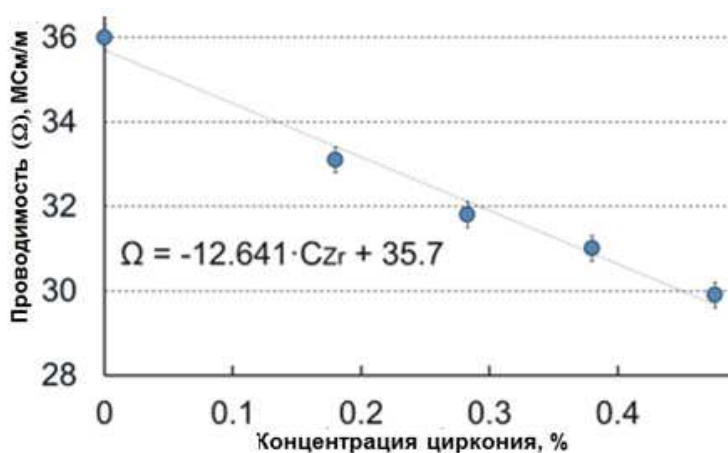


Рисунок 4.8 - Зависимость изменения значений удельной электропроводимости ( $\Omega$ ) от концентрации циркония в литых образцах сплавов системы Al-Zr

Далее в работе проводилось изучение влияние примеси кремния на структуру и свойства сплавов легированных цирконием. Из анализа диаграмм состояния следует, что количество вводимых добавок кремния и циркония таково, что при кристаллизации этих сплавов не должны выделяться избыточные фазы (сплав должен являться твердым раствором). Однако, при анализе микроструктур, обнаружены во всех образцах с добавками кремния и циркония включения избыточных фаз. С увеличением концентраций кремния и циркония наблюдается увеличение количества

избыточных фаз, можно предположить, что эти фазы являются соединением Al-Fe или Al-Fe-Si. Частицы избыточных фаз расположены по границам дендритных ячеек и имеют вид изолированных округлых или вытянутых частиц, т.е. образуются в конце кристаллизации. Микроструктура сплавов легированных кремнием и цирконием приведена на рисунке 4.9.

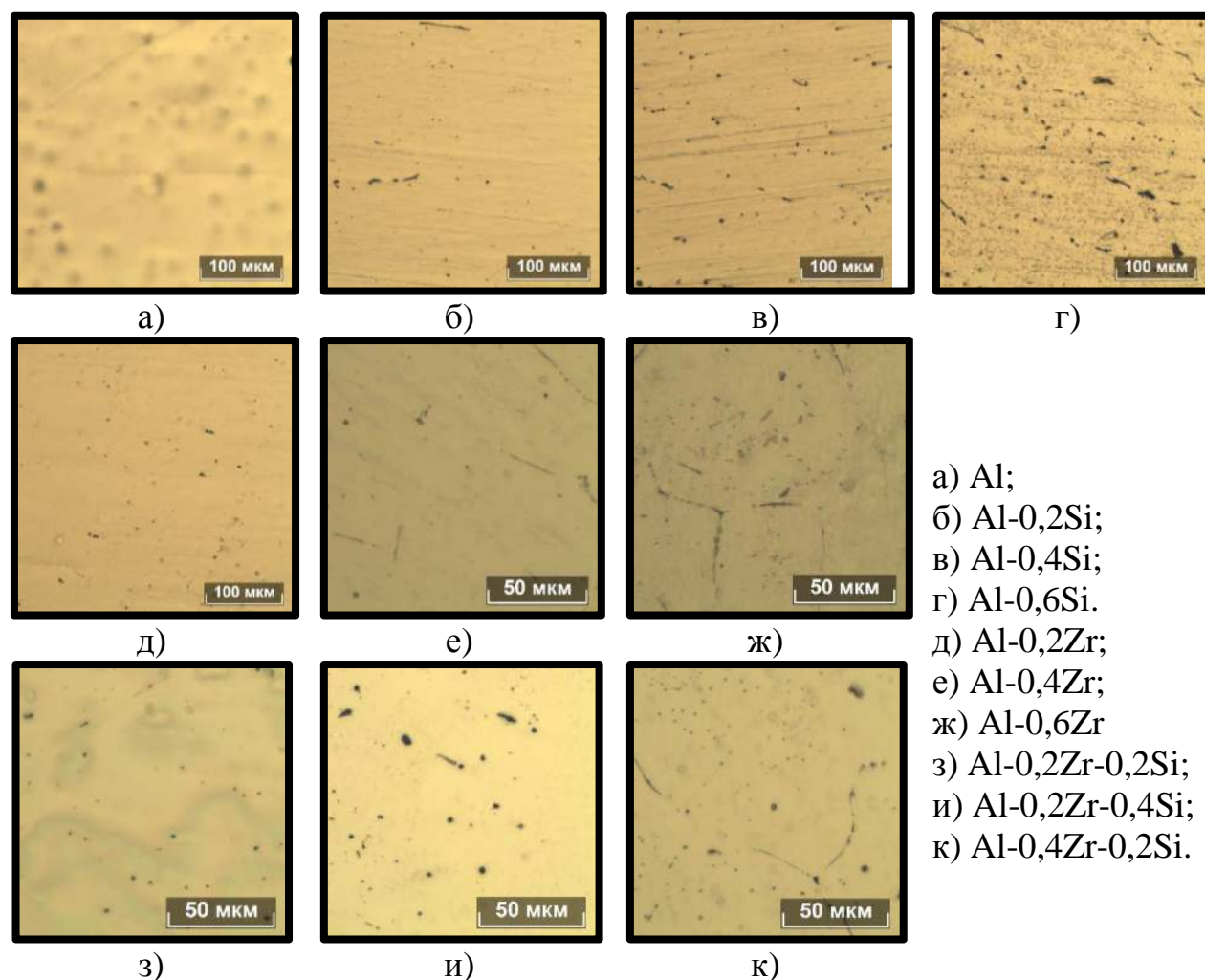
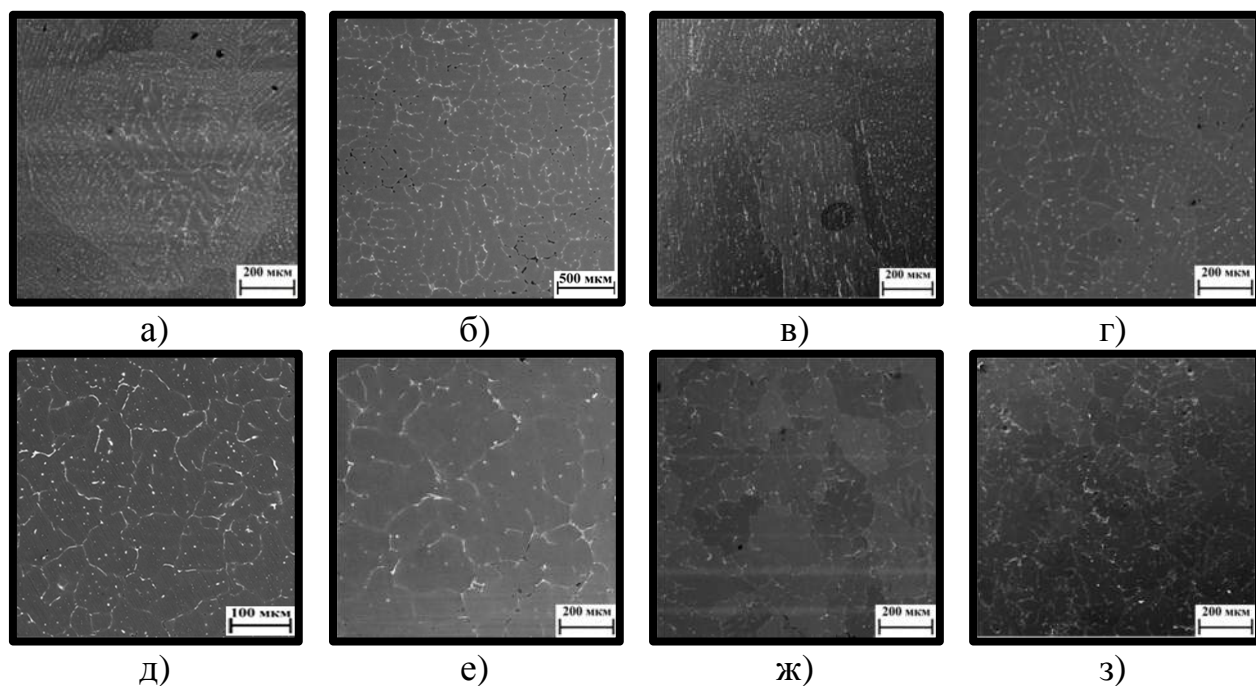


Рисунок 4.9 - Микроструктура сплавов легированных кремнием и цирконием приведена на рисунке (ОМ)

Для изучения влияние скорости охлаждения на литую микроструктуру сплавов на базе системы AL-Cu-Mn-Zr-Sc проводилась серия плавов и литья слитков на базе технического алюминия, легированного медью, марганцем, цирконием и скандием. Объектом сравнения для изучения влияние скорости охлаждения на литую микроструктуру был выбран алюминиевый деформируемый сплав марки АД33. Исследуемые образцы

были получены при литье в различные формы: графитовая форма при комнатной температуре; стальная форма при комнатной температуре; стальная форма предварительно подогретая до температуры равной 300 °С; форма из ХТС при комнатной температуре. По полученным результатам можно судит о минимально допустимой скорости охлаждения для слитков сплава АЛТЭК. Микроструктура сплава АЛТЭК и сплава АД33 приведена на рисунке 4.10. Стоит отметить, что величина дендритной ячейки зависит от единственного технологического фактора - скорости охлаждения при кристаллизации. В сплавах системы типа твердых растворов размер дендритной ячейки является количественной характеристикой дендритной структуры [136,137]. Результаты расчета дендритной ячейки и скорости охлаждения приведены в таблице 4.6.



а,б,в,г) АЛТЭК-Sc; д,е,ж,з) АД33; а,д) графитовая форма,  $T_{\phi}=T_k$  ; б,е) форма из ХТС,  $T_{\phi}=T_k$ ; в,ж) стальная форма,  $T_{\phi}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; г,з) стальная форма,  $T_{\phi}=T_k$

Рисунок 4.10 - Микроструктура сплавов АЛТЭК-Sc и АД33 (СЭМ)

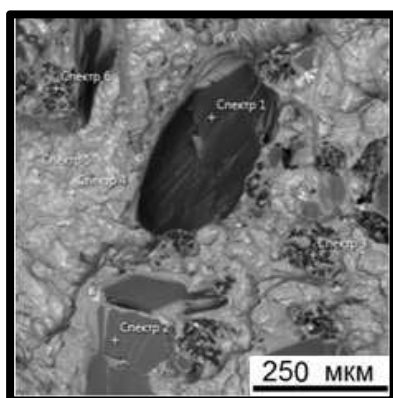
По полученным результатам можно судит о минимально допустимой скорости охлаждения для слитков сплава АЛТЭК. Стоит отметить, что метод непрерывного литья - это не только автоматизация процесса литья, а самое

главное - это резкое увеличение свойств слитков за счет предельно возможного роста скорости кристаллизации. При кристаллизации сплава АЛТЭК скорость охлаждения должна составлять не менее 10 К/с. С увеличением скорости охлаждения, примерно до 10 К/с, в системе Al-Zr(Sc) происходит трансформация равновесной диаграммы состояния в метастабильную [64].

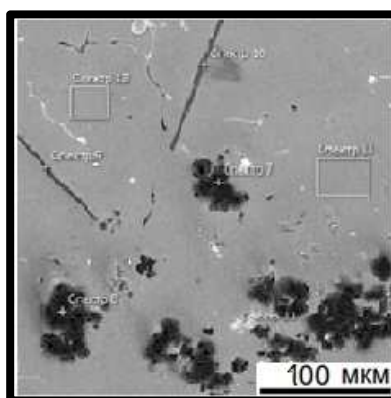
Таблица 4.6 - Рассчитанные значения скорости охлаждения

Маркировка сплава	Материал формы	Температура формы, °С	Микроструктура на рисунке 4.9	Ср. значение размера дендритной ячейки, мкм	Скорость охлаждения, К/с
АЛТЭК-Sc	графит	$T_k$	а	18	110
	ХТС	$T_k$	б	94	3
	сталь	300	в	42	30
	сталь	$T_k$	г	33	60
АДЗЗ	графит	$T_k$	д	34	110
	ХТС	$T_k$	е	101	3
	сталь	300	ж	51	30
	сталь	$T_k$	з	41	60

Для металлографического исследование влияния бора на литую структуру была проведена плавка сплава АЛТЭК с добавкой бора, следующего химического состава: Al-1,5%Mn-1,5%Cu-1,5%Zr-2%B. Металлографические исследования шлифа и излома сплава АЛТЭК с добавкой бора показали, что бор образует с марганцем пластины, а кроме того, стимулирует выделение частиц  $Al_3Zr$ . Микроструктура исследуемого сплава приведена на рисунке 4.11. Локальный состав сплава Al-1,5%Cu-1,5%Mn-0,45%Zr-2%B приведен в таблице 4.7.



а)



б)

а) излом;  
б) шлиф

Рисунок 4.11 - Микроструктура сплава Al-1,5Cu-1,5Mn-0,4Zr-2B (СЭМ)

Таблица 4.7 - Локальный состав сплава Al-1,5Cu-1,5Mn-0,4Zr-2B

Название спектра	Концентрация, % по массе						
	B	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zr
Спектр 1	56,97	41,21	-	1,13	-	0,69	-
Спектр 2	55,59	41,59	-	2,47	-	0,35	-
Спектр 3	35,86	51,55	-	4,33	1,91	6,34	-
Спектр 4	-	87,96	2,12	4,8	2,87	2,24	-
Спектр 5	-	76,57	1,93	12,34	6,32	2,27	-
Спектр 6	59,90	37,29	-	0,99	-	1,08	-
Спектр 7	37,44	56,16	-	1,32	0,90	0,97	-
Спектр 8	73,39	25,71	-	0,33	-	0,58	-
Спектр 9	50,68	45,27	-	4,05	-	-	-
Спектр 10	45,34	50,14	-	4,15	-	0,38	-
Спектр 11	-	53,53	-	1,67	-	0,94	43,86
Спектр 12	-	96,86	-	1,58	-	1,56	-
Спектр 13	-	96,77	-	1,61	-	1,62	-

#### 4.4 Термический анализ сплавов системы Al-Cu-Mn

Основными объектами для проведения прямого термоанализа были слитки сплавов системы Al-Cu-Mn, с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди от 0 до 7%. Для проведения прямого термоанализа использовался лабораторный стенд, состоящий из двухканального измерительного прибора ОВЕН ТРМ200, преобразователя интерфейсов АС4, соединительного провода, термопары ХА и компьютера с установленной программой-конфигуратором ТРМ2хх. Для снятия кривых нагрева и охлаждения тигель с металлом устанавливался в печь и нагревался до температуры равной 730 °С, затем расплав доставался из печи и охлаждался

на воздухе в графито-шамотном тигле до температуры равной 300 °С. Калибровку полученных данных проводили с использованием экспериментальных кривых нагрева и охлаждения для чистого алюминия марки А99 и эвтектического силумина марки АК12оч.

Типичные зависимости массовой доли твердых фаз (Q) от температуры для условий неравновесной кристаллизации, рассчитанные по программе Thermo-Calc (модель Sheil-Gulliver), приведены на рисунке 4.12.

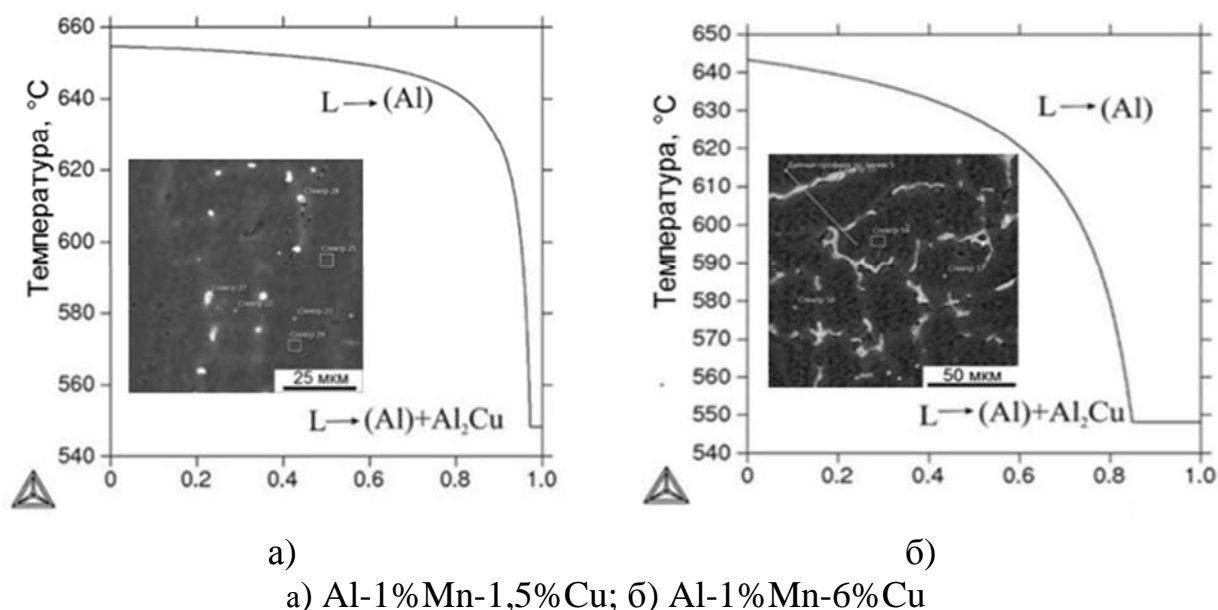


Рисунок 4.12 - Кривые неравновесной кристаллизации экспериментальных сплавов, рассчитанные по модели Шейля-Гулливера [114]

После образования первичных кристаллов алюминиевого твердого раствора, происходит выделение фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  по эвтектической реакции  $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu}$  (при температуре равной 547 °С). Именно эта реакция и определяет завершение затвердевания. В экспериментальных сплавах с концентрацией меди равной до 5%, включительно, эта реакция является полностью неравновесной. Это вытекает из политермического сечения диаграммы Al-Cu-Mn при концентрации марганца равной 1%. Политермическое сечение диаграммы Al-Cu-Mn при концентрации марганца равной 1% приведено на рисунке 4.13 (точками отмечены состояния экспериментальных сплавов при температурах отжига  $\text{Al}_{20}\text{-Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ ,  $\text{Al}_6$  -



$\text{Al}_6\text{Mn}$ ). По величине площадки на рассчитанных кривых можно оценить количество эвтектики  $(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}$ . При концентрации меди равной 0,5% оно составляет около 1%, а при концентрации меди равной 7% оно составит более 14%.

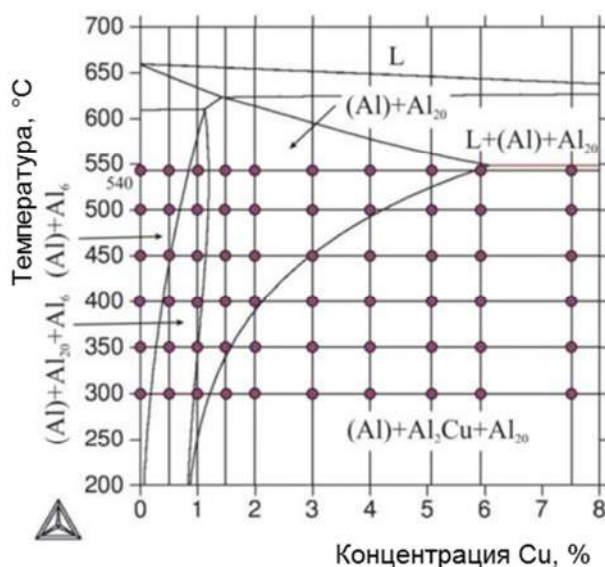


Рисунок 4.13 - Политермический разрез системы Al-Cu-Mn при 1% Mn:

Результаты, построенные по экспериментальным данным термоанализа, показывают в целом хорошее соответствие с результатами рассчитанными по программе Thermo-Calc (модель Sheil-Gulliver). Результаты проведенного термического анализа, в виде кривых охлаждения, приведены на рисунке 4.14.

По причине ограниченной чувствительности экспериментальной методики, площадка на кривой охлаждения, отвечающая эвтектической реакции  $L \rightarrow (\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}$ , фиксировалась только в сплавах, начиная с концентрации меди равной 3%. При больших концентрациях меди можно увидеть четкую корреляцию между экспериментальными и расчетными величинами доли эвтектики, что отражено на рисунке 4.15

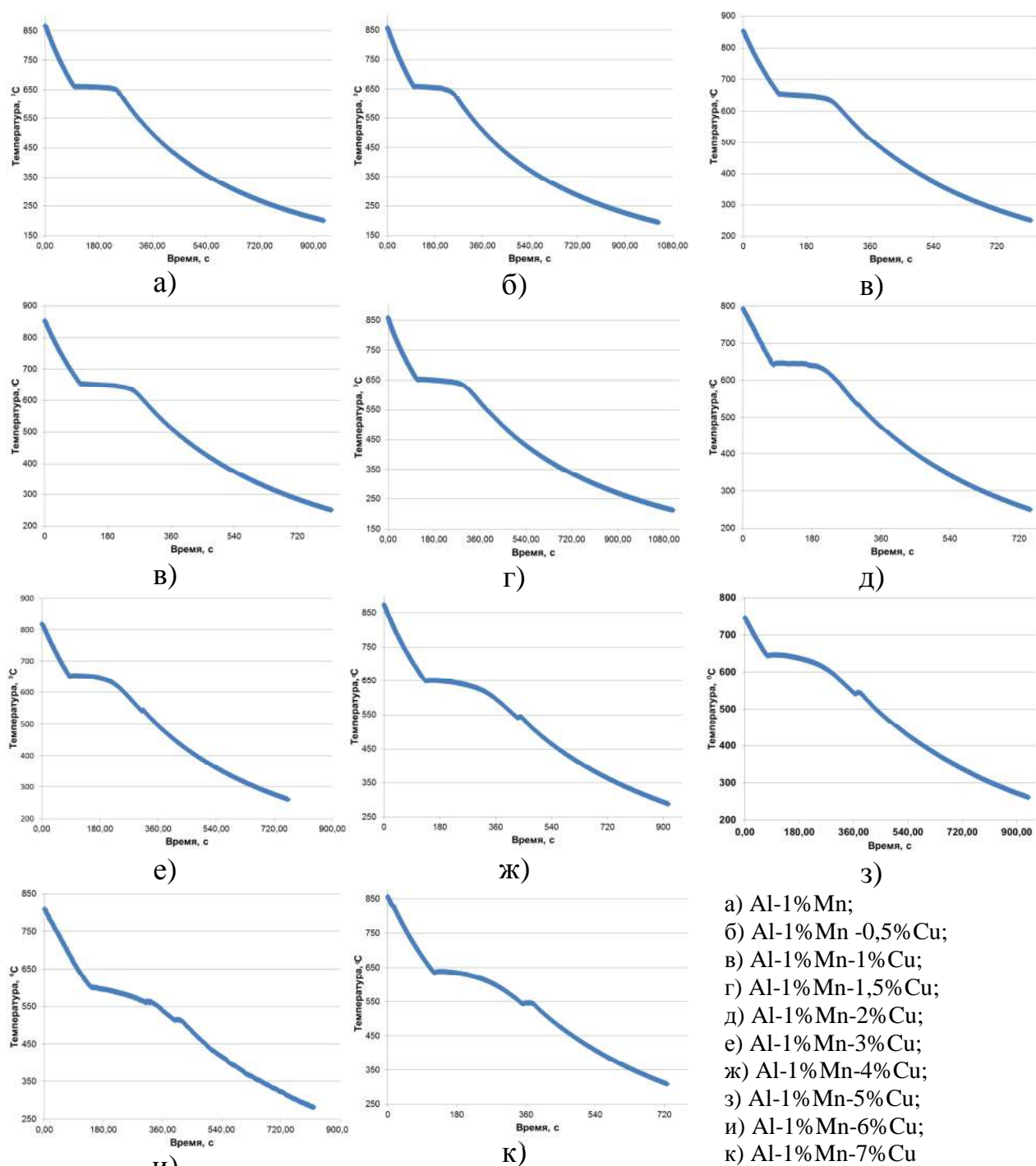


Рисунок 4.14 - Кривые охлаждения экспериментальных модельных сплавов

Оставшаяся медь (т.е. медь, не связанная в эвтектику), очевидно, должна находиться в алюминиевом твердом растворе, если скорость охлаждения после затвердевания достаточно велика для предотвращения формирования вторичных выделений фазы  $Al_2Cu$ . Экспериментальные данные по анализу микроструктуры и определению состава алюминиевого твердого раствора подтверждают выше сказанное. Из экспериментальных



данных по расчету концентрации меди в алюминиевом твердом растворе, в литом состоянии, следует, что с ростом содержания меди в сплаве ( $C_0$ ) увеличивается и концентрация меди в алюминиевом твердом растворе ( $C_1$ ). Однако доля меди, вошедшей в алюминиевый твердый раствор, снижается. С учетом того, что именно эта медь (т.е.  $C_1$ ) необходима для формирования при отжиге дисперсоидов фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ , появляется возможность обоснования выбора оптимальной концентрации меди в сплаве (т.е.  $C_0$ ).

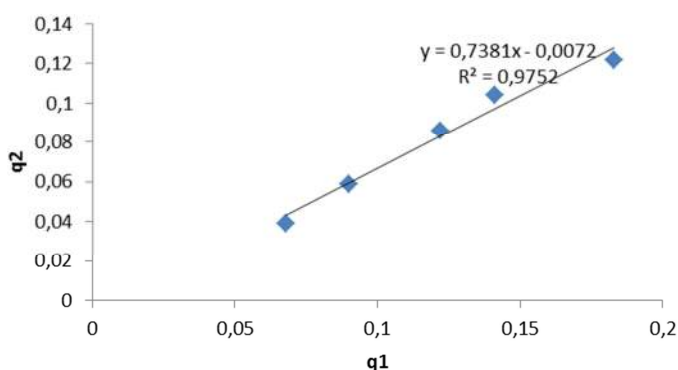


Рисунок 4.15 - Связь между рассчитанными ( $q_1$ ) и экспериментальными ( $q_2$ ) значениями доли эвтектики (Al)+ $Al_2Cu$  (по отношению ко всей массе сплава на момент окончания кристаллизации)

При малом содержании меди (сплав Al-1%Mn-0,5%Cu) значение концентрации меди в алюминиевом твердом растворе слишком мало. Однако содержание меди в количестве более 2% (сплав Al-1%Mn-2%Cu) также нецелесообразно, т.к. значение концентрации меди в алюминиевом твердом растворе не увеличивается. Концентрация меди в алюминиевом твердом растворе, в литом состоянии, приведена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Концентрация меди в алюминиевом твердом растворе в литом состоянии

Сплав <sup>1</sup>	$C_1$ , масс.% <sup>2</sup>	$C_1/C_0$ <sup>3</sup>
Al-1%Mn-0,5%Cu	0,52 (0,18)	0,90
Al-1%Mn-1%Cu	0,92 (0,59)	0,87
Al-1%Mn-1,5%Cu	0,96 (0,26))	0,63
Al-1%Mn-2%Cu	0,90 (0,69)	0,45

<sup>1</sup>см. табл.2.2; <sup>2</sup>концентрация меди в (Al); <sup>3</sup>доля меди в (Al) от ее концентрации в сплаве

#### 4.5 Выводы по главе

1. На модельных сплавах системы Al-Cu-Mn изучены закономерности формирования литой структуры в процессе кристаллизации. Показано, что морфология эвтектических частиц фазы  $Al_2Cu$  в литом состоянии зависит от концентрации меди в сплаве, меняясь от компактных включений (при концентрации меди меньше 2%) до вытянутых прожилок (при концентрации меди больше 4%).
2. На модельных сплавах системы Al-Cu-Mn показано, что расчетные и экспериментальные данные по количеству эвтектики (Al)+ $Al_2Cu$  имеют хорошее соответствие.
3. На примере композиции Al-1,5%Cu-1,5%Mn-0,3%Zr изучено усвоение циркония в виде таблетированной лигатуры (80% Zr+20%флюс) и катодной меди (марки М0) в расплаве при разных температурах. Показано, что в отсутствие перемешивания устанавливается достаточно медленное выравнивание состава жидкости (гомогенизации расплава) по объему тигля. При повышении температуры усвоение легирующих элементов происходит быстрее. При разработке технологии литья слитков сплавов типа АЛТЭК рекомендуется проводить при достаточном перемешивании расплава (в частности, в индукционных печах).
4. Обоснован состав алюминиевых сплавов нового поколения типа АЛТЭК на базе систем Al-Cu-Mn-Zr (экономнолегированный) и Al-Cu-Mn-Zr-Sc (для литья крупных слитков). Показано, что оптимальная концентрация меди в сплавах типа АЛТЭК должна находиться в пределах равных от 1 до 1,5% (при концентрации марганца равной 1%). Такая концентрация меди позволяет получить в литом состоянии микроструктуру благоприятную для проведения деформационной обработки слитков без использования гомогенизации и способствует наиболее полному выделению марганца в виде вторичных выделений фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ , положительно влияющих на жаропрочность сплавов.

5. Показано, что малая добавка циркония существенно меняет технологию приготовления сплава и процесс литья по сравнению с марками технического алюминия А5Е и А7Е.
6. Обоснованы, с использованием расчетных и экспериментальных методов, технологические параметры производства слитков алюминиевых сплавов с добавкой циркония. Показано, что температура расплава на кристаллизаторе должна составлять не менее 720 °С при концентрации циркония равной 0,2% и не менее 760 °С при концентрации циркония равной 0,3%.
7. Установлено, что за счет повышенных скоростей охлаждения можно добиться концентрационного расширения области алюминиевого твердого раствора, что в свою очередь, исключает наличие в структуре наличие первичных выделений фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

## **5 Исследования процесса образования марганца-содержащих дисперсоидов, наночастиц фазы $L_{12}$ и оптимизация режимов деформационно-термической обработки**

С целью исследования процесса образования марганца-содержащих дисперсоидов и наночастиц фазы  $L_{12}$ , а также оптимизации режимов деформационно-термической обработки, были произведены плоские слитки ряда характерных сплавов систем Al-Cu-Mn и Al-Zr-Sc-Fe-Si в виде плоских слитков (10x40x180 мм). Эти слитки подвергали холодной прокатке на лабораторном прокатном стане. При прокатке использовались режимы, как с промежуточным отжигом, так и без него. Составы сплавов приведены в таблицах 2.2 и 2.3. Термообработки листов проводили по многоступенчатым режимам в муфельной электропечи в интервале температур равном от 200 до 600 °C и 3-х часовой выдержкой на каждой ступени температуры, режимы термообработки приведены в таблице 2.4.

### **5.1 Влияние термической обработки на структура сплава АЛТЭК и модельных сплавов**

Результаты металлографического анализа слитков сплавов на базе системы Al-Cu-Mn, с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди равной от 0 до 7%, после проведения отжига по режиму S300 показывают, что медь оказывает существенное влияние на микроструктуру. С ростом ее содержания в сплаве увеличивается количество фазы  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения и меняется ее морфология. Микроструктура исследуемых сплавов представлена на рисунке 5.1.

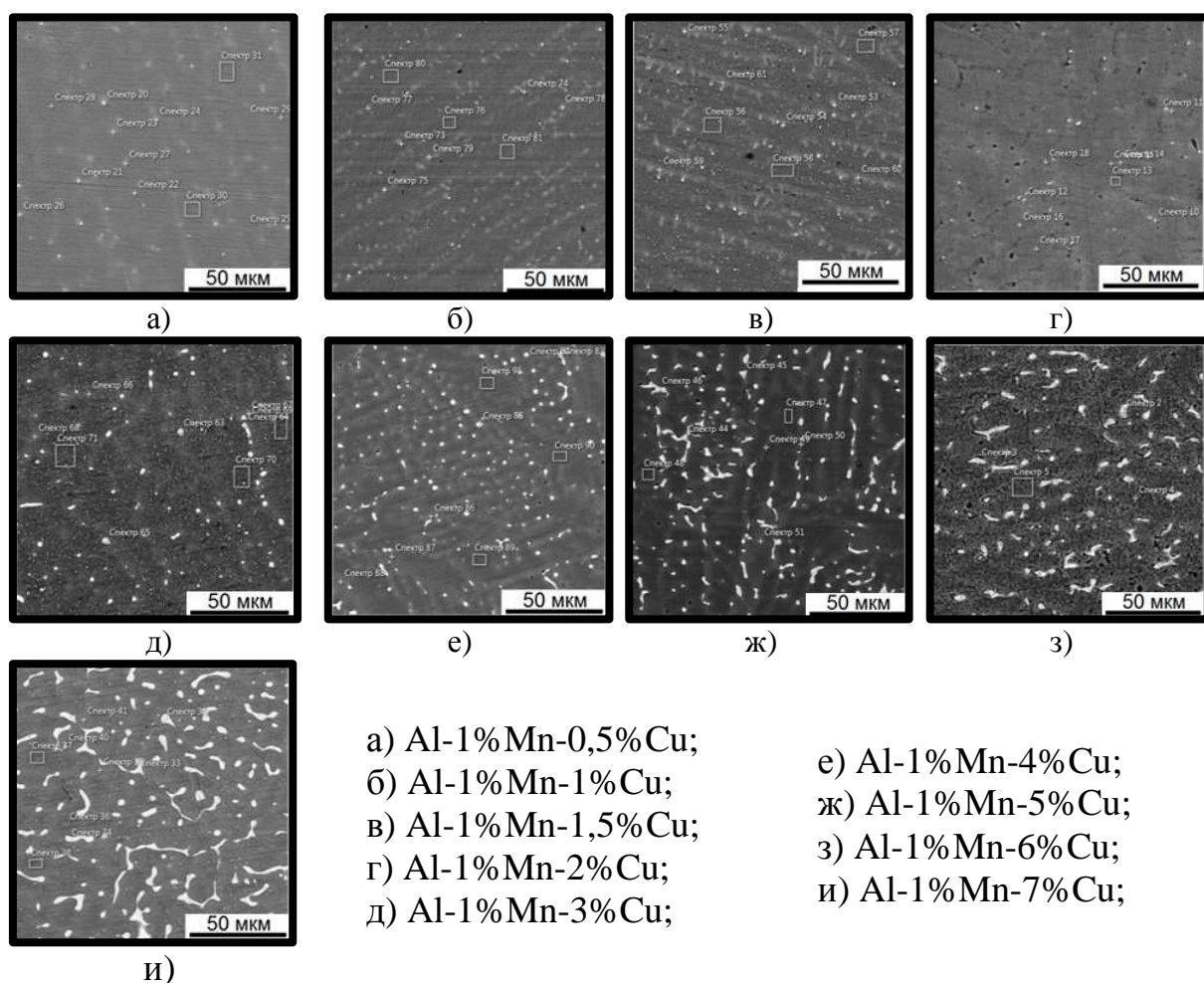
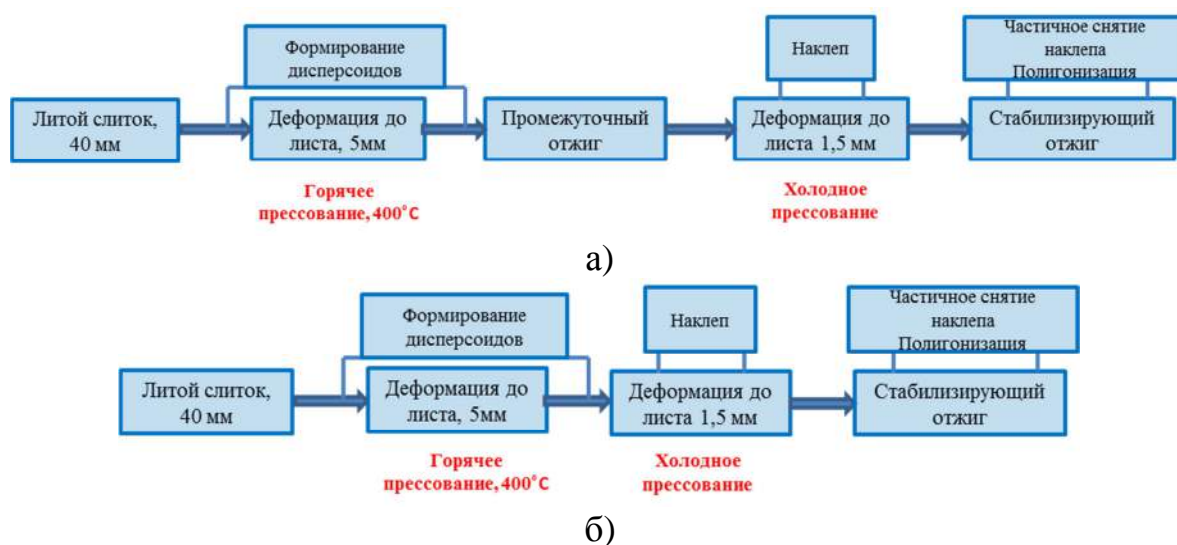


Рисунок 5.1 - Микроструктура (СЭМ) слитков экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn в состоянии S300

Сплав Al-1%Mn характеризуется однофазной структурой, а в остальных сплавах присутствует фаза  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения. При концентрации меди равной до 2% эвтектика имеет полностью вырожденный характер и выявляется в виде глобулярных включений фазы  $Al_2Cu$  (рисунок 5.1 а-г). При концентрации меди равной от 3 до 4% появляются отдельные включения вытянутой формы (рисунок 5.1 д-е). С ростом содержания меди количество прожилок увеличивается (рисунок 5.1 ж). При концентрации меди равной от 6 до 7% в структуре можно увидеть эвтектические колонии (Al)+ $Al_2Cu$ . Из рисунка 5.1 з-и следует, что эти колонии располагаются по границам дендритных ячеек. Поскольку фаза  $Al_2Cu$  отличается хрупкостью, то слиток с подобной структурой заведомо не годится для деформационной обработки [1,5,44,70]. Из этого следует, что

структура слитков, которые подвергались термообработке по режиму S300, сплавов с низким содержанием меди (рисунок 5.1а-е) представляется более подходящей для деформации, чем структура гомогенизированных слитков промышленных сплавов, с концентрацией меди равной больше 5%.

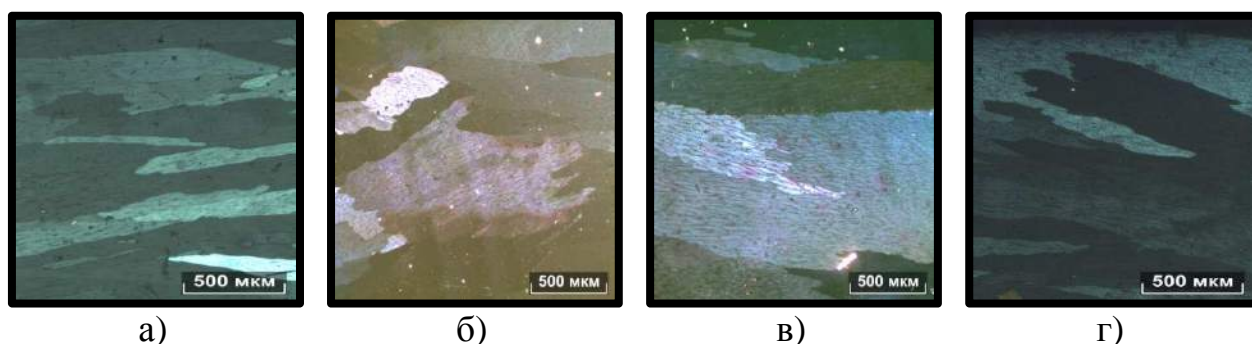
Из литературных данных и предварительных экспериментальных результатов следует, что наилучшим образом требованиям структуры отвечает композиция Al-2Cu-1,6Mn. При таких концентрациях меди и марганца количество выделений фазы  $Al_2Cu$  минимально. Такая почти однофазная структура, реализуемая в литых слитках сплава, обеспечит высокую пластичность, в том числе при холодной деформации. Однако в условиях высокотемпературного нагрева к существенному снижению прочностных характеристик возможно приведут процессы рекристаллизации. Следует отметить, что добавка 0,4% Zr может быть использована как хороший антирекристаллизатор вплоть до 450°C, и как упрочняющая добавка [56-58]. Для изучения влияния процесса образования наночастиц фазы  $L1_2$  и оптимизация режимов деформационно-термической обработки были приготовлены листы сплавов Al-Zr. Производство листов осуществлялось в соответствии с технологическими схемами, приведенными на рисунке 5.2.



а) с промежуточным отжигом; б) без промежуточного отжига

Рисунок 5.2 - Технологические схемы получения образцов деформированных полуфабрикатов сплавов системы Al-Zr

Зеренная структура слитков экспериментальных алюминиевых сплавов, с концентрацией циркония равной до 0,5% показывает почти полное сходство в структуре между экспериментальными сплавами, поскольку цирконий при кристаллизации полностью вошел в состав алюминиевого твердого раствора. Наблюдаемая структура была типичной для электротехнического алюминия марки А7Е. Зеренная структура литых слитков экспериментальных алюминиевых сплавов, с концентрацией циркония равной до 0,5%, приведена на рисунке 5.3.



а) А7Е; б) Al-0,2%Zr; в) Al-0,4%Zr; г) Al-0,5%Zr

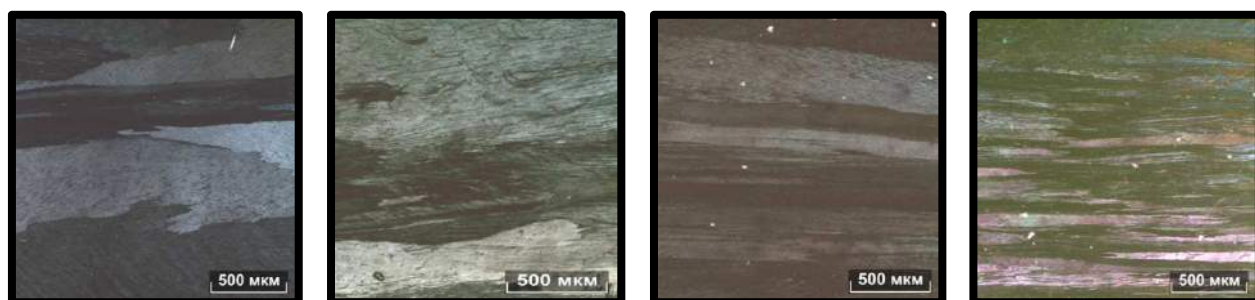
Рисунок 5.3 - Зеренная структура экспериментальных сплавов системы Al-Zr в литом состоянии, (ОМ)

В процессе прокатки равноосная зеренная структура, типичная для электротехнического алюминия марки А7Е, содержащая включения фазы  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si}$  в виде скелетообразных фрагментов или прожилок по границам дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора, трансформировалась в нерекристаллизованную (волокнистую), включения железосодержащей фазы также вытянулись.

Изучение режимов термообработки сплавов содержащих цирконий не укладывается в рамки, принятые для промышленных алюминиевых сплавов. Это связано с тем, что отжиг нагартованных листов сплавов, содержащих цирконий в алюминиевом твердом растворе должен приводить, с одной стороны, к возврату или рекристаллизации (разупрочнению), а, с другой, к образованию вторичных выделений фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (дисперсионному твердению).



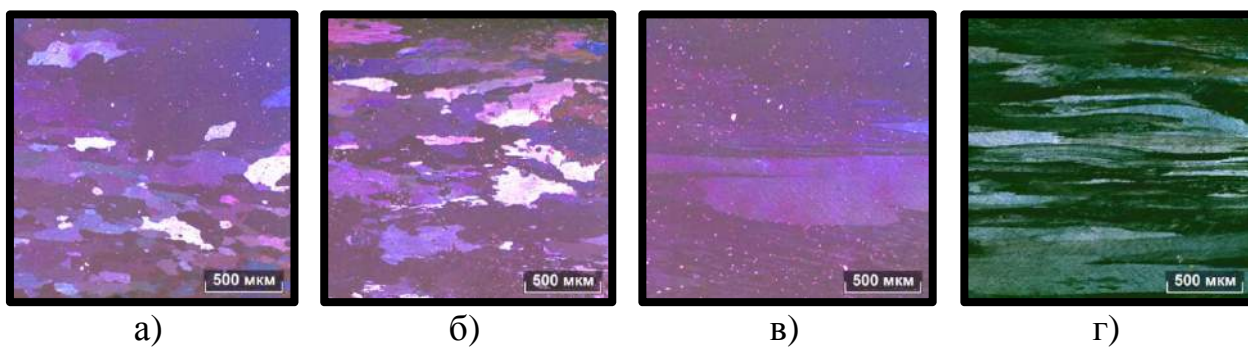
При изучении влияния отжига, по режиму S300 без промежуточного отжига, на зеренную структуру появляется различие зеренной структуры: у сплавов с концентрацией циркония равной 0,4 и 0,5% она остается нерекристаллизованной, в то время как в сплавах с малым содержанием циркония начинается процесс рекристаллизации. Учитывая, что эти сплавы подвергались деформации на всех стадиях без термообработки, то все количество циркония должно было сохраниться в пересыщенном алюминиевом твердом растворе и. упрочняющие частицы фазы  $Al_3Zr$  в них отсутствуют. Поэтому можно предположить, что наличие циркония способствовало более равномерному распределению дислокаций при холодной деформации. При проведении промежуточного отжига зеренная структура сплава с концентрацией циркония равной 0,5% остается нерекристаллизованной, у сплава с концентрацией циркония равной 0,4% начинается процесс рекристаллизации. После проведения промежуточного отжига у сплавов с малым содержанием циркония структура трансформировалась в рекристаллизованную (с равноосными зёрнами). Зеренная структура листов экспериментальных сплавов в состоянии S300, без промежуточного отжига приведена на рисунке 5.4, с промежуточным отжигом приведена на рисунке 5.5.



а) Al-0,2%Zr; б) Al-0,3%Zr; в) Al-0,4%Zr; г) Al-0,5%Zr

Рисунок 5.4 - Зеренная структура листов экспериментальных сплавов системы Al-Zr в состоянии S300, без промежуточного отжига, (ОМ)

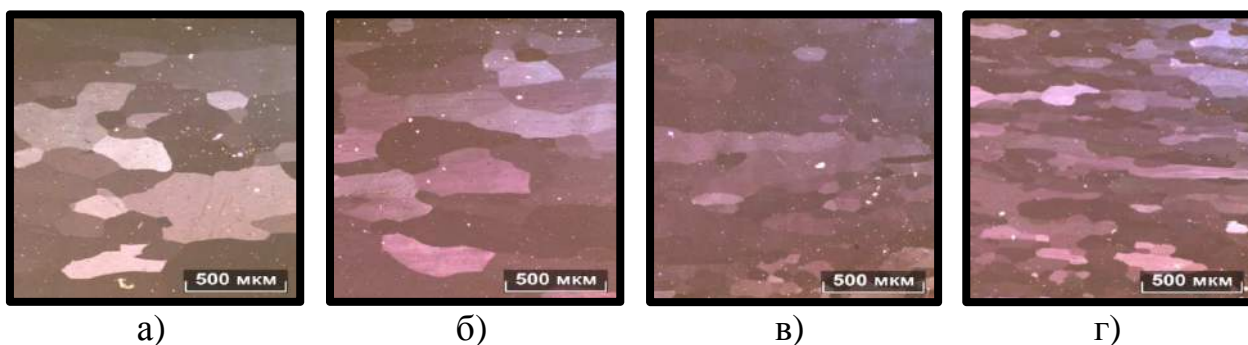




а) Al-0,2%Zr; б) Al-0,3%Zr; в) Al-0,4%Zr; г) Al-0,5%Zr

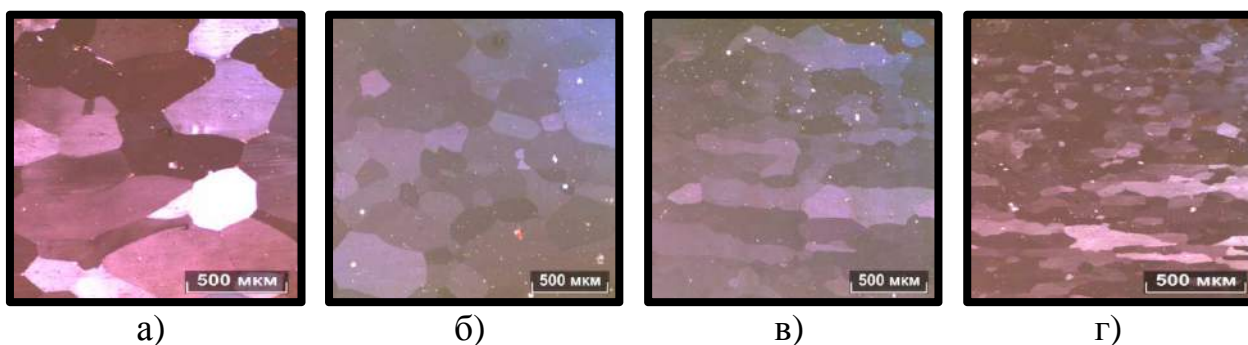
Рисунок 5.5 - Зеренная структура листов экспериментальных сплавов системы Al-Zr в состоянии S300, с промежуточным отжигом, (ОМ)

Зеренная структура листов экспериментальных сплавов в состоянии S650, без промежуточного отжига приведена на рисунке 5.6, с промежуточным отжигом приведена на рисунке 5.7.



а) Al-0,2%Zr; б) Al-0,3%Zr; в) Al-0,4%Zr; г) Al-0,5%Zr

Рисунок 5.6 - Зеренная структура листов экспериментальных сплавов системы Al-Zr в состоянии S650, без промежуточного отжига, (ОМ)



а) Al-0,2%Zr; б) Al-0,3%Zr; в) Al-0,4%Zr; г) Al-0,5%Zr

Рисунок 5.7 - Зеренная структура листов экспериментальных сплавов системы Al-Zr в состоянии S650, с промежуточным отжигом, (ОМ)

При изучении влияния отжига, по режиму S650 рекристаллизация у всех сплавов успевает полностью пройти.

На основании экспериментальных результатов следует отметить, что концентрация добавки циркония должна быть не менее 0,3%, а температура термообработки не превышать 450°C. При выполнении этих требований цирконий может использоваться как антирекристаллизатор, и как упрочняющая добавка.

## **5.2 Влияние термической обработки на электропроводность и твердость**

Для изучения процесса образования марганца-содержащих дисперсоидов сплавов системы Al-Cu-Mn, с концентрацией марганца равной 1% и концентрацией меди от 0 до 7%, после выдержки на последней ступени (для данного режима) образцы закаливали в воде, чтобы исключить формирование вторичных выделений в процессе охлаждения. После каждого режима отжига на слитках всех сплавов измеряли удельную электрическую проводимость. Значения удельного электрического сопротивления определялись на темплетях методом вихревых токов на приборе ВЭ-26НП и пересчитывались на значения удельной электрической проводимости.

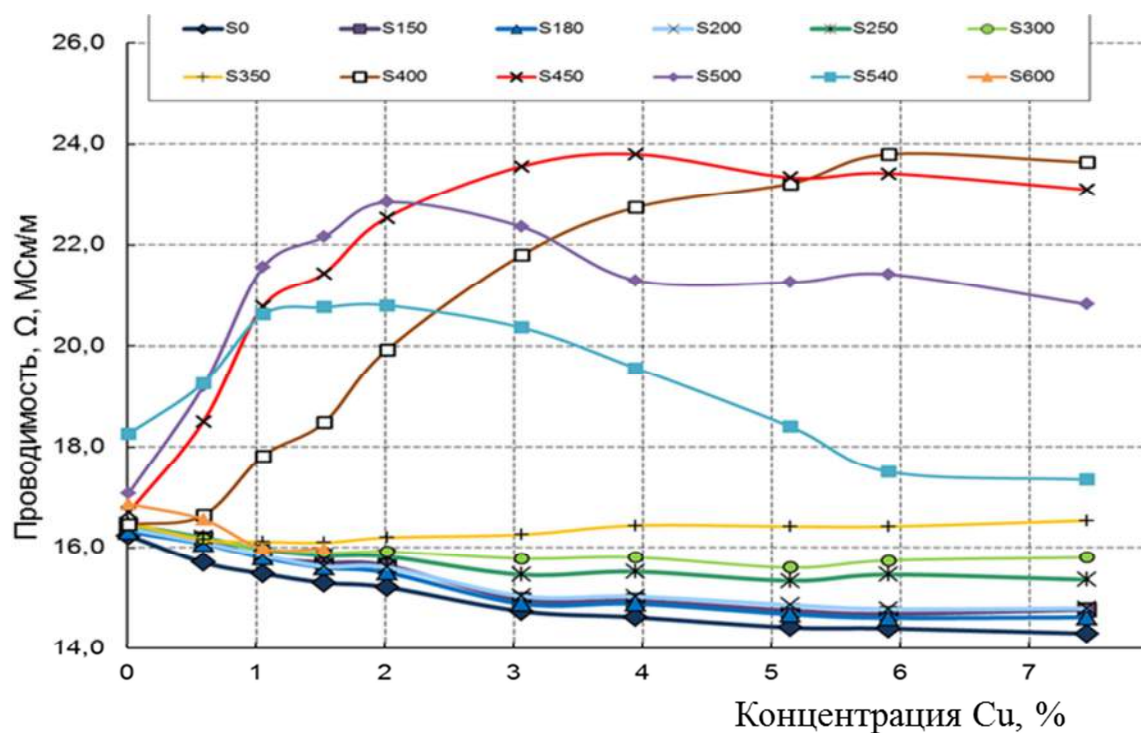
Исходя из того, что между степенью легированности алюминиевого твердого раствора и удельной электрической проводимостью имеется сильная связь [64,139] в работе строились зависимости удельной электрической проводимости от концентрации меди в сплаве. Зависимость удельной электрической проводимости и ТЭДС от концентрации меди в сплаве приведена на рисунке 5.8.

Из зависимости изменения электропроводности от концентрации меди, в литом состоянии, следует, что медь снижает значение удельной электрической проводимости, что вполне объяснимо. При одинаковой концентрации марганца (равной 1%), увеличение  $C_0$  приводит к росту  $C_1$ . После отжига по режиму S300 (режимы термообработки приведены в

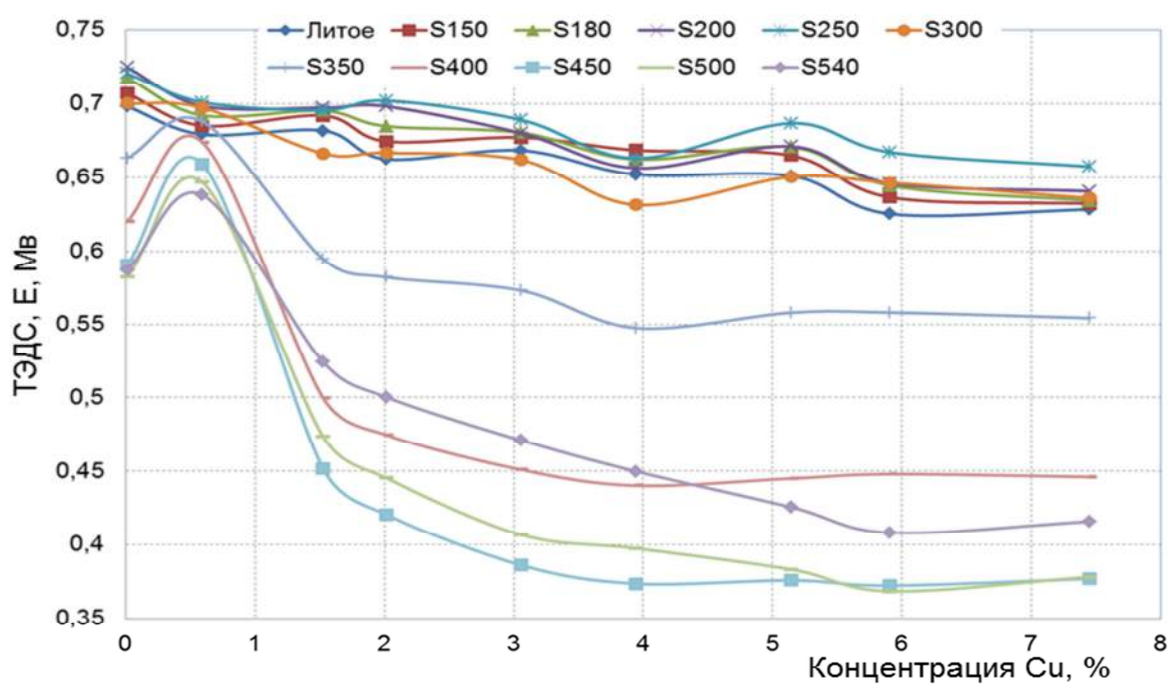
таблице 2.4.) влияние меди снижается, а после отжига по режиму S350 намечается даже рост значения удельной электрической проводимости. Повышение температуры делает эту тенденция более чем убедительной. В частности, в сплаве Al-1%Mn-1%Cu отжиг по режиму S450 приводит к росту значения удельной электрической проводимости на 34%, по сравнению с литым состоянием, против роста значения удельной электрической проводимости на 3% у сплава без меди (Al-1%Mn).

Следует также отметить, что отжиг по режиму S540 выявляет снижение значения удельной электрической проводимости, начиная с концентрации меди равной 3%, что можно объяснить существенным повышением растворимости меди в алюминиевом твердом растворе. Эти сложные зависимости можно объяснить изменением концентрации марганца в алюминиевом твердом растворе при изменении фазового состава. В частности, при переходе из области (Al)+Al<sub>6</sub>Mn в область (Al)+Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>, согласно расчету при температуре равной 450 °C, эта концентрация снижается примерно в 2 раза.

Из зависимости изменения термоэлектродвижущей силы от концентрации меди, в литом состоянии, следует, что медь снижает значение термоэлектродвижущей силы. После отжига по режимам от S180 до S250 намечается рост значений термоэлектродвижущей силы. Повышение температуры отжига характеризуется падением изменения значения термоэлектродвижущей силы. Следует отметить, что отжики по режиму S300 и выше, при концентрации меди равной 0,5%, выявляют понижение изменений значения термоэлектродвижущей силы.



а)



б)

а) электропроводности; б) ТЭДС

Рисунок 5.8 - Изменение зависимостей от концентрации меди, при содержании марганца равном 1%, при разных температурах отжига

Таким образом, представленные результаты выявляют сложную зависимость структуры сплавов системы Al-Cu-Mn от содержания меди. По совокупности экспериментальных данных и результатов расчета

оптимальное количество меди при концентрации марганца равном 1% должно составлять от 1 до 1,5%. Такая концентрация позволяет получить в литом состоянии микроструктуру благоприятную для проведения деформационной обработки слитков без использования гомогенизации, а также, способствовать наиболее полному выделению марганца в виде вторичных выделений фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , положительно влияющих на жаропрочность сплавов.

Для изучения процесса образования наночастиц фазы  $\text{L1}_2$  и оптимизации режимов деформационно-термообработки проводился отжиг листов алюминиевых сплавов с добавкой циркония. Влияние отжига на параметры электросопротивления рассматривался в двойной системе Al-Zr. Основными объектами исследования были листы алюминиевых сплавов, с концентрацией циркония равной до 0,5%. Согласно диаграмме состояния системы Al-Zr экспериментальные сплавы (если не учитывать влияние примесей железа и кремния) почти при всех температурах попадают в двухфазную область (Al)+ $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Исключения составляют сплавы Al-0,2%Zr и Al-0,3%Zr, которые при температуре равной 650 °C должны быть однофазными. Диаграмма состояния системы Al-Zr, с нанесенными экспериментальными сплавами приведена на рисунке 5.9.

Количественные значения параметров фазового состава при характерных температурах приведены в таблице 5.1. Расчет проводился как для стабильного, так и для метастабильного равновесий, согласно которым образуются фазы  $\text{D0}_{23}$  и  $\text{L1}_2$  соответственно [140]. Из расчета, приведенного в таблице 5.1 следует, что растворимость циркония в алюминиевом твердом растворе заметно увеличивается при температурах равных свыше от 400 до 450 °C. При этом растворимость по метастабильному варианту существенно выше в отличие от стабильного варианта.

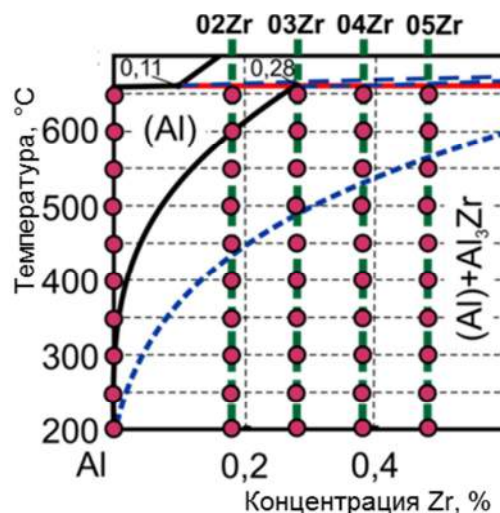


Рисунок 5.9 - Диаграмма состояния системы Al-Zr с нанесенными исследуемыми сплавами

Зависимости электропроводности экспериментальных сплавов от температуры последней ступени отжига имеют достаточно сложный характер. Зависимости электропроводности исследуемых экспериментальных сплавов от температуры последней ступени отжига приведены на рисунке 5.10а. В отличие от нелегированного алюминия типа А7Е (сплав 00Zr), у которого разброс значений электропроводности (в зависимости от режима отжига) сопоставим с экспериментальной погрешностью, в сплавах с добавкой циркония выявляются значимые изменения. Особенно они велики при максимальной концентрации циркония в сплаве ( $C_{Zr}$ ), в частности у сплава Al-0,5%Zr разница в значениях составляет примерно 15%.

Как следует, из изменения зависимости удельной электропроводности экспериментальных сплавов от температуры последней ступени отжига, при использовании многоступенчатого отжига минимальные значения достигаются при температуре равной 450 °С. Минимальное значение электропроводности можно объяснить максимальным снижением концентрации циркония в алюминиевом твердом растворе ( $C_{Zr-(Al)}$ ). Это не согласуется с расчетными данными по метастабильному варианту, согласно которым величина  $C_{Zr-(Al)}$  при этой температуре весьма значительна. Расчетные данные приведены в таблице 5.1. Объяснения этому является то, что при температурах равных ниже 400 °С диффузия циркония в

алюминиевом твердом растворе сравнительно мала, поэтому процесс полного распада требует существенно большего времени [141,142]. Даже 500-часовой отжиг при температуре равной 300 °С недостаточен [143]. Также, вероятно, при температуре равной 450 °С, нужно ориентироваться на равновесную растворимость циркония в алюминиевом твердом растворе (для фазы  $DO_{23}$ ), которая существенно меньше, чем для метастабильного варианта. Это следует из диаграммы состояния Al-Zr и расчетных параметров структуры экспериментальных сплавов после разных режимов отжига.

При повышении температуры выше температуры равной 300 °С начинает сказываться влияние величины концентрации циркония. Более наглядно влияние величины концентрации циркония на удельную электропроводность, после наиболее характерных режимов отжига, приведено на рисунке 5.10б. В исходном состоянии зависимость между удельной электропроводностью и концентрацией циркония близка к линейной (с небольшим отклонением в сторону снижения при повышенных значениях концентрации циркония). Эта зависимость объясняется тем, что в процессе получения листов цирконий, в основном, остался в алюминиевом твердом растворе, в сплавах Al-0,4%Zr и Al-0,5%Zr, вероятно, прошел небольшой распад. Зависимость удельной электропроводности и концентрации циркония для состояния S350 имеет близкий характер, но сами значения удельной электропроводности ниже, что свидетельствует о частичном выделении циркония из алюминиевого твердого раствора. Зависимость между удельной электропроводностью и концентрацией циркония для состояния S450 показывает, что величина удельной электропроводности практически не зависит от концентрации циркония. Влияние вторичных выделений  $Al_3Zr$  на величину удельной электропроводности намного меньше по сравнению с влиянием  $C_{Zr-(Al)}$ . Это следует из того, что экспериментальные сплавы в этом состоянии отличаются только количеством цирконий-содержащих частиц, расчет приведен в таблице 5.1. После отжига при температуре равной 650 °С разница между



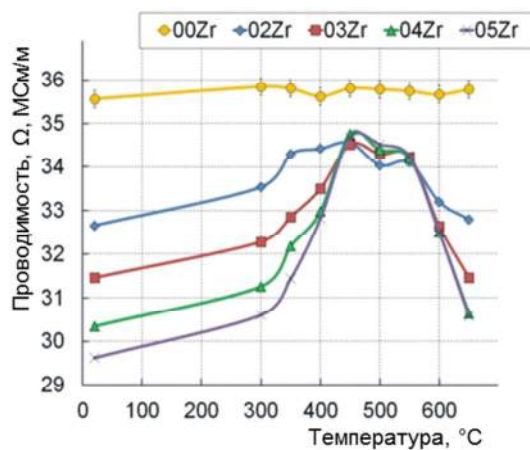
сплавами также обусловлена величиной  $C_{Zr-(Al)}$ , которая согласно диаграмме состояния системы Al-Zr может достигать 0,28.

Таблица 5.1 - Расчетные параметры структуры экспериментальных сплавов после разных режимов отжига

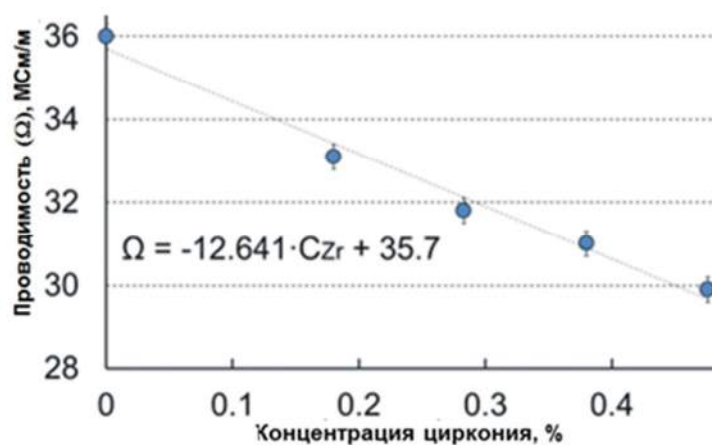
Сплав <sup>1</sup>	Температура, °C	Равновесие, масс.%			
		Стабильное		Метастабильное	
		$C_{Zr-(Al)}$ <sup>2</sup>	$Q$ <sup>3</sup>	$C_{Zr-(Al)}$ <sup>2</sup>	$Q$ <sup>3</sup>
Al-0,2%Zr	300	0,003	0,33	0,037	0,27
	350	0,009	0,32	0,072	0,20
	400	0,019	0,30	0,125	0,10
	450	0,038	0,27	0,180	0,00
	500	0,068	0,21	0,180	0,00
	550	0,113	0,13	—	—
	600	0,178	<0,01	—	—
	650	0,180	0,00	—	—
Al-0,3%Zr	300	0,003	0,52	0,037	0,46
	350	0,009	0,51	0,072	0,39
	400	0,019	0,49	0,125	0,29
	450	0,038	0,46	0,203	0,14
	500	0,068	0,40	0,283	0
	550	0,113	0,32	—	—
	600	0,178	0,19	—	—
	650	0,267	0,02	—	—
Al-0,4%Zr	300	0,003	0,71	0,037	0,65
	350	0,009	0,70	0,072	0,58
	400	0,019	0,68	0,125	0,48
	450	0,038	0,65	0,203	0,33
	500	0,068	0,59	0,309	0,14
	550	0,113	0,51	—	—
	600	0,178	0,38	—	—
	650	0,267	0,21	—	—
Al-0,5%Zr	300	0,003	0,90	0,037	
	350	0,009	0,89	0,072	
	400	0,019	0,87	0,125	
	450	0,038	0,84	0,203	
	500	0,068	0,78	0,309	
	550	0,113	0,69	—	—
	600	0,178	0,57	—	—
	650	0,267	0,40	—	—

<sup>1</sup> см. в табл.2.3, <sup>2</sup> концентрации циркония в (Al), <sup>3</sup> массовая доля фазы  $Al_3Zr$





а)



б)

а) от температуры последней ступени отжига; б) концентрации циркония после разных режимов отжига

Рисунок 5.10 - Зависимости удельной электропроводности

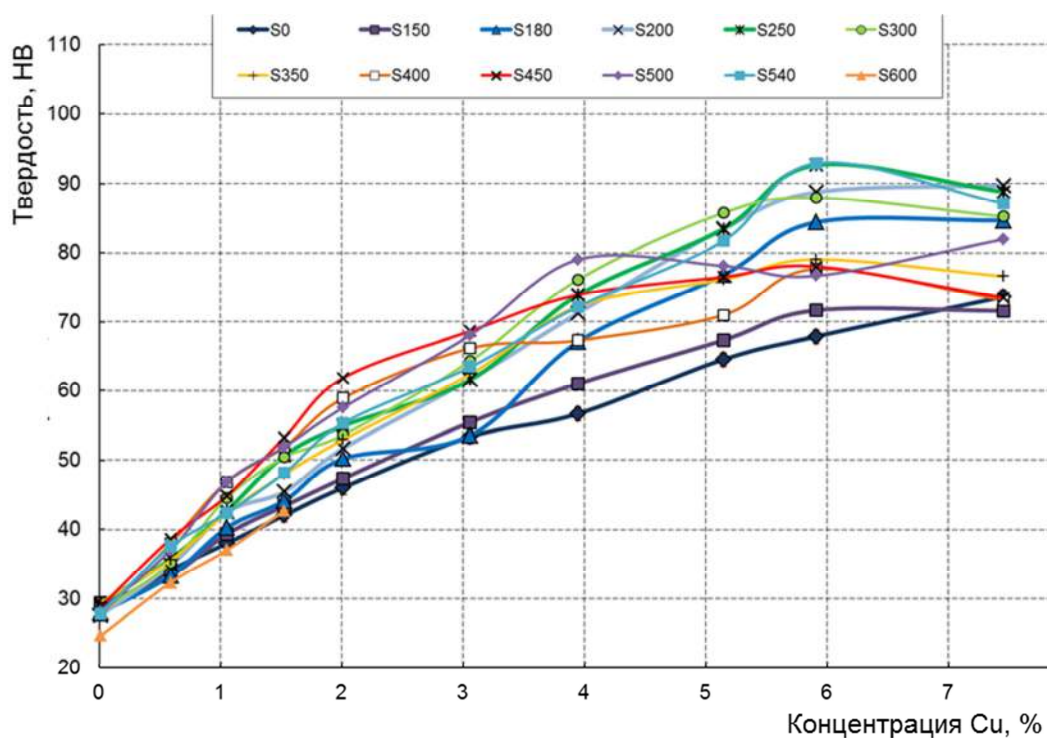


Рисунок 5.11 - Зависимости твердости от концентрации меди, при содержании марганца равном 1%, при разных температурах отжига

Также в работе после каждого режима отжига на слитках всех сплавов измерялась твердость. Для измерения твердости использовался твердомер Wolpert UN930 фирмы Wilson Hardness. Изменение значений зависимости твердости от концентрации меди, при концентрации марганца равной 1%, при разных температурах отжига приведено на рисунке 5.11. Изменение

значений зависимости твердости от концентрации меди, при концентрации марганца равной 1%, при разном времени старения приведено на рисунке 5.12.

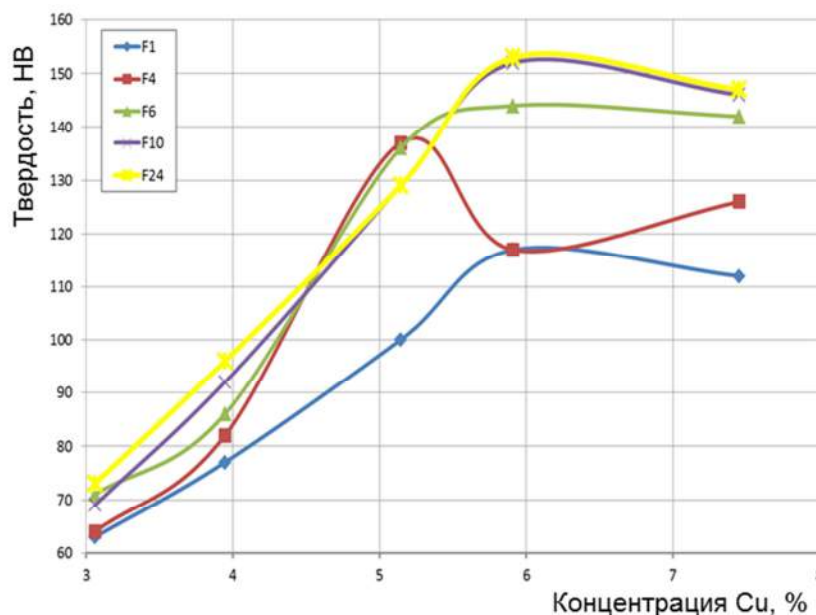
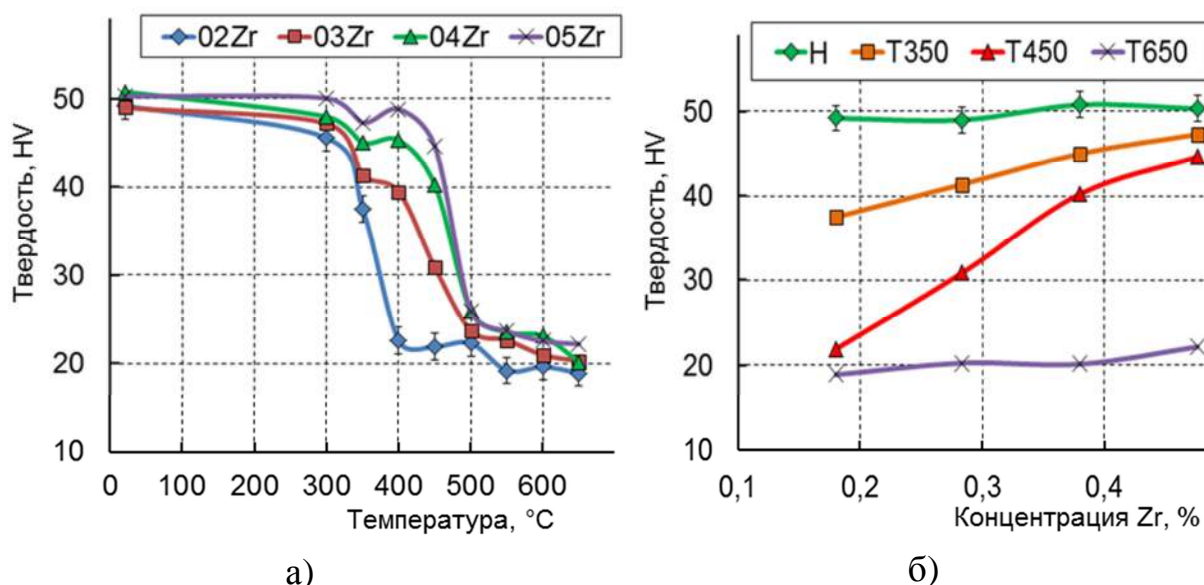


Рисунок 5.12 - Зависимости твердости от концентрации меди, при содержании марганца равном 1%, при разном времени старения

Из графиков изменения зависимостей твердости от температуры последней ступени отжига следует, что вплоть до температуры равной 300 °С сохраняется деформационное упрочнение у всех исследуемых цирконий-содержащих сплавов. Графики зависимостей твердости от температуры последней ступени отжига приведены на рисунке 5.13а, от концентрации циркония на рисунке 5.13б.

Следует отметить, что технический алюминий (в виде листов) при температуре равной 300 °С полностью разупрочняется и его твердость не превышает 20 HV [64]. При повышении температуры начинает сказываться влияние величины концентрации циркония. В сплавах Al-0,2%Zr и Al-0,3%Zr заметное разупрочнение наблюдается при температурах равных 350 °С и 400 °С соответственно. В сплавах Al-0,4%Zr и Al-0,5%Zr при температурах равных 350 °С и 400 °С заметного разупрочнения не наблюдается, стоит отметить, что твердость достаточно высока даже при температуре равной

450 °С. При температуре равной 500 °С и выше все исследуемые цирконий-содержащие сплавы имеют сильное разупрочнение, разница между ними нивелируется. Зависимости твердости от концентрации циркония обусловлены, главным образом, количеством наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $\text{L1}_2$ , которые определяют сохранение наклепа.



а) от температуры последней ступени отжига; б) от концентрации циркония после разных режимов отжига

Рисунок 5.13 - Зависимости изменения значения твердости

### 5.3 Процесс образования марганца-содержащих дисперсоидов и наночастиц фазы $\text{L1}_2$

Высокий уровень механических свойств после отжига при 300 °С, в сравнении со сплавам типа 1201 будет связан с образованием наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Для объяснения этого в работе проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) изучение тонкой структуры термообработанных полуфабрикатов (в виде листов). Наиболее заметно влияние концентрации циркония проявляется после отжига по режимам S300, S350, когда количество наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $\text{L1}_2$  в сплаве максимально, средний размер этих частиц не превышает 10 нм. Структура сплава АЛТЭК после отжига при температуре 300 °С характеризуется наличием фаз-упрочнителей в частности,  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $\text{L1}_2$ , что

обеспечит высокий уровень механических свойств. Изучение тонкой структуры термообработанных полуфабрикатов (в виде листов) из сплава АЛТЭК проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

В качестве примера показаны характерные особенности тонкой структуры после отжига по режиму S300. При этой температуре присутствуют наночастицы метастабильной фазы  $\text{Al}_3\text{Zr L1}_2$ , средний размер этих частиц не превышает 10 нм (рисунок 5.14а-е). Выявление частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  крайне затруднено, поскольку они часто располагаются в дислокационных скоплениях. Нагрев свыше 450 °С приводит к существенному разупрочнению, что обусловлено огрублением фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , а затем трансформация в стабильную фазу  $\text{D0}_{23}$  (частицы принимают морфологию сферы, звезды и разного вида многогранников [71]). После отжига при 600 °С размер выделений стабильной фазы  $\text{D0}_{23}$  достигает 1-2 мкм, что позволяет их наблюдать методом СЭМ (рисунок 5.14и). Поэтому использование высокотемпературных режимов нецелесообразно. Дисперсоиды  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  существенно крупнее, они имеют вид стержней, размер этих частиц находится в диапазоне 100-200 нм (рисунок 5.14ж).

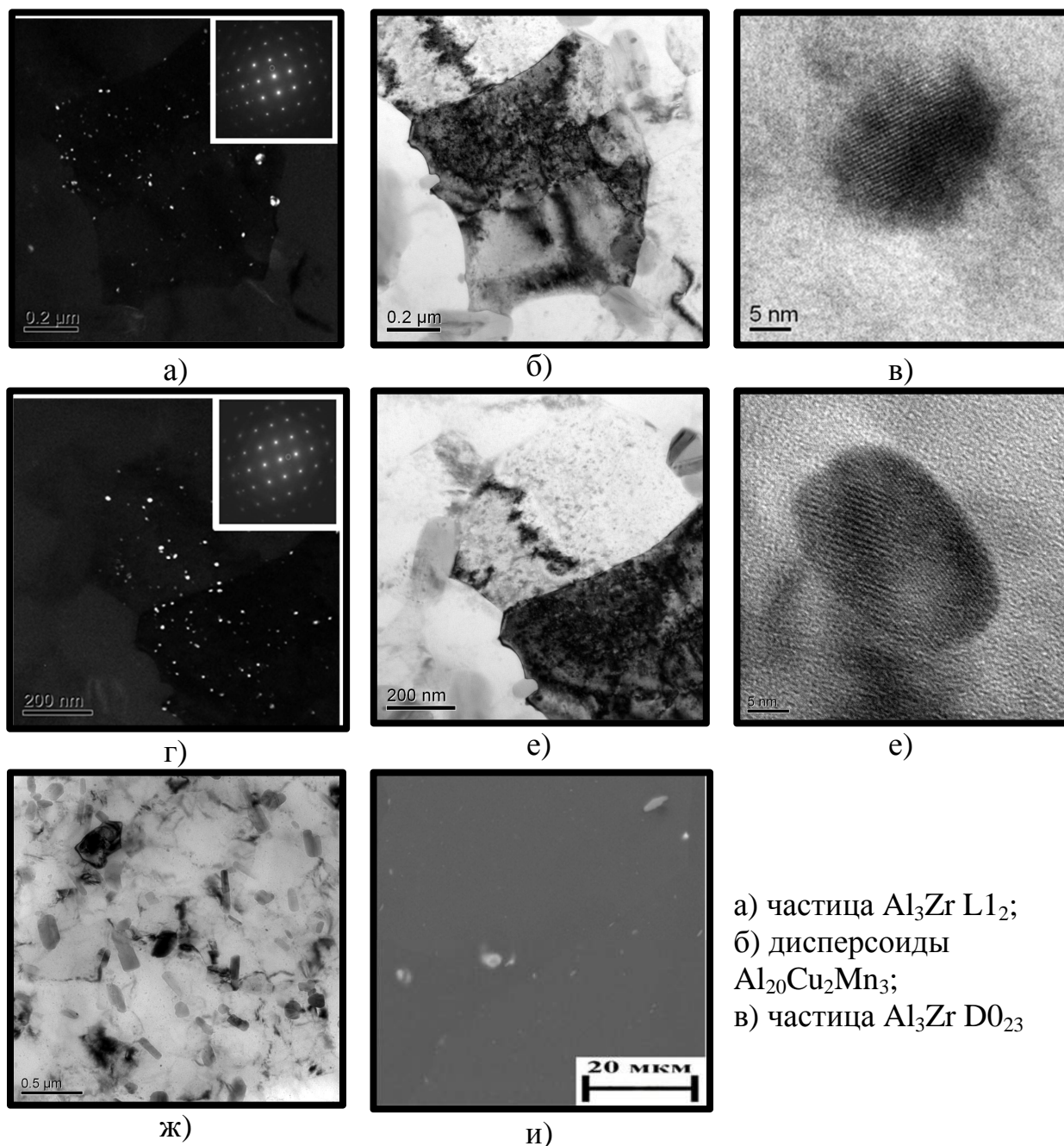


Рисунок 5.14 - Тонкая структура сплава АЛТЭК, ПЭМ;

#### 5.4 Выводы по главе

1. Установлена зависимость концентрации меди и удельной электрической проводимости в литом состоянии, после отжига от 150 до 600 °С на примере модельных сплавов системы Al-Cu-Mn. Установленная зависимость показывает, что (в отожженном состоянии особенно начиная с 400 °С) увеличение концентрации меди в сплаве приводит к росту удельной электрической проводимости. Эта сложная зависимость объясняется

изменением концентрации марганца в алюминиевом твердом растворе при изменении фазового состава.

2. Показано, что для получения наибольшего упрочнения весь цирконий должен быть связан в наночастицы фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $\text{L1}_2$ . Для этого температура отжига должна быть наименьшей, поскольку в этом случае равновесные значения концентрации циркония минимальны. Очевидно, что для практического применения этот путь неприемлем. Кроме того, термостойкие сплавы следует подвергать стабилизирующей термообработке при температуре, превышающей максимальную рабочую температуру.

3. Показано, с использованием экспериментальных и расчетных методик, что наилучших значений удельного электросопротивления и твердости (которая имеет тесную корреляцию с прочностными свойствами) можно добиться, если температура термообработки находится в пределах температуры равной от 400 до 450 °C, а концентрация циркония составляет не менее 0,3%. В частности, отжиг горячекатаных листов сплава содержащего 0,5% циркония по режиму S450 позволяет добиться значения удельного электросопротивления всего на 3% выше, чем у технического алюминия марки А5Е, при этом твердость этого сплава с добавкой циркония более чем в 2 раза выше.

4. Полученные данные свидетельствуют о возможности существенного упрочнения малолегированных алюминиевых сплавов при введении циркония до концентрации равной 0,5%, что говорит о целесообразности дальнейших исследований по разработке новых деформируемых малолегированных алюминиевых сплавов широкого назначения.



## **6 Опробование технологии производства слитков из алюминиевого деформируемого сплава АЛТЭК**

В этой части работы была поставлена задача опробовать технологию получения слитков сплава АЛТЭК методом непрерывного горизонтального литья, обеспечивающих структуру, рассмотренную выше. Для промышленного опробования технологии производства слитков из алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr с целью получения из них деформированных полуфабрикатов без использования гомогенизации и закалки было проведено три опытных плавки в условиях цеха опытного производства ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС» находящегося на территории учебно-научной производственной базы «Теплый стан». Технология получения слитков сплава АЛТЭК опробовалась применительно к методу непрерывного горизонтального литья. Выбор химического состава данного сплава обоснован выше и должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr

Маркировка сплава	Концентрация, % по массе					
	Cu	Mn	Zr	Fe	Si	Al
АЛТЭК	1,7	1,64	0,45	0,23	0,06	Основа

### **6.1 Проведение опытно-промышленных плавов и литья слитков методом непрерывного горизонтально литья**

В ходе работ был спроектирован и изготовлен металлоприемник, который представлял собой зафутерованный графито-шамотный тигель на 70 марок по меди. Конструкция позволяет поддерживать температуру перелитого расплава подающегося в кристаллизатор, не ниже 950 °С, что является одним из ключевых условий для работы с алюминиевыми сплавами, легированными цирконием. Кристаллизатором металлоприемника является сварной водоохлаждаемый кожух с рабочей графитовой втулкой, свободный

конец которой выступает в полость металлоприемника. Охлаждение кристаллизатора водяное, принудительное. При помощи проходного расходомера и термопар точно контролировались параметры водяного охлаждения. Щели между тиглем и графитовой втулкой замазаны огнеупорной смесью (в состав входят: песок, глина, магнезит, жидкое стекло, вода). Теплоизоляция металлоприемника выполнена многослойно, и состоит из: шамото-волоконистых плит, шамотного тяжеловесного кирпича, асбокартона, каолиновой ваты.

При проведении операции литья применительно к сплавам типа АЛТЭК необходимо жестко выдерживать температуру расплава, в частности, температуру расплава подающего на кристаллизатор, что обосновано было выше. Для этого в проекте металлоприемника был предусмотрен подогрев. Подогрев расплава в металлоприемнике осуществлялся косвенным типом, при использовании карбидо-кремниевых нагревательных элементов. Управление температурой нагрева шахты металлоприемника осуществляется при помощи измеритель-регулятора температуры «Термолюкс 010» с силовым блоком на оптосимисторе, что позволяет точно контролировать подающееся напряжение на нагревательные элементы, а, следовательно, и температурные режимы. Для контроля температурных полей (отслеживания и поддержания температуры расплава непосредственно перед литьем слитков) была установлена хромель-алюмелевая термопара вблизи графитовой втулки кристаллизатора, внутри металлоприемника.

Кристаллизатор является одним из основных узлов и предназначен для формирования слитка требуемых размеров и конфигурации. Он представляет собой сварной водоохлаждаемый кожух с рабочей графитовой втулкой, свободный конец которой выступает в полость металлоприемника. Охлаждение кристаллизатора водяное, принудительное. При помощи проходного расходомера и термопар точно контролировались параметры водяного охлаждения.



Сплав АЛТЭК готовили в индукционной плавильной печи УИП-100-2,4-0,07 при мощности равной 30 кВт. При выборе способа введения Zr в расплав была учтена его концентрация в сплаве, зависимость усвоения легирующих элементов в алюминиевом расплаве от температуры в условиях отсутствия интенсивного перемешивания (рисунок 4.1б) и другие особенности (в частности размер интерметаллидов в Zr-содержащей лигатуре). Технологическая схема получения слитков и деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава АЛТЭК приведена на рисунке 6.1.

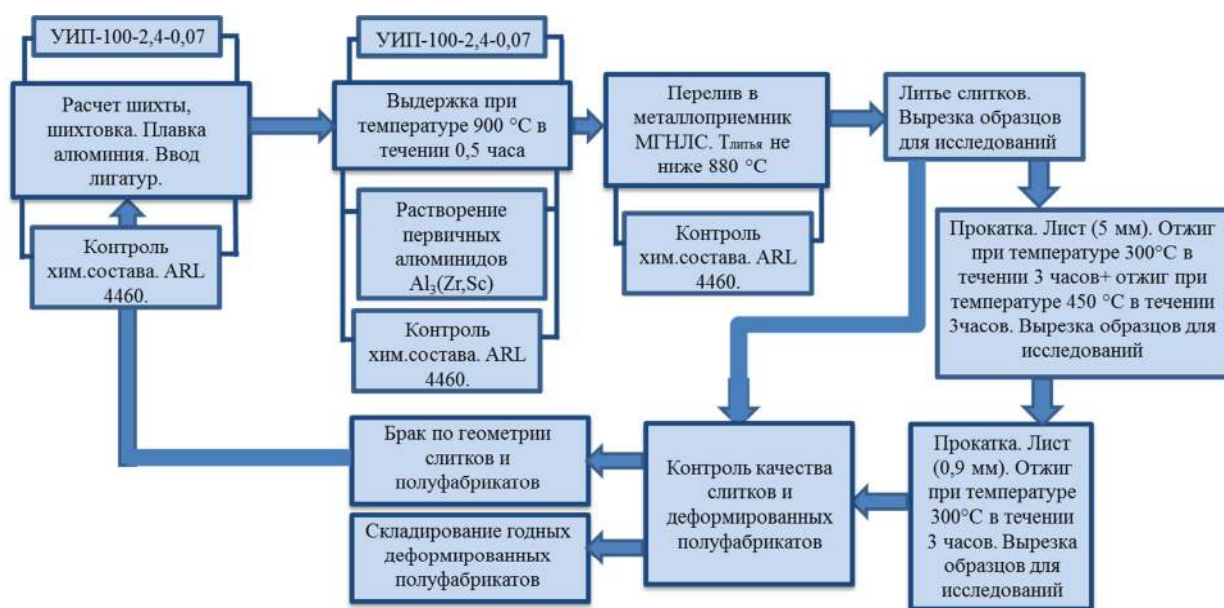


Рисунок 6.1 - Технологическая схема получения слитков и деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава АЛТЭК

Исходными шихтовыми материалами при производстве слитков методом непрерывного горизонтального литья являлись:

1. алюминий марки А7Е (ГОСТ 11069-2001);
2. лигатура алюминий-медь (Al-50%Cu, собств. производства);
3. лигатура алюминий-марганец (Al-10%Mn, собств. производства);
4. лигатура алюминий-цирконий (Al-3,5%Zr, собств. производства).

Перед загрузкой все шихтовые материалы необходимо подогреть для устранения избыточной влаги. Перед началом плавки необходимо прокалить тигель. Прокалка тигля осуществляется по режиму, рекомендованному

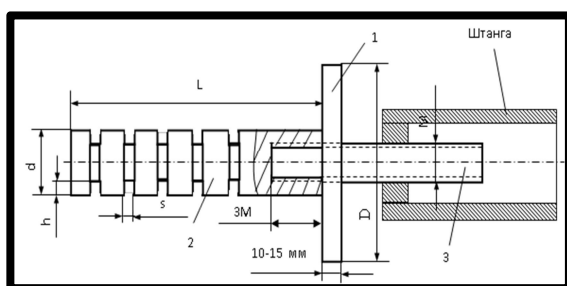
заводом производителем (в частности, в данной работе использовались ГШ тигли ОАО «Лужский абразивный завод»). Первостепенно в тигель загружаются чушки алюминия марки А7Е. После расплавления, при температуре расплава равной от 800 до 820 °С, вводилась лигатура, содержащая марганец. После выдержки до полного растворения (в течение 15 минут) вводится лигатура, содержащая медь. Для измерения температуры необходимо использовалась хромель-алюмелевую термопару погружения, находящаяся в защитном кварцевым колпачке. Для более интенсивного и полного растворения легирующие элементы вводились под зеркало расплава. Для данной операции рекомендуется использовать графитовую или титановую мешалку. Возможно использование стальной мешалки, предварительно окрашенной краской, на основе оксида цинка, для предотвращения попадания большого количества железа в расплав. Далее, после выдержки до полного растворения медной лигатуры (в течение 15 минут) при температуре равной от 850 до 900 °С, вводится лигатура, содержащая цирконий. Лигатуру, содержащую цирконий, рекомендуется вводить одним куском. Все легирующие элементы необходимо вводить в алюминиевой фольге. Процесс растворения лигатуры считался законченным, если на дне тигля и на его поверхности полностью отсутствуют твердые куски шихты. Для полного растворения первичных алюминидов  $Al_3Zr$  из лигатуры  $Al-3,5\%Zr$  необходимо давать выдержку в течение 30 минут при температуре равной от 850 до 900 °С. После растворения лигатуры, содержащей цирконий, необходимо произвести рафинирование расплава. Рафинирование расплава проводилось аргонem высокой чистоты в течение 15 минут при температуре равной от 850 до 900 °С. После рафинирования с поверхности расплава снимался шлак и производился отстой металла в течение 30 минут.

Параллельно с процессом плавки сплава АЛТЭК в индукционной плавильной печи производилась подготовка металлоприемника и установки непрерывного литья заготовок. Перед запуском установки с

металлоприемника необходимо хорошо прогреть его футеровку. Это выполняется при помощи карбидо-кремниевых нагревательных элементов, смонтированных вокруг шахты металлоприемника.

Длительность прогрева футеровки составляет порядка 6 часов, в зависимости от интенсивности подачи тока на нагревательные элементы (температура шахты металлоприемника должна составлять не ниже 850 °С).

В период прогрева металлоприемника подготавливалась затравка (см. рисунок 6.2) (затравку необходимо прогреть до температуры равной не ниже 300 °С), подготавливалась затравочная штанга, проверялась работоспособность тянущей клетки, летучей пилы, нагревался разливочный ковш (ковш необходимо прогреть до температуры равной не ниже 800 °С). После нагрева металлоприемника необходимо продуть изнутри графитовую вставку, вставить затравку, закрепленную на штанге в графитовую втулку, на глубину 2/3 длины графитовой втулки, обжать штангу в тянущей клетки.



а)  
1-заглушка; 2-стержень затравки; 3-шпилька.

а) эскиз; б) деталь  
Рисунок 6.2 - Затравка

После выдержки металла производился перегрев металла, далее с поверхности расплава снимался шлак титановой шумовкой и производился перелив сплава в разогретую шахту металлоприемника установки непрерывного литья заготовок. Желоб, по которому переливался металл, необходимо также подогреть. Например, для слитков АЛТЭК слив в металлоприемник производился при температуре равной 950 °С, Необходимость значительного перегрева при выплавке сплава вытекает из

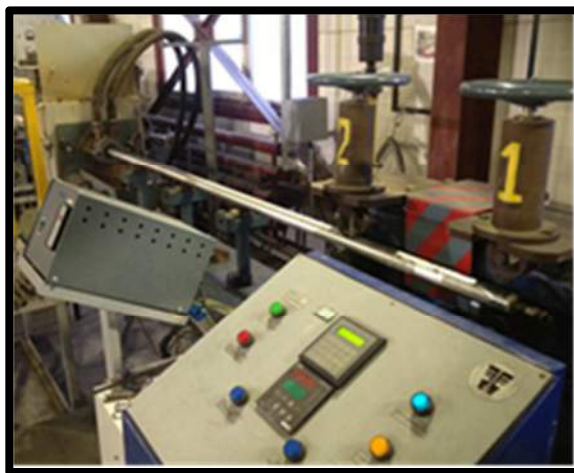
его положения на диаграмме состояния системы Al-Zr. Для перелива использовался футерованный чайниковый ковш. После перелива металла в металлоприемник с зеркала металла снимался титановой шумовкой и засыпался покровный флюс. Далее начиналась операция литья с подобранной скоростью, процесс литья приведен на рисунке 6.3. Литье слитков проводилось шагово. Шаг вытяжки был задан 20 мм, время выдержки стационара для первых порций 6 секунд, с последующим снижением до времени равном от 4,3 до 4,5 секунды. Технологическая схема получения слитков и деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава АЛТЭК приведена на рисунке 6.1. Корректировка времени стопа, шага вытяжки или давления охлаждающей воды, в процессе литья, выбиралась производилась исходя из входящих значений температуры расплава и температуры слитка, на выходе из кристаллизатора. Температура слитка, на выходе из кристаллизатора, должна находится в диапазоне температуры от 320 до 370 °С. Температура слитка, на выходе из кристаллизатора измерялась вручную, при помощи контактной термопары Testo 905-T2, Германия. При образовании корки плохого качества необходимо или увеличение время выдержки или добавление реверса с паузой несколько секунд для спайки, после чего слиток тянулся дальше. Габариты отливки, материал и температура кристаллизатора должны обеспечивать скорость охлаждения при кристаллизации равную не менее 10 К/с. Режим литья слитков сплава АЛТЭК приведен в таблице 6.2.

По мере литья слитка уровень металла в металлоприемнике снижался и металл остывал, поэтому, когда металла оставалось примерно 1/3 от высоты шахты (для того, чтобы металл закрывал кристаллизатор) происходил долив свежей порции перегретого металла. В конце литья, перед сливом металла из шахты, уровень металла в металлоприемнике должен составлять примерно 1/3 и закрывать кристаллизатор. Оставшийся в тигле расплав разливался в чушки, которые использовались в качестве шихты при последующих плавках (желательно получать небольшие чушки, в которых

достигается скорость охлаждения не менее 10 К/с). Для слива металла из металлоприемника пробивалось сливное отверстие в шахте. Последние порции металла в кристаллизаторе образуют «хвост» у слитка. Головную и хвостовую части слитка можно также использовать при переплаве. Образцы полученных слитков из сплава АЛТЭК методом непрерывного горизонтального литья приведены на рисунке 6.4.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 6.3 - Литье слитков (диаметр 45 мм) сплава АЛТЭК

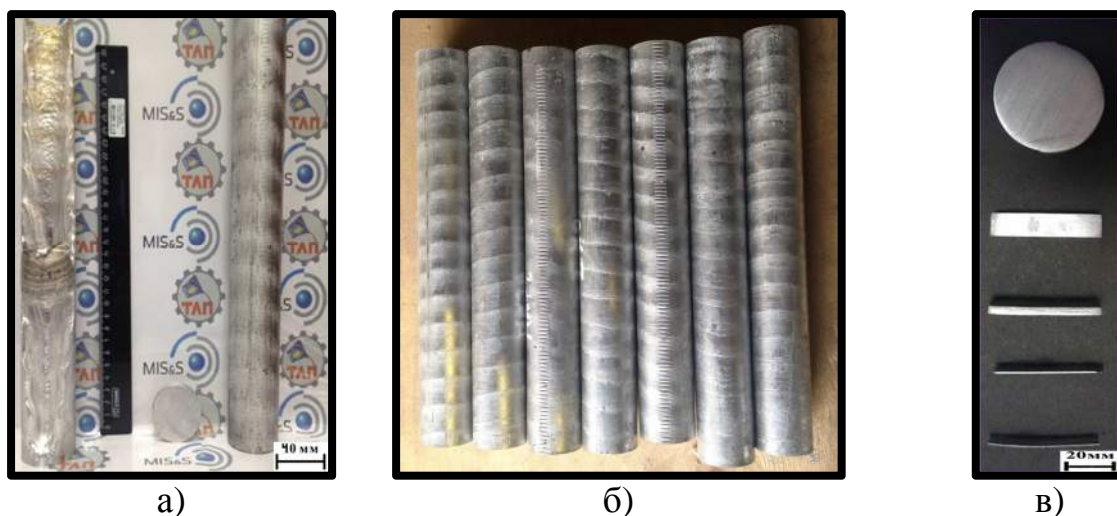
Таблица 6.2 - Режим литья слитков сплава АЛТЭК

Ø слитка, мм	T <sub>ме</sub> , °C	V <sub>литья</sub> , мм/мин	Шаг, мм	τ паузы, с	Реверс, мм	P <sub>воды</sub> , кгс/мм <sup>2</sup>
45	850-870	200-330	20-25	4,5-6	0-1	0,3-0,5

По мере литья слитка уровень металла в металлоприемнике снижался и металл остывал, поэтому, когда металла оставалось примерно 1/3 от

высоты шахты (для того, чтобы металл закрывал кристаллизатор) происходил долив свежей порции перегретого металла. В конце литья, перед сливом металла из шахты, уровень металла в металлоприемнике должен составлять примерно  $1/3$  и закрывать кристаллизатор. Оставшийся в тигле расплав разливался в чушки, которые использовались в качестве шихты при последующих плавках (желательно получать небольшие чушки, в которых достигается скорость охлаждения не менее  $10 \text{ K/c}$ ). Для слива металла из металлоприемника пробивалось сливное отверстие в шахте. Последние порции металла в кристаллизаторе образуют «хвост» у слитка. Головную и хвостовую части слитка можно также использовать при переплаве.

В начале и в конце плавки производился пробоотбор сплава для определения химического состава. Окончательный химический состав слитков сплава АЛТЭК (для начала и конца слитков) приведен в таблице 6.3.



а, б) слитки; в) стадии получения полуфабриката в виде листа  
Рисунок 6.4 - Образцы полученных слитков из сплава АЛТЭК методом непрерывного горизонтального литья



Таблица 6.3 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr

Маркировка сплава	Расположение пробы <sup>1</sup>	Концентрация, % по массе					
		Cu	Mn	Zr	Fe	Si	Al
АЛТЭК	начало	1,38	1,36	0,35	0,25	0,09	1,38
	конец	1,32	1,37	0,34	0,23	0,08	1,32
	начало	1,33	1,35	0,36	0,22	0,08	1,33
	конец	1,26	1,33	0,35	0,24	0,08	1,26
	начало	1,36	1,35	0,35	0,23	0,08	1,36
	конец	1,3	1,35	0,35	0,24	0,08	1,30

<sup>1</sup>Место отбора пробы для определения точного химического состава

Далее в работе из слитков вырезались темплеты для экспресс-анализа микроструктуры и определения твердости. Следующей операцией являлась нарезка слитка на мерные заготовки летучей пилой.

После выплавки слитков сплава АЛТЭК методом непрерывного литья необходимо методами СЭМ и МРСА исследовать наличие или отсутствие первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ .

Основными критериями качества слитков из сплава АЛТЭК являются:

- соответствие химического состава;
- отсутствие нарушений геометрии слитков;
- отсутствие разрывов и нарушений целостности слитков;
- отсутствие в структуре первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ ;
- отсутствие в структуре грубых дефектов в виде крупных кристаллов, в частности, иглообразных включений железо-содержащих фаз.

Также необходимо проводить контроль соответствия требуемой геометрии слитков. Контроль проводится с помощью микрометрического инструмента ОТК литейного участка. Отклонения в линейных размерах или кривизне являлись не допустимыми.

Слитки, бракованные по химическому составу (нарушение геометрии, разрывы, наличие первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$  из-за пониженной температуры расплава или пониженной скорости охлаждения и т.д.), могут быть использованы в качестве шихты при последующих выплавках сплава.

## 6.2 Литая структура слитка сплава АЛТЭК

Типичная литая микроструктура сплава АЛТЭК состоит из алюминиевого твердого раствора и небольшого количества эвтектических прожилок фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  эвтектического происхождения. Преимуществом этого сплава по сравнению с литой микроструктурой промышленного алюминиевого сплава типа 1201 является то, что при концентрации меди в сплаве равной около 2% основная ее часть (1,5%) находится в алюминиевом твердом растворе. При этом в алюминиевом сплаве типа 1201, с концентрацией меди равной около 6% в твердом растворе находится лишь 2,5%. Такая концентрация позволяет получить в литом состоянии микроструктуру благоприятную для проведения деформационной обработки слитков без использования гомогенизации и способствует наиболее полному выделению марганца в виде вторичных выделений фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , положительно влияющих на жаропрочность сплавов. Это объясняется тем, что морфология эвтектических частиц фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  в литом состоянии сильно зависит от концентрации меди в сплаве, меняясь от глобулярных включений (при концентрации меди равной меньше 2%) до вытянутых прожилок (при концентрации меди равной больше 4%). Исследование литой микроструктуры сплава АЛТЭК выявило незначительное количество первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , что должно свидетельствовать о полном вхождении циркония в алюминиевый твердый раствор. Типичные структуры сплава АЛТЭК в литом состоянии приведены на рисунках 6.5, 6.6 и 6.7.

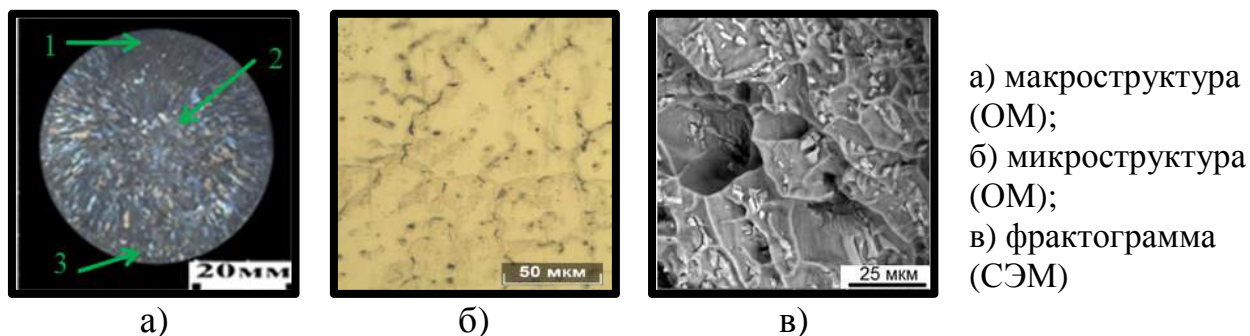


Рисунок 6.5 - Структура слитка сплава АЛТЭК, полученного методом непрерывного литья



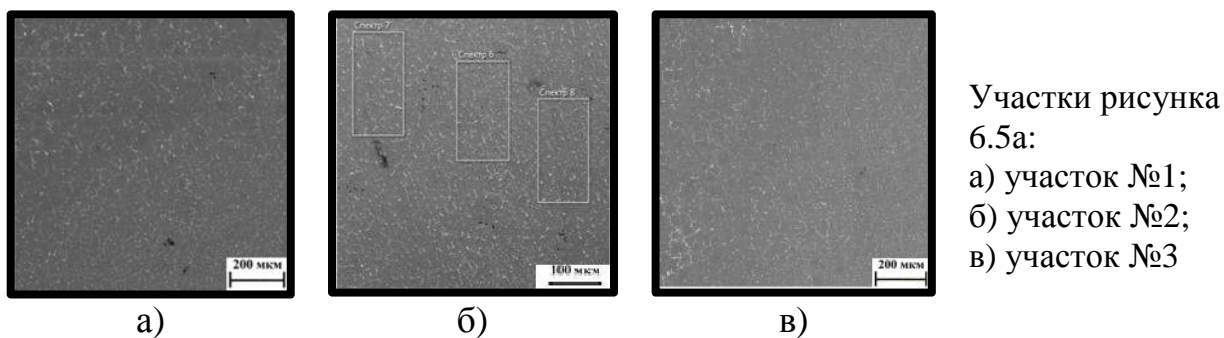
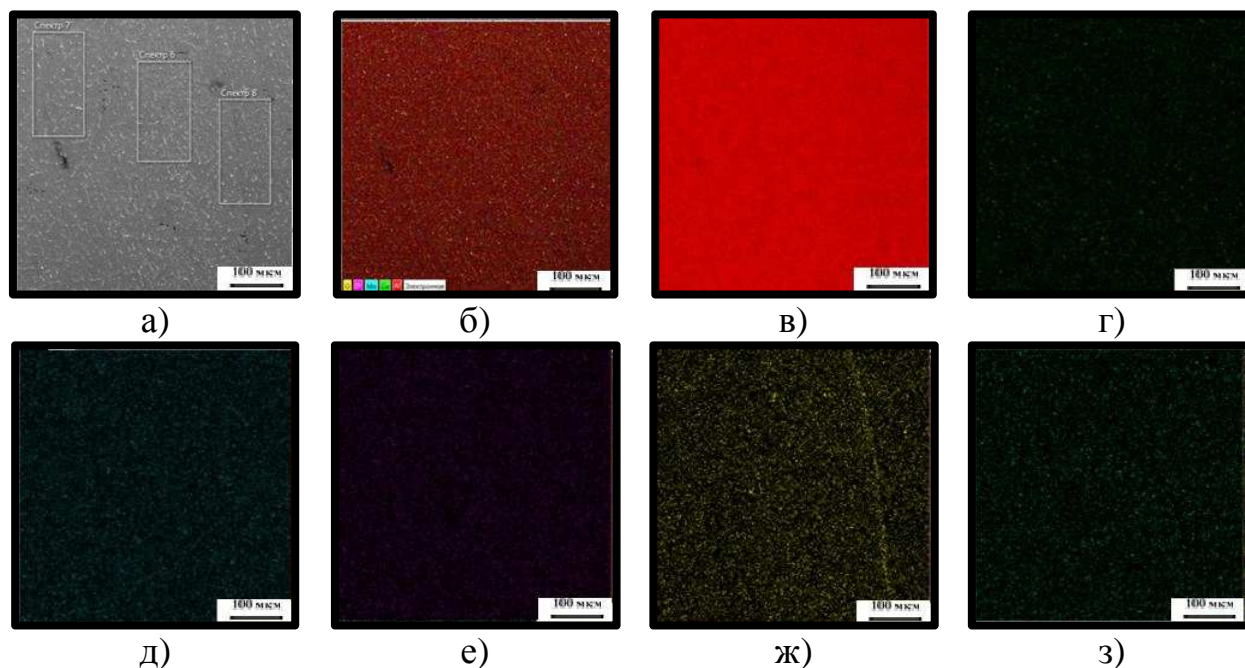


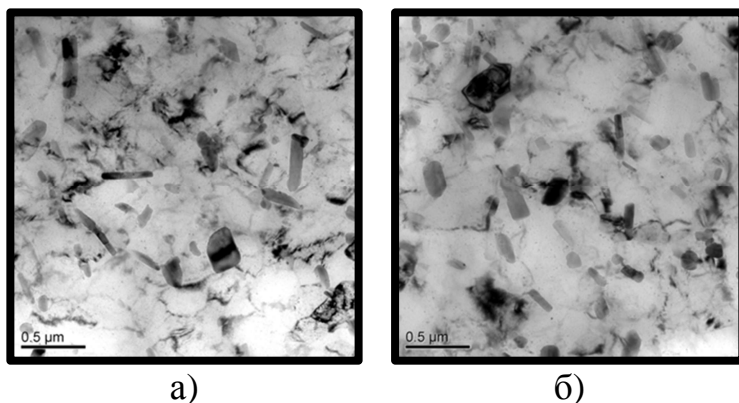
Рисунок 6.6 - Структура сплава АЛТЭК, полученного методом непрерывного литья (СЭМ)

Исследование тонкой структуры листов сплава АЛТЭК, после прохождения отжига по режиму S350, выявило преимущественно полигонизованную структуру с размером субзерна равном 200 нм и наличие дисперсоидов двух типов:  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ . Выявление дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с размером равным от 5 до 10 нм крайне затруднено, поскольку они часто располагаются в дислокационных скоплениях. Тонкая структура листов сплава АЛТЭК приведена на рисунке 6.8.



а) литая микроструктура; б) многослойная; в) алюминия; г) меди; д) марганца; е) циркония; ж) кислорода; з) железа

Рисунок 6.7 - Структура слитка сплава АЛТЭК, полученного методом непрерывного литья (СЭМ)



а, б) выделения дисперсоидов  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$

Рисунок 6.8 - Тонкая микроструктура сплава АЛТЭК после отжига по режиму S350, ПЭМ.

### 6.3 Выводы по главе

1. Установлена оптимальная концентрация меди в сплаве АЛТЭК для получения слитков, которая составляет 1-1,5%. Показано, что типичная литая микроструктура сплава АЛТЭК состоит из алюминиевого твердого раствора и небольшого количества эвтектических прожилок фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  эвтектического происхождения. Такая концентрация позволяет получить в литом состоянии микроструктуру благоприятную для проведения деформационной обработки слитков без использования гомогенизации и способствует наиболее полному выделению марганца в виде вторичных выделений фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , положительно влияющих на жаропрочность сплавов. Это объясняется тем, что морфология эвтектических частиц фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  в литом состоянии сильно зависит от концентрации меди в сплаве, меняясь от глобулярных включений (при концентрации меди равной меньше 2%) до вытянутых прожилок (при концентрации меди равной больше 4%).
2. Показано, что производство слитков алюминиевых сплавов с добавкой циркония требует высокой культуры производства (в частности, жесткое соблюдение при операциях плавки и литья всех технологических параметров). Образование первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  в литом состоянии является неустранимым браком в слитках. Одна из причин появления первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  в слитках связана с недостаточной скоростью охлаждения слитка, при которой цирконий войдет

полностью в алюминиевый твердый раствор. Послужить этому может недостаточное охлаждение кристаллизатора водой и как следствие графитовой втулки кристаллизатора. Другой причиной появления первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  может явиться низкая температура литья.

3. Результаты проведенных исследований послужили основой для:

- разработки технической документации для внедрения на ООО «Механика», г. Москва, в частности, технологического регламента (ТР) (приложение А) на получение слитков алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc и технических условий (ТУ) на получение деформированных полуфабрикатов в виде листов, прутков, плит;
- разработки и регистрации секрета производства (НОУ-ХАО) на технологию производства слитков алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc с целью получения из них деформированных полуфабрикатов (приложение Б).

4. В условиях цеха опытного производства ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС» успешно опробована технология получения слитков (диаметром 45 мм) сплава АЛТЭК применительно к методу непрерывного горизонтального литья. Из полученных слитков изготовлены образцы деформированных полуфабрикатов (в виде листов) с заданными свойствами, без использования операций гомогенизации и закалки.

## **7 Определение физических, механических и эксплуатационных свойств сплава АЛТЭК**

### **7.1 Качество слитков**

Основными критериями качества слитков сплава АЛТЭК являются:

1. соответствие химического состава слитков требованиям, приведенным в таблице 2.1;
2. отсутствие нарушений геометрии слитков;
3. отсутствие на поверхности и внутри слитков трещин, оксидных плен и газонаполненных или крупных усадочных пор;
4. отсутствие в структуре первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$  (как правило, в виде игл или многогранников размером более 10 мкм),
5. отсутствие в структуре грубых дефектов в виде крупных кристаллов, в частности, иглообразных включений железо-содержащих фаз.

Химический состав плавов на специально отобранных образцах необходимо определять по ГОСТ 25086, ГОСТ 11739-ГОСТ 11739.24, ГОСТ 7727. Допускается определение химического состава другими методами, не уступающими по точности стандартным.

Содержание водорода необходимо оценивать по специально отобранным образцам из каждой плавки, а также выборочно в отливках. Оценку нужно проводить газоаналитическими методами с точность не хуже  $0,01 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  Предельно допустимое содержание водорода в отливках равно не более  $0,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

Стопроцентный контроль соответствия требуемой геометрии слитков проводится с помощью микрометрического инструмента ОТК литейного цеха или участка.

Стопроцентный контроль качества слитков на наличие поверхностных и внутренних трещин, оксидных плен и крупных пор проводится методом рентгеновской дефектоскопии, допускается проведение контроля ультразвуковыми методами.

С каждой партии полученных слитков необходимо проводить первоначальный металлографический контроль. Контроль рекомендуется проводить на световом или электронном микроскопах (СМ и СЭМ соответственно) при малых увеличениях ( $\times 100-200$ ), устанавливая соответствие получаемой микроструктуры микроструктуре эталона. Особое внимание следует уделять крупным дефектам (размер дефектов равен от 50 до 500 мкм) в виде: пор, неметаллических включений, металлических включений (например, железо-содержащей фазы), а также равномерности распределения эвтектических колоний. Шлифы для анализа под световым микроскопом изготавливались механической полировкой с последующим травлением в 1% растворе HF в воде. Шлифы для сканирующего микроскопа изготавливались электролитической полировкой. Это позволяет более надежно определять морфологию и размеры вторых фаз. Электролитическую полировку рекомендуется проводить в электролите следующего состава: 600 мл спирта  $C_2H_5OH$ , 100 мл хлорной кислоты  $HClO_4$ , 100 мл глицерина, при напряжении равном от 10 до 12 В и температуре равной не более 15 °С. Допускается использовать электролита другого состава при обеспечении достаточно высокого качества микрошлифов. Эталонная микроструктура сплава АЛТЭК в литом состоянии не должна содержать первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$ , допускается содержание включений железо- и кремний-содержащих фаз в количестве до 1 об.%, допускается небольшого количества эвтектических прожилок фазы  $Al_2Cu$  эвтектического происхождения (т.е. эталонная микроструктура литого слитка сплава АЛТЭК примерно такая же, как и микроструктура литых слитков сплава А5Е).

Для оценки качества литых слитков (диаметр 45 мм) сплава АЛТЭК полученного методом непрерывного литья на наличие поверхностных и внутренних трещин, неметаллических включений, раковин, оксидных плен и крупных пор проводился стопроцентный контроль методом рентгеновской дефектоскопии при помощи рентгентелевизионной системы FILIN-239/225.FP2020.C-ARM . Результаты контроля приведены на рисунке 7.1.

Контроль проводился на слитке, полученного методом непрерывного литья, длиной 1500 мм, который был разбит на пять участков. При получении продольных снимков поверхность никак не обрабатывалась, при получении поперечных снимков поверхность подвергалась механической полировке. На снимках слитка сплава АЛТЭК в поперечном направлении скрытые дефекты в виде усадочных пор, неметаллических включений, ликвации отсутствуют (рисунок 7.1в-ж). Также, для изучения скрытых дефектов в поперечном направлении, были вырезаны темплеты шириной равной 60 и 0,5 мм, которые подвергались рентгеновской дефектоскопии (рисунок 7.1ж,з соответственно). На снимках этих темплетов отсутствуют скрытые дефекты в виде усадочных пор, неметаллических включений, ликвации. Визуальный контроль позволил оценить отсутствие нарушений геометрии слитков.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при соблюдении технологических режимов плавки и литья можно получить качественный, однородный и бездефектный слиток, который будет удовлетворять основным критериями качества слитков сплава АЛТЭК:

1. соответствие химического состава слитков требованиям;
2. отсутствие нарушений геометрии слитков;
3. отсутствие на поверхности и внутри слитков трещин, оксидных плен и газонаполненных или крупных усадочных пор;
4. отсутствие в структуре первичных кристаллов фазы  $Al_3Zr$  (как правило, в виде игл или многогранников размером более 10 мкм),
5. отсутствие в структуре грубых дефектов в виде крупных кристаллов, в частности, иглообразных включений Fe-содержащих фаз.

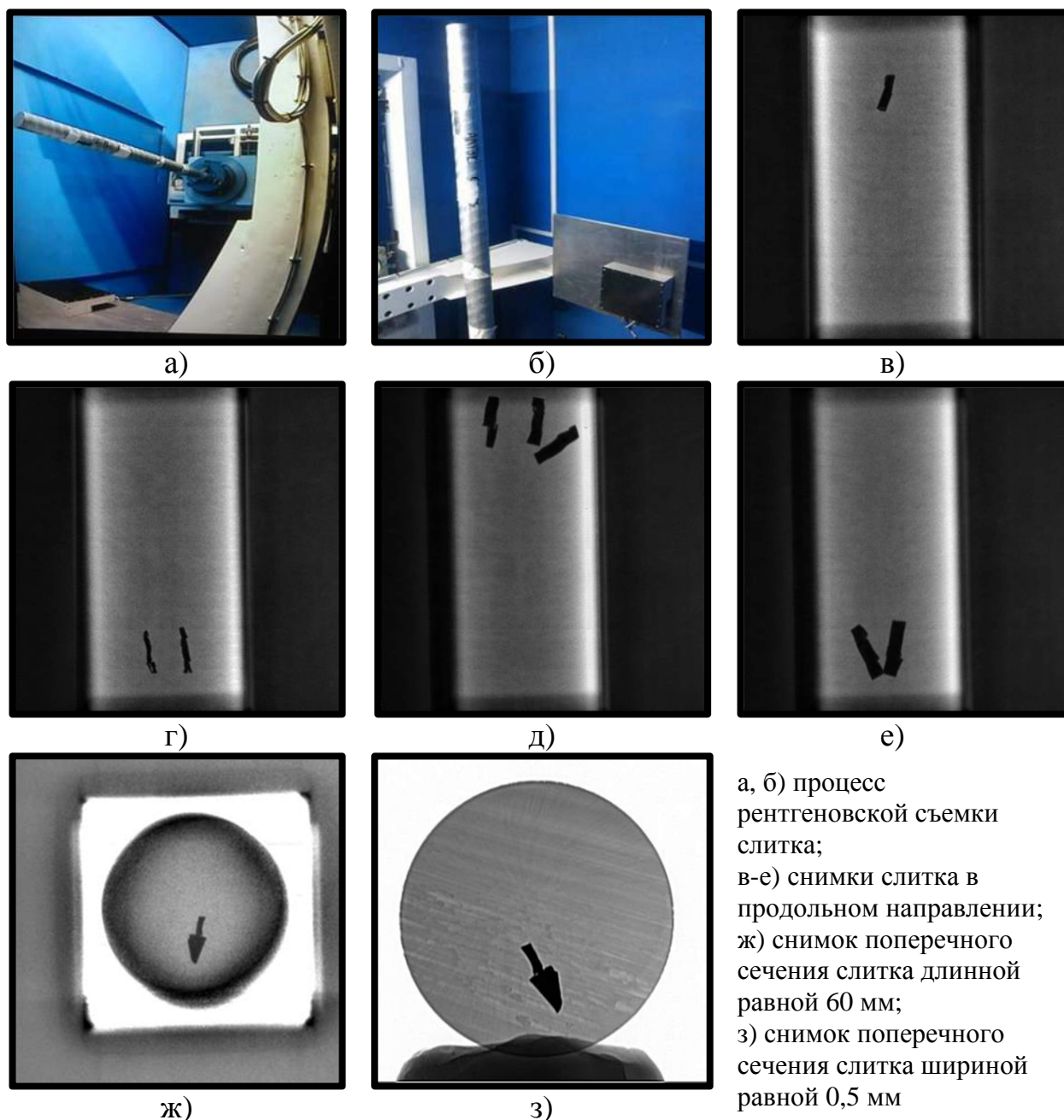


Рисунок 7.1 - Рентгеновская дефектоскопия слитка сплава АЛТЭК

## 7.2 Определение физических свойств

Поскольку известно, что проводимость является сильно структурно чувствительной характеристикой, то в работе использовалась данная методика для определения удельной электрической проводимости при изучении влияния режимов термообработки на структуру сплава АЛТЭК полученного методом непрерывного горизонтального литья. После каждого режима отжига измерялось значение удельной электрической проводимости. Значения удельного электрического сопротивления определялись на

темплетах методом вихревых токов на приборе ВЭ-26НП и пересчитывались на значения удельной электрической проводимости. Помимо внутренних эталонов прибора использовался эталон собственного производства, изготовленный из алюминия марки А99. Более наглядно изменение значений зависимости удельной электрической проводимости от режимов отжига (для слитка и листа) приведено на рисунке 7.2. Представленные результаты выявляют сложную зависимость структуры сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc от режимов отжига.

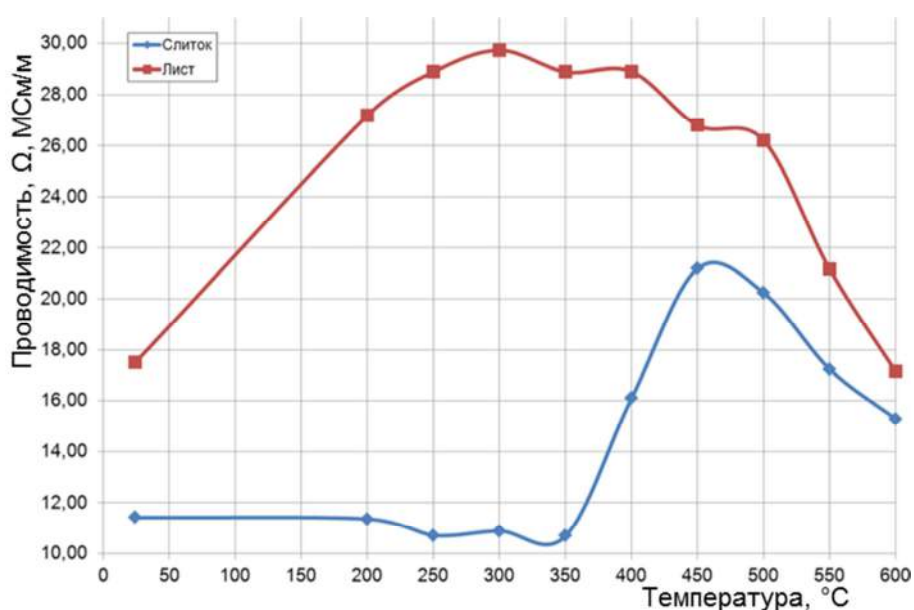


Рисунок 7.2 - Зависимость изменения значений удельной электрической проводимости от режимов отжига

Из зависимости изменения значений электропроводимости от режимов отжига, до температуры равной 200 °C следует, что температура отжига оказывает малое влияние на значение удельной электрической проводимости слитка, что вполне объяснимо. После проведения отжига при температуре равной от 200 до 300 °C выявлено снижение значения удельной электрической проводимости, также следует отметить, что отжиг при температуре равной 350 °C выявляет снижение значения удельной электрической проводимости на 6% (по сравнению с литым состоянием). Начиная с отжига при температуре равной 400 °C намечается рост значения



удельной электрической проводимости. Повышение температуры делает эту тенденция более чем убедительной. Отжиг при температуре равной 450 °С выявляет повышение значения удельной электрической проводимости на 85% (по сравнению с литым состоянием). Последующие отжиги приводят к снижению значения удельной электрической проводимости, что можно объяснить существенным повышением растворимости меди в алюминиевом твердом растворе.

При изучении влияния режимов термообработки на структуру деформированного полуфабриката, в виде листа, сплава АЛТЭК также наблюдается сложная зависимость структуры от режимов отжига. В нагартованном состоянии значение удельной электрической проводимости листа равно 17,5 МСм/м, это очевидно связано с тем, что распад пересыщенного алюминиевого твердого раствора проходит с образованием дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ . С повышением температуры отжига, наблюдается рост значения удельной электрической проводимости, максимальное значение достигается на отжиге при температуре равной 300 °С. Значение удельной электрической проводимости, на отжиге при температуре равной 300 °С, выше значения удельной электрической проводимости листа в нагартованном состоянии на 69%. Однако, даже такой высокий уровень является заниженным, что связано с относительно высокой концентрацией переходных металлов в алюминиевом твердом растворе. Поэтому повышения значения удельной электрической проводимости необходимо рассмотреть возможность снижения переходных металлов в алюминиевом твердом растворе. Например, следующими способами:

1. отжигом при более низких температурах;
2. дополнительным легированием, снижающим растворимость циркония в алюминиевом твердом растворе.

Для определения плотности из слитка, полученного методом непрерывного литья, вырезались темплеты, из которых были отобраны образцы для исследования. Взвешивание производилось при помощи

комплекса аналитического оборудования AND HR-202i. Взвешиванию подвергались пять образцов, вырезанных из разных частей слитка. Среднее значение результатов взвешивания приведены в таблице 7.1. В соответствии с расчетной формулой ГОСТ 20018-74 значение плотности сплава АЛТЭК равно  $2766 \text{ кг/м}^3$ , что на  $58 \text{ кг/м}^3$  меньше, чем у сплава типа 1201 (значение плотности сплава типа 1201 равно  $2824 \text{ кг/м}^3$ ). Таким образом, за счет оптимизации химического состава сплава АЛТЭК возможно снизить значение плотности примерно до  $60 \text{ кг/м}^3$ , в сравнении с промышленным сплавом типа 1201.

Таблица 7.1 - Результаты измерения плотности слитка, среднее значение

Наименование показателя	Значение показателя
$M_{\text{на воздухе}}, \text{ Г}$	5,1017
$M_{\text{в воде}}, \text{ Г}$	3,262
$t, ^\circ\text{C}$	23
$\rho_{\text{воды}}, \text{ Г/см}^3$	0,99754
$\rho_{\text{сплава}}, \text{ Г/см}^3$	2,766

Определение значений линейного коэффициента термического расширения (КТР) проводилось на закалоч-деформационном дилатометре DIL805A/D в интервале температур равном от 20 до  $500 ^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона при скорости нагрева  $5 \text{ К/мин}$ . Результаты измерения линейного коэффициента термического расширения приведены на рисунке 7.3. Таблица линейного коэффициента термического расширения в диапазоне характерных температур приведена в таблице 7.2.

Значения линейного коэффициента термического расширения промышленного алюминиевого сплава типа 1201 в диапазонах температуры от 22 до  $100 ^\circ\text{C}$  и от  $100$  до  $200 ^\circ\text{C}$ , соответственно, равны 23,8 и 25,3 [3]. По результатам измерений очевидно очередное преимущество сплава АЛТЭК в сравнении с промышленным алюминиевым сплавом типа 1201.

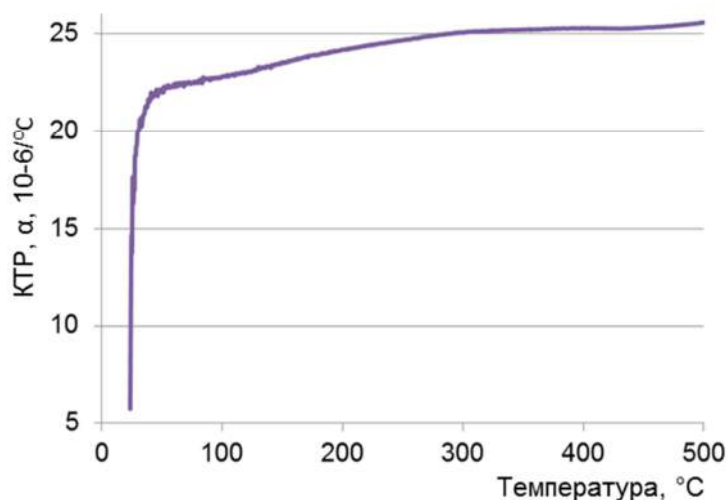


Рисунок 7.3 - Изменение линейного коэффициента термического расширения

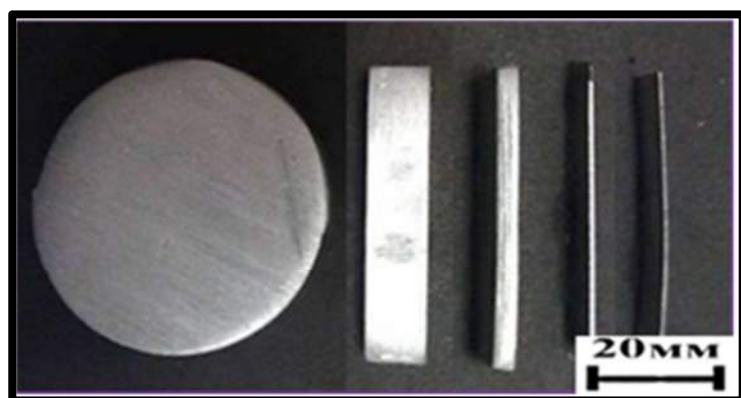
Таблица 7.2 - Показатели линейного коэффициента термического расширения сплава АЛТЭК в диапазоне характерных температур

Наименование показателя	Значение показателя				
Температурный диапазон, °С	22-100	100-200	200-300	300-400	400-500
КТР α, 10 <sup>6</sup> /°С	22,826	24,18	25,02	25,27	25,57

### 7.3 Определение механических и технологических свойств

На данном этапе исследований была поставлена задача испытать сплав АЛТЭК при комнатной и повышенных температурах в сравнении с промышленным аналогом сплава типа 1201. Для оценки механических свойств сплава АЛТЭК был выбран режим S300, поскольку он, с одной стороны, позволяют добиться максимального упрочнения, а с другой стороны, являются стабилизирующим (т.е. обеспечивает термостойкость).

Из изготовленных слитков (методами непрерывного и наполнительного литья) были получены листы, проволока, прутки. В качестве примера высокой технологичности сплава АЛТЭК на рисунке 7.4а приведены листы, полученные из цилиндрического слитка (слиток Ø 45мм, прокатка при 450 °С, 6 проходов (ε=78%) - лист 10мм, холодная прокатка (ХП), 5 проходов (ε=70%) - лист 3 мм, ХП, 5 проходов (ε=77%) - лист 0,6 мм).



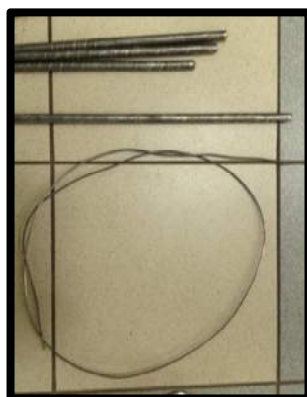
а)



б)



в)



г)

а) слиток и полученные из него листы;  
 б) листы, катанка, проволока;  
 в) проволока;  
 г) прутки;

Рисунок 7.4 - Образцы деформированных полуфабрикатов из сплава АЛТЭК

Стоит также отметить, что листы, полученные из сплава АЛТЭК, при холодной и горячей прокатке показали хорошую технологичность, степень деформации составила более 90%. Расчет обжатий по проходам строился таким образом, чтобы при необходимости сохранения постоянства вытяжки абсолютное обжатие снижалось пропорционально уменьшению толщины полосы. В противном случае можно ожидать разрушения металла [144,145].

Испытаниям на растяжение подвергались образцы, вырезанные из листов сплавов полученных методами непрерывного и наполнительного литья с последующей прокаткой и прошедшие термическую обработку, технологическая схема получения листов приведена на рисунке 2.12. Результаты проведенных механических испытаний при комнатной температуре приведены в таблице 7.3. Из таблицы 7.3 следует, что сплав АЛТЭК в отожженном позволяет получить механические свойства, которые превосходят широко распространенный деформируемый сплав типа 1201,  $\sigma_{0,2}=120$  МПа,  $\sigma_b=225$  МПа,  $\delta=16\%$ . Однако он уступает по свойствам сплаву

типа 1201 термообработанному на максимальную прочность по режиму Т6 (закалка и последующее искусственное старение),  $\sigma_{0,2}=350$  МПа,  $\sigma_b=455$  МПа,  $\delta=10\%$  [21]. При этом в отличие от сплава типа 1201 сплав АЛТЭК характеризуется термически стабильной структурой, которая устойчива к нагревам до 450 °С включительно.

Таблица 7.3 - Результаты механических испытаний листа, после отжига по режиму S300, при  $T_k$

№ образца	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
1	277	320	6,7
2	269	312	6,1
3	282	322	7,0
среднее значение	276	318	6,6

В работе также проводилось исследование влияния направления деформационной обработки на механические свойства. Для этого из листа, прошедшего термическую обработку, вырезались исследуемые образцы параллельно и перпендикулярно направлению прокатки. Результаты проведенных механических испытаний при комнатной температуре приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 - Результаты механических испытаний листа, после отжига по режиму S300, при  $T_k$

№ образца	Направление прокатки	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
1	параллельное	295	331	5,1
2	параллельное	291	328	6,5
3	параллельное	300	325	6,2
среднее значение		295	328	4,6
1	перпендикулярное	298	328	3,0
2	перпендикулярное	295	326	3,4
3	перпендикулярное	285	318	2,6
среднее значение		293	324	3,0

В работе из сплава АЛТЭК был получен методом экструзии, технологическая схема получения прутка приведена на рисунке 2.12. Пруток

имел дефект в виде осевой пористости. Это указывает на то, что необходимо исследование и разработка технологии проведения деформационной обработки, применительно к методу экструзии. Результаты проведенных механических испытаний прутка при комнатной температуре приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 - Результаты механических испытаний прутка, после отжига по режиму S300, при  $T_K$

№ образца	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
1	193	244	1,9
2	200	237	2,3
3	203	240	2,2
среднее значение	199	240	2,1

При испытании на одноосное растяжение при повышенных температурах образцы из сплава АЛТЭК показал существенное превосходство по свойствам, в частности пределу прочности, в сравнении с наиболее подходящим, исходя из особенностей легирования сплава АЛТЭК содержащего в качестве основного компонента медь, объектом сравнения выбран сплав типа 1201 (AA2219). Испытание на одноосное растяжение при повышенных температурах проходило на деформированных полуфабрикатов (в виде листов, холодная прокатка+ стабилизирующий отжиг при 300 °С) при температуре равной 300 °С. Результаты проведенных механических испытаний при повышенных температурах приведены в таблице 7.6. Марочные деформируемые сплавы, сравнимые со сплавом АЛТЭК, при таких температурах имеют совсем низкую прочность.

Таблица 7.6 - Результаты механических испытаний листа при  $T_K=300$  °С

Сплавы	$\sigma_{0,2}$ , МПа		$\sigma_B$ , МПа	
	Температура испытания, °С			
	20	300	20	300
АЛТЭК	276	158	218	175
1201	120	147	225	156

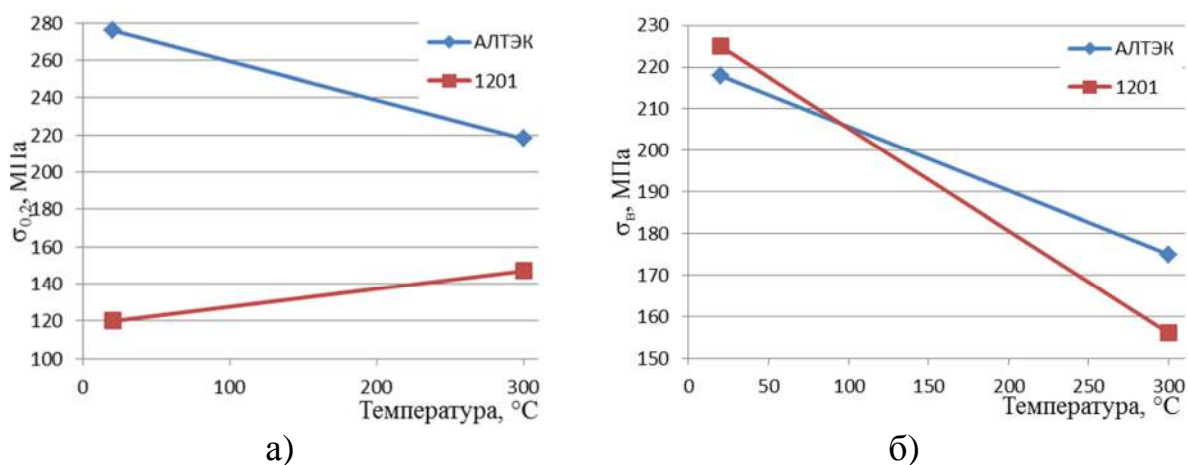


Рисунок 7.5 - Зависимость изменения значений предела текучести (а) и прочности (б) от температуры испытания

Для оптимизации режима термической обработки, а также более детального изучения влияния температуры отжига на изменение механических свойств сплава АЛТЭК при комнатной температуре были построены зависимости изменения значения твердости от температуры отжига. Исследование проводились на листах, полученных из литого слитка сечением 10х40 мм. Технологические схемы получения деформированных полуфабрикатов из слитков сплава АЛТЭК приведены на рисунке 2.12.

Поскольку слитки исследуемых сплавов перед деформацией не имели никакой термической обработки, то отжиг деформированных полуфабрикатов должен приводить к распаду алюминиевого твердого раствора пересыщенного медью, марганцем и цирконием. Таким образом, на деформационное упрочнение должно накладываться еще и дисперсионное твердение. Однако эффекта от дисперсионного твердения можно ожидать лишь за счет вторичных частиц фаз  $Al_3Zr$  и  $Al_3(Sc,Zr)$ . Выделение частиц фаз  $Al_6Mn$  и  $Al_{20}Cu_3Mn_2$  сопровождается уменьшением вклада от этих элементов в твердорастворное упрочнение. С другой стороны, наклепанный металл обладает повышенной энергией, уменьшение которой может привести к структурным изменениям, т.е. при нагреве кроме выделения дисперсоидов возможно протекание еще и процессов или рекристаллизации. Исходя из особенностей легирования разрабатываемого сплава, содержащего в качестве основного компонента медь, объектом сравнения выбран сплав 1201

термообработанный по режиму Т6. Результаты зависимости изменения значений твердости от температуры отжига приведены на рисунке 7.6.

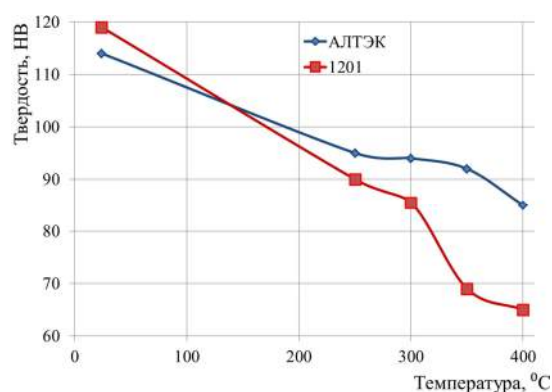


Рисунок 7.6 - Зависимость изменения значений твердости от режимов отжига

При анализе изменения значений твердости следует отметить высокую скорость разупрочнения сплава 1201 при повышении температуры отжига, это связано с огрублением (перестариванием) вторичных выделений фазы  $Al_2Cu$ . В сплаве АЛТЭК также наблюдается снижение значений твердости по мере увеличения температуры отжига, но оно менее существенное и начинается при более высоких температурах, чем в сплаве 1201. Возможно, более высокую стабильность показал бы сплав АЛТЭК+Sc, за счет того, что дисперсоиды фазы  $Al_3(Sc,Zr)$  оказывают более сильное влияние на другие процессы, чем дисперсоиды фазы  $Al_3Zr$ , а именно их более быстрый распад в сплаве с добавкой скандия позволяет в большей степени сдерживать процессы возврата (рекристаллизации).

Влияние температуры нагрева на твердость сплава АЛТЭК и марочные деформируемые сплав типа 1201 подтверждает очередное преимущество. По результатам эксперимента сплав АЛТЭК показал высокую термическую стабильность при нагревах до 400 °C включительно, в то время как марочный сплав начинал сильно разупрочняться при более низких температурах.

Также в работе была оценена свариваемость деформированных полуфабрикатов из сплава АЛТЭК. Для оценки свариваемости из слитка



полученного методом непрерывного литья были вырезаны темплеты, которые подвергались прокатке на лабораторных вальцах с усилием обжатия равным 10 тонн. Степень обжатия исследуемых образцов составила не менее 67%.

Полученные листы подвергались аргонно-дуговой сварке. Стыковые соединения образцов сваривали без разделки кромок (тип С6, ГОСТ 14806-69). Их поверхность обрабатывали по технологии, принятой для сварных соединений первой категории. В соответствии с этими же рекомендациями подготавливали поверхность сварочной проволоки. В качестве присадочного материала использовалась проволока из сплава АЛТЭК, собственного производства. Сборка стыков осуществлялась без зазора. При этом использовалась дуга переменного тока. Ручная аргонно-дуговая сварка выполнялась на сварочном участке в цехе опытного производства кафедры ТЛП, оборудованном системой вытяжной вентиляции, без прижима на стальном сварочном столе. Для защиты корня шва от окисления применялся аргон высокой чистоты. Сварные соединения на листах толщиной 4 мм формировались хорошо при сварке в аргоне. Лицевая поверхность шва покрывалась налетом, характерным для сварных соединений сплава. Проплав имел блестящую не окисленную поверхность. В зоне около шва происходило «подплавление» основного металла на расстоянии 2-3 мм от зоны сплавления. На ряде свариваемых образцов в области стыков образовались поры в виде цепочки по зоне сплавления присадочного материала со сплавом. При более тщательной подготовке поверхности заготовок и присадочной проволоки поры не устранялись. Вероятнее всего это связано с неполной дегазацией сварочной ванны.

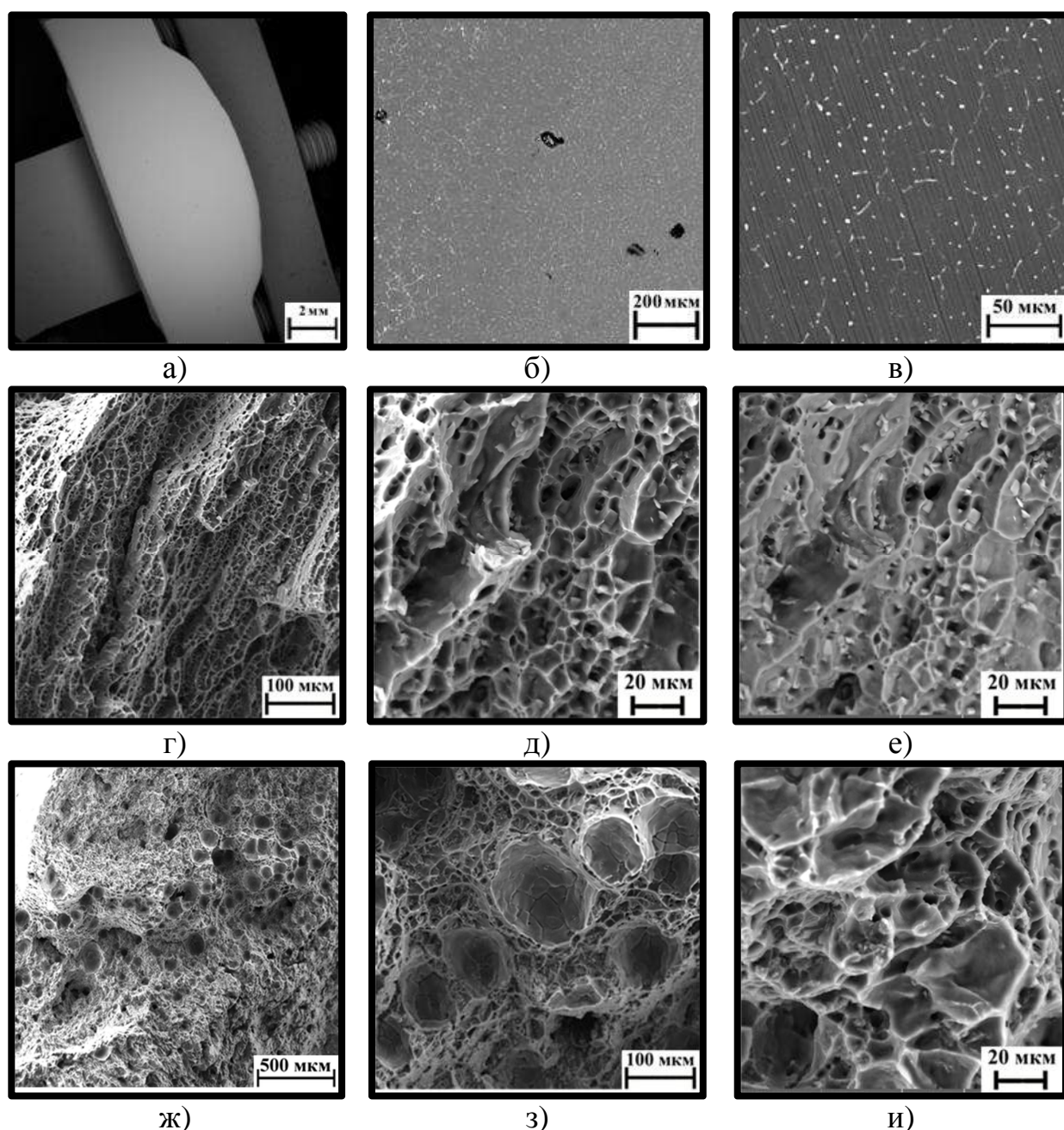
Полученные сварные соединения характеризуются хорошей стойкостью к образованию горячих и холодных трещин. Образцы сварных соединений приведены на рисунке 7.7. Структура сварного соединения приведена на рисунке 7.8.



Рисунок 7.7 - Образцы сварных соединений

Из полученных микроструктур следует, что при проведении качественной аргонно-дуговой сварке, возможно, получить микроструктуру сварного соединения, удовлетворяющую заданным требованиям. Однако при изучении изломов сварного соединения мы видим оставшийся в теле полуфабриката газ (рисунок 7.8ж-и). Из полученных результатов МРСА было установлено, что это следы аргона. Результаты испытаний сварного соединения листов сплава АЛТЭК на твердость по методу Виккерса после двухступенчатого отжига по режиму: отжиг при температуре равной 300 °С в течении 3 часов, отжиг при температуре равной 400 °С в течении 3 часов, показали удовлетворительные свойства. Разность между результатами испытаний на твердость по шву и основному металлу составила не более 9%.

Также из полученных сварных листов были подготовлены образца для проведения испытаний на растяжение. Образцы перед проведением испытаний на растяжение подвергались двухступенчатому отжигу по режиму: отжиг при температуре равной 300 °С в течении 3 часов, отжиг при температуре равной 400 °С в течении 3 часов. Результаты механических испытаний приведены в таблице 7.7.



а-в) микроструктура сварного шва; г-е) фрактограмма в области листа; ж-и) фрактограмма в области шва

Рисунок 7.8 - Структура сварного соединения, СЭМ

Таблица 7.7 - Механические свойства на растяжение свариваемых листов после двухступенчатого отжига

$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
180	104	6,1
160	96	5,7

Микроструктура сварного соединения ничем не отличается от микроструктуры основного металла (за исключением более мелкого размера

зерна в области шва). Сопоставленные микроструктуры сварных соединений с характером разрушения при механических испытаниях образцов показало, что оно происходило по границе между расплавленными и рекристаллизованными зернами на расстоянии, примерно, 2 мм от зоны сплавления. Стоит отметить, что при проведении испытаний все образцы подсерии были разрушены вне расчетной длины. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что в дальнейшем необходимо более глубокое изучение свариваемости деформированных полуфабрикатов из сплава АЛТЭК, в частности, изучение механизма упрочнения деформированных полуфабрикатов, установление зависимостей влияния циркония и скандия на упрочнение, а также зависимостей влияния степени обжата и термообработки на механические и эксплуатационные свойства.

Изучение внутренних дефектов сварного шва при помощи рентгентелевизионной системы FILIN показало отсутствие скрытых дефектов, однако было выявлено уплотнение материала в области сварной ванны. Вероятнее всего эти дефекты связаны с методикой сваривания и в дальнейшем необходимо будет рассмотреть задачи связанные именно с процессом сваривания деформированных полуфабрикатов из сплава АЛТЭК. Результаты рентгеновской дефектоскопии приведены на рисунке 7.9.



Рисунок 7.9 - Образцы сварных соединений листов сплава АЛТЭК

Описанное выше показывает принципиальную возможность получения хорошего сварного соединения сплава АЛТЭК и сплавов с повышенной концентрацией циркония на промышленных предприятиях без использования специального оборудования.

По результатам проведенных испытаний и измерений можно представить паспортные данные сплава АЛТЭК, в частности, после стабилизирующего отжига при температуре равной 300 °С, в сравнении с марочным деформируемым сплавом типа 1201. Сравнительные результаты механические и физические свойства экспериментального сплава АЛТЭК и промышленного сплава 1201 приведены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 - Механические и физические свойства экспериментального сплава АЛТЭК и промышленного сплава 1201

Наименование показателя	Значение показателя для сплава		Разница в значениях показателя, %
	АЛТЭК <sup>1</sup>	1201 (AA2219) <sup>2</sup>	
$\sigma_{0,2}$ , МПа	276	120 (350)	130,0 (21,1)
$\sigma_B$ , МПа	318	225 (455)	41,3 (30,1)
$\delta$ , %	6,6	16 (10)	58,8 (34)
$\sigma_{0,2}^{300}$ , МПа	158	147	7,5
$\sigma_B^{300}$ , МПа	175	156	12,2
НВ	115	80	43,8
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2766	(2824) <sup>3</sup>	2,1
$\Omega$ , МСм/м	28,5	18,2 (17,6) <sup>3</sup>	56,6 (61,9)
КТР $\alpha$ , 10 <sup>6</sup> /°С (20-100 °С)	22,89	(23,8) <sup>3</sup>	3,8
КТР $\alpha$ , 10 <sup>6</sup> /°С (100-200 °С)	24,18	(25,3) <sup>3</sup>	4,4

<sup>1</sup> холодная прокатка+ стабилизирующий отжиг при 300 °С, <sup>2</sup>Т6+стабилизирующий отжиг при 300 °С (в скобках Т6), <sup>3</sup>по справочным данным [21,30,32]

#### 7.4 Выводы по главе

1. Обоснован состав алюминиевых сплавов нового поколения типа АЛТЭК. Показано, что данные сплавы в виде деформированных полуфабрикатов (листов) в стабилизированном состоянии обладает существенно большей прочностью по сравнению с марочными сплавами (типа 1201):  $\sigma_B > 300$  МПа,  $\sigma_{0,2} > 260$  МПа.
2. Показано, что в нагартованном состоянии значение удельной электрической проводимости листа сплава АЛТЭК равно 17,5 МСм/м. С повышением температуры отжига наблюдается рост значения удельной электрической проводимости, с максимальным значением при температуре отжига равной 300 °С

3. Установлена высокая стабильность сплава АЛТЭК при анализе изменения твердости слитков от режимов отжига, в котором снижение значения твердости начинается лишь с температуры равной 500 °С.
4. Показана хорошая технологичность, степень деформации составила более 96%, при изготовлении листов из сплава АЛТЭК полученных при холодной и горячей прокатке.
5. Определены базовые физические, механические свойства и эксплуатационные свойства слитка и деформированных полуфабрикатов сплава АЛТЭК. По результатам проведенных испытаний и измерений можно представить паспортные данные сплава АЛТЭК, в частности, после стабилизирующего отжига при температуре равной 300 °С, в сравнении с марочным деформируемым сплавом типа 1201.
6. Показано (при использовании рентгеновская дефектоскопии в продольном и поперечном направлениях) отсутствие скрытых дефектов в виде усадочных пор, неметаллических включений и ликвации на литых слитках сплава АЛТЭК, полученных методом непрерывного горизонтального литья.
7. Оценена свариваемость деформированных полуфабрикатов из сплава АЛТЭК, значения микротвердости сварного соединения, уступают основному материалу лишь на 9%.
8. На основании полученных рассмотренная выше композиция может быть предложена для дальнейшей разработки в качестве нового термически стабильного алюминиевого сплава электротехнического назначения, обладающего существенно большей прочностью после отжига при температура равной от 300 до 400 °С, по сравнению со сплавом 1201.

## 8 Общие выводы по работе

1. Расчетным (с использованием программы Thermo-Calc) и экспериментальными методами проведен количественный анализ фазового состава сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc. Показано, что в области концентраций 1-2%Cu, 1-2%Mn, 0,2-0,4%Zr и до 0,1%Sc возможно получить структуру, которая состоит только из вторичных выделений фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{L}_{12}$  ( $\text{Al}_3\text{Zr}$  или  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ ).
2. На модельных сплавах системы Al-Cu-Mn изучены закономерности формирования литой структуры в процессе кристаллизации. Показано, что морфология эвтектических частиц фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  в литом состоянии зависит от концентрации меди в сплаве, меняясь от компактных включений (при концентрации меди меньше 2%) до вытянутых прожилок (при концентрации меди больше 4%).
3. Установлена зависимость концентрации меди и удельной электрической проводимости в литом состоянии, после отжига от 150 до 600 °C на примере модельных сплавов системы Al-Cu-Mn. Установленная зависимость показывает, что (в отожженном состоянии особенно начиная с 400 °C) увеличение концентрации меди в сплаве приводит к росту удельной электрической проводимости. Эта сложная зависимость объясняется изменением концентрации марганца в алюминиевом твердом растворе при изменении фазового состава.
4. На примере композиции Al-1,5%Cu-1,5%Mn-0,3%Zr изучено усвоение циркония в виде таблетированной лигатуры (80% Zr+20%флюс) и катодной меди (марки М0) в расплаве при разных температурах. Показано, что при введении легирующих элементов в расплав в области температур от 750 до 800 °C, в отсутствие перемешивания, устанавливается достаточно медленное выравнивание состава жидкости (гомогенизации расплава) по объему тигля. При повышении температуры до 850 °C усвоение легирующих элементов происходит быстрее. При разработке технологии литья слитков сплавов типа

АЛТЭК следует учитывать вышесказанное и рекомендуется проводить плавку при достаточном перемешивании расплава (например, в индукционных печах).

5. Изучено влияние режимов термической обработки до 600 °С включительно на твердость и удельную электрическую проводимость литых сплавов типа АЛТЭК и модельных сплавов. Показано, что наилучшего сочетание этих свойств можно добиться при термообработке, включающей отжиг при 400-450 °С.

6. Обоснован состав алюминиевых сплавов нового поколения типа АЛТЭК на базе систем Al-Cu-Mn-Zr (экономнолегированный) и Al-Cu-Mn-Zr-Sc (для литья крупных слитков). Показано, что данные сплавы в виде деформированных полуфабрикатов (листов) в стабилизированном состоянии обладает существенно большей прочностью по сравнению с марочными сплавами (типа 1201):  $\sigma_B > 300$  МПа,  $\sigma_{0,2} > 260$  МПа.

7. Обоснована нецелесообразность гомогенизации и закалки сплавов нового поколения типа АЛТЭК, что позволяет существенно сократить производственные затраты по сравнению с промышленными сплавами типа 1201. Разработаны технологические рекомендации на плавку, получению и деформационно-термическую обработку предложенных сплавов.

8. Успешно опробована предложенная технология получения слитков из сплава АЛТЭК методом непрерывного горизонтального литья в цехе опытного производства ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС». Показано, что можно получить слиток с заданной структурой при следующих режимах литья:  $\phi$  слитка 45 мм,  $T_{Me}$  850 – 870 °С,  $V_{\text{литья}}$  200 - 330 мм/мин, шаг вытяжки 20-25 мм,  $\tau_{\text{паузы}}$  4,5 – 6 с.



## 9 Список использованной литературы

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: перевод с английского. - М.: Металлургия, 1979. - 483с.
2. Диаграммы состояния металлических систем. - М.: ВИНТИ, Вып. 1955–1995 гг.
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1996-2000 г.
4. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: перевод с английского. – М.: Металлургия, 1970. т. 1 – 448 с., т. 2 – 445 с.
5. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. - М.: ВИЛС, 1995. - 341 с.
6. N.A. Belov, A.V.Khvan The ternary Al-Ce-Cu phase diagram in the Al-rich corner // *Acta Materialia*. – 2007. - vol.55. - p. 5473-5482.
7. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. – М.: МИСиС, 2005. - 376 с.
8. Lijun Zhang, Yong Dua, Ingo Steinbach, Qing Chen, Baiyun Huang, Diffusivities of an Al-Fe-Ni melt and their effects on the microstructure during solidification // *Acta Materialia*. – 2010. - vol.58. - p. 3664–3675.
9. Воронцова Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. – М.: Энергия, 1971. - 224 с.
10. Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. - М.: Металлургия, 1984.
11. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: перевод с английского. - М.: Металлургия, 1979. - 637с.
12. Toropova L.S, Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V. Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium. Structure and Properties // *OPA*. Amsterdam. - 1998.

13. Phillips H.W.L. Annotated equilibrium diagrams of some aluminium alloys systems // Monograph and report series. The institute of metals. London. - 1959. - №25, p. - 121.
14. Yucel Birol, Impact of homogenization on recrystallization of a supersaturated Al–Mn alloy // Scripta Materialia. – 2009. - vol.60. - p.5-8.
15. Belov N.A., Eskin, D.G., Aksenov A.A. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys // Elsevier. – 2005. – p.414.
16. Wang Q., Praud M., Needleman A., Kim K., Griffiths J., Davidson C., Caceres C., Benzerga A. Size effects in aluminium alloy castings // Acta Materialia. – 2010. - vol.58. - p.3006-3013.
17. Альтман М.Б., Андреев А.Д., Арбузов Ю.П. и др. Применение алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. - 344с.
18. ГОСТ 20967-75. Катанка из алюминиевого сплава. Технические условия. . – М.: Издательство стандартов, 1975. – 16с.
19. Changa H., Kellya P., Shib Y., Zhanga M. Effect of eutectic Si on surface nanocrystallization of Al–Si alloys by surface mechanical attrition treatment // Materials Science and Engineering A. – 2011. - vol.530. - p. 304–314.
20. Mohamed A., Samuel F., Alkahtani S. Microstructure, tensile properties and fracture behavior of high temperature Al–Si–Mg–Cu cast alloys // Materials Science and Engineering A. – 2013. - vol.577. - p. 64-72.
21. Хэтч Дж. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Перевод с английского. - М.: Металлургия, 1989.
22. Колобнев И.Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1973. - 320 с.
23. Talamantes-Silvaa M., Rodríguezb A., Talamantes-Silvab J., Valtierra S., Rafael Colása Characterization of an Al–Cu cast alloy // Materials Characterization. – 2008. - vol.59. - p. 1434–1439.
24. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. - М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 392 с.

25. Bo Lin, WeiWen Zhang, ZhaoHui Lou, DaTong Zhang, YuanYuan Li Comparative study on microstructures and mechanical properties of the heat-treated Al–5.0Cu–0.6Mn–xFe alloys prepared by gravity die casting and squeeze casting // Materials and Design. – 2014. - vol.59. - p. 10–18.
26. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. - М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
27. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справ. изд. / - М.: Наука, 1977. -228 с.
28. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
29. ГОСТ 4784-97.Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. - М.: Стандартиформ, 2009.
30. Елагин В.И., Ливанов В.А Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справ.изд. / - М.: Металлургия, 1984, -408 с.
31. ОСТ 1 90048-90 Сплавы алюминиевые деформируемые. Марки, 2007.
32. Алиева С.Г., Альтман М.Б. Промышленные алюминиевые сплавы. - М.: Металлургия, 1984. -528 с.
33. Белов Н.А., Авксентьева Н.Н. Количественный анализ фазовой диаграммы Al–Cu–Mg–Mn–Si применительно к промышленным алюминиевым сплавам 2xxx серии // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. - №7. - С.16-21.
34. Patent EP 0 787 811 A1. Toshiya C., Ikeda,K., Miyazaki High-strength heat-resistant aluminium alloy, conductive wire, overhead wire and method of preparing the aluminium alloy, publication 06.08.1997
35. Свищев Г.П. Алюминиевые сплавы. - М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. -736 с
36. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 8 с.
37. ГОСТ 13843-78. Катанка алюминиевая. - М.: ИПК. Издательство стандартов, 1985. – 19 с.

38. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография. - М.: МИСиС, 1994. - 480 с.
39. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов. 3-е изд. перераб. и доп. - М.: МИСиС, 1999.
40. Захаров М.В., Лисовская Т.Д., Влияние различных элементов на электропроводность, твердость и температуру рекристаллизации алюминия марки АВ // Известия вузов «Цветная металлургия». – 1965. - № 3.
41. Крупотхин Я., Гохштейн М. Влияние малых добавок церия, железа, кобальта и никеля на механические свойства и электропроводность алюминия // Металловедение и термическая обработка металлов. 1966. - № 8.
42. Knych T., Jab onski M., Smyrak B.: New aluminium alloys for electrical wires of fine diameter for automotive industry // Archives of Metallurgy and Materials. – 2009. – 3 (54).
43. Uliasz P., Knych T., Mamala A., Smyrak B. Investigation in properties design of heat resistant AlZrSc alloy wires assigned for electrical application // Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties. 2008. - p. 248-255.
44. Патент РФ 2039115. Белов Н.А., Золоторевский В.С., Лузгин Д.В. Литейный сплав на основе алюминия АНЖ1, заявка 92009436 от 03.12.92.
45. Матвеев Ю.В., Гаврилова В.П., Баранов В.В. Легкие проводниковые материалы для авиапродов // Кабели и провода. -2006. - № 5 (300). - С.22-23.
46. Добаткин В.И., Федоров В.М., Бондарев Б.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием переходных металлов // Технология легких сплавов. 2004. - №3. - с. 22–29.
47. Федоров В.М. Новые жаропрочные алюминиевые сплавы, легированные малорастворимыми переходными металлами // Технология легких сплавов. 1993. - №2. - с. 67–81.
48. Федоров В.М. Некоторые особенности легирования алюминиевых сплавов переходными металлами в условиях метастабильной кристаллизации. // Авиационная промышленность. 1980. - №12. - с.42–45.

49. Белов Н.А. Структура и упрочнение литейных сплавов системы алюминий-никель-цирконий // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1993. - № 10. – с. 19–22.
50. Патент РФ № 2441090. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Проводниковый термостойкий сплав на основе алюминия с добавкой циркония (АЦр1Е), публикация 27.01.2012
51. Алюминиевый композитный усиленный провод – новое изобретение для высоковольтных воздушных ЛЭП // *Энергоэксперт*, 2007. - №3. - с.60–62.
52. Patent US 4402763. Kenichi S., Kazuhisa Y., Yasumasa H., Takasi K., Minoru Y. High conductive heat-resistant aluminum alloy, publication 09.06.1983.
53. Patent EU Patent EP 0781811A1, publication 06.08.1997.
54. Белов Н.А., Алабин А.Н. Сравнительный анализ легирующих добавок применительно к изготовлению термостойких проводов на основе алюминия // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2011. - №9. - с.54-58.
55. Alabin A., Belov N. Effect of Iron and Silicon on Strength and Electrical Resistivity of Al-Zr Wire Alloys // *WILEY*. 2012. - p.1539-1544.
56. Прохоров А.Ю., Белов Н.А., Алабин А.Н. Особенности технологии плавки и литья слитков проводниковых алюминиево-циркониевых сплавов в промышленных условиях // *Литейщик России*. 2010. - №4. - с.30-34.
57. Patent PCT/RU2012/001027. Belov N.A., Alabin A.N. Heat resistant aluminum base alloy and wrought semifinished product fabrication method, publication 06.12.2012.
58. Алабин А.Н., Яковлев А.А., Белов Н.А. Влияние деформационно-термической обработки на свойства Al-Zr-Sc сплавов // *Научное обозрение*. 2012. - № 5. - с. 22-26.
59. Belov N.A, Alabin A.N, Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys // *Journal of Material Science*. 2006. - № 41. - p.5890-5899.

60. Sung-Hwan C., Si-Young S., Hyun-Joo C., Young-Ho S., Bum-Suck H., Kee-Ahn L. High temperature tensile deformation behavior of new heat resistant aluminum alloy // *Procedia Engineering*. 2011. - № 10. - p. 159–164.
61. Белов Н.А., Алабин А.Н., Истомин-Кастровский В.В., Степанова Е.Г. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатаных листов Al-Zr сплавов // *Изв. вузов. Цв.металлургия*. 2006. - № 2. – с. 60-65.
62. Белов Н.А., Алабин А.Н., Толеуова А. Сравнительный анализ термостойких проводниковых сплавов на базе систем Al-PЗМ и Al-Zr // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2011 - № 9. - с.54-58
63. Белов Н.А. Оптимизация структуры и состава конструкционных литейных алюминиевых сплавов эвтектического типа. Дисс. докт. тех. наук, – М., 1994. – 328 с..
64. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов // *Изв.вузов. Цв.металлургия*. 2009. - № 4. - с. 42-47.
65. Осинцев О.Е., Конкевич В.Ю. Высокопрочные быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы систем Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu // *Технология легких сплавов*. 2010. - №1. - с. 157-163.
66. Толеулова А.Р. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений алюминиевых сплавах нового поколения на базе системы Al-Cu-Mn-Zr. Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD). - Алматы, 2013. 137 с.
67. Быков В. А. Термодинамические исследования жидких растворов алюминий-скандий // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. 2010. - № 4.
68. Vlach M., Stulíková I., Smola B., Zaludová N., Cerná J. Phase transformations in isochronally annealed mould-cast and cold-rolled Al-Sc-Zr-based alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. - № 492. p. 143-148

69. Christian B. , David N., David C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // *Acta Materialia*. 2003. – № 51. p.4803-4814.
70. Christian B. , David N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$  precipitates // *Acta Materialia*. 2005. - № 53. - p.5415-5428.
71. Jones M.J. and Humphreys F.L. // *Acta Mater.* –№51. P. 2149-2159.
72. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок беспорядок в сплавах со сверхструктурами L12, L12(M), L12(MM), D1a. Томск: Изд-во науч.-техн. лит., 2007. - 265 с.
73. J. Røyset, N.Ryum Scandium in aluminum alloys // *International Materials Reviews*. 2005. - № 1 (50).
74. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of  $Al_3Sc$  precipitates in Al(Sc) alloys // *Acta mater*. 2001. - № 49. - p. 1909-1919.
75. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия // *Цветные металлы*. 2007. - №2. – с. 99-106.
76. Белов Н.А., Истомин-Кастровский В.В., Наумова Е.С. Исследование распада аномально пересыщенных твердых растворов в литых сплавах на основе алюминия, легированных цирконием // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 1996. - № 4. –с. 45-50.
77. Belov N.A. Aluminium casting alloys with high content of zirconium // *Materials Science Forum*. 1996. - № 217-222. - p. 293-298.
78. Forbord, Lefebvre W., Danoix F. // *Scr. Mater*. 2004. - №51. - p. 333-337
79. Hyde K.B., Norman A.F., Prangnell P.B. // *Mater. Sci. Forum*. 2002. - № 396-402. - p. 39-44.
80. Drits M.E., Pavlenko S.G., Toropova L.S. // *Sov.Phys. Dokl*. 1981. - № 26 (3). - p. 344-346.
81. Harada Y. and Dunand D.C. // *Scripta Mater*. 2003. - №.48. - p. 3633-3640.

82. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник для вузов. - 2-е изд., доп. и перераб. - М.: «МИСИС», 1996. – 504с.
83. Галдин Н.М., Чернега Д.Ф., Иванчук Д.Ф. Цветное литье: Справочник/ - М.; Машиностроение, 1989. - 528 с.
84. Гини Э.Ч., Зарубин А.М., Рыбкин В.А. Технология литейного производства: Специальные виды литья: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 352 с.
85. Фетисов Г.П., Карпман М.Г. Материаловедение и технология металлов: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2001 - 630 с.
86. Марукович Е.И., Станюленис О.О., Патук Е.М. Технология литья и металлургии: к 40-летию Института технологии металлов НАН Беларуси. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 178 с.
87. Марукович Е.И. Повышение качества непрерывнолитых заготовок и эффективности процесса (республиканская межотраслевая конференция)/ Под ред. Е.И.Маруковича. – Могилев, 1990. - 93 с.
88. Отчет ООО «Исследовательская группа «ИНФОМАЙН»: «Обзор рынка алюминиевой катанки в России, издание 2-е», 2013.
89. Шатагин О. А., Сладкоштеев В. Т., Вартазаров М. А., Козаченко С. М., Терехов В. Н., Горизонтальное непрерывное литье цветных металлов и сплавов. - М.: «Металлургия», 1974. - 176 с.
90. Чухров М.В., Вяткин И.П. Непрерывного горизонтальное литье слитков металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1968. - 140 с.
91. Информация с сайта <http://www.vniimetmash.ru>
92. Информация с сайта <http://www.itm.by>
93. Информация с сайта <http://www.southwire.com>
94. Информация с сайта <http://www.properzi.com>
95. Брокато К. М., Кисетти А. Метод Проперци для литья чушек из первичного и вторичного алюминия // Цветные металлы. 2014. - №5.



96. Методические указания к практическим занятиям по курсу Литейные сплавы и плавка. Расчет шихты для плавки литейных сплавов. Караганда. 2003.
97. ГОСТ 6008-90 Марганец металлический МН95, МН965, МН998, марганец азотированный. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов. 2002. – 7 с.
98. Цирконий йодистый. ТУ 95.46-82
99. Дриц М.Е. Свойства элементов: справочник. - М.: Металлургия, ГУП журнал «Цветные металлы». 1997. - 432 с.
100. Белов Н.А., Белов В.Д., Алабин А.Н., Мишуров С.С. Экономнолегированные алюминиевые сплавы нового поколения // Металлург. 2010. - №5. - с. 62-66.
101. Lae L., Guyot P., Sigli C. Cluster dynamics in AlZr and AlSc alloys // Materials Science Forum. 2004. - p. 281-286.
102. Пикунов М.В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок. – М.: МИСиС, 2005. – 416 с.
103. ГОСТ 15471-75. Полосы и ленты из бескислородной меди для электронной техники. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1999. – 11с.
104. ГОСТ Р 53777-2010. Лигатуры алюминиевые. Технические условия. - М.: Стандартинформ. 2012. – 14 с.
105. ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. - М.: Стандинформ. 2008. – 28 с.
106. ГОСТ 1497 - 84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. - М.: Стандартинформ. 2008. – 21 с.
107. ГОСТ 9012- 59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. - М.: Стандинформ. 2007. – 37 с.
108. Блюменауэр Х. Испытания материалов. Справочник. Перевод с немецкого. – М.: Металлургия. 1979. - 448 с.

109. ГОСТ 20018-74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1986. – 10 с.
110. Ковалев Н.А., Банников Е. А. Сварка. – М.: АСТ. 2014. – 448 с.
111. ГОСТ 14806-80. Дуговая сварка алюминия и алюминиевых сплавов в инертных газах. Соединения сварные. Основные типы, конструктивные элементы и размеры. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1990. – 32 с.
112. ГОСТ 10157-73. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия. - М.: Стандинформ. 2005. - 18 с.
113. ГОСТ 7871-75 Проволока сварочная из алюминия и алюминиевых сплавов. - М.: ИПК Издательство стандартов. 1990. - 12 с..
114. Информация с сайта <http://www.thermocalc.com>
115. Патент РФ № 2287600. Белов Н.А., Алабин А.Н. Материал на основе алюминия. Публикация 09.08.2005.
116. Патент РФ № 2446222 Белов Н.А., Алабин А.Н. Термостойкий сплав на основе алюминия и способ получения из него деформированных полуфабрикатов. Публикация 27.03.2012.
117. Патент РФ № 2013102128 Белов Н.А., Алабин А.Н. Термостойкий сплав на основе алюминия и способ получения из него деформированных полуфабрикатов. Публикация 18.01.2013.
118. Белов Н.А., Лаврищев Ю.В. Оптимизация состава и структуры жаропрочных литейных алюминиевых сплавов, легированных церием, железом, никелем и цирконием // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. - № 6. - с. 37-43.
119. Белов Н.А., Золоторевский В.С., Чеверикин В.В., Юрина Е.А. Влияние никеля на фазовый состав, упрочнение и литейные свойства алюминиевого сплава АЦ4Мг // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2004. - № 6. – с. 33–38.
120. N. A. Belov, A. N. Alabin, A. Yu. Prokhorov, N. V. Skvortsov Effect of intermediate annealing on the resistivity and strength of wire from low-alloy aluminum alloys of the Al-Zr-Fe-Si system // Metal Science and Heat Treatment. 2012. - №. 54. - p. 3-4.

121. Neuberta V., Smola B, Stul'kov'a B., Bakkar A., Reuter J. Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of dilute Al–Sc–Zr alloy prepared by powder metallurgy // *Materials Science and Engineering A*. 2007. - № 464. p. 358-364.
122. Srinivasarao B., Suryanarayana C., Oh-ishi K., Hono K. Microstructure and mechanical properties of Al–Zr nanocomposite materials // *Materials Science and Engineering A*. 2009. - № 518. p. 100-107
123. Robso J.D., Prangnell P.B. Modelling Al<sub>3</sub>Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2003. - № 352. - p. 240-250.
124. Schobela M., Pongratz P., Degischer H. Coherency loss of Al(Sc,Zr) precipitates by deformation of an Al-Zn-Mg alloy // *Acta Materialia*. 2012. - № 60. - p. 4247-4254.
125. Яковлев А.А. Исследование и разработка технологии получения слитков алюминиевых сплавов на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc для получения термостойкой проволоки : выпускная квалификационная работа магистра. М., 2012. - 88 с.
126. Беляев А.И., Бочвар О.С. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочник. - М.: Металлургия. 1983. - 280 с.
127. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия // *Цветные металлы*. 2007. - № 2. - с.99-106.
128. Яковлев А.А. Исследование и разработка технологии получения деформируемых полуфабрикатов из нового термостойкого алюминиевого сплава на базе системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc // 67-е ежегодные дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции», - М.: Издательский дом МИСиС. 2012 г. – с. 189.
129. Яковлев А.А., Белов Н.А., Михайлина А.О. Разработка технологии производства катанки для проводников с повышенными эксплуатационными свойствами // *Сборник трудов 7-ой международной научно-практической*

конференции «Прогрессивные литейные технологии», - М.: Лаборатория рекламы и печати. 2013 г.

130. Belov N.A., Alabin A.N. Energy Efficient Technology for Al-Cu-Mn-Zr Sheet Alloys // Materials Science Forum. 2013. -№. 765. – p. 13-17.

131. Толеуова А.Р., Белов Н.А., Смагулов Д.У., Алабин А.Н. Количественный анализ фазовой диаграммы Al-Cu-Mn-Zr как основы деформируемых жаропрочных алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. - № 8. - с. 27-31.

132. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Optimization of phase composition of Al-Cu-Mn-Zr-Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching // Journal of Alloys and Compounds. 2014. - № 583. - p. 206–213.

133. Røyset J., Ryum N.: Proc. 4th Int. Conf. on Aluminium alloys. 1994. - №1. - p. 194–201.

134. Торопова Л.С. Пересыщенные твердые растворы некоторых переходных металлов в алюминии // Цвет. металлургия. 1987. - № 12. - с. 17.

135. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия. 1978. – 647 с.

136. Ливанов В.А. Металлургические основы непрерывного литья. Труды конференции металлургов, НКАП, 1964.

137. Задиранов А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учеб. пособие. - М: МГИУ. 2008. - 193 с.

138. Пикунов М.В, Беляев И.В., Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. - Владимир, 2002. - 214 с.

139. Матвеева И.А. Исследование и разработка технологии производства алюминиевой катанки с добавкой циркония способом непрерывного литья и прокатки с целью получения из нее термостойких проводов ЛЭП: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2014. – 149 с.

140. Sigli C. Zirconium Solubility in Aluminum Alloys // ICAA9. 2004. – p. 1353-1358.

141. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K., Precipitation kinetic of  $Al_3(Sc,Zr)$  dispersoids in aluminium, // J. Alloys Compd. 2009. -№ 470. p. 107-110.
142. Knipling K., Dunand D., Seidman D. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375-425 °C // Acta Mater. 2008. № 56. p. 114-127.
143. Белов Н.А., Алабин А.Н, Прохоров А.Ю, Скворцов Н.В. Влияние промежуточного отжига на электросопротивление проволоки низколегированных алюминиевых сплавов системы Al-Zr-Fe-Si // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. - № 4. – с. 14-19.
144. Катрюк В.П., Рудницкий Э.А. Технология прокатного производства: методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов специальности «Обработка металлов давлением» – Красноярск: Сиб. федер. университет. 2011. – 39 с.
145. Загиров Н.Н., Константинов И.Л., Иванов Е.В. Теория процессов прокатки, прессования, волочения: пособие для практических занятий – Красноярск: Сиб. федер. университет. 2008. – 81 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Технологический регламент на получение слитков из алюминиевого сплава АЛТЭК

НИТУ «МИСиС»	СЛИТКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЛТЭК ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ	Проект
Выпуск 1		стр. 1 из 15

<b>Согласовано:</b> Генеральный директор ООО «Механика»  «___» _____ 2015 г. 	<b>Утверждаю:</b> Проректор по науке и инновациям НИТУ «МИСиС»  _____ 2015 г. 
--	---

**СЛИТКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЛТЭК  
ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**

Дата введения 17.02.2015  
Срок действия неограничен

<b>Разработаны:</b>	
Проф., д.т.н. _____	Белов Н.А.
Аспирант _____	Яковлев А.А.

Москва, 2015 г.



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о регистрации ноу-хау № 59-004-2014 ОИС



### **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Технология получения слитков алюминиевых  
сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc с целью  
получения из них деформируемых  
полуфабрикатов***


Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Яковлев Александр Алексеевич  
Белов Николай Александрович  
Алабин Александр Николаевич**



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 59-004-2014 ОИС от « 24 » декабря 2014 г.

Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/