

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

Главатских Мария Владимировна

НОВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Cu С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ

Научная специальность 2.6.1 — «Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н., доцент Поздняков Андрей Владимирович

Москва - 2025

Введение

Актуальность работы

Алюминиевые сплавы широко применяются в промышленности благодаря хорошему комплексу механических, физических, коррозионных и технологических свойств. При этом практически нет сплавов, которые одновременно обладали бы высокими литейными свойствами, технологичностью при обработке давлением и повышенными прочностными характеристиками. Так сплавы системы Al-Si имеют наилучшие литейные свойства, но невысокую прочность особенно при повышении температуры. Недостаток сплавов матричного типа, т.е. практически всех остальных алюминиевых сплавов, кроме низких литейных свойств, их невысокая жаропрочность.

Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu имеют низкую технологичность при литье, жаропрочность и коррозионную стойкость. Такие недостатки необходимо устранять как для литейных, так и для деформируемых сплавов. Литейные и деформируемые-свариваемые сплавы системы Al-Zn-Mg обладают повышенной технологичностью при литье и сварке плавлением, но уступают по прочностным характеристикам. Согласно литературным данным максимальная прочность достигается при высоком соотношении Zn/Mg, но при этом технологичность при литье и коррозионная стойкость весьма низки.

Развитие техники требует материалов с более высоким уровнем свойств, чем могут обеспечить стандартные промышленные сплавы. Литейные сплавы повышенной прочности необходимы, в частности, для аддитивных технологий, например, селективного лазерного плавления. Решая задачи повышения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов, в прошлом веке был создан ряд материалов с малой добавкой Sc, однако, эта малая добавка в десятых долях процента увеличивает цену полуфабрикатов более чем на порядок. В настоящее время необходим поиск альтернативных легирующих элементов и систем легирования, обеспечивающих уровень свойств скандий-содержащих сплавов, но исключающих использование скандия или минимизирующих его содержание. Добавка скандия вместе с цирконием в алюминиевые сплавы обеспечивает термически стабильное дисперсионное упрочнение в процессе отжига слитков. Многолетние исследования показали, что ряд редкоземельных металлов, таких как иттрий, эрбий, иттербий, гадолиний, гафний и т.д., как замена дорогостоящего скандия могут обеспечивать аналогичный эффект упрочнения. Кроме того, Y, Er, Yb, Gd были представлены не как малые добавки, а как основные легирующие элементы, выполняющие три эффективные роли в обеспечении высокого уровня эксплуатационных

характеристик алюминиевых сплавов. Данные элементы совместно с цирконием и титаном приводят к дополнительному модифицированию зеренной структуры (1); совместно с медью образуют дисперсную термически стабильную эвтектику (2), повышая технологичность при литье и внося вклад в прочность; совместно с цирконием повышают прочностные характеристики за счет образования дисперсоидов при гомогенизации перед закалкой слитков (3). Разработка новых сплавов с заданными свойствами требует понимания процессов формирования структуры на всех этапах технологических процессов и зависимости структурных параметров от состава.

Цель работы состоит в установлении закономерностей структурообразования при литье и термомеханической обработке сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu легированных иттрием или эрбием для создания новых высокотехнологичных и жаропрочных литейных и деформируемых материалов.

Основная задача диссертационного исследования заключается в определении закономерностей формирования структуры при кристаллизации, термической, деформационной обработках сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu с редкоземельными металлами иттрием или эрбием в области соотношения Zn/Mg равного 1 и дополнительно легированных Zr, Mn, Cr с целью разработки сплавов, имеющих высокие литейные свойства, технологичность при обработке давлением и повышенные механические характеристики при комнатной и повышенной температурах.

Для решения задачи разработки новых высокотехнологичных материалов проведено комплексное исследование, включающее анализ фазовых равновесий при кристаллизации, особенности эволюции литой структуры в процессе гомогенизационного отжига перед закалкой и последующего старения, а также в процессе термомеханической обработки, начиная с базовых сплавов заканчивая сложнолегированными композициями. Проведен анализ влияния примесей железа и кремния и легирующих элементов на фазовый состав, эффект упрочнения при термической и деформационной обработках, технологичность при литье и обработке давлением, коррозионные свойства. Выявлены наиболее перспективные композиции для разработки новых высокотехнологичных сплавов и определен комплекс их механических, физических и технологических свойств.

Научная новизна

1. 1. Установлено, что в сплавах Al-Zn-Mg-Cu легированных иттрием или эрбием примесь железа до 0,15% полностью растворяется в фазе $Al_8Cu_4Y(Er)$ кристаллизационного происхождения. Примесь кремния в том же количестве приводит к образованию фазы Mg_2Si , не образуя игольчатых частиц фаз с иттрием или эрбием.

Иными словами примеси железа и кремния не являются вредными при легировании сплавов иттрием или эрбием.

2. Легирование марганцем сплавов $\text{Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-Y(Er)}$ приводит к повышению твердости в закалённом состоянии за счет дисперсоидов фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, но снижает эффект от старения из-за связывания части меди и цинка в нерастворимую фазу кристаллизационного происхождения $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y(Er)}$, в которой растворяется до 12% Zn.

3. В исследованных сплавах Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) в процессе кристаллизации основные твердорастворные упрочнители Zn/Mg/Cu образуют фазу T(Al,Zn,Mg,Cu) кристаллизационного происхождения, которая при гомогенизации ($465\text{--}480^\circ\text{C}$) либо трансформируется в фазу $\text{S(Al}_2\text{CuMg)}$ (при более чем 3% Zn/Mg/Cu каждого) либо полностью растворяется (при менее чем 3% Zn/Mg/Cu каждого). Полное растворение T фазы приводит к повышению температуры солидуса сплавов до 530°C , что повышает технологичность при прокатке, за счет возможности повышения температуры горячей деформации. Применение второй высокотемпературной ступени гомогенизации к сплавам с 3% Zn/Mg/Cu и меньше приводит к фрагментации и сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения и повышению пластичности сплавов.

4. Образование более дисперсных выделений $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{(Y,Zr)}$ и $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{(Er,Zr)}$ в сплавах Al-Zn-Mg-Cu при легировании Y(Er) приводит к формированию микрозеренной структуры в процессе отжига после прокатки. Дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок за счет дисперсоидов E ($\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$), образованных при гомогенизации слитков.

5. Ретроградное (трехступенчатое) старение сплавов $\text{Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er)-Cr}$ позволяет сочетать в новых литейных и деформируемых композициях высокую прочность и коррозионную стойкость за счет перераспределения продуктов старения на границах зерен.

Практическая значимость

1. Деформируемые сплавы $\text{Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-Y(Er)}$ после закалки с 465°C и старения при 120°C имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем в плакированных листах высокопрочного сплава В95А и прутках свариваемых сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава В95.

2. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам $\text{Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr}$ и $\text{Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr}$. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не

уступая после старения сплавам AM5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает предел прочности 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см².

3. Новые деформируемые сплавы с 2,5% Zn/Mg/Cu имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость). Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см².

4. Новые композиции демонстрируют высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, высокую износостойкость (выше сплава АК7ч). Плотность литейных сплавов составляет примерно 2,8 г/см³, а деформируемых – 2,73-2,78 г/см³. Сплав Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина А12ММгН, а термическое расширение сплава Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr находится на уровне силумина АК7ч. Основные результаты разработок защищены патентом РФ № 2838533.

Положения выносимые на защиту

1. Особенности формирования микроструктуры, фазового состава и свойств новых литейных и деформируемых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) при легировании Zr, Mn, Cr, термической и деформационной обработках;

2. Химические составы и режимы термической и деформационной обработок новых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) обеспечивающие достижение высокого уровня технологичности при литье, прочности, жаропрочности, износостойкости, коррозионной стойкости.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке плана работы, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей и тезисов докладов.

Апробация работы

Основные результаты диссертации представлены в 9 статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список ВАК, а также представлены на 14 российских и международных конференциях и в тезисах докладов, также на составы

и режимы получения сплавов зарегистрирован патент РФ № 2838533. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Y(Er) (варианты)».

1. Аналитический обзор литературы

Алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu относятся к группе высокопрочных деформируемых и имеют большую промышленную востребованность. Сплавы данной системы обладают высокими характеристиками прочности при этом имеют невысокие показатели коррозионной стойкости, жаропрочности, а также низкую технологичность при литье. Известно, что, варьируя содержание основных легирующих элементов в системе Al-Zn-Mg-Cu, можно добиться повышения литейных свойств и коррозионной стойкости, а также термической стабильности. Помимо основных легирующих элементов на свойства сплавов будет влиять введение дополнительных элементов (малых добавок). В частности, добавка редкоземельных металлов (РЗМ) в особенности циркония приводит к образованию термически стабильных дисперсоидов, а легирование эвтектикообразующими элементами способно повысить литейные свойства и увеличить механические характеристики при повышенных температурах. Такое же, но комплексное воздействие на фазовый состав и микроструктуру оказывает легирование иттрием или эрбием. Влияние на фазовый состав и свойств сплава оказывают примесные элементы, такие как Fe и Si, поэтому важно контролировать их содержание. Аналитический обзор литературы отражает особенности влияния основных и дополнительных легирующих элементов на фазовый состав и свойства алюминия и современные тенденции в разработке новых высокотехнологичных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu. По аналитическому обзору сделаны следующие выводы:

1. На основе аналитического обзора литературы можно сделать вывод, что для эффективного упрочнения сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu должны содержать Sc, Zr и Ti для образования дисперсоидов типа $L1_2$. РЗМ, такие как Er и Y, могут эффективно заменить Sc, даже превосходя его эффект. Иттрий и эрбий в сочетании с Zr образуют дисперсоиды фазы $Al_3(Zr, PZM)$ значительно подавляя рекристаллизацию и измельчая размер зерна сплава.

2. Помимо малых добавок на повышение прочности и коррозионной стойкости сплава также влияет режимы термической обработки. Сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu могут подвергаться высокотемпературной многоступенчатой гомогенизации, которая способствует полному растворению неравновесных избыточных фаз, что приводит к

образованию пересыщенного твердого раствора. При последующем старении происходит выделение многочисленных дисперсных частиц внутри алюминиевого твердого раствора, что значительно усиливает упрочнение сплава. Ретроградное старение повышает коррозионную стойкость сплавов, при этом уровень прочностных свойств существенно не изменяется.

3. Также увеличению механических свойств способствует оптимально подобранный режим деформационной обработки сплавов. Прокатка в несколько проходов с малой деформацией способствует измельчению зерна, увеличению плотности дислокаций, что значительно повышает прочность сплава.

2 Объекты и методики исследований

Составы исследуемых сплавов на основе систем Al-Zn-Mg-Cu-Y и Al- Zn-Mg-Cu-Er представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Ti	Cr	Fe и Si	Y	Er
AlZnMgCu	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	-	-
AlZnMgCuY	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	-	0,4
AlZnMgCuEr	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	1	-
AlZnMgCuMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	-	-
AlZnMgCuYMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	-	0,4
AlZnMgCuErMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	1	-
Al4Zn4Mg4Cu	3,6-3,8	3,5-3,8	3,5-4,4	0,2	-	0,1	-	по 0,15	-	-
Al4Zn4Mg4CuY	4,1	3,7-3,8	4,0-4,2	0,2	-	0,1	-		1,1	-
Al4Zn4Mg4CuEr	4,0-4,3	3,8-4,0	3,8-3,9	0,2	-	0,1	-		-	1,8- 2,1
Al3Zn3Mg3Cu	2,6-3,0	2,6-2,7	2,9-3,1	0,2	-	0,1	-		-	-
Al3Zn3Mg3CuY	3,0-3,3	2,8-3,0	2,8-3,0	0,2	-	0,1	-		0,4- 0,6	-
Al3Zn3Mg3CuEr	2,8-3,0	2,7-3,0	2,9-3,0	0,2	-	0,1	-		-	1,4
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	2,9-3,1	2,9-3,1	3,2-3,4	0,2	-	0,1	0,2		0,9- 1,1	-
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	3,0-3,5	2,9-3,1	3,1-3,8	0,2	-	0,1	0,2		-	1,5- 1,8
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,6-2,8	2,6	2,5-2,8	0,2		0,1	0,2		0,3- 0,6	
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	2,5-2,7	2,5-2,6	2,5-2,8	0,2		0,1	0,2			1,1- 1,6

Сплавы, представленные в таблице 2.1, были получены из Al (99,9%) или Al (99,7 %), Zn (99,7 %), Mg (99,5 %), Cu (99,5 %), а также лигатур Al - 10Er, Al - 10Y, Al - 5Zr, Al - 10Cr, Al - 5Ti - 1B в печи сопротивления на воздухе. Для определения фазовых равновесий и анализа неравновесной кристаллизации исследуемых сплавов проводили

термодинамические расчеты при помощи программы Thermo-Calc с использованием базы данных TTAL5. С помощью приложения Sheil был произведен расчет неравновесной кристаллизации, определен эффективный интервал кристаллизации (ЭИК). Показатель горячеломкости (ПГ) определен по карандашной пробе, заливкой в стальную разъемный кокиль. Подготовка образцов для исследования микроструктуры и оценки зеренной структуры с помощью оптического микроскопа (ОМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) произведена на шлифовально-полировальной установке Struers Laborol. Оценку зеренной структуры сплавов в литом и деформированном состоянии проводили в поляризованном свете в ОМ Neophot 30 и Zeiss Axiovert 200M, а также детектором дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) в СЭМ. Микроструктура и идентификация фаз были подробно исследованы в СЭМ TESCAN VEGA 3LMH. Идентификация фаз СЭМ была выполнена с использованием детектора рентгеновской дифракции электронов (EDX) X-max 80. Для изучения тонкой структуры образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL 2000-EX с ускоряющим напряжением 120 кВ. Для идентификации фаз также проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре Bruker D8 Advance с монохроматическим Cu-K α излучением, с шагом $2\Theta=0,05^\circ$ при экспозиции 35 с. Дифференциальный термический анализ на калориметре Setaram Labsys DSC-1600 использовался для определения температур ликвидуса, солидуса и фазовых превращений сплавов. После гомогенизации при 480 - 520 °С и закалки в воде слитки толщиной 20 мм прокатаны в горячую при 450-500 °С до 2 (5) мм, а затем в холодную при комнатной температуре до толщины 1 мм. Далее полученные листы сплава отжигали при температурах в диапазоне 150–500 °С в течение различного времени для анализа зеренной структуры и определения механических свойств. Испытания на растяжение проведены при различных температурах на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 Allround с тензомером. Твердость определяли методом Виккерса с использованием алмазного индентора. На индентор в форме четырехгранной пирамиды подавалась нагрузка в 5 кг в течение 15 секунд. Испытание на сжатие при температурах 350–500 °С со следующими скоростями деформации 0,01, 0,1, 1 и 10 с⁻¹ проводилось на испытательном комплексе Gleeble 3800. Трибологические испытания по определению коэффициента трения и приведенного износа проводили на высокотемпературном трибометре «CSM Instruments» по схеме «стержень— диск». Объектом воздействия на испытуемый материал был шарик из оксида алюминия диаметром 6 мм, на который подавали нагрузку 1 Н. Для определения шероховатости и исследования дорожек износа использовали оптический профилометр «WYKO NT 110». Испытания на коррозионную стойкость проводились в 3,5 % водном

растворе NaCl с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х с электрохимической ячейкой. В качестве электрода сравнения использовался электрод AgCl_2 , а в качестве противоиэлектрода – графитовый стержень, а в качестве рабочего электрода - образец диаметром 10 мм и длиной 60 мм. Испытания на межкристаллитную коррозию проводили в растворе состава: 3%-ный раствор хлористого натрия NaCl плюс 1% соляной кислоты HCl (30 г/л хлористого натрия плюс 10 мл/л соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³), температура раствора 18-25 °С, продолжительность испытания 24 ч. Линейный коэффициент термического расширения (КТР) определяли с использованием горизонтального дилатометра Linseis L75. Температура испытания составила от 20 до 350 °С, с ошибкой в определении не более $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3. Структура и свойства сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr-(0,8Mn) легированных иттрием или эрбием

При содержании цинка на уровне 3-7 % и магния 1-4,5 % в сплавах на основе системы Al-Zn-Mg-Cu обычно достигается максимальное упрочнение после закалки и старения. Однако сплавы с таким соотношением Zn/Mg (более 1) обладают низким сопротивлением коррозии и высокой склонностью к образованию горячих трещин.

Основываясь на ранее проведенных исследованиях содержание основным добавок цинка и магния выбрано по 4,5%. Медь в высокопрочных сплавах обычно вводят на уровне 1,5%, чтобы при гомогенизации она полностью переходила в алюминиевый твердый раствор (Al). В данной работе в базовый сплав введено 2,5% меди. Избыток меди необходим для сплавов с иттрием и эрбием для образования высокотемпературных эвтектических фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$. В соответствие с этим концентрации иттрия и эрбия выбраны 0,4 и 1% соответственно, для соблюдения атомного соотношения Cu/Y и Cu/Er равного 4. Цирконий, как известно существенно повышает ликвидус алюминиевых сплавов. Для определения содержания циркония проведен расчет политермического разреза Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-(0-0,25)Zr (Рисунок 3.1,а).

Согласно разрезу при увеличении содержания циркония с 0,05 до 0,2% ликвидус возрастает примерно с 680 до 800°С. Во избежание потерь легкоплавких элементов при выплавке сплавов концентрация циркония выбрана равной 0,2%, когда температура ликвидуса составляет 770°С. Согласно кривой неравновесной кристаллизации по модели Шайля (расчет в программе Thermo-Calc) в сплаве при кристаллизации образуются фазы Al_3Zr , (Al), S(Al_2CuMg) и T(AlZnMgCu). При этом доля эвтектики (Al)+S очень мала – около 2% (вставка на рисунке 3.1б). Марганец, как дисперсоидообразующий элемент, в алюминиевых сплавах обычно находится на уровне до 1%.

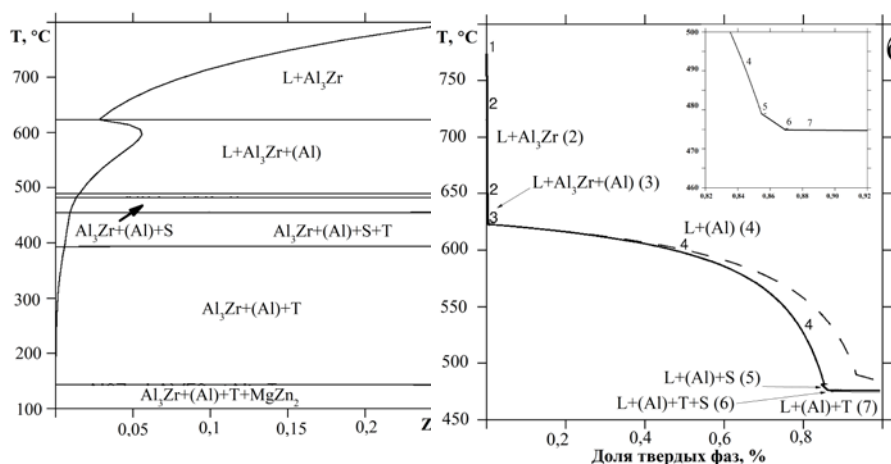


Рисунок 3.1.
 б) Политермический разрез
 Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-(0-
 0,25)Zr (а) и кривая
 неравновесной
 кристаллизации сплава Al-
 4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr
 (б) (пунктир на (б) –
 равновесная кривая)

В процессе гомогенизации сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr происходит растворение неравновесного избытка фазы Т и сопутствующее насыщение цинком, магнием и медью (Al). После трех часов выдержки структура практически не изменяется и содержание элементов в твердом растворе стабилизируется. При этом содержание основных твердорастворных упрочнителей в сплавах с иттрием и эрбием несколько меньше из-за образования при кристаллизации нерастворимых интерметаллидов. Параллельно в сплавах должна проходить гетерогенизация с выделением L1₂ дисперсоидов фаз Al₃(Zr) (расчеты в TC), Al₃(Y,Zr) и Al₃(Er,Zr). На рисунках 3.2-3.4 представлена эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr в процессе гомогенизации перед закалкой. В сплаве AlZnMgCuMn за счет растворения неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения концентрация Zn, Mg и Cu в (Al) увеличивается до 4,7-5,0; 3,5 и 1,1-1,4% соответственно. Фаза Т при этом полностью заменяется на S (Al₂CuMg), что хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов. При этом в равновесии с (Al) согласно расчетам при 465°C также присутствуют фазы Al₂₀Cu₂Mn₃, Al₃(Zr,Ti), которые должны выделяться из (Al) пересыщенного при кристаллизации Mn, Zr и Ti. На изображении СЭМ (рисунок 3.2) видно большое количество светлых дисперсных включений в матрице (Al). То есть, параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация.

В процессе гомогенизационного отжига сплавов AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr протекают такие же процессы. Содержание Zn, Mg и Cu в (Al) увеличивается до 4,5-4,7; 3,5-3,6 и 1,2-1,4% соответственно, за счет растворения Т фазы и трансформации в фазу S. В твердом растворе присутствует большое количество дисперсных частиц фаз, образованных за счет распада (Al). Основное отличие вносит наличие в растворе примерно 0,2% Y или Er, которые должны растворяться в частицах фазы Al₃Zr повышая плотность их выделения.

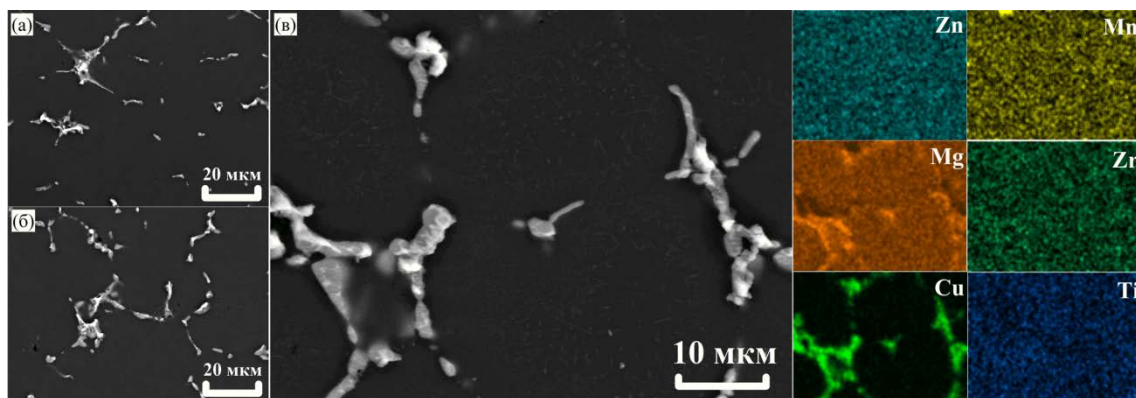


Рисунок 3.2. Микроструктура сплава AlZnMgCuMn после закалки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

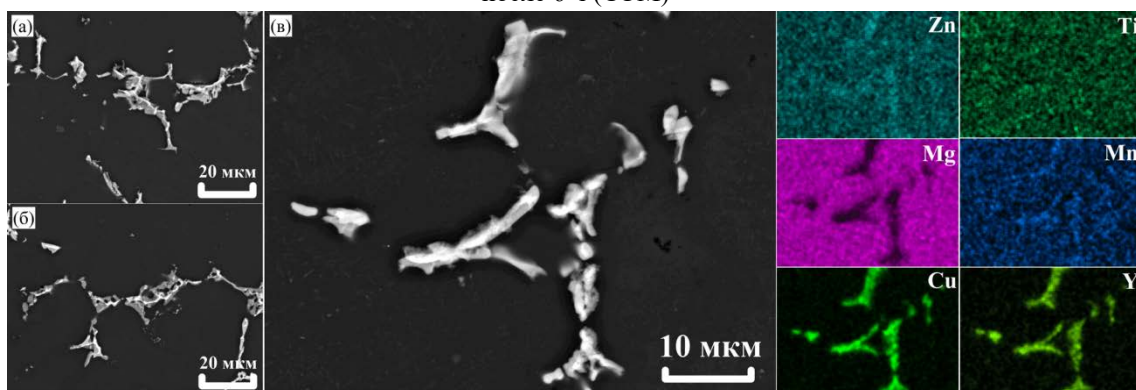


Рисунок 3.3. Микроструктура сплава AlZnMgCuMnY после закалки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

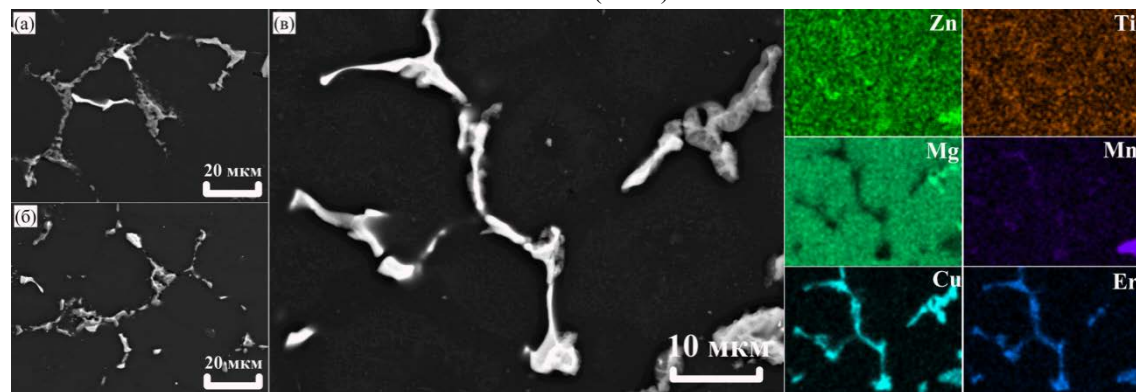


Рисунок 3.4. Микроструктура сплава AlZnMgCuMnEr после закалки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

Согласно расчетам в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu). В сплавах с марганцем из-за меньшего содержания легирующих элементов в (Al) должна образовываться меньшая объемная доля продуктов старения. Сформированные после закалки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 3 часов отличия в микроструктуре и составе (Al) в сплавах с марганцем и без него оказывают видимое влияние на кинетику старения сплавов (рисунок 3.5). После

трехчасовой гомогенизации при 465 °С и заковки твердость сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr составила 98HV, 91HV и 88HV соответственно. Последующее старение (пунктирные линии на рисунке 3.5) при температуре 150°С показывает большой прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом уровне твердости во всех сплавах.

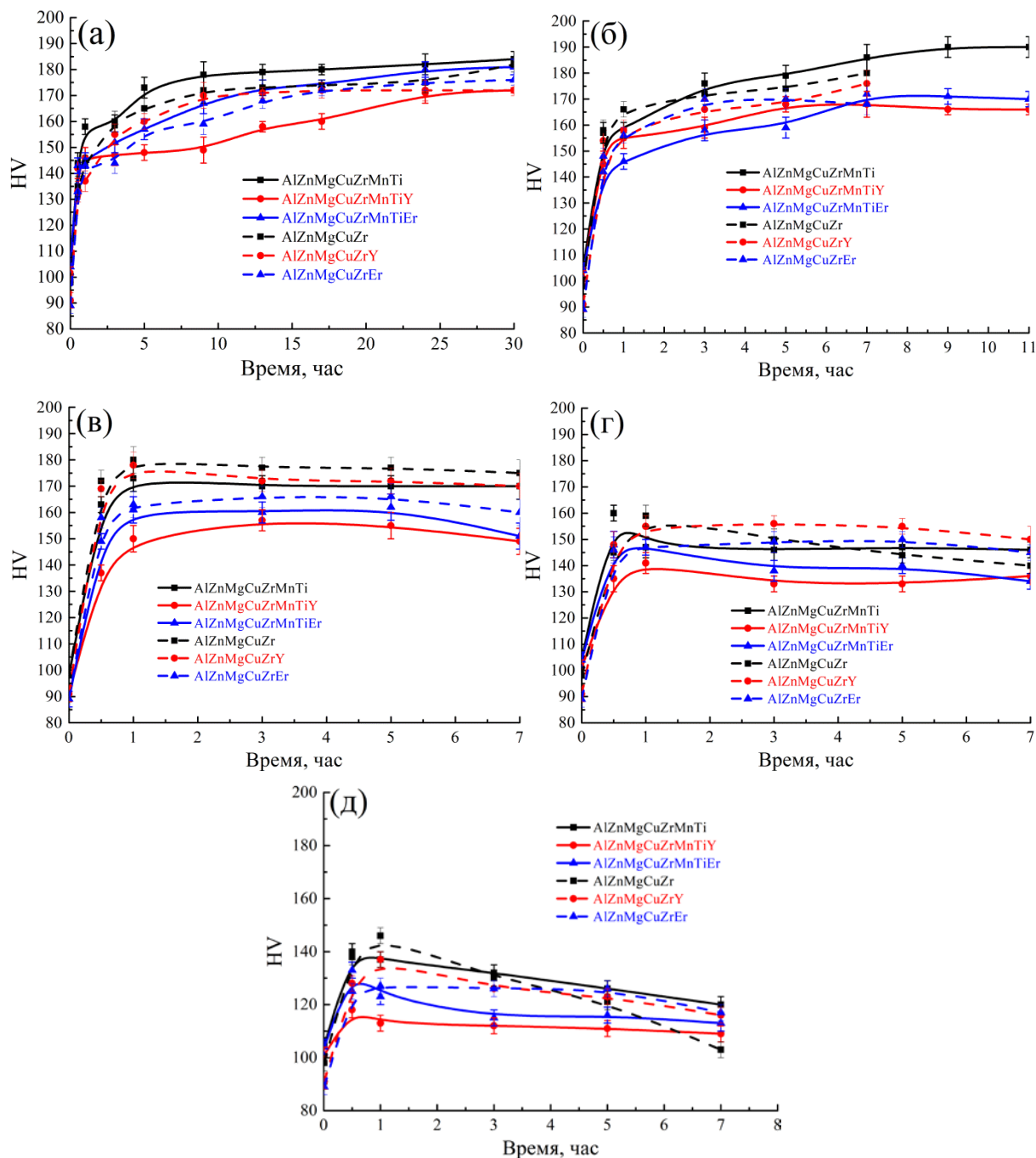


Рисунок 3.5. Зависимости твердости HV от времени старения после заковки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 3 часов (пунктирные линии для сплавов без марганца и титана): а - 120°С, б - 150°С, в - 180°С, г - 210°С и д - 250°С

Достижение пика твердости после старения при 180°C сокращается до 1-3 часов, при этом сплав с эрбием начинает уступать в величине упрочнения. Перестаривание при температурах 210 и 250°C протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), а во всех сплавах по основным элементам цинку, магнию и меди он одинаков, то различия в кинетике определяют дисперсоиды, образованные при гомогенизации перед закалкой. В сплавах с марганцем и титаном твердость после закалки составляет 105HV, 101HV и 104HV соответственно. Большая твердость обеспечена выделением дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ из пересыщенного при кристаллизации (Al), т.е. гетерогенизацией в процессе гомогенизационного отжига перед закалкой. При этом из-за меньшей легированности (Al) в сплавах AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr достигается меньший упрочняющий эффект от старения (сплошные линии на рисунке 3.5). Прирост твердости в сплавах с марганцем на 10-20HV меньше чем в сплавах без марганца и титана, но кинетика старения не имеет существенных отличий. Предел текучести на сжатие сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr при комнатной температуре находится на уровне 420-460 МПа. С повышением температуры испытания предел текучести снижается до 265—295МПа при 250°C. При этом сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести, что вероятно связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы. Однако сплавы с добавками отличаются лучшей технологичностью при литье – показатель горячеломкости по карандашной пробе их составил 14 мм против 16 мм у сплава без добавок. Легированные марганцем и титаном сплавы практически не уступают по уровню предела текучести, а при повышении температуры до 300-350°C даже наблюдается тенденция к превалированию.

Прокатку гомогенизированных при 465 °C в течение 3 часов слитков проводили при температуре 440°C с 20 до 2 мм и при комнатной температуре с 2 до 1 мм. Сплавы AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr не удалось прокатать в холодную, листы растрескивались. Из-за высокого содержания растворных упрочнителей и интерметаллидов кристаллизационного происхождения сплавы имеют низкую технологическую пластичность. В сплавах с марганцем примерно на 1% ниже количество Zn/Mg/Cu, что позволило получить 1 мм листы с конечной холодной прокаткой. По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном при 120-150 °C в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiEr имеют высокий предел текучести 417-456 МПа при низком относительном удлинении 2-5,2 %. При этом после закалки и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел

текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше, чем в плакированных листах сплава В95А и прутках сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава В95.

4. Структура и свойства сплавов $\text{Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr}$ легированных иттрием или эрбием

Основным недостатком сплавов исследованных в Главе 3 является низкая технологическая пластичность, связанная с высоким содержанием основных твердорастворных упрочнителей Zn/Mg/Cu . В сплавах с марганцем образование дополнительных интерметаллидов кристаллизационного происхождения связывает часть меди в фазу устойчивую к фрагментации, что также негативно сказывается на пластичности и упрочнении от старения. В данной связи дальнейшая оптимизация составов направлена на снижение содержания Zn и Mg , выведением марганца из состава, выплавкой на технически чистом алюминии марки А7 для определения влияния примесей. В результате в базовом сплаве AlZnMgCu снижено содержание Zn и Mg до 4%, а меди повышено с 2,5 до 4%, введен титан для модифицирования зерна, и получен сплав Al4Zn4Mg4Cu . Содержание циркония также ограничено сильным повышением ликвидуса, т.е. необходимостью повышать температуру плавки и литья выше 800°C , что повлечет потери легкоплавких магния и цинка при выплавке. В процессе неравновесной кристаллизации базового сплава Al4Zn4Mg4Cu образуются последовательно фазы Al_3Fe , Mg_2Si , $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$, $\text{T}(\text{AlZnMgCu})$ и MgZn_2 , в результате неравновесный солидус снижается и составляет 475°C . Проведен расчет показателя горячеломкости (ПГ) по величине расчетного ЭИК. Расчетный ПГ находится на уровне медистого силумина и нового литейного сплава АЦ7Мг3Н4. При этом дополнительное легирование базовых сплавов иттрием или эрбием приводит к увеличению доли эвтектики и, соответственно, к снижению ПГ, т.е. улучшению технологичности при литье. Экспериментально определённый ПГ для сплава Al4Zn4Mg4Cu составил 12–14 мм, а для сплавов с иттрием (Al4Zn4Mg4CuY) или эрбием (Al4Zn4Mg4CuEr) – 12 мм. Содержание иттрия и эрбия повышено до примерно 1 и 1,8% для образования дисперсной фазы $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$. Аналогичные расчеты проведены для сплава Al3Zn3Mg3Cu со сниженным до 3% содержанием Zn и Mg , повышенной медью до 3%. В процессе неравновесной кристаллизации сплава Al3Zn3Mg3Cu образуются последовательно фазы Al_3Fe , Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$, $\text{T}(\text{AlZnMgCu})$ и MgZn_2 , и неравновесный солидус составляет также 475°C . Расчетный ПГ сплава Al3Zn3Mg3Cu составил 14 мм, что близко к экспериментально определённому 14–16 мм. Для сплавов Al3Zn3Mg3CuY и

Al₃Zn₃Mg₃CuEr экспериментально определённый ПГ=14 мм. Содержание иттрия и эрбия в сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr повышено до примерно 1 и 1,8 %.

Температура солидуса сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr составляет 477°C. Два первых пика на кривых нагрева соответствуют плавлению фаз S и T, далее при температурах примерно 520-530°C плавятся фазы Al₃Fe и Mg₂Si, а для сплавов Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr следующие пики до 600°C соответствуют плавлению фаз с иттрием или эрбием. Плавление подразумевает протекание реакций обратных реакций при кристаллизации. На кривой нагрева слитка сплава Al₃Zn₃Mg₃Cu отмечено три пика при температурах 493, 525, and 540°C, соответствующие плавлению фаз T, Al₇Cu₂Fe, and Mg₂Si. Y- и Er-содержащие фазы в сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr плавятся в интервале температур 540-580°C. Небольшой пик при 477°C в сплаве Al₃Zn₃Mg₃CuEr соответствует плавлению фазы MgZn₂, что согласуется с расчетами. Образцы сплавов были гомогенизированы при 480°C в течение 3 часов. Неравновесная доля фаз T, S, and MgZn₂ растворилась в процессе гомогенизации. В сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr эти фазы растворились полностью, что привело к повышению их температуры солидуса до 533 °C.

В соответствие с солидусом 477°C сплавы Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr гомогенизировали при 465°C. Согласно расчетам в сплаве после гомогенизации и закалки должны присутствовать фазы S, Al₃Fe, Mg₂Si и Al₃(Zr,Ti). Микроструктурные исследования подтверждают результаты расчетов. Основная избыточная фаза T в слитке трансформируется в фазу S, подвергаясь при этом фрагментации, сфероидизации и росту с 1 мкм до 2-3 мкм после 6 часов гомогенизации. При этом (Al) насыщается основными твердорастворными упрочнителями. Параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов Al₃(Zr,Ti), выделения которых можно различить в матрице (Al).

В сплавах Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения T, S и Mg₂Si приводит к насыщению твердого раствора также после 6 часов гомогенизации. При этом содержание цинка и меди в растворе ниже, а магния выше, что связано с образованием нерастворимых при гомогенизации Y- и Er-содержащих фаз с медью, в которых также растворяется цинк. В сплаве Al₄Zn₄Mg₄CuY фаза T кристаллизационного происхождения трансформируется в фазу S, а в сплаве Al₄Zn₄Mg₄CuEr серые частицы обогащены Zn, Mg и Cu, т.е. T фаза сохраняется в структуре. Фазы, содержащие иттрий и эрбий Al₈Cu₄Y, (Al,Cu)₁₁Y, Al₈Cu₄Er и Al₃Er после гомогенизации не претерпевают изменений в морфологии, сохраняя форму разветвленных кристаллов. В матрице (Al) также отмечено наличие

дисперсных светлых включений, которые должны соответствовать дисперсоидам $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti,Y})$ и $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti,Er})$. Наличие в сплавах дополнительных дисперсоидообразующих элементов иттрия или эрбия должно повышать объемную долю выделений и уровень механических свойств. Так в закаленном после 6 часов гомогенизации при 465°C состоянии твердость сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ составляет 88 HV, а сплавов с добавками иттрия или эрбия – 100-101 HV.

В сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ фаза Т полностью трансформируется в фазу S, что согласуется с расчетами. Фазы S, Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$ должны быть в равновесии с (Al) при 480° . Фаза $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$ должна выделяться из пересыщенного при кристаллизации раствора в процессе гомогенизации. В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ частицы Y- и Er-содержащих фаз не претерпевают существенных изменений в морфологии, что в очередной раз подтверждает их высокую термическую стабильность. Фаза Т в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ полностью растворяется, что и приводит к повышению температуры солидуса. Сплавы $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ подвергали гомогенизации на второй ступени при температуре 520°C в течение 6 часов. После гомогенизации на второй ступени Y- и Er-содержащие фазы претерпели частичную фрагментацию и сфероидизацию (рисунок 4.1). Более компактная морфология должна обеспечить повышенную пластичность данным сплавам. Содержание магния в (Al) сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ меньше, чем в сплавах с иттрием и эрбием, что связано с присутствием в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ нерастворимой фазы S (Al_2CuMg). S фаза забирает на себя также медь, однако во всех сплавах содержание ее в твердом растворе одинаково, так как в сплавах с иттрием и эрбием медь идет на образование других нерастворимых фаз кристаллизационного происхождения. В дополнение иттрий и эрбий растворяясь в (Al) будут обеспечивать дополнительное дисперсионное упрочнение в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$.

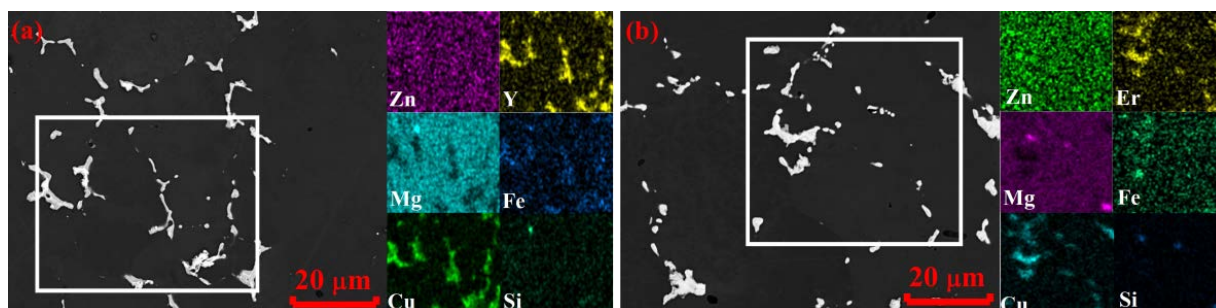


Рисунок 4.1. Микроструктура $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (c) после гомогенизации (480°C , 3 ч + 520°C , 6 ч) (СЭМ)

Согласно расчетам, в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т

(Al,Zn,Mg,Cu). Только в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ после 1-ступенчатой гомогенизации сформирован твердый раствор, который должен распадаться с образованием метастабильных модификаций фаз η (MgZn_2) (1,5-3 масс.%), S (0.4-1.3 масс.%), и T (5,7-6,3 масс.%). На временных зависимостях твердости при 120°C (кроме сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$) выделены 3 локальных максимума твердости. Процесс распада пересыщенного твердого раствора с упрочнением фазой T обычно протекает по следующим этапам: $(\text{Al}) \rightarrow \text{ЗГП} \rightarrow \text{T}'' \rightarrow \text{T}' \rightarrow \text{T}$. В данном случае каждый пик можно связать с образованием соответственно ЗГП и метастабильных модификаций T'' и T' . При увеличении температуры старения до 150 и 180 °C первый пик от ЗГП не выявляется, оставляя два пика, связанных с образованием T'' и T' . При этом для сплавов с иттрием и эрбием отмечено снижение времени достижения второго пика твердости, т.е. его сдвиг влево. Старение при 120 °C в течение 100 ч приводит к достижению максимальной твердости 185-186HV для сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$, обеспечивая упрочнение в 85HV большее чем в сплаве $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$. При увеличении температуры старения до 150 °C пик твердости сдвигается к 10-16 часам. При этом упрочнение в сплаве без добавок в 83 HV перекрывает упрочнение в сплавах с иттрием или эрбием, которое составляет 63-66 HV. При этом уровень твердости во всех сплавах примерно одинаков и составляет 163-172HV. Дальнейшее увеличение температуры старения приводит к уменьшению объемной доли продуктов старения и ускорению процесса роста фаз упрочнителей. В результате оба пика твердости находятся примерно на одном уровне, а абсолютные значения твердости стабилизируются на 155-165 HV. Наибольшее упрочнение от старения достигнуто в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ за счет образования метастабильных модификаций фаз η и S. Однако их более высокая эффективность наблюдается в основном при низких температурах старения 120 и 150 °C. После двухступенчатой гомогенизации, закалки старения сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ при 180-210 °C упрочнение за счет только T практически не уступает упрочнению в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$. В сплавах с иттрием, согласно расчетам, должна образовываться большая доля фазы T, что согласуется с большей твердостью после старения в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ чем в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$. Размер, объемная доля и распределение дисперсоидов в матрице после одна- и двухступенчатой гомогенизации могут отличаться и оказывать влияние на процесс старения.

Ввиду большого количества интерметаллидов в структуре сплавы $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$, $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ имеют очень низкую пластичность при комнатной температуре при достаточно высокой прочности в 421–477 МПа. При повышении температуры испытания до 200 °C пластичность сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ существенно

повышается, а предел текучести снижается до 339 МПа. В сплавах $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ ввиду большего количества крупных интерметаллидов пластичность сохраняется на низком уровне, а соответствующая меньшая доля (Al) обеспечивает меньший предел текучести в 316-324 МПа. После растяжения при 250 °С во всех сплавах удлинение существенно выше 1,5–4,5 %, а уровень предела текучести примерно одинаков и составляет 217-222 МПа. Иными словами легирование иттрием или эрбием обеспечивает меньшее разупрочнение при повышении температуры. Более однородная и компактная микроструктура в сплаве $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ обеспечивает большую 100-часовую прочность при 200 °С равную 142 МПа против 117-122 МПа для сплавов с иттрием или эрбием. Для сравнения все высокопрочные деформируемые и литейные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu имеют меньший уровень свойств при температурах 205-260 °С. Свойства сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$, $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ существенно ниже, но меньшее количество легирующих элементов обеспечивает существенно большую пластичность даже при комнатной температуре (1,4-3 % против 0,1-0,2 в сплавах с 4 % Zn/Mg/Cu). При этом наилучшая пластичность получена в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$, этот же сплав имеет максимальный предел длительной прочности. Для сравнения промышленный литейный сплав 771.0 ($\text{Al}_7\text{Zn}-0.9\text{Mg}-0.13\text{Cr}$) имеет существенно меньший предел текучести (185 МПа) после примерно такого же старения при 205°С в течение 6 часов. Как промежуточное заключение, можно отметить, что новые литейные сплавы превосходят по прочностным характеристикам, особенно при повышенной температуре, промышленные аналоги, а уровень их литейных свойств соответствует хорошим литейным сплавам – медистым силуминам.

По результатам испытаний на электрохимическую коррозию сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ существенно уступает сплавам $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$. Чем меньше ток коррозии, тем выше коррозионная стойкость сплава. По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475. Снижение концентрации основных легирующих элементов, приводит к снижению доли фаз кристаллизационного происхождения и продуктов старения. В результате существенно повышается коррозионная стойкость сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$, в структуре которых нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu.

Сплавы с 4% Zn/Mg/Cu имеют очень низкую пластичность, поэтому как деформируемые будут позиционированы сплавы $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$, $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$. Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке проведено на базовом сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ и сплаве с добавкой эрбия $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$.

Перед моделированием деформационного поведения при горячей прокатке сплавы Al3Zn3Mg3Cu и Al3Zn3Mg3CuEr гомогенизировали по одно- (480°C , 3 ч для Al3Zn3Mg3Cu) и двухступенчатому (480°C , 3 ч + 520°C , 6 ч для Al3Zn3Mg3CuEr) режимам. В процессе гомогенизации протекает гетерогенизация, т.е. распад пересыщенного РЗМ при кристаллизации (Al). В литом состоянии в исследованных сплавах содержится 0,2-0,3 %Zr, 0,2%Y или 0,2-0,3%Er согласно микрорентгеноспектральному анализу в СЭМ. Как ранее отмечали, иттрий и эрбий замещают часть атомов циркония в решетке L_{12} -(Al_3Zr) дисперсоидов, повышая их плотность выделения. Результаты исследования тонкой структуры сплавов Al3Zn3Mg3Cu и Al3Zn3Mg3CuEr в ПЭМ после гомогенизации представлены на рисунке 4.2. L_{12} -(Al_3Zr) дисперсоиды размером 40-100 нм выявлены в сплаве Al3Zn3Mg3Cu . Решетка дисперсоидов подтверждена микроэлектроннограммой, сформированной по методу Fast Fourier Transformation (FFT). В сплаве с эрбием формируются более стабильные L_{12} -($\text{Al}_3(\text{Zr,Er})$) дисперсоиды размером 20-60 нм (рисунок 4.2 b). Различия в микроструктуре после гомогенизации будут определять различное деформационное поведение сплавов.

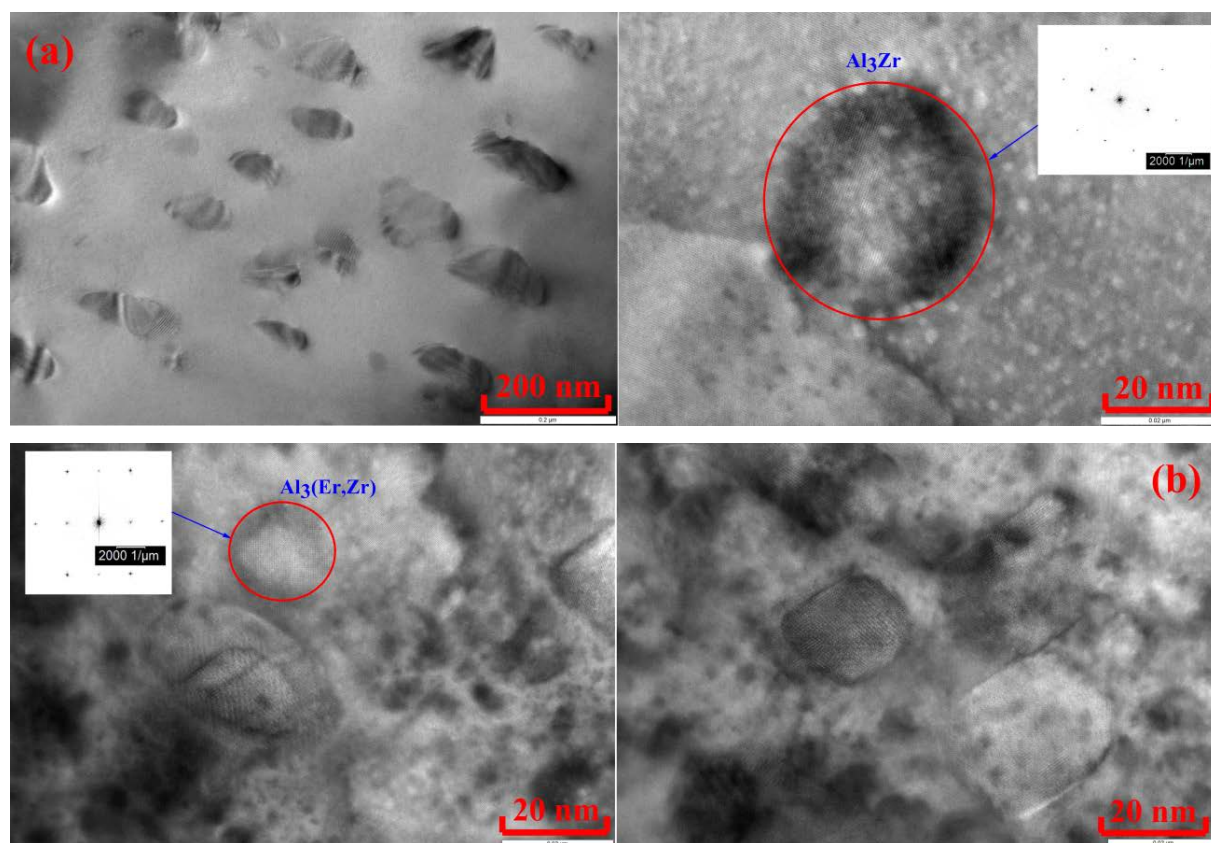


Рисунок 4.2. Микроструктура сплавов Al3Zn3Mg3Cu (a) и Al3Zn3Mg3CuEr (b) после гомогенизации (ПЭМ)

На основе карт деформации для горячей прокатки для сплава Al3Zn3Mg3Cu выбрана температура 450°C , а для сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr - 500°C . Сплав Al3Zn3Mg3Cu был прокатан с малой долей конечной деформации с 2 до 1 мм.

Начало холодной деформации на большей толщине приводило к растрескиванию. Сплавы $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ продемонстрировали существенно лучшую технологичность: холодная прокатка проведена с 5 до 1 мм. Большая доля холодной прокатки обеспечила большее деформационное упрочнение. Твердость сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ после прокатки существенно выше, чем сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$. Бóльшее деформационное упрочнение привело и к бóльшей скорости разупрочнения при отжиге при низких температурах до 250°C . При этом во всех сплавах до 300°C сохранилась нерекристаллизованная структура. Рекристаллизованные зерна отмечены после отжига при 350°C . В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ сформирована существенно более мелкозернистая структура, что обусловлено бóльшей долей более дисперсных выделений $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$, являющихся эффективными антирекристаллизаторами. Рекристаллизационный отжиг перед закалкой с последующим старением проведен для сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ при 480°C и для сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ при 520°C в течение 15 минут. Однородная зеренная структура с размерами в интервале 8-10 мкм сформирована во всех сплавах. Кинетика старения листов сплавов не имеет существенных отличий от старения слитков. В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ достигнуто отличное сочетание предела текучести ($\sigma_{0,2}=291\text{-}345$ МПа) и относительного удлинения (11-14,8 %), что существенно выше, чем в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ ($\sigma_{0,2}=245\text{-}340$ МПа при 6,8-12,5 % пластичности).

5. Структура и свойства сплавов $\text{Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr}$ легированных иттрием или эрбием

По результатам 4 главы сплавы с высоким содержанием Zn/Mg/Cu по 4 % имеют некоторые недостатки, такие как невысокая пластичность и коррозионная стойкость, в то время как сплавы с 3% Zn/Mg/Cu сочетают в себе отличный комплекс характеристик механических, литейных, технологических и коррозионных свойств. В данной связи на последнем этапе были получены сплавы с пониженным содержанием основных легирующих элементов в интервале 2,5-3,5% и дополнительно легированные хромом с целью компенсировать потерю в характеристиках прочности. Содержание иттрия и эрбия также снижено пропорционально снижению содержания меди.

Для анализа влияния хрома на фазовый состав проведены расчеты политермических разрывов и неравновесной кристаллизации в системе $\text{Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-(0-0,4)Cr}$. Экспериментально определённый ПГ для сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuCr}$ составил 12-14 мм, а для сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuCr}$ – 14 мм.

На рисунках 5.1 и 5.2 представлена литая структура сплавов. Введение хрома приводит к единственному видимому отличие в структуре сплавов в сравнение со сплавами с 4 и 3 % Zn/Mg/Cu— это образование первичных ограненных кристаллов размером до 20 мкм с малой объемной долей. Анализ распределения элементов между фазами и точечный анализ в СЭМ показывает, что хром распределяется между (Al), в котором содержится 0,2–0,3%, и первичными кристаллами. В сплавах с иттрием первичные интерметаллиды содержат: (8,8-11,6)масс.%Y, 6,4-6,8масс.%Cr, 3,7-4,6масс.%Cu, 3,4-4,7масс.%Zn, 5,8-17,3масс.%Ti и 2,8-4,1масс.%Mg, остальное алюминий. В сплавах с эрбием первичные интерметаллиды содержат: 16,2-16,9масс.%Er, 5,7-7масс.%Cr, 3,4-5масс.%Cu, 3,4-4,7масс.%Zn, 3,6-4,7масс.%Ti и 2,5-2,8масс.%Mg, остальное алюминий. Ввиду достаточно большого разброса по содержанию элементов, возможности замещения атомов одного элемента другими в решетке, сложно идентифицировать данные фазы. Цинк и ввиду высокой растворимости в (Al) может замещать атомы алюминия в решетках интерметаллидов, что обыкновенно для магниевых сплавов. Титан способен замещать атомы РЗМ в решетке фазы $Al_3PЗМ$. Согласно тройным фазовым диаграммам Al-Er-Cr, Al-Cu-Cr, Al-Er-Mg, Al-Cr-Mg, Al-Mg-Y, Al-Ti-Mg, Al-Ti-Cr возможно существование ряда тройных соединений. Сведений о более сложных четверных диаграммах в литературе не встречается. В первом приближении фаза с иттрием может соответствовать соединению $(Al,Zn)_{(100-x-y-2z)}(Y,Ti)_xCu_yMg_zCr_z$, а фаза с эрбием - $(Al,Zn)_{(100-x-y-2z)}(Er,Ti)_xCu_yMg_zCr_z$. Альтернативный вариант, может быть определен возможностью Cu замещать Al на примере фазы $(Al,Cu)_{11}Y_3$. В таком случае фазы могут быть записаны как $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Y,Ti)_xMg_yCr_y$ и $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Er,Ti)_xMg_yCr_y$. Данные фазы содержат в основном РЗМ (Y,Er,Ti) и Cr, при этом атомные доли Cr и Mg примерно одинаковы. Примесь железа полностью растворяется в эвтектических фазах $Al_8Cu_4Y(Er)$, в которых так же отмечено наличие цинка и магния. Примесь кремния связывает часть магния в фазу Mg_2Si (черные разветвленные кристаллы). Цинк, магний и медь распределяются между (Al) и фазами $\theta(Al_2Cu)$ и $T(Al,Zn,Mg,Cu)$. Фазы θ и T можно идентифицировать по распределению элементов между интерметаллидами. В сплаве $Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuErCr$ отмечены отдельные частицы фазы Al_3Er . Содержание Zr, Y или Er в (Al) составляет 0,3%, 0,2% и 0,3% соответственно.

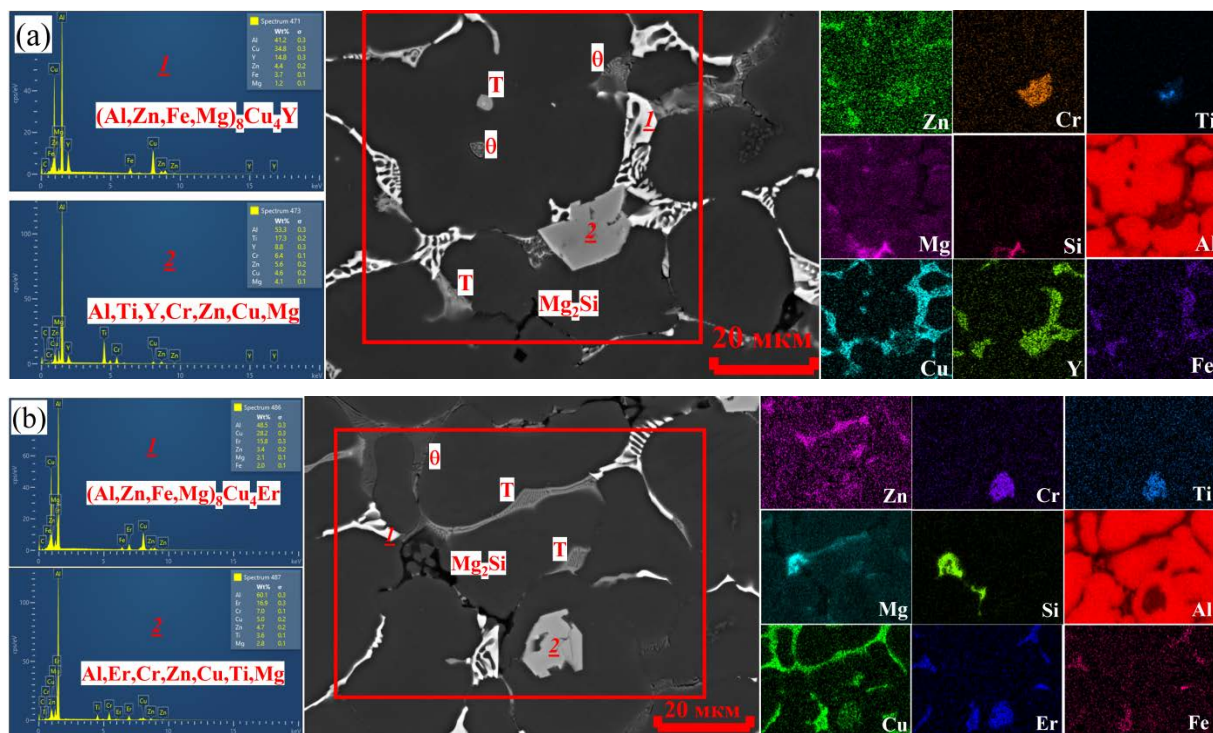


Рисунок 5.1 - Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{Cu}_4\text{YCr}$ (a) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{Cu}_4\text{ErCr}$ (b) (СЭМ)

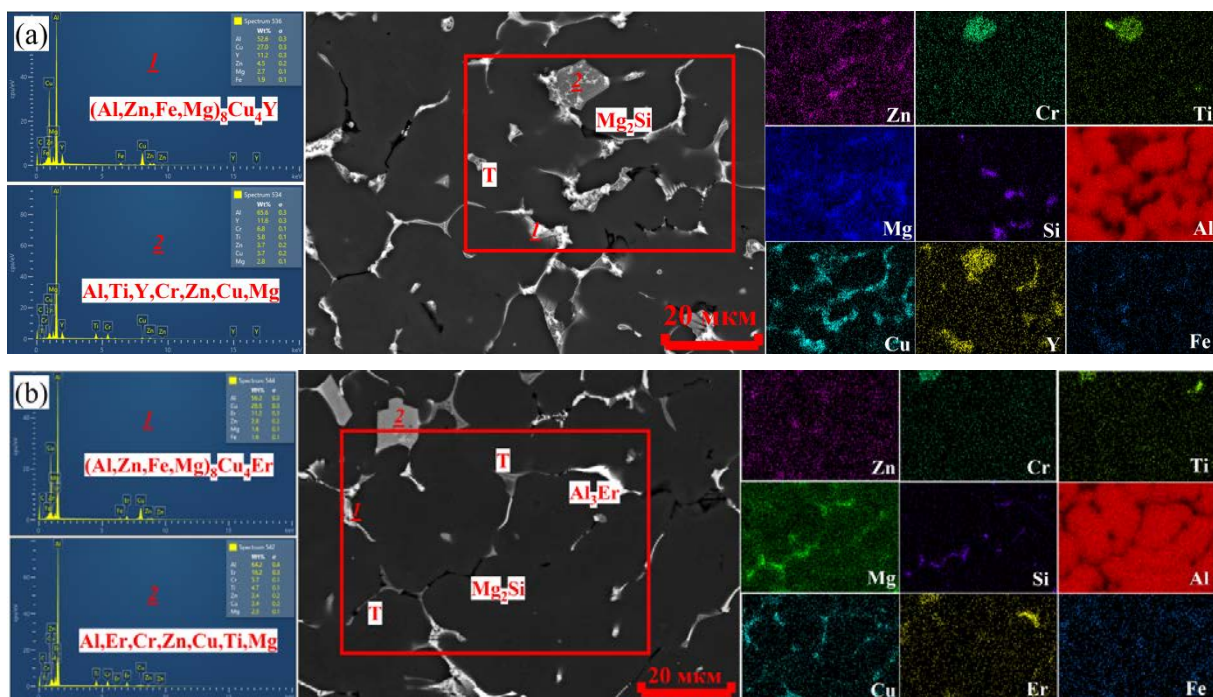


Рисунок 5.2 - Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Cu}_4\text{YCr}$ (a) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Cu}_4\text{ErCr}$ (b) (СЭМ)

Согласно расчетам в сплаве с 3,5% Zn/Mg/Cu после гомогенизации и закалки должны присутствовать фазы S, Al₃Fe, Al₇Cu₂Fe, Mg₂Si, Al₃(Zr,Ti) и E, а в сплаве с 2,5% Zn/Mg/Cu - Al₃Fe, Mg₂Si, Al₃(Zr,Ti) и E. Микроструктурные исследования подтверждают результаты расчетов. Основная избыточная фаза Т в слитке сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu трансформируется в фазу S, подвергаясь при этом фрагментации, а в сплаве с 2,5%

Zn/Mg/Cu полностью растворяется. При этом (Al) насыщается основными твердорастворными упрочнителями. Фазы, образованные примесями (Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Mg_2Si), после гомогенизации имеют компактную форму, особенно в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu из-за более высокой температуры второй ступени гомогенизации. Параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Ti})$ и E, выделения которых можно различить в матрице (Al) (рисунок 5.3). При этом на границах (Al) с частицами фаз кристаллизационного происхождения видны зоны свободные от выделений.

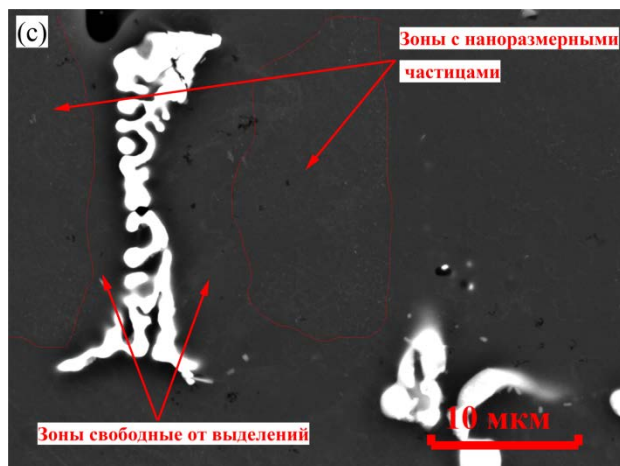


Рисунок 5.3. Микроструктура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ после гомогенизации по режиму: 470°C , 3 часа + 480°C , 10 часов

Согласно расчетам в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т ($\text{Al}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$).

При этом в сплавах с 3,5 % Zn/Mg/Cu с увеличением температуры старения со 120 до 250°C доля фазы Т уменьшается с 11,3-12 до 9,3-9,9% соответственно. В сплавах же с 2,5 % Zn/Mg/Cu к фазе Т добавляются фазы η и S.

При этом при низких температурах до 150°C присутствуют фазы Т и η , при увеличении температуры до 210°C фаза η заменяется на S. На временных зависимостях твердости при 120 - 180°C также выделены 3 локальных максимума твердости. Сравнение кинетики старения сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu и 4% без хрома выявляет несколько отличий, которые определяются различиями, сформированными в структуре на стадии гомогенизации. Согласно расчетам старение этих сплавов должно протекать примерно одинаково с образованием только фазы Т. Однако на кинетику старения будут оказывать влияние дисперсоиды (тип, размеры, объемная доля и межчастичное расстояние), образованные в процессе распада твердого раствора при гомогенизации перед закалкой. Согласно расчетам в сплавах с 3,5% Zn/Mg/Cu должны образовываться E и L_{12} дисперсоиды, а в сплаве с 4% - только L_{12} . В дополнение для данных сплавов были применены различные режимы гомогенизации – одноступенчатый (465°C) для сплавов с 4% и двухступенчатый ($470+480^\circ\text{C}$) для сплавов с 3,5%. Аналогичные отличия были отмечены в сплавах с 3% Zn/Mg/Cu. Согласно расчетам массовая доля продуктов старения в сплавах с 2,5 % и 3 % Zn/Mg/Cu примерно одинакова, однако в сплавах с 3% упрочнение при старении должно протекать только за счет Т фазы, а в сплавах с 2,5% также возможно

образование метастабильных модификаций фаз η и S. В результате, в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu достигается большая твёрдость, особенно после старения при температурах 180-250°C. В сплавах с меньшим содержанием Zn/Mg/Cu не удастся однозначно определить локальные максимумы твердости, связанные с образованием разных метастабильных модификаций продуктов старения, поскольку упрочнение протекает за счет разных фаз, кинетика выделения которых различна.

Предел текучести при комнатной температуре сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu составил 305-311 МПа при повышенном удлинении 0,6-0,7%, в сравнение со сплавами без хрома и 4% Zn/Mg/Cu. При 200°C сплавы имеют предел текучести 233-265 МПа и удлинении 1,4-2,7%. Легирование хромом и снижение содержания Zn/Mg/Cu привело к снижению характеристик кратковременной прочности, существенному повышению пластичности и предела длительной прочности ($\sigma_{100}^{200^\circ\text{C}}$). Аналогичные результаты, но с меньшей разницей в величине свойств, получены для сплавов с 2,5% Zn/Mg/Cu в сравнение со сплавами без хрома и большим содержанием Zn/Mg/Cu.

Для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu, которые позиционированы как литейные, проведено исследование влияния ретроградного старения на механические свойства и коррозионную стойкость после литья и закалки. Сплавы сначала состарены при 150°C в течение 30 часов для достижения максимальной твердости, затем произведен нагрев до 210°C с выдержкой в течение 1 часа. Вторая ступень старения направлена на коагуляцию продуктов старения на границах зерен, с целью уменьшения их доли и снижения коррозионных пар. При это продукты в теле зерна также могут расти и растворяться, поскольку их объемная доля при 210°C ниже, чем при 150°C. Повторное старение при 150°C должно обеспечить довыделение растворенных продуктов старения. При этом, обычно не существенно повышаются свойства относительно второй ступени старения (210°C). В исследованных сплавах наблюдаются существенно различные изменения после старения на второй и третий ступенях (рисунок 5.4).

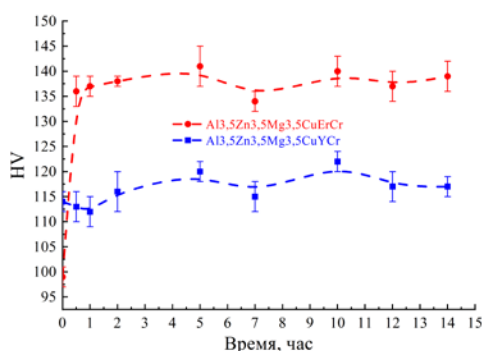


Рисунок 5.4. Зависимости твердости от времени повторного старения при 150°C сплавов после

После первого старения при 150°C твердость обоих сплавов примерно одинакова и составляет примерно 165 HV. Переход на вторую ступень старения приводит к различной степени снижения твердости: для сплава с Y твердость снижается до 114HV, а для сплава с Er — до 95HV.

старения при (150°C, 30ч + 210°C, 1 ч).

Такое поведение связано с разным наклоном сольвуса (Al), который существенно круче в сплаве с Ег, что приводит к большему разупрочнению и последующему повторному упрочнению после старения при 150°C. Тем же обусловлен и меньший эффект от одноступенчатого старения при 210°C в сплаве с Ег в сравнении со сплавами с Y. В сплаве с Y ретроградное старение показывает типичную картину применительно к данному процессу в сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu, когда старение на второй ступени приводит к снижению твердости за счет коагуляции частиц, а повторное старение не оказывает существенного влияния на твердость.

По результатам атомно-зондовой томографии (АЗТ) показано, что упрочняющая фаза, образующаяся в процессе старения, содержит (15-30)ат. %Zn, (15-21)ат. %Mg и (3-5) ат. %Cu, т.е. соответствует метастабильной модификации Т фазы. После одноступенчатого старения (210°C, 1 ч) средний размер продуктов старения составляет 20 ± 1 нм (рисунок 5.5a). Ретроградное старение (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) обеспечивает формирование выделений размера 25 ± 1 нм (рисунок 5.5b). После старения по режиму (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) были найдены отдельные частицы фазы Т толщиной около 50 нм и длиной более 100 нм (рисунок 5.5c). Данная частица вероятнее всего расположена на границе зерна, поскольку именно на рост частиц упрочняющей фазы по границам зерен и снижение их объемной доли направлено ретроградное старение.

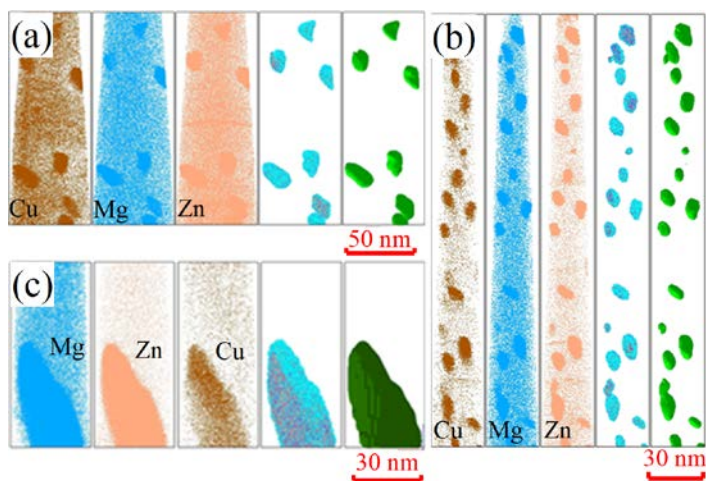


Рисунок 5.5 - Карты распределения элементов между фазами в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после старения при 210°C в течение 1 часа (a) и после ретроградного старения (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) (b,c) (АЗТ)

После ретроградного старения (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ происходит рост продуктов старения до примерно 25-30 нм (рисунок 5.6 b-e). На границе зерна отмечено наличие крупных частиц стабильной Т фазы длиной до 300 нм (рисунок 5.6 a). Частицы $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ дисперсоидов сохраняют свой размер порядка 20 нм (рисунок 5.6 e). Результаты исследования подтверждают теорию ретроградного старения. Выделить частицы дисперсоидов, образованных хромом, на фоне основных продуктов старения с существенно большей объемной долей не удалось.

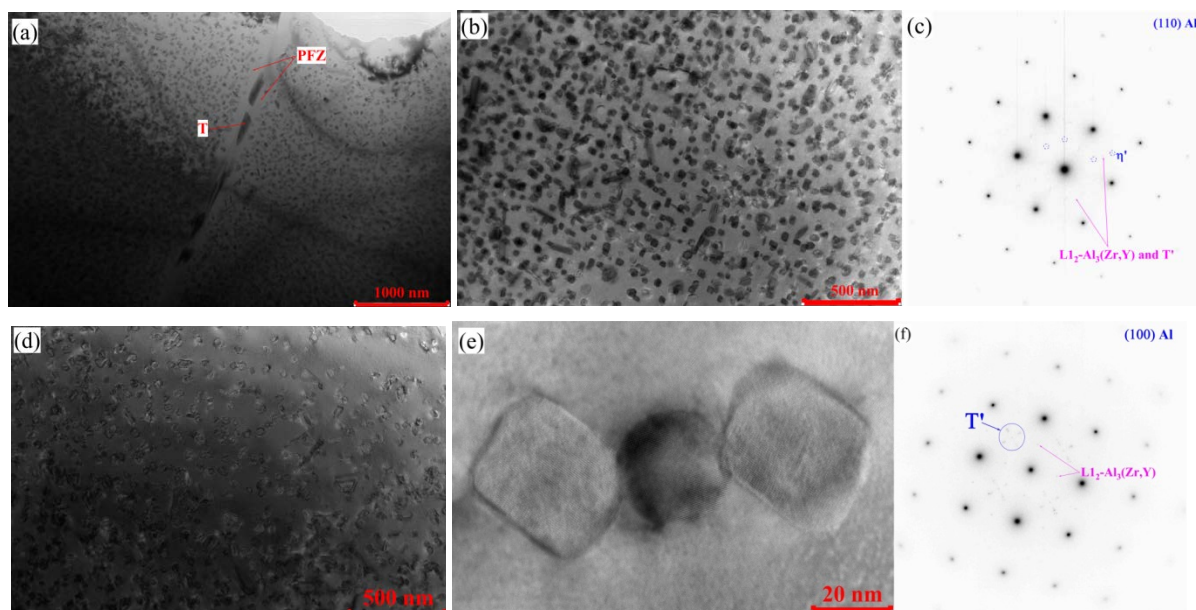


Рисунок 5.6. Микроструктура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после ретроградного старения (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) (ПЭМ)

Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения по определённым режимам (150°C , 30 ч) сплавам AM5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) (сплавы АЦ4Мг, 771.0) новые композиции имеют существенно большую прочность и, как будет показано далее, лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) обеспечивает высокую прочность 312-331 МПа.

В целом, стоит отметить, что сплавы со сниженным до 3,5% содержанием Zn/Mg/Cu и добавкой хрома имеют большую коррозионную стойкость чем, сплавы с 4% Zn/Mg/Cu (глава 4) и промышленные сплавы 7475 и АЦ4Мг. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость сплавам $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$. Увеличение потенциала коррозии и уменьшение тока говорит о повышении коррозионной стойкости. В сплаве с Y после трехступенчатого старения ток коррозии составил $2,5 \text{ мкА/см}^2$, однако еще меньший ток и больший потенциал обеспечивает двухступенчатое старение (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч). Данная особенность говорит о том, что повторенное старение приводит к довыделению упрочняющей фазы на границах зерен и приводит к снижению коррозионной стойкости. Ретроградное старение сплава с Er обеспечивает минимальную плотность тока 1 мкА/см^2 при наибольшем потенциале -0,7045. Близкий уровень коррозионной стойкости достигнут в перестаренном при 210°C в течение 1 часа состоянии.

Предел текучести сплавов без хрома после прокатки, закалки и старения при 120 - 210°C составляет 291-345 МПа при пластичности 10,3-14,8%. Менее легированные сплавы с хромом $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ после той же обработки

имеют предел текучести 280-312 МПа при удлинении 9-16%. Максимальную пластичность (16-17%) и прочность ($\sigma_b = 454-470$ МПа) обеспечивает естественное старение. В дополнение листы сплавов Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr отожжены после прокатки при 150-210°C в течение 3 часов. После низкотемпературного отжига пластичность составила 2,9-4% при высоких прочностных характеристиках ($\sigma_{0,2} = 320-405$ МПа, $\sigma_b = 361-452$ МПа). Новые композиции имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость). По результатам испытаний на растяжение после ретроградного старения сплавы демонстрируют высокий предел текучести (294-327 МПа) и предел прочности (415-440 МПа), равные или большие, чем после одноступенчатого старения. Сплавы со сниженным до 2,5% содержанием Zn/Mg/Cu и добавкой хрома имеют несколько лучшую коррозионную стойкость чем, сплавы с 3% Zn/Mg/Cu и существенно более высокую стойкость после высокотемпературного и ретроградного старения, чем старения промышленные сплавы 7475 и АЦ4Мг.

Износостойкость новых сплавов Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr в закаленном и состаренном состоянии определена в сравнение со сплавом АК7ч, который отличается хорошей износостойкостью, и применим для изготовления частей двигателя. Так же для сравнения приведена износостойкость новых литейных и жаропрочных литейных и деформируемых сплавов на основе системы Al-Cu-Yb(Gd)-Mg. Более легированные литейные сплавы имеют плотность 2,7964-2,7997 г/см³, а менее легированные деформируемые – 2,7331-2,7829 г/см³. Для сравнения плотность не самого легированного, т.е. не самого тяжелого сплава 7475 составляет 2,80 г/см³, а плотность сплава 7039 равна 2,73 г/см³. С учетом, что уровень прочности новых сплавов близок к сплаву 7039, то они имеют примерно одинаковую удельную прочность. Поршневые силумины с содержанием кремния 11-20% среди всех алюминиевых сплавов имеют наименьший КТР. Новый сплав Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина 336.0, аналог отечественного А12ММгН. Термическое расширение сплава Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr находится на уровне силумина АК7 (336.0).

Разработанные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Ti-Y(Er)-Fe-Si содержат в своем составе новые для промышленных алюминиевых сплавов легирующие элементы Y

(0,3-1,1%) и Er (1,1-1,8%). В сравнение со всеми легирующими элементами в алюминиевых сплавах чистые металлы Y и Er дороже всех кроме Sc. Иттрий примерно в 70-80 раз дешевле скандия, а цена на эрбий примерно в 30 раз ниже. Наиболее дорогостоящие легирующие элементы в алюминиевых сплавах кроме скандия – это никель и церий. В сравнение с ними иттрий примерно в 2-4 раза дороже Ni и Ce. В данном контексте цена новых композиций определяется в основном ценой на иттрий, или особенно эрбий, и новые сплавы не могут составить конкуренцию всем безскандиевым сплавам по стоимости материала. Однако в данном случае необходим точечный анализ эффективности по превышению характеристиках эксплуатационных свойств, особенно отличие в прочностных свойствах при комнатной и повышенной температурах и коррозионной стойкости, которое определяет срок службы. В такой совокупности новые композиции уже могут составить достойную конкуренцию промышленным аналогам. В дополнение для конечного изделия стоимость будут определять режимы термомеханической и термической обработок. Новые композиции отличаются высокой технологичностью при прокатке за счет повышения солидуса при легировании иттрием или эрбием, что может снизить затраты на термомеханическую обработку. Максимальное упрочнение при старении может быть достигнуто после кратковременного старения при повышенной температуре, в отличие от высокопрочных сплавов, которым требуется длительное низкотемпературное старение. Снижение времени на термическую обработку является важным экономическим показателем. Безусловно, новые сплавы не готовы в настоящий момент заменить промышленные аналоги в серийном производстве, но они могут быть перспективны для получения отдельных изделий мелкосерийного производства для автомобильной и авиационной промышленности. В дополнение на данный момент нет промышленного производства лигатур Al-Y и Al-Er. Однако производство лигатур Al-Y и Al-Er аналогично производству промышленных лигатур Al-Sc, Al-Zr, Al-Ti. Лигатуры Al-Y и Al-Er можно получать металлургическим путем из солевых расплавов, по аналогии с получением лигатур из Al-Sc, Al-Zr, Al-Ti из фторкалийевых солей.

Выводы по работе

Проведено детальное исследование микроструктуры, фазового состава и механических свойств новых сплавов системы Al-(2,5-4,5)Zn-(2,5-4,5)Mg-(2,5-4)Cu-Y(Er) при дополнительном легировании и оптимизации содержания основных легирующих элементов в литом и гомогенизированном состояниях, и после термомеханической обработки. С использованием методов термодинамических расчётов, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа,

атомно-зондовой томографии исследована структура, фазовый состав на микро и нано уровнях. Определены характеристики механических, коррозионных и физических свойств в зависимости от состава и режимов термической обработки.

1. Введение марганца в сплав AlZnMgCuY(Er) (4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu) приводит к образованию фаз $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ и $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$ в дополнение к фазам T(Al,Zn,Mg,Cu) , $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, AlMgY , $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$, $\text{Al}_8(\text{Cu,Fe})_4\text{Er}$ и Al_3Er . При этом в новых фазах растворяется до 12 %Zn, который замещает атомы алюминия в решетке фаз. В некоторых частицах фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4(\text{Y})\text{Er}$ растворяется до 2%Fe. В процессе гомогенизации фазы, обогащенные иттрием или эрбием, практически не изменяют своей морфологии, а фаза Т растворяется и трансформируется в S (Al_2CuMg) фазу. При этом в равновесии с (Al) согласно расчетам присутствуют фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$. Микроструктурные исследования подтверждают наличие частиц в (Al), т.е. параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация. Протекание гетерогенизации обеспечивает большую на 7-15 HV твердость сплавам с марганцем в закаленном состоянии, но содержание Zn, Mg и Cu в твердом растворе после закалки снижено, что уменьшает упрочнение при старении.

2. Старение сплавов AlZnMgCuY(Er) и с добавкой Mn при температуре 150°C показывает большой прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом уровне твердости во всех сплавах. Перестаривание при 210 и 250°C протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. Сплавы с добавками Y или Er незначительно уступают по пределу текучести при повышенных температурах, что связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы, но имеют меньший показатель горячеломкости. Легированные марганцем сплавы практически не уступают по уровню предела текучести, а при повышении температуры до 300-350°C несколько превосходят безмарганцевые.

3. Сплавы AlZnMgCuY(Er)Mn после прокатки, закалки с 465°C и старения при 120°C имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем в плакированных листах высокопрочного сплава B95A и прутках свариваемых сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава B95.

4. Микроструктура и фазовый состав слитков сплавов $\text{Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er)}$ существенно не отличается от оптимизируемых сплавов AlZnMgCuY(Er) (4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu). Сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 4% демонстрируют хороший уровень литейных свойств, высокую прочность при комнатной и повышенных (200-250°C) температурах, высокую коррозионную стойкость после закалки и старения. Основной недостаток невысокое относительное удлинение и технологическая

пластичность из-за большого количества интерметаллидов в структуре и сильно легированной матрицы.

5. Введение Y(Er) в сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 3% приводит к повышению температуры солидуса и возможности применения двухступенчатой гомогенизации: $480^{\circ}\text{C}, 3\text{ч} + 520^{\circ}\text{C}, 6\text{ч}$. Гомогенизация на второй ступени способствует сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения. В процессе двухступенчатой гомогенизации формируются более дисперсные и термически стабильные дисперсоиды $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ размером 20-60 нм, против $\text{L}_{12}\text{-(Al}_3\text{Zr)}$ размером до 100 нм в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ после гомогенизации $480^{\circ}\text{C}, 3\text{ч}$. В результате литейные сплавы с 3% Zn/Mg/Cu демонстрирует существенно большее относительное удлинение при высокой прочности при комнатной температуре и 200°C и высокую длительную 100-часовую прочность при 200°C . По результатам моделирования горячей деформации и построения карт деформации сплавы с Y(Er) показывают высокую стабильность деформационного течения практически во всем исследованном диапазоне температур ($350\text{-}500^{\circ}\text{C}$) и скоростей ($0,01\text{-}10\text{ с}^{-1}$) деформации.

6. В сплавах с 3% Zn/Mg/Cu и Y(Er) сформировано существенно более мелкое зерно после отжига при 350°C , что обусловлено большей долей более дисперсных выделений $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y}, \text{Zr})$ и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$, являющихся эффективными антирекристаллизаторами. После прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ достигнуто отличное сочетание предела текучести ($\sigma_{0,2}=291\text{-}345\text{ МПа}$) и относительного удлинения (11-14,8%), что выше, чем в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ ($\sigma_{0,2}=245\text{-}340\text{ МПа}$ при 6,8-12,5% пластичности).

7. По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475. Снижение концентрации основных легирующих элементов, приводит к снижению доли фаз кристаллизационного происхождения и продуктов старения. В результате коррозионная стойкость сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$, в структуре которых нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu, существенно выше.

8. Хром в сплавах $\text{Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er)}$ распределяется между (Al), в котором содержится 0,2-0,3%, и первичными кристаллами. По результатам точечного анализа состава первичные кристаллы фазы могут быть записаны как $(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_{(100-x-2y)}(\text{Y}, \text{Ti})_x\text{Mg}_y\text{Cr}_y$ и $(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_{(100-x-2y)}(\text{Er}, \text{Ti})_x\text{Mg}_y\text{Cr}_y$ с учетом известных данных о тройных фазах и возможностях замещения атомов разных элементов в решетке фаз. Согласно теоретическим, расчетным и экспериментальным

данным параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов фаз $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Y})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Er})$ и $\text{E}(\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2)$. В результате дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок (с 22-31% до 2,5-5%).

9. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения сплавам АМ5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) обеспечивает высокую прочность 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см^2 .

10. Новые деформируемые сплавы $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuY(Er)Cr}$ имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналии по пределу прочности, а дюраль по стойкости к образованию горячих трещин и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства. Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см^2 .

11. Новые композиции $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuY(Er)Cr}$ демонстрируют высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, высокую износостойкость (выше сплава АК7ч). Плотность литейных сплавов составляет примерно $2,8 \text{ г/см}^3$, а деформируемых – $2,73\text{-}2,78 \text{ г/см}^3$. Сплав $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ имеет КТР в интервале $20\text{-}200^\circ\text{C}$ близкий к КТР поршневого силумина А12ММгН, а термическое расширение сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ находится на уровне силумина АК7ч.

Список публикаций по работе

1. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A. V. Pozdniakov. The Effects of Yttrium and Erbium on the Phase Composition and Aging of the Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy with a High Copper Content. *Physics of Metals and Metallography* 123 (6) (2022) 617–623.

2. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Novel Cast and Wrought Al-3Zn-3Mg-3Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Improved Heat Resistance. *Metals* 13 (2023) 909.
3. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. The Structure and Properties of Sheets of the Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) Alloy Doped with Manganese. *Physics of Metals and Metallography* 124(6) (2023) 616-622.
4. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel cast heat resistant Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er) alloy. *Metallurgist* 67 (9-10) (2024) 1279-1292.
5. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Influence of manganese on the phase composition and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) alloys. *Metallurgist* 67 (2024) 1856-1865.
6. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Phase Composition of Novel Crossover Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Equal Zn/Mg/Cu Ratio and Cr Addition. *Metals* 14 (2024) 547.
7. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, A. V. Pozdniakov. Effect of retrograin and re-aging on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Er alloy. *Metallurgist* 68 (2024) 702–710.
8. M.V. Glavatskikh; L.E. Gorlov; I.S. Loginova; R.Y. Barkov; M.G. Khomutov; A.Y. Churyumov; A.V. Pozdniakov. Effect of Er on the Hot Deformation Behavior of the Crossover Al₃Zn₃Mg₃Cu_{0.2}Zr Alloy. *Metals* 14 (2024) 1114.
9. M.V. Glavatskikh, S.M. Konovalova, D.G. Chubov, M.G. Khomutov, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel cast heat resistant crossover Al-Zn-Mg-Cu-Y-Zr-Cr alloy with improved corrosion and wear behavior, and low thermal expansion. *Journal of Alloys and Compounds* 1033 (2025) 181286.