

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

На правах рукописи

Шуркин Павел Константинович

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

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор Белов Николай Александрович

Москва - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Обзор промышленных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg.....	11
1.1.1 Высокопрочные деформируемые сплавы.....	12
1.1.2 Свариваемые среднепрочные деформируемые сплавы	14
1.1.3 Литейные сплавы	16
1.2 Фазовый состав и литая структура сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu).....	18
1.3 Обзор подходов в термической и термомеханической обработке.....	20
1.3.1 Гомогенизационный отжиг слитков.....	21
1.3.2 Упрочняющая термообработка деформированных полуфабрикатов	25
1.3.3 Термомеханическая обработка.....	26
1.4 Современные подходы к экономнолегированным алюминиевым сплавам	30
1.5 Никель, кальций и церий в алюминиевых сплавах системы Al-Zn-Mg.....	32
1.5.1 Высокопрочные никелины.....	33
1.5.2 Кальцийсодержащие сплавы.....	37
1.5.3 Церийсодержащие сплавы	40
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	41
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1 Составы экспериментальных сплавов.....	44
2.2 Методика расчетно-экспериментального изучения фазового состава и характера кристаллизации.....	46
2.2.1 Расчетный подход	46
2.2.2 Экспериментальный подход	48
2.3 Плавка и литье экспериментальных сплавов.....	49
2.4 Термический анализ.....	53
2.4.1 Прямой термический анализ.....	53
2.4.2 Дифференциальный термический анализ	54
2.5 Методы получения деформированных полуфабрикатов	55
2.5.1 Продольная прокатка.....	55
2.5.2 Радиально-сдвиговая прокатка	56
2.6 Термическая обработка.....	59
2.7 Анализ микроструктуры сплавов.....	59
2.7.1 Оптическая световая микроскопия.....	59

2.7.2 Растровая электронная микроскопия	61
2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия	62
2.8 Определение физических свойств	63
2.8.1 Измерение плотности	63
2.8.2 Определение удельной электрической проводимости	63
2.9 Методика определения устойчивости к коррозии	64
2.10 Определение механических свойств	65
2.10.1 Измерение твердости	65
2.10.2 Определение механических свойств на растяжение	65
3 ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВОВ СПЛАВОВ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ.....	67
3.1 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni.....	68
3.2 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca	72
3.2.1 Система Al-Zn-Ca-Fe	73
3.2.2 Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe.....	85
3.2.3 Система Al-Zn-Mg-Ca-Si	94
3.2.4 Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si.....	102
3.3 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ce	111
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	117
4 РАЗРАБОТКА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ, НЕ ТРЕБУЮЩИХ ТЕРМООБРАБОТКИ	120
4.1 Формирование структуры сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg.....	120
4.2 Механические свойства сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg.....	125
4.3 Перспективы повышения содержания примесных элементов в сплавах на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg	128
4.4 Алюмоматричные композиты на основе систем Al-Zn-Mg-(Ni, Ca), получаемые способами быстрой кристаллизации	130
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	140
5 ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ	142
5.1 Распределение выделений цинк- и магнийсодержащих фаз в структуре сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca)	142
5.2 Структура и свойства кокильных отливок из сплавов на основе системы Al-8%Zn-3%Mg.....	146
5.3 Перспективные композиции для литья в разовые формы.....	150

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	152
6 ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА	154
6.1 Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из высокопрочных никалинов	154
6.1.1 Влияние продольной прокатки	154
6.1.2 Влияние радиально-сдвиговой прокатки	159
6.2 Продольная прокатка кальцийсодержащих сплавов	164
6.2.1 Структура и свойства горячекатаных листов	165
6.2.2 Структура и свойства холоднокатаных листов после ТМО	170
6.2.3 Оптимизация состава деформируемых кальцийсодержащих сплавов	177
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6	179
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	181
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	183

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Повышение требований к энерго- и ресурсосбережению, снижению весовых характеристик техники при сохранении эксплуатационных свойств, а также некоторые экологические аспекты (например, необходимость уменьшения выбросов углекислого газа) в настоящее время обуславливают тенденции к замене сплавов на основе тяжелых металлов (в частности, железа и меди) на легкие сплавы, прежде всего, на основе алюминия. Этот металл обладает уникальным сочетанием базовых физико-механических свойств (в частности, малой плотностью) и огромным сырьевым потенциалом. Добавки цинка и магния (а также меди) позволяют достигнуть высоких прочностных свойств (временного сопротивления до 700 МПа), что реализовано в марочных деформируемых сплавах типа 7xxx серии: В95/В96 или 7075/7150 по ГОСТ4784-2019.

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

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

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

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

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

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

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

Цель работы

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

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

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

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

Научная новизна

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

7. На примере модельных сплавов, содержащих 8%Zn и 3%Mg, показано, что в случае компактной морфологии включений кальцийсодержащих фаз ((Al, Zn)₄Ca, Al₂CaSi₂ и Al₁₀CaFe₂), они не препятствуют получению качественных деформированных полуфабрикатов со степенью обжатия более 90%.

Практическая значимость

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

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

Апробация работы

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

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

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

Публикации

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

Достоверность научных результатов

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

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

Значимую активность в разработке новых алюминиевых сплавов также проявляют и другие институты, и производственные корпорации, в частности ВИЛС, НИТУ «МИСиС», АО «Композит», ОК «РУСАЛ», Арконик.

Следует отметить, что усилиями вышеуказанных предприятий в 2019 году был актуализирован межгосударственный стандарт «ГОСТ4784-2019 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки» [7], куда вошла большая группа российских сплавов системы Al-Zn-Mg и их зарубежных аналогов, некоторые из которых ранее были зафиксированы лишь в технических условиях.

1.1.1 Высокопрочные деформируемые сплавы

Суммарное содержание цинка, магния и меди определяет свойства и применение высокопрочных сплавов. Данные элементы способствуют значительному дисперсионному упрочнению за счет метастабильных модификаций фаз Т и М, которые представляют собой изоморфные твердые растворы между $MgZn_2$ и $AlCuMg$ для М-фазы, $Al_2Mg_3Zn_3$ и Al_6CuMg_4 для Т-фазы. Для повышения прочности в такие сплавы также вводят добавки элементов-антирекристаллизаторов, в частности хром и цирконий [8-10]. Составы некоторых сплавов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав некоторых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu [7, 9]

Сплав	Содержание легирующих элементов, % ¹								
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Fe	Si	Al
В95	5-7	1,8-2,8	1,4-2,0	0,2-0,6	0,1-0,25	-	0,5	0,5	ост.
В95пч	5-6,5	1,8-2,8	1,4-2,0	0,2-0,6	0,1-0,25	-	0,05-0,25	0,1	ост.
В95оч	5-6,5	1,8-2,8	1,4-2,0	0,2-0,6	0,1-0,25	-	0,15	0,1	ост.
В96ц	8-9	2,3-3	2-2,6	0,05	0,05	0,1-0,2	0,4	0,3	ост.
В96ЦЗ	7,6-8,6	1,7-2,3	1,4-2	0,05	0,05	0,1-0,2	0,2	0,1	ост.
7075	5,1-6,1	2,1-2,9	1,2-2,0	0,3	0,18-0,28	-	0,50	0,4	ост.
7475	5,2-6,2	1,9-2,6	1,2-1,9	0,06	0,18-0,25	-	0,12	0,1	ост.
7050	5,7-6,7	1,9-2,6	2,0-2,6	0,1	0,04	0,08-0,15	0,15	0,12	ост.
7150	5,9-6,9	2,0-2,7	1,9-2,5	0,1	0,04	0,08-0,15	0,15	0,12	ост.
7055	7,6-8,4	1,8-2,3	2,0-2,6	0,05	0,04	0,08-0,25	0,15	0,1	ост.

С одной стороны, по данным [11], содержание железа должно превышать содержание кремния не менее чем на 0,03%, и его присутствие положительно влияет на сопротивляемость поверхностному трещинообразованию при литье слитков. С другой же стороны примеси железа и кремния всегда формируют фазы с медью и магнием, снижая их

¹ Здесь и далее, если не указано иное, содержание элементов указывается массовых %

эффективность при дисперсионном упрочнении, а образования нерастворимых интерметаллидов с железом могут быть потенциальными концентраторами напряжения, снижая статическую прочность и пластичность [3, 4, 10]. Так на смену сплавам типа В95 и 7075, где примесь железа относительно не ограничена, пришли сплавы повышенной чистоты В95пч, 7475 и их модификации с низким содержанием железа и кремния. В последнее время предлагаются более жесткие ограничения по содержанию примесей. Например, в работе [10] обосновывается целесообразность снижения содержания примесей Fe+Si <0,1%. Следует отметить, что такое ограничение вынуждает производить такие сплавы на основе дорогостоящих высоких марок первичного алюминия (типа А99).

Предел прочности полуфабрикатов из сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu может достигать 700 МПа (в сплавах типа В96Ц3) [9, 10], что позволило им найти применение в изделиях аэрокосмической и оборонной отрасли [12-14]. На практике предел прочности промышленных сплавов находится в диапазоне 500-600 МПа в зависимости от степени легирования, в то время как степень чистоты по примесям значительно влияет на вязкость разрушения и пластичность соответственно [15], о чем свидетельствуют свойства, представленные в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Механические свойства некоторых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu [15]

Сплав	Полуфабрикаты	Механические свойства после термообработки по режиму T1 ¹			
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCU, кДж/м ²
В95	Плиты (50 мм)	540	475	10	25
В95пч		540	475	11	35
В95оч		540	475	12	40

¹закалка с последующим старением на максимальную прочность

Несмотря на привлекательные механические свойства, высокопрочные алюминиевые сплавы имеют низкие литейные свойства, из-за чего они склонны к образованию трещин при литье, а полуфабрикаты плохо свариваются методами плавления. Они не теплопрочны, и их нельзя длительно эксплуатировать при температурах выше 120 °С [12]. Важный недостаток, ограничивающий их широкое применение, связан с выделением дисперсоидов сплошной сеткой на границах зерен, что приводит к коррозионному растрескиванию под напряжением и хрупкому межзеренному разрушению (рис. 1.2). По этой причине сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu редко подвергаются естественному старению и старению на максимальную прочность [14-18], из-за чего были разработаны специальные смягчающие режимы старения, которые повышают коррозионную стойкость и вязкость разрушения, но при этом снижают предел прочности на 10-15% [19, 20].

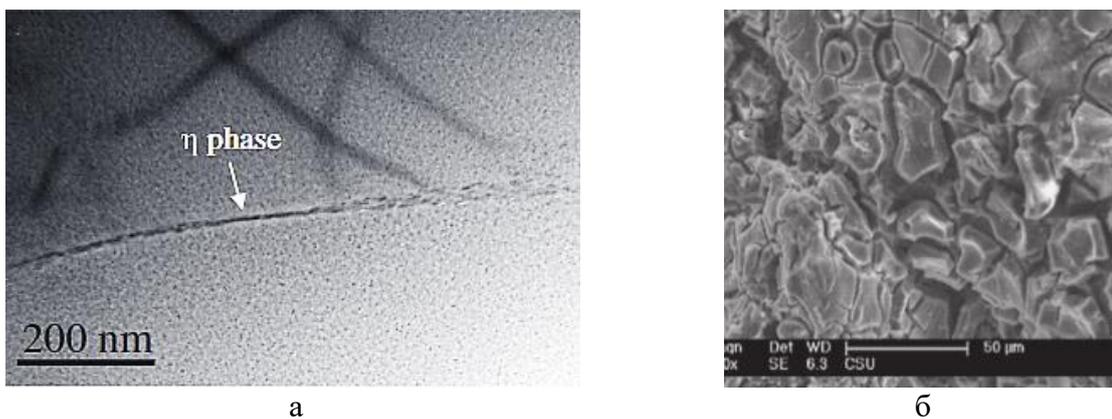


Рисунок 1.2 –Зернограничные выделения фазы η ($MgZn_2$) (а) и трещины, образовавшиеся в результате испытания в водном растворе 3,5% NaCl сплава 7075 (Т6) (б) [20]

Для повышения вязкости разрушения и снижения склонности к коррозионному растрескиванию предлагается вводить добавки серебра и скандия. Интерес к практическому применению добавки серебра был обозначен на конференции ICAA еще в 1998 году [21], где было показано, что такой прием ускоряет процесс выделения дисперсоидов, а также делает их тоньше и стабильней к нагреву до температур ~ 200 °С. Тенденция к вводу дорогостоящих добавок продолжается и в последние годы. Особенно возрос интерес к сплавам со скандием [22-24], например, в работе [24] предлагается его добавка в количестве 0,5% для формирования высокой объемной доли фазы Al_3Sc и получения предела прочности выше 650 МПа. Механизмы модифицирования дисперсоидов из-за добавки серебра до сих пор изучаются [25, 26]. Присутствуют работы [10, 27], которые предлагают новые высоколегированные высокочистые сплавы типа В96Ц3пч ($Zn+Mg+Cu \approx 11\%$) с комплексной добавкой ($Zr+Sc+Ag$).

Повышение механических свойств и вязкости разрушения, используя вышеуказанные принципы легирования, представляют интерес для разработки сплавов для ответственных отраслей. Однако их выплавка не представляется возможной в условиях переработки вторичного сырья, для которых актуален поиск экономнолегированных композиций, отвечающих высоким характеристикам наравне с низкой стоимостью.

1.1.2 Свариваемые среднепрочные деформируемые сплавы

В свариваемых сплавах системы Al-Zn-Mg относительно высокая трещиностойкость достигается за счет ограниченного содержания Zn+Mg в пределах 5-7% и легированием переходными металлами (Mn, Zr, Ti и др.) [14, 28]. Составы некоторых сплавов представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Химический состав среднепрочных сплавов системы Al-Zn-Mg [7, 9]

Сплав	Содержание легирующих элементов, %									
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Ti	Fe	Si	Al
1915	3,4-4,0	1,3-1,8	0,1	0,2-0,6	0,08-0,2	0,15-0,22	0,1	0,4	0,3	ост.
1920 ¹ (B92)	2,9-3,6	3,9-4,6	0,05	0,6-1,0	-	0,1-0,2	0,2	0,3	0,2	ост.
1925	3,4-4,0	1,3-1,8	0,8	0,2-0,7	0,2	0,1-0,2	0,1	0,7	0,7	ост.
1955 ³	4,6-5,4	0,7-1,2	0,2-0,6	0,2	0,08-0,15	0,1-0,22	0,1	0,7	0,3	ост.
1901 ²	5,4-6,2	2,4-3,0	0,2	0,1-0,3	0,12-0,25	0,07-0,12	0,03-0,1	0,3	0,2	ост.
7104	3,6-4,4	0,5-0,9	0,03	-	-	-	0,1	0,4	0,25	ост.
7025	3,0-5,0	0,8-1,5	0,1	0,1-0,6	0,05-0,35	-	0,1	0,4	0,3	ост.
7039	3,5-4,5	2,3-3,3	0,1	0,1-0,4	0,15-0,25	-	0,1	0,4	0,3	ост.
7005	4,0-5,0	1,0-1,8	0,1	0,2-0,7	0,06-0,2	0,08-0,2	0,01-0,06	0,4	0,35	ост.
7020	4,0-5,0	1,0-1,4	0,2	0,05-0,5	0,1-0,35	0,08-0,2	-	0,4	0,35	ост.
7015	4,6-5,2	1,3-2,1	0,06-0,15	0,1	0,15	0,1-0,2	0,1	0,3	0,2	ост.

¹содержит 0,0001-0,0005%Be

²содержит 0,0002-0,005%Be

³содержит 0,001-0,1%Ce

С одной стороны, в составе допускается относительно высокое количество железа и кремния. С другой стороны, вредное влияние этих элементов даже при содержании ~0,5% выражается в значительном снижении коррозионной стойкости, образованием труднорастворимых интерметаллидов и снижением эффекта упрочнения [8, 9, 13, 29, 30]. В сплавах 1920 (B92) и 1901 нейтрализацию примесей железа и кремния проводят способом добавки бериллия, положительный эффект которого обнаружен также и в силуминах [8, 9, 31, 32], где она, образует компактные частицы фазы Al_3Fe_2SiBe . Однако применение бериллия не оправдано из экологических соображений [33], поэтому концентрации железа и кремния, как правило, ограничиваются в технических условиях предприятий.

Присутствие целой группы переходных металлов в составе марганца, циркония и хрома, а также малой добавки меди является необходимым условием для снижения склонности к коррозионному растрескиванию, что, однако может привести к сложному технологическому процессу плавки и в целом увеличивает стоимость полуфабриката.

Ключевой особенностью среднепрочных сплавов является эффект самозакаливания, что выражается в малой чувствительности к скорости охлаждения после нагрева при обработке на твердый раствор. Этот эффект применяется в сварке, где благодаря ему зона сварного шва и зона термического влияния способна иметь структуру с пересыщенным твердым раствором и схожие свойства с основным металлом [15]. Среднепрочные сплавы системы Al-Zn-Mg подвергаются естественному или искусственному старению [34].

Основная линейка таких сплавов относится к деформируемым. Однако низкая степень легирования не позволяет получить механические свойства выше 400 МПа и отнести их группе высокопрочных сплавов (табл. 1.4). С другой стороны, внимание к ним в данной работе оправдано, так как повышение количества цинка и магния способно значительно повысить прочностные свойства, а снижение литейных свойств, вероятно, удастся компенсировать введением эвтектикообразующих элементов [35].

Таблица 1.4 – Механические свойства свариваемых сплавов системы Al-Zn-Mg [3, 10, 12]

Сплав	Вид полуфабриката	Механические свойства					
		Естественное старение			Искусственное старение		
		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1915	Прессованные профили и трубы	360	250	14	380	320	11
	Листы	340	220	15	360	300	12
1925	Профили	343	196	9	-	-	-
1955	Профили	355	195	10	-	-	-
7005	Профили	-	-	-	350	290	13
7020	Листы	-	-	-	350	290	10
7039	Листы	-	-	-	400	330	13

1.1.3 Литейные сплавы

В настоящее время лишь две системы Al-Si (силумины) и Al-Mg (магналии) представляют основу марочных литейных алюминиевых сплавов, нашедших относительно широкое применение [9, 12, 36]. Такие сплавы мало склонны к образованию горячих трещин и имеют хорошую жидкотекучесть, однако временное сопротивление большинства сплавов находится на уровне 300 МПа, а структура и свойства сильно чувствительны к примеси железа и способу получения отливок [29-40]. Среди относительно прочных литейных композиций внимание уделяется сплавам с добавкой меди типа АМ4,5Кд. Однако их литейные свойства значительно уступают силуминам и магналиям, а присутствие в составе кадмия ограничивает их массовое производство [9]. В связи с этим представляет интерес создание высокопрочных литейных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Cu).

Матричная система свариваемых малолегированных сплавов стала основой для единственного отечественного литейного сплава АЦ4Мг, который представлен в ГОСТ1583-93 [41]. Его состав (табл. 1.5) близок к составу деформируемого сплава 1915.

Таблица 1.5 – Химический состав сплава АЦ4Мг [41]

Сплав	Содержание легирующих элементов, мас. %				
	Zn	Mg	Mn	Ti	Fe
АЦ4Мг	3,5-4,5	1,5-2,0	0,2-0,5	0,1-0,2	0,5

Данный сплав не нашел широкого применения из-за склонности к рассеянной усадочной пористости и образованию горячих трещин при получении даже простых отливок способом литья в кокиль [42]. Аналогичную оценку имеет его американский аналог сплав 707.0 [12]. Наилучшие показатели были достигнуты при литье в разовые песчаные формы. Однако необходимо тщательно конструировать литниково-питающую систему для обеспечения направленной кристаллизации и равномерного питания отливки [43]. В состоянии T5 сплав имеет высокий предел текучести (табл. 1.6), превышающий значения силуминов типа АК9ч и АК7ч, обработанных по режиму T6.

Литейные свойства сплава АЦ4Мг по сравнению с силуминами представлены в таблице 1.7. Видно, что силумины значительно превосходят сплав практически по всем параметрам за исключением линейной усадки. Следует выделить герметичность: силумины, в отличие от сплава АЦ4Мг абсолютно гидропрочны, что означает невозможность использования последнего в отливках для герметичных изделий, работающих под напором воды или газа.

Таблица 1.6 – Сравнение механических свойств отливок сплава АЦ4Мг со свойствами силуминов (литье в песчаные формы) [43]

Сплав	Вид термообработки	Механические свойства		
		σ_b , МПа	δ , %	Твердость по Бринеллю, НВ
АЦ4Мг	-	216	2	60
	T5 ¹	265	2	70
АК9ч	T6 ²	225	2	70
АК7ч	T6	225	1	70

¹закалка и неполное старение

²закалка и старение на максимальную прочность

Таблица 1.7 – Сравнение литейных свойств сплава АЦ4Мг со свойствами силуминов [43]

Сплав	Жидкотекучесть, мм ¹	Линейная усадка, %	Объемная усадка, %	Горячеломкость (ВИАМ), мм	Герметичность ²
АЦ4Мг	230/-	1,2	4,5-4,7	22,5	2; течь/18; течь
АК9ч	360/800	1,0-1,1	3,2-3,4	Не образуются	3/20; разрыв
АК7ч	350/770	1,1-1,2	3,7-3,9	5	3/15; разрыв

¹В числителе – прутковая проба (песчаная форма), в знаменателе – спиральная проба (кокиль).

²В числителе – давление газа, в знаменателе – давление воды. Герметичность характеризуется минимальным давлением, при котором на дне стакана толщиной 4 мм, появляется течь. Максимальное давление газа 3,0 МПа. Разрыв под давлением воды без течи означает гидропрочность.

Модификациями сплава АЦ4Мг являются сплавы АЛ24м и АЛ24п, которые содержат добавки переходных металлов, что, однако не позволило повысить трещиностойкость [44]. Перспективными выглядят сплавы ВАЛ11 и ВАЛ12 [45]. Первый близок к термически

неупрочняемому сплаву АМгб по содержанию магния (5-7%), а введение 2-3%Zn позволяет проводить упрочняющую термообработку. Такая модель легирования магналиев распространена для подавления образования неблагоприятной фазы β (Al_3Mg_2) [9, 46-49]. В состоянии T5 отливки из сплава ВАЛ11 имеют высокие свойства $\sigma_b=340$ МПа, $\sigma_{0,2}=280$ МПа и $\delta=6\%$, которые, однако, деградируют в случае получения на основе низких марок алюминия [46]. Сплав со схожим составом Al-5%Mg-3,8%Zn-0,8%Mg был получен способом литья под высоким давлением [50]. Отмечается, что в процессе старения выделяются дисперсоиды фазы T' вместо фазы M', которая является общей для всех сплавов системы Al-Zn-Mg. Интересно, что по данным [49-51] распад твердого раствора с выделением дисперсоидов фазы T' ($Al_2Mg_3Zn_3$ или $(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ [52]), позволяет получить высокую прочность и стойкость к межкристаллитной коррозии.

Состав сплава ВАЛ12 схож с составом сплава В95, что позволяет получить высокую прочность ($\sigma_b>500$ МПа), что достигается при литье способом жидкой штамповки [6]. В зарубежных публикациях литье с кристаллизацией под давлением рассматривается как оптимальный метод для получения отливок из высокопрочных алюминиевых сплавов [53-55]. В работе [55] был исследован сплав Al-4,91%Zn-1,99%Mg-1,5%Cu-0,42%Fe-0,19%Si и достигнуты свойства $\sigma_b=444$ МПа $\sigma_{0,2}=305$ МПа, $\delta=9,2\%$ в результате обработки по режиму T5 (закалка и неполное старение при 105°C, 2 ч). Отмечается, что более длительное старение при 105°C, в частности в течение 8 часов, сказывается на снижении относительного удлинения более чем в два раза. Таким образом, вероятным является снижение механических свойств в результате нагрева в процессе механической обработки или эксплуатации.

Сплавы АЛ24м, АЛ24п, ВАЛ11 и ВАЛ12 содержат 0,1-0,25%Be, что на порядок превышает его количество в деформируемых аналогах 1920 и 1901.

1.2 Фазовый состав и литая структура сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu)

Как было показано в предыдущем разделе промышленные высокопрочные алюминиевые сплавы помимо основной легирующей группы Zn, Mg, Cu содержат в себе добавки и примеси группы Fe, Si, Mn, Cr, Zr. Соотношение концентраций этих элементов и их количество влияет на фазовый состав сплава (табл. 1.8) и его литую структуру, которая влияет на конечные свойства продукции соответственно.

Высокие скорости охлаждения при отливке слитков приводят к неравновесной кристаллизации, что выражается в гетерогенности структуры: содержание растворенного вещества в дендритах твердого алюминиевого раствора увеличивается от центра к краям

(дендритная ликвация), а интерметаллидные включения (чаще всего эвтектического происхождения) располагаются на прослойках между этими дендритами.

Таблица 1.8 – Фазовый состав промышленных сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu) [8]

Элемент	Содержание элементов, их соотношение и образующиеся фазы							
	Mg	<1% Mg	Zn/Mg≤1	Zn/Mg=1-2	Zn/Mg>2.2	c Si	Cu>Mg	Cr>Mg
в (Al)		Mg ₅ Al ₈	Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	MgZn ₂	Mg ₂ Si	Al ₂ MgCu	Al ₁₈ Cr ₂ Mg ₃	Al ₁₀ (MgMn) ₃
Zn	<3% Zn		>3% Zn; Zn/Mg<2.2		>3% Zn; Zn/Mg>2		Mn>Zn	
	в (Al)		Al ₂ Mg ₃ Zn ₃		MgZn ₂		Al ₂₄ Mg ₃ Zn	
Cu	<1% Cu	>1% Cu	Cu>Mg	Cu≥Mg	Fe>Cu	Fe+Mn >1,5%	Mn>1%; Fe<0,2%	
	в (Al)	в MgZn ₂ или в Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	Al ₂ MgCu	Al ₂ Cu	Al ₇ Cu ₂ Fe	Al ₆ (FeMnCu)	Al ₂₀ Mn ₃ Cu ₂	
Fe	Fe>Si	Fe<3Si	Si<Fe; Mn>1/2Fe	Si<Fe; Cr>1/2Fe	Si>Fe; Mn>1/2Fe	Si>Fe; Cr>1/2Fe	Fe>Cu; Si, Mn, Cr<1/5Fe	
	Al ₃ Fe	Al ₈ Fe ₂ Si	Al ₆ (FeMn)	Al ₇ (FeCr)	Al ₁₅ Si ₂ (FeMn) ₃	Al ₁₃ Si ₄ (FeCr) ₄	Al ₇ Cu ₂ Fe	
Si	-	Zn>5%; Mn>3Zn; Si>3Fe		Si>Fe; Mg<3Zn; Mn>1/2Fe		Si>Fe; Mg<3Zn; Cr>1/2Fe		
	Mg ₂ Si	Al ₈ Fe ₂ Si		Al ₁₅ Si ₂ (FeMn) ₃		Al ₁₃ Si ₄ (FeCr) ₄		
Mn	Si≤Mn	Si≤Mn; Mn>Cu; Fe<Mn	Si>Mn; Zn>5%;	Cr=Mn; Fe<Mn	Mn>Mg; Zn<2Mg	Mn>Zn		
	Al ₆ (FeMn)	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	Al ₁₅ Si ₂ (FeMn) ₃	Al ₁₂ (CrMn)	Al ₁₀ (MgMn) ₈	Al ₂₄ ZnMn ₅		
Cr	Si<Cr				Mn=Cr, Fe<Mn			
	Al ₇ (FeCr)				Al ₁₂ (CrMn)			
Zr	без Cr, Mn			Mn>Zr		Cr>Zr		
	Al ₃ Zr			в Al ₆ Mn		в Al ₇ Cr		

Несмотря на эффект самозакаливания среднепрочных сплавов типа 7020 при сварке, при литье слитков и отливок, где скорость охлаждения гораздо ниже, наблюдается дендритная структура (рис. 1.3а), где содержатся Fe- и Si-содержащие фазы, а фазы с цинком и магнием имеют вид прожилок по границам и штрихов внутри дендритных ячеек (Al). Данный механизм характерен также и для высокопрочных сплавов с медью, где образуются следующие интерметаллидные соединения неравновесного происхождения: Al₆CuMg₄ (Т), Al₂Mg₃Zn₃(Т), MgZn₂(М), AlCuMg(М), Al₂CuMg (S) (рис. 1.3 а), которые имеют сложное строение (рис. 1.3б) [56-59]. При наличии в составе железа и кремния фазовый состав еще более усложняется из-за образования включений Mg₂Si (рис. 1.3в) и Al₇Cu₂Fe, которые часто образуют кластеры совместно с S фазой (рис. 1.3г) [56-63]. По данным [63] присутствие включений этой фазы значительно увеличивает склонность сплава к питтинговой коррозии. Не исключается также образование иглообразной двухкомпонентной фазы Al₃Fe (рис. 1.3д). При этом следует строго соблюдать технологию плавки и литья во избежание образования первичных интерметаллидов с цирконием и/или скандием (рис. 1.3е) [9, 64-66].

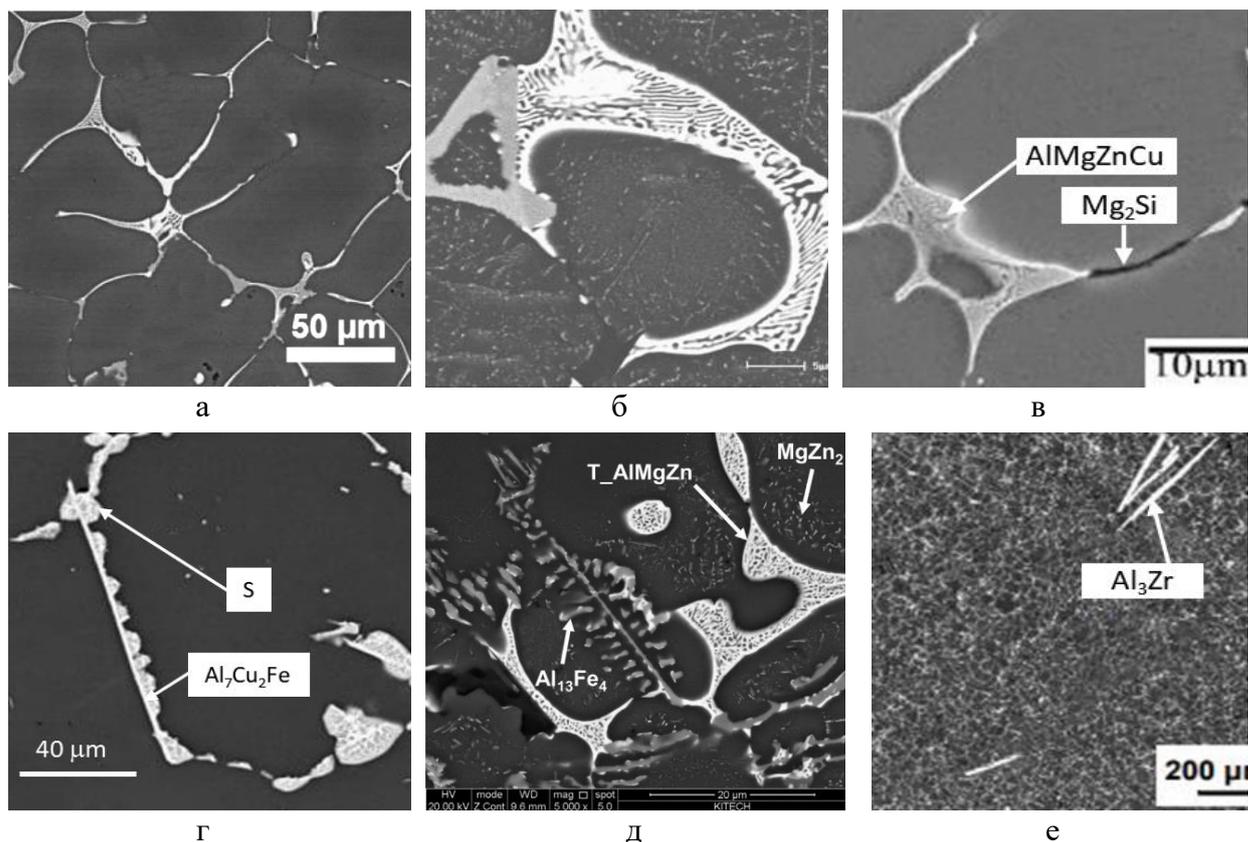


Рисунок 1.3 - Микроструктуры в слитках из алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu): а – литая структура (на примере сплава Al-7.9Zn-2.7Mg-2.0Cu) [60]; б – строение эвтектики (на примере сплава 7B04) [58]; в – вид образования фазы Mg_2Si (на примере сплава 7075) [67]; г - вид образования фазы Al_7Cu_2Fe (на примере сплава 7050) [68]; д – вид образования фазы Al_3Fe ($Al_{13}Fe_4$) (на примере сплава Al-6Zn-1.3Mg-0.1Zr-0.1Fe-0.07Si-(0-0.2)Ti) [69]; е – первичные кристаллы фазы Al_3Zr [65]

1.3 Обзор подходов в термической и термомеханической обработке

Литейные и деформируемые высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg всегда подвергаются термической обработке для обеспечения получения в них заданных механических и эксплуатационных свойств. Цикл обработки литейных сплавов значительно короче. После получения отливок происходит обработка на твердый раствор (одна или несколько ступеней) и старение (одна или несколько ступеней), после чего отливка проходит обработку поверхности и становится деталью, которая устанавливается в конструкцию соответствующего назначения. С другой стороны, деформируемые сплавы подвергаются более сложной обработке, включающие гомогенизационный отжиг, нагрев до температуры горячей обработки давлением, промежуточные отжиги, обработку на твердый раствор. Типичные циклы обработки литейных и деформируемых сплавов были

интерпретированы на схемах, представленных на рисунках 1.4а и 1.4б. Схемы построены на основании справочных данных, представленных в [3, 44]

1.3.1 Гомогенизационный отжиг слитков

Слиток – это литая металлургическая заготовка, предназначенная для дальнейшей обработки давлением. Геометрическая форма слитка определяет тип изготавливаемого полуфабриката: прямоугольный слиток или сляб предназначен для производства плит или листов способом продольной прокатки между двумя валками; слиток круглого сечения предназначен для прессования с получением длинномерных полуфабрикатов (полосы, прутки, профиль и др.). Наиболее распространенным способом получения слитков из сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu в промышленном производстве является полунепрерывное литье в кристаллизатор скольжения [11]. В зависимости от габаритов отливаемой заготовки скорость охлаждения может варьироваться от 1 К/с (для слитка диаметром 1000 мм) до 50 К/с (для слитка диаметром 100 мм), что сказывается на образовании дендритной ликвации [70]. После литья алюминиевых сплавов обычно происходит порезка, в процессе которой удаляют литниковую часть и подготавливают необходимую длину заготовок. Однако в случае высокопрочных алюминиевых сплавов существуют рекомендации по проведению операции гомогенизационного отжига перед разрезкой, так как литейные напряжения в результате кристаллизации могут стать причиной трещинообразования при механическом воздействии [71-73].

Гомогенизационный отжиг – это термическое воздействие на литую заготовку для повышения ее технологической пластичности при обработке давлением. В высокопрочных алюминиевых сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu такая операция преследует цели:

- устранение термических напряжений, возникших из-за резкого охлаждения в процессе полунепрерывного литья в кристаллизатор;
- устранение ликвационной неоднородности в пределах дендритных ячеек твердого раствора (Al);
- растворение включений фаз неравновесного происхождения (содержащих цинк, магний и медь).

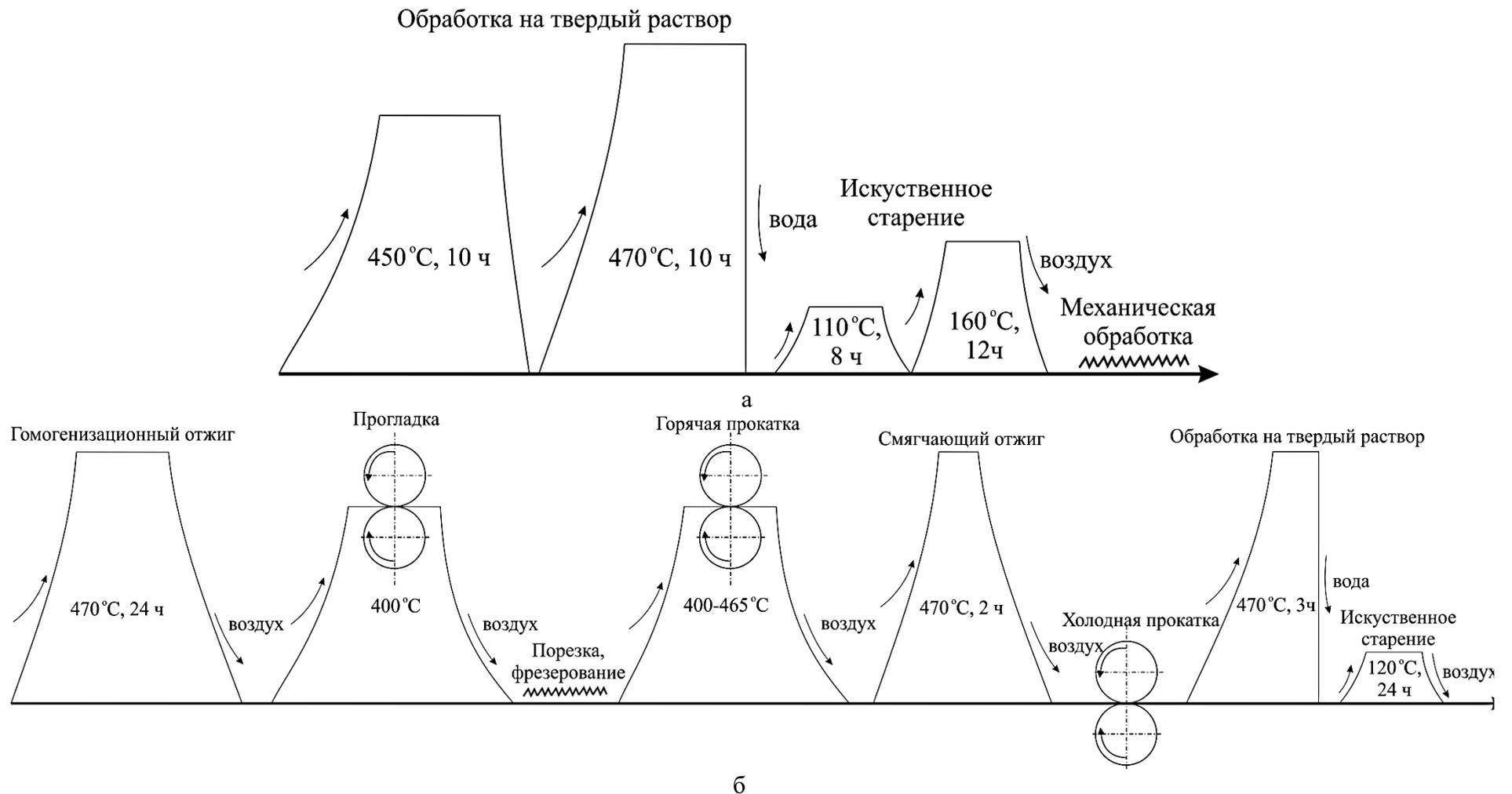


Рисунок 1.4 – Технологические схемы обработки литейных и деформируемых сплавов из высокопрочных алюминиевых сплавов: а – обработка отливок из сплава ВА112; б – обработка слитков из сплава В95 способом горячей и холодной прокатки

В отличие от термически упрочняемых сплавов бxxx серии и некоторых сплавов 2xxx серии, также содержащих эвтектикообразующие элементы Fe и Ni, которые подвергаются сфероидизирующему отжигу при температуре близкой к равновесному солидусу (выше 500 °С) [9], высокопрочные алюминиевые сплавы такой обработке не подвергаются из-за наличия неравновесных фаз, снижающих температуру солидус. Эта температура определяется, прежде всего, квазибинарными разрезами Al-Al₂Mg₃Zn₃ (489°С) и Al-MgZn₂(475 °С). Следует отметить, что данный фактор может привести к частичному оплавлению в процессе термомеханической обработки, включающей высокотемпературные нагревы. Наиболее часто используемым и представленным в многочисленных справочниках режимом гомогенизационного отжига слитков из сплавов типа В95 является нагрев до температуры ~470 °С и выдержка в течение 24 часов, что способствует полному растворению цинка и магния. Тем не менее в структуре, как правило остаются фрагменты Cu- и Fe-содержащих фаз [9, 59, 68, 74, 75], что было подтверждено на примере эволюции структуры сплава 7050 (рис. 1.5) в процессе гомогенизации [59].

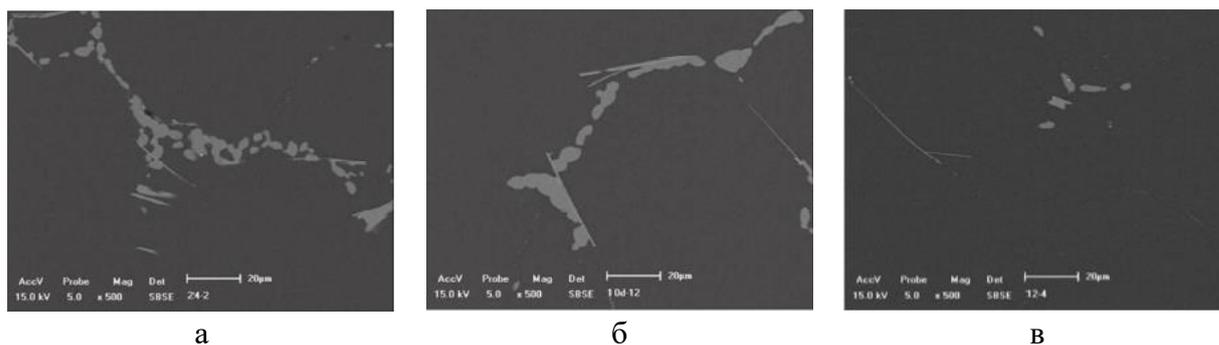


Рисунок 1.5 – Эволюция структуры сплава 7050 в процессе гомогенизационного отжига: а – 470°С, 24 ч; б - 470°С, 96 ч; в - 470°С, 24 ч + 482°С, 24 ч [59]

В монографии [73] представлен обобщенный режим гомогенизации цилиндрических слитков из сплавов 7xxx серии перед прессованием, часто применяющийся в промышленных условиях. По их данным первой ступенью всегда является нагрев до 200°С с выдержкой в течение 3 ч, необходимый для снятия литейных напряжений, следующие ступени отжига проходят в течение 4 и 12 часов при температурах 460°С и 475°С. В соответствии с обоснованием диаграммным способом в монографии [9] медь, являясь труднорастворимым элементом, и с увеличением ее концентрации в сплаве происходит сужение однофазной области и расширение диапазона присутствия фазы S. В работе [76] на примере сплава 7150 показано, что увеличение содержания меди с 1,7% до 2,3% может критически повлиять на количество S фазы в структуре, которая склонна к образованию строчечных конгломератов [75] (рис. 1.6а) в результате обработки давлением. Их присутствие может привести к

дефектам в полуфабрикатах и снижению пластичности в результате разрушения в области присутствия данных интерметаллидов (рис. 1.6б) [77].

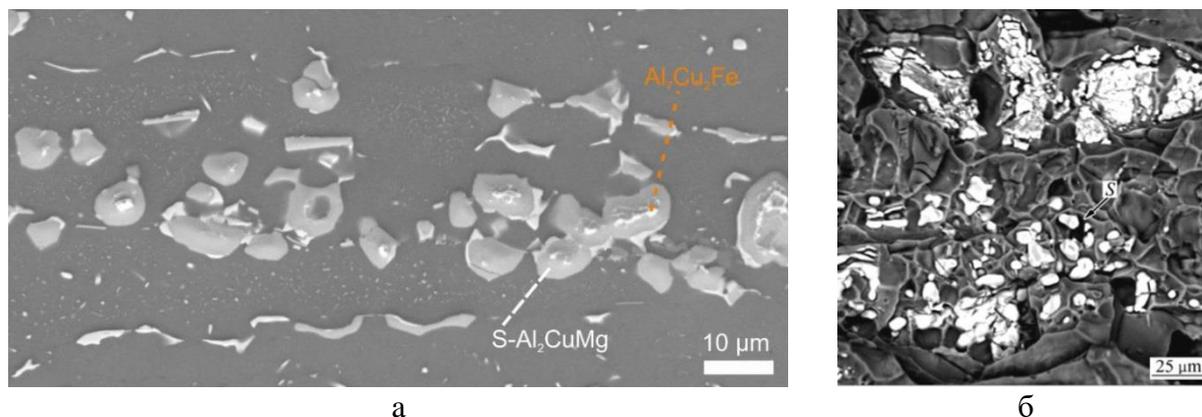


Рисунок 1.6 – Cu-одержажие фазы в деформированных полуфабрикатах из сплава 7150: а – структура горячекатаной полосы [75]; б – излом образца (RRA) [77];

Работы [78, 79] привели к выводам о необходимости ступенчатого нагрева для повышения точки солидуса и полного растворения S фазы. По результатам анализа способом дифференциальной сканирующей калориметрии был выбран трехступенчатый режим (475°C, 8ч)+(485°C, 4ч)+(495°C, 2ч) применительно к сплаву 7150. Схожие результаты представили китайские исследователи применительно к сплаву 7075, полученного способом литья в электромагнитный кристаллизатор [80]. Ступенчатые нагревы с малым шагом позволяют растворить S фазу, однако технология требует медленного нагрева и точного поддержания температуры из-за опасности пережога. В недавней публикации по разработке двухступенчатого отжига высокопрочных сплавов с содержанием цинка ~10%, показана необходимость увеличения времени выдержки на второй ступени до 24 часов, что, однако не позволило фрагментировать или растворить Fe-содержащую фазу Al₇Cu₂Fe [81]. Российский сплав 1933 содержит до 0,15%Zr. Исследования, проведенные в ВИАМ [82], указывают на целесообразность проведения отжига, первая ступень которого подразумевает нагрев до 350°C и необходима для предварительного выделения фазы Al₃Zr(L1₂). Аналогичный вывод был сделан в работе [83] по сплаву Al-Zn-Mg-Cu-Zr-0.15Er.

Оптимизация гомогенизационного отжига имеет особый научный интерес, ввиду тенденции повышения прочностных характеристик способом повышения элементов упрочнителей (Zn, Mg, Cu) и введения различных добавок переходных металлов. Общая тенденция показывает на популярность внедрения многоступенчатых нагревов, которые необходимо жестко контролировать ввиду опасности нагрева выше точки плавления и возможного укрупнения метастабильных частиц фазы Al₃Zr.

1.3.2 Упрочняющая термообработка деформированных полуфабрикатов

Существуют специальные буквенно-цифровые обозначения упрочняющей термообработки алюминиевых сплавов [2]. Для термически упрочняемых сплавов данное обозначение состоит из буквы «Т» (термически обработанное) и последующих цифр (табл. 1.9). При этом стандартные обозначения в России несколько отличаются от обозначений согласно спецификации Алюминиевой Ассоциации (США).

Таблица 1.9 – Обозначения термомеханической обработки алюминиевых сплавов [2]

Обозначение		Режим термомеханической обработки
Россия	США	
T	T3, T4	Закалка + естественное старение
T1	T6	Закалка + искусственное старение на максимальную прочность
T12, T2, T3	T7	Закалка + искусственное перестаривание
TН	T3	Закалка + естественное старение + нагартовка
T1Н	T8	Закалка + нагартовка + искусственное старение
T1Н1	T9	Закалка + искусственное старение + нагартовка

Ввиду особенности сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu, связанных со склонностью к коррозионному растрескиванию к началу XX века было разработано более 15 режимов упрочняющей термообработки, которые являются модификациями режимов T6 и T7, а некоторые связаны и с пластической деформацией. Достаточно широкое обобщение этих режимов представлено в работе [84], согласно которой в зависимости от вида продукции и типа высокопрочного алюминиевого сплава, к нему может быть применены различные комбинации закалки, контролируемой деформации и выпрямления деформированных полуфабрикатов и старения (например, T651, T6510 и др.) или перестаривания (например, T73, T7351, T7651). При этом именно группа режимов с перестариванием получила наибольшие рекомендации для получения оптимального сочетания механических свойств и коррозионной стойкости, несмотря на потерю прочности на 10-15% [85-91]. Такие режимы подразумевают двухступенчатое старение, первая ступень которого — это нагрев до температуры, не превышающей 120 °С (температура старения на максимальную прочность), а вторая ступень до температуры ~170 °С, при котором происходит коагуляция метастабильных выделений с уменьшением плотности тонкодисперсных зернограницных выделений [87]. Повышение степени перестаривания достигается с повышением времени выдержки при второй ступени. Время выдержки при двухступенчатом режиме может достигать 40 часов (режим T73 для сплава 7075 - 107°С, 6–8 ч + 163°С, 24–30 ч) [89].

С повышением степени перестаривания в последовательности T6→T76→T74→T73 последовательно снижается прочность. Для устранения этого недостатка в 1970-х годах была разработана модель старения RRA [92], подразумевающая возврат (нагрев до температуры 200-260 °С, 120 с и последующая закалка) обработанного по режиму T6 (на максимальную прочность), за которым следует обработка на максимальную прочность (например, 120 °С, 24 ч для сплава 7075). В результате такой обработки метастабильная фаза η' образуется в центре кристаллитов, а стабильная фаза на границах. Однако такой режим не обеспечивает адекватного прогрева толстостенных полуфабрикатов. Практическое применение нашел режим RRA с увеличением прогрева на второй ступени (стадии возврата) до 90 минут совместно со снижением температуры до 180 °С. Такие режимы были стандартизованы как T77 и сплавы, например, AA7150-T7751 и AA7055-T77511, успешно используются в конструкциях самолетов Boeing [93, 94]. Коллективу из Китая с помощью обработки сплава Al-6.0Zn-2.3Mg-1.8Cu-0.1Zr по режиму RRA удалось получить показатель временного сопротивления (на уровне T6) в сочетании с более высоким пределом текучести по сравнению с режимом T6 [20]. Трехступенчатые режимы старения в последние годы вызывают интерес. Авторы [95] предлагают высокотемпературную обработку на возврат (HTRRA) для сплава 7150, при которой на промежуточной ступени осуществляется нагрев до 400-455°С с выдержкой до 5 ч, показывая на равномерный показатель электропроводности по объему полуфабриката. Интересными представляются исследования, посвященные нагреву до температуры возврата с температуры первой ступени [85, 96-99]. Ключевую роль играет скорость нагрева, из-за быстрой диффузии меди из твердого алюминиевого раствора. Для достижения оптимального сочетания свойств скорость нагрева на возврат необходимо держать на низком уровне (~40°С /ч) [99].

1.3.3 Термодеформационная обработка

В большинстве современных работ основное внимание при разработке режимов термодеформационной обработки уделяется на управление зеренной структурой. В работах [100-103] отмечается, что рекристаллизация может значительно снизить прочность, вязкость разрушения и коррозионную стойкость сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu. Один из самых распространенных способов снизить эффект рекристаллизации – это введение добавок – антирекристаллизаторов, которые способны формировать мелкодисперсные выделения фаз Al_3X ($x=Zr, Sc, Cr$ и др.), которые препятствуют миграции зеренных и субзеренных границ [104, 105]. Другими способами являются снижение количества крупных вторичных частиц для устранения центров зарождения новых кристаллитов [106] и снижение

накопленной энергии деформации способом медленного нагрева или двухступенчатого нагрева на твердый раствор [100, 107].

Деформацию подразделяют на холодную (при температурах, при которых подавлен возврат), теплую (при которых облегчен возврат, но подавлена статическая рекристаллизация) и горячую (при температуре рекристаллизации и выше) [108, 109]. В процессе горячей деформации происходит динамическая рекристаллизация одновременно с повышением энергии деформации. В результате двух этих процессов при термообработке, включающей обработку на твердый раствор, проходят рекристаллизационные процессы, что приводит к образованию новых зерен и возврату структуры [103, 110-113]. В частности, таким процессом сопровождается технологический цикл производства плит из сплава 7050, который состоит из прокатки при температуре ~ 400 °С со степенью обжатия 85%, последующей обработки на твердый раствор при температуре 480°С и старения [114]. В результате такой обработки размер зерен может составлять от 30 до 250 мкм [115]. При прессовании высокопрочных алюминиевых сплавов структура остается нерекристаллизованной. После нагрева под закалку структура претерпевает рекристаллизационные процессы, а ввиду высокой степени деформации в поверхностных слоях в них образуется крупнокристаллический ободок [116, 117]. Ввиду этого, большинство работ предлагают технологии термомеханической обработки, включающие теплую или холодную прокатку.

Холодная деформация высокопрочных алюминиевых сплавов применяется, как правило, после горячей обработки при производстве тонколистового проката [3]. Именно такой вид обработки считается эффективным для достижения наибольшего деформационного упрочнения. Холодная пластическая деформация также сопровождается наибольшим приростом плотности дислокаций (общая длина дислокаций к единице объема металла) нежели теплая или горячая деформация. В отожженном поликристаллическом металле плотность дислокаций составляет 10^6 - 10^8 см⁻², а после холодной деформации на несколько процентов она возрастает до 10^9 - 10^{10} см⁻², а после 30-40% и более - до 10^{11} - 10^{12} см⁻² [108, 112, 118]. Многие исследователи используют методы ТМО, включающие холодную деформацию для достижения повышенных характеристик сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu [61, 119-124]. Например, способом совместного легирования элементами-упрочнителями и подбором ТМО, включающую холодную прокатку, канадские ученые [61] предлагают новый алюминиевый сплав с пределом прочности, достигающим 1 ГПа, чего невозможно достичь при режимах, включающих теплую и горячую обработку.

Вышеуказанные схемы реализуются применительно к традиционным технологиям продольной прокатки и прессования с использованием стандартного оборудования. По сравнению с малолегированными сплавами бxxx, 3xxx, 5xxx серий, высокопрочные

алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu имеют меньшую технологичность, что обуславливается, прежде всего, низкой допустимой температурой процесса. По справочным данным [125-127] температура прессования для сплавов типа В95 находится в пределах 360-430 °С, что ниже допустимых температур при прокатке и является самой ограниченной среди всех алюминиевых сплавов. В публикации иранских ученых [128] были исследованы микроструктура и механические свойства сплава 7075 после прессования при температуре 520°С. Применение столь высокой температуры сказалось на росте зерен и образовании жидкой фазы в количестве ~2%. В технологии прессования важно достичь оптимального сочетания температуры заготовки и скорости прессования, однако из-за повышения температуры металла под влиянием трения в очаге деформации, есть риск пережога, поэтому скорость прессования высокопрочных алюминиевых сплавов составляет лишь 1-2 м/мин. Такое значение составляет лишь малую часть от показателей технологии прессования сплавов системы Al-Mg-Si (5-25 м/с), из которых получается ~85% профилей.

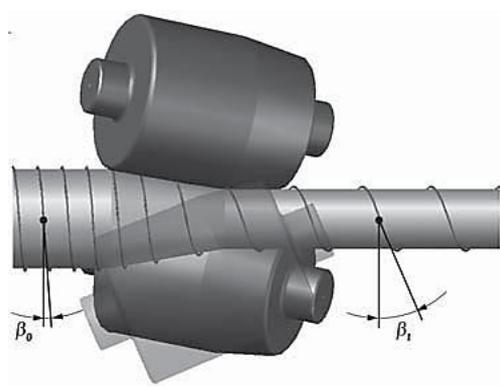
Радиально-сдвиговая прокатка

В конце 20 и в начале 21 века были разработаны методы интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющие получать ультрамелкозернистые (размер кристаллитов до 1000 нм) и наноструктурные (размер кристаллитов до 100 нм) металлические материалы, которые, в соответствии с зависимостью Холла-Пэтча, имеют более высокие характеристики механических свойств, чем те, которые получают традиционными способами ОМД [129, 130]. Изучено достижение ультрамелкозернистой структуры высокопрочных алюминиевых сплавов способами ИПД, такими как равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка, а также обработкой в области криогенных температур [131-134]. Такие методы являются прогрессивными, однако, далекими от промышленного применения, ввиду отсутствия регламента на сортамент продукции и трудностей, связанных с переносом технологий в серийное производство.

Относительно малое количество исследований посвящено обработке алюминиевых сплавов способом радиально-сдвиговой прокатки (РСП), реализация которого возможна и относительно проста в промышленных условиях. Реализуемые интенсивные сдвиговые деформации позволяют измельчать структуру металла до получения кристаллитов субмикронного размера. Метод РСП успешно применяется как в России, так и за рубежом для получения структурированных прутков ответственного назначения из стали, медных, магниевых и титановых сплавов, а также сплавов, которые трудно подвергать традиционным способам обработки металлов давлением (например, высокоуглеродистые стали, чугуны и др.).

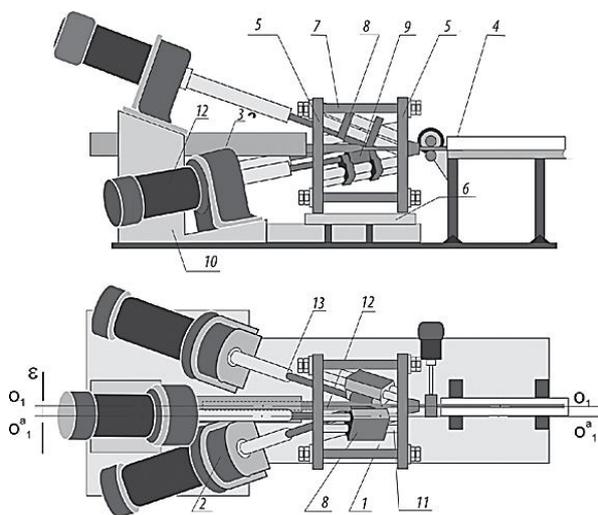
Как и в винтовой прокатке, основными управляющими параметрами являются схема приложения усилий на заготовку, угол подачи валков и их калибровка. Данный вид обработки, в отличие от традиционной винтовой прокатки, подразумевает большие углы подачи ($15\text{--}18^\circ$ и более) в валках со специальной калибровкой, как показано на рисунке 1.7 [134-137]. Распространение получил способ РСП с траекторным управлением [137].

Публикации, посвященные РСП алюминиевых сплавов, описывают поведение сплавов типа Д16, а также заэвтектических силуминов [138-140]. В случае силуминов следует выделить высокую технологичность процесса применительно к труднодеформируемым материалам. Автор в своих публикациях выделил интенсивное измельчение структуры, в частности первичных кристаллов кремния практически в три раза (с 40 мкм до 15 мкм). В относительно недавней работе [140] изучали структуру сплава Д16, обработанного при температуре $380\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим снижением до $180\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $50\text{ }^\circ\text{C}$. Коэффициенты вытяжки по проходам составляли: 1-1,33; 2-1,17; 3-1,19; 4-1,49; 5-1,92. Авторы показали, что имеет место значительное измельчение микроструктуры, хотя не представили сведений о механических свойствах. Показательным является исследование [141], где провели обработку РСП применительно к чистому магнию и получили временное сопротивление 200 МПа , что соответствует легированным магниевым сплавам.



β_0 – угол винтовой траектории в очаге деформации; β_1 – угол подъема поверхностных траекторий

а



б

1 - прокатная клеть; 2 - мотор-редукторы; 3 - вход; 4 - выход; 5 - стойка станины; 6 - основание; 7 - стяжка; 8 - кассета; 9 - рабочий валок; 10 - рама главного привода; 11 - направляющая; 12 - прокатываемая заготовка; 13 - шпindelная передача

Рисунок 1.7 – Схема процесса РСП: а – поведение металла; б - принципиальное устройство мини-стана винтовой прокатки типа 10-30 [135, 136]

1.4 Современные подходы к экономнолегированным алюминиевым сплавам

В течение многих лет было накоплено множество разработок в области сплавов конструкционного назначения, в составе которых присутствуют элементы, дефицит которых с каждым годом растет вместе со стоимостью [142]. В области алюминиевых сплавов экономность легирования следует рассматривать, прежде всего, в области повышения содержания примесей, так как именно их количество определяет стоимость сплавов.

Наиболее вредный легирующий элемент в алюминиевых сплавах – железо. Соответственно, с увеличением его содержания, стоимость производства сплава снижается. Данный элемент обладает малой растворимостью в твердом алюминии и его введение сопровождается образованием избыточных фаз, которые снижают пластичность и коррозионную стойкость [8, 9, 143, 144]. Такие фазы могут иметь различную морфологию, в частности иглообразную, скелетную и глобулярную [144]. Наиболее часто в алюминиевых сплавах встречаются следующие фазы: Al_3Fe , Al_5FeSi , $Al_8Fe_2Si_6$, $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, Al_9FeNi , $Al_6(Fe,Mn)$, Al_7Cu_2Fe и $Al_8FeMg_3Si_6$. С точки зрения механических свойств наиболее вредными являются иглообразные частицы (в частности, Al_5FeSi и Al_3Fe) [9]. Сплавы с жестким ограничением присутствия данной примеси, например группы повышенной чистоты (пч), обладают существенно большей стоимостью из-за необходимости применения первичного алюминия высоких марок (например, А99 по ГОСТ 11069-74 [145]), стоимость которых много выше стоимости более низких марок, типа А5.

Содержание железа мало ограничено в большинстве силуминов, являющихся известными литейными сплавами, регламентируемыми ГОСТ 1583-93 [41]. Например, в сплаве АК7ч (А356) его количество может достигать 1,5%, что сказывается на образовании фаз иглообразной морфологии [146]. При этом в стандарте отмечается, что допустимое содержание примеси зависит от способа литья. Обычно большее содержание железа допустимо при литье под давлением, где реализуются высокие скорости кристаллизации, и Fe-содержащие фазы принимают более компактный вид благодаря расширению области первичной кристаллизации твердого алюминиевого раствора. Кроме того, в работе [43] отмечается, что присутствие железа в сплаве АК12 способствует облегчению вынимания отливки из пресс-формы машины литья под давлением.

Что касается стандартных деформируемых сплавов, то можно выделить известные сплавы системы Al-Mg-Si, которые также распространены на рынке вторичных алюминиевых сплавов. В них железо может достигать 0,7% (в сплаве АД33) и образует в структуре вытянутые прожилки β фазы (Al_5FeSi). Как в случае силуминов, так и сплавов типа АД33, применяют различные приемы для получения компактной формы железистых фаз.

Распространенным способом является введение модифицирующих добавок, например марганца (0,5% в сплаве АК7ч и 0,15% в сплаве АД33), который совместно с алюминием, железом и кремнием образует фазу $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ с морфологией типа «китайский шрифт». Наиболее благоприятной для механических свойств является компактная глобулярная форма избыточных фаз. Помимо модифицирующих добавок сплавы подвергаются сфероидизирующему отжигу, в процессе которого Fe-содержащие фазы фрагментируются и принимают округлую форму. Данный процесс широко реализуется в сплавах системы Al-Mg-Si: в процессе гомогенизационного отжига при температуре ~ 570 °С иглообразные включения β фазы трансформируются в округлые включения α фазы [147].

Присутствие железа в вышерассмотренных сплавах необходимо для снижения стоимости их производства. Фактически присутствие в структуре фаз с данной примесью снижает их механические свойства и коррозионную стойкость, однако модифицирующие добавки позволяют их держать на уровне достаточном для определенных малонагруженных конструкций. Снижение содержания железа значительно повышает качество сплава. Например, в работе [146] исследовали влияние 0,2% и 1,2% железа на свойства сплава А356. Показано, что сплав с более высоким содержанием примеси имеет в структуре большое количество иглообразных включений, что сказывается не только на механических свойствах, но и повышает количество пористости на 65%. Известно, что алюминиды железа, никеля и церия положительно влияют на прочность при повышенных температурах [8]. В редких случаях именно железо выполняет важную роль в повышении свойств и является легирующим элементом, а не примесью. В частности, такой принцип успешно применяется в жаропрочных ковочных дуралюминах (система Al-Cu-Mg-Ni-Fe), которые содержат \sim по 1% железа и никеля [9]. Сплавы оптимального состава (типа АК4-1 или американский аналог АА2618) содержат в структуре глобулярные эвтектические частицы фазы Al_9FeNi , что достигается сфероидизирующим отжигом аналогично обработке сплавов системы Al-Mg-Si. Морфология частиц вкупе с их высокой объемной долей способствует меньшей склонности к образованию строчечности. Типичные свойства сплавов такого типа находятся в пределах: $\sigma_b=435$ МПа $\sigma_{0,2}=370$ МПа, $\delta=10\%$. Основные преимущества выявляются при повышенных температурах. Согласно справочным данным после многочасовой выдержки при температуре 200-250 °С сплав 2618 имеет временное сопротивление на уровне 250 МПа, что соответствует максимально-упрочненному сплаву 6063 (Al-Mg-Si). Сплав АК4-1 применяется в виде плит и штамповок авиационного назначения, а в последние годы получают и ультрамелкозернистые сплавы способами ИПД [148].

Несмотря на тенденции к применению сплавов с малым содержанием примесей, присутствуют успешные попытки по разработке новых экономнолегированных сплавов. В

частности, следует отметить разработки профессора Белова Н.А. с соавторами. Например, высокопрочный экономнолегированный силумин [149], как замена сплавам типа АК8МЗч, где применяется добавка бериллия, а также группа сплавов с никелем (никалины): термостойкий литейный алюминиевый сплав АН2ЖМц (Al-Ni-Mn-Fe) [150] и высокопрочный сплав АЦ6Н0,5Ж (Al-Zn-Mg-Ni-Fe) [151]. Последний превосходно себя проявил при производстве отливок и деформированных полуфабрикатов, механические свойства которых находятся на уровне свойств деформируемых сплавов типа В95 и литейных сплавов типа АМ5. Экономнолегированные никалины содержат такое соотношение содержаний никеля и железа, которое позволяет сформировать структуру с эвтектическими частицами Al_9FeNi , которая на уровне металлографии схожа со структурой сплавов типа АК4-1.

1.5 Никель, кальций и церий в алюминиевых сплавах системы Al-Zn-Mg

Никель, кальций и церий способны образовывать интерметаллидные фазы с алюминием и сопутствующими элементами, увеличивая объемную долю эвтектики и улучшая тем самым литейные свойства. В системах Al-Ni, Al-Ca и Al-Ce возможно образование множества фаз, однако интерес представляют фазы, образующиеся вблизи алюминиевого угла, а именно Al_3Ni , Al_4Ca , Al_4Ce , образующиеся по эвтектическим реакциям при $640^\circ C$, $697^\circ C$ и $637^\circ C$. Эвтектические точки соответствуют 6%Ni, 7,6%Ca и 9,8%Ce (рис. 1.8) [35].

Рассматриваемые элементы не оказывают влияния на электропроводность и теплопроводность. Интерес представляет получение высокой объемной доли эвтектической составляющей по сравнению с силуминами при меньшем содержании легирующего элемента. Наибольшую объемную долю позволяет получить легирование кальцием [152], который способствует значительному снижению плотности (табл. 1.10). Этот элемент занимает третье место среди металлов по распространенности в земной коре (3,38%), в связи с чем алюминиево-кальциевые сплавы можно назвать более экономнолегированными, чем сплавы с никелем или церием в связи с высокой стоимостью последних.

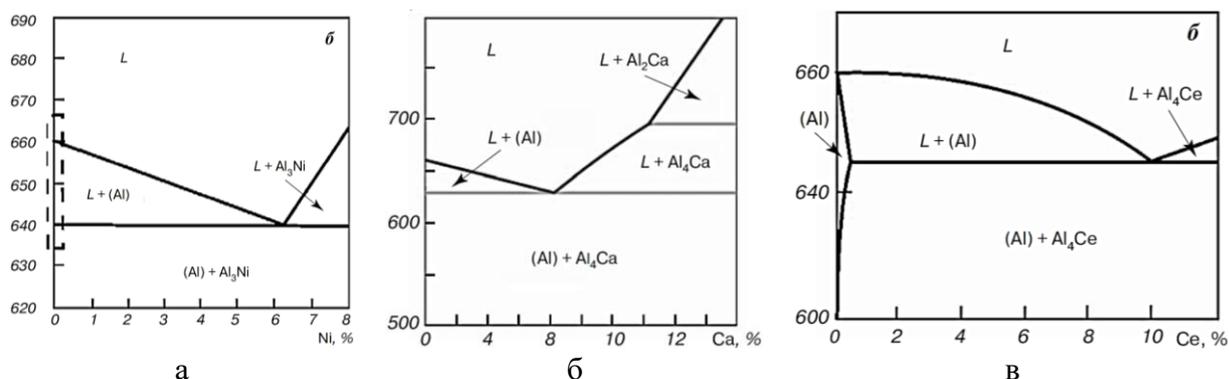


Рисунок 1.8 – Диаграммы состояния: а – Al-Ni; б – Al-Ca; в – Al-Ce [35]

Таблица 1.10 - Сравнительные характеристики эвтектикообразующих элементов [35, 152]

Элемент	Плотность элемента, г/см ³	Эвтектика	Концентрация, мас. %	Доля второй фазы, об. %	Плотность второй фазы, г/см ³
Si	2,328	(Al)+(Si)	12,0	12,1	2,328
Ni	8,907	(Al)+Al ₃ Ni	6,0	10,4	3,950
Ca	1,550	(Al)+Al ₄ Ca	7,6	31,1	2,350
Ce	6,789	(Al)+Al ₄ Ce	9,8	12,2	4,270

1.5.1 Высокопрочные никалины

Известно, что повышение литейных свойств во многом достигается введением элементов, например кремния или никеля. Это особенно актуально в случае высокопрочных сплавов, так как они склонны к формированию горячих трещин. В работе [153] были исследованы горячеломкость и жидкотекучесть сплава Al-7Zn-7Mg-1Cu-3Ni-3Si. Установлено, что технологичность находится на уровне доэвтектического сплава Al-10Si, однако структура и фазовый состав сплава достаточно сложны (рис. 1.9). Аналогичный подход был предложен в области аддитивных технологий, в частности в технологии селективного лазерного сплавления, при котором стандартные сплавы 7000 серии также проявляют кристаллизационные трещины [154]. Поэтому исследователи предлагают решение в виде замещения в порошок высокопрочного сплава порошок кремния в количестве более 4% [155-157]. Данный прием позволил повысить технологичность материала. Однако при применении термообработки (обработка на твердый раствор + старение) происходит деградация структуры, сопровождающаяся выделением и укрупнением фазы Mg₂Si.

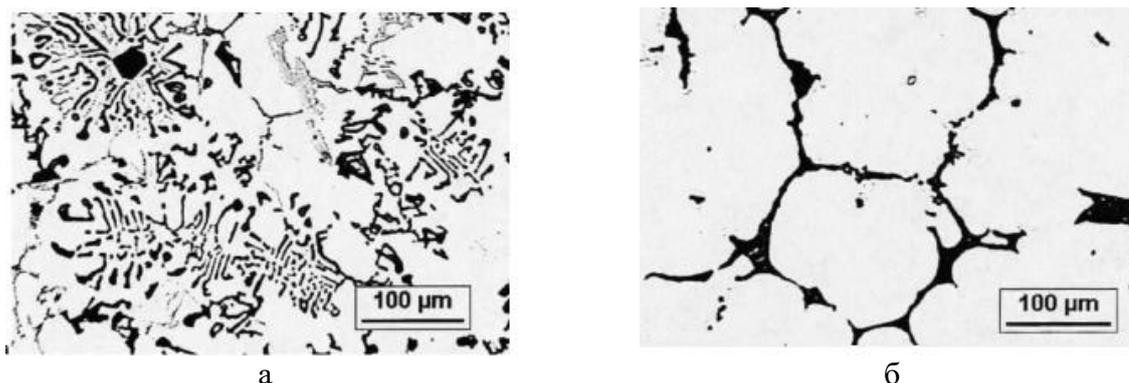


Рисунок 1.9 – Литая микроструктура сплава Al-7Zn-7Mg-1Cu-3Ni-3Si (а) и Al-7Zn-7Mg-1Cu (б) [153]

Вышеуказанные данные подтверждают необходимость тщательного подхода к легированию высокопрочных сплавов эвтектикообразующими элементами. Первоначальные идеи в развитии высокопрочных никалинов были основаны на реализации эвтектической

структуры вследствие реакции $[L \rightarrow (Al) + Al_3Ni]$, проходящей в сплавах на основе матрицы Al-6%Zn-2%Mg-1%Cu, легированных 4%Ni [158-160]. Данные идеи датированы концом 20 века, и уже тогда было понятно, что новые сплавы способны составить конкуренцию самым прочным алюминиевым сплавам типа В95, благодаря возможности проведения аргонодуговой сварки, технологичности при литье и сопоставимым уровнем механических свойств ($\sigma_B=550$ МПа $\sigma_{0,2}=500$ МПа, $\delta=4\%$) [9]. В последнее время появляются разработки в области сплавов аналогичных составов. В работе [161] предлагается композиция Al-(3,5-4,5)Zn-(3,5-4,5)Mg-(0,7-0,9)Cu-(1,0-3,0)Ni-(0,25-0,30)Zr. Показано, что с увеличением количества никеля размер зерна уменьшается, что позволяет уже при 3%Ni получить степень деформации при 470 °C ~800%, что соответствует эффекту сверхпластичности.

Львиная доля дальнейших исследований ученых из НИТУ «МИСиС» была проведена с помощью расчетов в программе Thermo-Calc [9]. Показано, что при конструировании высокопрочных никелинов возможен отказ от добавки меди благодаря равномерному распределению частиц фазы Al_3Ni и отсутствию зернограницных цепочек, что сказывается на повышении механических свойств и стойкости к коррозионному растрескиванию.

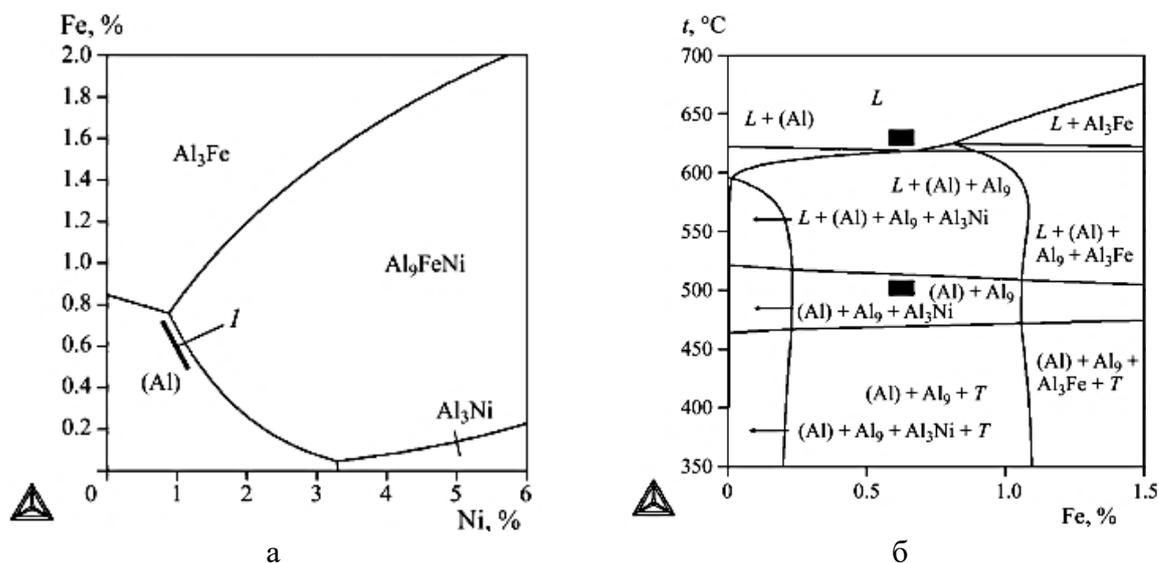
Однако, несмотря на высокие свойства высокопрочных сплавов на основе эвтектики $[(Al) + Al_3Ni]$, высокое содержание никеля (около 4%) и строгое ограничение по примеси железа (до 0,1%) являются препятствиями для его применения [162, 163]. Решение в пользу отказа от добавки меди во многом определило создание экономнолегированных никелинов с железом, так как ввиду отсутствия взаимных превращений, реально рассматривать две отдельные тройные системы Al-Zn-Mg и Al-Ni-Fe. Формируемая в последней системе эвтектика $[(Al) + Al_9FeNi]$ по многим характеристикам близка к эвтектике $[(Al) + Al_3Ni]$, но отличается экономичностью, так как содержит меньше никеля. В пользу такого подхода говорит применение стандартного сплава типа АК4-1 (АА2618) системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe, где алюминиды Al_9FeNi положительно влияют на жаропрочность. Предел прочности такого типа сплавов не превышает 450 МПа [9].

В монографии [9], а также частных подходах к разработке экономнолегированных никелинов [162, 163] львиная доля обоснования принципов легирования была проведена способом расчета фазового состава и построения фрагментов многокомпонентных диаграмм состояния с помощью программного обеспечения Thermo-Calc (рис. 1.10):

- дисперсионное упрочнение обеспечивается матрицей Al-Zn-Mg, где содержание элементов аналогично их содержанию в высокопрочных сплавах: 6-8% Zn, 2-4% Mg;
- содержание никеля и железа должно обеспечивать формирование частиц Al_9FeNi эвтектического происхождения. При этом, согласно [164], во избежание появления

первичных кристаллов Al_3Fe и Al_3Ni , соотношение содержания никеля и железа (Ni/Fe) необходимо поддерживать на уровне $>1,1$;

– содержание меди должно быть ограничено концентрацией 0,3%, так как при большей концентрации усложняется фазовый состав и сужается область существования фазы Al_9FeNi .



1 – область оптимальных концентраций Fe и Ni; Al_9 – фаза Al_9FeNi ; ■ – область оптимального содержания железа при характерных температурах

Рисунок 1.10 – Результаты расчета в программе Thermo-Calc: а – проекция поверхности ликвидус в системе Al-Zn-Mg-Ni-Fe при 8%Zn и 4% Mg; б – политермический разрез при 8%Zn, 4% Mg, 1% Ni [163]

На основе таких принципов легирования были разработаны сплавы типа АЦ7НЖ и AZ6NF (АЦ6Н0,5Ж). Последний был включен в новую версию стандарта ГОСТ4784-2019 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки» [7]. В обоих сплавах содержится примерно одинаковое количество цинка и магния, и разное количество никеля и железа: в АЦ7НЖ – 0,02-1% Fe, 1-4,2% Ni; AZ6NF – 0,4-0,7% Ni, 0,3-0,7% Fe. Таким образом, видно, что последний сплав является наиболее оптимальным с точки зрения экономности легирования. По данным [35] сплав AZ6NF, при условии усреднённого состава имеет более высокую температуру равновесного солидуса (582 °C против 542°C у сплава АЦ7НЖ), что снижает риск возникновения пережога при термообработке. Оба сплава проявили технологичность при получении отливок, в частности полученных гравитационной заливкой [34], а также литьем с кристаллизацией под давлением [165], с получением показателя временного сопротивления в состоянии Т6 около 500 МПа.

Литая структура (рис. 1.11а) позволяет проводить сфероидизирующую обработку при гомогенизации, после которой равномерное распределение интерметаллидов (рис.

1.11б) способствует равномерной нагрузке при деформации и отсутствию разрушений межзеренного характера в разрывных образцах. Фрактограмма, представленная на рисунке 1.11в, показывает ямочное разрушение с частицами Al_9FeNi внутри каждой ямки [165].

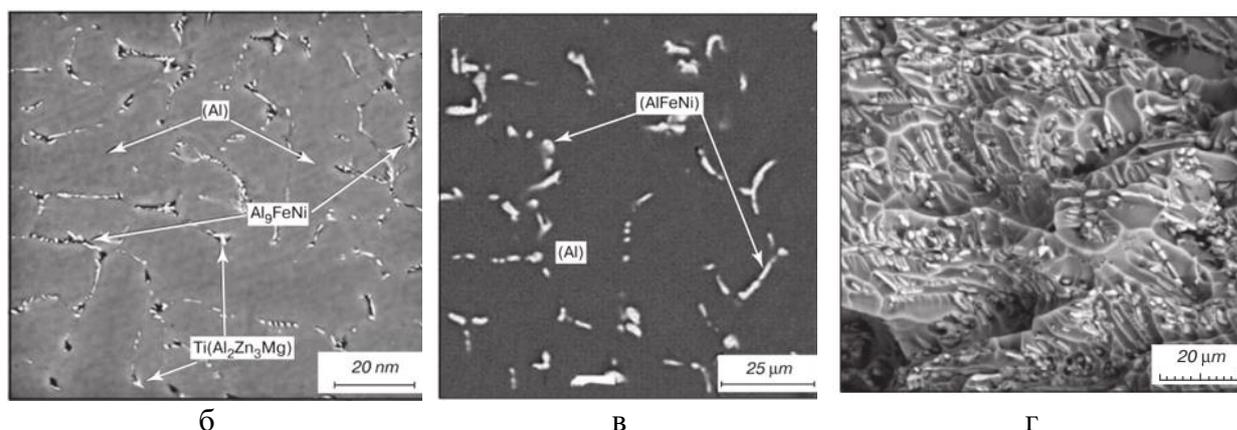


Рисунок 1.11 – Микроструктура сплава АЦ6Н0,5Ж: а - после литья; б – после гомогенизационного отжига; в – фрактограмма разрушения [166]

Такой расклад позволяет судить о привлекательности экономнолегированных никелинов именно в деформируемом варианте, в частности в области получения плит и листового проката. Сплав AZ6NF, вошедший в ГОСТ4784-2019, был успешно опробован на промышленных мощностях ОК РУСАЛ. В официальных источниках компании [167] указано, что плоский прокат из нового сплава может найти применение в легкой бронетехнике. Был проведен полный цикл термомеханической обработки с получением крупногабаритных плоских слитков способом полунепрерывного литья и их горячей прокатки с получением плит с толщиной 15 мм броневое назначения. Испытания на пулестойкость показали, что сплав AZ6NF имеет преимущество по минимальному углу поражения на 12° (рис. 1.12) в сравнении с броневыми сплавами системы Al-Zn-Mg АБТ (1901) и превосходит его и зарубежные аналоги (AA7039) по уровню механических свойств (табл. 1.11).

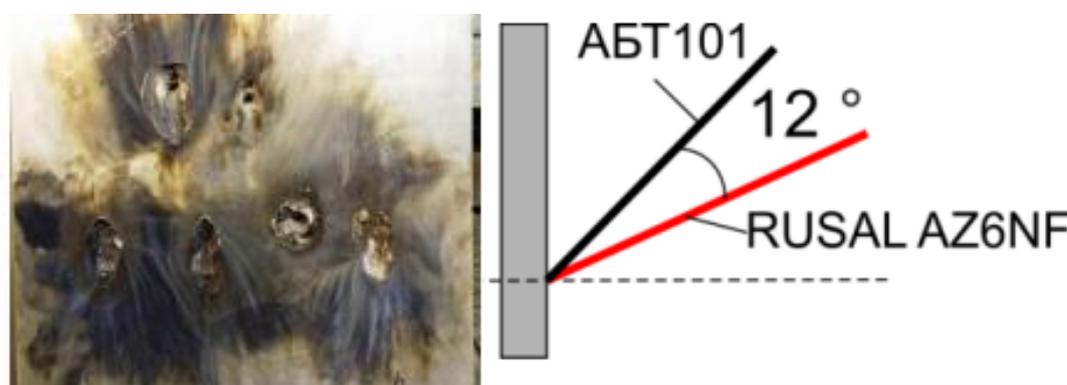


Рисунок 1.12 - Результаты испытаний на пулестойкость [167]

Таблица 1.11 – Сравнение механических свойств сплава AZ6NF с известными броневыми алюминиевыми сплавами [167]

Сплав	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	НВ
АБТ Т1	480-540	390-452	15,0-8,0	150-170
AZ6NF Т1	562-569	519-525	11,9-8,4	177-180
7039 (ALCOA)	415	350	9	-

Высокопрочные никалины выглядят как наиболее изученными среди высокопрочных сплавов, содержащих эвтектикообразующие элементы. С другой стороны, в данной работе представляется актуальным сделать акцент на изучение механизмов структурообразования в процессе термомодеформационной обработки.

1.5.2 Кальцийсодержащие сплавы

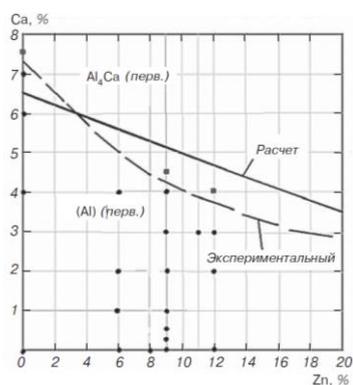
Положительные результаты разработки сплавов на основе Ni-содержащей эвтектики (Al-Zn-Mg-Ni) стали основой для начала исследований в области разработки сплавов на основе эвтектики, содержащей кальций [(Al)+Al₄Ca]. В то время как легирование кальцием в последнее время часто упоминается применительно к магниевым сплавам [168-172], информации по алюминиевым сплавам с кальцием явно недостаточно. Особенно это касается системы Al-Zn-Mg-Ca. Первые работы по Ca-содержащим алюминиевым сплавам были опубликованы в конце 20 века. Было показано, что сплавы на основе системы Al-Zn-Ca (в частности сплав Al-5.6%Ca-2.1%Zn) способны проявлять сверхпластичность [173-175]. В работе 2006 года [175] украинские исследователи показали возможность создания коррозионностойких сплавов на основе этой системы для изготовления гальванических протекторов. Однако ввиду отсутствия публикационной активности можно полагать, что эти исследования не нашли развития. В работах [177, 178] были уточнены данные по диаграмме состояния Al-Zn-Ca. Отмечается, что цинк способен замещать алюминий в соединении Al₄Ca.

Высокая активность кальция по отношению к цинку в высокопрочной системе Al-Zn-Mg была изучена исследовательской группой под руководством Н.А. Белова. При исследовании сплавов Al-(0-14)%Zn-3,5%Mg-10%Ca была выявлена широкая область гомогенности фазы AlCaZn [35, 179]. С увеличением концентрации цинка увеличивается его доля в первичных кристаллах фазы Al₄Ca [34, 179]. При этом концентрация кальция в них не изменяется и составляет 20 ат.% (табл. 1.12). Авторы [35] указали, что такая фаза может быть описана как (Al,Zn)₄Ca, а ее решетка аналогична решетке фазы Al₄Ca (ОЦК тетрагональная, 10 атомов на решетку, группа I₄/mmm (a=0,436 нм, c=1,109 нм)).

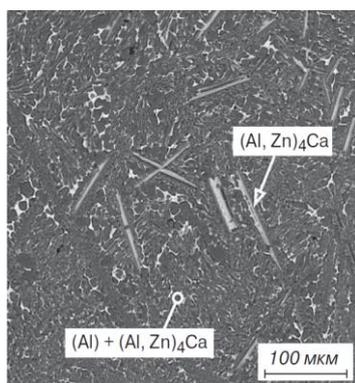
Таблица 1.12 – Влияние концентрации цинка на состав первичных кристаллов фазы Al_4Ca в сплаве Al-10%Ca-2,5%Mg [35]

Zn в сплаве, мас.% (ат.%)	Концентрации элементов в первичных кристаллах, мас.% (ат.%)			
	Al	Zn	Ca	Mg
0 (0)	73,3 (80,3)	-	26,7 (19,7)	<0,1 (<0,1)
1 (0,43)	67,4 (76,6)	5,8 (2,7)	26,7 (20,4)	0,2 (0,2)
2 (0,86)	66,2 (76,1)	8,2 (3,9)	25,4 (19,7)	0,3 (0,3)
4 (1,74)	59,8 (72,1)	15,5 (7,7)	24,7 (20,1)	0,1 (0,1)
8 (3,58)	53,8 (68,1)	22,9 (12,0)	23,3 (19,9)	0,1 (0,1)
14 (6,61)	38,6 (55,5)	40,9 (24,4)	20,3 (19,7)	0,1 (0,1)

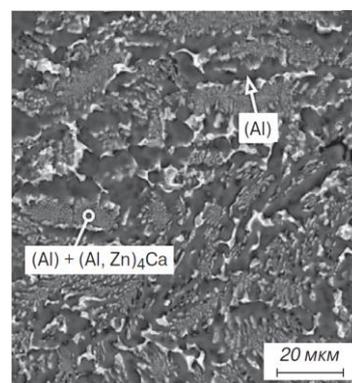
Было обнаружено смещение границы первичной кристаллизации этой фазы в сторону меньших концентраций кальция (рис. 1.13а). В частности, в то время как в двойной системе эвтектическая концентрация кальция соответствует его количеству более 7,6 мас.%, в сплавах, например, содержащих 12%Zn они появляются при 4%Ca (рис. 1.13б). Чисто эвтектическая структура наблюдалась в сплаве Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca (рис. 1.13в), формирование которой обеспечивает получение высоких литейных свойств в новом высокопрочном материале (рис. 1.13 г) [35].



а



б



в



г

Рисунок 1.13 – Влияние кальция на структуру и свойства сплавов системы Al-Zn-Mg: а – поверхность ликвидус в системе Al-Zn-3,5%Mg-Ca; б – литая структура сплава Al-12%Zn-2,5%Mg-4%Ca; в - литая структура сплава Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca; г – проба на горячеломкость «арфа» из сплава Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca [35]

Сплав Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca проявляет технологичность при горячей и холодной прокатке с общей степенью обжатия более 90% [35]. Двухступенчатый отжиг аналогичен режиму обработки никалинов – 450°C,3 ч+500°C,3ч. При этом происходит растворение цинк- и магнийсодержащей фазы (при 450 °С) и сфероидизация интерметаллидов (при 500°C) (рис. 1.14а). Такая обработка возможна из-за высокой температуры равновесного солидуса, которая, согласно политермическому разрезу составляет выше 500°C (рис. 1.14б). После прокатки структура выглядит подобно естественному композиту, где частицы фазы (Al, Zn)₄Ca способны выполнять армирующую функцию (рис. 1.14 в).

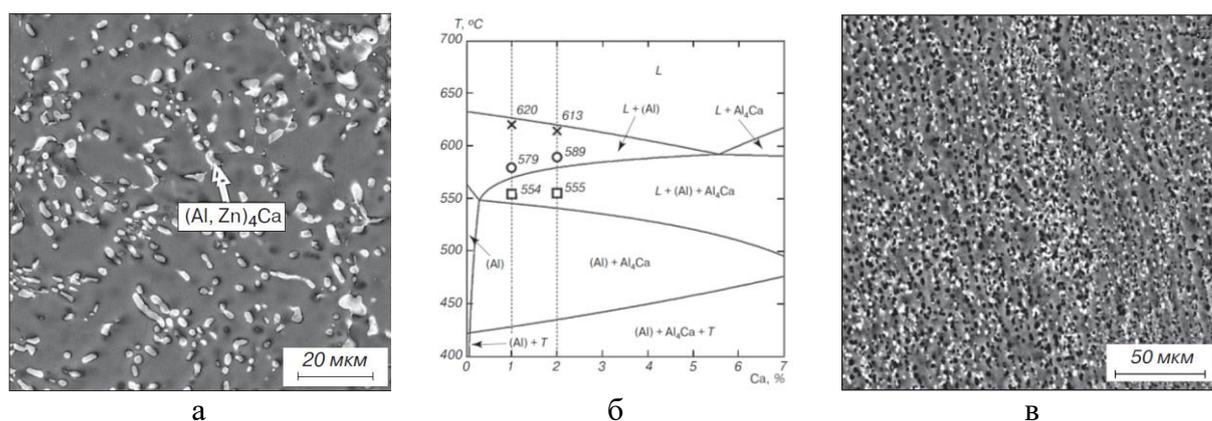


Рисунок 1.14 – Структура и выбор термообработки сплава Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca: а – структура после отжига 450°C,3 ч + 500°C,3ч; б – политермический разрез системы Al-Zn-Mg-Ca при 9%Zn и 2,5%Mg; в – структура деформированного полуфабриката [35]

Несмотря на образование фазы (Al, Zn)₄Ca сплав Al-9%Zn-2,5%Mg-4%Ca способен упрочняться вследствие закалки и старения. Как показано в работах [152, 181] после обработки по режиму Т6 механические свойства находятся на уровне высокопрочных алюминиевых сплавов: НВ=180–200, σ_в=465–584 МПа, δ=1,85–3,2%.

Вышеуказанные данные показывают, что сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Ca являются перспективными для замены высокопрочных сплавов типа В95. Однако к настоящему времени рассматриваются сплавы высокой чистоты, которые не содержат неизбежных примесей железа и кремния. Из результатов работы [182], где исследовался состав интерметаллидных фаз в сплаве Al-6%Ca-1%Fe, можно сделать вывод о возможности снижения растворимости цинка в фазе Al₄Ca за счет формирования фазы с железом Al₁₀CaFe₂, которая, к тому же имеет достаточно компактную морфологию. Аналогичным представляется эффект от добавки кремния. При совместном введении Ca и Si образуется фаза Al₂CaSi₂, в том числе в результате эвтектической реакции [L→(Al)+Al₄Ca+Al₂Si₂Ca] [183, 184]. Морфология такой тройной эвтектики, реализуемой в сплаве Al-6%Ca-0.74%Si [184],

также дисперсна. Эффект от легирования железом и кремнием сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca будет рассмотрен в настоящей работе.

1.5.3 Церийсодержащие сплавы

Аналогично кальцию, церий способен образовывать фазы с железом и кремнием. При этом стехиометрическое соотношение между компонентами также сопоставимо, в частности вблизи алюминиевого угла образуются тройные соединения $Al_{10}CeFe_2$, Al_2CeSi_2 и $Al_3Ce_2Si_2$ [35]. Из этого следует, что даже при малых концентрациях железа и кремния, образование этих фаз может существенно сказаться на структуре и свойствах. В системе Al-Zn-Mg-Cu церий способен образовывать фазу Al_8Cu_4Ce и Al_4CuCe . Церий способен формировать фазы с цинком и магнием, в частности Al_2Zn_2Ce и $Al_{13}CeMg$ в областях, далеких от составов промышленных сплавов [185]. По данным [35] легирование церием наиболее эффективно себя оправдало при разработке жаропрочных сплавов, способных работать при 350-400 °С, а также сплавов с высокой трещиностойкостью для получения фасонных отливок [186] и изделий способом аддитивных технологий [187, 188].

В высокопрочные алюминиевые сплавы церий вводился в виде малых добавок в работах [189-191]. Добавки церия от 0,1 до 0,4% вводили в сплав системы Al-Zn-Mg-Cu в виде порошка чистого металла [190]. Показано, что этот элемент эффективен при модифицировании зерна алюминия и способствует увеличению механических свойств на ~10%. Эти данные согласуются с работой [191], где помимо модифицирования зерна показано (рис. 1.15), что добавка 0,12%Ce способствует образованию фазы $Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce [35]), а также фазы $AlCuCe$, которые переплетаются с фазой $(Zn,Al,Cu)_2Mg$. Включения Ce-содержащих фаз нерастворимы при гомогенизационном отжиге при 470 °С.

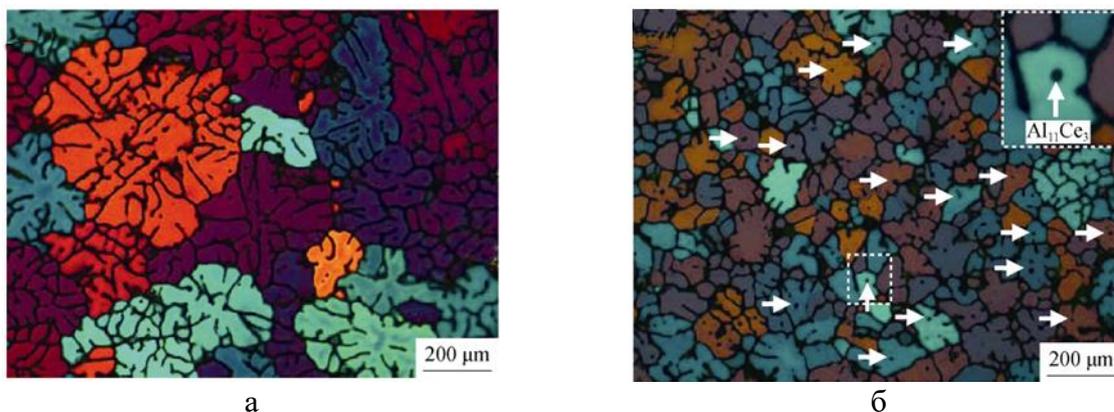


Рисунок 1.15 – Зеренная структура сплава системы Al-Zn-Mg-Cu (а) и Al-Zn-Mg-Cu-0,12%Ce (б) [191]

Исходя из проведенного обзора, можно полагать, что добавка более 0,4%Ce в сплавы системы Al-Zn-Mg ранее не рассматривалась, что обуславливает научную новизну настоящей работы. Учитывая формирования дисперсной структуры в двойном сплаве (рис. 1.16) и отсутствие взаимодействия с цинком и магнием, можно полагать, что эффект от легирования церием будет аналогичен эффекту никеля в никалинах, что предстоит выяснить экспериментальным способом.

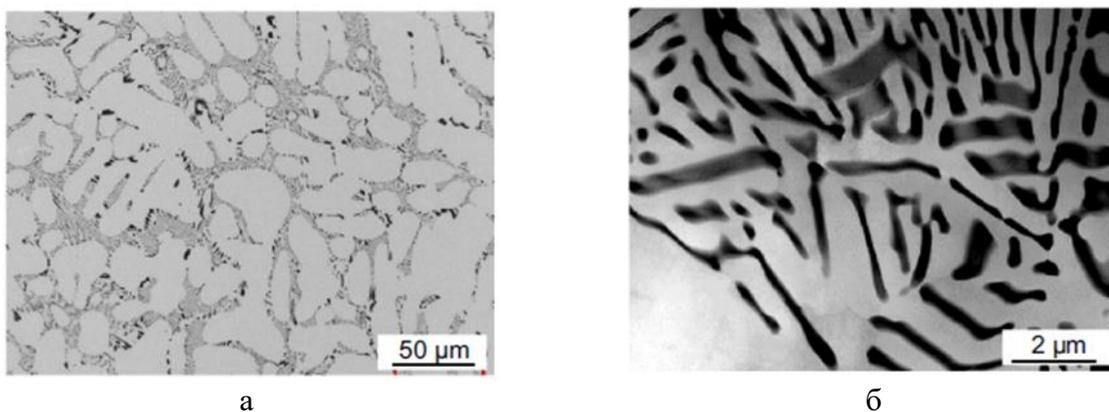


Рисунок 1.16 – Структура сплава Al-5%Ce: а – ОМ; б – СЭМ [185]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Резюмируя анализ вышерассмотренных работ, можно сделать следующие выводы:

1. Система Al-Zn-Mg является основой наиболее прочных алюминиевых сплавов. Для достижения высоких технологических и механических свойств основные подходы к их легированию связаны со значительным снижением содержания примесей (Fe и Si), а также вводом дорогостоящих (Sc, Ag) и небезопасных (Be) добавок. Такие принципы повышают стоимость производства этих сплавов, и делает невозможным их производство в условиях вторичной переработки.

2. Силумины и магналии имеют низкие механические свойства, а высокопрочный литейный сплав AM4,5Кд (системы Al-Cu) имеет низкие литейные свойства. Группа литейных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg обладает низкой технологичностью при получении отливок простой формы. Успешные попытки связаны с получением отливок способом литья в песчаные формы и специальными методами, например кристаллизацией под давлением. Однако свойства чувствительны к примесям железа и кремния, что вынуждает либо снижать их количество, либо вводить вредную добавку бериллия.

3. Среднепрочные свариваемые сплавы и стандартный литейный сплав АЦ4Мг не содержат медь и мало легированы цинком (~до 5,5%) и магнием (~до 1,5%), что

обеспечивает эффект самозакаливаемости при их кристаллизации. В связи с этим представляет интерес повышение их литейных свойств способом введения эвтектикообразующих элементов и создание новых литейных композиций, не требующих термообработки.

4. Термомеханическая обработка высокопрочных алюминиевых сплавов достаточно сложна. Преобладающая часть исследований предлагает многоступенчатые режимы гомогенизации и старения, включающие многочасовые изотермические выдержки, что, в значительной мере, обусловлено присутствием в их составе до 3%Cu.

5. Распространенными способами получения деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al-Zn-Mg остаются продольная прокатка и прессование. Среди методов интенсивной пластической деформации внимание уделяется способам РКУП и КВД, которые не применимы в промышленных условиях. Более простому для внедрения и реализации способу РСП уделено явно недостаточно внимания, поэтому актуальным является опробование этого способа в настоящей работе.

6. Показано, что содержание железа во многих случаях может являться критерием экономности легирования алюминиевых сплавов. Несмотря на значительное количество стандартных композиций, где допустимое количество железа в составе достаточно для использования низких марок алюминия, современные тенденции связаны со строгим ограничением количества этого элемента. Особенно это касается сплавов системы Al-Zn-Mg, где даже десятая доля содержания железа значительно снижает коррозионную стойкость и технологичность при обработке давлением.

7. В случае присутствия в составе алюминиевых сплавов железа, ключевой подход к нейтрализации его влияния составляет связывание примеси с другими элементами для образования фаз с компактной морфологией. Такой подход распространен в силуминах и сплавах типа АД31 (фазы $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$ и Al_8Fe_2Si , $Al_6(FeMn)$), АК4-1 и новых алюминиевых сплавов типа никалин AZ6NF (фаза Al_9FeNi). Представляется актуальным использовать аналогичный подход в настоящей работе применительно к кальций- и Се-содержащим сплавам, где возможно образование фаз $Al_{10}CaFe_2$ и $Al_{10}CeFe_2$.

8. Высокопрочные никалины системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe проявили себя как технологичные материалы для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов. Представитель таких сплавов сплав AZ6NF прошел промышленное опробование и был включен в новый ГОСТ4784-2019. В данной работе представляется актуальным дополнить данные об исследованиях никалинов, а также отталкиваться от известных результатов при разработке Са- и Се-содержащих сплавов на основе системы Al-Zn-Mg.

9. Введение кальция в сплавы системы Al-Zn-Mg способствует повышению литейных свойств за счет формирования эвтектики $[(Al)+(Al, Zn)_4Ca]$, которая в том числе

способна к сфероидизации после отжига при температуре выше 500 °С. Критически важным для настоящей работы является формирование при кристаллизации фазы $(Al, Zn)_4Ca$, которая имеет широкую область гомогенности по цинку и снижает эффект дисперсионного упрочнения. Представляется возможным сохранение количества цинка в твердом растворе за счет введения железа и кремния и формирования фаз $Al_{10}CaFe_2$ и Al_2CaSi_2 , что требует экспериментального изучения.

10. Показано, что легирование сплавов системы Al-Zn-Mg церием рассматривалось лишь при малых его концентрациях (до 0,5%). В то же время этот элемент в алюминиевых сплавах способствует формированию дисперсной эвтектики $[(Al)+Al_4Ce]$. Также возможно образование фазы с железом $Al_{10}CeFe_2$. В связи с отсутствием экспериментальных данных предлагается опробовать в настоящей работе введение более 0,5%Ce совместно с железом в сплавы системы Al-Zn-Mg.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Составы экспериментальных сплавов

Объектами исследования являлись сплавы систем Al-Zn-Mg-Ni-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ca-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ce-(Fe)-(Si). Количество цинка и магния выбирали исходя из их концентраций в промышленных сплавах. В частности, за основу преобладающего количества модельных литейных композиций была принята матричная система Al-5,5%Zn-1,5%Mg (аналогично содержанию Zn и Mg в стандартных среднепрочных сплавах типа 7005, 7020, 1915 и др.), а деформируемых композиций – система Al-8%Zn-3%Mg (аналогично содержанию Zn и Mg в стандартных высокопрочных сплавах типа 7001, 7064, 7149, 7090 и др.). На основании этих систем были получены базовые сплавы сравнения, не содержащие никель, кальций и церий. Их номинальные составы представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав базовых экспериментальных сплавов

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%				
		Zn	Mg	Fe	Si	Al
1	Al5,5Zn1,5Mg	5,5	1,5	-	-	ост.
2	Al5,5Zn1,5Mg0,5Fe	5,5	1,5	0,5	-	ост.
3	Al5,5Zn1,5Mg0,5Si	5,5	1,5	-	0,5	ост.
4	Al5,5Zn1,5Mg0,5Fe0,5Si	5,5	1,5	0,5	0,5	ост.
5	Al8Zn3Mg	8,0	3,0	-	-	ост.
6	Al8Zn3Mg0,5Fe	8,0	3,0	0,5	-	ост.
7	Al8Zn3Mg0,5Si	8,0	3,0	-	0,5	ост.
8	Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si	8,0	3,0	0,5	0,5	ост.

Как было отмечено в обзоре литературы, высокопрочные никалины (система Al-Zn-Mg-Ni-(Fe)-(Si)) являются стандартными, и содержание элементов в них регламентируются ГОСТ4784-2019. Ряд деформируемых экспериментальных никалинов отвечал составу стандартных сплавов, количество цинка и магния в которых соответствовало усредненному составу и составу на верхнем пределе их содержания (табл. 2.2).

Наибольшее внимание в данной работе было уделено сплавам с кальцием, из-за сочетания низкой стоимости этого элемента с его положительным влиянием на эксплуатационные и физико-механические свойства алюминиевых сплавов. В связи с этим кальций в данной работе можно принять как наиболее перспективным среди тройки легирующих элементов Ni, Ca, Ce. Среди группы исследованных сплавов были рассмотрены также сплавы, содержащие марганец. Возможность легирования этим элементом открывает перспективы

производства новых сплавов на основе вторичного сырья, в частности баночного лома. Номинальный состав Са-содержащих сплавов представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав экспериментальных никалинов

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%						
		Zn	Mg	Ni	Fe	Si	Zr	Al
1	Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe	5,5	1,5	1,0	0,5	-	-	ост.
2	Al6,5Zn2,5Mg0,4Ni0,2Fe	6,5	2,5	0,4	0,2	-	-	ост.
3	Al6,5Zn2,5Mg0,6Ni0,5Fe0,15Zr ¹	6,5	2,5	0,6	0,5	-	0,15	ост.
4	Al7Zn3Mg0,7Ni0,55Fe0,15Zr ²	7,0	3,0	0,6	0,5	-	0,15	ост.

¹усредненный состав по ГОСТ4784-2019

²состав по верхнему пределу по ГОСТ4784-2019

Таблица 2.3 – Химический состав экспериментальных сплавов с кальцием

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%						
		Zn	Mg	Ca	Fe	Si	Mn	Al
1	Al5,5Zn1,5Mg1Ca	5,5	1,5	1,0	-	-	-	ост.
2	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe	5,5	1,5	1,0	0,5	-	-	ост.
3	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Si	5,5	1,5	1,0	-	0,5	-	ост.
4	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe0,5Si	5,5	1,5	1,0	0,5	0,5	-	ост.
5	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe1Si	5,5	1,5	1,0	0,5	1,0	-	ост.
6	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe1Mn	5,5	1,5	1,0	0,5	-	1,00	ост.
7	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe0,5Si0,5Mn	5,5	1,5	1,0	0,5	0,5	0,50	ост.
8	Al4Zn0,5Mg0,3Ca0,2Fe	4,0	0,5	0,3	0,2	-	-	ост.
9	Al5Zn1,8Mg0,6Ca0,4Fe	5,0	1,8	0,6	0,4	-	-	ост.
10	Al6Zn1,2Mg1,4Ca0,7Fe	6,0	1,2	1,4	0,7	-	-	ост.
11	Al7Zn2,5Mg2,0Ca1Fe	7,0	2,5	2,0	1,0	-	-	ост.
12	Al6,5Zn2,5Mg0,4Ca0,2Fe	6,5	2,5	0,4	0,2	-	-	ост.
13	Al8Zn3Mg0,5Ca	8,0	3,0	0,5	-	-	-	ост.
14	Al8Zn3Mg1Ca	8,0	3,0	1,0	-	-	-	ост.
15	Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe	8,0	3,0	1,0	0,5	-	-	ост.
16	Al8Zn3Mg1Ca0,5Si	8,0	3,0	1,0	-	0,5	-	ост.
17	Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si	8,0	3,0	1,0	0,5	0,5	-	ост.
18	Al8Zn3Mg2Ca	8,0	3,0	2,0	-	-	-	ост.
19	Al8Zn3Mg2Ca0,5Fe	8,0	3,0	2,0	0,5	-	-	ост.
20	Al8Zn3Mg2Ca0,5Si	8,0	3,0	2,0	-	0,5	-	ост.
21	Al8Zn3Mg2CaFe0,5Si	8,0	3,0	2,0	0,5	0,5	-	ост.
22	Al8Zn3Mg2CaFe0,25Si	8,0	3,0	2,0	0,5	0,25	-	ост.
23	Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si	7,0	2,5	1,0	0,4	0,10	-	ост.

В связи с тем, что Се-содержащие сплавы позитивно проявили себя при получении фасонных отливок, предварительные экспериментальные исследования сплавов системы Al-Zn-Mg-Ce-(Fe)-(Si) было сосредоточено именно на литейных композициях. В частности, было исследовано совместное влияние церия и железа на структуру и свойства сплава Al-

5,5%Zn-1,5%Mg. Номинальный состав Ce-содержащих экспериментальных сплавов представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав экспериментальных сплавов с церием

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%				
		Zn	Mg	Ce	Fe	Al
1	Al5,5Zn1,5Mg1Ce0,1Fe	5,5	1,5	1,0	0,1	ост.
2	Al5,5Zn1,5Mg1Ce0,5Fe	5,5	1,5	1,0	0,5	ост.
3	Al5,5Zn1,5Mg1,5Ce0,6Fe	5,5	1,5	1,5	0,6	ост.
3	Al5,5Zn1,5Mg2Ce0,5Fe	5,5	1,5	2,0	0,5	ост.
4	Al4Zn0,5Mg0,5Ce0,2Fe	4,0	0,5	0,5	0,2	ост.
5	Al5Zn1,8Mg2Ce0,8Fe	5,0	1,8	2,0	0,8	ост.
6	Al6Zn1,2Mg1Ce0,4Fe	6,0	1,2	1,0	0,4	ост.
7	Al7Zn2,5Mg3Ce1Fe	7,0	2,5	3,0	1,0	ост.

Обоснование составов экспериментальных сплавов, представленных в таблицах 2.1-2.3 представлено в главе 3, посвященной расчетно-экспериментальному исследованию композиций, содержащих Ni, Ca, Ce.

2.2 Методика расчетно-экспериментального изучения фазового состава и характера кристаллизации

2.2.1 Расчетный подход

Значительная часть настоящей работы посвящена расчетам фазовых диаграмм и характера кристаллизации, что позволило обосновать составы экспериментальных модельных и оптимальных сплавов. Расчетно-экспериментальное изучение композиций систем Al-Zn-Mg-Ni-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ca-(Fe)-(Si), Al-Zn-Mg-Ce-(Fe)-(Si) проводилось способом термодинамических вычислений, которые реализуются в программном пакете Thermo-Calc (база данных TTAL5 Al-Alloys v5.1 [192] и TCA14.0 [193]), и получением реальных сплавов в условиях околоравновесной кристаллизации.

Программа Thermo-Calc была разработана в 1985 г в Королевском Технологическом институте Швеции (Royal Institute of Technology, Sweden). Первая база данных, посвященная алюминиевым сплавам, была рассчитана в 1993 г доктором Ларри Кауффманом на основе известных параметров стабильности решетки (энергии Гиббса) чистых металлов ($G^0 = H^0 - TS$), которые были использованы при описании двойных систем. К настоящему времени базы данных по композициям на основе алюминия способны покрывать широкий спектр систем легирования. В частности, современная база TCA14.0 включает в себя

возможности расчета фазового состава алюминиевых сплавов (более 520 фаз), содержащих элементы Ag, B, Be, Bi, C, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, H, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr.

Программа позволяет строить фрагменты равновесных диаграмм состояния многокомпонентных систем (изотермические и политермические разрезы, поверхности ликвидус и солидус) на основе подхода CALPHAD (Calculation phase diagrams), который подразумевает нанесение точек на область построения зависимости состав-состав (изотермический разрез) или температура-состав (политермический разрез) на основе математической модели минимизации энергии Гиббса смешения компонентов. В настоящей работе строили все вышеуказанные фрагменты диаграмм состояния (режим Phase diagram):

–политермические разрезы показывают протекание процесса равновесной кристаллизации многокомпонентных сплавов, эволюцию этого процесса вследствие увеличения концентрации легирующего компонента, а также перечень формирующихся фаз в интервале кристаллизации и в твердом состоянии;

–изотермические разрезы необходимы для изучения фазового состава и границ фазовых областей при заданной температуре в зависимости от соотношения компонентов;

–поверхности ликвидус строятся при заданном в параметрах расчета количестве жидкой фазы равном нулю (LIQUID=Fixed=0) и необходимы для прогнозирования характера начала кристаллизации и выявления фазы, которая образуется первой;

–поверхности солидус строятся при заданном в параметрах расчета количестве жидкой фазы равном единице (LIQUID=Fixed=1) и необходимы для прогнозирования характера конца кристаллизации (начала плавления) и выявления фазы, которая образуется после исчезновения последней доли жидкой фазы (начала появления первой доли жидкой фазы – при плавлении).

База данных TСА14.0 содержит информацию о плотности фаз и их кристаллической решетке, что позволило рассчитать объемную долю структурных составляющих (в частности, эвтектических фаз). Применительно к равновесным условиям были рассчитаны состав фаз и их количество в точке (режим Single point equilibrium), например, при постоянных концентрациях элементов и температуре, что позволяет спрогнозировать микроструктуру и объемную долю (режим Property diagram) находящихся в ней структурных составляющих. Данный подход был реализован применительно к температурам закалки и старения, при которой формируется структура, обеспечивающая заданные свойства.

Важно отметить, что равновесные условия подразумевают бесконечно малую скорость кристаллизации сплава, в условиях которой коэффициенты диффузии в жидкой и твердой фазе бесконечно велики. Такие условия весьма далеки от реальной

кристаллизации, которая всегда проходит при относительно высоких скоростях охлаждения. Для моделирования неравновесной (реальной) кристаллизации весьма распространен метод Петрова-Шейля (коэффициент диффузии в жидкой фазе $D_{ж} \rightarrow \infty$, тогда как в твердой фазе он полностью исключен ($D_{тв} \rightarrow 0$) [192]. При таких условиях неравновесная кристаллизация сплава любого состава с любым числом компонентов в системах с непрерывными жидкими и твердыми растворами должна начаться при температуре равновесного ликвидуса этого материала и закончиться при температуре плавления самого легкоплавкого компонента. В программе Thermo-Calc эта модель реализована в режиме Scheil-Gulliver simulation, который позволяет строить кривые зависимостей доли твердой фазы (Q_s) от температуры (T), которые в свою очередь близки к экспериментальным кривым охлаждения. Расчетные кривые неравновесной кристаллизации позволяют оценить неравновесный интервал кристаллизации, что важно при обосновании режима термообработки сплавов. Также оценивали эффективный интервал кристаллизации, как разницу между температурой, при которой происходит начало линейной усадки и температурой неравновесной кристаллизации. Данная оценка важна для обоснования эффективности эвтектикообразующих элементов при повышении трещиностойкости. По данным работы [195], где была обоснована эффективность никеля при повышении литейных свойств сплавов системы Al-Zn-Mg, температура начала линейной усадки отвечает точке образования 85% твердой фазы.

Следует отметить, что использование вышеуказанных режимов моделирования кристаллизации и построения диаграмм состояния в программе Thermo-Calc весьма распространено по всему миру не только в научно-исследовательской области, но и в промышленности при создании новых сплавов, композиционных материалов, а также технологических режимов их получения и обработки [195-197].

2.2.2 Экспериментальный подход

Экспериментальный подход необходим для подтверждения или опровержения достоверности полученных расчетным способом данных. В данной работе особое внимание уделялось Ca-содержащим сплавам, так как в существующих базах данных программы Thermo-Calc отсутствует тройное соединение $Al_{10}CaFe_2$ и не учитывается растворимость цинка в фазе Al_4Ca . Таким образом, в системе Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si четыре компонента вступают в реакцию с кальцием, что не учитывается в расчетах и вызывает необходимость комплексного изучения модельных сплавов. Получение количественных и качественных показателей структурно-фазовых параметров и температур фазовых превращений проводилось следующими способами:

– моделирование условий равновесной кристаллизации расплава способом расплавления навески 50 г металла и его кристаллизации в печи ($v_{\text{охл}} \sim 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{с}$);

– определение температур фазовых превращений способом прямого и дифференциального термического анализа (см. раздел 2.4);

– выявление наличия или отсутствия прогнозируемых фаз кристаллизационного происхождения способом оптической и сканирующей электронной микроскопии (см. раздел 2.6);

– выявление состава твердого раствора и фаз кристаллизационного происхождения способом микрорентгеноспектрального анализа (см. раздел 2.6.2).

Концентрационные диапазоны модельных сплавов, полученных и исследованных для уточнения расчетных данных, представлены в разделе 3.

2.3 Плавка и литье экспериментальных сплавов

Плавку и литье проводили в условиях лабораторной базы НИТУ «МИСиС». В качестве шихтовых материалов использовали как чистые материалы, так и лигатуры:

- первичный алюминий А99 и А7 (ГОСТ 11069-2001);
- цинк Ц0А (ГОСТ 3640-79);
- магний Мг90 (ГОСТ 804-72);
- церий металлический;
- лигатура Al-15%Ca (собственного производства);
- лигатура Al-20%Ni;
- лигатура Al-10%Fe;
- лигатура Al-10%Si (сплав АК12пч ГОСТ1583-93);
- лигатура Al-20%Mn;
- лигатура Al-15%Zr.

Расчет шихтовых материалов проводили с использованием целевой функции в программной среде MS Excel. Все материалы имели вид крупногабаритной чушки, порезка которых осуществлялась с использованием ленточнопильных станков. Распил крупногабаритных материалов производили с использованием промышленного ленточнопильного станка BOMER Ergonomic 320...250 DGSН (рис. 2.1а). Малогабаритные заготовки для выплавки малых порций металла распиливали с использованием настольного ленточнопильного станка WAY TRAIN 4'' PORTABLE BAND SAW (рис. 2.1б). Размер кусков шихты выбирали исходя из внутренних размеров плавильного тигля.



а



б

Рисунок 2.1 – Оборудование для порезки шихтовых материалов: а – промышленный ленточнопильный станок BOMER Ergonomic 320...250 DGSN; б – настольный ленточнопильный станок WAY TRAIN 4'' PORTABLE BAND SAW

Взвешивание образцов проводили с использованием комплекта весов, в частности производства «МАССА-К» (± 5 г) (рис. 2.2а), «Невские весы» (± 2 г) (рис. 2.2б) и ювелирные весы МН-200 ($\pm 0,01$ г) (рис. 2.2в). Последние использовались для подготовки шихтовых материалов модельных сплавов (малогабаритные слитки массой до 200 г).



а



б



в

Рисунок 2.2 – Взвешивание шихтовых материалов: а – весы «МАССА-К»; б – весы «Невские весы»; в - ювелирные весы МН-200

Выплавка сплавов производилась в электрических печах сопротивления Nabertherm К 1/13(рис. 2.3а) и GRAPHICARBO (рис.2.3б). Первая использовалась для получения

лабораторных отливок массой более 500 г: плоских и цилиндрических слитков, а также прутков с массивной прибыльной частью по ГОСТ1583-93. Печь GRAPHICARBO рассчитана для получения отливок массой менее 300 г и использовалась для получения малогабаритных слитков (10x20 мм) для структурных исследований. Технологий плавки и литья в обеих печах была аналогична и отвечала последовательности операций:

- очистка и разогрев тигля до 850 °С;
- расплавление первичного алюминия;
- снятие шлака, введение лигатуры Al-10%Fe при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с железом);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-10%Si при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с кремнием);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-20%Mn при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с марганцем);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-15%Zr при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с цирконием);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-15%Zr при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с цирконием);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-20%Ni при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с никелем);
- снятие шлака, введение лигатуры Al-15%Ca при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с кальцием);
- снятие шлака, введение церия металлического при 750-780 °С, растворение, перемешивание (для сплавов с церием);
- снятие шлака, введение магния/цинка (для сплавов, отдельно легированных магнием или цинком) порционное введение магния и цинка (для сплавов, совместно легированных магнием и цинком) в фольге при 720-750 °С, растворение, перемешивание;
- снятие шлака, рафинирование при 720-750 °С способом введения флюса C_2Cl_6 в количестве 0,5% от массы металла, завернутого в фольгу и закрепленного на колокольчике, перемешивание до окончания дымления;
- выдержка 5-15 минут (в зависимости от массы расплава);
- снятие шлака, заливка при 720-750 °С непрерывной струей.

Температура контролировалась хромель–алюмелевой термопарой и регистрирующим прибором с градуировкой ХА. Литейные сплавы заливали в графитовую изложницу, формообразующая часть которой соответствует прутковой заготовке ($d=22$ мм) с

массивной прибылью по ГОСТ 1583-93. Данная заготовка необходима для последующей выточки разрывных образцов для испытаний на одноосное растяжение (см. раздел 2.9.2). Сплавы, предназначенные для получения листового проката (деформируемые сплавы), заливали в графитовые изложницы с плоской формообразующей частью 15x60x180 мм. Сплавы, предназначенные для получения прутков способом радиально-сдвиговой прокатки (деформируемые сплавы), заливали в графитовые изложницы с цилиндрической формообразующей частью 60x280 мм (рис. 2.3в). Литейные свойства сплавов оценивали способом определения трещиностойкости в процессе кристаллизации. Порцию расплава ~350 г заливали в карандашную пробу с диаметром стержней 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 мм (рис. 2.3г).

Химический состав отливок, полученных с каждой плавки, контролировался способом спектрального анализа на оптико-эмиссионном спектрометре ARL3460.

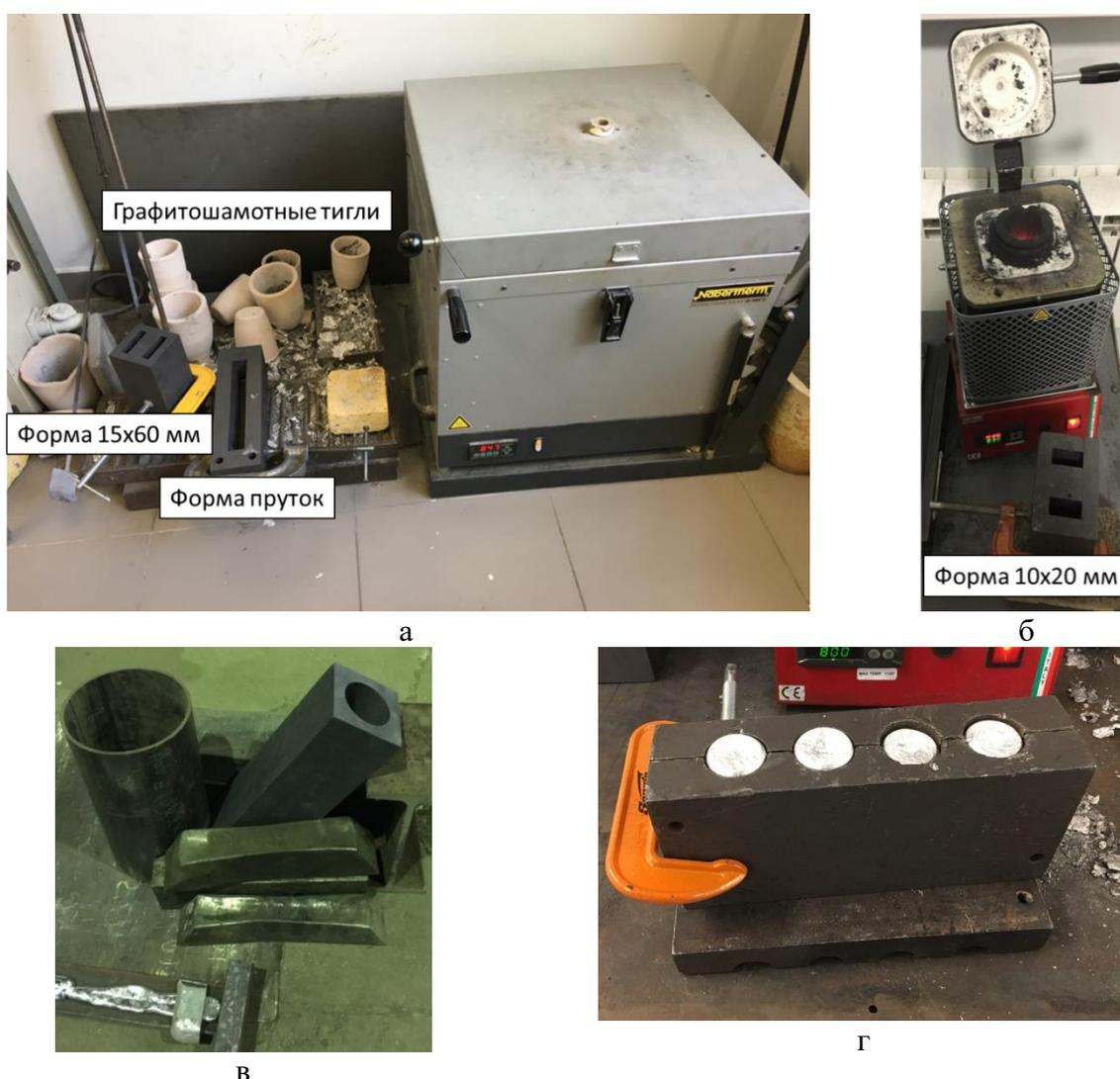


Рисунок 2.3 – Плавка и литье сплавов: а – плавильно литейный участок (печь Nabertherm К 1/13); б – печь GRAPHICARBO; в – форма для получения цилиндрических слитков 60x280 мм; г – кокиль для получения карандашной пробы на горячеломкость

Было опробовано получение отливок в разовые формы на основе химически-твердеющей смеси (ХТС). Пластиковая модель в виде прутка по ГОСТ1583-93 (рис. 2.4а) была получена способом трехмерной печати на настольном 3D принтере Anycubic Chiron. Трехмерная модель заготовки была построена в программной среде SolidWorks. Смесь, состоящая из 1,5 частей фенольной смолы, 1 части ортофосфорной кислоты и кварцевого песка марки 2К1О3016 (фр.0,1-0,2мм) замешивалась в бочке электрическим инструментом Bosch с насадкой смесителем. Деревянная модельная плита, на которую была помещена модель, накрывалась опоккой, куда засыпали смесь и уплотняли металлической трамбовкой. После уплотнения последнего слоя полуформы вылеживались в течение часа, после чего их скрепляли струбцинами и проводили заливку (рис. 2.4б).



Рисунок 2.4 – Литье в разовые формы ХТС: а – модель и полуформа; б – формы в сборе

2.4 Термический анализ

Термический анализ необходим для определения фактических температур фазовых превращений. В работе использовали прямой термоанализ и дифференциальный термоанализ. Первый способ является менее точным, но позволяет строить кривые охлаждения без использования специального оборудования. Второй способ использовался для уточнения спорных данных (например, при выявлении температур образования фаз, которые отсутствуют в базе данных программы Thermo-Calc).

2.4.1 Прямой термический анализ

Прямой термический анализ подразумевает эксперимент, в ходе которого производится регистрация температур фазовых превращений при охлаждении (кристаллизации)

или нагреве (плавлении). При кристаллизации происходит выделение тепла, что сопровождается повышением температуры (пик), после чего некоторое время происходит остановка, т. е. отсутствие изменения температуры (площадка), что и будет видно на кривой охлаждения (зависимость температуры от времени). Для проведения эксперимента из полученных в ходе плавки и литья отливок были вырезаны образцы весом ~30 г, которые впоследствии расплавлялись в алундовом тигле в электрической печи (рис.2.3б). Процесс регистрации производился следующим образом (рис. 2.5): к регистрирующему термометру АКТАКОМ АТТ-2006 присоединялась термопара с градуировкой ХА (К-тип), другой конец которой был опущен в расплав, температура которого составляла ~750 °С. При этом для достижения наибольшей точности необходимо поддерживать малую скорость охлаждения расплава, для чего алундовый тигель дополнительно был помещен в графитошамотный тигель, нагретый до 500 °С. Скорость охлаждения при обеспечении такой схемы не превышала 4 К/с. В ходе охлаждения производилась регистрация температуры каждые 0,5 с. В связи с тем, что преобладающее количество сплавов в настоящей работе относится к системе Al-Zn-Mg, в сплавах которой неравновесная эвтектическая реакция проходит в пределах температур 470-480 °С, процесс регистрации останавливали при 400 °С.



Рисунок 2.5 – Стенд для проведения прямого термического анализа

2.4.2 Дифференциальный термический анализ

Для проведения дифференциального термоанализа использовали дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600 (рис. 2.6), оснащенный платина-платино-

родиевой термопарой. На приборе котором снимали кривые нагрева и охлаждения со скоростью 10 К/мин. Для калибровки использовали температуры плавления чистого алюминия и эвтектического сплава Al-12% Si. Анализ проводился с помещением навески образца массой ~ 80 мг в алундовый тигель. В качестве эталона использовали пустой тигель. Точность определения температур составляла ± 0.5 °С.



Рисунок 2.6 – Дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600

2.5 Методы получения деформированных полуфабрикатов

2.5.1 Продольная прокатка

Получение плоского листового проката проводилось способом горячей и холодной прокатки. Показателем интенсивности деформации является относительная величина - относительное обжатие, которую рассчитывали по следующей формуле:

$$\varepsilon_H = \frac{H_0 - H_1}{H_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где H_0 , H_1 – толщина заготовки до и после прокатки.

Горячая прокатка проводилась при температуре 400 °С на стане продольной прокатки ДУО210 (рис. 2.7а). Получение горячекатаных листов из слитка толщиной 15 мм проводилось по схеме 15 мм→12 мм→10 мм→8 мм→6 мм→4 мм→2 мм в 5-6 проходов с общим усилием обжатия не менее 87% и средним обжатием 29% (или до появления трещин). Между каждым проходом проводился прогрев слитка. Предполагается, что металл в процессе такой деформации претерпевает динамическую рекристаллизацию, при этом,

остаточные деформационные напряжения могут препятствовать благоприятной холодной прокатке, поэтому горячекатаные листы подвергались отжигу при температуре 450 °С.

Предварительно зачищенные абразивным инструментом горячекатаные листы подвергались холодной прокатке на электромеханических вальцах LM120 (рис. 2.7б) по схеме 2 мм→1,6 мм→1,3 мм→0,8 мм→0,5 мм с общей степенью обжатия 92%, и средней степенью обжатия 32% (или до появления трещин).

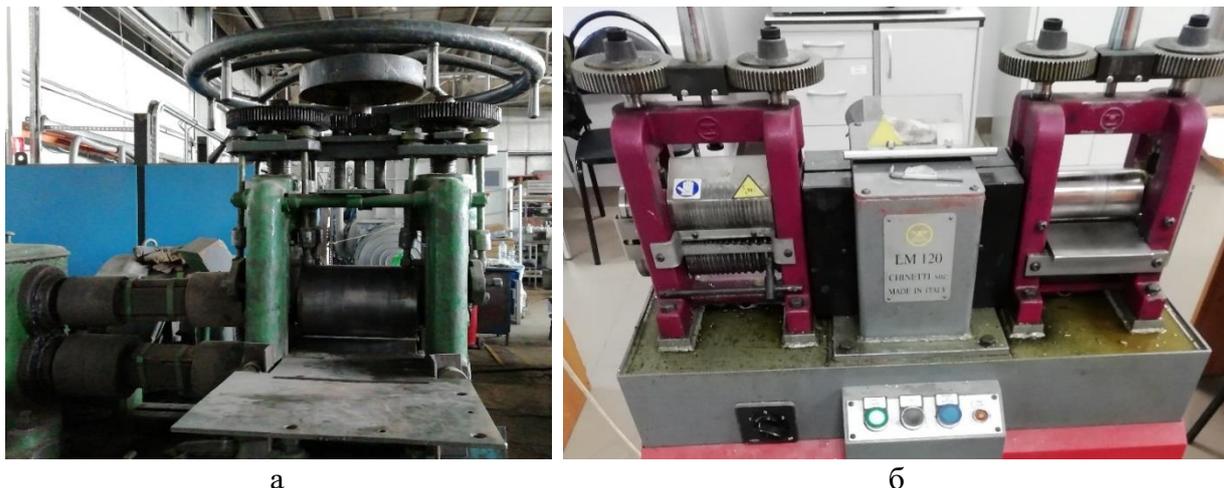


Рисунок 2.7 – Оборудование для получения деформированных полуфабрикатов: а – стан горячей прокатки ДУО210; б – электромеханические вальцы LM120

Ряд образцов из сплавов Al8Zn3Mg, Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si и Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si подвергали особым режимам термомеханической обработки (см. далее на рис. 2.9в и в разделе 6.2) для определения влияния режима отжига и структуры на свойства листов.

2.5.2 Радиально-сдвиговая прокатка

Во избежание отрицательного влияния возможных дефектов в поверхностных слоях, слитки обтачивали на токарном станке до диаметра 40 мм. Для достижения достаточной технологической пластичности и предупреждения образования протяженной утяжины прокатка проводилась при температуре 450 °С. Радиально-сдвиговую прокатку (РСП) проводили в четыре прохода по схеме $\varnothing 40 \rightarrow \varnothing 31 \rightarrow \varnothing 24 \rightarrow \varnothing 17 \rightarrow \varnothing 14$ мм без промежуточных отжигов на опытно-промышленном стане РСП 14-40 (рис. 2.8). Суммарный коэффициент вытяжки составил $\mu=8,16$ при среднем за проход $\mu_{\text{ср}}=1,69$. Отбор образцов для промежуточного контроля выполнялся после второго прохода: коэффициент вытяжки $\mu=2,78$; диаметр раската 24 мм. Технические характеристики стана представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Техническая характеристика министана РСП 14-40

Параметр	Величина параметра
Диаметр исходной заготовки, мм	16 – 40
Диаметр проката, мм	14 – 35
Предельное отклонение по диаметру, %	1
Угол подачи, град.	20
Угол раскатки, град.	-7
Частота вращения валков, об/мин	72
Мощность главных приводов, кВт	3×11,5



Рисунок 2.8 – Стан РСП 14-40: а – вид на клеть стана; б – вид на мотор-редуктор и шпиндели

Параметром, характеризующим процесс, является безразмерный показатель коэффициент вытяжки, который рассчитывается по формуле (2):

$$\lambda = \frac{S_0}{S_1}, \quad (2)$$

где S_0, S_1 – площадь поперечного сечения заготовки до и после прокатки.

При прокатке в несколько проходов принято рассчитывать суммарный коэффициент вытяжки по формуле (3):

$$\lambda_{\text{сум}} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_{n-1} \cdot \lambda_n, \quad (3)$$

где n – количество проходов.

Интерпретированные схемы получения листового проката, калиброванных прутков и примененные режимы термомеханической обработки (табл. 2.5) представлены на рисунке 2.9.

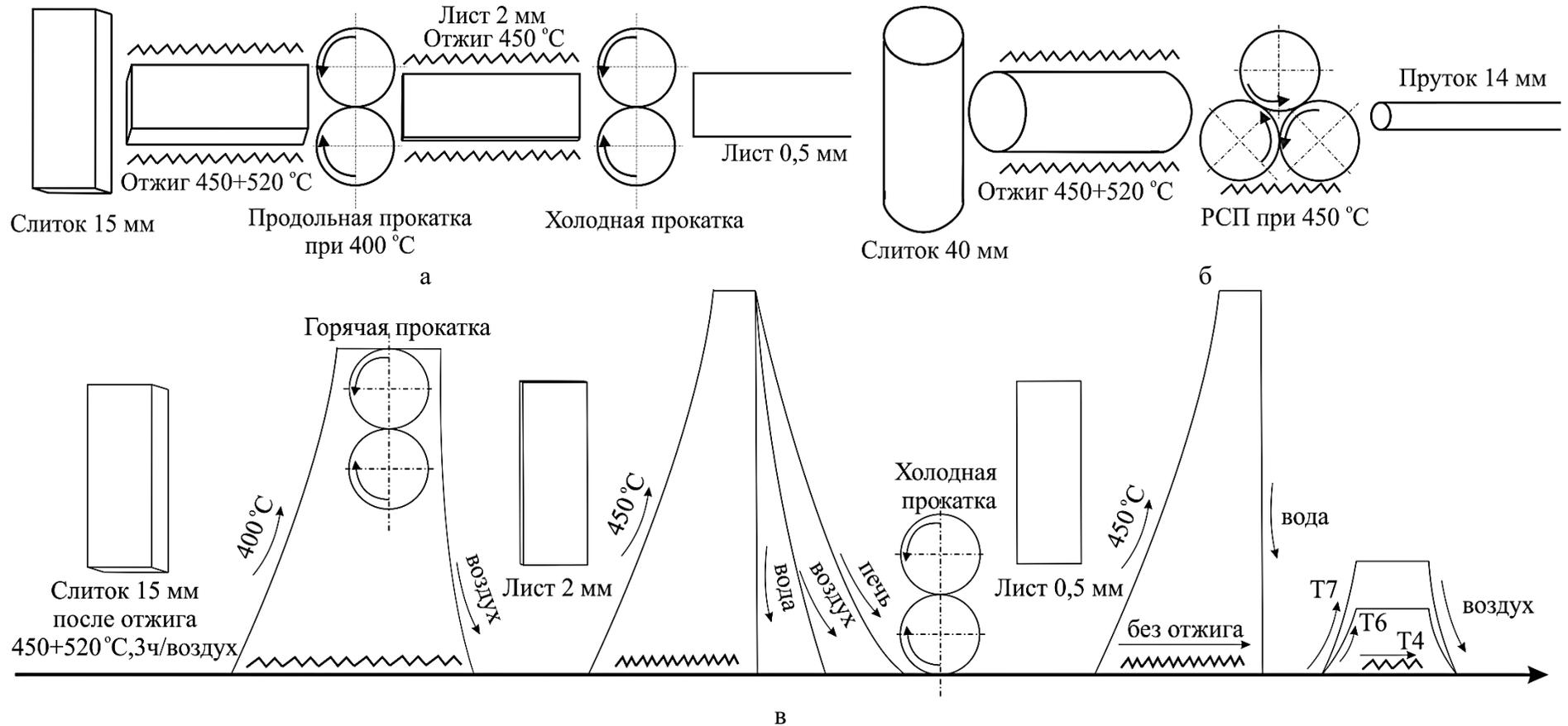


Рисунок 2.9 – Схемы использованных режимов термомеханической обработки: а – получение листового проката; б – получение калиброванных прутков; в – использованные режимы термомеханической обработки (стрелками показаны примененные варианты маршрутов)

2.6 Термическая обработка

Сплавы подвергались термической обработке по различным режимам в муфельных электрических печах SNOL 8,2/1100 (для температур выше 300 °С) и сушильном электрическом шкафу СНОЛ 3,5.5.3,5 (для температур ниже 300 °С), общий вид которых представлен на рисунке 2.10. Точность поддержания температуры составляла ~1°С. Образцы помещались в стальной короб с открытым верхом, после чего нагревались вместе с печью, выдерживались в течение заданного времени и охлаждались по заданному режиму.



Рисунок 2.10 – Электрические печи для термической обработки: а – SNOL 8,2/1100; б - СНОЛ 3,5.5.3,5

За базовый режим обработки на твердый раствор был принят нагрев до температуры 450 °С, выдержка в течение 1-3 ч и закалка в воде. Отливки ряда композиций подвергали сфероидизирующему отжигу при температуре выше 500 °С.

Выявление степени дисперсионного упрочнения проводилось посредством старения закаленных образцов способом нагрева до температур 100, 125, 150, 175, 200, 225 °С с выдержкой в течение 3 ч и охлаждением на воздухе. Вышеуказанные режимы были наиболее распространенными в настоящей работе. Другие режимы применялись для частных экспериментов (например, охлаждение в печи после отжига) применялись для выявления необходимых структурных параметрах и описаны в соответствующих разделах.

2.7 Анализ микроструктуры сплавов

2.7.1 Оптическая световая микроскопия

Образцы для анализа структуры вырезали с помощью настольного отрезного станка фирмы ATM Brilliant250 (рис. 2.11а), оборудованном абразивным отрезным диском для резки цветных металлов фирмы TYROLIT (300x2x32 мм) из карбида кремния (рис. 2.11б). Образцы подвергались механической обработке на шлифовальной

бумаге с увеличением зернистости 320, 600, 1000, 2500 и 4000, после чего проводилась полировка на сукне с помощью алмазной суспензии фракцией 3 мкм (Metkon). Все работы, связанные с грубым шлифованием на плоскость проводились на полуавтоматической шлифовальной ленточной машине фирмы АТМ Jade700 (рис. 2.11в), изготовление шлифов производилось на установке АТМ Saphir360 (рис. 2.11 г).



а



б



в



г

Рисунок 2.11 – Оборудование для пробоподготовки: а – отрезной станок АТМ Brilliant250; б – отрезной диск TYROLIT и рабочая камера станка; в – шлифовальная ленточная машина АТМ Jade700; г – шлифовально-полировальный станок Saphir360

Была проведена электрополировка (электролит – 4 части C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина; катод – пластина из нержавеющей стали) с помощью источника постоянного тока ELEMENT PSN-305D (рис. 2.12а). В этом процессе происходит анодное растворение металла на макро- и микровыступах, в результате чего достигается зеркальная поверхность шлифа. На катоде выделяется водород. Микрофотографии получали на световом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss (рис. 2.12б) при 200, 500 и 1000 крат.

Зернистую структуру сплавов изучали на аналогичном световом микроскопе с использованием поляризационного фильтра. Образцы готовились по аналогичной методике. Вместо операции электролитической полировки использовалось оксидирование, что является электролитическим процессом, в результате которого происходит образование оксидной пленки. Направление роста этой пленки ориентировано по кристаллической решетке соответствующего зерна на поверхности шлифа. В результате на поверхности шлифа

образуется анодная пленка с различной толщиной на различных зернах. Это дает возможность выявлять зеренную структуру при освещении ее поляризованным светом. Применяли раствор Баркера (5 мл HBF₄ (48%) на 200 мл воды). Процесс проводили при плотности тока 0,2 А/см² в течение 40-80 секунд при комнатной температуре.



а



б

Рисунок 2.12 – Оборудование для подготовки шлифов и анализа микроструктуры: а – источник тока ELEMENT PSN-305D; б - световой микроскоп Axio Observer D1m Carl Zeiss

2.7.2 Растровая электронная микроскопия

Более подробный микроскопический анализ при высоких разрешениях, а также микрорентгеноспектральный и фрактографический анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH (рис. 2.13а), укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act производства Oxford Instruments с детектором X-act ADD (2.13б) активной площадью 10 мм², и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава и карт распределения элементов. Разрешение микроскопа в режиме высокого вакуума для отраженных электронов составляет 3,5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ. Анализ субзеренной структуры методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на электронном микроскопе TESCAN VEGA LMH с использованием детектора NordlysMax2 (Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy).

Микрофотографии, полученные способом электронной микроскопии, изучали способом количественного анализа в программном обеспечении ImageJ, разработанном на принципах приложений Java. Принцип работы основан на цветовом контрасте между пикселями в бинарном изображении. По результатам оценивали размер, распределение и объемную долю фаз, присутствующих в образцах. В качестве одного из параметров рассчитывали округлость частиц. Значение К (коэффициент округлости) равно 1 свидетельствует об идеальной округлости частицы и рассчитывается по формуле (4) [198]:

$$K = \frac{4\pi \cdot S}{\sqrt{P}}, \text{ где} \quad (4)$$

S – площадь частицы, мкм²;

P – периметр частицы, мкм.



а



б

Рисунок 2.13– Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH (а) и приставка-микроанализатор INCA Energy 15013 X-act (б)

2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Тонкую структуру изучали на образцах после упрочняющей термообработки. Изучение проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ (рис. 2.14а). В качестве источника электронов задействован катод из гексаборида лантана (LaB₆). Объектами исследования были фольги, полученные способом ионного травления листов на установке JEOL Ion Slicer IS 9100 (рис. 2.14б).



а



б

Рисунок 2.14 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM2100(а) и установка для ионного травления JEOL Ion Slicer IS 9100 (б)

2.8 Определение физических свойств

2.8.1 Измерение плотности

Для определения плотности применялся способ гидростатического взвешивания на установке с аналитическими весами AND HR – 202i и комплектом для определения плотности AD-1653, общий вид которых представлен на рисунке 2.15а. Расчет значений проводился согласно закону Архимеда по уравнению (5):

$$\rho = \frac{M_{\text{возд}}}{M_{\text{вода}} - M_{\text{возд}}} \cdot \rho_{\text{вода}}, \text{ где} \quad (5)$$

$M_{\text{возд}}$ - масса образца на воздухе, г;

$M_{\text{вода}}$ - масса образца в воде, г;

$\rho_{\text{вода}}$ – плотность воды при температуре 10°C (0,99970 г/см³).

2.8.2 Определение удельной электрической проводимости

Измерение величины удельной электрической проводимости (УЭП) является распространенной практикой для отслеживания выделения дисперсоидов в процессе старения. Измерение осуществлялось методом вихревых токов с помощью структуроскопа ВЭ-26НП (рис. 2.15б). Для каждого образца проводилось по 5 измерений и в качестве результата принималось среднее значение. В качестве калибровочного образца использовался алюминий марки А99, значение УЭП которого равно 38 МСм/м.



а



б

Рисунок 2.15 – Оборудование для определения физических свойств: а - аналитические весы AND HR – 202i с комплектом для определения плотности AD-1653; б - вихретоковый структуроскоп ВЭ-26НП

2.9 Методика определения устойчивости к коррозии

Согласно предварительным исследованиям, сплавы с кальцием, в частности сплав Al-6Ca-1Fe имеют более высокую коррозионную стойкость, чем стандартные сплавы типа АК12М2, что объясняется низким электродным потенциалом кальция (-2,87 В). Поэтому формирующиеся фазы с кальцием не способны быть катодом, что сдерживает процесс питтинговой коррозии. Данный факт актуален для сплавов системы Al-Zn-Mg, которые склонны к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию. Оценка коррозионной стойкости заключалась в измерении массы до и после выдержки в коррозионно-активном растворе, а также в осмотре образцов на предмет появления питтинга.

Последовательность выполнения работ соблюдалась согласно ГОСТ 9.021-74:

- вырезка образцов из испытуемого материала размером не более 10x20x5 мм;
- обработка до получения шероховатости не более 2,5 мкм, сушка и взвешивание;
- обезжиривание растворителем (ацетон) и сушка фильтровальной бумагой;
- травление в растворе, содержащем 50 мл азотной кислоты (70%-ной), 5 мл плавиковой кислоты (48%-ной) и 945 мл воды. Промывка в холодной воде, осветление в 25-30%-ном растворе азотной кислоты, после чего снова сушка фильтровальной бумагой;
- непосредственно перед испытанием образцы промываются ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом;
- помещение образцов в стеклянные колбы и заливка 1н. раствором хлористого натрия плюс 0,3% перекиси водорода (58г/л хлористого натрия плюс 33%-ный раствор перекиси водорода), выдержка в течение 24 ч;
- промывка проточной водой;
- сушка при температуре 100 ± 5 °С не менее 5 мин, взвешивание.

Общий вид стенда для определения коррозионной стойкости представлен на рисунке 2.16.



Рисунок 2.16 – Колбы с образцами в коррозионно-активном растворе

2.10 Определение механических свойств

2.10.1 Измерение твердости

Для определения твердости были вырезаны образцы из центральной части слитков. Измерения проводились по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999-75. Подготовка образцов к измерению заключалась в их механической обработке на шлифовальной бумаге с увеличением зернистости 320, 600, 1000 и 2000. При этом достигалась плоскопараллельная поверхность образцов и поверхность с шероховатостью не более 0,16 мкм. Твердость измеряли на приборе METKON DUROLINE MH-6 (рис. 2.17) при нагрузке 1 кгс, время выдержки 10 с. В качестве индентора выступала четырехгранная пирамида с углом между противоположными гранями 136° . Проводилась серия из пяти измерений в исходном состоянии и после каждого режима термической обработки.

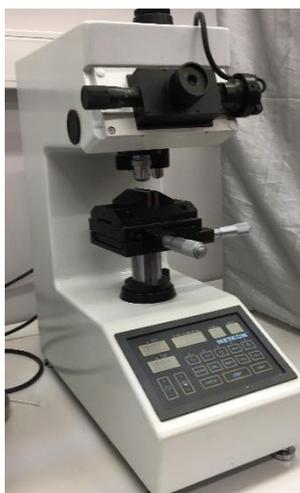


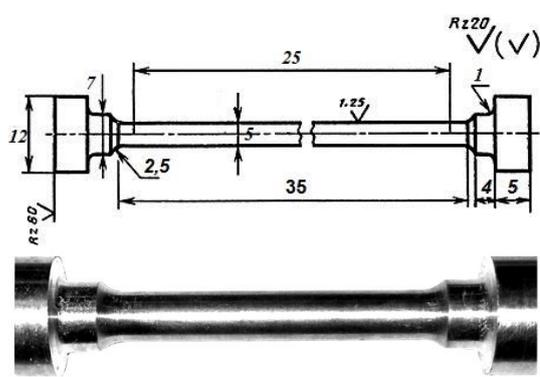
Рисунок 2.17 - Прибор METKON DUROLINE MH-6

2.10.2 Определение механических свойств на растяжение

Перед испытаниями проводили подготовку образцов в соответствии с требованиями ГОСТ1497-84. После отделения прибыльной части, полученные прутки обрабатывались на токарном станке, чтобы получить стандартные разрывные образцы. При этом должны удаляться все заусенцы и неровности. Шероховатость рабочих поверхностей R_a не более 1,25 мкм. Для испытаний был выбран 2 тип образца, номер 7 с диаметром рабочей части 5 мм. Чертеж образца испытания отливок представлен на рисунке 2.18а. Аналогичный тип образцов изготавливался из прутков после РСР. Образцы листов на разрыв подготавливались вручную. Напильником устанавливалась плоскопараллельная поверхность. Заусенцы,

неровности поверхности и кромок удалялись абразивными материалами. Образцы имели вид лент длиной 150 мм и шириной 12 мм.

Испытания на растяжения проводились на испытательной машине Z250 Zwick/Roell с усилием от 500 Н до 6000 кН, общий вид которой представлен на рисунке 2.196. Такая установка позволяет автоматически точно определить параметры образцов при растяжении без участия оператора. В качестве выходных показателей получали временное сопротивление (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ).



а



б

Рисунок 2.18 – Испытания на одноосное растяжение согласно ГОСТ1497-84: а – чертеж разрывного образца (для отливок); б – испытательная машина Z250 Zwick/Roell

Основные характеристики машины:

- автоматический расчет прочностных характеристик;
- диапазон нагрузок: от 2 кг до 25 т (погрешность измерения не более 1%);
- диапазон температур: от – 40 до + 1200°C;
- скорость испытания: 0,0005 – 600 мм/мин;
- начальная расчетная длина датчика деформации: 10 – 100 мм;
- типы испытываемых образцов: плоские и цилиндрические.

3 ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВОВ СПЛАВОВ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Составы экспериментальных сплавов, представленные в таблицах 2.2-2.4, были выбраны исходя из расчетно-экспериментальных исследований модельных сплавов, представленных в главе. Составы этих сплавов соответствовали граничным и промежуточным концентрациям элементов группы Zn, Mg, Si, Fe, Mn, Ni (Ca, Ce), которые выбирали исходя принципов легирования высокопрочных сплавов эвтектикообразующими элементами, которые описаны в диссертациях [160, 162, 184]. Эти работы были приняты за отправную точку. Обоснование составов сплавов проводилось исходя из требований:

- температура ликвидус должна быть не более 650°C;
- температура равновесного солидуса должна быть не менее 520°C;
- температура неравновесного солидуса должна быть не менее 470°C;
- кристаллизация должна начинаться с формирования твердого раствора (Al);
- допустимое содержание железа должно составлять не менее 0,4%;
- в структуре не должно быть фаз Al_3Fe и Mg_2Si .

Ключевым условием получения высоких физико-механических и эксплуатационных свойств является достижение благоприятной микроструктуры за счет формирования в результате литья фаз компактной морфологии (скелетообразная, округлая, точечная и др.; размер – до 20 мкм), которые (в случае термически упрочняемых сплавов) должны фрагментироваться и сфероидизироваться после отжига при температуре выше 500°C. Такой результат возможен в случае кристаллизации сплавов, при которой не происходит формирование первичных интерметаллидов и фазы Al_3Fe , а железо связано в фазы (Al_9FeNi , $Al_{10}CaFe_2$, $Al_{10}CeFe_2$). При прокатке эти фазы должны равномерно распределяться по структуре полуфабриката в виде мелкодисперсных частиц. Общая схема на примере сплавов, содержащих совместно эвтектикообразующий элемент и железо и показывающая принципиальную идею о формировании требуемой микроструктуры литейных сплавов, не требующих термообработки, термически упрочняемых литейных сплавов, а также деформируемых сплавов представлена на рисунке 3.1.

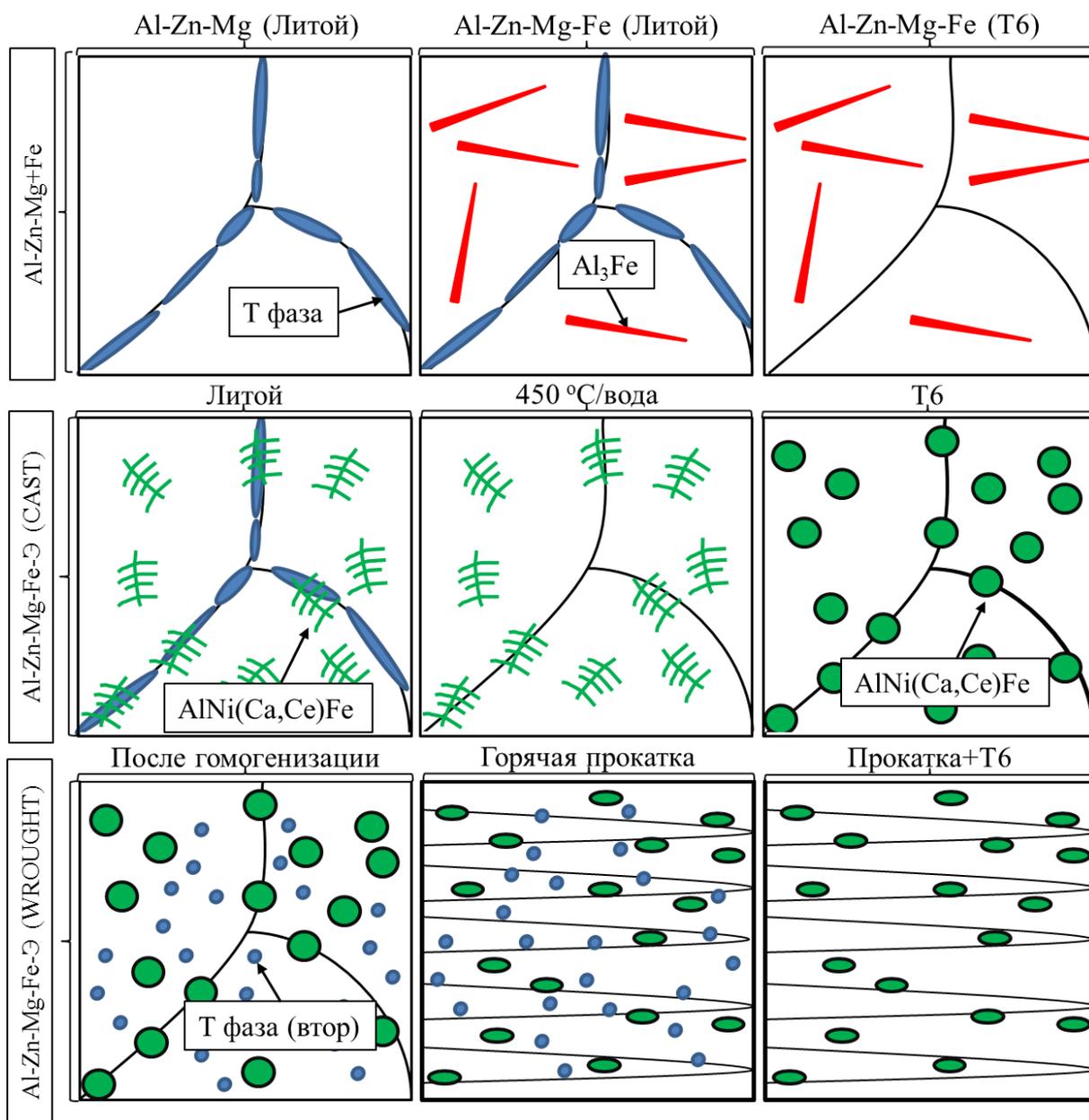


Рисунок 3.1 – Концепция создания микроструктуры новых алюминиевых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Ca, Ni, Ce, Fe, Si): Э – эвтектикообразующий элемент; Cast – литейный вариант; Wrought – деформируемый вариант

3.1 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni

Как было отмечено ранее, никалины были изучены не только в области сплавов, содержащих только никель, но и сплавов, легированных железом и кремнием [160]. Согласно таблице 3.1 в системе Al-Zn-Mg-Ni-Fe-Si возможно образование 8 фаз кристаллизационного происхождения. При этом железо способно формировать не только фазу с алюминием Al_3Fe , но и фазу с никелем (Al_9FeNi) и кремнием (Al_8FeSi_2 , Al_5FeSi).

Таблица 3.1 – Распределение элементов в фазах в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe-Si

Фазы	Легирующий элемент					
	Al	Zn	Mg	Ni	Fe	Si
Фазы кристаллизационного происхождения						
Al ₃ Fe	+	-	-	-	+	-
Al ₃ Ni	+	-	-	+	-	-
Al ₉ FeNi	+	-	-	+	+	-
Al ₈ FeSi ₂	+	-	-	-	+	+
Al ₅ FeSi	+	-	-	-	+	+
Mg ₂ Si	-	-	+	-	-	+
T (Al ₂ Mg ₃ Zn ₃)	+	+	+	-	--	-
M (MgZn ₂)	-	+	+	-	-	-
Вторичные выделения						
T (Al ₂ Mg ₃ Zn ₃)	+	+	+	-	-	-
M (MgZn ₂)	-	+	+	-	-	-

Благоприятным случаем кристаллизации высокопрочных никалинов является формирование тройной фазы Al₉FeNi по эвтектической реакции [L→(Al)+ Al₉FeNi]. Для этого целесообразно поддерживать количество железа и никеля на среднем уровне, при условии их соотношений Ni/Fe~1,1. Данные принципы были обоснованы и подтверждены в настоящей работе применительно к составу сплава Al7Zn3Mg0,6Ni0,5Fe расчетом границ первичной кристаллизации и построением политермического разреза.

Из рисунка 3.2а видно, что количество железа выше 1% приведет к формированию первичных кристаллов фазы Al₃Fe, а количество никеля более ~3,8% - к формированию первичных кристаллов фазы Al₃Ni. В то же время политермический разрез (рис. 3.2б) свидетельствует о наличии эвтектической точки при ~0,9%Fe, где вероятно получение высоких литейных свойств. Однако в данном случае также происходит и формирование фазы Al₃Fe. Напротив, точка эвтектики в системе Al-7Zn-3Mg-0,5Fe-xNi (рис. 3.2в) находится за пределами экспериментальной концентрации никеля (более 3%Ni), что приведет к формированию избыточного количества Ni-содержащей фазы. Снижение концентрации цинка и магния приводит к расширению области твердого раствора (Al), поэтому можно полагать, что характер поверхностей ликвидус и политермических разрезов относительно сплавов Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe и Al6,5Zn2,5Mg0,4Ni0,2Fe будет аналогичен представленному. Согласно [160] формирование фазы Mg₂Si приводит к охрупчиванию никалинов. Рекомендуемый предел концентрации кремния, который позволяет избежать ее формирования, составляет 0,2%. Как видно из политермического разреза (рис. 3.2г), во избежание образования фазы Mg₂Si, количество кремния не должно превышать ~0,1%.

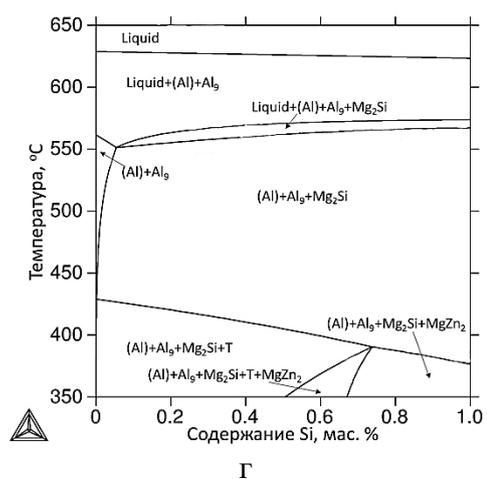
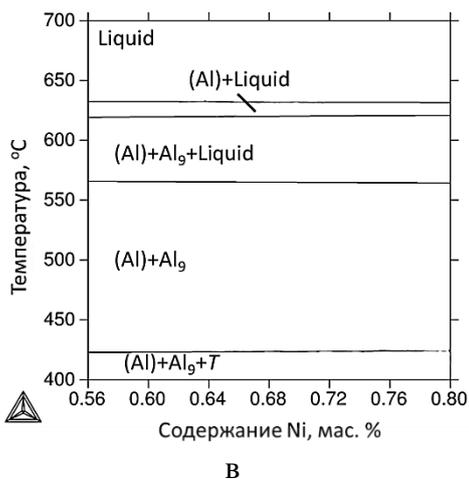
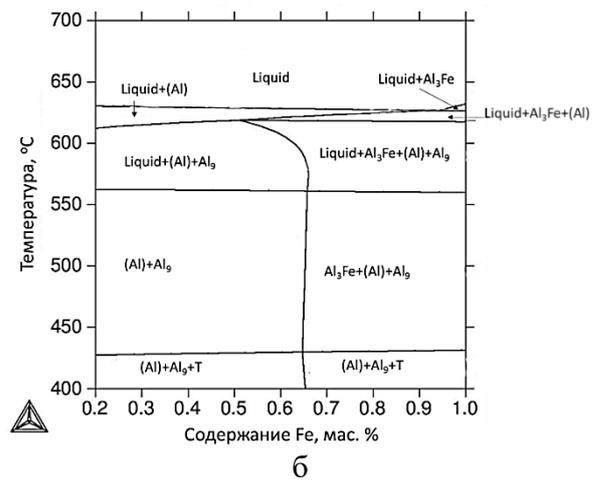
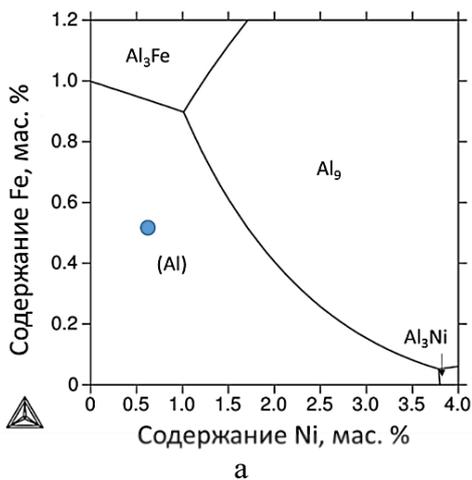


Рисунок 3.2 – Границы первичной кристаллизации в системе Al-Zn-Mg-Ni-Fe при 7%Ni и 3%Mg (а), а также политермические разрезы системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe при 7%Ni, 3% Mg, 0,6%Ni (б), при 7%Ni, 3%Mg, 0,5%Fe (в) и системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe-Si при 7%Ni, 3% Mg, 0,6%Ni и 0,5% Fe (г)

Политермические разрезы подтверждают наличие высокой температуры равновесного солидуса (около 550°C), что позволяет проводить фрагментирующий отжиг. При этом неравновесный интервал кристаллизации, в соответствии с рис. 3.3а, довольно велик (около 160°C) и заканчивается превращением $[L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi + T]$, причем основную часть занимает образование алюминидов Al_9FeNi . Температура неравновесного солидуса (~483°C) и температура сольвуса ~420 °C свидетельствует о широком интервале возможного нагрева для закалки.

С добавкой кремния уже при 0,1% (рис. 3.3б) характер кристаллизации меняется в пользу образования также фазы Al_3Ni , что в реальных условиях кристаллизации, вероятно, способно привести к смещению равновесия в пользу образования нежелательной фазы Al_3Fe . В отличие от кристаллизации при 0,1%Si, при 0,25%Si (рис. 3.3в) фаза Mg_2Si образуется перед формированием фазы Al_3Ni . При 0,5%Si (рис. 3.3г) интервал ее кристаллизации

сопоставим с интервалом кристаллизации Т фазы. Можно утверждать, результаты свидетельствуют о необходимости жесткого ограничения примеси кремния в никалинах.

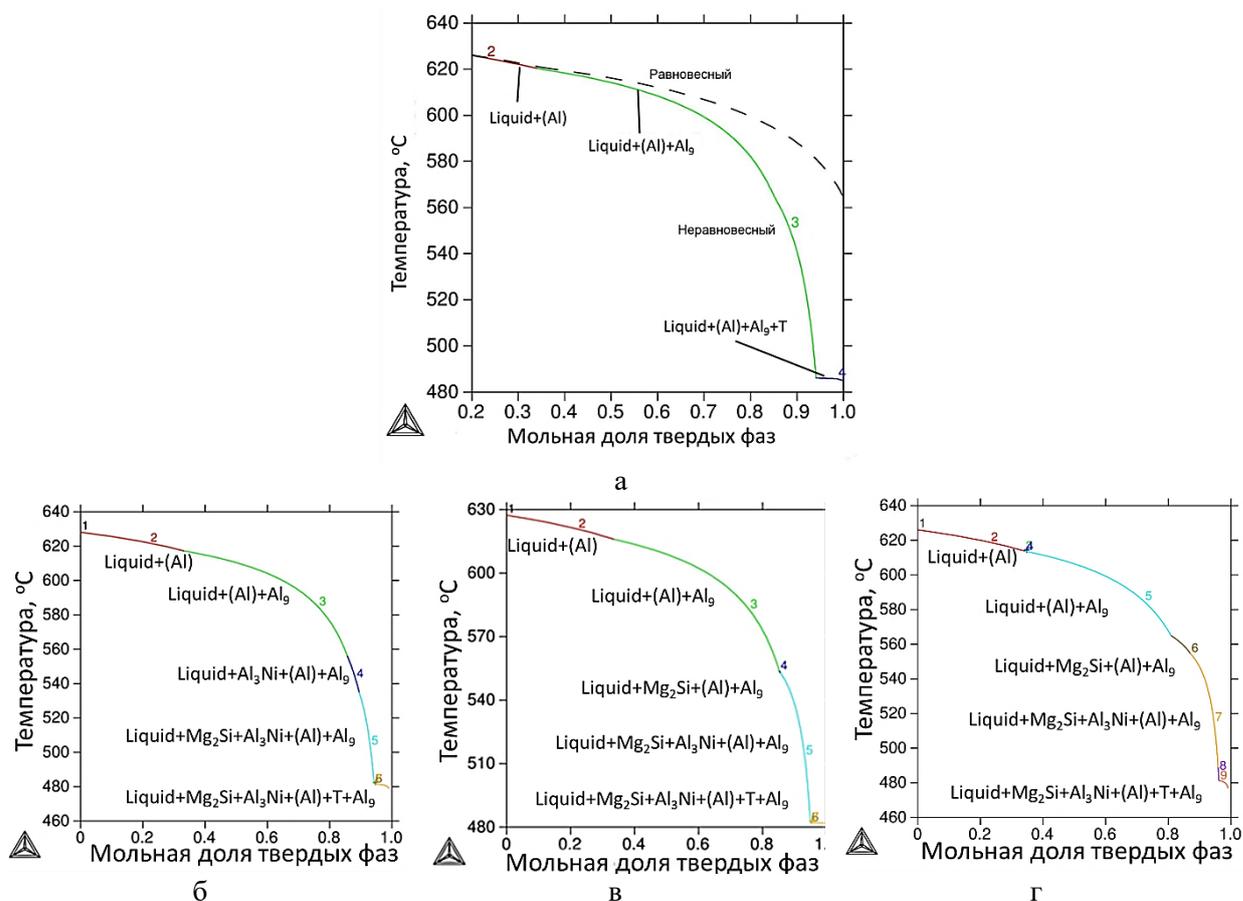


Рисунок 3.3 – Кривые неравновесной кристаллизации сплава $Al_7Zn_3Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe$ по модели Scheil-Goulliver: а – без кремния; б – при 0,1%Si; в – при 0,25%Si; г – при 0,5%Si

Значения температур фазовых превращений, приведенных в табл. 3.2, позволяют обосновать проведение двухступенчатого гомогенизационного отжига: первая ступень (при $\sim 450^\circ C$) предназначена для растворения неравновесной Т фазы, а назначение второй ступени (вблизи равновесного солидуса, см. рис.3а) – сфероидизации включений Al_9FeNi .

Таблица 3.2 – Температуры фазовых превращений в сплаве $Al_7Zn_3Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe$ ¹

$T_L, ^\circ C$	$T_S, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	$T_{NS}, ^\circ C$	$\Delta T_N, ^\circ C$
632	565	67	483	147

¹ T_L – температура ликвидус; T_S - температура равновесного солидуса; ΔT – равновесный интервал кристаллизации; T_{NS} – температура неравновесного солидуса; ΔT_N – неравновесный интервал кристаллизации.

Результаты расчета фазового состава сплава $Al_7Zn_3Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe$ при $450^\circ C$ показывают, что в процессе 1-ой ступени отжига цинк и магний должны полностью перейти в

твердый раствор (Al) (табл. 3.3). При 540°C (2-ая ступень отжига) фазовый состав не меняется. Был рассчитан фазовый состав алюминиевой матрицы при температуре 200°C, при которой выделяются фазы-упрочнители М (MgZn₂) и Т (Al₂Mg₃Zn₃) (табл. 3.4) [9, 163, 164].

Таблица 3.3. Расчетный фазовый состав сплава Al₇Zn₃Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe при 450°C

Фаза	Q _M ,%	Q _V ,%	Химический состав, мас.%				
			Fe	Mg	Ni	Zn	Al
Al ₉ FeNi	3,73	2,67	11,76	0,00	20,43	0,00	ост.
(Al)	96,27	87,91	<0,01	2,69	<0,01	6,74	ост.

Таблица 3.4. Расчетный фазовый состав матрицы состава Al-6,74Zn-2,69Mg¹ при 200°C

Фаза	Q _M ,%	Q _V ,%	Химический состав, мас.%				
			Fe	Mg	Ni	Zn	Al
Al ₉ FeNi	0,04	0,03	10,51	0,00	21,72	0,00	ост.
(Al)	90,05	89,69	<0,01	0,06	<0,01	0,07	ост.
<i>M</i>	1,39	1,73	0,00	16,46	0,00	76,12	ост.
<i>T</i>	8,52	8,55	0,00	22,47	0,00	58,89	ост.

¹См. состав фазы (Al) табл. 3.3

Таким образом, при выбранных концентрационных диапазонах никалинов, а именно 5,5-7,0%Zn, 1,5-3,0%Mg, 0,4-1,0%Ni и 0,2-0,5%Fe, отсутствии кремния, и присутствии до 0,15%Zr структура будет отвечать следующим состояниям:

–в литом состоянии будет состоять из дендритных ячеек твердого раствора (Al), по границам которых будут расположены включения равновесной фазы Al₉FeNi и неравновесной фазы Т. При этом ожидается, что в сплавах на основе матрицы Al-5,5%Zn-1,5%Mg количество Т фазы кристаллизационного происхождения будет незначительно;

–в состоянии после закалки и старения структура будет состоять из алюминиевой матрицы (Al), дисперсионно-упрочненной метастабильными модификациями фаз Т и М, и эвтектических частиц Al₉FeNi, которые будут иметь округлую морфологию;

–цирконий в сплавах Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe_{0,15}Zr и Al₇Zn₃Mg_{0,7}Ni_{0,55}Fe_{0,15}Zr должен войти в твердый раствор в результате кристаллизации. В процессе эксперимента необходимо контролировать литую структуру на предмет наличия кристаллов фазы Al₃Zr.

3.2 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca

Сплавам с кальцием уделялось особое внимание с точки зрения обоснования составов. Согласно таблице 3.5 в системе Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca возможно формирование семи фаз

кристаллизационного происхождения, среди которых три фазы содержат кальций ((Al, Zn)₄Ca, Al₁₀CaFe₂, Al₂CaSi₂).

Таблица 3.5 - Распределение элементов между фазами в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si

Фаза	Элементы					
	Al	Zn	Mg	Ca	Fe	Si
Фазы кристаллизационного происхождения						
(Al,Zn) ₄ Ca	+	+	-	+	-	-
Al ₁₀ CaFe ₂	+	-	-	+	+	-
Al ₂ CaSi ₂	+	-	-	+	-	+
Al ₃ Fe	+	-	-	-	+	-
Al ₈ Fe ₂ Si	+	-	-	-	+	+
Al ₅ FeSi	+	-	-	-	+	+
Mg ₂ Si	-	-	+	-	-	+
T (Al ₂ Mg ₃ Zn ₃)	+	+	+	-	-	-
M (MgZn ₂)	-	+	+	-	-	-
Вторичные выделения						
T (Al ₂ Mg ₃ Zn ₃)	+	+	+	-	-	-
M (MgZn ₂)	-	+	+	-	-	-

3.2.1 Система Al-Zn-Ca-Fe

Учитывая то, что программы термодинамических расчетов не учитывают растворимость цинка в фазе Al₄Ca и существование фазы Al₁₀CaFe₂, первоначальный эксперимент был сосредоточен на системе Al-Zn-Ca-Fe. Для этого были выбраны 12 композиций, состав которых представлен в таблице 3.6.

Относительно концентраций цинка 2-10%, кальция 0-10% и железа 0-2% были построены поверхности ликвидус, которые показывают характер начала процесса кристаллизации в экспериментальных сплавах. По данным рисунка 3.4 в них возможно первичное образование фаз (Al), Al₃Fe или Al₄Ca. Вследствие повышения количества цинка расширяется область образования первичных интерметаллидных фаз. В частности, все сплавы, содержащие 2%Ca и 0,4%Fe (сплавы 1-4 из таблицы 3.6), независимо от количества цинка начинают кристаллизацию в области формирования твердого раствора (Al). Сплавы с 6%Ca и 0,4%Fe (сплавы 5-10 из таблицы 3.6) при количестве цинка до ~9% начинают кристаллизацию аналогично, в то время как при 10%Zn ожидается присутствие первичных кристаллов фазы Al₄Ca. Сплавы 11 и 12, согласно расчету, начинают кристаллизацию с образования фазы Al₃Fe.

Таблица 3.6 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Ca-Fe

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%			
		Zn	Ca	Fe	Al
1	Al2Ca0,4Fe	-	2	0,4	ост.
2	Al2Zn2Ca0,4Fe	2,0	2	0,4	ост.
3	Al5Zn2Ca0,4Fe	5,0	2	0,4	ост.
4	Al10Zn2Ca0,4Fe	10,0	2	0,4	ост.
5	Al6Ca0,4Fe	-	6	0,4	ост.
6	Al0,5Zn6Ca0,4Fe	0,5	6	0,4	ост.
7	Al1Zn6Ca0,4Fe	1,0	6	0,4	ост.
8	Al2Zn6Ca0,4Fe	2,0	6	0,4	ост.
9	Al10Zn6Ca0,4Fe	10,0	6	0,4	ост.
10	Al2Ca1Fe	-	2	1,0	ост.
11	Al10Zn2Ca1Fe	10,0	2	1,0	ост.
12	Al10Zn6Ca1Fe	10,0	6	1,0	ост.

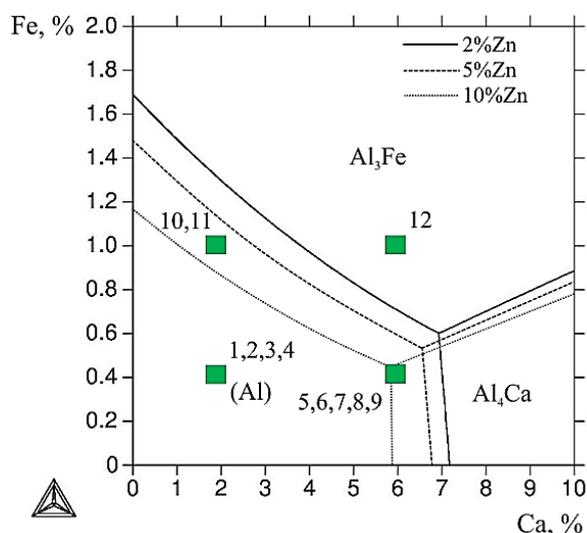


Рисунок 3.4 – Поверхности первичной кристаллизации в системе Al-Zn-Ca-Fe

На рисунке 3.5 и 3.6 представлены политермические разрезы системы Al-Zn-Ca-Fe при 2%Ca, 2-10%Zn (Fe – переменная) и при 0,4%Fe, 2-10%Zn (Ca – переменная). Цинк в отсутствие магния не формирует с алюминием интерметаллидных фаз. Отсутствие неравновесной эвтектики позволяет полагать, что представленные равновесные сечения четверной диаграммы Al-Zn-Ca-Fe, отражают, в том числе и реальный характер кристаллизации.

При 2%Ca видно, что при всех рассматриваемых концентрациях цинка, фаза Al_3Fe появляется даже при малом количестве железа $\sim 0,05\%$. При 2%Zn эвтектическая точка находится при $\sim 1,3\%Fe$, а с увеличением количества цинка смещается, в частности до уровня $\sim 0,8\%$ при 10%Zn. Увеличение концентрации цинка заметно влияет на расширение области $[L+(Al)+Al_3Fe+Al_4Ca]$, что приводит к снижению температуры солидус, которая несущественно зависит от количества железа. В частности, при 2%Zn она составляет

~608°C, при 5%Zn – 602°C, при 10%Zn – 590°C. Вероятно, данный факт приведет к снижению трещиностойкости при литье, что также проверяли на экспериментальных сплавах

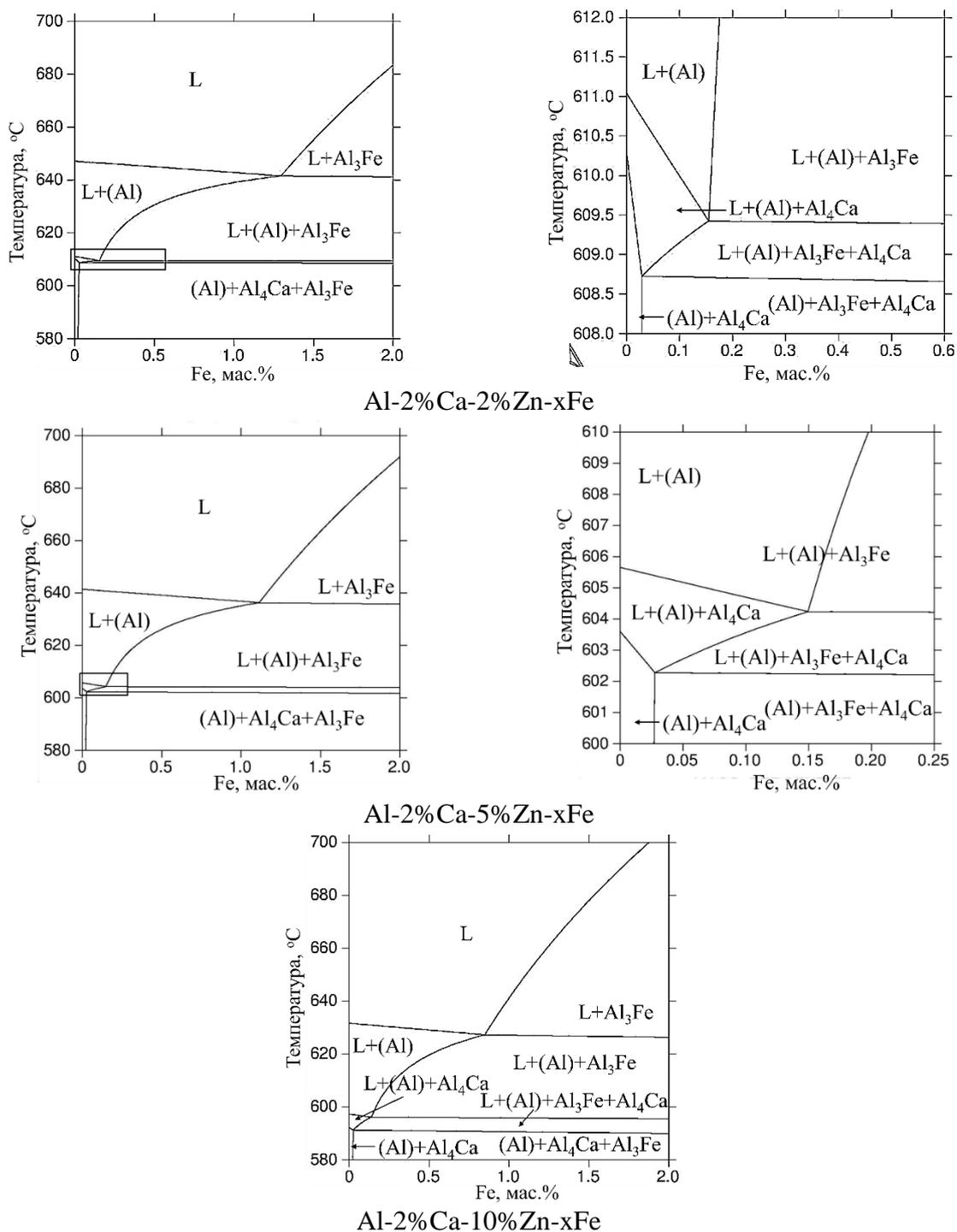


Рисунок 3.5 – Политермические разрезы системы Al-Zn-Ca-Fe при 2%Ca и 2-10%Zn

При 0,4%Fe, фаза Al₄Ca формируется по реакции [L+(Al)+Al₄Ca] или в случае заэвтектических сплавов [L+Al₄Ca]. Точка эвтектики смещается с увеличением количества цинка, в частности при 2%Zn – при 7%Ca, при 5%Zn – при 6,6%Ca, при 10%Zn – при 5,7%Ca. При всех концентрациях цинка кальций способствует снижению температуры

ликвидус (на 1-10°C). При увеличении количества цинка он также приводит к снижению этой температуры от 608-606°C для сплавов с 2%Zn до 590-580°C для сплавов с 10%Zn.

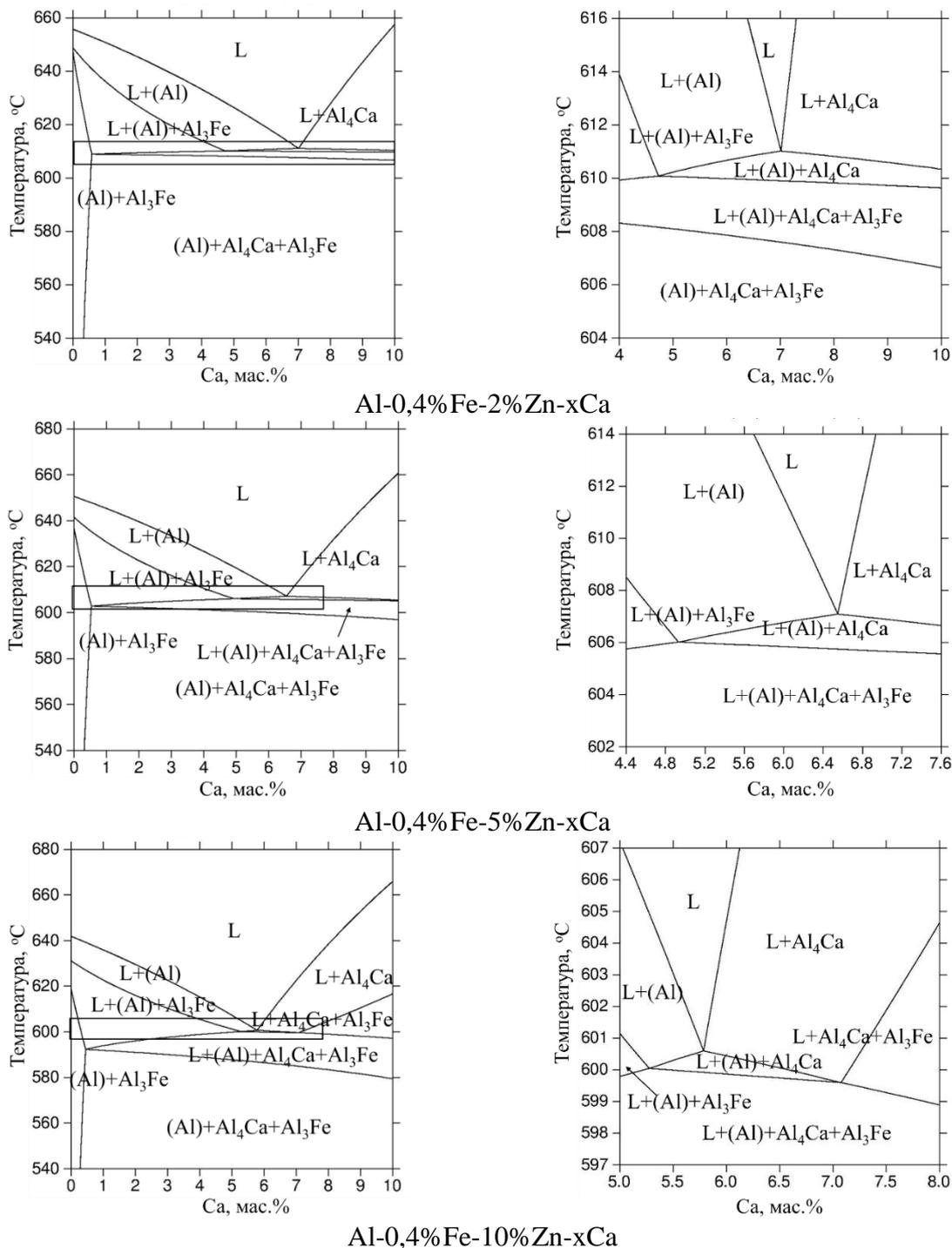


Рисунок 3.6 – Политермические разрезы системы Al-Zn-Ca-Fe при 0,4%Fe и 2-10%Zn

Экспериментальные сплавы группы были подвергнуты прямому термическому анализу. Представленные результаты (рис. 3.7) были интерпретированы способом построения кривой охлаждения, а также первой производной этой кривой, которая позволяет выявить незаметные перегибы, свидетельствующие о фазовом превращении.

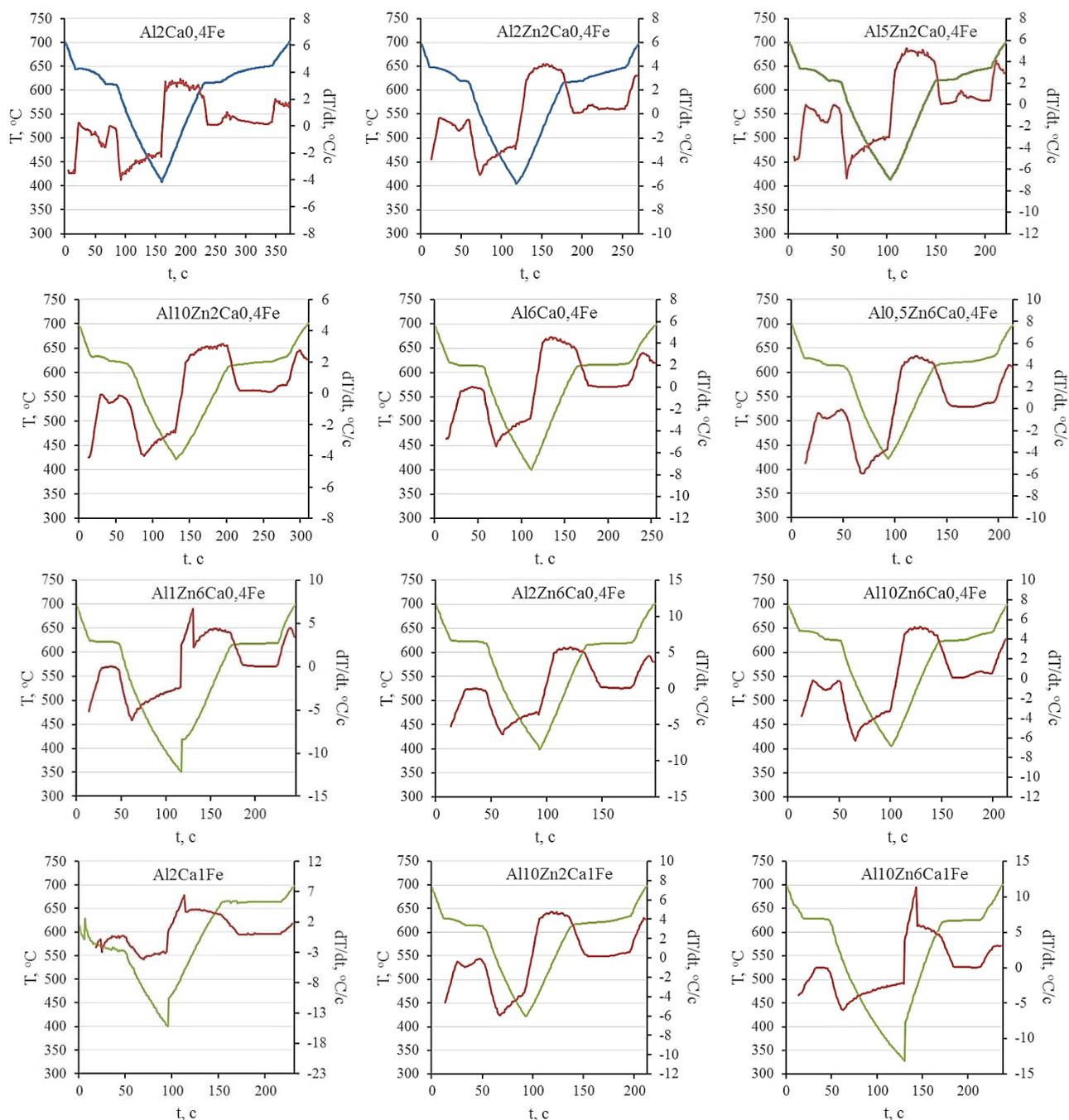


Рисунок 3.7 – Кривые охлаждения экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Ca-Fe

При анализе экспериментальных данных учитывали растворимость цинка в фазе Al_4Ca . В процессе прямого термического анализа были зафиксированы температуры ликвидус (при охлаждении) и солидус (при нагреве). Последняя оказалась аналогичной температуре эвтектического превращения (также зафиксированного при охлаждении), при которой происходит формирование трехфазной области $[(Al)+(Al_3Fe)+(Al,Zn)_4Ca]$. Термический анализ был также проведен применительно к доэвтектическим сплавам сравнения $Al_{10}Si_{0,4}Fe$, $Al_8Ce_{0,4}Fe$, $Al_6Ni_{0,4}Fe$, состав которых выбирался исходя из аналогичности сплаву $Al_6Ca_{0,4}Fe$. Полученные температуры были сравнены с расчетными данными, что

отражено в таблице 3.7. Практически все кривые охлаждения и нагрева имеют аналогичный характер, который заключается в выявляемой точке температуры ликвидус и температуры эвтектического превращения, которая, наиболее вероятно, соответствует появлению Са-содержащей фазы. Последнее утверждение вероятно из-за высокого количества кальция относительно железа, что, приводит к большему термическому эффекту. С другой стороны, растворение цинка в фазе Al₄Ca сказывается на повышении температуры ее образования. В частности, в сплаве Al₂Ca_{0,4}Fe разница между расчетной и фактической температурой, соответствующей появлению площадки, составляет 5 °С, в то время как при 2%Zn она повышается до 15 °С, а при 10%Zn – до 28 °С. Сплавы сравнения обладают сопоставимым интервалом кристаллизации. Среди них наибольший интервал имеет сплав с кремнием, а наименьший – сплав с никелем.

Таблица 3.7 – Температуры фазовых превращений в экспериментальных сплавах

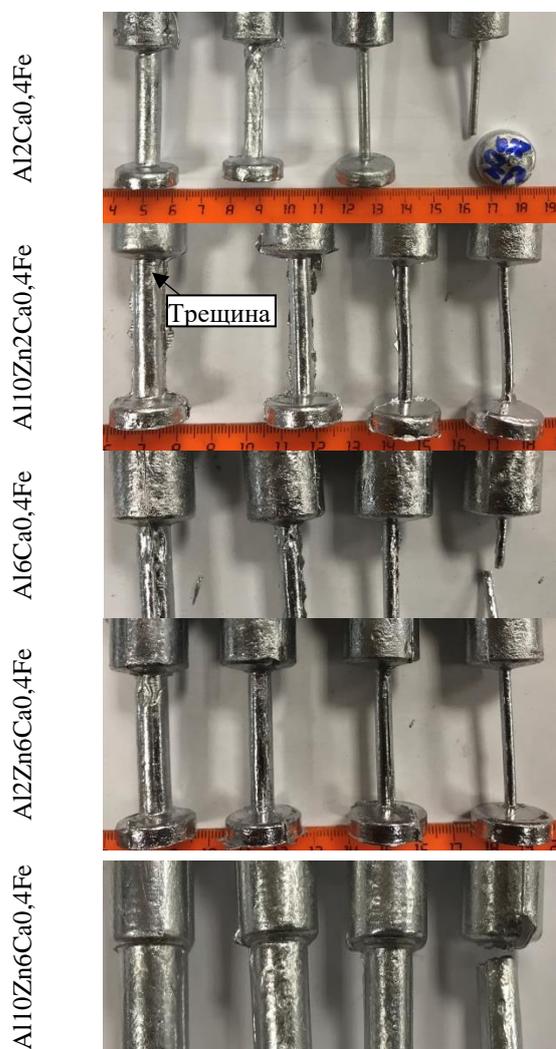
Сплав	Расчетные температуры		Фактические температуры	
	T _L ¹	T _E ²	T _L ¹	T _E ²
Al ₂ Ca _{0,4} Fe	648	615	651	620
Al ₂ Zn ₂ Ca _{0,4} Fe	649	609	654	624
Al ₅ Zn ₂ Ca _{0,4} Fe	640	604	651	622
Al ₁₀ Zn ₂ Ca _{0,4} Fe	630	595	640	623
Al ₆ Ca _{0,4} Fe	625	615	627	615
Al _{0,5} Zn ₆ Ca _{0,4} Fe	620	610	635	615
Al ₁ Zn ₆ Ca _{0,4} Fe	617	610	622	-
Al ₂ Zn ₆ Ca _{0,4} Fe	612	606	623	-
Al ₁₀ Zn ₆ Ca _{0,4} Fe	606	600	645	626
Al ₂ Ca ₁ Fe	640	610	664	-
Al ₁₀ Zn ₂ Ca ₁ Fe	640	595	629	615
Al ₁₀ Zn ₆ Ca ₁ Fe	648	600	662	628
Al ₁₀ Si _{0,4} Fe	615	577	603	578
Al ₈ Ce _{0,4} Fe	652	645	642	627
Al ₆ Ni _{0,4} Fe	643	640	647	647

¹Температура ликвидус

²Температура начала образования Са-содержащей фазы для группы (для сплавов системы Al-Zn-Ca-Fe)

Результаты заливки проб на горячеломкость (рис. 3.8) с диаметрами стержней 8, 6, 4, 3 мм показали, что при 2%Са и 0,4%Fe увеличение количества цинка, приводят к сохранению трещиностойкости на уровне показателя горячеломкости (ПГ) равном 3 мм при концентрации до 5%Zn, в то время как при 10%Zn литейные свойства деградируют (ПГ=8мм). Аналогично ведут себя сплавы с 6%Са и 0,4%Fe. Добавка 0,5-2%Zn приводит к улучшению горячеломкости, что выражается в отсутствии трещин во всех пробах, а при 10%, трещины появляются при диаметре стержня 10 мм. Неожиданным оказался результат заливки сплавов Al₁₀Zn₂Ca₁Fe и Al₁₀Zn₆Ca₁Fe, количество цинка в которых составляет 10%, но горячеломкость находится на уровне сплавов без цинка. Вероятно, это связано с повышенным

количеством железа (1%), что может привести к формированию фазы $Al_{10}CaFe_2$, которая более дисперсна, чем первичные кристаллы фазы $(Al,Zn)_4Ca$. Помимо этого, можно предположить, что в данном случае часть железа играла модифицирующую роль, что привело к повышению пластичности твердожидкого каркаса. Данный вопрос играет важную роль в работе, так как все модельные сплавы содержат 5-8%Zn.



Сплав	ПГ, мм
$Al_2Ca_{0,4}Fe$	3
$Al_2Zn_2Ca_{0,4}Fe$	3
$Al_5Zn_2Ca_{0,4}Fe$	3
$Al_{10}Zn_2Ca_{0,4}Fe$	8
$Al_6Ca_{0,4}Fe$	3
$Al_{0,5}Zn_6Ca_{0,4}Fe$	0
$Al_1Zn_6Ca_{0,4}Fe$	0
$Al_2Zn_6Ca_{0,4}Fe$	0
$Al_{10}Zn_6Ca_{0,4}Fe$	10
Al_2Ca_1Fe	3
$Al_{10}Zn_2Ca_1Fe$	3
$Al_{10}Zn_6Ca_1Fe$	0
$Al_{10}Si_{0,4}Fe$	6
$Al_8Ce_{0,4}Fe$	3
$Al_6Ni_{0,4}Fe$	10

Рисунок 3.8 – Горячеломкость экспериментальных сплавов

Целесообразно сравнить горячеломкость доэвтектического сплава $Al_6Ca_{0,4}Fe$ с доэвтектическими сплавами на основе других эвтектикообразующих элементов. Как видно из таблицы 3.7, в Ca-содержащем сплаве эвтектическая реакция проходит при температуре $615^{\circ}C$, а общий интервал кристаллизации составляет $10^{\circ}C$. При таких условиях его показатель горячеломкости равен 3 мм. В сплаве на основе кремниевой эвтектики интервал кристаллизации составляет $25^{\circ}C$ и, соответственно горячеломкость несколько хуже и составляет 6 мм. В Ce-содержащем сплаве интервал $15^{\circ}C$ и ПГ=3 мм, а в сплаве с никелем, где количество никеля намного ближе к эвтектической точке, интервал близок к нулю, но

трещина образуется при диаметре стержня 10 мм. Данный факт можно связать с вероятным присутствием первичных кристаллов в сплаве Al₆Ni_{0,4}Fe, что способствовало увеличению температуры ликвидус и интервала кристаллизации.

На основании результатов можно сделать вывод что, эффективность введения кальция при повышении литейных свойств явно не хуже, чем у других эвтектикообразующих элементов. Эта эффективность сохраняется при введении цинка и железа.

Для изучения отклонения фазового состава экспериментальных сплавов от расчетных данных, были получены образцы после кристаллизации в печи ($v_{\text{охл}} \sim 0,01$ °C/с). Также были изучены литое ($v_{\text{охл}} \sim 40$ °C/с) и отожженное состояние. Литое состояние соответствует плоским отливкам 15x30 мм, а отожженное - этим отливкам после отжига при 540 °C в течение 3ч. После отжига предполагается прохождение процесса фрагментации и сфероидизации, что важно для деформируемых термоупрочняемых сплавов с точки зрения получения приемлемой технологической пластичности при прокатке. По этой причине делали акцент на изучении сплавов с 2%Ca. Такая концентрация получалась в экспериментальных сплавах с кальцием и рассматривалась в настоящей работе в деформируемых композициях на основе матрицы Al-8%Zn-3%Mg.

Предпочтительным является, чтобы фаза Al₁₀CaFe₂ способствовала снижению количества фазы (Al,Zn)₄Ca, что должно привести к повышению эффекта упрочнения вследствие увеличения количества цинка в твердом растворе (Al).

Сплавы группы Al-Zn-2%Ca-0,4%Fe

Согласно результатам микроструктурного анализа медленно-закристаллизованных сплавов Al₂Ca_{0,4}Fe (рис. 3.9а), Al₂Zn₂Ca_{0,4}Fe(рис. 3.9б), Al₅Zn₂Ca_{0,4}Fe(рис. 3.9в), Al₁₀Zn₂Ca_{0,4}Fe(рис. 3.9г), они начинают свою кристаллизацию с образования твердого раствора (Al), что подтверждает расчетные данные. Далее в отсутствие цинка происходит формирование фазы Al₁₀CaFe₂, объемная доля частиц которой мала, но ее присутствие надежно идентифицируется способом МРСА. В результате добавки 2%Zn структура огрубляется и частиц тройной фазы с железом не наблюдается. Аналогичный характер структуры имеют сплавы с 5% и 10% Zn. Таким образом в цинк-содержащих сплавах с 2%Ca наблюдается доэвтектическая структура, в которой по границам дендритных ячеек алюминия расположена эвтектика [(Al)+Al₃Fe+(Al,Zn)₄Ca], которые в результате медленной кристаллизации имеют грубый вид с размером интерметаллидов более 100 мкм.

Согласно результатам анализа распределения цинка между фазами (Al) и (Al,Zn)₄Ca, которые представлены на рисунке 3.10, при таких условиях кристаллизации с

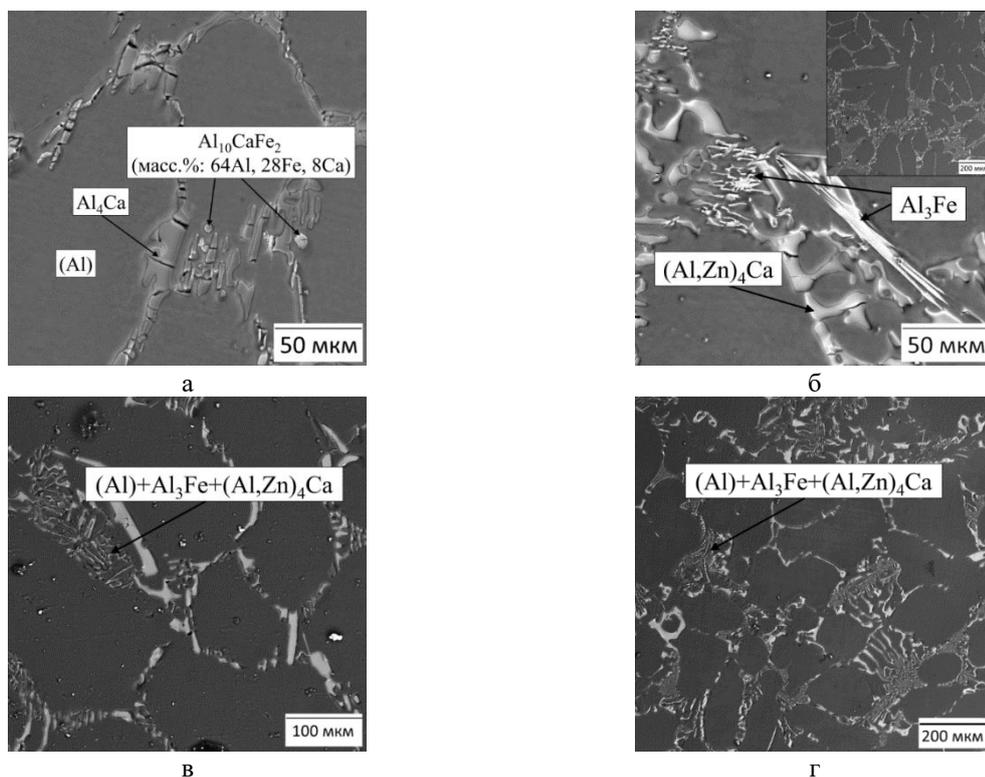


Рисунок 3.9 – Микроструктуры после кристаллизации в печи: а – $\text{Al}_{10}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}$, б – $\text{Al}_{12}\text{Zn}_2\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}$, в – $\text{Al}_{15}\text{Zn}_2\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}$, г – $\text{Al}_{110}\text{Zn}_2\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}$

увеличением концентрации цинка в сплаве значительно увеличивается его концентрация в фазе с кальцием, в частности от 17% при 2%Zn до 35% при 10%Zn.

Тем не менее, большая часть цинка в результате кристаллизации растворяется в алюминии, в частности при 2%Zn в сплаве – твердый раствор содержит 1%Zn, а уже при 10%Zn – ~8% соответственно. Данные результаты свидетельствуют, что, несмотря на растворимость цинка в алюминиде, даже при медленной кристаллизации его растворимость в алюминии достаточно высока.

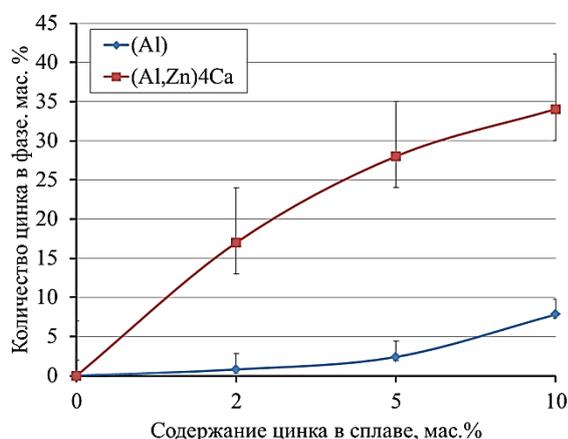


Рисунок 3.10 – Содержание Zn в фазах (Al) и $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$ в сплаве $\text{Al}_{12}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}$ в зависимости от содержания в нем цинка

Микроструктуры отливок, полученных литьем в постоянную форму (рис. 3.11), свидетельствуют о диспергировании структуры в результате высокой скорости охлаждения. С увеличением количества цинка наблюдается тенденция к фрагментации алюминидов, в частности при 10%Zn, большая их часть имеет глобулярную морфологию. В результате отжига во всех сплавах частицы эвтектических фаз приняли округлую форму.

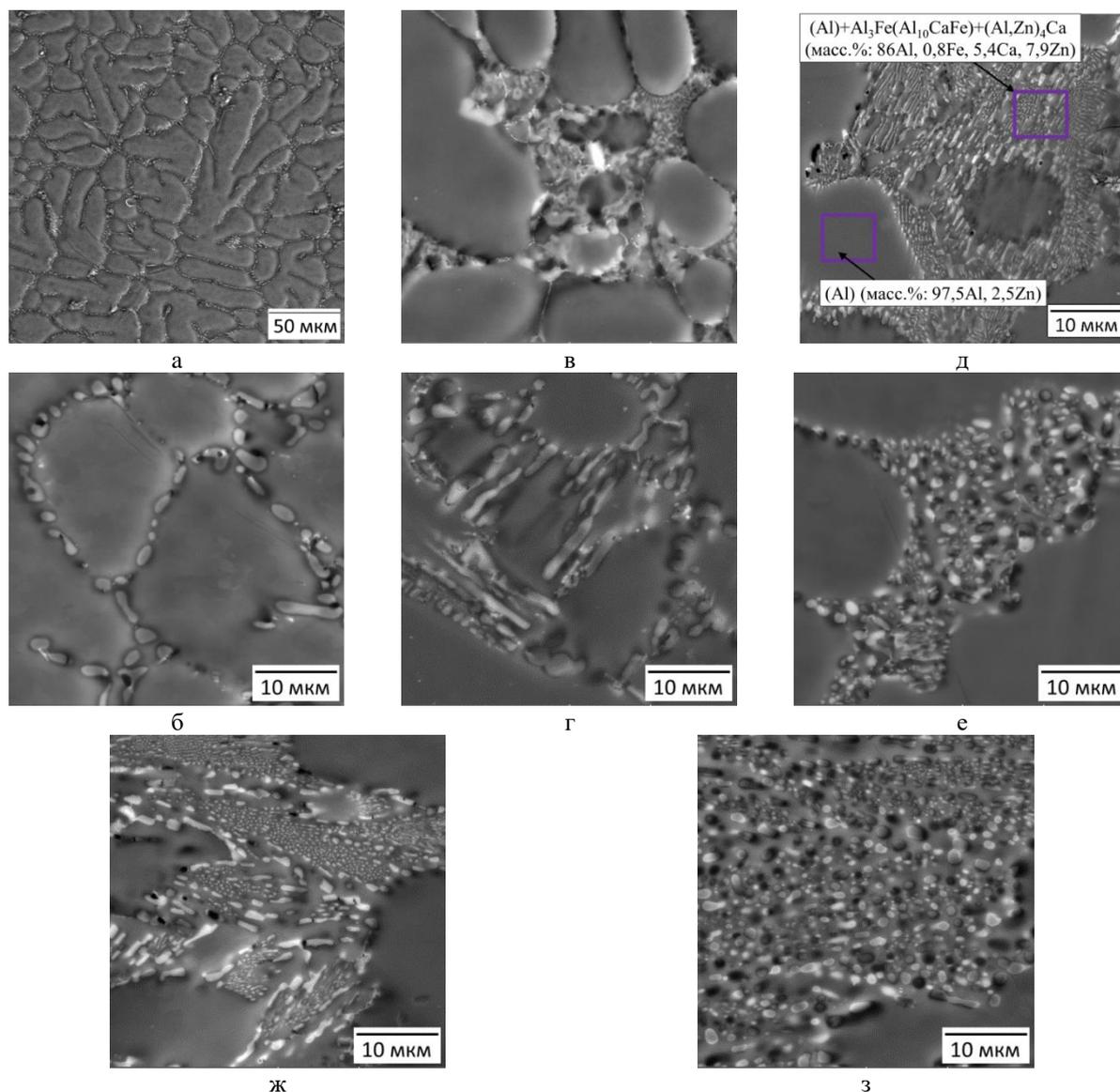


Рисунок 3.11 - Микроструктуры отливок из сплавов с 2%Ca и 0,4%Fe: а - $Al_2Ca_0,4Fe$ литой; б - $Al_2Ca_0,4Fe$ после термообработки; в - $Al_2Zn_2Ca_0,4Fe$ литой; г - $Al_2Zn_2Ca_0,4Fe$ после термообработки; д - $Al_5Zn_2Ca_0,4Fe$ литой; е - $Al_5Zn_2Ca_0,4Fe$ после термообработки; ж - $Al_{10}Zn_2Ca_0,4Fe$ литой; з - $Al_{10}Zn_2Ca_0,4Fe$ после термообработки

При этом в отсутствие цинка их диаметр варьируется 1-5 мкм, а в сплаве с 10%Zn – 0,5-2 мкм. Идентификация структурных составляющих затруднительна, однако МРСА области эвтектики (в сплаве $Al_5Zn_2Ca_0,4Fe$) свидетельствует о вхождении в нее железа.

Учитывая специфику образования фазы Al_3Fe , которая независимо от скорости охлаждения выделяется в виде иглообразных включений, можно полагать, что структура содержит тройную эвтектику $[(Al) + Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca]$. Количество цинка в твердом растворе аналогично значению, полученному на образце после медленного охлаждения.

Твердость сплава $Al_{12}Ca_{0,4}Fe$ (рис. 3.12) одинакова как для литого, так и для термически обработанного состояния (30 и 32 HV соответственно). В сплаве с 2%Zn она практически не изменяется также для обоих состояний. Введение 5 и 10%Zn способствует упрочнению до уровня 40 и 55 HV (в литом состоянии). После термообработки значения ~на 5-10 единиц меньше значений, полученных в литом состоянии, что связано с повышением пластичности материала вследствие сфероидизации интерметаллидных фаз, что обосновывает возможность повышения технологичности сплавов перед обработкой давлением.

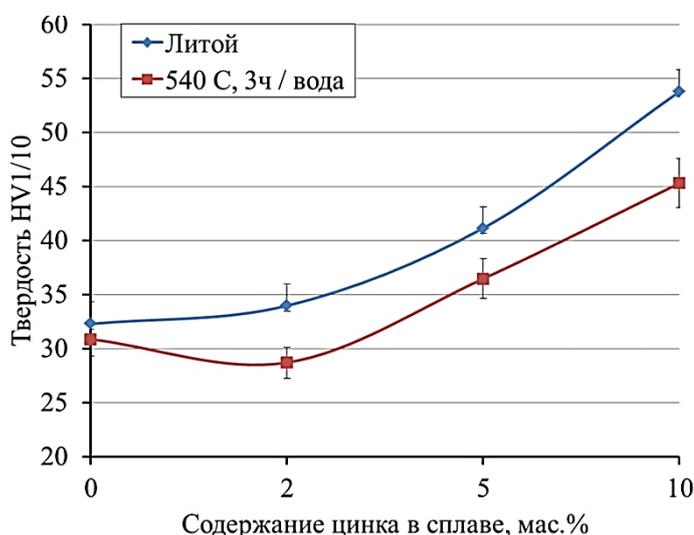


Рисунок 3.12 – Изменение твердости сплава, содержащего 2%Ca и 0,4%Fe

Сплавы группы Al-Zn-6Ca-Fe

Сплавы, содержащие 6%Ca, находятся вблизи области первичной кристаллизации фазы Al_4Ca и рассматривались, прежде всего, для изучения влияния цинка на характер этой кристаллизации с последующим воспроизведением вида фазовой диаграммы Al-Ca-Fe-Zn. Как видно из рисунка 3.13а сплав $Al_6Ca_{0,4}Fe$ после кристаллизации в печи содержит фазу $Al_{10}CaFe_2$, которая, согласно исследованиям, представленным в диссертации [184], образуется после следующей последовательности кристаллизации:

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

При добавлении 2%Zn в структуре содержится фаза Al_3Fe (рис. 3.13б), а также первичные кристаллы фазы $(Al,Zn)_4Ca$. В таком случае кристаллизация, проходит в следующей последовательности:

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

В композициях с 1, 2 и 10%Zn после литья в постоянную форму, а также после термообработки, сохраняется наличие первичных кристаллов $(Al,Zn)_4Ca$. При этом выделений фазы Al_3Fe не обнаружилось (рис. 3.13в, г), что может говорить о формировании фазы $Al_{10}CaFe_2$. После кристаллизации в печи сплава с 0,5%Zn (рис. 3.13д) в структуре выявляются включения фазы $Al_{10}CaFe_2$, что, стало следствием кристаллизации, аналогичной кристаллизации сплава $Al_6Ca_0,4Fe$.

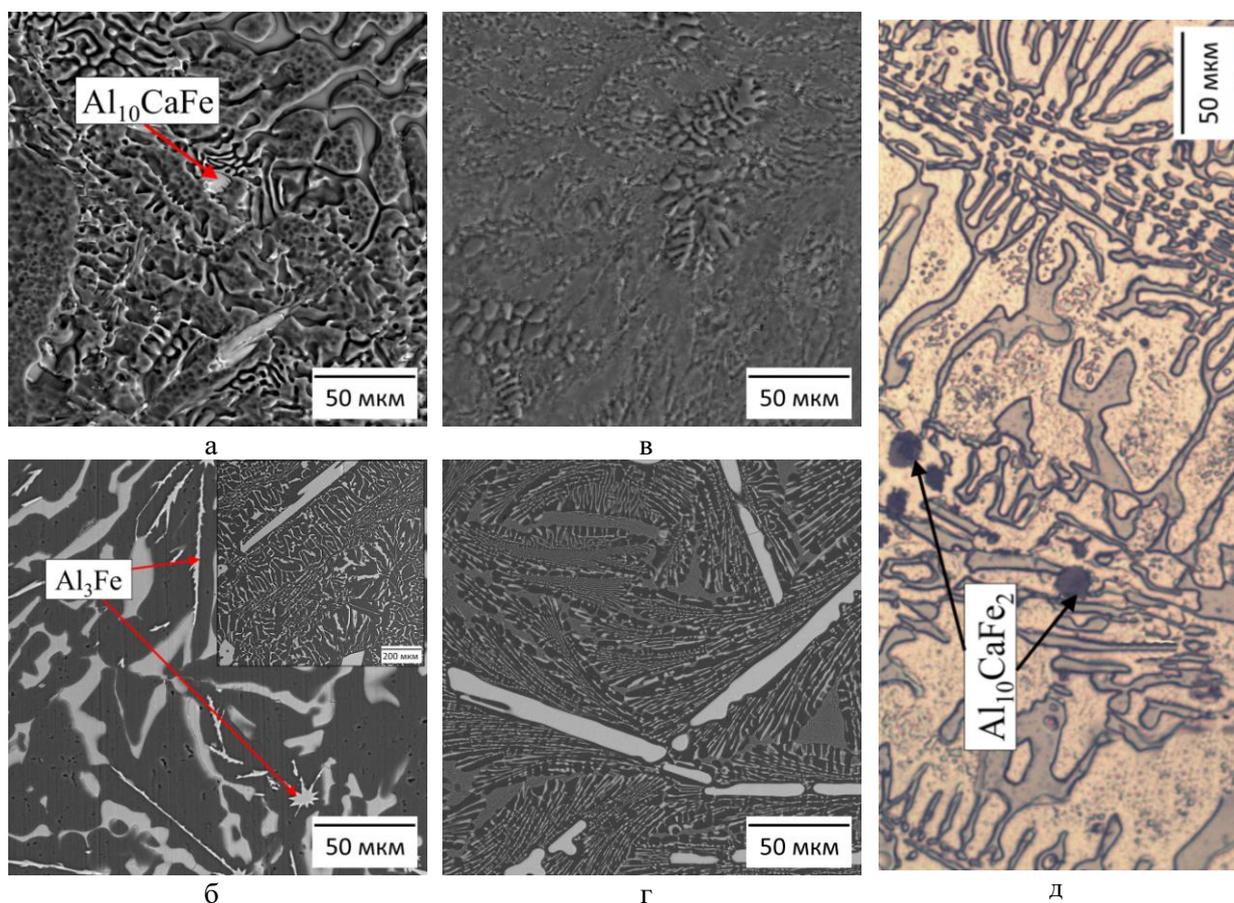


Рисунок 3.13 – Микроструктуры сплавов, содержащих 6%Ca и 0,4%Fe: а – $Al_6Ca_0,4Fe$ после кристаллизации в печи; б – $Al_{12}Zn_6Ca_0,4Fe$ литой; в – $Al_6Ca_0,4Fe$ литой; г – сплав $Al_{12}Zn_6Ca_0,4Fe$ литой; д - сплав $Al_{10,5}Zn_6Ca_0,4Fe$ после кристаллизации в печи

На основании результатов была предложена диаграмма распределения твердых фаз в системе Al-Zn-Ca-Fe (рисунок 3.14), согласно которой в равновесии могут находиться совместно фазы $(Al,Zn)_4Ca$, $Al_{10}CaFe_2$ и Al_3Fe (в отличие от тройной системы Al-Ca-Fe), что может отразиться на микроструктуре. В отличие от тройной системы Al-Ca-Fe, где возможно прохождение перитектическое превращение $[L+Al_3Fe \rightarrow (Al)+Al_{10}CaFe_2]$, в четвертной системе с цинком возможна противоположная реакция $[L+Al_{10}CaFe_2 \rightarrow (Al)+(Al,Zn)_4Ca+Al_3Fe]$. Представленные данные позволяют судить о возможности получения фазы $Al_{10}CaFe_2$ вследствие эвтектической реакции по линии e1-P1.

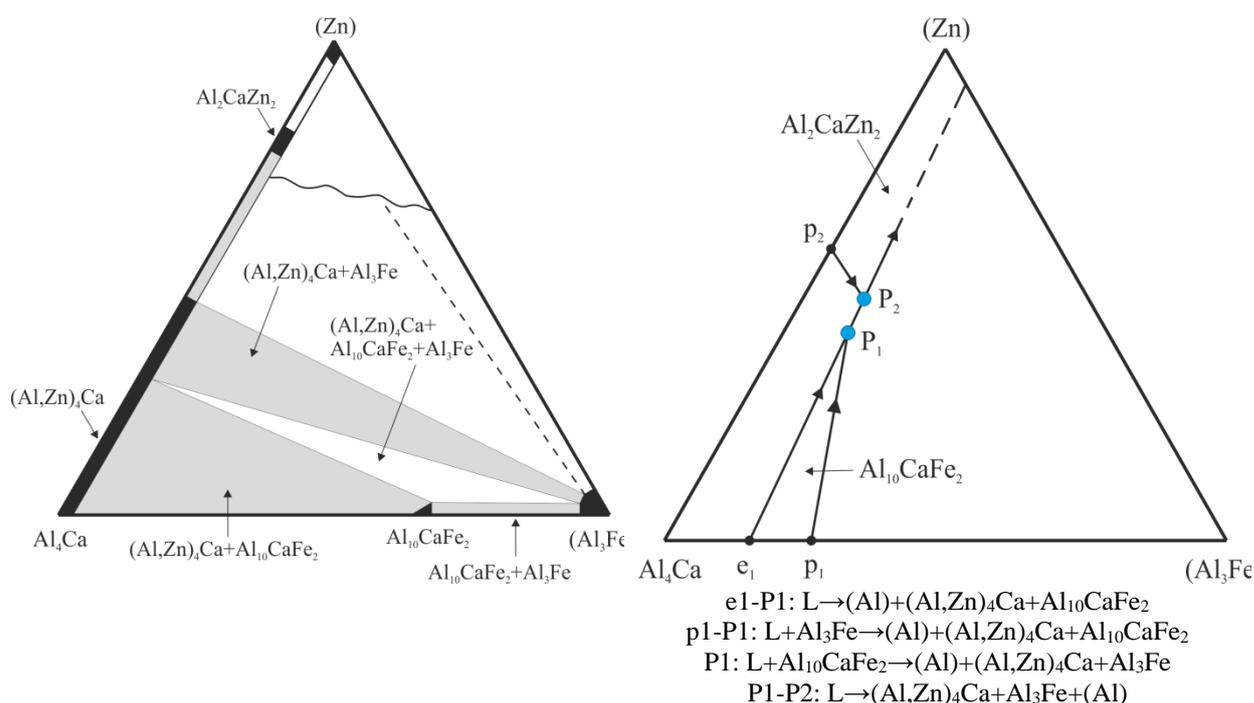


Рисунок 3.14 – Диаграмма распределения твердых фаз в системе Al-Zn-Ca-Fe

3.2.2 Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe

Применительно к сплавам, состав которых представлен в таблице 3.8, был проведен комплекс работ, который включал в себя анализ фазовых диаграмм, прямой термический анализ, микроструктурный анализ, определение плотности, коррозионной стойкости, измерение твердости и электропроводности в зависимости от температуры старения. Режим термообработки соответствовал обработке на твердый раствор по двухступенчатому режиму $450^\circ C, 3 \text{ ч} + 500^\circ C, 3 \text{ ч/вода}$. Целью исследований являлось определение совместного влияния железа и кальция на характеристики сплавов системы Al-Zn-Mg, получение массива данных о сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe и его обработка для поиска перспективных композиций.

Таблица 3.8 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe

№	Маркировка	Содержание элементов, мас.%				
		Zn	Mg	Ca	Fe	Al
1	Al6Zn3Mg1Fe	6	3	0	1,00	ост.
2	Al6Zn3Mg1Ca1Fe	6	3	1	1,00	ост.
3	Al6Zn3Mg2Ca1Fe	6	3	2	1,00	ост.
4	Al12Zn3Mg1Fe	12	3	0	1,00	ост.
5	Al12Zn3Mg1Ca1Fe	12	3	1	1,00	ост.
6	Al12Zn3Mg2Ca1Fe	12	3	2	1,00	ост.
7	Al6Zn3Mg2Ca0,5Fe	6	3	2	0,50	ост.
8	Al12Zn3Mg2Ca0,5Fe	12	3	2	0,50	ост.
9	Al6Zn3Mg2Ca0,25Fe	6	3	2	0,25	ост.
10	Al12Zn3Mg2Ca0,25Fe	12	3	2	0,25	ост.

Составы сплавов выбирали из следующих соображений:

– содержание магния принято постоянным из-за отсутствия его активности по отношению к железу и кальцию и равным 3 мас.%, что соответствует его максимальному содержанию в промышленных высокопрочных алюминиевых сплавах типа В96;

– содержание цинка 6% соответствует его среднему содержанию в промышленных сплавах типа В95, что значит о наибольшей близости таких к числу перспективных;

– содержание цинка 12% соответствует его максимальному количеству в высокопрочных сплавах, что позволит определить его распределение между фазами $(Al, Zn)_4Ca$, T и (Al) а также выявить влияние такой концентрации;

– содержание кальция до 2% принято в связи с необходимостью формирования фазы $Al_{10}CaFe_2$ и минимизации растворения цинка в фазе Al_4Ca ;

– содержание железа до 1% принято в связи с необходимостью формирования фазы $Al_{10}CaFe_2$ и подтверждения его отрицательного влияния при концентрации 1% в связи с формированием фазы Al_3Fe .

Согласно построенным поверхностям ликвидус (рис. 3.15а), в исследуемых сплавах первоначально будет образовываться либо (Al), либо фаза Al_3Fe , которая является нежелательной из-за игольчатой морфологии. Подтвердилось расширение области кристаллизации первичных интерметаллидов с увеличением содержания цинка. Таким образом, практически все сплавы, содержащие 1% Fe, попали в область первичной кристаллизации фазы Al_3Fe . Сплав $Al_{12}Zn_3Mg_2Ca_1Fe$ также начинает кристаллизацию аналогично как раз вследствие сужения области (Al). Можно полагать, что наиболее перспективными являются сплавы, содержащие 6%Zn и 0,5%Fe. При этом содержание кальция предпочтительнее поддерживать на уровне 2% исходя из соображений увеличения количества эвтектической составляющей и связывания железа в фазу $Al_{10}CaFe_2$.

Согласно политермическому сечению (рис. 3.15б), содержание 0,5%Fe позволяет избежать появления первичных интерметаллидов. Равновесная кристаллизация заканчивается выделением Ca-содержащих фаз, а фаза Т выделяется в твердом состоянии.

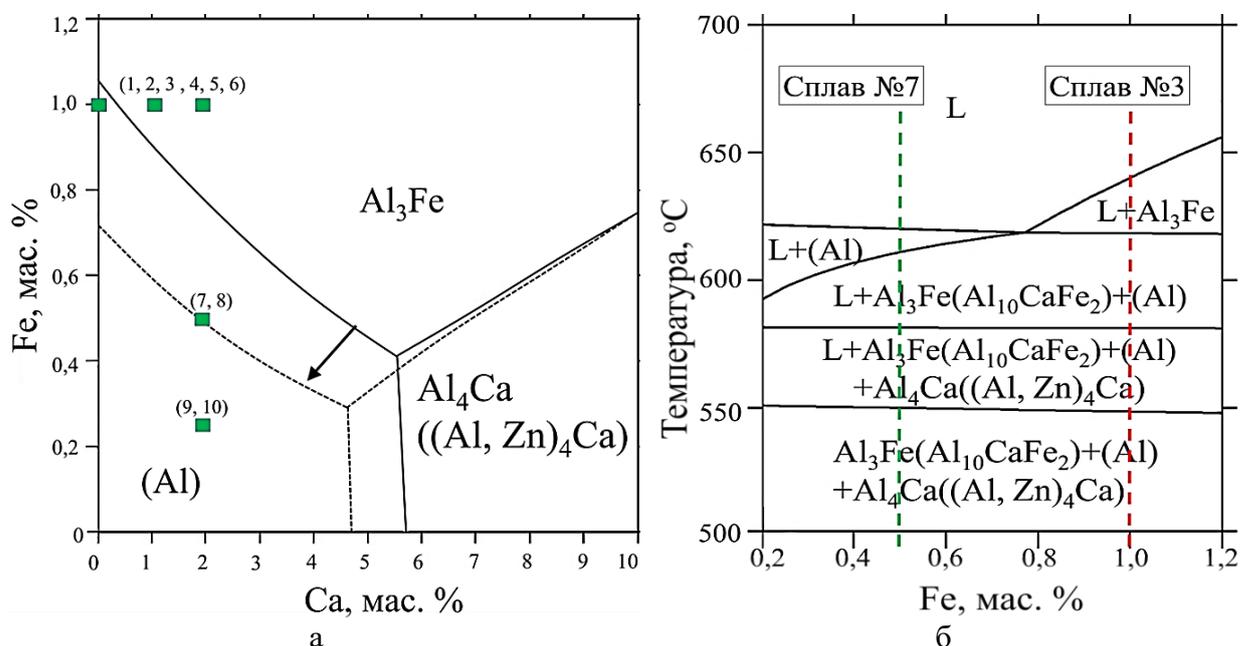


Рисунок 3.15 – Результаты построения сечений в программе Thermo-Calc: а – поверхности ликвидус системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe при 6-12%Zn и 3%Mg (сплошная линия – при 6%Zn, пунктирная линия – при 12%Zn); б - политермический разрез системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe при 6%Zn, 3%Mg, 2%Ca

Расчетные температуры ликвидус всех сплавов с 1% Fe, аналогичны, повышаются с увеличением степени легирования и составляют от 631 °C для сплава Al6Zn3Mg1Fe до 659°C для сплава Al12Zn3Mg2Ca1Fe. В свою очередь сплавы с меньшим содержанием железа (0,5% и 0,25%) и с 2%Ca, температуры фазовых превращений которых представлены в таблице 3.9, соответственно характеризуются температурой ликвидус, зависящей только от содержания цинка: ~620 °C в сплавах с 6%Zn и ~610°C в сплавах с 12%Zn.

Таблица 3.9 – Температуры фазовых превращений в экспериментальных сплавах¹

Сплав	T _L	T _S	T _{NS}	ΔT _S	ΔT _{NS}
7 (6%Zn,0,5%Fe)	620	550	463	70	157
8 (12%Zn,0,5%Fe)	607	479	475	128	132
9(6%Zn,0,25%Fe)	621	550	463	71	158
10(12%Zn,0,25%Fe)	609	479	475	130	134

T_L, T_S, T_{NS} – расчетные температуры ликвидус, равновесный солидус, неравновесный солидус;

ΔT_S ΔT_{NS} – расчетный интервал неравновесной и равновесной кристаллизации;

T_L^{эксп} – экспериментальная температура ликвидус.

Расчетные температуры равновесного солидуса аналогичны в сплавах с 6%Zn и составляют ~550 °C. Сплавы с 12%Zn заканчивают равновесную кристаллизацию с формированием Т фазы при температуре ~480 °C, сопоставимо температуре неравновесного солидуса, которые для всех сплавов составляют от 463 °C (в сплавах с 6%Zn) до 475 °C (в сплавах с 12%Zn). Данный фактор свидетельствует о невозможности проведения качественной термообработки в сплавах с 12%Zn без пережога.

Результаты расчета по модели Scheil-Goulliver (рис. 3.16) показали, что при неравновесной кристаллизации сплавы с 1%Fe кристаллизуются с формированием первичной Fe-содержащей фазы Al_3Fe . В сплавах с 12%Zn (рис. 3.16а и рис. 3.16б) происходит формирование фазы $MgZn_2$, что, помимо пережога при отжиге, может отрицательно сказаться на литейных свойствах ввиду увеличения доли неравновесной эвтектики. В свою очередь рассматриваемый как близкий к оптимальному сплав $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$ (рис. 3.16в), как предполагается, формирует тройную фазу $Al_{10}CaFe_2$, а интервал кристаллизации эвтектики превосходит интервал кристаллизации твердого раствора (Al).

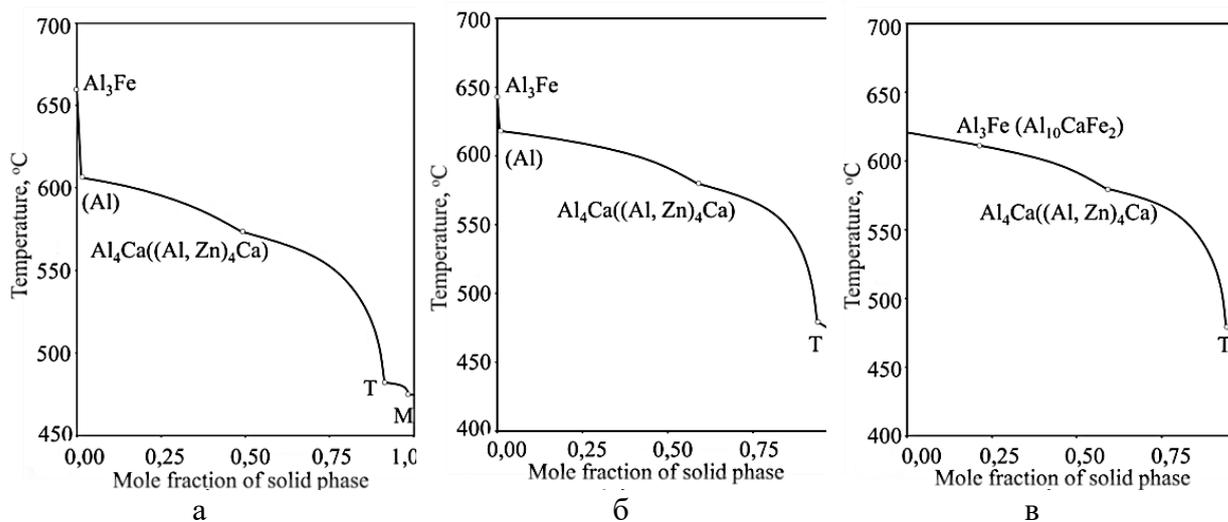


Рисунок 3.16 – Кривые неравновесной кристаллизации по модели Scheil-Goulliver: а – $Al_{12}Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, б – $Al_6Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, в - $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$

Среди полученных кривых охлаждения наиболее показательными оказались кривые для сплавов $Al_6Zn_3Mg_1Fe$, $Al_6Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, $Al_{12}Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$. Из рисунка 3.17 видно, что при отсутствии кальция в сплаве с 1%Fe выделяется значительное количество фазы Al_3Fe с ярко выраженным термическим эффектом, что в том числе выражается в повышении температуры ликвидус (рис. 3.17а). С добавкой кальция температура ликвидус снижается, что, вероятно связано со связыванием части железа в фазу $Al_{10}CaFe_2$. При этом, ввиду малого количества цинка и его растворения в фазе $(Al, Zn)_4Ca$ явной

площадки неравновесной эвтектики не наблюдается (рис. 3.17б). Такая площадка наблюдается во всех сплавах с 12%Zn при температуре 474°C (рис. 3.17в). Кривая для сплава с 0,5%Fe (рис. 3.17г) выглядит аналогично кривой для сплава с 1%Fe, но при этом, в структуре такого сплава должна находиться фаза $Al_{10}CaFe_2$ и отсутствие игл фазы Al_3Fe , что будет рассмотрено в результатах микроструктурного анализа.

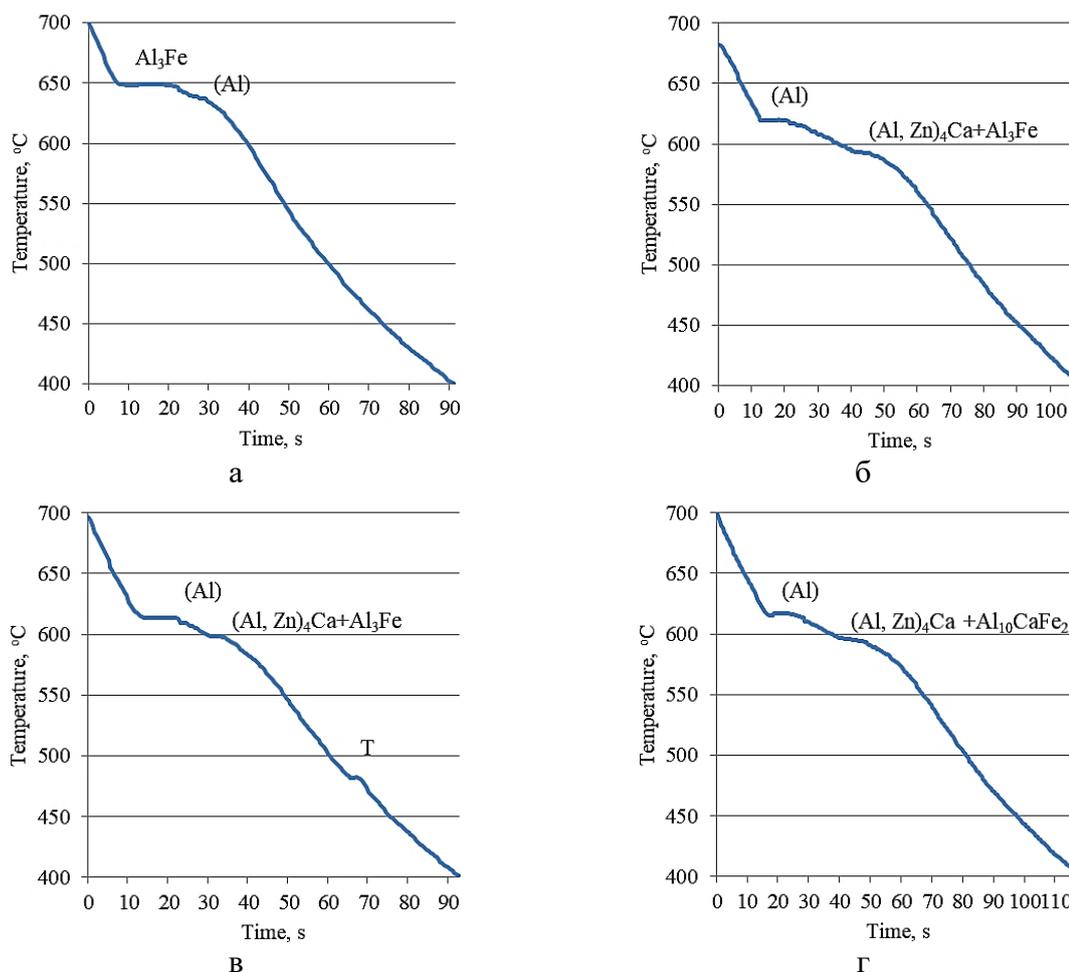


Рисунок 3.17 – Экспериментальные кривые охлаждения: а – $Al_6Zn_3Mg_1Fe$, б – $Al_6Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, в – $Al_{12}Zn_3Mg_2Ca_1Fe$, г – $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$

В результате кристаллизации в печи структура сплавов, содержащих 1%Fe, характеризуется наличием большого количества игольчатых интерметаллидов Al_3Fe . По данным рисунка 3.18а, преобладающий размер таких интерметаллидов может достигать 50 мкм. Вытянутые интерметаллиды не проявляют способность к фрагментации после высокотемпературного отжига, являются концентраторами напряжений и охрупчивают сплав. В сплаве с 2%Ca и 0,5%Fe иглообразные включения отсутствуют, поэтому можно полагать, что добавка кальция позволила связать железо в тройную фазу $Al_{10}CaFe_2$ (рис. 3.18б). Данная фаза в данном случае имеет скелетную морфологию, схожую с видом фазы

$Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, которая встречается в силуминах, где добавка марганца предназначена для снижения количества игольчатых образований с железом [8, 9].

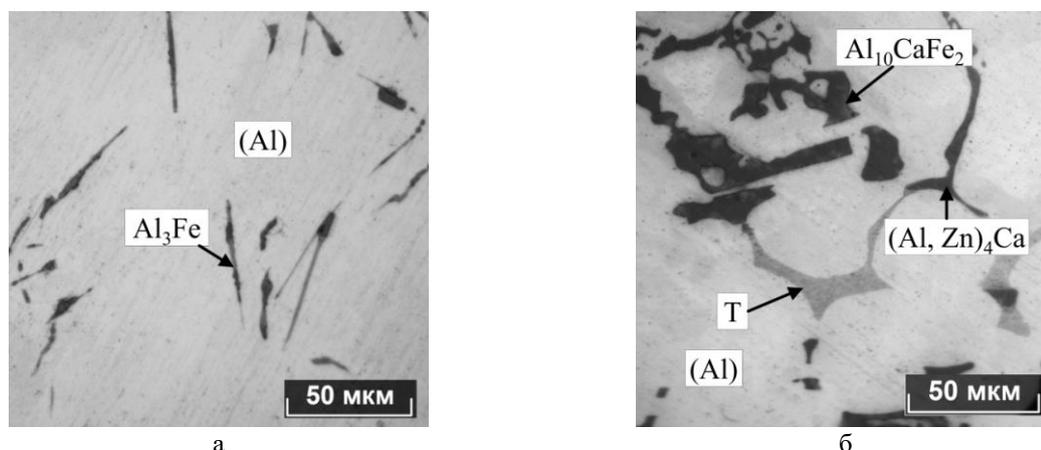


Рисунок 3.18 – Морфология структурных составляющих в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe: а – $Al_6Zn_3Mg_1Fe$; б – $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$

Структуры сплавов получились мелкодисперсными, вероятно из-за высокой скорости охлаждения при литье в графитовые формы. Сплавы, содержащие 0,5%Fe и 0,25%Fe, в литом состоянии имеют структуру, состоящую из переплетенных включений, состав которых, вероятно, отвечает фазам $Al_{10}CaFe_2$, $(Al, Zn)_4Ca$ и Т (рис. 3.19а). После отжига произошла фрагментация и сфероидизация интерметаллидов, о чем можно судить по структуре на рисунке 3.19б. По-видимому, в сплавах с 6%Zn Т фаза растворилась в матрице, в то время как в сплавах с 12%Zn после отжига произошел пережог, о чем свидетельствует оплавление в тройном межзеренном стыке (рис. 3.19в) и подтверждает расчетные данные (см. табл. 3.8) о снижении температуры равновесного солидуса при такой концентрации.

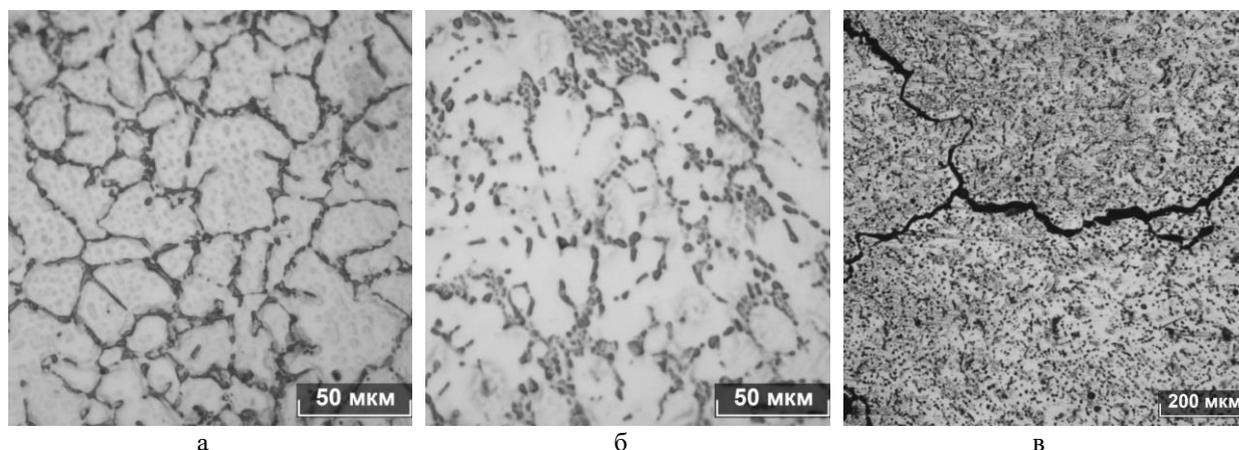


Рисунок 3.19 – Микроструктуры экспериментальных сплавов $Al_6Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$ после литья (а), после закалки (б) и $Al_{12}Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe$ после закалки (в)

В данном разделе также была проведена предварительная оценка коррозионной стойкости сплавов. Первоначальная оценка проводилась способом выявления цвета поверхности отливок после термообработки. Фотография, представленная на рисунке, свидетельствует о более светлой поверхности сплавов с кальцием, в то время как поверхность сплавов без кальция имеет тёмно-серый цвет (рис. 3.20а). Данные факты, вероятно, свидетельствуют о наличии в Ca-содержащих сплавах плотной оксидной пленки, в то время как в сплавах без кальция она рыхлая и способствует интенсивному протеканию коррозии. В результате анализа поверхности выявили, что наиболее светлой поверхностью обладает сплав, содержащий 6%Zn, 2%Ca и 0,5%Fe (рис. 3.20б). Количественная оценка стойкости к коррозии, выраженная в изменении массы, получилась неоднозначной из-за слишком малых значений (табл. 3.9), что может быть связано как в габаритных размерах образцов, так и погрешностях эксперимента. Однако, в отличие от марочного сплава АК12М2, большинство сплавов имеют изменение массы менее 0,1%, что меньше показателя марочного сплава примерно в 6 раз.

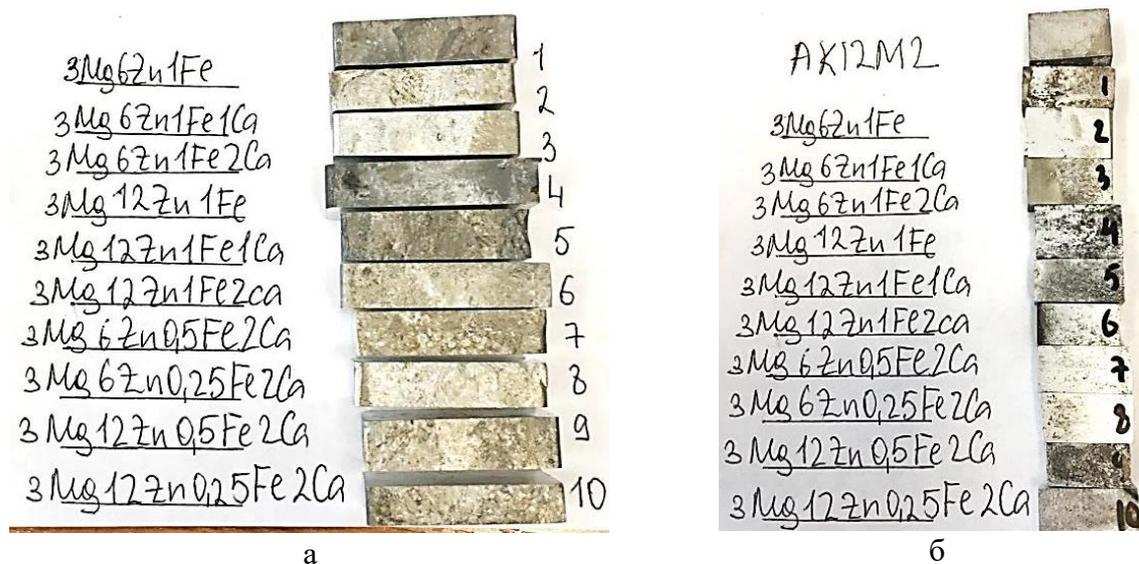


Рисунок 3.20 – Коррозионная стойкость экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe: а – поверхность образцов после термообработки; б – поверхность образцов после выдержки в коррозионном растворе

Одним из ключевых показателей, на который влияет кальций, является плотность. В сплавах с 12%Zn она находится на уровне 2,8-2,9 г/см³, что сопоставимо с плотностью высоколегированных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu (табл. 3.10). Плотность сплавов с 6%Zn и 1% Fe, независимо от содержания кальция, приблизительно аналогична и составляет ~2,8 г/см³. При концентрации железа 0,5% и 0,25% и 2%Ca плотность снижается до уровня 2,7

г/см³, что может сыграть значительную роль в облегчении возможных крупногабаритных конструкций из таких сплавов

Таблица 3.10 - Коррозионная стойкость и плотность сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe

Сплав	Потеря массы при коррозии			Плотность, г/см ³
	Масса до, г	Масса после, г	Изменение массы, %	
Al6Zn3Mg1Fe	2,1494	2,1472	0,10	2,756
Al6Zn3Mg1Ca1Fe	2,4853	2,4846	0,03	2,748
Al6Zn3Mg2Ca1Fe	2,1087	2,1065	0,10	2,750
Al12Zn3Mg1Fe	2,5477	2,5450	0,11	2,869
Al12Zn3Mg1Ca1Fe	2,2176	2,2163	0,06	2,903
Al12Zn3Mg2Ca1Fe	1,7401	1,7393	0,05	2,848
Al6Zn3Mg2Ca0,5Fe	2,0745	2,0734	0,05	2,732
Al12Zn3Mg2Ca0,5Fe	1,6583	1,6583	0,00	2,823
Al6Zn3Mg2Ca0,25Fe	2,1073	2,1064	0,04	2,715
Al12Zn3Mg2Ca0,25Fe	2,1385	2,1377	0,04	2,828
AK12M2	2,2014	2,1869	0,66	-

Результаты измерения твердости в литом и свежезакаленном состоянии представлены в таблице 3.11. Твердость сильно зависит от концентрации цинка. В литом состоянии составляет от 103 до 124 единиц для сплавов с 6%Zn и от 140 до 163 единиц для сплавов с 12%Zn. Относительно высокие показатели после литья можно объяснить частичным твердорастворным упрочнением в результате кристаллизации. Твердость сплавов с 1%Fe в свежезакаленном состоянии практически аналогична: 114-116 единиц для сплавов с 6%Zn и 167-178 единиц для сплавов с 12%Zn. Сплавы с меньшим содержанием железа имеют более низкие показатели: при 12%Zn – 152 и 162 единицы, а при 6%Zn – 107 и 97 единиц (таблица 3.10). Стандартное отклонение для всех серий измерений составляло не более 4 единиц. Значения УЭП в сплавах с без кальция понижаются после закалки, что особенно заметно для сплавов с 12%Zn (в том числе с кальцием) и объясняется повышением степени легирования алюминиевой матрицы. С другой стороны, в сплавах с 6%Zn и кальцием УЭП сильно не меняется, вероятно, из-за того, что значительное количество цинка и магния уже находилось в растворе после литья, а оставшийся цинк растворился в фазе (Al, Zn)₄Ca уже в результате кристаллизации, что говорит о малом изменении в степени легирования (Al) после закалки.

Более показательными с точки зрения влияния железа представляются значения твердости и удельной электропроводности после закалки и последующего старения, которые представлены на графиках на рисунке 3.21.

Таблица 3.11 – Твердость и удельная электропроводность экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe в литом и свежезакаленном состоянии

№	HV1/10 после литья	HV1/10 после закалки	УЭП, МСм/м после литья	УЭП, МСм/м после закалки
1	124	115	17,8	16,8
2	123	114	16,4	16,2
3	109	116	16,1	16,1
4	159	178	16,8	11,7
5	161	167	15,4	11,8
6	163	173	14,6	12,1
7	103	107	15,5	15,7
8	140	152	14,3	12,3
9	108	97	16,1	16,3
10	150	162	14,3	12,4

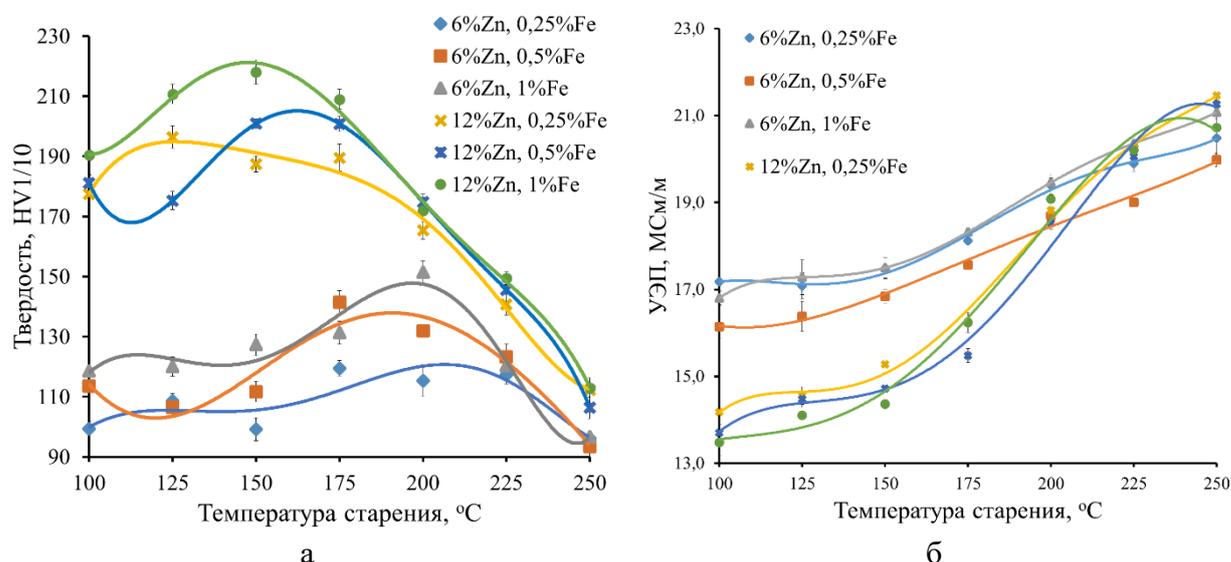


Рисунок 3.21 – Зависимость твердости (а) и удельной электропроводности (б) от температуры старения сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe, содержащих 2%Ca и 3%Mg

Согласно рисунку 3.21а, на кривых упрочнения сплавов системы Al-3%Mg-2%Ca-Zn-Fe с 12%Zn, где избыток цинка привел к формированию твердости на уровне 200 единиц, пики значений зависят от содержания железа в сплаве. В состоянии Т6 сплавы с 1%Fe имеют твердость 218 единиц, с 0,5%Fe – 201 единицы, 0,25%Fe – 196 единиц. Дисперсоиды Zn- и Mg-содержащих фаз достаточно свободно выделяются при нагревах до 125-150°C. Значения в сплавах с 6% Zn гораздо меньше, что объясняется меньшим количеством упрочняющих выделений, однако влияние железа прослеживается в аналогичном направлении: с 1%Fe имеют твердость в состоянии Т6 - 151 единицы, с 0,5%Fe – 141 единицы, 0,25%Fe – 119 единиц. При этом температуры старения, обеспечивающие максимальное упрочнение выше, и составляют 175-200°C.

Кривые зависимости УЭП от температуры старения (рис. 3.21б) для сплавов с 12%Zn имеют резкие переходы в интервале температур 150-200°C, которые соответствуют разупрочнению из-за освобождения алюминиевой матрицы от цинка и магния с образованием стабильных выделений. Влияние железа при этом явно не прослеживается. Кривые для 6%Zn напротив относительно равномерны и также достигают своего пика при 250°C, что соответствует наименьшему значению твердости. Следует отметить, что сплавы Al-3%Mg-6%Zn-2%Ca с 1%Fe и 0,25%Fe имеют сопоставимые кривые, а сплав с 0,5%Fe имеет аналогичный характер кривой, но меньшие значения УЭП.

Таким образом, с одной стороны цинк растворяется в фазе Al₄Ca, с другой стороны кальций расходуется на формирование фазы Al₁₀CaFe₂, что, приводит к повышению количества цинка для растворения в алюминии при обработке на твердый раствор, что в комплексе говорит о положительном влиянии железа на упрочнение алюминиевой матрицы в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca. Благодаря этому сплавы с оптимальной концентрацией железа и кальция способны нивелировать влияние кальция на количество упрочняющих дисперсоидов при старении.

На основании предварительных данных по изучению фазового состава и температур фазовых превращений можно полагать, что близким к оптимальному является сплав с 2%Ca, исходя из необходимости связывания всего железа в количестве до 0,5% в компактную фазу Al₁₀CaFe₂ и обеспечения формирования значительного количества равновесной эвтектики, что, должно положительно повлиять на литейные свойства предполагаемого экономнолегированного сплава. Содержание цинка 12% способствует формированию избыточному количеству неравновесной эвтектики и понижению температуры равновесного солидуса. В свою очередь сплавы с 6%Zn и добавкой кальция 2% позволяют получить благоприятную структуру и значительное упрочнение после термообработки. Таким образом, концентрация цинка 5,5%, в Ca-содержащих сплавах, состав которых представлен в таблице 2.3, может способствовать высокому дисперсионному упрочнению в литом состоянии, а 8%Zn не будет способствовать первичной кристаллизации интерметаллидных фаз и не снижает температуру равновесного солидуса. Предполагается, что сплав с таким содержанием цинка, кальция и железа способен проявить не высокие механические свойства и технологичность при литье и обработке давлением

3.2.3 Система Al-Zn-Mg-Ca-Si

Кремний наряду с железом является основной и неизбежной примесью в высокопрочных алюминиевых сплавах 7xxx серии (системы Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu). Даже в

электролитическом алюминии его концентрация по данным [14] может достигать 0,15%. По этой причине предлагается уделить особое внимание Ca-содержащим сплавам отдельно с кремнием. Мы полагаем, что добавка кремния в сплавы этой системы приведет к формированию дополнительной Ca-содержащей фазы Al_2CaSi_2 , что может способствовать снижению количества цинка в фазе $(Al,Zn)_4Ca$ и его повышению в твердом алюминиевом растворе (Al), что аналогично эффекту железа, который рассматривался в предыдущем разделе. Расчеты были выполнены применительно к сплавам на основе матричной системы Al-8%Zn-3%Mg-(1-2%Ca).

Согласно построенному политепмическому сечению (рис. 3.22), при добавлении в базовый сплав Al8Zn3Mg более 0,1%Ca кристаллизация заканчивается в области [(Al)+Al₄Ca+Mg₂Si+T]. При этом снижаются температуры ликвидуса и солидуса. При 0,5%Ca и более под равновесным солидусом располагается область [(Al)+Al₄Ca+Al₂CaSi₂], ширина которой сводится к нулю при ~3%Ca.

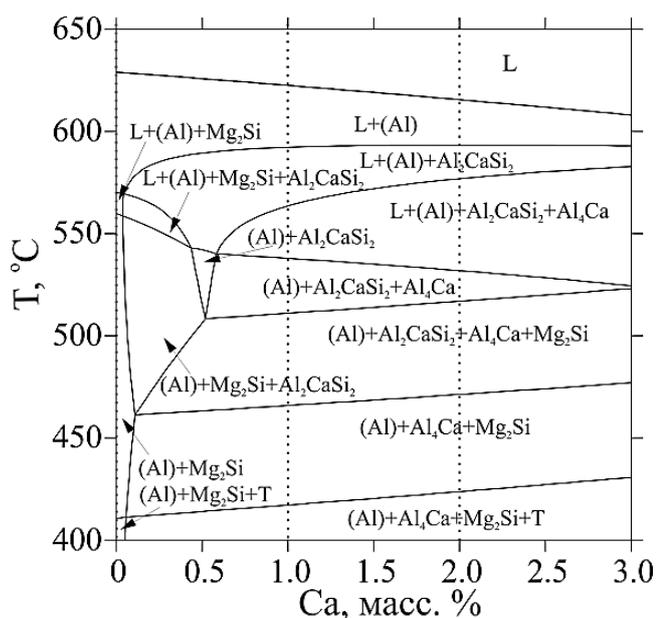


Рисунок 3.22 - Политепмический разрез системы Al-Zn-Mg-Ca-Si при 8%Zn, 3%Mg, 0,5%Si.

Таким образом, для исследования характера кристаллизации с точки зрения взаимодействия кальция и кремния, целесообразно оценить влияние добавки 0,5%Si на сплав Al8Zn3Mg без кальция, с 1%Ca и 2%Ca. Оценка влияния кремния на сфероидизацию эвтектики после термообработки является одной из главных задач исследования. После растворения неравновесной фазы Т при температуре 450 °С, соответствующая операция, описанная в предыдущем разделе, проводилась при температуре 500°С, что в данной работе

неприемлемо ввиду отсутствия неравновесной фазы Mg_2Si . Чтобы попасть в область $[(Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2]$ целесообразно проводить обработку при температуре $520^\circ C$, которая при 1%Ca и 2%Ca позволит оставить в структуре Ca-содержащие интерметаллиды на фоне твердого раствора (Al). Таким образом, обе ступени отжига предназначены для растворения неравновесных фаз, и, более того, вторая ступень ($520^\circ C$) должна обеспечивать фрагментацию эвтектики

При добавлении в сплав $Al_{18}Zn_3Mg_{0,5}Si$ кальция до уровня 0,5% происходит снижение доли фазы Mg_2Si и увеличение доли фазы Al_2CaSi_2 (рис. 3.23а). Концентрация кальция, при которой достигается максимальное количество этой фазы, зависит от температуры: 0,44%Ca при $500^\circ C$ и 0,54%Ca при $520^\circ C$. Дальнейшее увеличение концентрации кальция при температуре $500^\circ C$ приводит к снижению доли фазы Al_2CaSi_2 до уровня 0,66%, и увеличению доли фазы Mg_2Si до уровня 1%. При $520^\circ C$ в интервале 0,49-2,56%Ca фаза Mg_2Si отсутствует. Следует отметить, что доля фазы Al_4Ca значительно возрастает с увеличением содержания кальция и составляет не менее 4% при 1,5%Ca, возрастает до 7% при 2%Ca и до 11% при 3%Ca, что согласуется с данными [180], где при 10%Zn, 3%Mg и 3,5%Ca доля этой фазы после закалки составляла 14,2%.

С другой стороны, влияние увеличения количества кремния до 1% было рассмотрено относительно сплава, содержащего 1%Ca (рис. 3.23б). Показано, что доля фазы Al_4Ca снижается до 0,97% при $500^\circ C$ и до 0,45% при $520^\circ C$. При этом повышается количество фазы Al_2CaSi_2 до уровня более 2,5%.

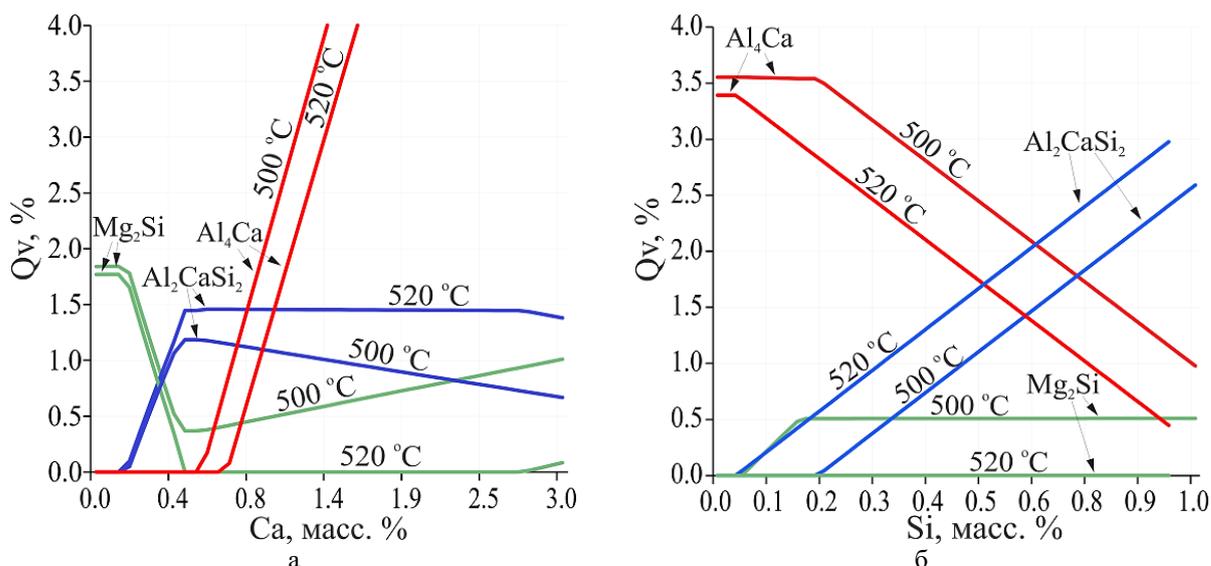


Рисунок 3.23 - Зависимость объемной доли фаз от содержания легирующего элемента в сплаве $Al_{18}Zn_3Mg$: а – зависимость от концентрации кальция при 0,5%Si; б – зависимость от концентрации кремния при 1%Ca

Результаты расчета фазового состава сплавов (табл. 3.12) показали, что в случае отсутствия фазы Mg_2Si , весь цинк и магний будет находиться в твердом растворе (Al). Снижение количества фазы Al_4Ca на ~1% вследствие добавки кремния, позволяет полагать, что в реальных условиях в случае образования фазы $(Al,Zn)_4Ca$, возможно повышение эффекта дисперсионного упрочнения.

Таблица 3.12 - Фазовый состав экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Si

№	Состав, мас.% ¹		Количество фазы при 520°C, мас.%			Состав (Al) при 520°C, мас.%			
	Ca	Si	Si	Al_4Ca	Al_2CaSi_2	Mg_2Si	Zn	Mg	Al
1	-	-	-	-	-	-	8,00	3,00	ост.
2	-	0,50	0,50	-	-	1,24	8,10	2,24	ост.
3	1,00	-	-	2,97	-	-	8,24	3,09	ост.
4	1,00	0,50	0,50	1,71	1,28	-	8,25	3,09	ост.
5	2,00	-	-	6,70	-	-	8,57	3,21	ост.
6	2,00	0,50	0,50	5,44	1,28	-	8,58	3,22	ост.

¹Zn – 8 мас.%, Mg – 3 мас.%, Al - остальное

Расчетные модели неравновесной кристаллизации (рис. 3.24а) были сопоставлены с кривыми охлаждения сплавов (рис. 3.24б). Неравновесная кристаллизация заканчивается образованием фазы Т при температуре 482°C. Факт снижения температуры ликвидус с увеличением степени легирования (с 632°C для сплава Al_8Zn_3Mg до 616°C для сплава $Al_8Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Si$), что позволяет говорить о снижении интервала кристаллизации, что сопровождается улучшением литейных свойств. Включения фазы $(Al,Zn)_4Ca$ характеризуются скелетообразной морфологией, что показано на рис.3б на примере сплава $Al_8Zn_3Mg_1Ca$ после охлаждения в печи. В сплаве $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Si$ появилась фаза с грубой морфологией, которая, наиболее вероятно, является фазой Al_2CaSi_2 .

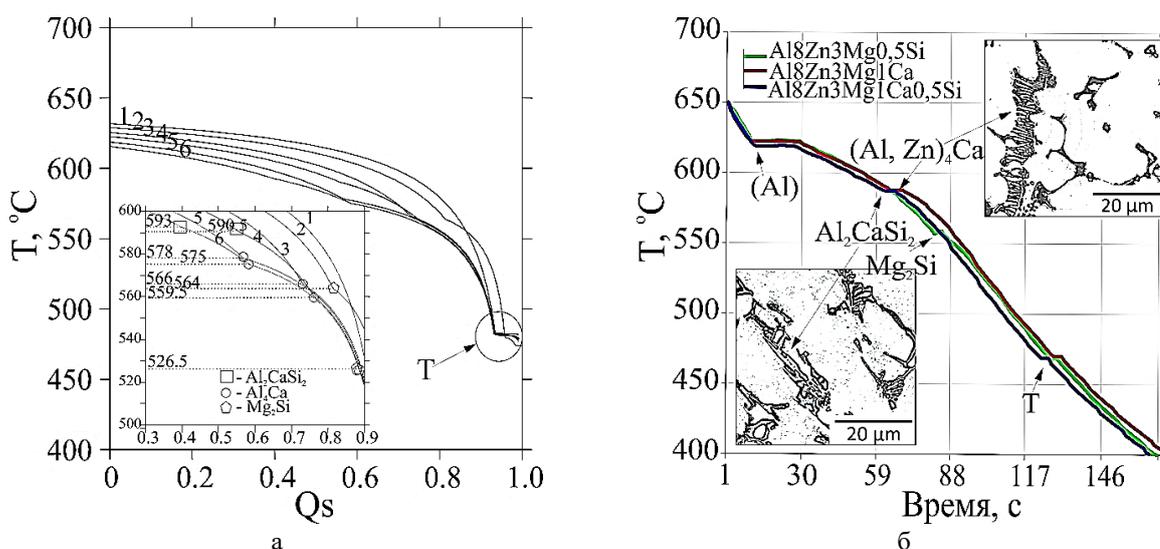


Рисунок 3.24 - Характер неравновесной кристаллизации сплавов: а – расчетная зависимость доли твердых фаз (Q_s) от температуры (T); б – кривые охлаждения

Расчетные температуры образования фаз Al_2CaSi_2 и Al_4Ca ($(\text{Al},\text{Zn})_4\text{Ca}$) в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$ составляют $590,5^\circ\text{C}$ и $559,5^\circ\text{C}$ соответственно и повышаются в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$ до 593°C и 575°C . В этих сплавах температура образования фазы Mg_2Si не зависит от количества кальция и составляет $526,5^\circ\text{C}$. Экспериментальные температуры близки к расчетным значениям. При $\sim 590^\circ\text{C}$ в сплавах с кальцием и кремнием фиксируется формирование Al_2CaSi_2 (табл. 3.13). При этом выделение фазы $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$ зафиксировать не удается, что, говорит о большем количестве фазы Al_2CaSi_2 .

Таблица 3.13 – Температуры фазовых превращений в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca-Si

№	Сплав	Температуры фазовых превращений (расчетное значение/экспериментальное значение), °C				
		T_L	$T_{\text{Mg}_2\text{Si}}$	$T_{(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}}$	$T_{\text{Al}_2\text{CaSi}_2}$	T_T фаза
1	3Mg8Zn	632/628	-	-	-	483/483
3	3Mg8Zn0,5Si	629/632	564/557	-	-	480/483
5	3Mg8Zn1Ca	626/623	-	566/589	-	482/482
7	3Mg8Zn1Ca0,5Si	623/619	526/-	560/-	590/587	482/481
9	3Mg8Zn2Ca	619/617	-	578/594	-	482/485
11	3Mg8Zn2Ca0,5Si	616/615	526/-	575/-	593/598	482/485

Микроструктура сплава $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}$ (рис. 3.25а) содержит лишь прожилки Т фазы. Добавка кремния приводит к появлению фазы Mg_2Si (рис. 3.25б), частицы которой имеют морфологию скелетов и прожилок. Даже с учетом достаточно высокой скорости охлаждения, в некоторых участках размер частиц составляет более 30 мкм. Добавка кремния к сплаву с 1%Ca ощутимо огрубляет структуру: в отличие от сплава $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}$, где эвтектические включения фаз $(\text{Al},\text{Zn})_4\text{Ca}$ и Т достаточно компактны (рис. 3.25в), в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$ формируются фазы Mg_2Si и Al_2CaSi_2 (рис. 3.25г), где последняя имеет игольчатую морфологию. Подобная морфология характерна для фазы Al_5FeSi , включения которой являются концентраторами напряжений в алюминиевых сплавах [9].

Ввиду того, что в работе [35] показано, что добавка даже 1%Ca не предотвращает появление зернограничных цепочек Т фазы, а уже при 2%Ca эти цепочки пропадают, именно последнюю концентрацию можно считать более предпочтительной. Однако как показано на рис.3.26а, при 2%Ca структура огрубляется еще больше. Конгломераты эвтектических интерметаллидов имеют пластинчатый вид, и их линейный размер может составлять 30 мкм, что не позволяет в полной мере достигнуть эффекта сфероидизации. Как видно на рис. 3.26б, в структуре сплава в состоянии Т4 выделяются включения размером более 20 мкм. Определение состава твердого раствора (Al) и эвтектики методом МРСА в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$ (табл. 3.14) показало, что термообработка привела к малому

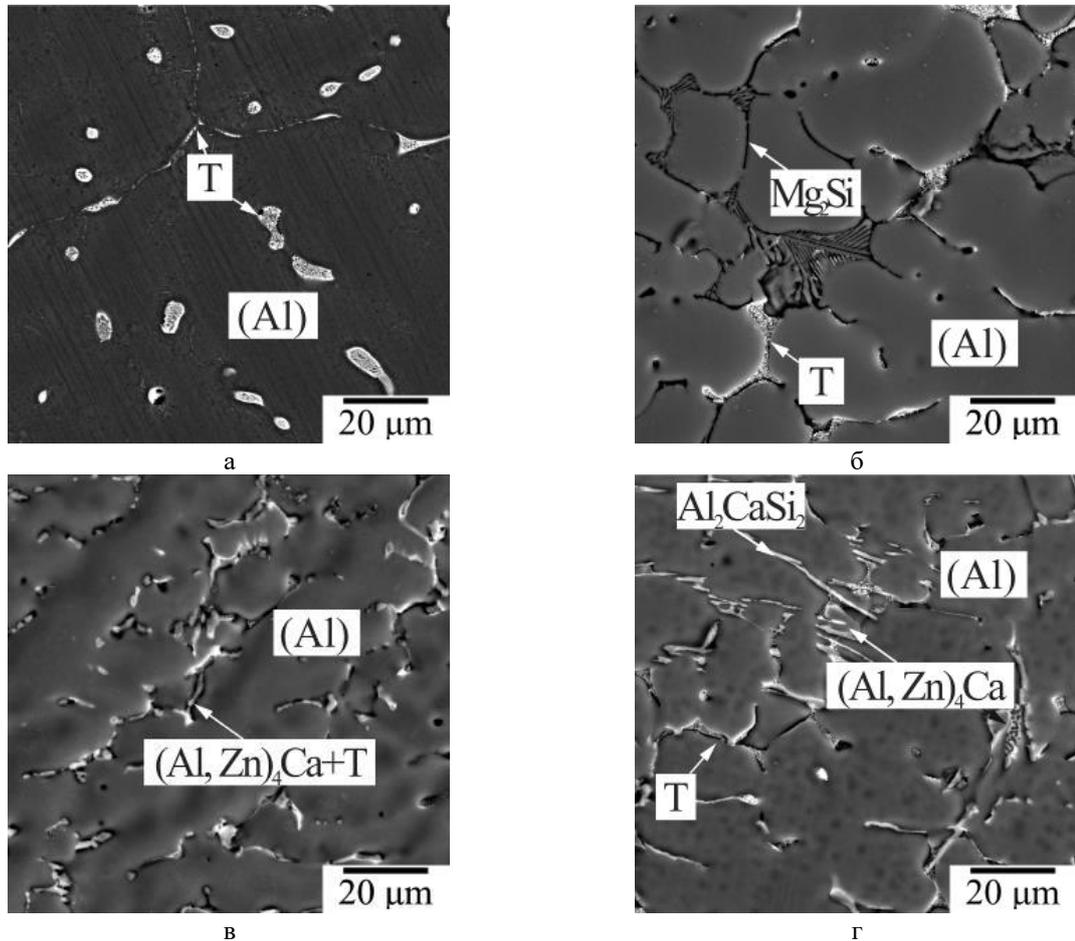


Рисунок 3.25 - Микроструктуры сплавов в литом состоянии: а - $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$; б - $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Si}$; в - $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}$; г - $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$

росту концентрации цинка в твердом растворе (Al), при том, что концентрация магния в нем возросла примерно в 2 раза. Это свидетельствует о высокой доле цинка в фазе $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$, а также о растворении фазы Mg_2Si (при 520°C). Отдельно включений фазы Al_2CaSi_2 зафиксировать не удастся из-за сложного строения эвтектики, однако о ее наличии свидетельствует присутствие там кремния в, что наблюдалось и в сплаве с 1%Ca.

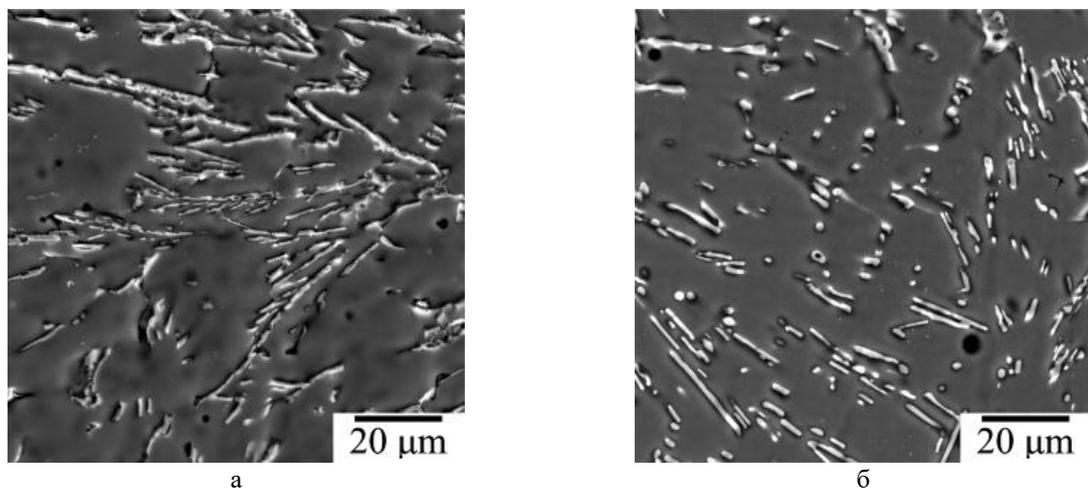


Рисунок 3.26 - Микроструктуры сплава $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Si}$: а – литой; б – Т4

Таблица 3.14 - Результаты МРСА сплава Al₈Zn₃Mg₂Ca_{0,5}Si

№ ¹	Среднее содержание элементов, мас.% ²				Фаза
	Zn	Mg	Ca	Si	
1	4,10	1,93	<0,01	<0,01	(Al)
2	25,66	1,89	14,76	3,80	Эвтектика
3	5,79	3,35	<0,01	<0,01	(Al)
4	27,16	1,05	14,26	2,58	Эвтектика

¹1, 2 – литое состояние; 2,3 – состояние T4

²Al – остальное

Был проведен анализ микроструктур сплавов Al₈Zn₃Mg₂Ca и Al₈Zn₃Mg₂Ca_{0,5}Si в виде оценки распределения частиц по наибольшему линейному размеру (d) и по коэффициенту округлости (K). Значение K равное 1 свидетельствует об идеальной округлости частицы. По итогам анализа было подтверждено увеличение размеров (рис. 3.27а) и снижение округлости вторых фаз (рис. 3.27б) вследствие добавки кремния. Более 90% (N_a/N) всех частиц в сплаве без кремния имеют размер не более 5 мкм и отсутствуют включения размером более 10 мкм. При этом доля частиц с идеальной округлостью в этом сплаве составляет около 30%, что более чем в 3 раза больше, чем в сплаве с кремнием.

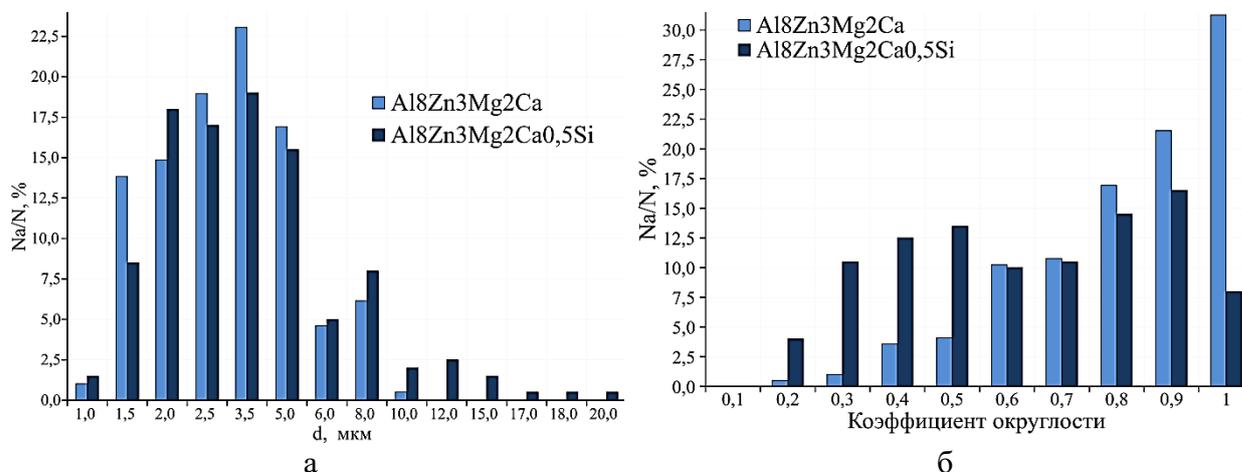


Рисунок 3.27 - Сравнение характеристик структуры сплавов Al₈Zn₃Mg₂Ca и Al₈Zn₃Mg₂Ca_{0,5}Si: а – распределение частиц по наибольшему линейному размеру(d); б – распределение частиц по коэффициенту округлости (K)

Характер структурных изменений в процессе термической обработки рассматривали с точки зрения изменения твердости и образования дисперсоидов при старении, что сопровождается снижением степени легирования твердого раствора (Al) и увеличением УЭП соответственно. Зависимости, представленные на рисунке 3.28, свидетельствуют о сложном характере распада, который наиболее вероятно проходит в последовательности:

образование зон ГП Гинье-Престона (в состоянии T4), метастабильной фазы T' (после старения при 100-200°C) и стабильной фазы T (после старения при 225°C и 250°C) [14]. Пик твердости для всех сплавов приходится на состояние после старения при температуре 175°C (T6). Наибольшую твердость имеет сплав Al8Zn3Mg – 202 HV, а наименьшую имеет сплав Al8Zn3Mg0,5Si – 171 HV, что показывает на значительное снижение концентрации магния в твердом растворе (Al) вследствие добавки кремния и образования фазы Mg₂Si. Увеличение концентрации кальция с 1% до 2% (в отсутствие кремния) снижает твердость в меньшей степени: с 183 HV до 176 HV.

Добавка 0,5%Si к сплаву с 1%Ca не вызывает значительных изменений в распаде твердого раствора (Al), что подтверждается в том числе и значениями УЭП, разница между которыми достаточно мала. В то же время видно, что сплав, содержащий 0,5%Si и 2%Ca (Al8Zn3Mg2Ca0,5Si), содержит меньшее количество продуктов распада, о чем свидетельствуют наименьшие значения УЭП среди всех сплавов. В состоянии T6 он имеет аналогичную твердость на уровне 183 HV, что может быть следствием большего количества интерметаллидных включений. На рисунке 3.28а видно, что в аналогичном состоянии (T6) сплав без кремния с 2%Ca (Al8Zn3Mg2Ca) имеет твердость меньше на 7 единиц.

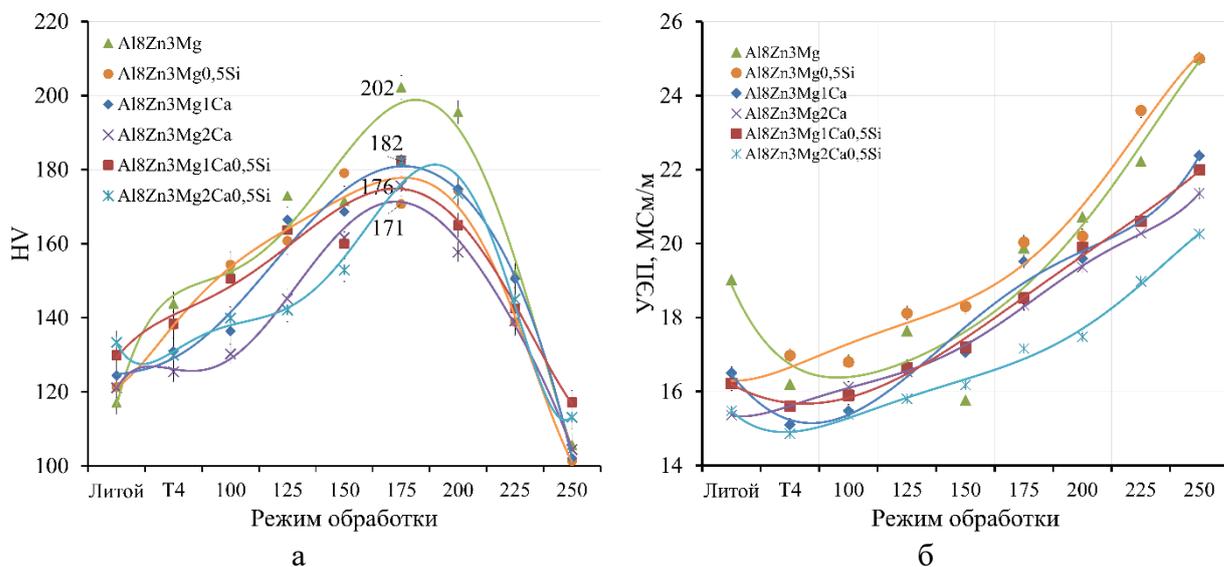


Рисунок 3.28 - Кривые зависимостей твердости (а) и УЭП (б) от состояния обработки

Таким образом, показано, что в сплавах, совместно легированных 1-2% Ca и 0,5%Si, после твердого раствора (Al) образуется фаза Al₂CaSi₂, а затем фазы (Al,Zn)₄Ca и Mg₂Si. Включения фазы Mg₂Si возможно растворить при температуре ~520°C при содержании до 3%Ca. Раздельное введение кремния и кальция снижает эффект упрочнения из-за формирования фаз (Al,Zn)₄Ca и Mg₂Si. Совместное легирование этими элементами позволяет сохранить значительное количество цинка и магния в твердом растворе (Al), что восстанавливает

эффект упрочнения. Тем не менее, включения фазы Al_2CaSi_2 имеют грубую иглообразную морфологию и не способны сфероидизироваться в ходе отжига при 520°C , а добавка более 1%Ca вызывает снижение эффекта упрочнения. С учетом высоких требований к качеству структуры, следует принять вредным раздельное (без железа) легирование кремнием сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Ca.

3.2.4 Система Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si

Для изучения были выбраны базовые композиции $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}$, $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}0,5\text{Fe}0,5\text{Si}$ (см. табл. 2.1) и Ca-содержащие композиции $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}1\text{Ca}$, $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}1\text{Ca}0,5\text{Fe}0,5\text{Si}$, $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}2\text{Ca}$ и $\text{Al}8\text{Zn}3\text{Mg}2\text{Ca}0,5\text{Fe}0,5\text{Si}$ (см. табл. 2.3). Аналогично эксперименту, проведенному применительно к сплавам системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe и Al-Zn-Mg-Ca-Si, изучались фазовый состав, температуры фазовых превращений, изменение структуры в результате отжига по режиму $450^\circ\text{C}, 3\text{ч} + 520^\circ\text{C}, 3\text{ч}/\text{вода}$ и упрочнение в результате старения. Влияние железа и кремния на фазовый состав базовой композиции выражается в формировании трех избыточных фаз: Al_3Fe , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, Al_5FeSi , Mg_2Si . Из политермических разрезов следует, что в сплавах диапазона до 1%(Fe+Si) первая фаза должна образовываться в составе двойной эвтектики $(\text{Al})+\text{Al}_3\text{Fe}$, а фаза Mg_2Si – в составе тройной эвтектики $[(\text{Al})+\text{Al}_3\text{Fe}+\text{Mg}_2\text{Si}]$. Именно эти фазы должны присутствовать в структуре после обработки на твердый раствор. Образование тройных соединений $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и Al_5FeSi возможно только при концентрации кремния свыше 1% (рис. 3.29а). Поскольку кремний связывает часть магний в соединение Mg_2Si , то концентрация магния в (Al) снижается. Следствием этого является появление фазы М и снижение температуры сольвуса (рис. 3.29б).

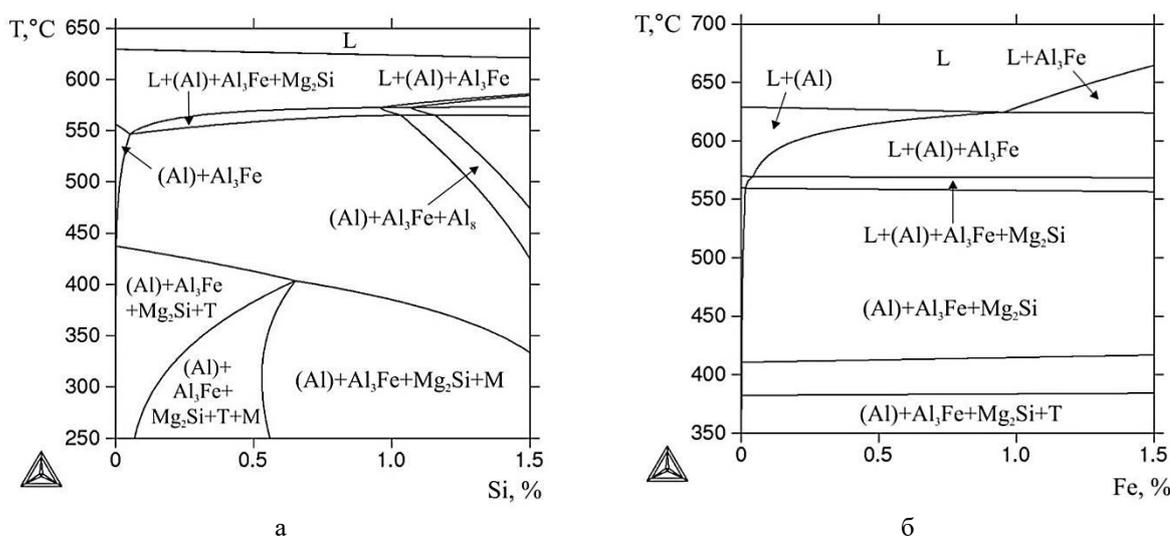


Рисунок 3.29 – Политермические разрезы системы Al-Zn-Mg-Fe-Si при 8%Zn и 3%Mg: а – при 0,5%Fe; б – при 0,5%Si

С добавкой кальция кристаллизация может начинаться как с образования первичных кристаллов алюминиевого твердого раствора (Al), так и с образования интерметаллидов Al_3Fe (или $Al_{10}CaFe_2$) или Al_2CaSi_2 . Расчет поверхности ликвидуса системы Al–Zn–Mg–Ca–Si–Fe при 8%Zn, 3%Mg (рис. 3.30) показывает, что уже при 1%Fe следует ожидать появления первичных кристаллов фазы Al_3Fe (или $Al_{10}CaFe_2$). При содержании кремния свыше 2% должны образовываться первичные кристаллы тройного соединения Al_2CaSi_2 . С увеличением содержания кальция допустимые концентрации Fe и Si уменьшатся. В частности, сплав с 5%Ca, 0,5%Fe и 0,5%Si должен быть заэвтектическим. Следует отметить, что согласно расчету, все экспериментальные сплавы попадают в область первичной кристаллизации твердого раствора (Al).

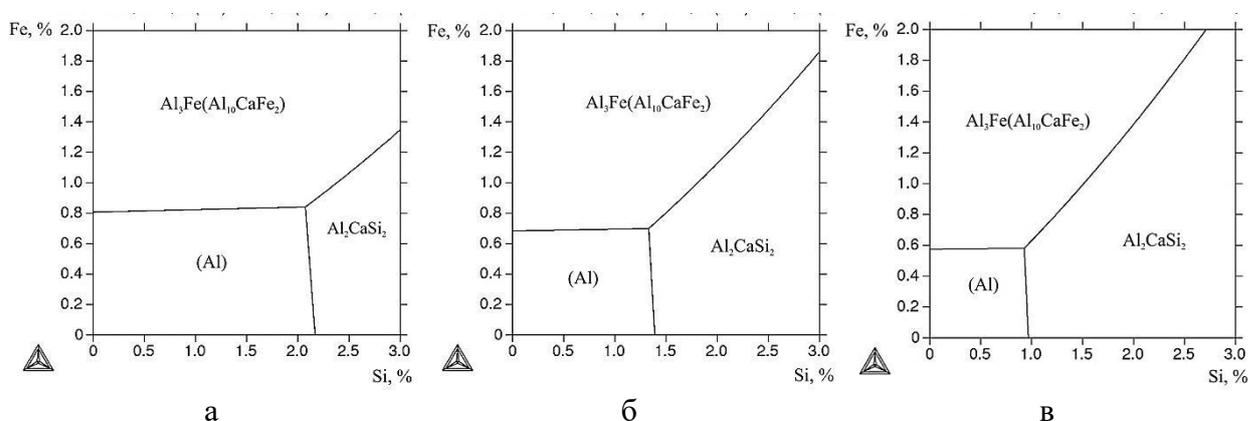


Рисунок 3.30 – Поверхности первичной кристаллизации в системе Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si при 8%Zn, 3%Mg и при содержании кальция: а – 1%Ca; б – 2%Ca; в – 3%Ca

Из политермических разрезов, представленных на рисунках 3.31а и 3.31б следует, что в процессе кристаллизации сплава, содержащего 2%Ca, 0,5%Fe и 0,5%Si, все 3 кальций-содержащие фазы формируются по эвтектическим реакциям: двойной $[L \rightarrow (Al) + Al_3Fe(Al_{10}CaFe_2)]$, тройной $[L \rightarrow (Al) + Al_3Fe(Al_{10}CaFe_2) + Al_2CaSi_2]$ и четверной $[(Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe(Al_{10}CaFe_2) + Al_2CaSi_2]$. Из этого следует, что фаза $(Al,Zn)_4Ca$ должна кристаллизоваться в последнюю очередь. Следует также отметить, что аналогично выводам, представленным в разделе, посвященном сплавам системы Al-Zn-Mg-Ca-Si, возможным представляется проведение отжига при температуре $\sim 520^\circ C$ (в области $[(Al) + (Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe(Al_{10}CaFe_2) + Al_2CaSi_2]$) для растворения фазы Mg_2Si .

Согласно результатам построения кривой по модели Scheil-Goulliver, в сплаве $Al_{18}Zn_3Mg$ кристаллизация заканчивается при $\sim 480^\circ C$ формированием фазы Т. Добавки Ca, Fe, Si практически не влияют на эту температуру, но определяют температуры образования других фаз, содержащих эти элементы. В частности, при добавлении 2%Ca к базису

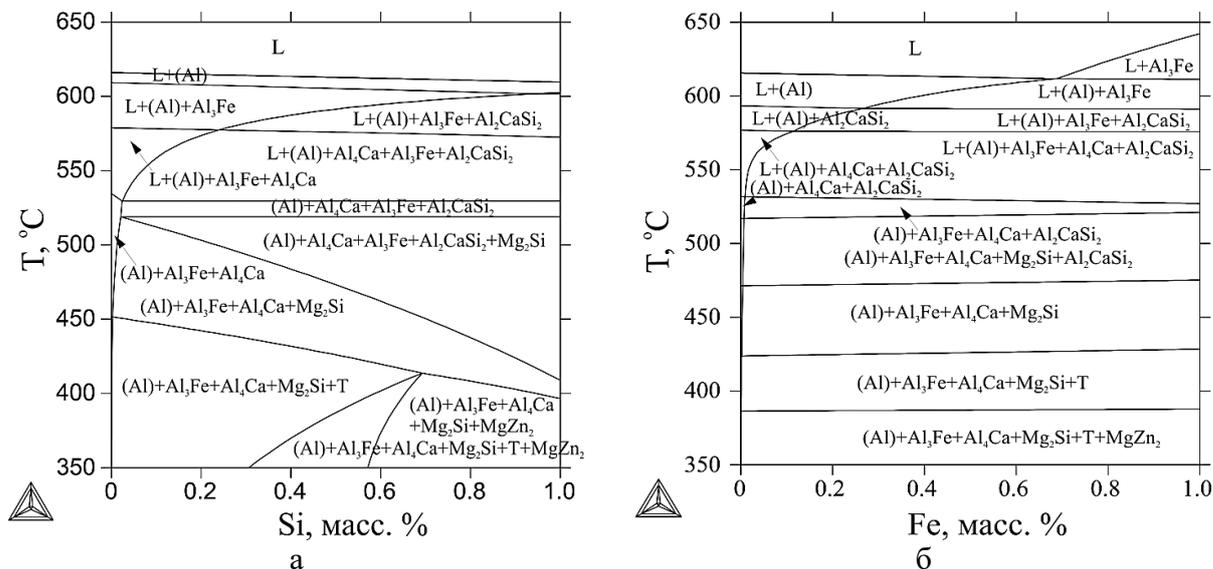


Рисунок 3.31 – Политермические разрезы системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si при 8%Zn, 3%Mg, 2%Ca: а – при 0,5%Fe; б – при 0,5%Si

вому сплаву следует ожидать формирования фазы Al_4Ca ($(Al,Zn)_4Ca$) в составе эвтектики, начиная с $580\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.32а). В сплаве, содержащем все рассматриваемые добавки должны появиться три Ca-содержащие фазы (Al_3Fe ($Al_{10}CaFe_2$), Al_2CaSi_2 и Al_4Ca ($(Al,Zn)_4Ca$)), в интервале от ~ 605 до $570\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.32б). Из-за низкой растворимости Fe, Si и Ca в (Al) эти фазы должны присутствовать в структуре, после отжига при $520\text{ }^\circ\text{C}$.

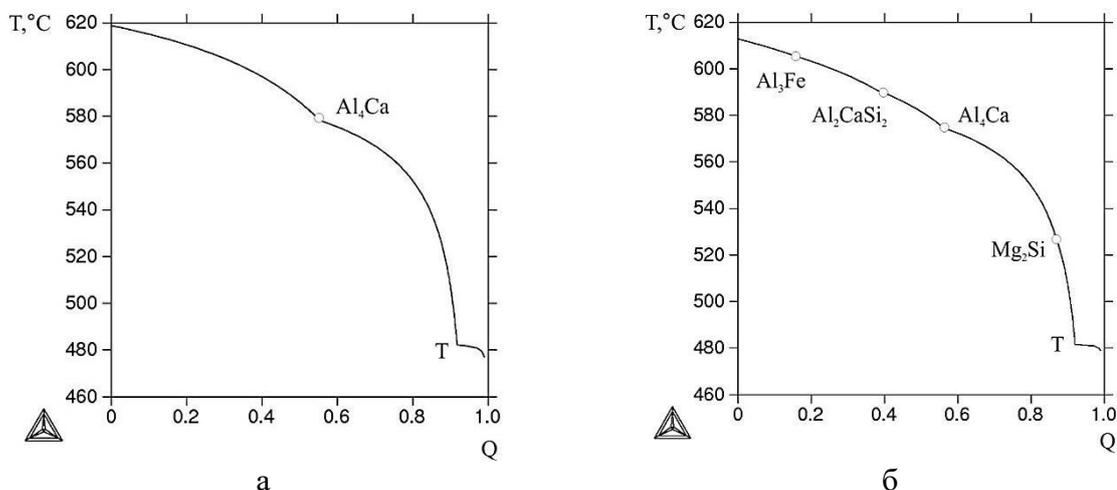


Рисунок 3.32 – Кривые по модели Scheil-Goulliver: а – $Al_8Zn_3Mg_2Ca$; б - $Al_8Zn_3Mg_2Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$

Расчетные значения их массовых долей приведены в таблице 3.15. Как видно из приведенных значений, добавка кальция в наибольшей степени повышает долю вторых фаз. Снижение температуры отжига до $500\text{ }^\circ\text{C}$ в сплавах, содержащих Ca и Si, должно привести к появлению фазы Mg_2Si и уменьшению количества фазы Al_2CaSi_2 . Формирование фаз, содержащих кальций, железо и кремний, приводит к изменению состава (Al) и, как следствие,

изменению продуктов старения, не только количественно, но и качественно. Для расчета их количества учитывали возможности базы данных TCA14, которая позволяет, в том числе учитывать метастабильные модификации данных фаз-упрочнителей. Из таблицы 3.16 можно сделать вывод, что добавка кальция способствует увеличению количества фаз-упрочнителей, и, соответственно увеличению прочностных свойств. Расчеты подтверждают, что введение кальция связывает кремний в фазу Al_2CaSi_2 , и, тем самым снижает количество фазы Mg_2Si , увеличивая количество магния в твердом растворе (Al).

Таблица 3.15 – Фазовый состав экспериментальных сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si при 520 °С

Сплав	Доля фаз при 520°С, мас.%				Состав твердого раствора (Al) при 520°С, мас.%		
	Al_4Ca	Al_3Fe	Al_2CaSi_2	Mg_2Si	Zn	Mg	Al
Al8Zn3Mg	0	0	0	0	8,00	3,00	осн.
Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si	0	1,20	0	1,24	8,20	2,27	осн.
Al8Zn3Mg1Ca	2,97	0	0	0	8,24	3,09	осн.
Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si	1,72	1,20	1,28	0	8,35	3,13	осн.
Al8Zn3Mg2Ca	6,70	0	0	0	8,57	3,21	осн.
Al8Zn3Mg2Ca0,5Fe0,5Si	5,44	1,21	1,28	0	8,69	3,26	осн.

Таблица 3.16 – Фазовый состав алюминиевой матрицы¹ при 200°С

Состав твердого раствора (Al), мас.%		Доля фаз (TTAL5), мас.%		Доля фаз (TCAL4), мас.%			
		T	η	Стабильная		Метастабильная	
Zn	Mg			T	η	T'	η'
8,00	3,00	11,27	0,00	4,56	6,88	0,00	12,34
8,20	2,27	3,27	6,49	0,00	10,16	0,00	11,96
8,24	3,09	11,66	0,00	4,99	6,89	0,00	12,74
8,35	3,13	11,83	0,00	5,17	6,90	0,00	12,92
8,57	3,21	12,39	0,00	5,52	6,93	0,00	13,29
8,69	3,26	12,19	0,00	5,80	6,89	0,00	13,49

¹Состав твердого раствора (Al) при 520 °С, приведенный в таблице 3.15

Преобразования в экспериментальных сплавах выявляются на кривых охлаждения, приведенных на рисунке 3.33. Они согласуются с результатами расчета (см. рис. 3.32).

В частности, для температур ликвидуса (T_L), т. е. начала образования первичных кристаллов (Al), среднее различие не превышает 3°С (табл. 3.17). Экспериментальные значения температур неравновесного солидуса (T_{NS}) также несильно отличаются от расчетных значений. При этом величина этого эффекта, обусловленного реакцией $[L \rightarrow (Al) + T]$, снижается с увеличением содержания кальция. Это можно объяснить тем, что кальций связывает часть цинка в соединение $(Al,Zn)_4Ca$, что, как следствие, уменьшает его количество, необходимое для образования фазы T.

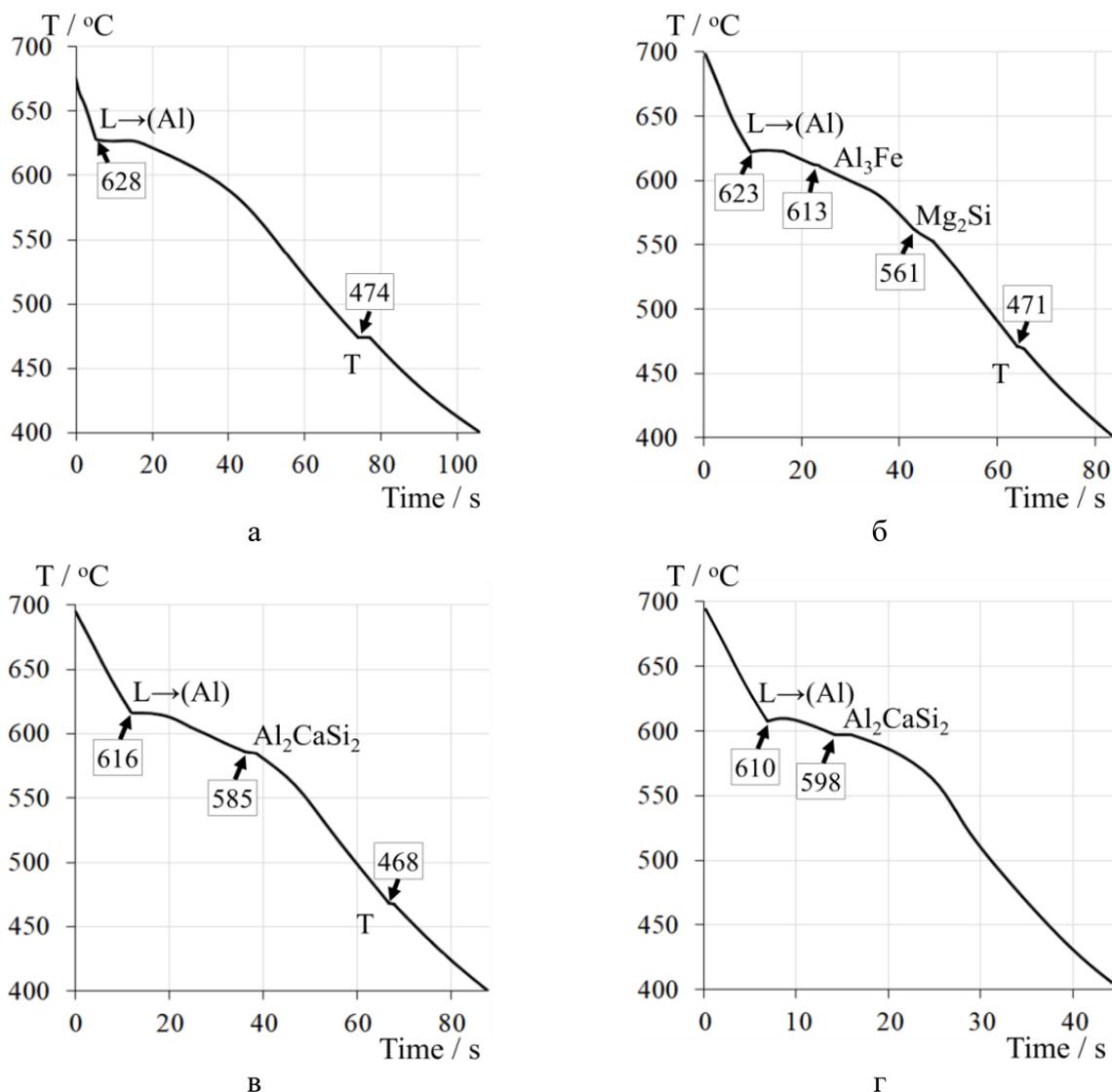


Рисунок 3.33 – Кривые охлаждения экспериментальных сплавов: а - Al₈Zn₃Mg; б - Al₈Zn₃Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si; в - Al₈Zn₃Mg₁Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si; г - Al₈Zn₃Mg₂Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si

Таблица 3.17 – Температуры фазовых превращений в экспериментальных сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si

Сплав	Температуры фазовых превращений (расчетное значение/экспериментальное значение), °C					
	T _L	T _{Mg₂Si}	T _{Al₃Fe}	T _{(Al, Zn)₄Ca}	T _{Al₂CaSi₂}	T _{T фаза}
Al ₈ Zn ₃ Mg	632/628		-	-	-	483/474
Al ₈ Zn ₃ Mg _{0,5} Fe _{0,5} Si	627/623	564/557	615/613			474/471
Al ₈ Zn ₃ Mg ₁ Ca	626/623		-	566/589	-	482/470
Al ₈ Zn ₃ Mg ₁ Ca _{0,5} Fe _{0,5} Si	620/616	526/-	610/-	559/-	589/585	479/468
Al ₈ Zn ₃ Mg ₂ Ca	619/617		-	578/594	-	482/468
Al ₈ Zn ₃ Mg ₂ Ca _{0,5} Fe _{0,5} Si	613/610	526/-	605/-	576/-	591/598	481/-

Как видно из кривых ДСК (рис. 3.34), добавление 1%Ca к сплаву Al₈Zn₃Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si не влияет на температуры ликвидуса и солидуса. Однако пики,

отвечающие промежуточным реакциям, различаются. В сплаве $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$ (рис. 3.34а) это эвтектические реакции, по которым образуются фазы Al_3Fe и Mg_2Si . В сплаве с 1%Ca (рис. 3.34б) высокотемпературный слабый пик отвечает формированию соединения $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, а более сильный пик при $\sim 565^\circ\text{C}$ – соединениям Al_2CaSi_2 и $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$. Пик, соответствующий неравновесному солидусу при добавлении кальция слабо выявляется.

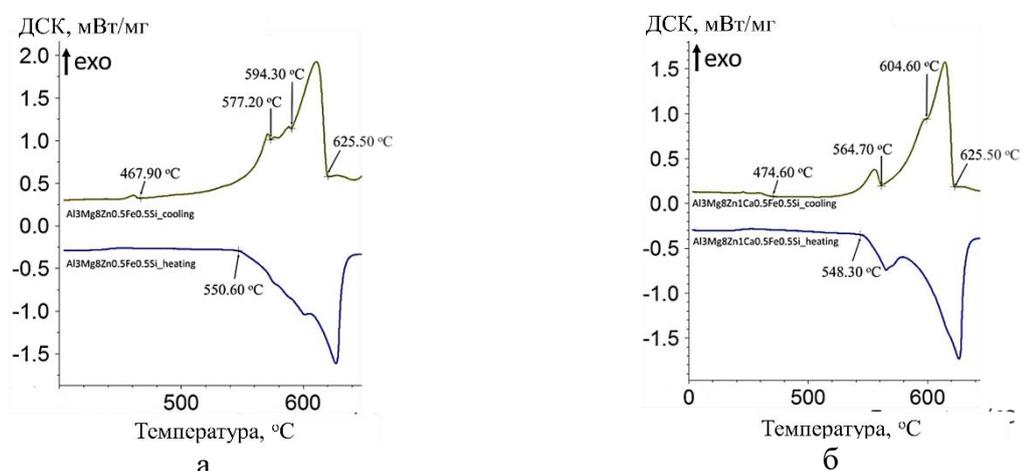


Рисунок 3.34 – Кривые ДСК: а – $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$; б - $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$

В сплаве $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$ выявляются частицы Mg_2Si в виде прожилок или скелетов и скелетообразные включения фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (рис. 3.35а). При совместном введении кальция, железа и кремния микроструктура усложняется, что видно на примере сплавов $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$ и $\text{Al8Zn3Mg2Ca0,5Fe0,5Si}$ (рис. 3.35б и 3.35в).

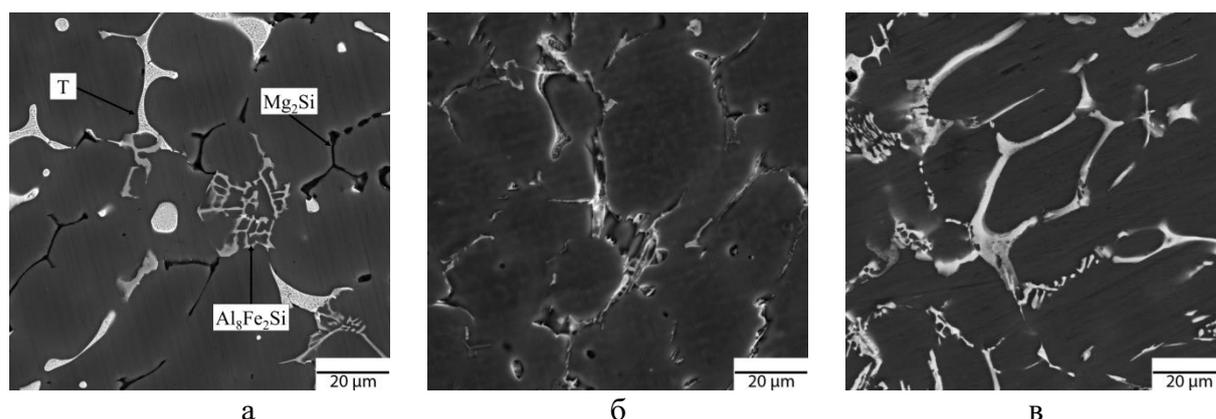


Рисунок 3.35 – Микроструктуры сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si в литом состоянии: а - $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$; б - $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$; в - $\text{Al8Zn3Mg2Ca0,5Fe0,5Si}$

Для первоначальной идентификации фазового состава проводили качественный анализ распределения элементов методом МРСА. Как видно из рис. 3.36 это распределение достаточно сложное и предполагает наличие нескольких фаз.

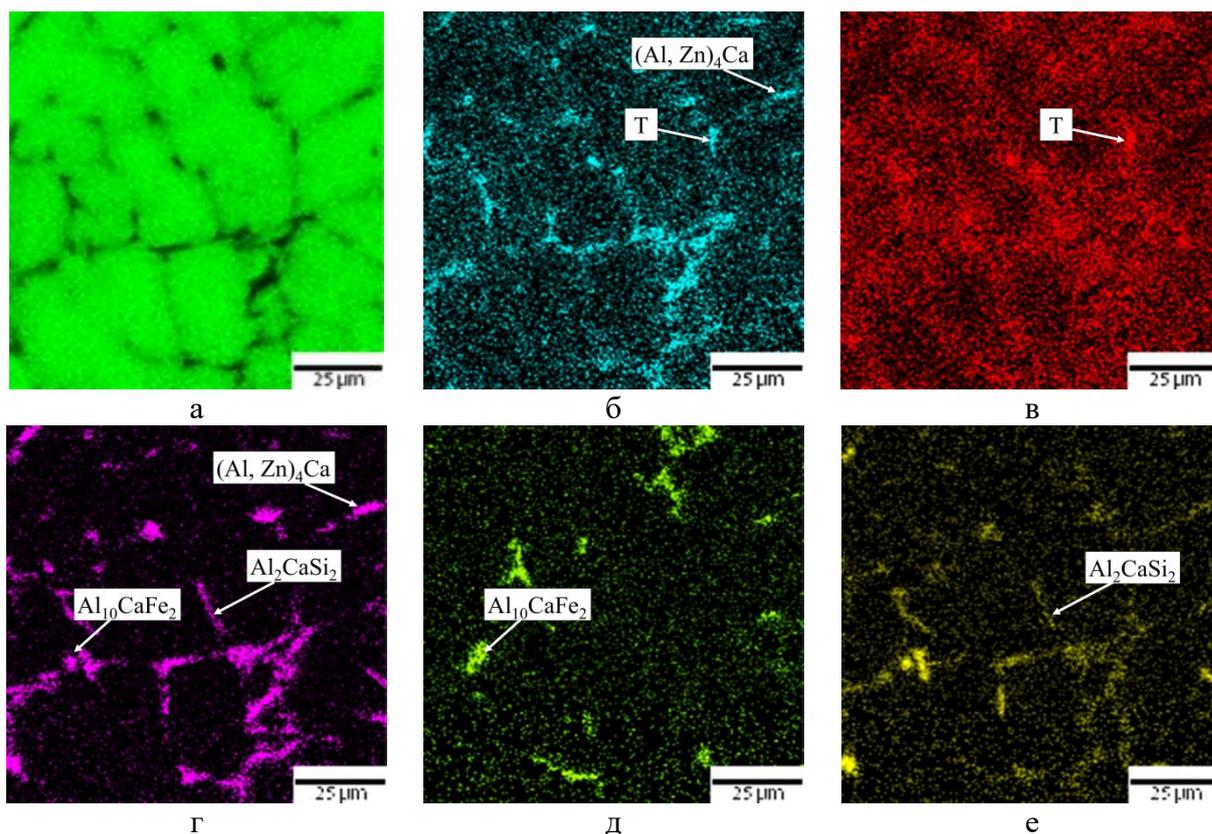


Рисунок 3.36 – Карты распределения элементов в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{1}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ в литом состоянии: а – Al; б – Zn; в – Mg; г – Ca; д – Fe; е – Si;

Общее наличие всех избыточных фаз отражает карта алюминия, который концентрируется внутри дендритных ячеек (Al) (рис. 3.36а). Цинк (рис. 3.36б) находится в частицах совместно с магнием (рис. 3.36в) и кальцием (рис. 3.36г), что позволяет их идентифицировать как T и $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$. Железо, как видно из рисунка 3.36д, в рассматриваемом сплаве входит в состав компактных включений, предположительно фазы $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Кремний (рис. 3.36е) входит в состав частиц, содержащих кальций, что позволяет идентифицировать как соединение Al_2CaSi_2 . Морфология частиц этой фазы менее компактная по сравнению Fe-содержащими включениями, некоторые имеют форму игл.

Обработка на твердый раствор, подразумевающая закалку с температуры 520°C , приводит к полному растворению неравновесных частиц T фазы. В результате базовый сплав $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}$ становится однофазным, а в остальных сплавах присутствует то или иное количество частиц с Ca, Fe и Si, поскольку эти элементы практически не растворимы в (Al). Влияние термической обработки на морфологию этих частиц различно. На примере сплава $\text{Al}_{18}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ видно, что включения фазы Mg_2Si приобрели глобулярную морфологию, а скелетообразные частицы фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ не изменились (рис.3.37а). Микроструктура

сплава $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ представляется более благоприятной, поскольку частицы распределены более равномерно (рис.3.37б).

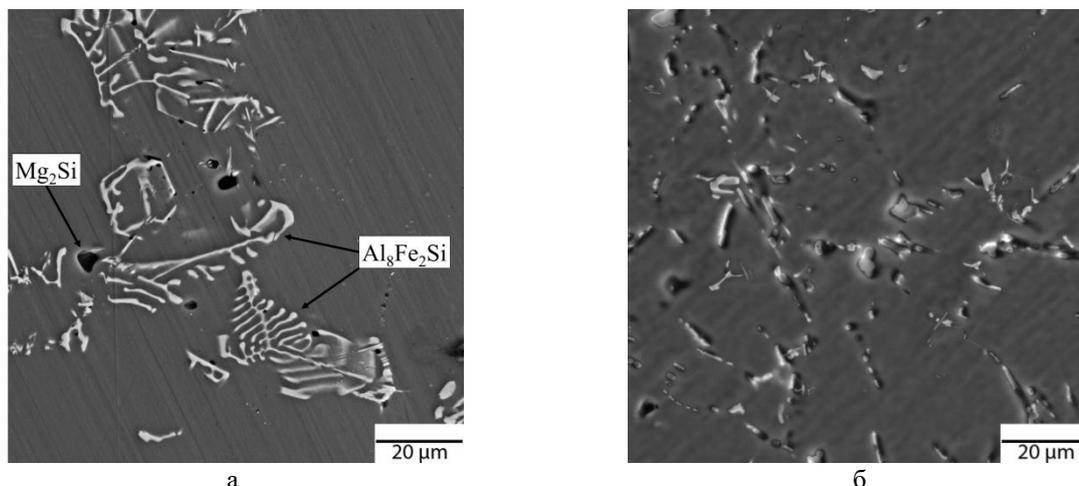


Рисунок 3.37 – Микроструктуры сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si после обработки на твердый раствор: а - $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_0,5\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$; б - $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$

Количество эвтектических частиц в этом сплаве уменьшается по сравнению с литым состоянием, прежде всего, за счет растворения Т фазы (рис. 3.38а). При этом частицы фазы $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$ остаются в структуре, но приобретают глобулярную морфологию (рис.3.38б), а магнийсодержащие частицы практически не выявляются (рис. 3.38в). Кальций (рис. 3.38г), железо (рис. 3.38д) и кремний (рис. 3.38е), входят в состав тех же фаз, которые были в литом состоянии. Следует отметить, что железистые частицы приобрели более компактную морфологию, чем до термической обработки. Как видно, из 3.38е, большую часть включений представляют Si-содержащие частицы фазы Al_2CaSi_2 .

Результаты количественного анализа подтверждают результаты качественного анализа фазового состава. В частности, Fe-содержащие включения в сплаве $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_0,5\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ представляют собой фазу $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, а Si-содержащие частицы в сплавах $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ и $\text{Al}_{18}\text{Zn}_3\text{Mg}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ – фазу Al_2CaSi_2 .

Оценку степени дисперсионного твердения экспериментальных сплавов после закалки с 520°C (время естественного старения составляло 7 суток) проводили по кривым зависимости твердости и УЭП от температуры старения, которые приведены на рисунках 3.39а и 3.39б. Поскольку концентрации цинка и магния в (Al) велики, все сплавы демонстрируют существенное упрочнение (прирост 50-60 HV), максимум которого приходится на $175\text{-}200^\circ\text{C}$.

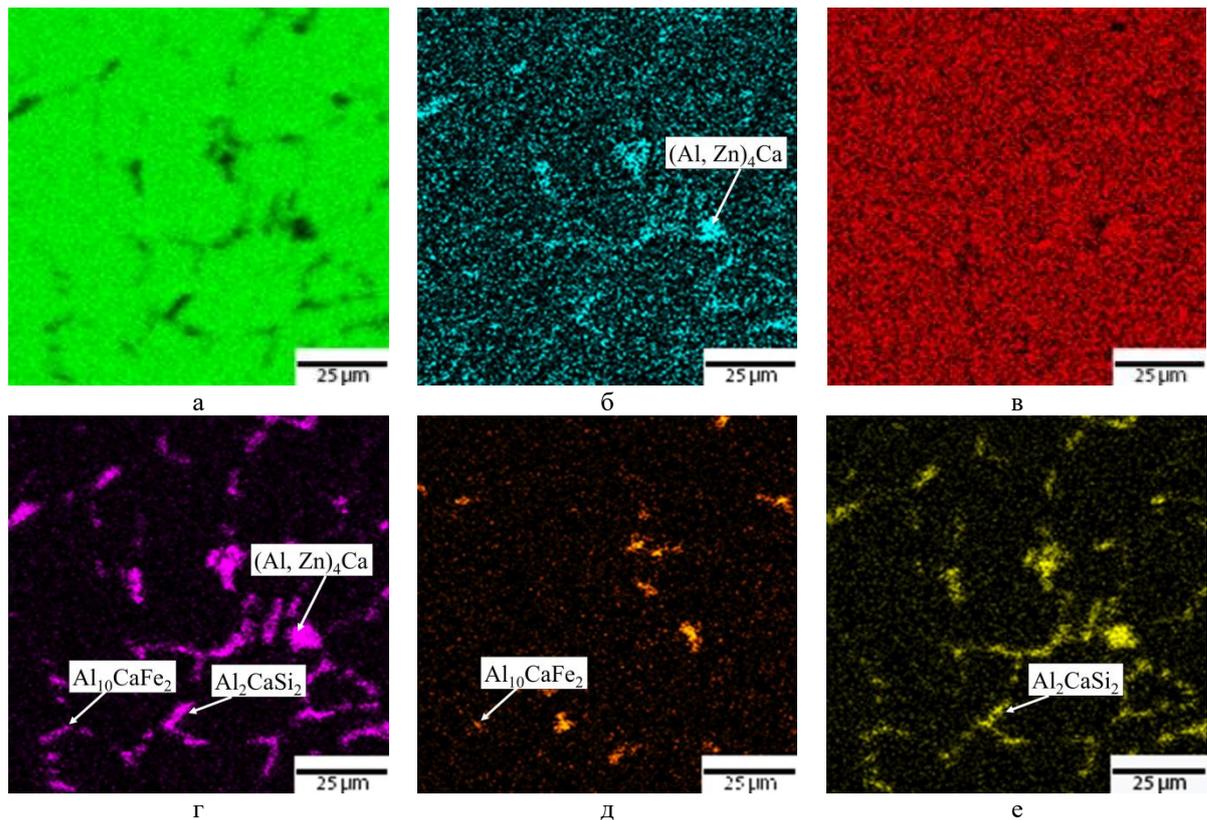


Рисунок 3.38 – Карты распределения элементов в сплаве $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ после обработки на твердый раствор: а – Al; б – Zn; в – Mg; г – Ca; д – Fe; е – Si;

Этому упрочнению отвечает формирование выделений метастабильной фазы T' , что отражает тонкая структура (ПЭМ), представленная на рисунке 3.40. Соответственно распад твердого раствора сопровождается последовательным увеличением УЭП. Общим для всех сплавов является разупрочнение при старении свыше 200°C . Старение при 250°C приводит к падению твердости ниже исходного уровня.

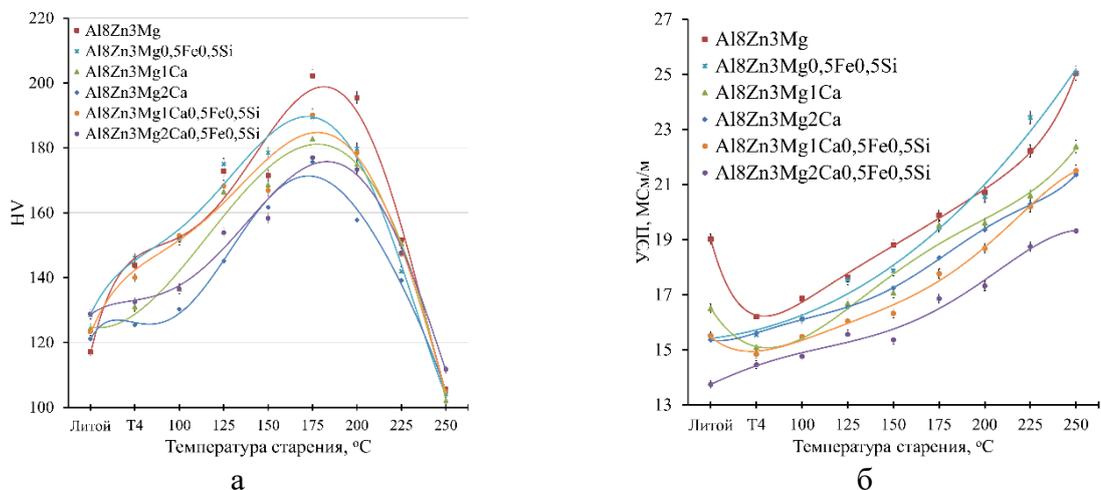


Рисунок 3.39 – Кривые изменения твердости (а) и УЭП (б) в зависимости от режима термообработки

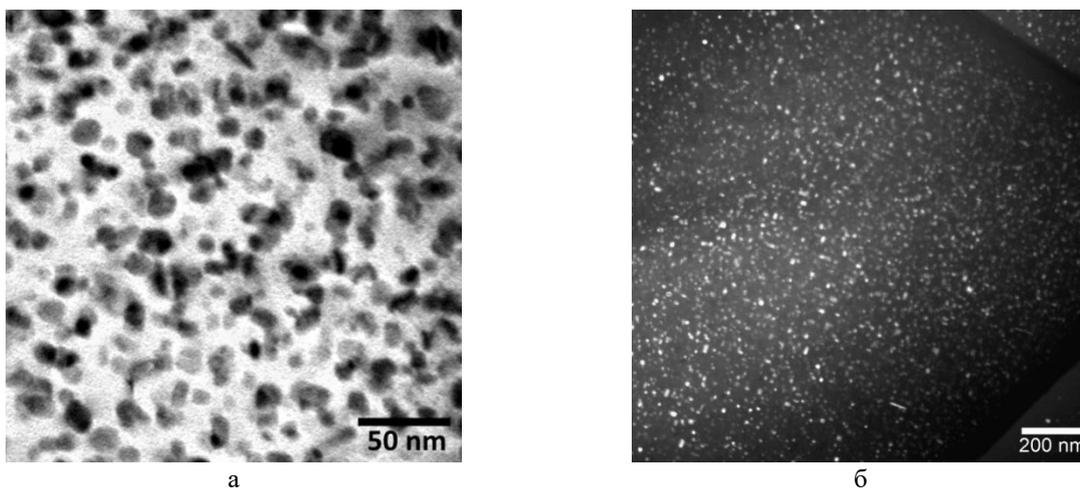


Рисунок 3.40 – Выделения дисперсоидов в сплаве $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ (ПЭМ):
а – светлое поле; б – темное поле

Добавки Fe и Si в базовый сплав $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$ приводят к снижению твердости на пике старения. В сплаве с 1%Ca влияние добавок Fe и Si проявляется слабее, но максимальные значения твердости снижаются, что можно объяснить связыванием части цинка в фазу $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$. В частности, у сплавов $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$ и $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ разница составляет ~ 10 HV. В сплавах с 2%Ca снижение максимальных значений твердости выше.

Сплавы $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$, $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$, $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ и $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$, описанные в настоящем разделе были подвергнуты обработке давлением, что подробно будет рассмотрено в главе 6. По результатам изучения сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si выявлено, что совместное легирование кальцием, железом и кремнием позволяет получить структуру, в которой совместно находятся фазы $(\text{Al,Zn})_4\text{Ca}$, $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ и Al_2CaSi_2 . Последняя Si-содержащая фаза имеет грубую иглообразную морфологию. При 1%Ca она частично фрагментируется в результате отжига при 520°C . При 2%Ca ее морфология и размеры даже при относительно высоких скоростях охлаждения слитка не позволяют добиться аналогичного эффекта. Тем не менее, показано, что совместное легирование кальцием, железом и кремнием способствует большему упрочнению, чем то, которое достигается в сплавах, отдельно легированных кальцием. Характер упрочнения был обоснован, как следствие дисперсионного твердения в результате выделения метастабильных выделений T фазы.

3.3 Система Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ce

Как упоминалось в обзоре литературных источников, легированию сплавов системы Al-Zn-Mg церием, и, более того, построению многокомпонентных фазовых диаграмм

уделялось недостаточно внимания. В использованной базе данных TTAL5 церий, как легирующий элемент в алюминиевых сплавах не рассматривается. В базе TCA14 этот элемент присутствует, но количество фаз с церием ограничивается одной Al_4Ce . В то же время более современная база данных TCA16 содержит фазу $Al_{10}CeFe_2$, Al_2CeSi_2 и $Al_3Ce_2Si_2$, о чем свидетельствует бюллетень на официальном сайте программного обеспечения. Согласно таблице 3.18 в системе Al-Zn-Mg-Ce-Fe-Si возможно существование четырех фаз с церием – $Al_{11}Ce_3(Al_4Ce)$, $Al_{10}CeFe_2$, Al_2CeSi_2 и $Al_3Ce_2Si_2$. С добавкой железа появляется дополнительно фаза Al_3Fe , а с кремнием фазы Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi и Mg_2Si .

Таблица 3.18 - Распределение элементов между фазами в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ce-Fe-Si

Фаза	Элемент					
	Al	Zn	Mg	Ce	Fe	Si
Фазы кристаллизационного происхождения						
Al_4Ce	+	-	-	+	-	-
$Al_{10}CeFe_2$	+	-	-	+	+	-
Al_2CeSi_2	+	-	-	+	-	+
$Al_3Ce_2Si_2$	+	-	-	+	-	+
Al_3Fe	+	-	-	-	+	-
Al_8Fe_2Si	+	-	-	-	+	+
Al_5FeSi	+	-	-	-	+	+
Mg_2Si	-	-	+	-	-	+
T ($Al_2Mg_3Zn_3$)	+	+	+	-	-	-
M ($MgZn_2$)	-	+	+	-	-	-
Вторичные выделения						
T ($Al_2Mg_3Zn_3$)	+	+	+	-	-	-
M ($MgZn_2$)	-	+	+	-	-	-

Исходя из результатов расчета систем с никелем и кальцием, где была предварительно обоснована целесообразность поддержания уровня цинка и магния для разработки литейных сплавов на уровне 6 и 2%, расчеты применительно к Ce-содержащей системе проводили применительно к составу матрицы $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg$ (см. табл. 2.4).

Политермический разрез четырехкомпонентной системы Al-Zn-Mg-Ce (рис. 3.41а) при 5,5%Zn и 1,5%Mg свидетельствует об окончании кристаллизации всех сплавов, содержащих до 4%Ce, в области трехфазного равновесия $[(Al)+Al_4Ce+MgZn_2]$. Следует отметить, что равновесный интервал кристаллизации составляет менее 50 °С и практически не изменяется в результате добавки до 1%Fe (рис. 3.41б). Таким образом, при температуре ликвидус в пределах ~650-635°С, температура равновесного солидуса находится на уровне 600°С, что открывает возможности для проведения эффективного высокотемпературного отжига, способного привести к сфероидизации интерметаллидов за относительно короткое время.

С добавкой ~0,4%Si в сплав Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce температура солидус резко снижается до уровня 550 °С. Кристаллизация в данном случае заканчивается в области [(Al)+Al₄Ce+MgZn₂+Mg₂Si]. В отличие от сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Si, растворение фазы Mg₂Si способом отжига представляется невозможным (рис. 3.41в).

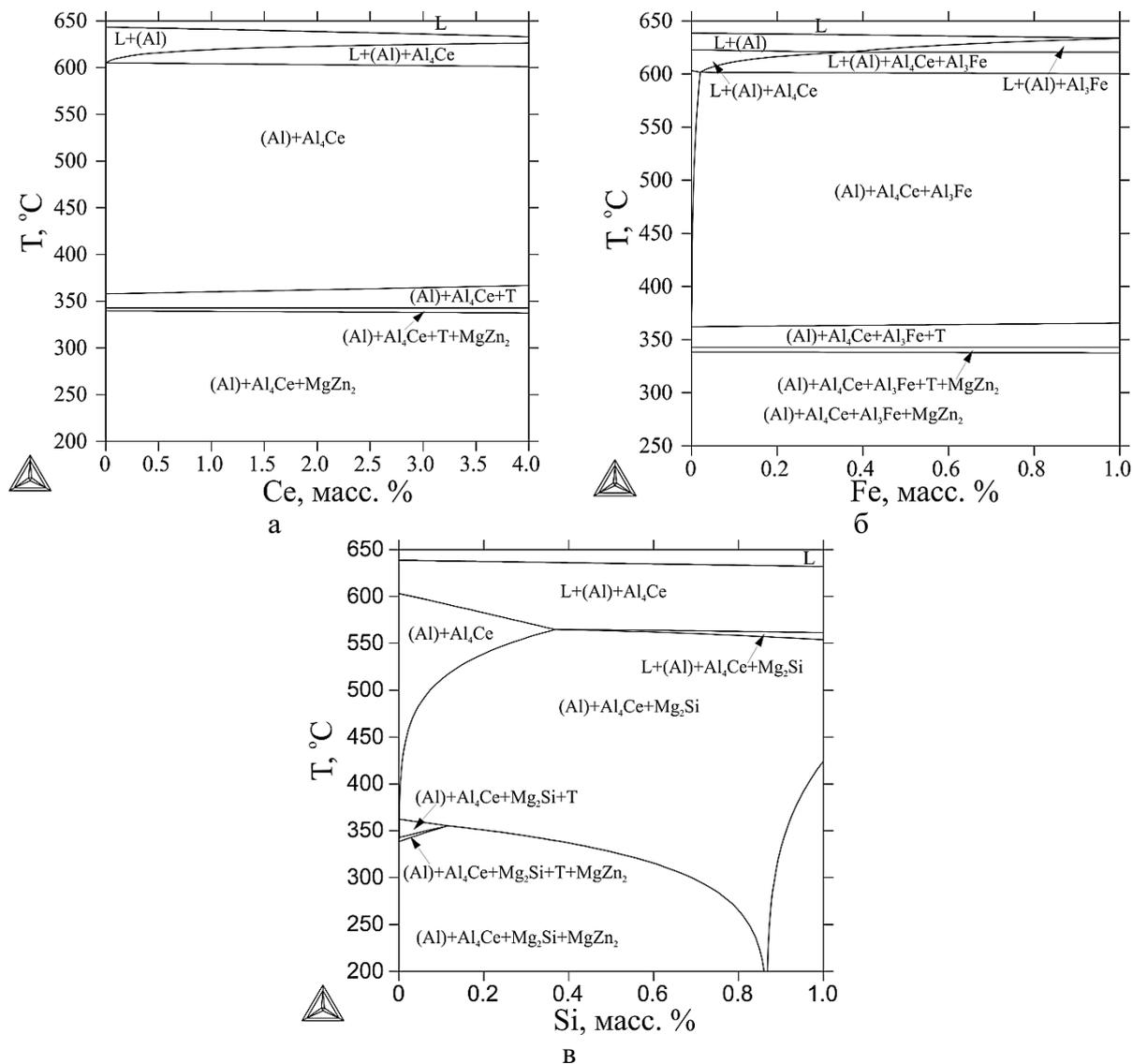
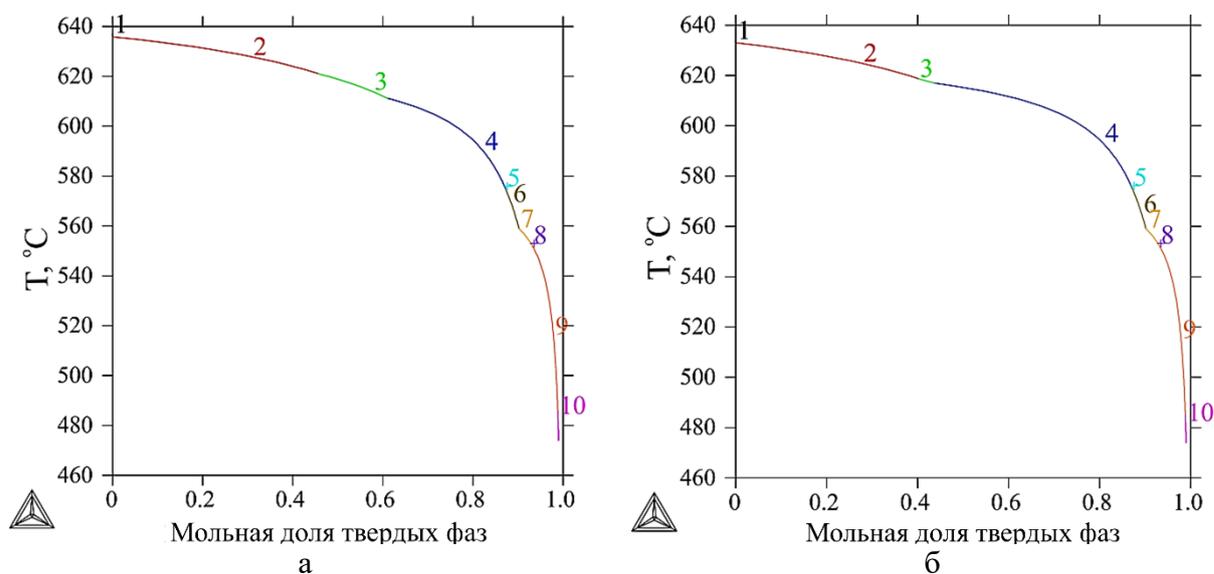


Рисунок 3.41 – Политермические разрезы системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg-Ce (а); Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce-Fe (б); Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce-Si (в)

Согласно кривым неравновесной кристаллизации, построенным относительно сплавов Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ce-0,5%Fe-0,5%Si (рис. 3.42а) и Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce-0,5%Fe-0,5%Si (рис. 3.42б), их кристаллизация заканчивается в области L+Al₄Ce+(Al)+Mg₂Si. Разница в количестве церия не влияет на расчетный вид кривых. Некоторые изменения коснулись изменения протяженности участка кривой [4 – L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al)], что вероятно связано с увеличением доли фазы Al₄Ce. Весь путь

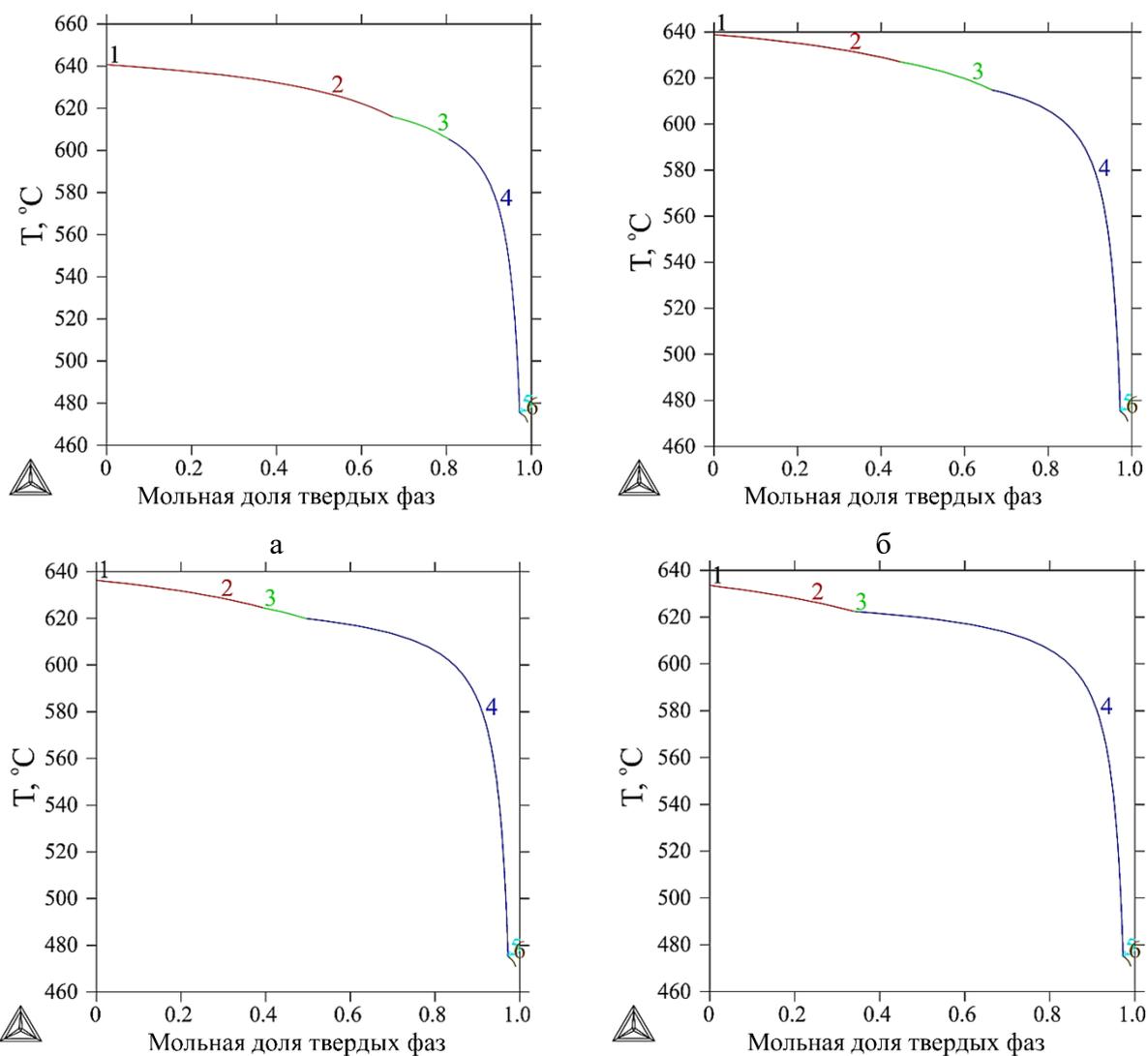
кристаллизации претерпевал образование 10 фаз, среди которых три фазы содержат кремний. В то же время не наблюдается формирования фазы Т или $MgZn_2$. Можно полагать, что количество магния 1,5% при содержании кремния 0,5% полностью связывается в соединение Mg_2Si , а цинк растворяется в алюминиевой матрице. Тем не менее реальная кристаллизация заканчивается при температуре $\sim 480^\circ C$. Вышеуказанное обосновывает необходимость ограничения добавки кремния в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ce.



- а
 б
- 1 – L; 2 – L+(Al); 3 – L+Al₄Ce+(Al); 4 – L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al);
 5 – L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al)+Al₈FeSi₂; 6 – L+Al₄Ce+(Al)+Al₈FeSi₂;
 7 – L+Al₄Ce+(Al)+Al₈FeSi₂+Mg₂Si; 8 – L+Al₄Ce+(Al)+Al₈FeSi₂+Mg₂Si+Al₉Fe₂Si₂;
 9 – L+Al₄Ce+(Al)+Mg₂Si+Al₉Fe₂Si₂; 10 – L+Al₄Ce+(Al)+Mg₂Si.

Рисунок 3.42 – Кривые по модели Scheil-Goulliver: а – Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ce-0,5%Fe-0,5%Si; б – Al-5,5%Zn-1,5%Mg-2%Ce-0,5%Fe-0,5%Si

Кривые, построенные относительно экспериментальных сплавов Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,1}Fe (рис. 3.43а), Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe (рис. 3.43б), Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₂Ce_{0,5}Fe (рис. 3.43в), а также сплава Al-5,5%Zn-1,5%Mg-3%Ce-0,5%Fe (рис. 3.43г), показали, что с увеличением концентрации церия участок кривой [L+Al₃Fe+(Al)], который отвечает за образование фазы Al₃Fe, значительно сужается. В частности в сплаве Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,1}Fe этот участок составляет ~ 5 мол.%, в сплаве Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe – ~ 11 мол.%, а в сплаве с 3%Ce – ~ 1 мол.%. В то же время расширяется участок [L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al)], отвечающий за образование фазы Al₄Ce. Исходя из полученных результатов даже в отсутствие тройной фазы Al₁₀CeFe₂, добавку церия можно считать положительной с точки зрения снижения отрицательного эффекта железа.



1 – L; 2 – L+(Al); 3 – L+Al₃Fe+(Al); 4 – L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al); 5 – L+Al₄Ce+Al₃Fe+(Al)+T;
6 – L+Al₄Ce+(Al)+T.

Рисунок 3.43 - Кривые по модели Scheil-Goulliver: а – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,1}Fe; б – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe; в – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₂Ce_{0,5}Fe; г – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₃Ce_{0,5}Fe

Микроструктуры вышеуказанных сплавов, в виде плоских слитков 10x40x180 мм, полученных способом литья в постоянные формы, свидетельствуют об отсутствии иглообразных включений. В сплаве Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,1}Fe (рис. 3.44а) она схожа со структурой деформированных сплавов типа АД31. Все интерметаллидные включения компакты. С увеличением степени легирования повышается доля этих включений. При 1%Ce и 0,5%Fe (рис. 3.44б) появляются четкие очертания дендритных ячеек твердого раствора (Al), по границам которых, вероятно располагается эвтектика [L+Al₄Ce+Al₁₀CeFe₂+(Al)]. При 2%Ce и 0,5%Fe (рис. 3.44в) фаза Al₃Fe также не наблюдается.

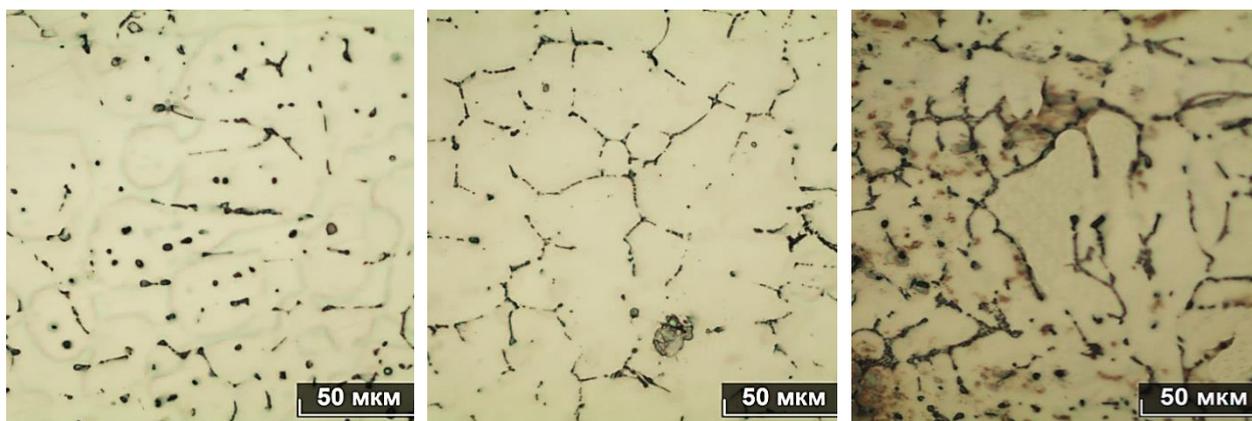


Рисунок 3.44 – Микроструктуры сплавов системы Al-Zn-Mg-Ce-Fe в литом состоянии (литье в постоянные формы): а – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,1}Fe; б – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe; в – Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₂Ce_{0,5}Fe

Тем не менее, образец сплава Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe, полученный способом охлаждения расплава в печи, содержит грубую микроструктуру с включениями интерметаллидов двух видов (рисунок 3.45). Более светлые частицы, согласно результатам МРСА (табл. 3.19), соответствуют фазе Al₄Ce.

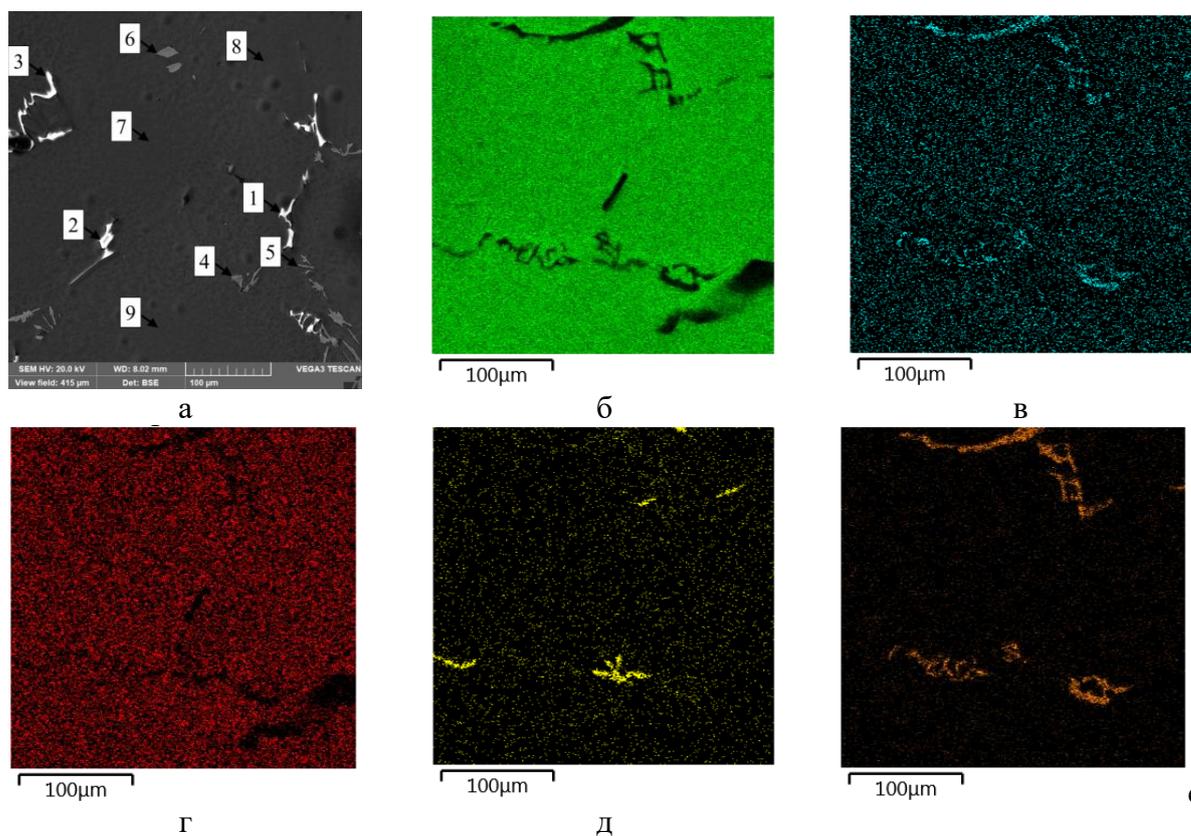


Рисунок 3.45 - Структура (а) и распределение элементов в структуре сплава Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe, после кристаллизации в печи: б - Al; в- Zn; г – Mg; д – Fe; е – Ce

Таблица 3.19 - Результаты МРСА сплава Al5,5Zn1,5Mg1Ce0,5Fe после кристаллизации в печи

№ ¹	Среднее содержание элементов, мас.% ²								Фаза
	Zn		Mg		Ce		Fe		
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	
1	25,99	22,77	0,23	0,54	46,63	19,07	0,03	0,03	(Al, Zn) ₄ Ce
2	26,71	24,77	0,01	0,03	49,26	21,31	0,06	0,06	(Al, Zn) ₄ Ce
3	10,37	8,22	0,16	0,35	51,88	19,20	0,00	0,00	(Al, Zn) ₄ Ce
4	1,70	0,88	0,12	0,17	0,67	0,16	36,63	22,25	Al ₃ Fe
5	1,75	0,92	0,00	0,00	0,56	0,14	38,48	23,64	Al ₃ Fe
6	1,62	0,84	0,11	0,15	0,91	0,22	36,79	22,41	Al ₃ Fe
7	5,63	2,40	1,27	1,46	0,00	0,00	0,00	0,00	(Al)
8	5,06	2,15	1,17	1,34	0,07	0,01	0,00	0,00	(Al)
9	4,74	2,01	1,03	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	(Al)

¹см. номер спектра на рисунке 3.45а

²Al - остальное

Выявлено, что она имеет область гомогенности по цинку, в частности содержит при таких концентрациях ~26%Zn. Всего при медленной кристаллизации в ней растворяется ~1% от общего количества цинка, содержащегося в сплаве, так как в твердом растворе его концентрация составляет ~5%. В таком случае в настоящей работе предлагается описывать эту фазу как (Al, Zn)₄Ce. Тёмные включения интерметаллидов соответствуют фазе Al₃Fe. Вероятно, в данном случае кристаллизация идет по аналогичному сценарию, который был описан применительно к сплавам с кальцием, а именно протекание перитектической реакции ($[L \rightarrow Al_{10}CeFe_2 \rightarrow (Al) + (Al, Zn)_4Ce + Al_3Fe]$).

Таким образом, представляется обоснованным выбор составов Ce-содержащих сплавов с точки зрения достижения в них дисперсной структуры в результате литья в постоянные формы. Несмотря на малый эффект при выбранных концентрациях, следует учитывать растворимость цинка в фазе Al₄Ce, которая, вероятно может быть выше при более высоких концентрациях. В целом фазовый состав и характер кристаллизации сплавов с церием весьма схож с характеристикой Ca-содержащих сплавов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В главе были представлены результаты термодинамических расчетов фазового состава, температур фазовых превращений и последовательности кристаллизации фаз, проведенных в программе Thermo-Calc, а также экспериментов по моделированию равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов систем Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ni, Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca и Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ce, изучению модельных сплавов способом термического анализа и

методами микроскопии. В качестве выводов по разделу можно отметить следующие ключевые результаты, которые позволили обосновать составы сплавов, представленные в таблицах 2.1-2.4:

1. Показано, что в сплавах всех указанных систем железо до 0,5%Fe и превышающем это значение концентрации никеля, кальция или церия, в результате кристаллизации в условиях литья в постоянные формы, не связывается в иглообразные включения фазы Al_3Fe . В сплавах с никелем формируется фаза Al_9FeNi по эвтектической реакции $[L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi]$. В сплаве с кальцием происходит формирование фазы $Al_{10}CaFe_2$ по эвтектической реакции $[L \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca]$. В сплавах с церием было предположено, что фаза $Al_{10}CaFe_2$ формируется в результате реакции $[L \rightarrow (Al) + Al_{10}CeFe_2 + (Al,Zn)_4Ce]$.

2. Была построена диаграмма распределения твердых фаз в системе Al-Zn-Ca-Fe. Показано, что участок, отвечающий за реакцию $[L \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca]$ расширяется с увеличением скорости кристаллизации. Показано, что в отличие от тройной системы Al-Ca-Fe, с добавкой цинка становится возможным появление реакции $[L \rightarrow Al_{10}CaFe_2 \rightarrow (Al) + (Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe]$, прохождение которой реализуется в результате кристаллизации расплава в печи.

3. Подтверждена растворимость цинка в фазе Al_4Ce . Получаемая фаза может быть описана как $(Al,Zn)_4Ce$. В результате этого фазовый состав и характер кристаллизации сплавов системы Al-Zn-Mg-Ce-Fe аналогичен системе Al-Zn-Mg-Ca-Fe. В частности показано, при кристаллизации в печи структура содержит включения фазы Al_3Fe , которые выделились в результате перитектической реакции $[L \rightarrow Al_{10}CeFe_2 \rightarrow (Al) + (Al,Zn)_4Ce + Al_3Fe]$.

4. Кремний в сплавах указанных систем следует принять как вредную примесь. В сплавах с никелем и церием кремний неизбежно связывается с магнием в фазу Mg_2Si кристаллизационного происхождения. В системе Al-Zn-Mg-Fe-Si-Ca присутствует участок в твердом состоянии $[(Al) + (Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe(Al_{10}CaFe_2) + Al_2CaSi_2]$, в пределах температур 515-530°C, что обосновывает проведение отжига при 520°C для растворения фазы Mg_2Si . Результаты показали, что фаза Al_2CaSi_2 имеет грубую иглообразную морфологию и не способна сфероидизироваться в результате отжига.

5. Показано, что неравновесная кристаллизация всех сплавов заканчивается в области образования фазы Т при ~480°C, в то время как равновесная кристаллизация заканчивается при более 540°C. Таким образом обоснована возможность проведения термообработки отливок и слитков экспериментальных сплавов при 450°C для растворения неравновесных цинк- и магний содержащих фаз (Т и $MgZn_2$), и возможность проведения второй ступени

отжига при более 500°C, которая должна способствовать сфероидизации всех интерметаллидных фаз.

6. Показано, что упрочнение экспериментальных сплавов в процессе старения должно проходить по механизму распада твердого раствора (Al) и дисперсионного твердения в результате выделения метастабильных модификаций фаз Т и М. Введение кальция в сплавы системы Al-Zn-Mg приводит к формированию фазы $(Al, Zn)_4Ca$, что приводит к снижению количества цинка в твердом растворе. Добавки железа и кремния (как отдельно, так и совместно), приводят к формированию фаз $Al_{10}CaFe_2$ и Al_2CaSi_2 , что приводит к снижению доли фазы $(Al, Zn)_4Ca$, повышению количества цинка в твердом растворе и увеличению эффекта упрочнения при старении. В частности, максимальная твердость 183 HV достигается в сплаве $Al_{88}Zn_{10}Mg_{1}Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$ после старения 175°C, 3ч.

4 РАЗРАБОТКА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ, НЕ ТРЕБУЮЩИХ ТЕРМООБРАБОТКИ

На основании анализа литературных данных и результатов расчетно-экспериментальной части, представленной в разделе 3.1, был обоснован выбор системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg, как основы для сплавов, предназначенных для применения в литом состоянии. Ключевой целью является достижение максимального растворения цинка и магния в твердом растворе (Al) в результате литья и минимизации количества Т фазы кристаллизационного происхождения. В данной главе будут рассмотрены результаты изучения экспериментальных сплавов, содержащих 5,5%Zn и 1,5%Mg, предназначенных для получения отливок, не требующих термообработки. В том числе будет рассмотрено влияние высоких скоростей кристаллизации на формирование структуры сплавов системы Al-Zn-Mg с добавкой эвтектикообразующего элемента.

4.1 Формирование структуры сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg

Сплавы, не требующие термообработки получают способом литья под поршневым давлением (ЛПД), в результате чего реализуются высокие скорости охлаждения, достигается высокая плотность структуры и отливок. В настоящей работе рассматриваются структуры и свойства отливок, полученных способом гравитационного литья, качество которых явно ниже отливок, полученных способом ЛПД. Поэтому можно полагать, что представленные результаты и значения имеют ресурс их улучшения.

Первоначально был проведен тест на склонность к образованию горячих трещин. В результате заливки группы базовых сплавов, а также сплавов с добавками 1%Ni (Ca. Ce) и 0,5%Fe, было выявлено, что склонность к образованию горячих трещин снижается на одну ступень (рис. 4.1а, ПГ=16 мм в базовых сплавах против ПГ=14 мм в сплавах с эвтектикообразующими элементами). Как видно из рисунка 4.1б, наибольшее количество сплавов содержит кальций, что обусловлено изучением возможности повышения свойств за счет образования дополнительных эвтектических фаз с кремнием Al_2CaSi_2 и марганцем $Al_{11}Mn_2Ca$. Однако прироста литейных свойств не наблюдается, что может быть связано как с жесткими условиями кристаллизации в форме, так и отсутствием существенного повышения доли эвтектической фазы. Последний фактор имел влияние в сплаве $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1,5}Ca_{0,5}Fe_{1,5}Si$, где ПГ=12 мм. Однако, исходя из результатов, представленных в разделе 3, высокое содержание кремния в Ca-содержащих сплавах приводит к деградации структуры, поэтому перспективы этого сплава будут определены в результате структурного

анализа. Предварительно можно полагать, что перспективными с точки зрения получения комплекса приемлемой технологичности и механических свойств являются сплавы, легированные в среднем 1% эвтектикообразующего элемента и 0,5% железа.



Рисунок 4.1 – Результаты теста на склонность к горячим трещинам: а – общий вид некоторых образцов; б – горячеломкость сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg

Склонность сплавов к образованию горячих трещин связана с эффективным интервалом кристаллизации (ЭИК), который составляет разницу между температурой начала линейной усадки и температурой солидус. Согласно работе [195] для сплавов системы Al–Zn–Mg можно рассчитать ЭИК по модели неравновесной кристаллизации Sheil–Gulliver как разницу между температурой образования 85% твердой фазы и неравновесным солидусом, отвечающим за образование фазы Т. На примере сплавов с кальцием построена модель сравнения значений ЭИК (рис. 4.2а). Нижняя граница интервала является постоянной величиной и составляет 483°C. Характер кристаллизации и значение ЭИК изменяется вследствие добавки кальция. По сравнению с базовым сплавом и сплавом с добавкой 0,5%Fe, которые склонны к горячеломкости, сплавы с 1%Ca имеют на 10°C меньшую температуру ликвидус, а также на 30°C меньший ЭИК. Однако как было показано ранее, добавка 1%Ca недостаточна для получения конкурентоспособных литейных свойств, что может быть связано с малой объемной долей эвтектической фазы. Наиболее вероятно, что в сплаве Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe ее объемная доля выше, что вызвано формированием тройной

эвтектики [(Al)+(Al,Zn)₄Ca+Al₁₀CaFe₂]. В сплавах Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ni_{0,5}Fe и Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ce_{0,5}Fe расчетные значения ЭИК равны 116°C и 104°C, чего оказалось достаточным для повышения трещиностойкости.

Экспериментальная кривая охлаждения сплава Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ca_{0,5}Fe согласуется с расчетной кривой (рис. 4.2б). В частности, видно, что тепловой эффект от образования фазы Т мал для его фиксации способом прямого термоанализа. Что также подтверждает малое количество неравновесной жидкости и значительное растворение цинка и магния в твердом растворе в результате литья. При этом видно, что из-за растворения цинка в фазе Al₄Ca температура образования последней по сравнению с расчетом выше на 17°C, что может также сказаться на сужении ЭИК и повышении литейных свойств.

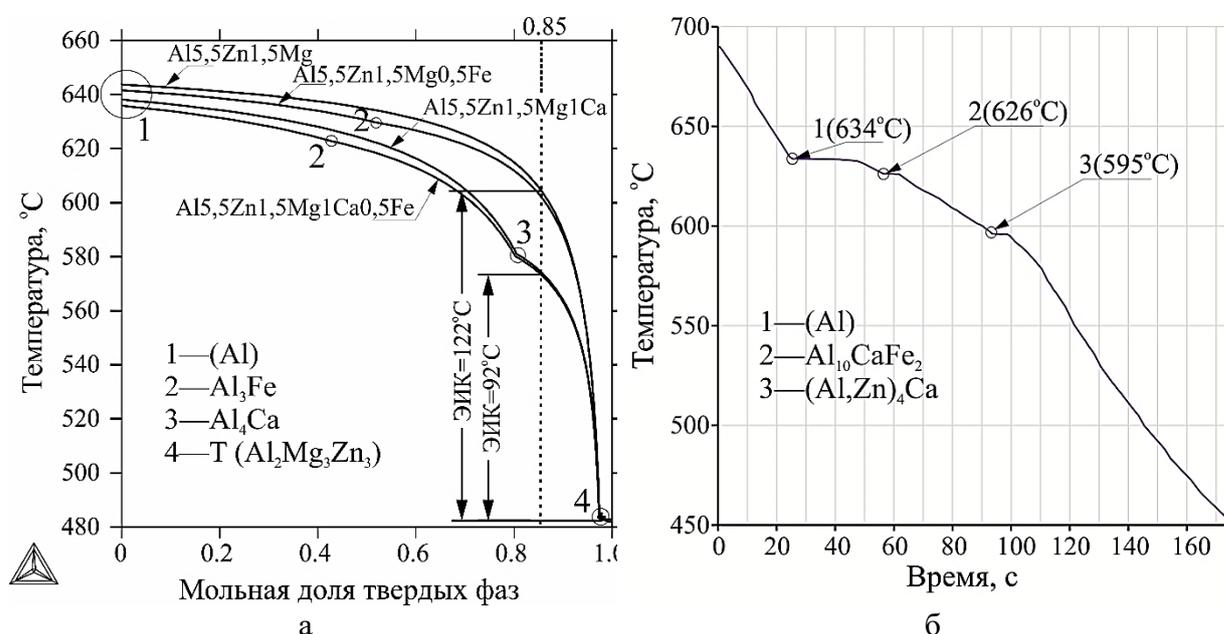


Рисунок 4.2 - Кривые по модели Scheil-Goulliver и расчет эффективного интервала кристаллизации (а), экспериментальная кривая охлаждения сплава Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg₁Ca_{0,5}Fe

Как было показано ранее, сплав, содержащий 1%Ca, имеет показатель горячеломкости, аналогичный значению базового сплава. При этом совместная добавка кальция и железа способствует улучшению технологичности. Роль железа в повышении литейных свойств может заключаться в значительном увеличении количества зерен твердого раствора (Al) в твердожидком состоянии. Применение железа в качестве модификатора рассматривалось в работе [199]. Указано, что среди спектра концентраций железа от 0,2% до 1,2%, введенных в чистый алюминий, наиболее эффективной себя показала добавка 0,5%Fe, которая позволяет полностью избежать появления столбчатых кристаллов. В частности показано, что добавка 0,5%Fe в чистый алюминий наиболее эффективна, чем его меньшее или большее содержание, и позволяет избежать появления столбчатых зерен. С

одной стороны, в сплавах, содержащих эвтектику, вопрос размера зерен алюминия считается второстепенным, из-за сильного видоизменения их границ. Однако мы полагаем, что именно малая добавка железа позволила получить преимущество сплава, совместно легированного этим элементом и кальцием. На рисунке 4.3а и 4.3б показано сравнение зеренной макро- и микроструктуры базового сплава $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg$ и $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1Ca}0,5Fe$. Оно свидетельствует о наличии в первом широкой зоны (~2–5 мм) столбчатых зерен, наличие которых снижает трещиностойкость, а также крупных (до 2 мм) зерен в центральной части, форма которых близка к равноосной. Во втором сплаве наблюдается мелкозернистая структура, в которой искажены границы. Видно, что столбчатые зерна отсутствуют, что подтверждает положительное влияние железа на модифицирование кристаллов твердого раствора (Al). Анализ зеренной структуры сплавов, отдельно легированных железом и кальцием, показал, что добавка 0,5%Fe (рис. 4.3в) произвела модифицирующий эффект, в то время как добавка кальция к такому эффекту не приводит (рис. 4.3г).

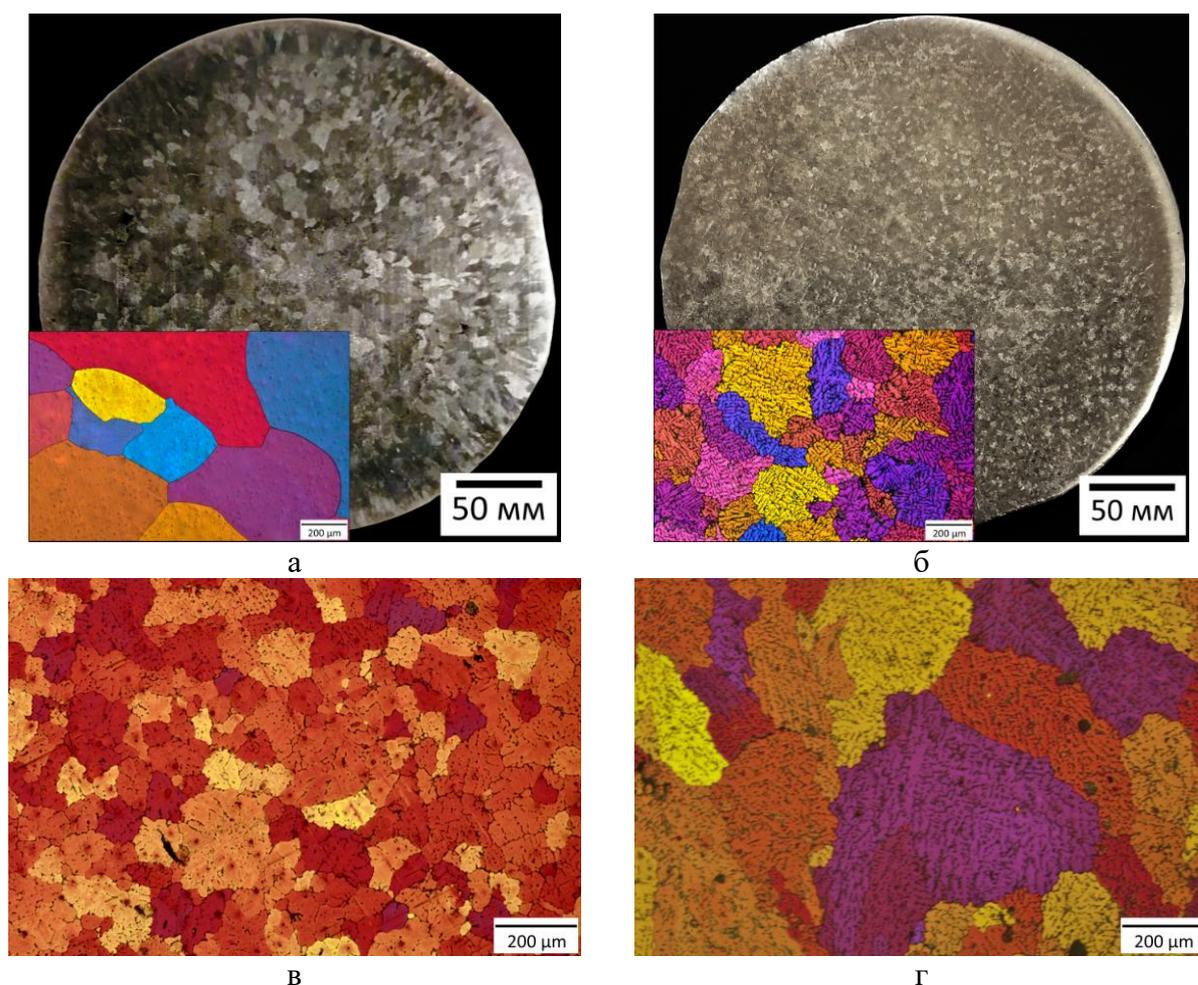


Рисунок 4.3 – Зеренная структура сплавов: а – $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg$; б - $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1Ca}0,5Fe$; в - $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{0,5}Fe$; г – $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1Ca}$

Таким образом, характер зеренной структуры в сплаве $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ca_{0,5}Fe$ имеет промежуточное значение, которое позволило получить преимущество по горячеломкости перед другими сплавами, что подтверждает не только целесообразность, но и необходимость использования Fe-содержащего сырья при изготовлении отливок.

Для дальнейшего обоснования перспектив сплавов $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ni_{0,5}Fe$, $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ca_{0,5}Fe$ и $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ce_{0,5}Fe$ предлагается провести сравнение их структур со структурами известных литейных сплавов типа АМГ6лч, АМ4,5Кд и АК12М2 (рис. 4.4). Структуры сплавов с эвтектикообразующими элементами и железом имеют приблизительно похожий вид. В сплаве с никелем она состоит из включений фаз Al_9FeNi и Т (рис. 4.4а), с кальцием – из $(Al,Zn)_4Ca$, $Al_{10}CaFe_2$ и Т (рис. 4.4б), с церием - из $(Al,Zn)_4Ce$, $Al_{10}CeFe_2$ (рис. 4.4в).

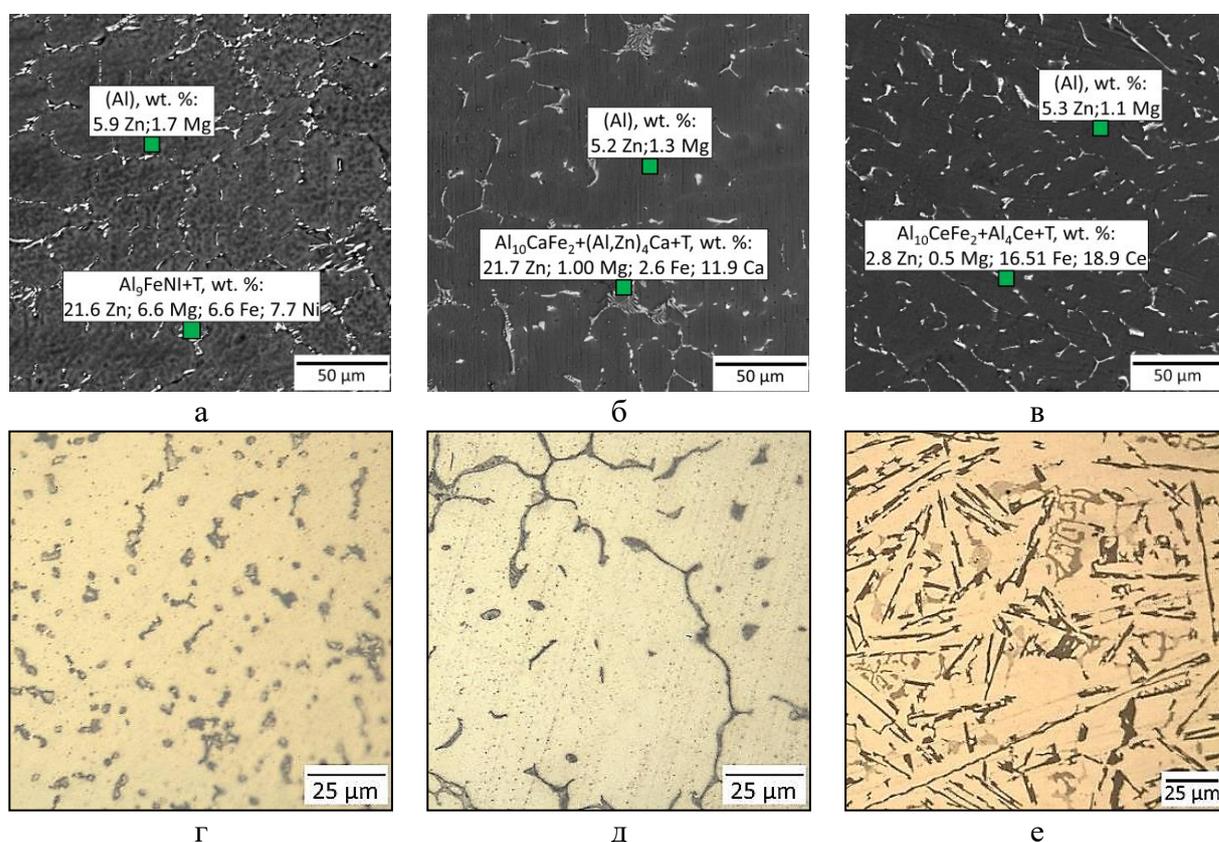


Рисунок 4.4 – Микроструктуры сплавов в литом состоянии: а – $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ni_{0,5}Fe$; б - $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ca_{0,5}Fe$; в - $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1}Ce_{0,5}Fe$; г - АМГ6лч; д - АМ4,5Кд; е - АК12М2

При этом наличие и состав Fe-содержащих тройных фаз достаточно надежно выявляется способом МРСА. Представленные картины отличаются от структуры сплава АМГ6лч (рис. 4.4г), в котором интерметаллиды имеют округлый размер, равномерно распределены по матрице и, вероятно, имеют состав Al_3Mg_2 [1]. Однако следует принять во

внимание, что такая структура обеспечивается более чем в два раза меньшим содержанием железа. В сплаве АМ4,5Кд также жестко ограничено количество железа, что, тем не менее не позволяет получить благоприятную литую структуру (рис. 4.4д). Прожилки, вероятно соответствующие составу фазы Al_2Cu [9], имеют протяженный вид, несмотря на получение сплава при аналогичной с другими модельными сплавами скорости охлаждения. Такие прожилки по границам зерен (Al) являются концентраторами напряжений и препятствуют получению высокого уровня пластичности в литом состоянии. Их растворение требует отжига от 5 до 14 часов при температуре 535–545°C [41]. В свою очередь структура сплава АК12М2 отличается сложным строением (рис. 4.4е). Она содержит пластинчатую эвтектику [(Al)+(Si)] и интерметаллиды, различающиеся по составу и морфологии: прожилки фазы Al_2Cu , иглообразные включения фазы Al_3FeSi и скелеты фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$ [9]. Такая структура является наиболее грубой среди всех литых структур экспериментальных сплавов данной работы. Для реализации более благоприятной морфологии структурных составляющих сплав АК12М2 практически всегда получают способом литья под давлением.

4.2 Механические свойства сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg

Первоначальную оценку степени прочности экспериментальных сплавов давали по значениям твердости (рис. 4.5). Сравнивая значения твердости отливок из сплавов с кальцием со свойствами базовых и контрольных стандартных сплавов, можно утверждать об отрицательном влиянии отдельно введенных кальция и железа, в то время как совместное легирование этими элементами способствует повышению твердости. Это, вероятно, связано с формированием фазы $Al_{10}CaFe_2$ и уменьшением количества фазы $(Al,Zn)_4Ca$. и повышением количества цинка в твердом растворе (Al) соответственно. В то же время, можно полагать, что количество цинка и магния в твердом растворе (Al) сплава $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1,5}Ca_{0,5}Fe$ сопоставимо с их концентрацией в сплаве $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg$, так как их значения твердости достаточно близки и составляют ~97 HV. Твердость достаточно близка к значениям базового сплава и составляет 97HV. Это значение более чем на 15 единиц больше, чем у сплавов АМГблч и АК12М2, и на 30 единиц больше, чем у сплава АМ4,5Кд. Твердость сплава с церием оказалась на низком уровне, что может быть связано с избыточным растворением цинка в фазе Al_4Ce . В то же время сплав с никелем имеет напротив наибольшую твердость среди всех испытанных образцов, что может быть связано с отсутствием взаимодействия между парами элементов Zn, Mg и Ni, Fe.

Сплавы систем Al-Zn-Mg-Ca-Fe и Al-Zn-Mg-Ce-Fe были запатентованы применительно к получению из них отливок способом литья в постоянные формы [200-202].

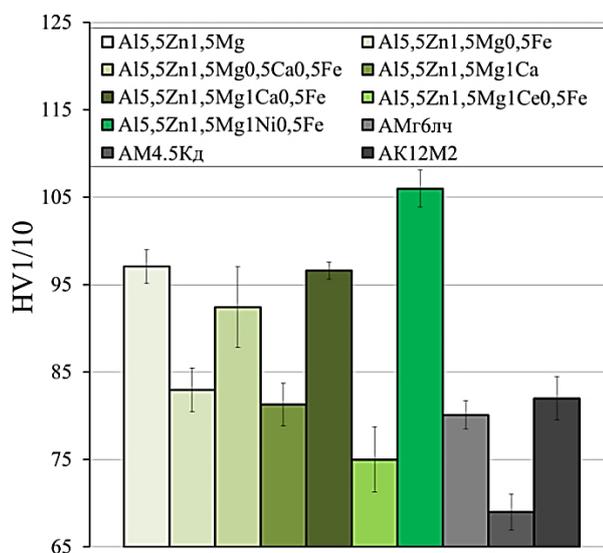


Рисунок 4.5 – Твердость сплавов на основе системы Al-5,5%Zn-1,5%Mg и контрольных сплавов в литом состоянии

Для определения концентрационных диапазонов была получена партия отливок (рис.4.6а) из сплавов, содержащих 4-7%Zn, 0,5-2,5%Mg, 0,3-2,0%Ca, 0,2-1,0%Fe (5 сплавов, см. табл.2.3 для сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe), а также 4-7%Zn, 0,5-2,5%Mg, 0,5-3,0%Ca, 0,2-1,0%Fe (5 сплавов, см. табл.2.4 для сплавов системы Al-Zn-Mg-Ce-Fe). Также был получен никалин состава Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe. Сплавы в литом состоянии после вырезки образцов на растяжение (рис. 4.6б) были подвергнуты механическим испытаниям.



а



б

Рисунок 4.6 – Отливки по ГОСТ1583-93 (а) и образцы для испытания на растяжение (б)

Из таблицы 4.1 видно, что среди группы сплавов с кальцием барьер 300 МПа по пределу прочности преодолели сплавы Al5Zn1,8Mg0,6Ca0,4Fe, Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe и Al6Zn1,2Mg1,4Ca0,7Fe. Их предел текучести превышает 200 МПа, а относительное удлинение составляет 5%. Эти результаты обуславливают концентрационные диапазоны нового сплава, а именно: 5-6%Zn, 1,2-1,8%Mg, 0,6-1,4%Ca и 0,4-0,7%Fe. Группа сплавов с церием

имеет ~в два раза более высокую пластичность, что говорит о ресурсах повышения их прочности, прежде всего за счет термообработки. Тем не менее предел прочности сплавов Al5Zn1,8Mg2Ce0,8Fe, Al5,5Zn1,5Mg1,5Ce0,6Fe и Al6Zn1,2Mg1Ce0,4Fe также превышает 300 МПа, в то время как предел текучести находится на уровне 170 МПа. Концентрационный диапазон литейного сплава с добавкой церия составляет: 5-6%Ce, 1,2-1,8%Mg, 1-2%Ce, 0,4-0,8%Ce. Сплав с никелем имеет свойства аналогичные сплавам с кальцием. Все модельные сплавы на основе системы Al-Zn-Mg с добавками железа и эвтектикообразующего элемента группы Ni, Ca, Ce имеют в литом состоянии свойства, превышающие значения марочных силуминов и магналиев в аналогичном состоянии.

Таблица 4.1 – Механические свойства экспериментальных и контрольных сплавов в литом состоянии

№	Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	Al4Zn0,5Mg0,3Ca0,2Fe	182	120	15,4
2	Al5Zn1,8Mg0,6Ca0,4Fe	320	215	5,0
3	Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe	340	222	5,6
4	Al6Zn1,2Mg1,4Ca0,7Fe	346	231	6,1
5	Al7Zn2,5Mg2Ca1Fe	247	193	1,2
6	Al4Zn0,5Mg0,5Ce0,2Fe	182	120	17,2
7	Al5Zn1,8Mg2Ce0,8Fe	325	180	11,2
8	Al5,5Zn1,5Mg1,5Ce0,6Fe	310	170	12,5
9	Al6Zn1,2Mg1Ce0,4Fe	315	165	14,3
10	Al7Zn2,5Mg3Ce1Fe	235	210	2,3
11	Al5,5Zn1,5Mg1Ni0,5Fe	337	225	6,4
12	АЦ4Мг [ГОСТ1583-93]	216	150	2,0
13	АМг6лч [ГОСТ1583-93]	245	180	5,0
14	АК12М2 ГОСТ[1583-93]	200	120	2,0

На примере сплавов с кальцием и церием были проанализированы фрактограммы разрушения разрывных образцов. Образец сплава Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe имеет хрупко-вязкий характер разрушения (рис. 4.7а), что, тем не менее, не препятствовало получению конкурентоспособных показателей. Разрушение частично происходило по сечению эвтектических включений, малая часть которых имела крупный линейный размер, до 25 мкм. Преобладающая же часть интерметаллидов достаточно дисперсна. Напротив, фрактограмма образца сплава Al6Zn1,2Mg1Ce0,4Fe (рис. 4.7б) выглядит преимущественно вязкой, что видно по значительному количеству ямок на поверхности излома. Незначительная часть разрушения происходила по межзеренным границам, поэтому можно назвать характер разрушения вязко-хрупким. Такой характер разрушения также свойственен для никалинов, где

значительную нагрузку принимают на себя частицы интерметаллидной фазы. Поэтому ямки в структуре вязкого излома содержат в себе частицы этой фазы.

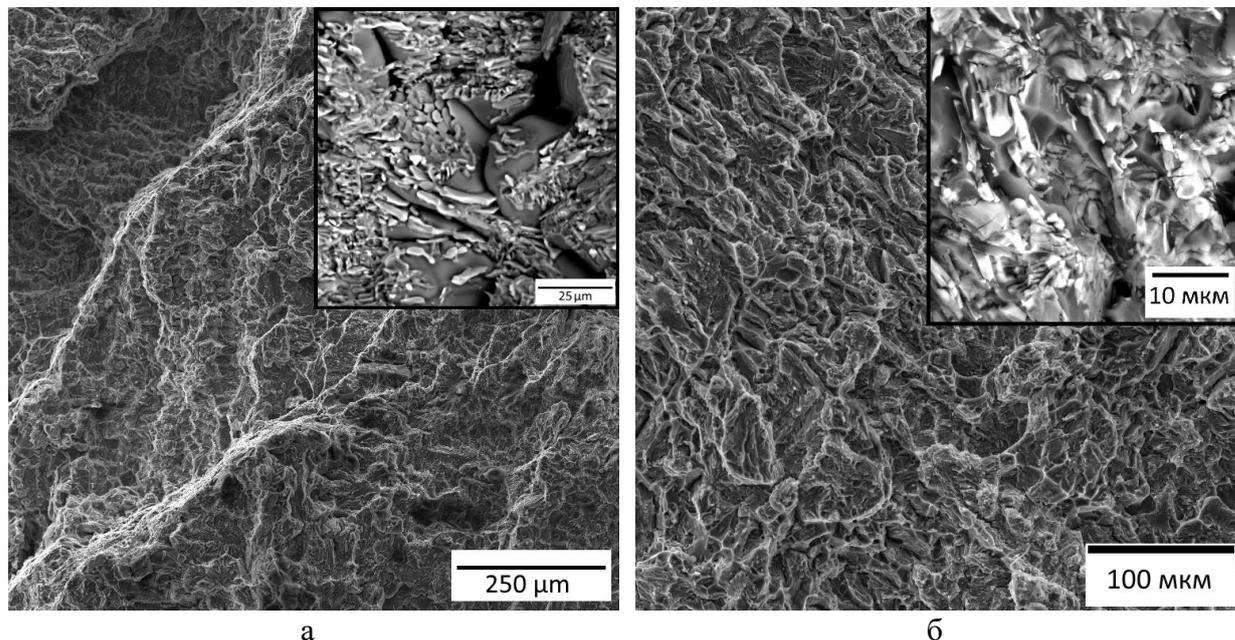


Рисунок 4.7 - Фрактограммы разрушения разрывных образцов: а - $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1,5}Ca_{0,5}Fe$; б - $Al_{6}Zn_{1,2}Mg_{1,2}Ce_{0,4}Fe$

4.3 Перспективы повышения содержания примесных элементов в сплавах на основе системы $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg$

Возможность повышения содержания кремния и марганца оценивали по степени их влияния на структуру. В данном случае рассматривали именно Ca-содержащие сплавы, так как кальций способен формировать с кремнием и марганцем интерметаллидные фазы. Сплав $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_{1,5}Ca_{0,5}Fe_{1,5}Si$, имеющий наилучшие литейные свойства среди всех экспериментальных композиций, имеет грубую структуру (рис. 4.8а), что согласуется с результатами анализа фазового состава и структуры, представленного в разделе 3.2.4. По результатам анализа карт распределения элементов в структуре (рис. 4.8б), видно, что все игольчатые включения соответствуют фазе Al_2CaSi_2 и их размер превышает 30 мкм. В то же время Fe-содержащие включения выглядят компактно. Твердость этого сплава находится на уровне 105 ± 4 HV, что соответствует уровню никалина. Тем не менее, грубая структура не позволяет рассчитывать на приемлемые показатели пластичности.

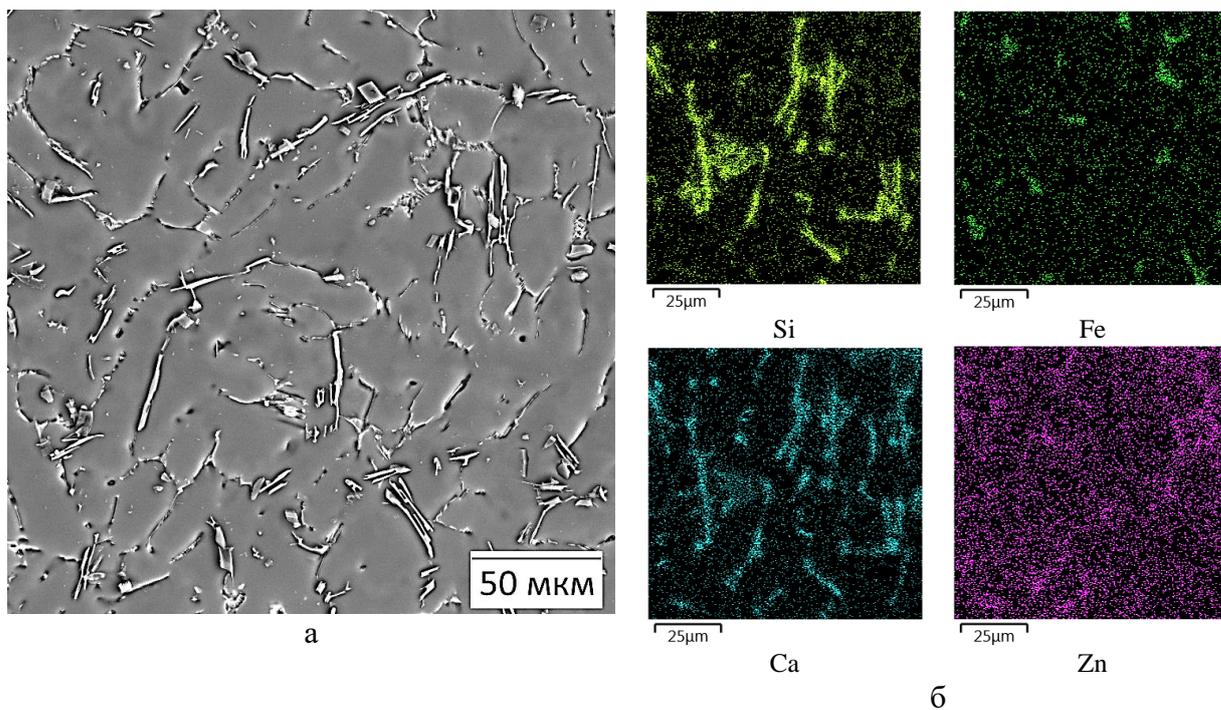


Рисунок 4.8 - Микроструктура сплава $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_1Si$ в литом состоянии:
а – СЭМ; б – карты распределения элементов (МРСА)

Сплав с марганцем $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_1Mn$ имеет еще большую твердость 127 ± 2 HV, что может быть связано с твердорастворным упрочнением из-за растворения более 0,8% Mn в твердом растворе (Al). Однако оставшийся марганец связывается с железом в фазу $Al_6(Fe, Mn)$, что сказывается на отсутствии фазы $Al_{10}CaFe_2$ и появлении грубых включений фазы Al_3Fe (рис. 4.9).

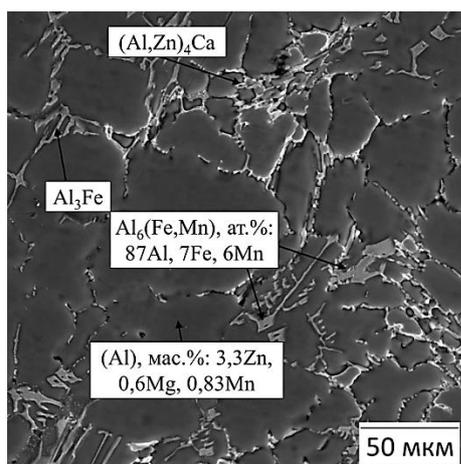


Рисунок 4.9 – Микроструктура сплава $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_1Mn$ в литом состоянии

При рассмотрении структуры сплава, легированного 0,5%Fe, 0,5%Si, 0,5%Mn ($Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si_{0,5}Mn$), следует отметить, что она выглядит дисперснее (рис. 4.10а), чем сплавы, отдельно легированные 1%Si и 1%Mn. Более того, размер

интерметаллидных включений составляет менее 20 мкм, что меньше, чем в сплаве $Al_{18}Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$. Карты распределения элементов (рис. 4.10б) свидетельствуют о том, что иглообразные включения отвечают фазе Al_2CaSi_2 , марганец распределен по структуре равномерно, а железо связано в компактные включения фазы $Al_{10}CaFe_2$.

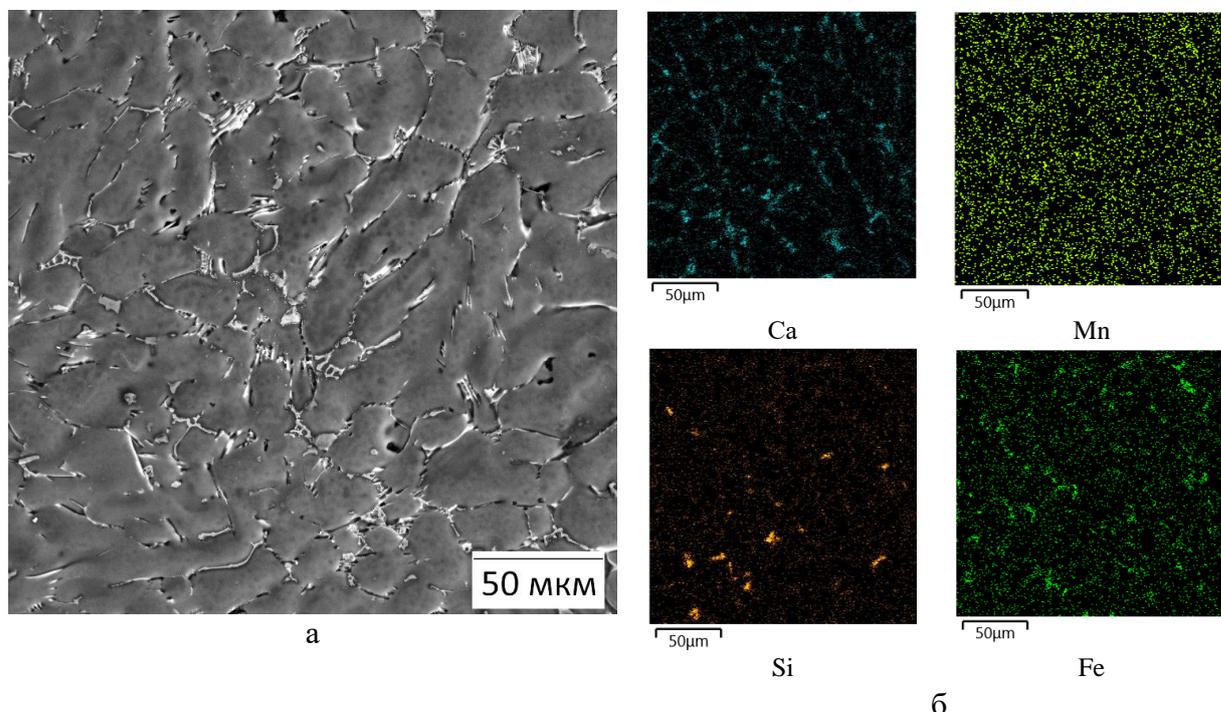


Рисунок 4.10 - Микроструктура сплава $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si_{0,5}Mn$ в литом состоянии: а – СЭМ; б – карты распределения элементов (МРСА)

Представленные результаты показывают, что легирование сплавов системы Al-Zn-Mg кальцием, повышает ресурсы возможностей повышения концентраций примесных элементов, в частности железа, кремния и марганца. В данной работе не рассматривается продолжение исследований касемо сплавов сложной многокомпонентной системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si-Mn. Однако можно утверждать, что сплав $Al_{5,5}Zn_{1,5}Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si_{0,5}Mn$ имеет перспективы быть полученным из низкосортного баночного лома состава сплава 3004 (система Al-Mn-Mg), а его структура (при условии получения отливок способом литья в постоянные формы), вероятно, может быть улучшена способом термообработки.

4.4 Алюмоматричные композиты на основе систем Al-Zn-Mg-(Ni, Ca), получаемые способами быстрой кристаллизации

В данном разделе была проведена оценка возможности использования систем Al-Zn-Mg-Ca и Al-Zn-Mg-Ni в качестве основ для создания композитов естественного происхождения, где совмещаются механизмы армирующего упрочнения за счет интерметаллидных

фаз и дисперсионного упрочнения за счет метастабильных выделений цинк- и магнийсодержащих фаз. Известно, что для достижения наибольшего упрочняющего эффекта предпочтительно получить материал, в котором армирующие частицы имеют как можно большую объемную долю, имеют глобулярный вид и малый размер. Для достижения такого эффекта предлагается получать сплавы вышеуказанных систем эвтектического и заэвтектического состава способом формирования материала из расплава путем быстрой кристаллизации.

В качестве экспериментальных композиций были выбраны 8 сплавов околоэвтектических (4%Ni и 4%Ca) и заэвтектических (7%Ni и 7%Ca) составов (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Химический состав околоэвтектических и заэвтектических экспериментальных сплавов

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%				
		Zn	Mg	Ni	Ca	Al
1	Al5,5Zn1,5Mg4Ni	5,5	1,5	4	0	ост.
2	Al5,5Zn1,5Mg4Ca	5,5	1,5	0	4	ост.
3	Al8Zn3Mg4Ni	8,0	3,0	4	0	ост.
4	Al8Zn3Mg4Ca	8,0	3,0	0	4	ост.
5	Al5,5Zn1,5Mg7Ni	5,5	1,5	7	0	ост.
6	Al5,5Zn1,5Mg7Ca	5,5	1,5	0	7	ост.
7	Al8Zn3Mg7Ni	8,0	3,0	7	0	ост.
8	Al8Zn3Mg7Ca	8,0	3,0	0	7	ост.

Согласно расчетным данным, независимо от концентрации цинка и магния зависимость между объемной долей фаз Al_3Ni и Al_4Ca (как эвтектической, так и первичной) и содержанием никеля (или кальция) является линейной. Соотношение между объемной долей фазы Al_3Ni и температурой, рассчитанной для равновесных условий, подтвердило, что в заэвтектических сплавах ожидаются два типа структурных составляющих: первичные кристаллы Al_3Ni_P и частицы Al_3Ni_E эвтектического происхождения, общая объемная доля которых, например, для сплава $Al8Zn3Mg7Ni$, составляет 12,8%. (рис. 4.11а). Заэвтектические составы сплавов с 4%Ni и 10%Ni обладают соотношением интерметаллидов $[Al_3Ni_P(об.)/Al_3Ni_E(об.)]$ 0,34 и 1,65, в то время как экспериментальный сплав $Al8Zn7Ni3Mg$ имеет такое соотношение 1,11.

В отличие от никеля, все концентрации кальция обеспечивают доэвтектическую кристаллизацию. При этом интерметаллиды с кальцием содержатся в количестве более чем в 2 раза превышающем количество алюминидов никеля в сплаве с никелем (рис. 4.11б). Более того, вероятно, в случае растворения цинка в фазе Al_4Ca , количество алюминидов с кальцием будет выше. Таким образом, можно полагать, что с точки зрения создания

композиционных материалов Ca-содержащие сплавы будут более перспективными, чем сплавы с никелем.

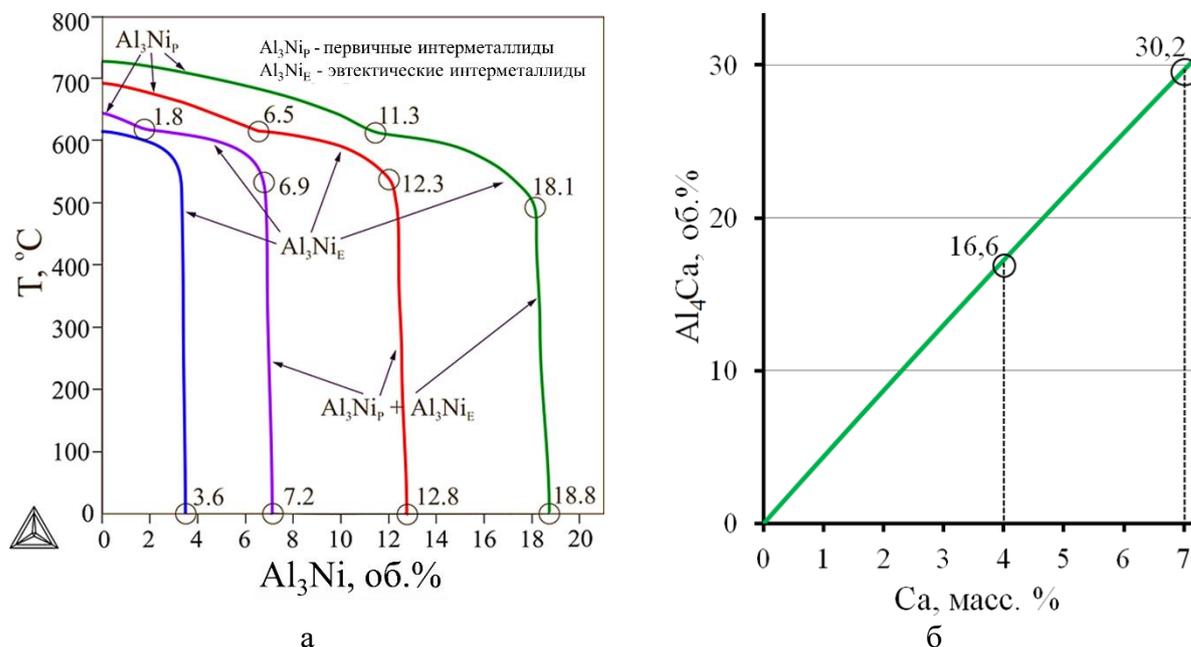


Рисунок 4.11 – Объемная доля интерметаллидных фаз в зависимости от содержания эвтектикообразующего элемента: а – зависимость количества фазы Al_3Ni от количества никеля в сплаве Al-8%Zn-3%Mg; б – зависимость количества фазы Al_4Ca от количества никеля в сплаве Al-8%Zn-3%Mg

Одним из наиболее перспективных направлений среди методов быстрой кристаллизации считаются лазерные аддитивные технологии, в частности, технология селективного лазерного сплавления (SLM). Однако известно, что высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg крайне нетехнологичны при получении изделий по этой технологии из-за образования трещин [155, 157]. В таком случае добавка эвтектикообразующего может быть определяющей при повышении трещиностойкости.

Результаты теста на горячеломкость свидетельствуют о более высокой эффективности никеля при повышении трещиностойкости (рис. 4.12а). Показано, что наилучшей технологичностью обладает сплав Al5,5Zn1,5Mg7Ni (ПГ=10). Однако предполагается, что такого количества цинка и магния недостаточно для достижения высокой степени дисперсионного твердения. Среди сплавов, содержащих 8%Zn и 3%Mg, композиция Al8Zn3Mg7Ni имеет наилучший показатель (ПГ=12мм), который находится на уровне свойств сплава Al5,5Zn1,5Mg7Ca.

Для обоснования механизма снижения горячеломкости была использована модель кристаллизации по Scheil-Goulliver. В сплавах Al-Zn-Mg-Ni при затвердевании могут

протекать три реакции: $L \rightarrow (Al)$; $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$ и $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + T$. При $Ni > 3,6\%$ она начинается с первичного образования фазы Al_3Ni . Это видно из кривых (рис. 4.12б) что в $Al_{18}Zn_3Mg_7Ni$ первичная фаза Al_3Ni происходит при $\sim 700^\circ C$. С одной стороны, улучшение свойств может быть описано аналогично рис. 4.2а. Величина ЭИК снижается с увеличением содержания никеля, но это изменение незначительно ($\sim 10^\circ C$). Более наглядно представляется обоснование способом расчета коэффициента склонности к трещинообразованию (CSC), который использовался при изучении механизмов улучшения литейных свойств вследствие добавки никеля в сплавы системы $Al-Zn-Mg-Cu$ [203]. Метод расчета коэффициента CSC был разработан Клайном и Дэвисом в работе [204]. Исходя из предположения, что время, в течение которого образуется твердая фаза в количествах 0,9%, 0,99% и 0,4%, может быть заменено температурой, конечная формула (5) выглядит следующим образом и может быть вычислена с использованием концептуальных кривых:

$$CSC = \frac{T_{0,9} - T_{0,99}}{T_{0,4} - T_{0,9}}, \text{ где} \quad (5)$$

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

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

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

Таким образом, из результатов расчета можно видеть, что значение CSC снижается с добавлением никеля (от 0,87 для $Al_{18}Zn_3Mg$ до 0,62 для $Al_{18}Zn_3Mg_7Ni$) даже при заэвтектических концентрациях. Предполагается, что это может иметь решающее значение для получения качественных деталей способом SLM.

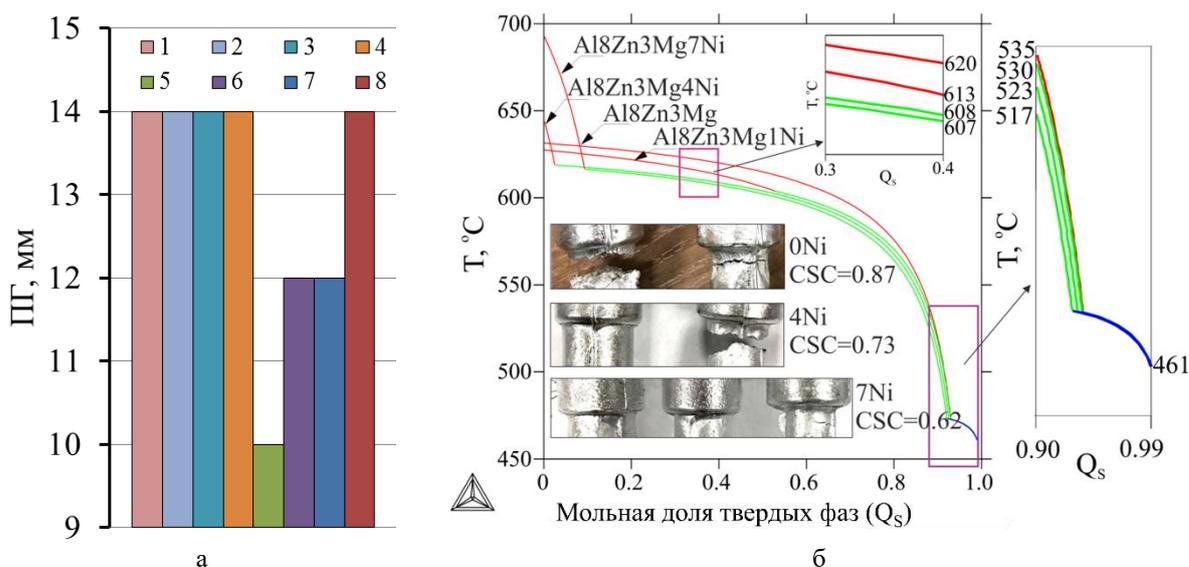


Рисунок 4.12 – Горячеломкость экспериментальных сплавов (табл. 4.2) (а) и расчет коэффициента CSC (б)

Предварительно сплав Al8Zn3Mg7Ni был выбран в качестве оптимального. Окончательное подтверждение его перспектив было обосновано способом сравнения эволюции микроструктур экспериментальных сплавов (см. табл.2) вследствие увеличения скорости кристаллизации. Скорость охлаждения $\sim 40^\circ\text{C}/\text{c}$ обеспечивали путем заливки металла в 10 мм цилиндрическую стальную форму (образец MC). Околобыстрое затвердевание (скорость охлаждения более $10^{20}\text{C}/\text{c}$) было реализовано путем заливки металла на холодную стальную подложку так, чтобы получить тонкую чешуйку менее 1 мм (образец NRC). Схемы изготовления образцов MC и NRC показаны на рисунке 4.13а. Была изучена возможность получения ультрадисперсной структуры в сплаве Al8Zn3Mg7Ni способом его получения заливкой на вращающееся медное колесо аппарата DVX-II в атмосфере аргона (спиннингование - скорость охлаждения $<10^{30}\text{C}/\text{c}$). Скорость вращения медного колеса составляла 30 м/с. В результате получали тонкие ленты толщиной ~ 100 мкм (рис. 4.13б).

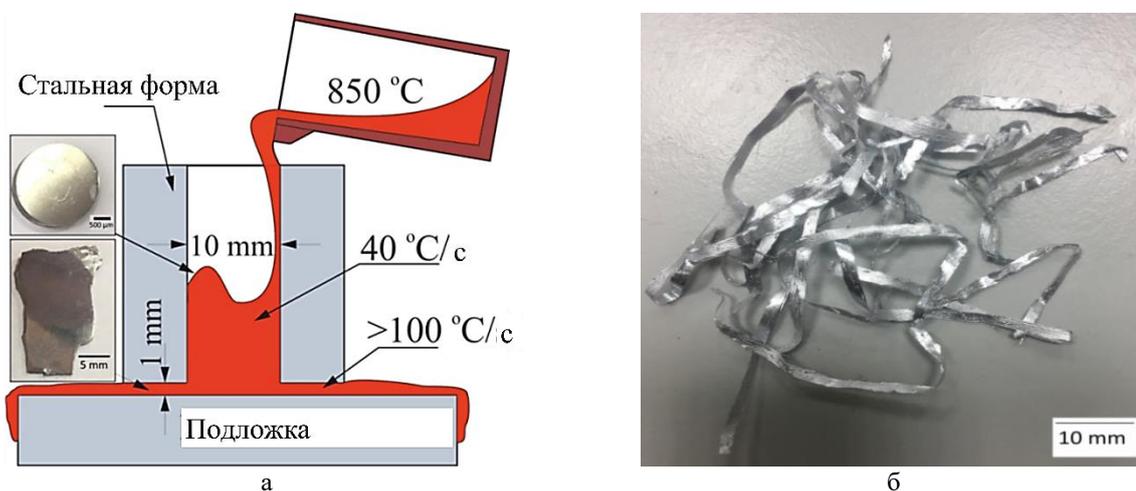


Рисунок 4.13 – Получение образцов MC и NRC (а) и лента после спиннингования (б)

Ввиду низкой термической стабильности структур после быстрой кристаллизации, проведение высокотемпературного отжига (например, нагрев под закалку до 450°C) выглядит нежелательным из-за возможного разупрочнения. Твердость образцов MC и NRC измеряли в исходном состоянии и после старения при 200°C с выдержкой в течение 1 часа. Результаты (рис. 4.14) свидетельствуют о возможности получения пересыщенного твердого раствора уже в результате околобыстрой кристаллизации. Из диаграммы выглядит очевидным, что наибольшими значениями твердости обладают Ni-содержащие сплавы, что вероятно связано с растворением цинка в фазе Al_4Ca в сплавах с кальцием. В сплавах с никелем в результате увеличения скорости охлаждения наблюдается увеличение твердости на 15 HV. Образец MC упрочнялся на ~ 20 HV после старения без закалки, в то время как образец RC демонстрировал прирост твердости более 35 HV. В состоянии после старения образец

РС имеет твердость более 190 HV. Сплавы с кальцием также имели прирост твердости, но максимальные значения не превышали 150 HV.

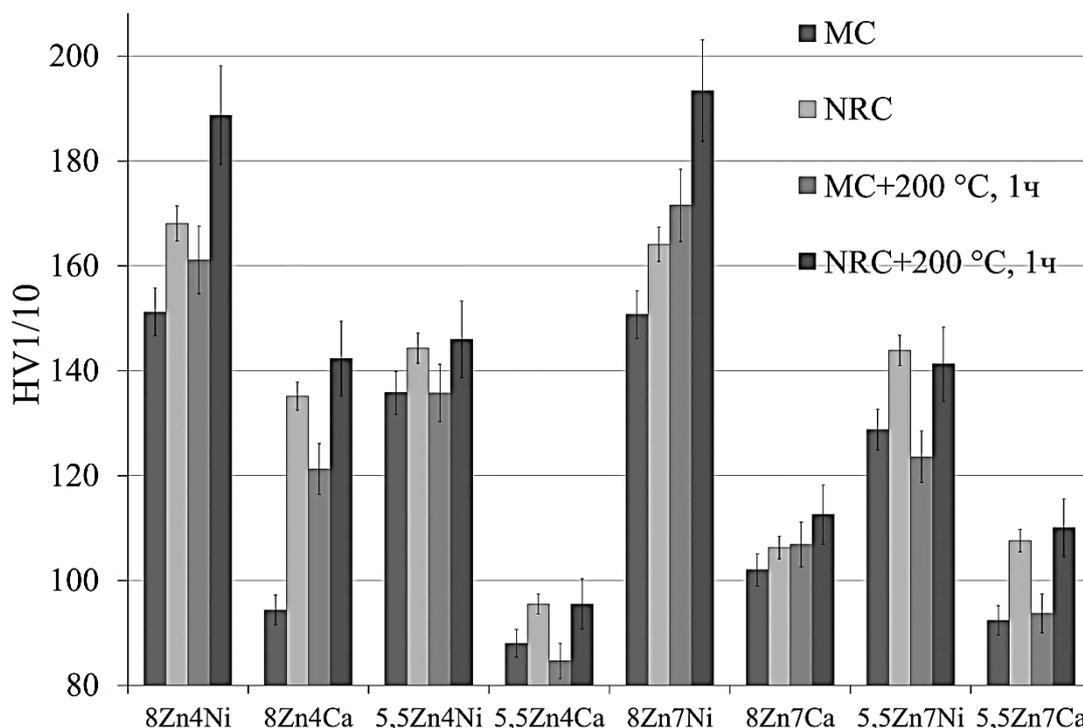


Рисунок 4.14 – Твердость сплавов (табл. 4.2) в литом состоянии и после старения без предварительной закалки

Ключевой идеей исследования было подтверждение возможности получения дисперсной композитной структуры в результате высокой скорости охлаждения. Полученные результаты сравнения микроструктур экспериментальных сплавов в виде отливок типа цилиндр диаметром 10 мм и пластины толщиной до 1 мм подтверждают возможность смещения эвтектической точки при ускоренном охлаждении. Структура сплава Al8Zn3Mg7Ca после нормальной скорости охлаждения (~10 K/c) характеризуется значительным количеством первичных интерметаллидов фазы Al₄Ca, распределение размера которых неоднородно (рис. 4.15). В некоторых областях они могут достигать 100 мкм. Фаза Al₄Ca эвтектического происхождения имеет разветвленный вид монолитных скелетов. Явных следов Т фазы при этом не обнаружено: вероятно, большая часть цинка распределилась между твердым раствором (Al) и фазой (Al, Zn)₄Ca, а магния – вошла в твердый раствор (Al). В аналогичном сплаве, полученном в условиях околбыстрой кристаллизации, структура выглядит квазиэвтектической, где частицы интерметаллидов имеют дисперсный точечный вид. Сплав Al8Zn3Mg7Ni в виде отливки имеет аналогичную структуру, содержащую первичные и эвтектические включения фазы Al₃Ni. Однако ввиду отсутствия взаимодействия

цинка и магния с никелем, в ней располагаются крупные прожилки Т фазы. Структура в пластине из сплава с никелем также является квазиэвтектической.

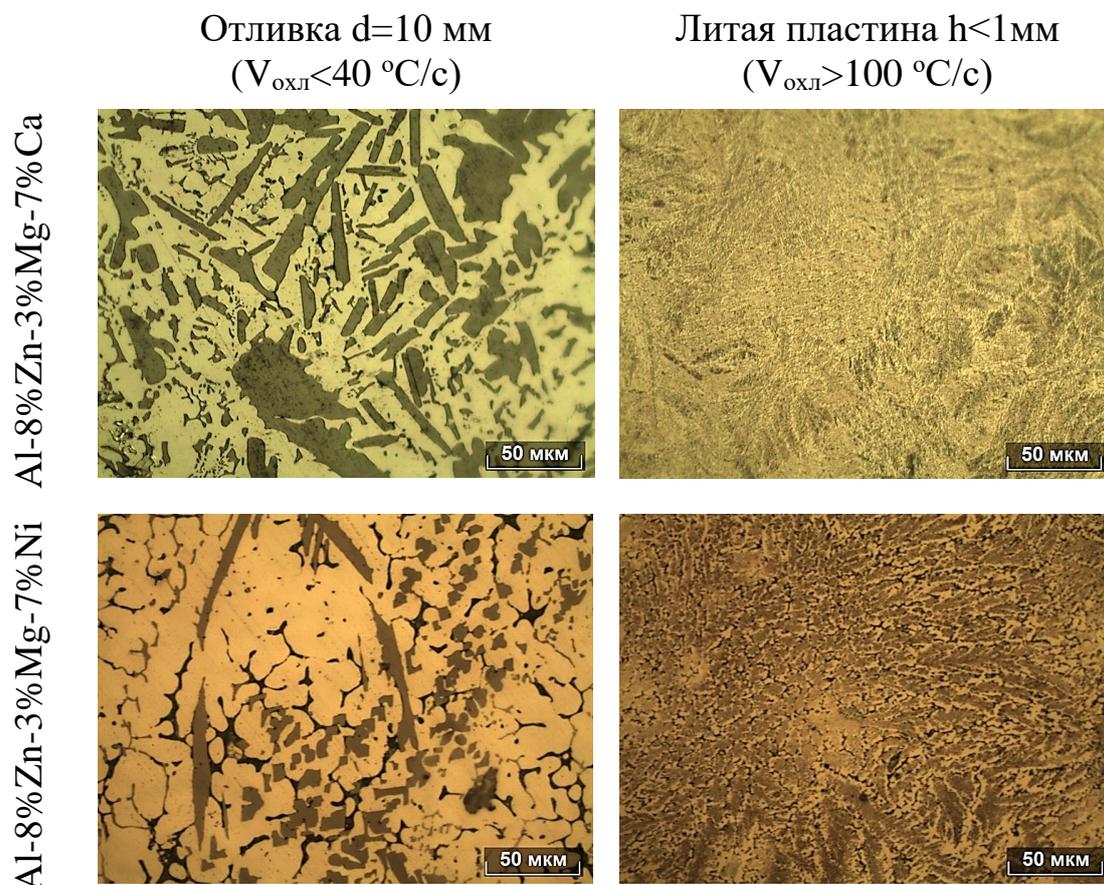


Рисунок 4.15 – Микроструктуры сплавов Al8Zn3Mg7Ca и Al8Zn3Mg7Ni в виде отливки диаметром 10 мм и пластины толщиной до 1 мм

Как видно из рисунка 4.16а, эвтектическая фаза Al_3Ni в пластине из сплава Al8Zn3Mg7Ni имеет волокнистую структуру, а ее преобладающий линейный размер частиц составляет менее 1 мкм. Анализ МРСА показал, что эвтектическая область содержит цинк и магний в тех же концентрациях, что и экспериментальный сплав, и эти элементы, вероятно, растворены в твердом растворе (Al).

После обработки на твердый раствор при 450 °С эвтектические частицы Al_3Ni становятся значительно крупнее (рис.4.16б). Они приобретают сфероидную морфологию с преобладающим линейным размером 2-4 мкм. Таким образом, мелкодисперсная квазиэвтектическая структура термически не стабильна.

Вклад мелкодисперсных частиц в упрочнение образца NRC составляет около 20 HV, что оценивается как разница между значениями твердости закаленных образцов MC и NRC (рис. 4.16в). Старение после закалки привело к резкому увеличению твердости обоих

образцов до уровня 200 HV. Аналогичная твердость была достигнута в пластине, которая подвергалась старению без предварительной закалки.

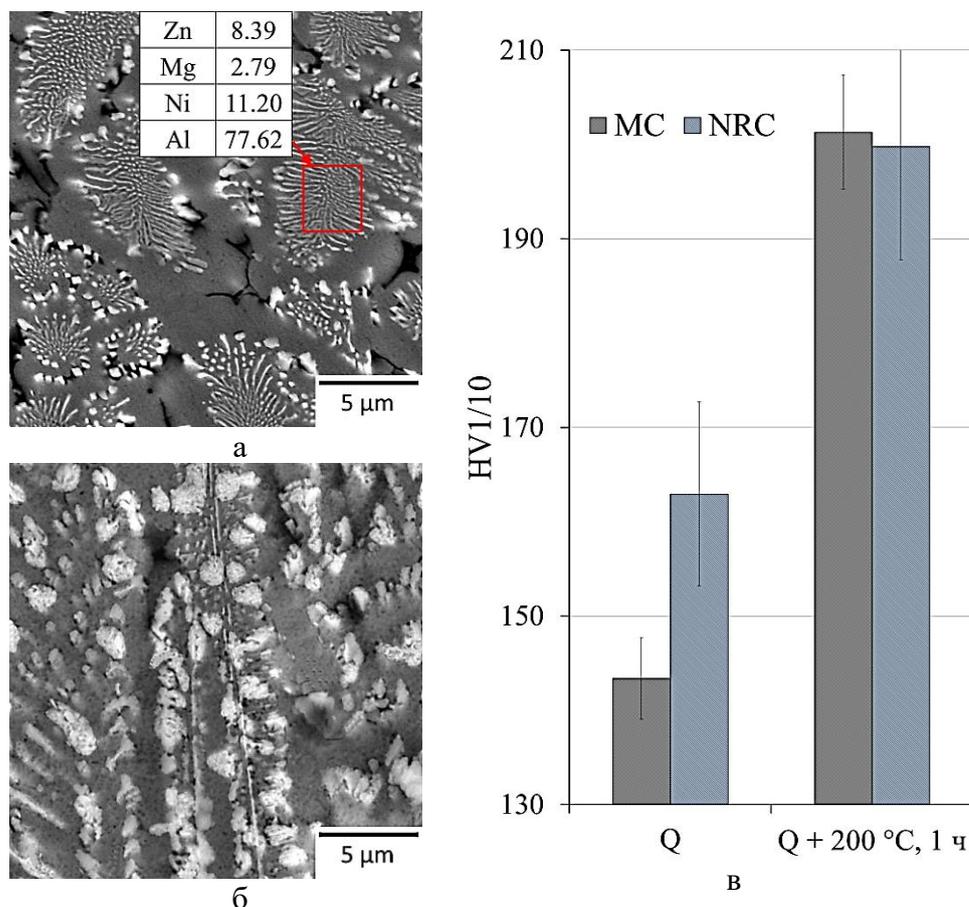


Рисунок 4.16 – Структура и твердость сплава Al8Zn3Mg7Ni: а – структура пластины ($v_{\text{охл}} > 100$ °C/c); б – структура пластины после закалки с температуры 450°С; в – изменение твердости после закалки (Q) и после закалки с последующим старением (Q+200 °С, 1ч)

Ленты, полученные методом спиннингования, имеют ультратонкую структуру, содержащую субмикронные частицы Al_3Ni . Различие между эвтектическими и первичными частицами не наблюдается даже при увеличении $\times 10^4$ (рис. 4.17а). Частицы, вероятно, расположены вдоль дендритных ячеек твердого раствора (Al), и конечная структура выглядит доэвтектической, однако тонкая структура (ПЭМ) (рис. 4.17б) четко позволяет выявить нанометрические сфероидальные равномерно распределенные частицы Al_3Ni со средним размером 80 нм. Дифракционная картина выбранного участка из этой области подтвердила отсутствие ориентационной связи между двумя фазами (Al_3Ni и (Al)). Распределение твердости такого образца неравномерно по ширине ленты. Наилучшие значения были достигнуты в середине ленты – 200 ± 27 HV.

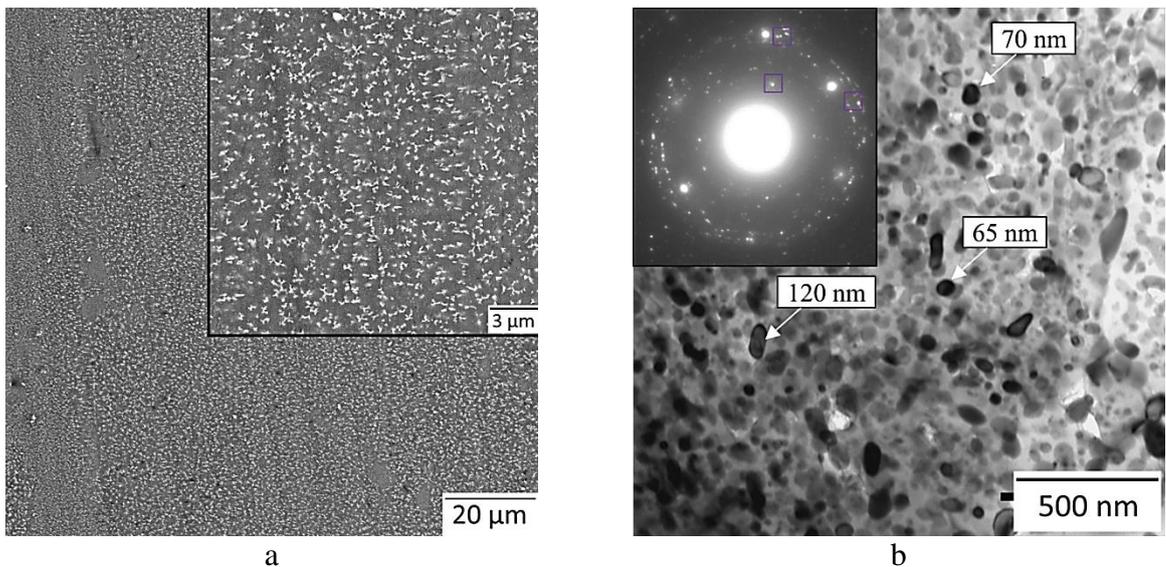


Рисунок 4.17 – Структура сплава $Al_8Zn_3Mg_7Ni$ после спиннингования: а – структура (СЭМ); б – тонкая структура (ПЭМ)

После отжига при $450\text{ }^{\circ}C$ происходит огрубение интерметаллидов (рис. 4.18а), и можно увидеть разницу между эвтектическими и первичными включениями. Все частицы являются сфероидными (по сравнению с частицами в структуре отожженного образца NRC), что показал количественный анализ структуры (рис. 4.18б). Преобладающее количество интерметаллидов имеет размер менее 500 нм . Они, предположительно являются включениями эвтектического происхождения. Тем не менее, твердость упала до $135\pm 8\text{ HV}$, что, вероятно, связано с прошедшими процессами рекристаллизации.

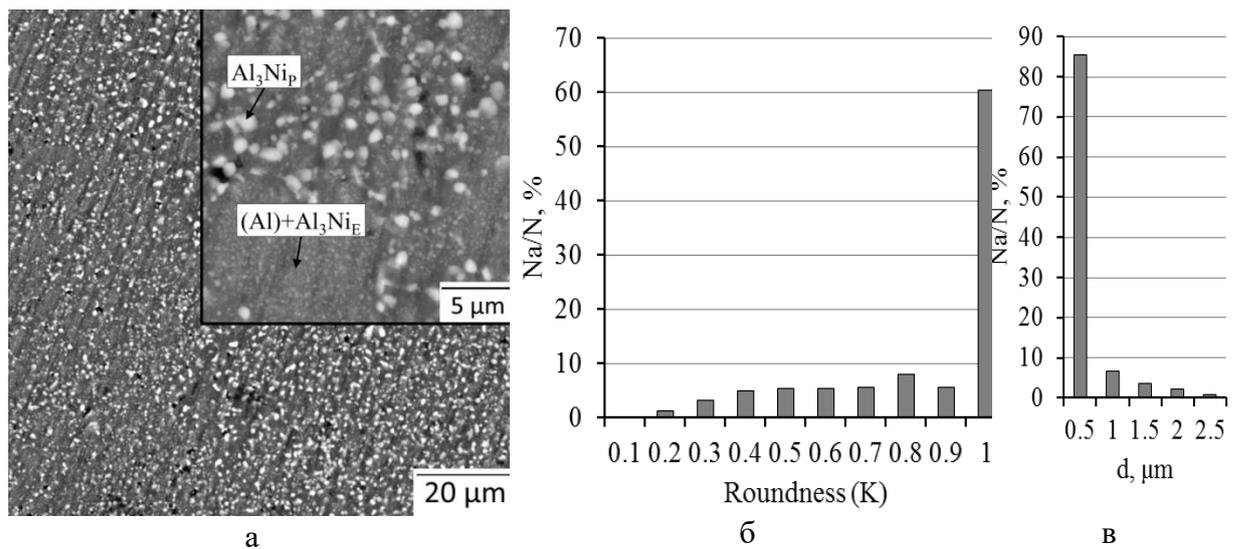
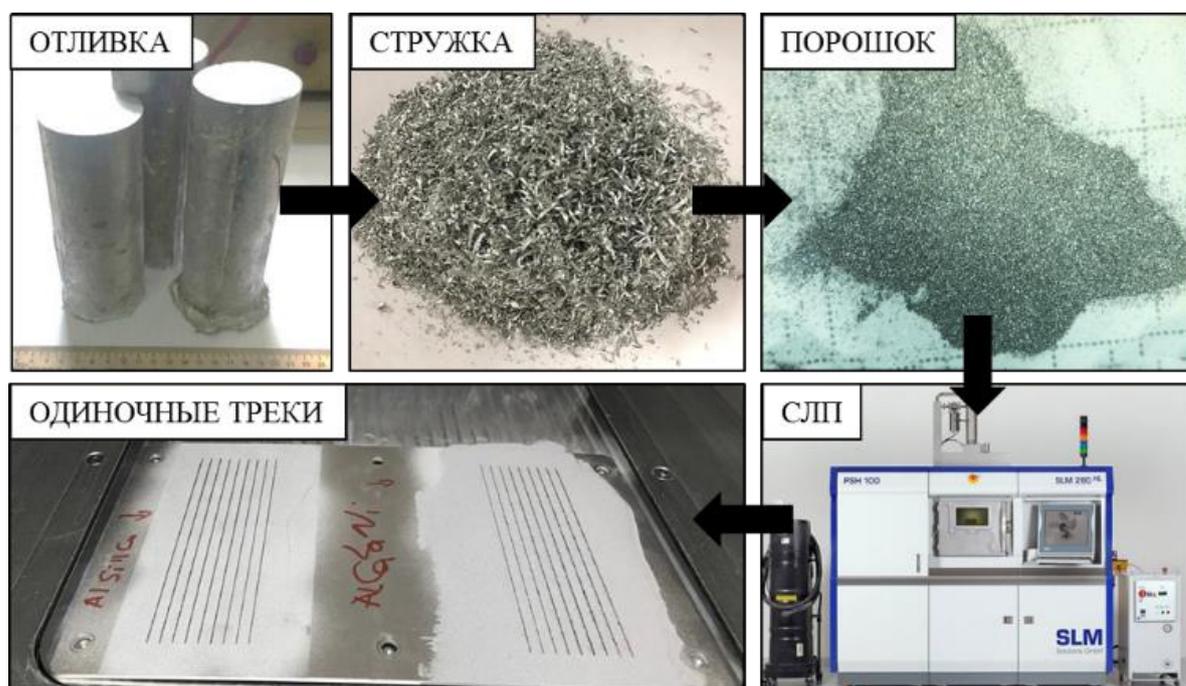


Рисунок 4.18 - Структура сплава $Al_8Zn_3Mg_7Ni$ после спиннингования и отжига при $450^{\circ}C$ (а), коэффициент округлости частиц (б) и распределение частиц по размеру (в)

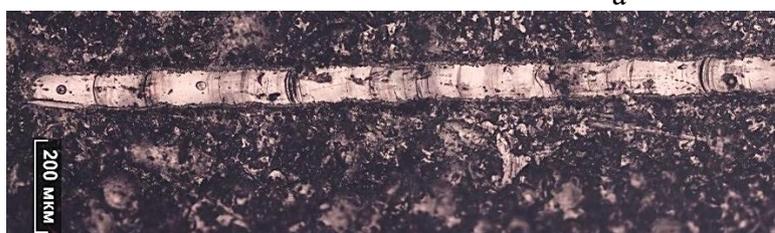
Последним этапом изучения являлся эксперимент селективного лазерного сканирования одиночных треков, который позволяет оценить смачиваемость подложки разработанным материалом, наличие трещин в поле затвердевшего слоя металла и сплавляемость порошкового материала. В качестве исходного материала использовали порошок неправильной формы, полученный из стружки сплава Al8Zn3Mg7Ni. Отлитые образцы подвергались фрезерованию на токарном станке для получения стружки (рис. 4.19а). Вся партия весом 150 г измельчалась в порошок с помощью 4-барабанной центробежной планетарной шаровой мельницы Retsch PM 400 при 300 об/мин. Постоянное весовое соотношение между мелющими шарами из нержавеющей стали и стружкой сплава составляло 10:1. После 10 мин измельчения порошок просеивали таким образом, чтобы получить размер менее 100 мкм, после чего оставшуюся крупную фракцию снова измельчали.

Лазерное сканирование проводилось с помощью машины SLM Solution 280, оснащенной волоконным лазером Yb с длиной волны 1064 нм мощностью до 250 Вт для локального плавления, нагреваемой платформой и системой подачи азота. Двенадцать одиночных треков были получены при следующих параметрах обработки: мощность лазера 170-250 Вт и скорость сканирования 200-350 мм/с. Подложка из сплава Al-Mg была предварительно нагрета до 100°C. Толщина нанесенного слоя составляла 100 мкм.

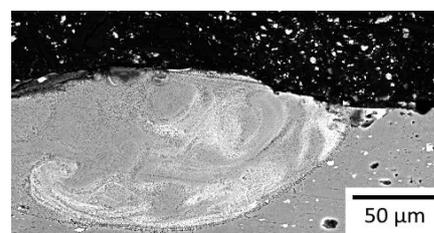
Данный эксперимент достаточно сильно отклоняется от традиционных методов селективного лазерного плавления, где, как правило, используется сферический порошок с фракцией 20-50 мкм [155]. В связи с этим, вероятно, все треки имели как сплавленные участки, так и участки, где сплавления явно не происходило из-за малой насыпной плотности порошка неправильной формы. С другой стороны, длина треков составляла 120 мм, что приблизительно моделирует получение относительно габаритных изделий. Трек, полученный при параметрах 250 Вт и 250 мм/с, обладает зоной непрерывного сплавления более 50 мм. Общий вид этого участка, представленный на рисунке 4.19б, свидетельствует об отсутствии поверхностных трещин и эффекта комкования. Изображение поперечного сечения (рис. 4.19в) демонстрирует отличное смачивание подложки. Проникновение в подложку и растекание расплавленного металла составляет до 281 мкм. Структура при этом явно не выявляется способом электронной микроскопии, что, вероятно, говорит о наличии в нем квазиэвтектической структуры. Предварительно предполагается, что повышение технологичности может быть достигнуто за счет увеличения скорости сканирования. В то же время можно утверждать, что никаких трещин и пор не наблюдается и поэтому добавление никеля в качестве эвтектикообразующего элемента, увеличивающего трещиностойкость, достаточно эффективно.



а



б



в

Рисунок 4.19 - Эксперимент селективного лазерного плавления одиночных треков: а - схема эксперимента; б - панорамный вид трека, полученного при 250 Вт и 250 мм/с; в - профильный вид трека, полученного при 250 Вт и 250 мм/с

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

В результате работ были разработаны принципы легирования литейных сплавов совместно железом и эвтектикообразующими элементами группы Ni, Ca, Ce, не требующих термообработки, обоснована возможность разработки сплавов, способных получаться на основе низкосортного сырья, а также высокопрочных сплавов типа «естественные композиты» с квазиэвтектической структурой, получаемых способами быстрой кристаллизации и технологией селективного лазерного сплавления. В качестве основных выводов главы можно отметить:

1. Показано, что повышение литейных свойств (в частности снижения трещиностойкости), достигается за счет снижения интервала кристаллизации благодаря добавкам эвтектикообразующих элементов группы Ni, Ca, Ce и частичного модифицирования зерен твердого раствора (Al) вследствие добавки железа. На основании данных результатов были

разработаны литейные сплавы, не требующие термообработки, для литья в постоянные формы, структура которых содержит пересыщенный твердый раствор (Al), содержащий более 5%Zn и 1%Mg, и включения фаз Al_9FeNi , $(Al, Zn)_4Ca$, $Al_{10}CaFe_2$, $(Al, Zn)_4Ce$, $Al_{10}CeFe_2$, размер и морфология которых после литья дисперснее, чем в стандартных сплавах типа АМг6лч, АМ4,5Кд, АК12М2.

2. Были обоснованы концентрационные диапазоны новых литейных сплавов с кальцием (5-6%Zn, 1,2-1,8%Mg, 0,6-1,4%Ca и 0,4-0,7%Fe) и церием (5-6%Zn, 1,2-1,8%Mg, 1-2%Ce, 0,4-0,8%Ce). Была обоснована возможность использования аналогичных концентрационных диапазонов для сплавов с никелем. Новые сплавы в литом состоянии, обладают показателем временного сопротивления выше 300 МПа, пределом текучести на уровне 170-230 МПа и относительным удлинением выше 5%, что превышает свойства марочных сплавов в аналогичном состоянии.

3. Была показана возможность получения дисперсной структуры в Са-содержащем высокопрочном сплаве, содержащем 0,5%Fe, 0,5%Si и 0,5%Mn, который может быть получен на основе баночного лома, в основе которого сплав 3xxx серии.

4. Обоснованы принципы легирования сплавов с высоким содержанием Zn и Mg для получения ультрамелкодисперсной композитной структуры, содержащей более 10 об.% интерметаллидной фазы (Al_3Ni или $(Al, Zn)_4Ca$) субмикронного размера. Такая структура достигается при получении заэвтектических сплавов способом быстрой кристаллизации при литье тонкой пластины, спиннингования и селективного лазерного сплавления. В результате этого пересыщенный твердый раствор образуется в результате кристаллизации, что способствует дисперсионному упрочнению в результате старения без предварительной обработки на твердый раствор. Наибольший эффект от такого старения достигается в сплавах с никелем, в частности в сплаве $Al_{18}Zn_3Mg_7Ni$ после старения удается получить твердость более 200 HV.

5. Обоснован механизм повышения трещиностойкости и технологичности при сплавлении порошкового материала способом селективного лазерного сплавления сплава $Al_{18}Zn_3Mg_7Ni$. Способом сканирования одиночных треков показано, что даже при использовании в качестве исходного сырья порошкового материала фракцией до 100 мкм, можно получить качественный трек (при 250 Вт и 250 мм/с), в котором отсутствуют дефекты.

5 ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

В данной главе будет рассмотрено изменение литой структуры вследствие различных режимов термической обработки, включающей в себя обработку на твердый раствор и старение. Сплавы с церием в данном случае рассматриваться не будут в пользу больших перспектив сплавов с кальцием, обоснование чего являлось целью проведенных работ. Будут предложены перспективные композиции литейных термически упрочняемых сплавов. В качестве основы экспериментальных сплавов была выбрана система Al-8%Zn-3%Mg, обоснование перспектив которой было приведено как в литературном обзоре, так и в главе 3. Рассмотрена возможность эффективного дисперсионного упрочнения сплавов на основе этой системы. Ключевым фактором эффективности термической обработки будет считаться фрагментация интерметаллидов эвтектического происхождения, отсутствие зернограничных цепочек Zn- и Mg-содержащих фаз, которые должны входить в твердый раствор в результате закалки и выделяться в виде упрочняющих дисперсоидов в результате старения.

5.1 Распределение выделений цинк- и магнийсодержащих фаз в структуре сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca)

Как было отмечено в обзоре литературных источников, важным недостатком высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg является формирование в результате термообработки зернограничных выделений вторичных фаз с цинком и магнием (например, после гомогенизационного отжига) или фаз-дисперсоидов (после старения). Эти выделения являются причиной хрупкого разрушения сплавов, что особенно критично снижает пластичность литых изделий и тем самым ограничивает применение сплавов типа ВАЛ12. В диссертации [160] наглядно показано, что включения фазы Al_3Ni в никалинах, при условии их компактной морфологии и относительно равномерного распределения, способствуют ускорению распада твердого раствора и выделению дисперсоидов не только по границам зерен, но и внутри них (показано также на модели микроструктур на рис. 3.1), способствуя переходу от хрупкого разрушения к вязкому ямочному типу.

Для начала предлагается провести сравнительный анализ эффективности никеля и кальция при снижении количества зернограничных цепочек в сплаве Al-8%Zn-3%Mg способом симуляционного эксперимента. Этот эксперимент предполагает намеренное создание условий образования этих цепочек в виде вторичных выделений (после

гомогенизационного отжига и охлаждения в печи) и в виде стабильных фаз после переставивания (отжиг при 300°C после закалки). Составы сплавов и содержание использованных режимов термообработки представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав сплавов и режимы их термообработки

Маркировка	Содержание легирующих элементов, мас.%					Режим термообработки ¹	Обозначение режима
	Zn	Mg	Ni	Ca	Al		
Al8Zn3Mg	8	3	-	-	ост.	450 °C+520 °C/вода	R1
Al8Zn3Mg0,5Ni	8	3	0,5	-	ост.		
Al8Zn3Mg2Ni	8	3	2,0	-	ост.	450 °C+520 °C/печь	R2
Al8Zn3Mg0,5Ca	8	3	-	0,5	ост.	450°C+520°C/вода+300°C/воздух	R3
Al8Zn3Mg2Ca	8	3	-	2,0	ост.		

¹ время выдержки на каждой температуре – 3 часа

Как видно из рисунка 5.1 в литом состоянии структуры сплавов содержат включения фаз Al_3Ni (для сплавов с никелем) и $(Al, Zn)_4Ca$ (для сплавов с кальцием).

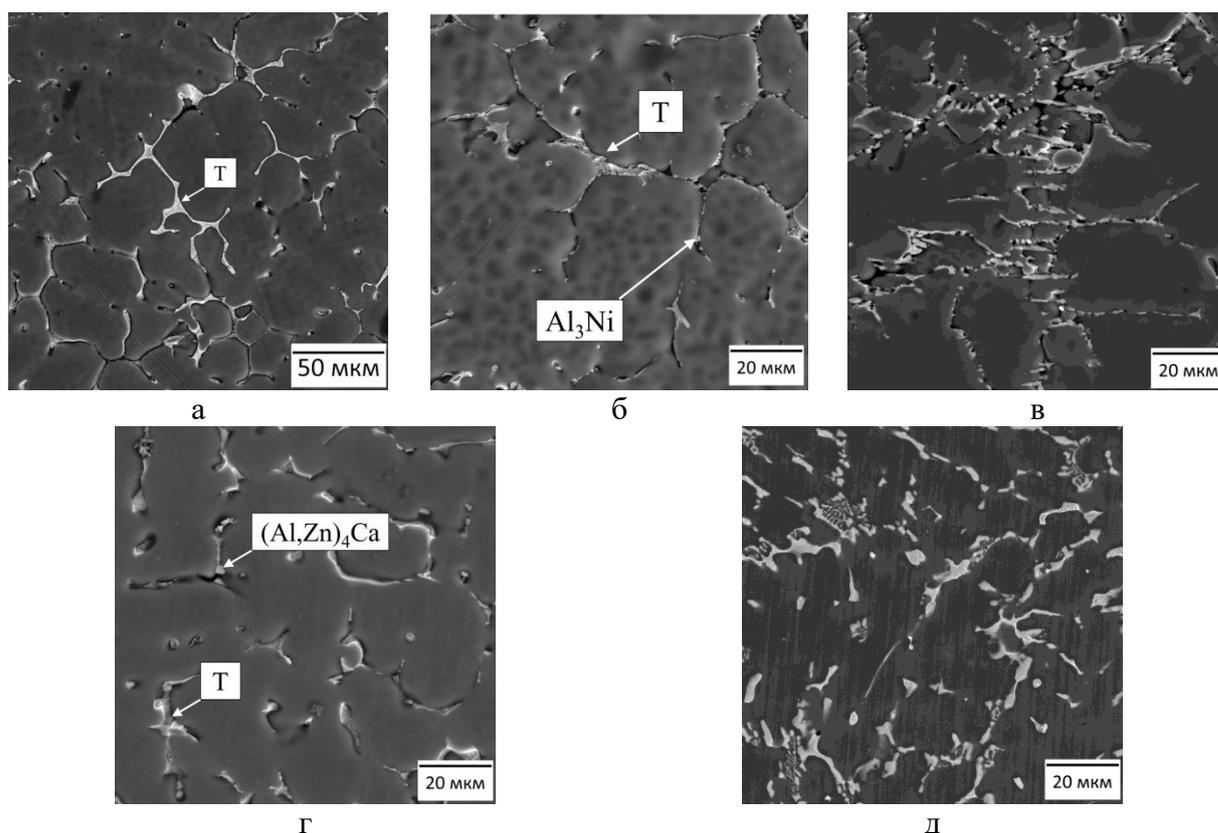


Рисунок 5.1 – Микроструктуры сплавов в литом состоянии: а – Al8Zn3Mg; б – Al8Zn3Mg0,5Ni; в – Al8Zn3Mg2Ni; г – Al8Zn3Mg0,5Ca; д – Al8Zn3Mg2Ca

Фаза Т существенно огрубляет литую структуру, выделяясь в виде прожилок и переплетаясь с эвтектической фазой равновесного происхождения. Такое огрубление связано

с избыточным содержанием цинка и магния, которое в 1,5 раза больше, чем в сплавах, рассмотренных в главе 4. В таком случае, очевидно, что при 8%Zn и 3%Mg разработать сплавы, имеющие высокие характеристики в литом состоянии, представляется невозможным. В то же время видно, что в отличие от сплавов с никелем, сплав с кальцием имеет более дисперсную литую структуру, что может быть связано с более низким содержанием Т фазы за счет распределения цинка не между двумя, а между тремя структурными составляющими, что было подробно объяснено в разделе 3.1. Количество интерметаллидов в сплавах с кальцием в два раза больше, что дает полагать, что в случае сфероидизации такая структура способна препятствовать зернограничным выделениям.

После обработки по режиму R1 в сплавах Al8Zn3Mg, Al8Zn3Mg0,5Ni и Al8Zn3Mg0,5Ca происходит растворение Т фазы (рис. 5.2).

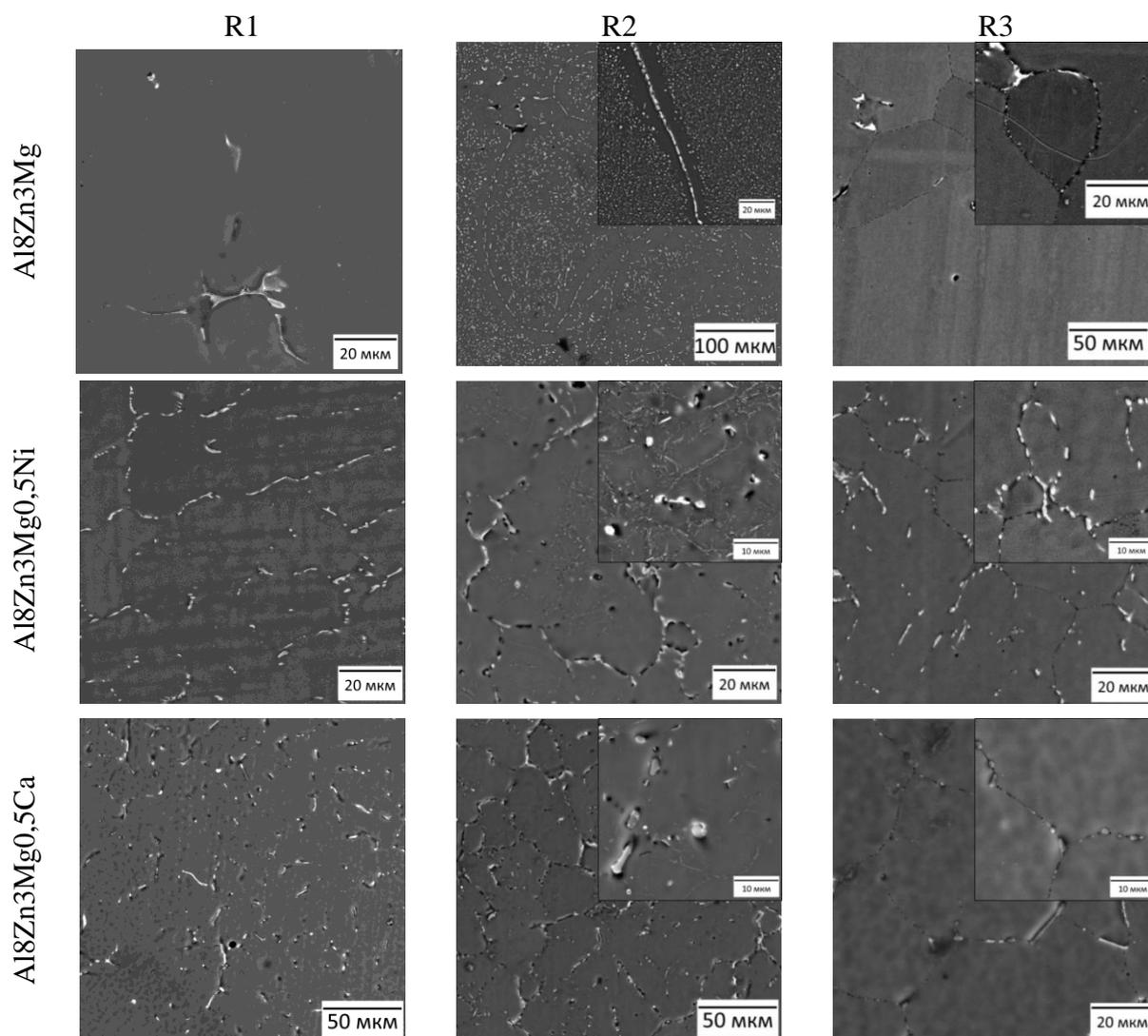


Рисунок 5.2 – Микроструктуры сплавов Al8Zn3Mg, Al8Zn3Mg0,5Ni и Al8Zn3Mg0,5Ca, обработанных по режимам R1, R2 и R3

Структура отличается от литой и содержит сфероидные включения интерметаллидов равновесного происхождения. Такая структура похожа на тип структуры деформируемых сплавов 6000 серии, где аналогичный вид принимает Fe-содержащая фаза Al_8FeSi_2 [9]. То есть, вероятно, такие сплавы будут иметь высокую пластичность. Напротив, после симуляции условий выделения зернограничных выделений, они наблюдаются во всех структурах сплавов. Особенно они заметны в базовом сплаве. Ширина выделений составляет ~ 1 мкм как для вторичных выделений (режим R2), так и стабильных выделений, образовавшихся после перестаривания (режим R3). После обработки по режиму R2 обнаруживаются внутризеренные вторичные выделения, которые имеют аналогичный размер. Как в сплаве с никелем, а так и с кальцием аналогичные выделения имеют субмикронный размер (~ 500 нм). Сплавы, содержащие 2% эвтектикообразующего элемента, не содержат зернограничных выделений (рис. 5.3).

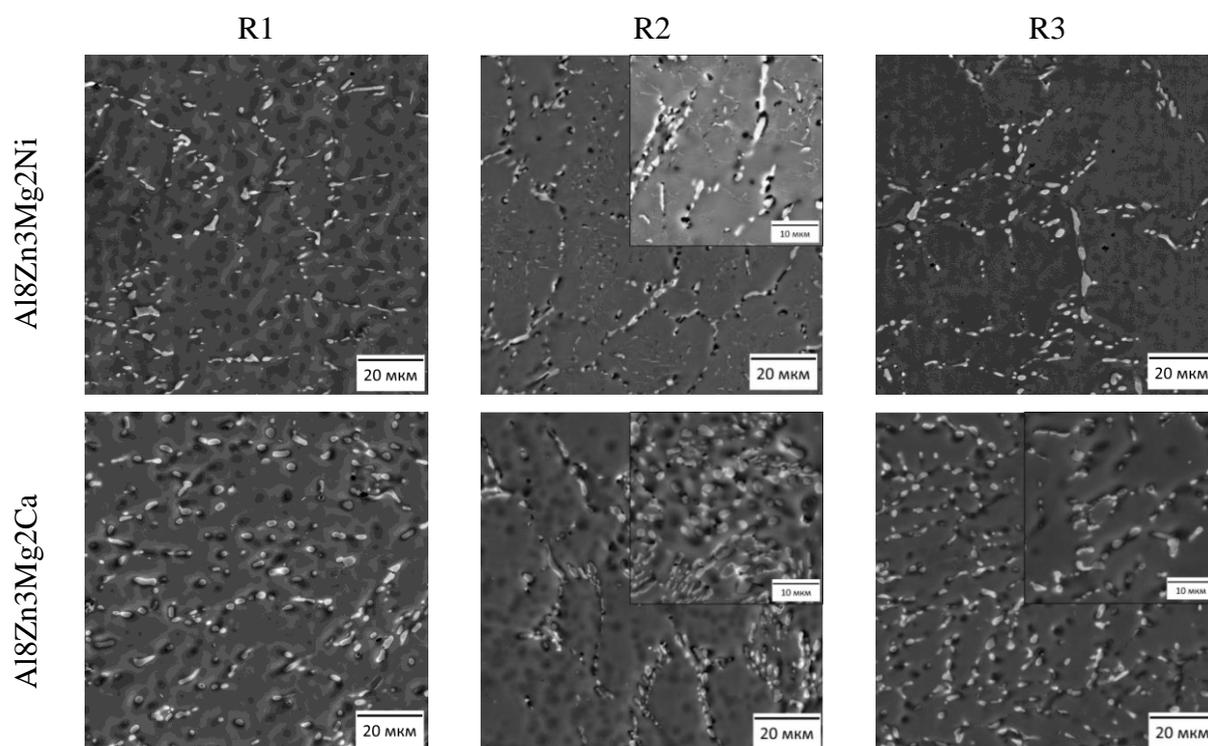


Рисунок 5.3 - Микроструктуры экспериментальных сплавов $Al_8Zn_3Mg_2Ni$ и $Al_8Zn_3Mg_2Ca$, обработанных по режимам R1, R2 и R3

В этих сплавах наиболее наглядно наблюдаются последствия второй степени гоменизационного отжига, в результате которой все включения приняли компактную сфероидную морфологию. В результате симуляции выделения вторичных выделений в сплаве с 2%Ni они выявляются в виде штрихов и точек размером до 2 мкм в середине дендритных ячеек (Al), в то время как таких выделений в сплавах с кальцием не наблюдается. В то же

время после обработки по режиму R3 стабильные выделения, имеют крайне малый размер, в результате чего структура схожа с картиной, полученной в закаленных сплавах.

По результатам эксперимента можно сделать вывод о высокой эффективности кальция при обеспечении равномерности распределения вторичных выделений цинк- и магний-содержащей фазы. Показано, что и никель, и кальций способствуют снижению размеров этих выделений. Особенно благоприятна концентрация кальция 2%, которая, наиболее способствует равномерному распределению вторичных частиц, в результате чего их размер крайне мал для выявления способом сканирующей электронной микроскопии. Данные факты имеют значение применительно к термоупрочняемым литейным сплавам, например, получаемым способами горячей штамповки, в результате чего происходит выделение вторичных фаз, а также применительно к изделиям, работающим в условиях длительного нагрева, в результате чего возможно перестаривание.

5.2 Структура и свойства кокильных отливок из сплавов на основе системы Al-8%Zn-3%Mg

Термообработку по режиму R2 проводили применительно к сплавам, содержащим 0,5%Fe и 0,5%Si, в частности сравнивали микроструктуры сплавов Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si и Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si. Ранее эти сплавы рассматривались в разделе 3.2.4, где показано, что они способны упрочняться в результате закалки и старения, а также отмечено, что структура сплава с кальцием после гомогенизационного отжига достаточно дисперсна.

Как видно из микроструктур, представленных на рисунке 5.4в структуре сплава Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si зернограничных выделений не наблюдается, но вторичные выделения располагаются в центре дендритных ячеек, и их размер достигает 2 мкм. С добавкой в этот сплав 1%Ca фрагментация интерметаллидных фаз привела к значительному снижению размеров вторичных выделений. Они, как и в структуре сплава Al8Zn3Mg2Ca (см. раздел 5.1), обработанного по аналогичному режиму, не выявляются способом СЭМ.

Сплавы Al8Zn3Mg, Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si и Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si были получены в виде прутковых заготовок по ГОСТ1583-93, из которых были выточены образцы на механические испытания. Термообработка проводилась по режимам T4 (450 °C, 3ч+520 °C, 3ч/вода, вылеживание при комнатной температуре 7 суток) и T6 (450 °C, 3ч+520 °C, 3ч/вода, искусственное старение по режиму 175 °C, 3ч/воздух). Эти режимы обработки, согласно данным раздела 3.2.4, обеспечивали значения твердости для первого сплава 142 и 205 HV, для второго - 144 и 192 HV, для третьего - 140 и 195 HV. Микроструктуры сплавов в состояниях T4 и T6 представлены на рисунках 3.37 и 5.2.

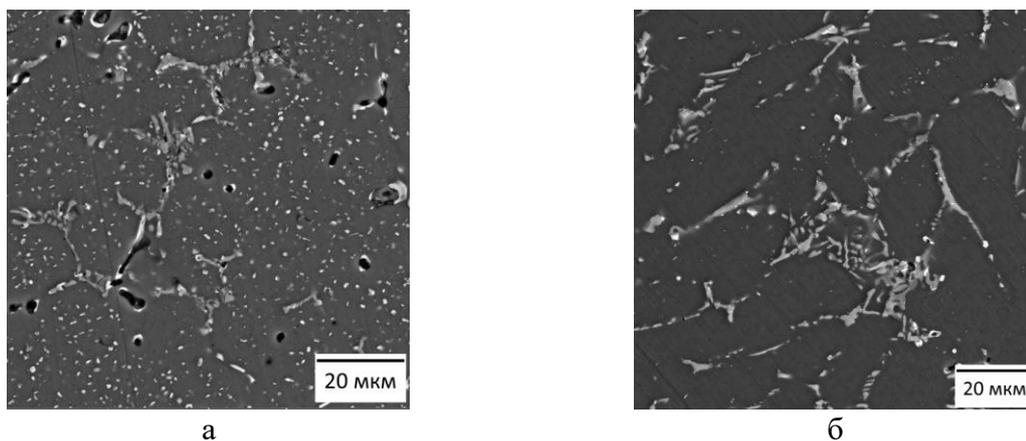


Рисунок 5.4 - Микроструктуры сплавов $\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$ (а) и $\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$ (б), обработанных по режиму R2

Результаты механических испытаний (табл. 5.2) этих сплавов показали, что добавка кальция железа и кремния в данном случае выглядит отрицательно влияющей на пластичность сплава Al8Zn3Mg , который без добавок проявляет в состоянии Т6 пластичность на уровне ~1%, а в Т4 – на уровне 2%. С другой стороны, все полученные значения проявляют отклонения в зависимости от образца. Таким образом, полученные низкие свойства могли стать следствием низкого качества отливки, полученной гравитационной заливкой.

Можно полагать, что, вероятно, свойства удастся повысить за счет оптимизации содержания кремния. Представляется целесообразным использование опыта создания литейных сплавов, не требующих термообработки, а именно использование концентраций кальция и железа, равное 1% и 0,5% соответственно.

Таблица 5.2 – Механические свойства сплавов в виде отливок по ГОСТ1583-93

№	Сплав	Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	Al8Zn3Mg	Т4	389±21	326±8	1,8±0,7
		Т6	498±32	478±20	0,6±0,5
2	$\text{Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si}$	Т4	408±22	326±12	2,7±0,8
		Т6	443±52	-	0,1
3	$\text{Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si}$	Т4	371±24	329±6	0,7±0,1
		Т6	383±17	-	-

В отличие от сплава Al8Zn3Mg0,5Fe , сплав Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe обладает дисперсной литой структурой, эволюция которой после обработки на твердый раствор (450 °С, 3ч+520 °С, 3ч/вода) заключается в сфероидизации интерметаллидных фаз (рис. 5.5). Аналогично сплаву $\text{Al5,5Zn1,5Mg1Ca0,5Fe}$, формирование структуры которого рассмотрено в разделе 4.1, аналогичный сплав на основе матрицы Al-8%Zn-3%Mg имеет структуру, в которой по

границам дендритных ячеек (Al) расположены фазы $(Al, Zn)_4Ca$, $Al_{10}CaFe_2$ и Т. Количество Zn и Mg в твердом растворе после литья составляло 6% и 2,6%.

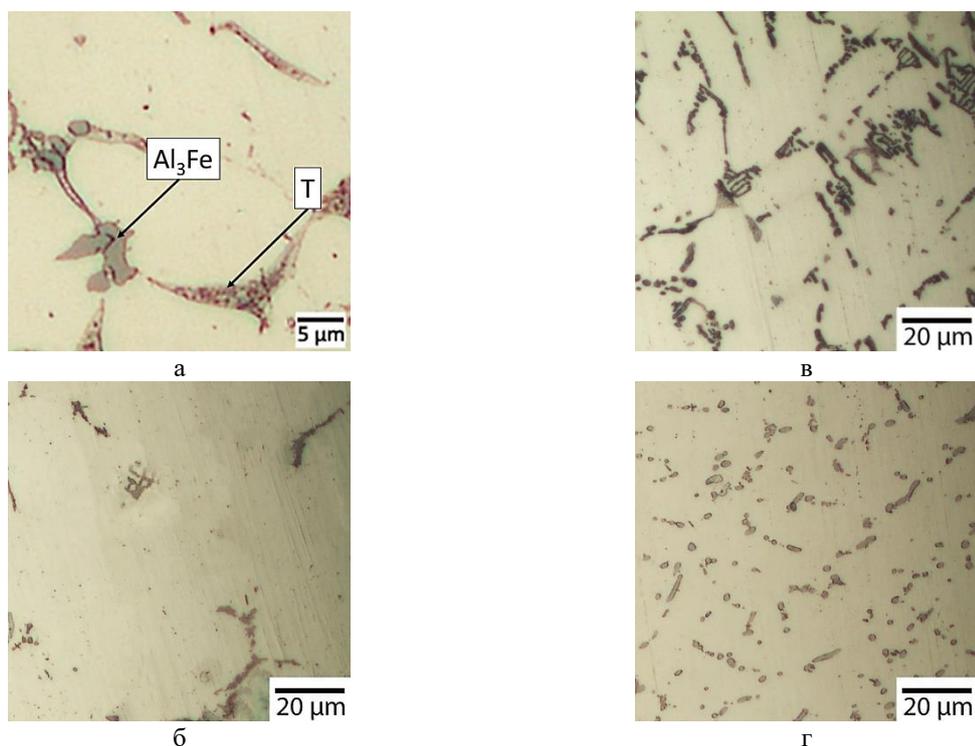


Рисунок 5.5 - Влияние кальция на структуру сплава $Al_8Zn_3Mg_{0,5}Fe$: а – $Al_8Zn_3Mg_{0,5}Fe$ литой; б - $Al_8Zn_3Mg_{0,5}Fe$ после отжига; в – $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe$ литой; г - $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe$ после отжига

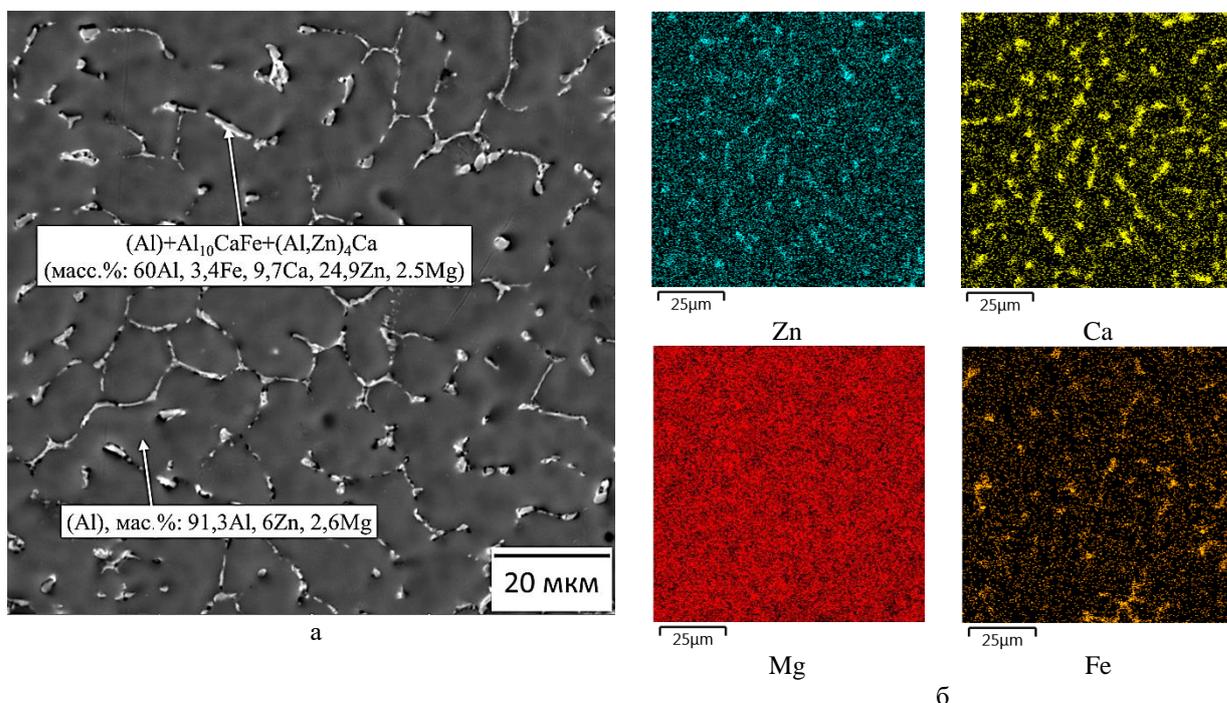


Рисунок 5.6 - Микроструктура сплава $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe$ в литом состоянии: а - СЭМ; б - карты распределения элементов (МРСА)

Вышеуказанный сплав эффективно подвергается старению, что было подтверждено результатами измерения твердости (рис. 5.7а) и УЭП (рис. 5.7б). Максимальный уровень твердости (~192 НВ) вышеуказанного сплава также достигнут при 175°C. Его твердость выше, чем в сплавах, содержащих только кальций примерно на 20 единиц. В то же время, при таком содержании кальция возможно выделение дисперсоидов по границам зерен, что сопровождается снижением пластичности. Такого характера выделений, вероятно, можно избежать при добавлении 2%Ca (обосновано в разделе 5.1). Но сплав Al8Zn3Mg2Ca0,5Fe в данном случае обладает наименьшей твердостью 165 НВ (Т6), что связано с избыточным количеством фазы (Al,Zn)₄Ca. Исходя из этого были подготовлены образцы из сплава Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe, обработанные по режимам Т4 и Т6. Однако механические свойства этих образцов получились также низкими, какие были получены в сплаве с кремнием. В частности, в состоянии Т4 наилучшие свойства составляли $\sigma_b=380$ МПа, $\sigma_{0,2}=337$ МПа и $\delta=0,8\%$, а в состоянии Т6 – 411 и 0,1% (предел текучести не обнаружен).

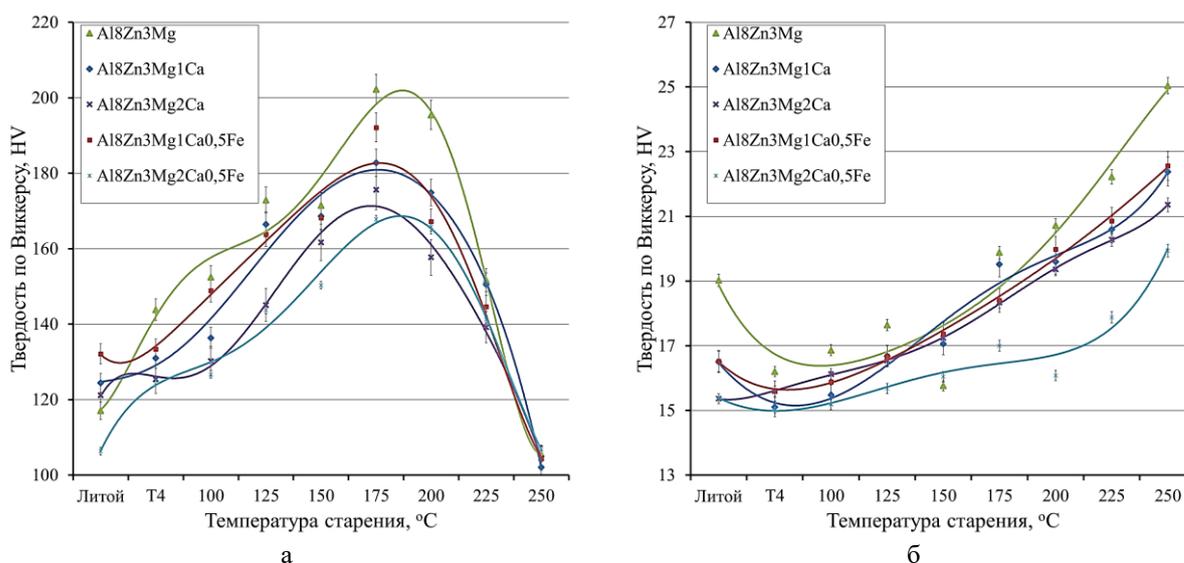


Рисунок 5.7 – Кривые изменения твердости (а) и УЭП (б) в зависимости от режима термообработки

Таким образом, отливки, совместно и отдельно легированные 1%Ca, 0,5%Si и 0,5%Fe, полученные способом гравитационной заливки в кокиль обладают низкими механическими свойствами, в то время как структуры сплавов были дисперсные. Данные результаты можно связать с наличием зернограничных выделений, не выявленных способом СЭМ, а также с низким качеством отливок, в частности, вероятным наличием неконтролируемой микропористости, образованной из-за значительного количества неравновесной эвтектики. Путем решения этой проблемы может стать корректировка состава сплава в сторону уменьшения цинка и магния, например, до уровня 6,5% и 2,5%.

5.3 Перспективные композиции для литья в разовые формы

Литье в разовые формы считается одним из наиболее распространенных способов получения фасонных отливок из алюминиевых сплавов благодаря возможности получения сложных конфигураций деталей с поднутрениями. Условия кристаллизации в разовой форме значительно отличаются от кристаллизации в металлической форме, что обусловлено меньшим теплоотводом от металла к стенкам формы. Соответственно скорость охлаждения ниже, и присутствует риск разрастания интерметаллидов.

Полученные отливки (рис. 5.8) характеризовались удовлетворительным качеством поверхности и цветами побежалости. Видимых дефектов (например, пористости) не обнаружено, что свидетельствует о достаточной газопроницаемости формы и чистоте выполненного эксперимента.



Рисунок 5.8 – Общий вид отливок, полученных способом литья в разовые формы

Единственные опубликованные исследования о получении отливок из сплавов на основе системы Al-Zn-Mg с добавками эвтектикообразующих элементов, посвящены никалину AZ6NF (АЦ6Н0,5Ж) [166]. Показана возможность получения качественных малогабаритных фасонных отливок способом заливки сплава в разовую форму, напечатанную на аддитивной машине. Однако представленные в работе структуры не позволяют полноценно оценить формирование структуры никалина и выявить все формируемые структурные составляющие. В данной работе первоначально опробовали получение сплава $Al_{17}Zn_3Mg_{0,7}Ni_{0,55}Fe_{0,15}Zr$. Данный сплав представляет собой классический высоколегированный никалин по ГОСТ4784-2019. Однако полученная структура получилась неудовлетворительной. В ней содержатся интерметаллиды фазы Al_9FeNi , размер которых местами превышает 50 мкм, а также прожилки фазы Т, которые отличаются светлым цветом (рис. 5.9а). Методом МРСА в структуре также были обнаружены включения стабильной фазы Al_3Zr , что стало следствием слишком малой скорости охлаждения (рис. 5.9б).

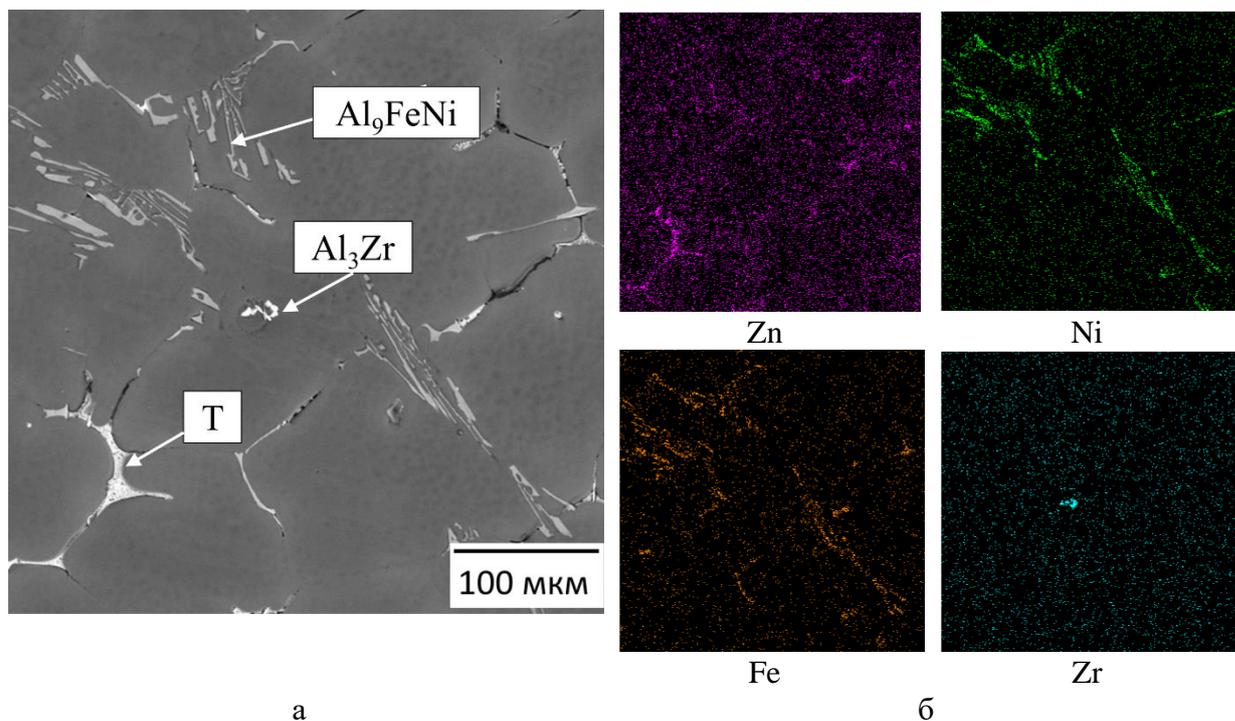


Рисунок 5.9 - Микроструктура сплава $Al_7Zn_3Mg_{0,7}Ni_{0,55}Fe_{0,15}Zr$ в литом состоянии (литье в разовые формы): а – СЭМ; б – карты распределения элементов (МРСА)

Полученные результаты показывают необходимость корректировки количества эвтектикообразующего элемента и железа. В качестве оптимизированных составов были получены сплавы типа никалин $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ni_{0,2}Fe$ и композиция с кальцием $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ca_{0,2}Fe$. Видно, что соотношение эвтектикообразующего элемента и железа составляет 2/1, что должно обеспечить в структуре отсутствие иглообразных включений фазы Al_3Fe . Особенно это актуально для Ca-содержащего сплава, характер кристаллизации которого зависит от скорости охлаждения (описано в разделе 3.2).

Полученные структуры оптимизированных сплавов получились дисперснее, чем структура никалина, представленная на рис. 5.9. Никалин оптимального состава в литом состоянии также содержит интерметаллиды фазы Al_9FeNi компактной морфологии и T фазу (рис. 5.10а). Оптимальный сплав с кальцием, напротив содержит помимо интерметаллидов с кальцием, заметные иглообразные включения фазы Al_3Fe (рис. 5.10б). Тем не менее, после гомогенизационного отжига все присутствующие интерметаллиды фрагментировались с частичной сфероидизацией (рис. 5.10в, г). Более того, видно, что сфероидизация прошла более полно именно в сплаве $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ca_{0,2}Fe$, в то время как в сплаве $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ni_{0,2}Fe$ интерметаллидные фазы местами выявляются в виде конгломератов мелких включений размером 5-10 мкм.

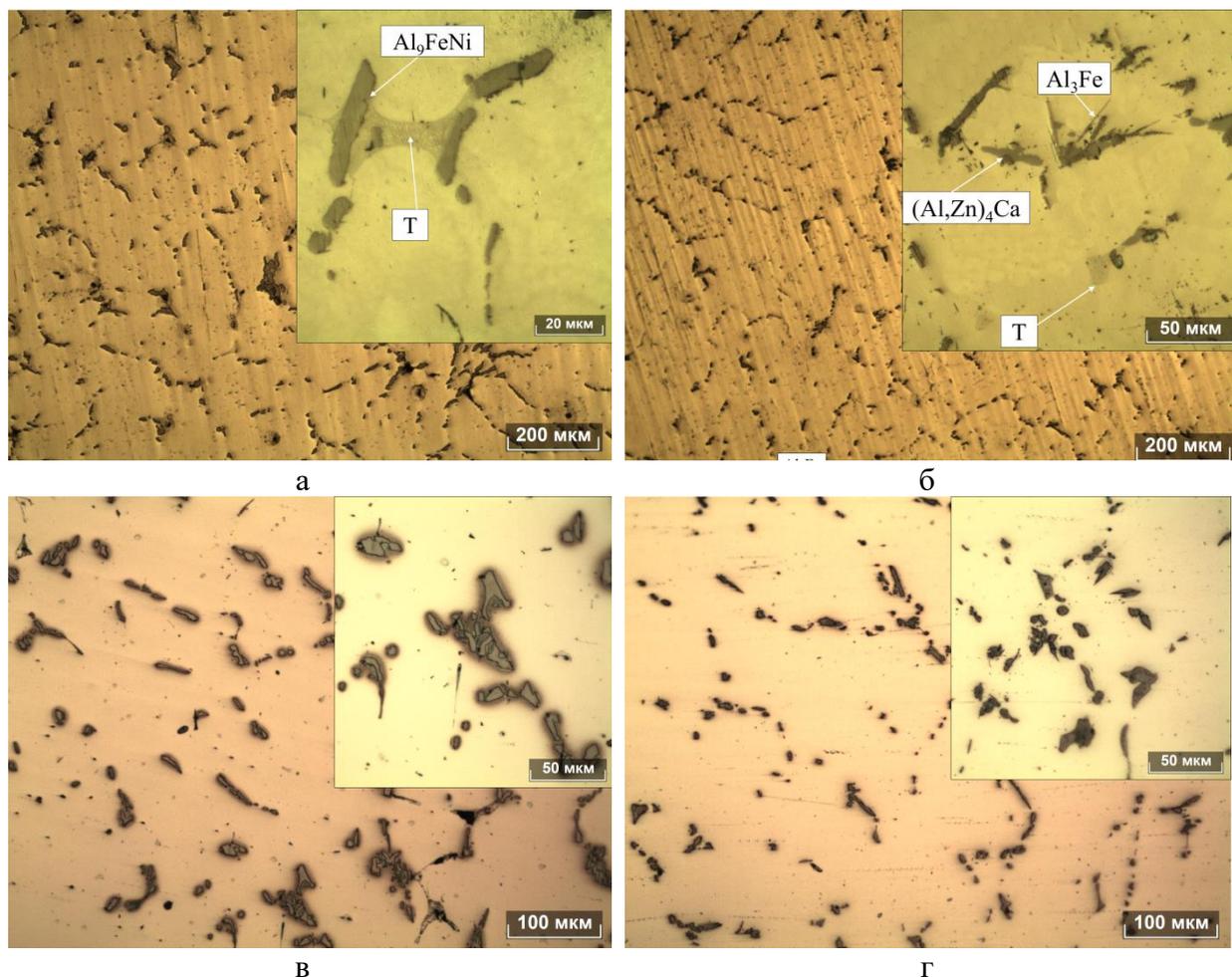


Рисунок 5.10 – Микроструктуры отливок после литья в разовые формы: а - $\text{Al}_{6,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}$ литой; б - $\text{Al}_{6,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}$ после отжига; в - $\text{Al}_{6,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}$ литой; г - $\text{Al}_{6,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}$ после отжига

В конечном итоге было показано, что на базе систем Al-Zn-Mg-Ni-Fe и Al-Zn-Mg-Ca-Fe возможно создание термоупрочняемых сплавов для литья в разовые формы. С одной стороны, для снижения размера интерметаллидных фаз, целесообразно снижение количества легирующих элементов. С другой стороны, решением также может являться создание технологических условий повышенного теплоотвода, например, способом помещения разовой формы в стальной короб и засыпка в него металлической дроби.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

Эксперименты, которым была посвящена глава 5, были сосредоточены на сплавах, основу которых составляет матричная система Al-8%Zn-3%Mg. Показано, что все сплавы эффективно упрочняются в результате обработки на твердый раствор и последующего старения. Было исследовано изменение характера распределения частиц Т фазы в виде

вторичных частиц и стабильных выделений вследствие добавок никеля и кальция, а также совместно кальция, железа и кремния. Изучены структура и свойства сплавов с кальцием и никелем, в виде отливок, полученных литьем в постоянные формы и литьем в разовые формы (ХТС). На основании результатов были сделаны следующие ключевые выводы:

1. В сплавах, содержащих 8%Zn и 3%Mg, фаза Т выделяется в виде прожилок грубой морфологии, что обуславливает необходимость проведения термообработки. Симуляционные эксперименты создания условий образования вторичных частиц и стабильных выделений этой фазы показали, что в отсутствие эвтектикообразующих элементов эти включения выделяются в виде сплошных зернограничных цепочек. С добавкой 0,5% Ca(Ni) размер этих цепочек снижается до субмикронного уровня, а с добавкой 2% Ca(Ni) частицы Т фазы равномерно распределяются внутри зерен.

2. Показано, что аналогичного эффекта удастся добиться также в сплаве, содержащем 0,5%Fe и 0,5%Si (без кальция). Вторичные частицы внутри зерен имеют крупный размер относительно выделений в сплаве $Al_{18}Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$, где они не выявляются способом СЭМ.

3. Показано, что при совместном легировании кальцием, железом и кремнием эффективность сфероидизирующего отжига снижается. Тем не менее, в результате отжига по режиму 450°C, 3ч+520°C, 3ч, все интерметаллиды претерпевают фрагментацию. Однако механические свойства кокильных отливок из всех Ca-содержащих сплавов на основе указанной системы (в том числе без кремния) крайне низки ($\sigma_B < 380$ МПа $\delta < 0,5\%$) по сравнению со сплавами без кальция, как в состоянии Т4 так и в состоянии Т6, что, обуславливает необходимость снижения количества цинка и магния или опробования специальных способов литья.

4. Показано, что содержание эвтектикообразующего элемента и железа, оптимальное для литья в постоянные формы (~1% и 0,5% соответственно), не пригодно для сплава, получаемого литьем в разовые формы, что обусловлено малой скоростью кристаллизации и значительным ростом размера интерметаллидов. Композиции никелина $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ni_{0,2}Fe$ и Ca-содержащего сплава $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,4}Ca_{0,2}Fe$ предложены как оптимальные для литья в разовые формы. При таких концентрациях никеля и кальция эвтектические включения фаз Al_9FeNi и $(Al, Zn)_4Ca$ фрагментируются и частично сфероидизируются в результате отжига. Конечная структура сплавов выглядит оптимальной для получения приемлемых механических характеристик.

6 ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

В данной главе будут рассмотрены структура и свойства деформированных полуфабрикатов высокопрочных Ni- и Ca-содержащих сплавов. Акцент будет сделан на формирование структуры в процессе термодиформационной обработки (продольная или РСП), а именно:

- размер, морфология и распределение нерастворимых интерметаллидных фаз;
- характер распределения выделений Т фазы;
- зеренная структура.

На основании результатов будут предложены оптимальные температурные и деформационные режимы для достижения наилучшего сочетания прочности и пластичности, а также даны рекомендации по оптимизации составов сплавов. Основными объектами исследования будут сплавы типа никалин AZ6NF и Ca-содержащие сплавы системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Si, содержащие 8%Zn и 3%Mg.

6.1 Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из высокопрочных никалинов

Несмотря на присутствие сплава AZ6NF в новом стандарте на деформируемые алюминиевые сплавы и его опробование на мощностях компании РУСАЛ, крайне мало публикаций посвящено изучению эволюции структуры и механических свойств этого материала в процессе термодиформационной обработки. С этой целью были получены плоский слиток из сплава $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe_{0,15}Zr$ и цилиндрический слиток $Al_{7}Zn_{3}Mg_{0,7}Ni_{0,55}Fe_{0,15}Zr$, которые были подвергнуты плоской (продольной) и радиально-сдвиговой прокатке.

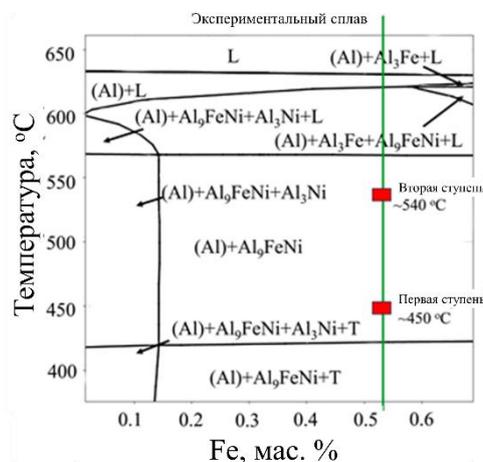
6.1.1 Влияние продольной прокатки

Листовой прокат из никалина $Al_{6,5}Zn_{2,5}Mg_{0,6}Ni_{0,5}Fe_{0,15}Zr$ получался согласно схеме, представленной на рисунке 2.9а. На каждой стадии процесса была изучена микроструктура, измерены твердость и удельная электропроводность. Механические свойства сплава оценивались после обработок по режимам Т (закалка в воде с 450°C и вылеживание в течение 7 суток) и Т1 (старение по режиму 120°C, 3 часа+160°C, 3 часа после закалки с 450°C). На рисунке 6.1а представлен общий вид исходной заготовки в виде плоского слитка,

горячекатаного листа (~2 мм) и холоднокатаного листа (~0,5 мм). Незначительные разрывы, образовавшиеся в процессе холодной прокатки, были сосредоточены на кромках листа с проникновением не более 4 мм. Такие дефекты обрезались специальными ножницами. Диаграмма состояния (рис. 6.1б) показывает положение сплава и его фазовый состав при температурах нагрева в процессе обработки. Из нее видно, что на этапе гомогенизационного отжига, промежуточного отжига и обработки на твердый раствор фазовый состав отвечает нахождению в равновесии фаз (Al) и Al_9FeNi (при 540°C и 450°C), а при горячей прокатке (400°C), вероятно в структуре находились также включения фазы Т, что тем не менее не препятствовало прокатке.



а



б

Рисунок 6.1 – Вид объектов исследования (а): 1 – слиток; 2 – горячекатаный лист; 3 – холоднокатаный лист; политермический разрез системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe при 6,5%Zn, 2,5%Mg, 0,6%Ni (б)

Структура в литом состоянии состоит из матрицы (Al) и эвтектических фаз: равновесной фазы Al_9FeNi и неравновесной фазы Т. Эти фазы имеют форму прожилок, расположенных вокруг дендритных ячеек (рис.6.2а). Согласно карте распределения элементов (рис.6.2б), цинк и магний частично растворились в матрице (Al) в результате литья, что позволит сократить время изотермической выдержки на первой ступени отжига. Первичных кристаллов Al_3Zr (DO_{23}) не обнаружено, поскольку весь цирконий, по-видимому, растворился в алюминии в процессе кристаллизации. Модификация этой фазы Al_3Zr (L_{12}), как ожидается, будет эффективным средством предотвращения рекристаллизации при прокатке и нагреве под закалку. После двухступенчатой гомогенизации, которая заняла 6 часов, фаза Al_9FeNi имеет компактную морфологию (рис.6.2в) с объемной долей 3,7% и преобладающим размером 1-3 мкм. Вторичные частицы Т-фазы выделились в виде мелких частиц размером менее 1 мкм в центре дендритных ячеек.

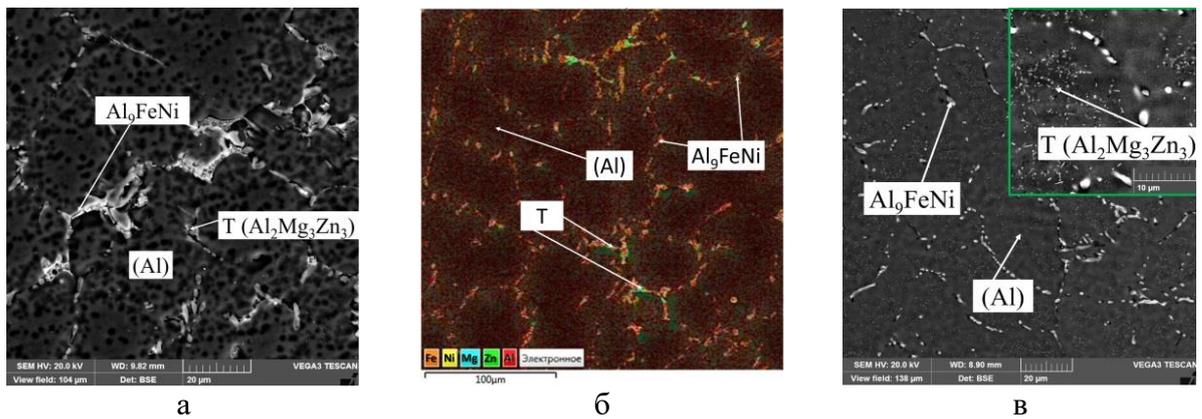


Рисунок 6.2 – Микроструктура сплава AZ6NF: а - литой; б – карта распределения элементов МРСА; в – после гомогенизационного отжига

В результате горячей прокатки (ГП) при 400°C были получены листы с толщиной 1,7 мм (степень обжатия 89% с уширением не более 10%) без дефектов в виде выпуклостей и трещин, годные к дальнейшей холодной прокатке. Микроструктура характеризуется волокнистой текстурой с однородным распределением компактных частиц Al_9FeNi , размер которых составляет 1-2 мкм (рис.6.3а). Фаза Т после цикла нагрев-охлаждение на воздухе при прокатке, а также после промежуточного смягчающего отжига при 450°C претерпевает повторное растворение с последующим выделением вторичных частиц в виде мелких точек с размерами менее 0,5 мкм (рис.6.3б). Явных строчек и зернограничных цепочек интерметаллидных соединений не наблюдается, что благоприятно для дальнейшей деформационной обработки.

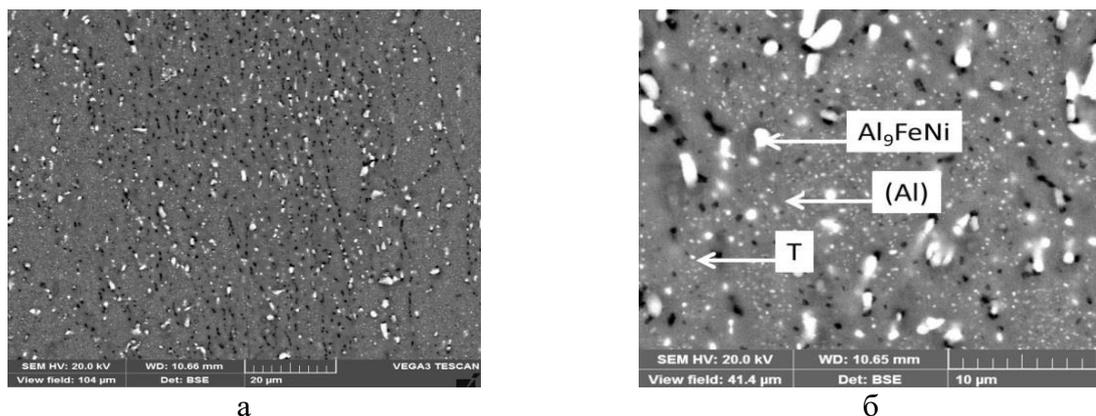


Рисунок 6.3 – Микроструктура сплава AZ6NF: а – ГП; б – ГП+450°C, 1ч/воздух

В результате холодной прокатки (ХП) были получены листы толщиной 0,46 мм, что соответствует степени обжатия 73% (97% относительно исходного слитка). Холоднокатаный лист в исходном состоянии имеет структуру, которая аналогична структуре горячекатаного листа. После закалки и старения по режиму T1 структура (рис. 6.4а), наблюдаемая

методом СЭМ, не меняется: компактные включения Al_9FeNi , равномерно и изолированно распределены по алюминиевой матрице. Как видно из рис. 6.4б в экспериментальном сплаве старение по режиму T1 приводит к формированию равномерно распределенных вторичных выделений размером около 20 нм.

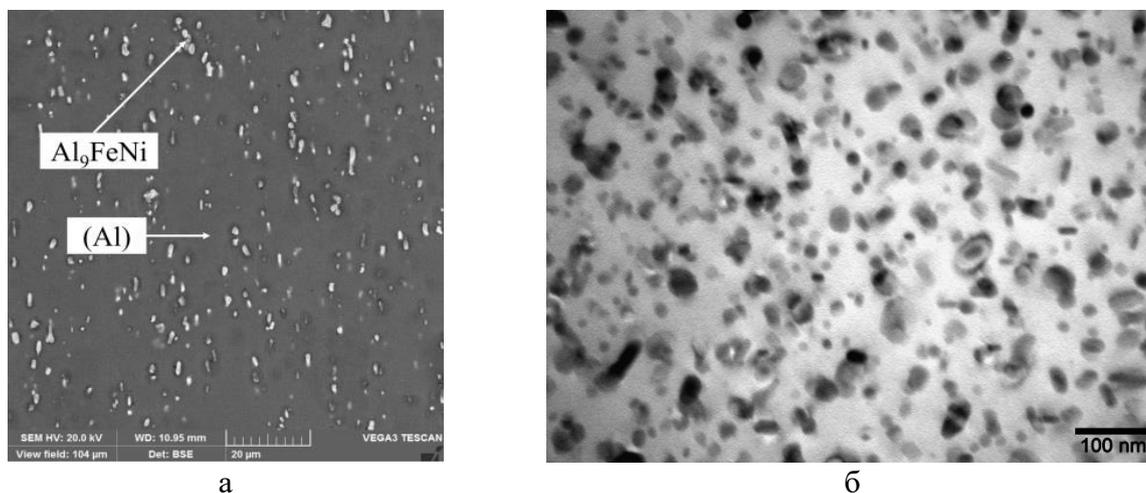


Рисунок 6.4 – Микроструктура холоднокатаного листа из сплава AZ6NF в состоянии T1: а – СЭМ; б – ПЭМ

По результатам измерения твердости и электропроводности (рис. 6.5), видно, что сплав претерпевает циклические структурные изменения в процессе многоступенчатой термомодеформационной обработки. Из-за смены стадий нагрева и охлаждения неоднократно происходят процессы растворения и образования вторичных выделений. В процессе деформации неизбежен упрочняющий наклеп, характеризующийся увеличением плотности дислокаций. По данным [14] это увеличение составляет от 10^7 см^{-2} (для отожженного слитка) до 10^{10} см^{-2} (для холоднокатаного листа). Твердость после ГП составляет 110 HV и снижается примерно на 15HV после промежуточного смягчающего отжига. Холодная прокатка, закалка и старение приводят к последовательному росту твердости. Следует отметить, что рекристаллизационные процессы тормозятся наличием дисперсоидов Al_3Zr . Поэтому зеренная структура остается волокнистой.

Электропроводность сплава в нагартованном состоянии после горячей прокатки, а также после промежуточного смягчающего отжига, существенно возрастает в связи с частичным распадом твердого раствора и отсутствием большого скопления дислокаций. После холодной прокатки наблюдается снижение электропроводности из-за усиления рассеивания электронов проводимости дефектами решетки [14]. В состоянии после старения по режиму T1 упрочнение достигается в основном за счет формирования зон Гинье-Престона. Причем после естественного старения сплавов системы Al-Zn-Mg образуются только зоны

ГП, которые обеспечивают малый прирост прочности. Твердость сплава в состоянии Т составляет более 120 HV, а электропроводность довольно низка, из-за неполного выделения элементов из (Al). В результате искусственного старения Т1 происходят тонкие изменения структуры, связанные с образованием наноразмерных метастабильных фаз. Это позволило добиться максимальных показателей твердости и электропроводности: более 150 HV и 22 МСм/м, соответственно. В этом состоянии упрочнение обусловлено сочетанием максимального дисперсионного твердения (и соответственно максимальным снижением концентраций Zn и Mg в (Al)) и сохранением деформационного упрочнения.

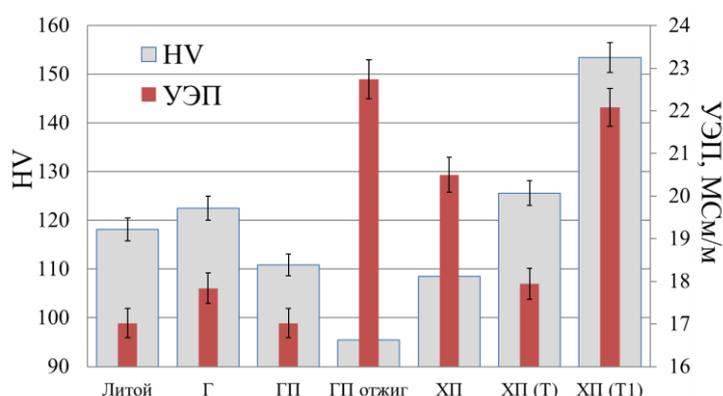


Рисунок 6.5 – Изменение твердости и электропроводности в процессе термомеханической обработки: Г – гомогенизированный; ГП - горячекатаный; ХП - холоднокатаный

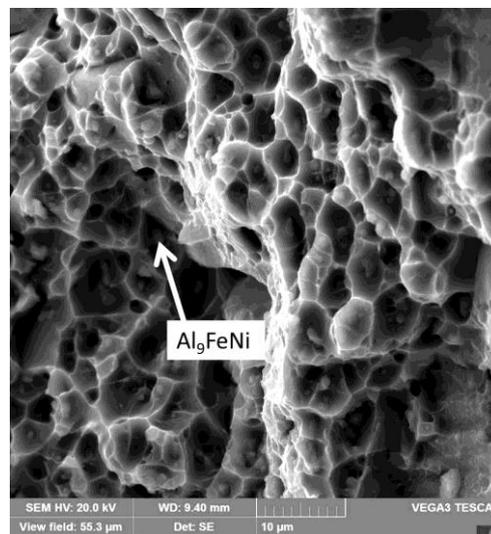
Результаты испытаний на растяжение показали, что никалин имеет хорошее сочетание прочности и пластичности, не уступающее свойствам стандартных сплавов рис 6.6а. Среднеквадратичное отклонение механических свойств в состоянии Т для всех образцов составляет 12,6 МПа от среднего значения для предела прочности (~3% от среднего значения) и 1,8% для удлинения (~20% от среднего значения), а в состоянии Т1 – 7,9 МПа (~1,5% от среднего значения) и 0,6% (~30% от среднего значения) соответственно.

В отличие от сплавов типа В95/В96, склонных к переходу от зонного старения к фазовому при естественном старении, что повышает склонность к коррозионному растрескиванию и снижению пластичности, сплав AZ6NF в состоянии после обработки по режиму Т способен сохранять довольно высокое сочетание прочности и пластичности: выше 400 МПа и 8%, соответственно. После полного искусственного старения данные показатели составляют 536 МПа и 2,2%. Особенно заметна разница значений по пределу текучести: 303 МПа и 509 МПа в состояниях после обработки Т и Т1 соответственно. Из этого следует, что за счет выбора режима старения можно в значительных пределах регулировать механические свойства.

Структура излома разрывных образцов тонколистового проката демонстрирует вязкий мелкоячеистый характер разрушения (рис. 6.6б), свойственный сплавам данной группы [9]. Можно видеть большое количество ямок с размером до 6 мкм, внутри которых находятся частицы фазы Al_9FeNi с размерами 1–2 мкм.

Режим термообработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
T	303	432	8,2
T1	509	536	2,2

а



б

Рисунок 6.6 – Механические свойства холоднокатаных листов из сплава AZ6NF (а) и фрактограмма разрушения образца, обработанного по режиму T1 (б)

Таким образом в разделе установлено, что в результате термомеханической обработки структура деформированных полуфабрикатов из сплава AZ6NF после старения по режимам T и T1 включает в себя дисперсионно-упрочненную алюминиевую матрицу и равномерно-распределенные изолированные частицы Al_9FeNi с размером 1–2 мкм, что обеспечивает сочетание высокой прочности и удовлетворительной пластичности на уровне стандартных высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu

6.1.2 Влияние радиально-сдвиговой прокатки

Данный раздел преследует цель изучить возможность повышения свойств никелина AZ6NF способом применения промышленного метода интенсивной пластической деформации – РСП. Сплав $Al7Zn3Mg0,7Ni0,55Fe0,15Zr$ получался в виде цилиндрического слитка диаметром 60 мм (рис. 6.7а). Несмотря на относительно крупные габариты, в рабочей части заготовки видимые дефекты не обнаружены (рис. 6.7б). Промежуточный контроль осуществлялся на образцах диаметрами 24 мм и 14 мм (рис. 6.7в). Первоначальная попытка прокатки материала при температуре 300°C привела к появлению в прутке

распространенной утяжки (рис. 6.7г), в то время как более высокая температура (450°C) способствовала получению более пластичности и получению малой утяжки на концах прутков с проникновением в глубину не более 20 мм.

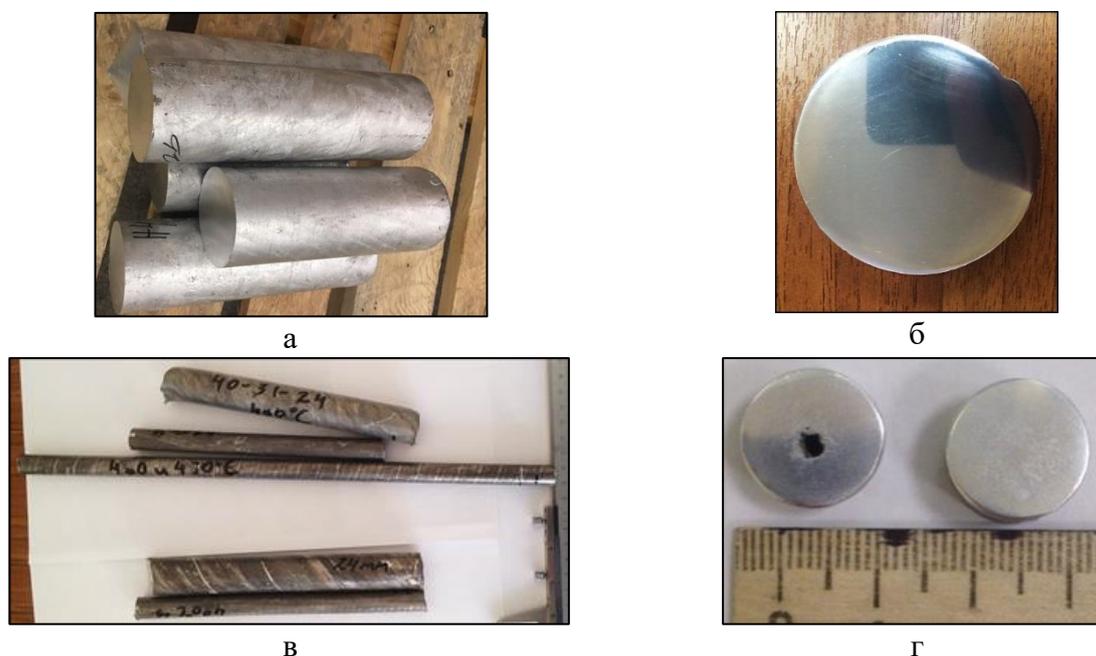


Рисунок 6.7 – Исходный цилиндрический слиток (а, б) и калиброванные прутки из сплава AZ6NF, полученные способом РСП (в, г)

Литая структура и структура после гомогенизационного отжига цилиндрического слитка оказались схожими со структурами, представленными на рисунке 6.2. После высокотемпературного отжига (вблизи равновесного солидуса) преобладающая часть эвтектической фазы Al_9FeNi имеет вид компактных частиц размером 2-6 мкм. РСП позволяет обрабатывать труднодеформируемые сплавы, поэтому в случае присутствия в микроструктуре включений размером до 20 мкм, препятствий для деформации не ожидалось.

На первом этапе объектом исследования был промежуточный пруток после второго прохода диаметром 24 мм, деформированный с коэффициентом вытяжки 2,78. Следует отметить, что в источнике [140] прокатка сплава Д16 при температуре выше 380°C привела к ее разрушению из-за интенсивного роста зерен. В нашем же случае можно полагать, что рост зерен вполне эффективно сдерживают частицы метастабильного варианта фазы Al_3Zr (структура $L1_2$), формирующиеся в процессе высокотемпературной деформации.

Микроструктуры образцов после промежуточного и конечного обжатия исследовались в продольном направлении в центре и на периферии прутка (рис. 6.8). Анализ микроструктуры в продольном направлении вблизи центра образца после промежуточного обжатия показал, что форма и размер эвтектических частиц меняется незначительно по

сравнению с литым состоянием: в ней также присутствуют относительно крупные включения алюминидов (до 15 мкм), различаются границы дендритных ячеек. Влияние прокатки выражено в вытягивании этих границ в продольном сечении, а также в дробленных конгломератах эвтектики. Структура периферийных слоев испытывает сильное влияние процесса РСП. Заметна вытянутость частиц в направлении прокатки, при этом повышается равномерность их распределения. В процессе обработки происходит геликоидальное истечение металла по заданным траекториям с замедлением внешних слоев заготовки и ускорением внутренних. Таким образом, в микроструктуре сплава в состоянии промежуточного контроля после РСП наблюдается неоднородность, что свидетельствует о недостаточности коэффициента вытяжки 2,78 для проработки сечения прутка на всю глубину.

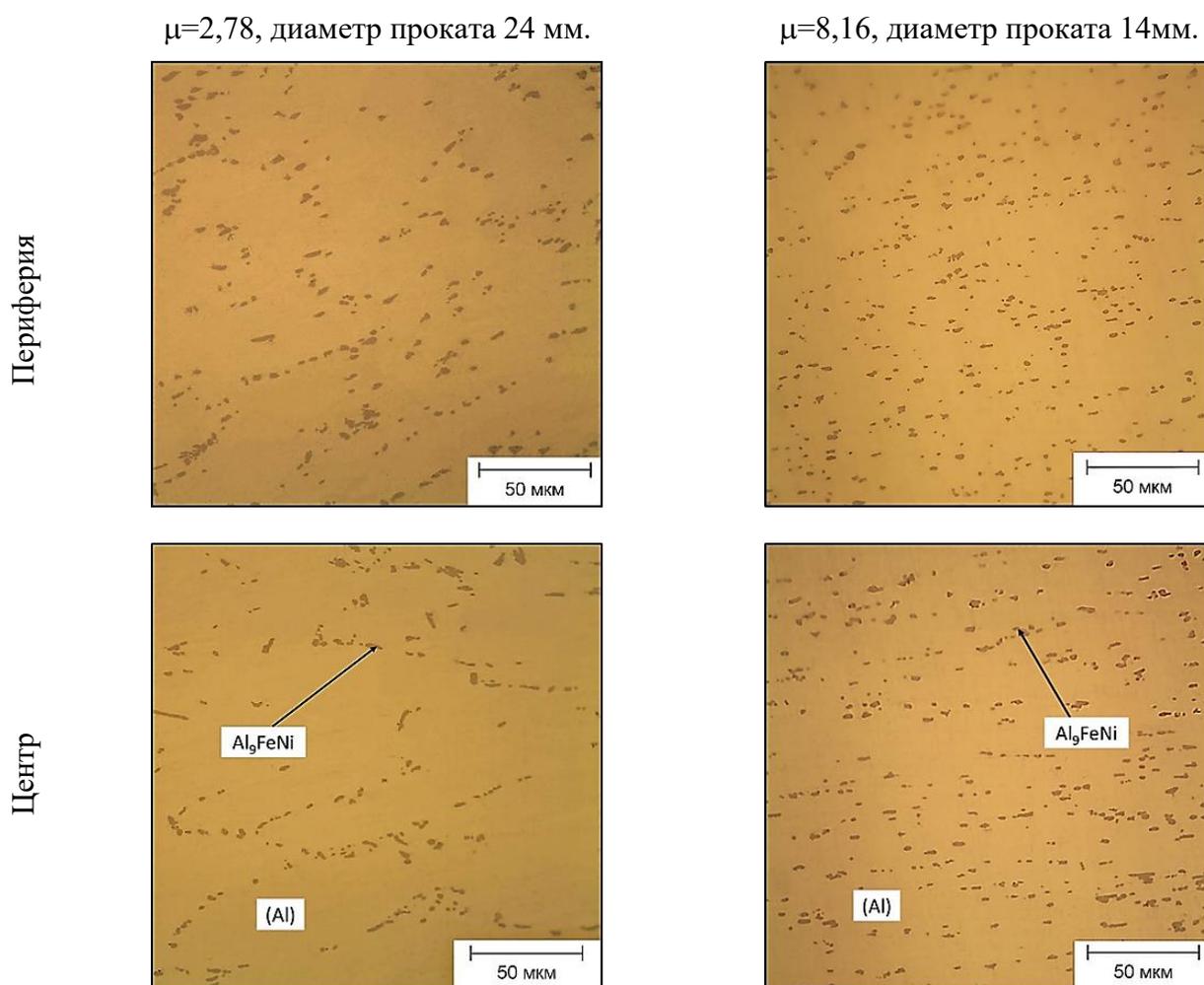


Рисунок 6.8 - Влияние РСП с коэффициентом вытяжки $\mu=2,78$ и $\mu=8,16$ и на микроструктуру сплава AZ6NF в продольном направлении на периферии и в центре прутка.

Еще два прохода позволили получить пруток диаметром 14 мм, достигнув суммарного коэффициента вытяжки 8,16. Важно отметить, что не обнаружено качественных

различий между структурой прутка в состоянии после деформации и после деформации с последующей упрочняющей термической обработкой.

В центральной зоне структуры прутка конечного сечения наблюдается строчечное расположение частиц, ориентированных вдоль оси прокатки. Частицы Al_9FeNi незначительно вытянуты и имеют средний поперечный размер в продольном направлении до 5 мкм и в поперечном до 3 мкм. Крупных включений не обнаружено. В периферийных слоях частицы распределены более плотно, раздроблены сильнее, в частности они имеют относительно равноосный вид со средним размером 2 мкм. Исходя из анализа, несмотря на аналогичное присутствие градиентности от центра к краю сечения, очевидно, что степень однородности структуры в прутке диаметром 14 мм выше, чем в прутке диаметром 24 мм.

Достоверно о равномерности деформации по сечению образца можно судить по результатам исследования зеренной структуры. Из рисунка 6.9 видно, что в центре она характеризуется вытянутостью в направлении прокатки, что свидетельствует о не прохождении рекристаллизации, как в процессе горячей деформации, так и в течение высокотемпературного нагрева до $450^{\circ}C$. Средняя толщина волокон составляет ~ 70 мкм.

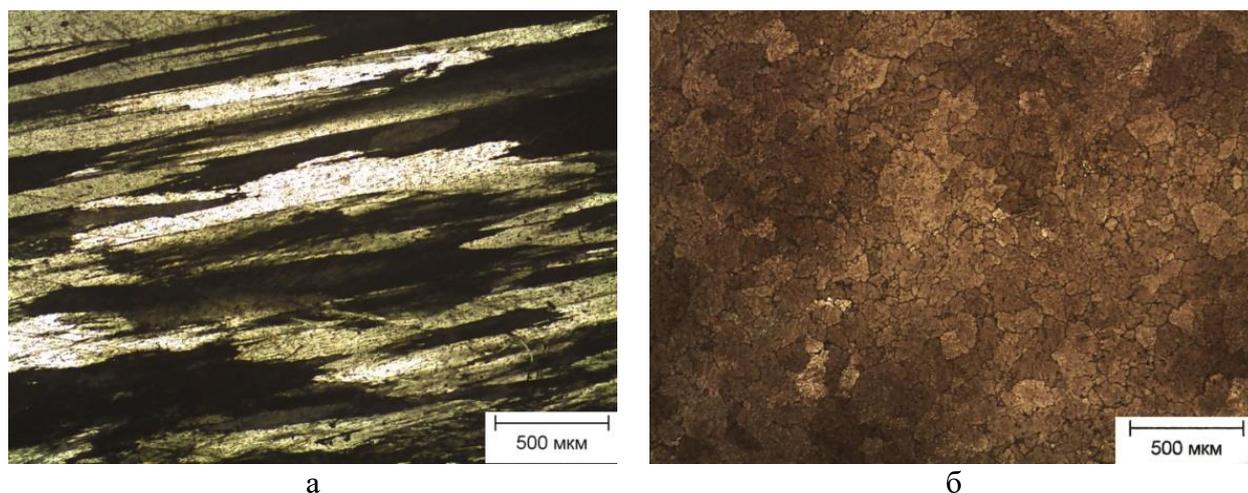


Рисунок 6.9– Зеренная структура в центре прутка 14 мм сплава AZ6NF после обработки по режиму T: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

Предположение о наличие зон с разным пластическим течением металла подтвердилось, что видно из рис. 6.10а. Ширина зоны интенсивной пластической деформации, которая находится на периферии образца, составляет не более 300 мкм. При высоком увеличении видно, что поверхностный слой имеет мелкозернистую рекристаллизованную структуру со средним размером кристаллитов $\sim 10-25$ мкм (рис. 6.10б).

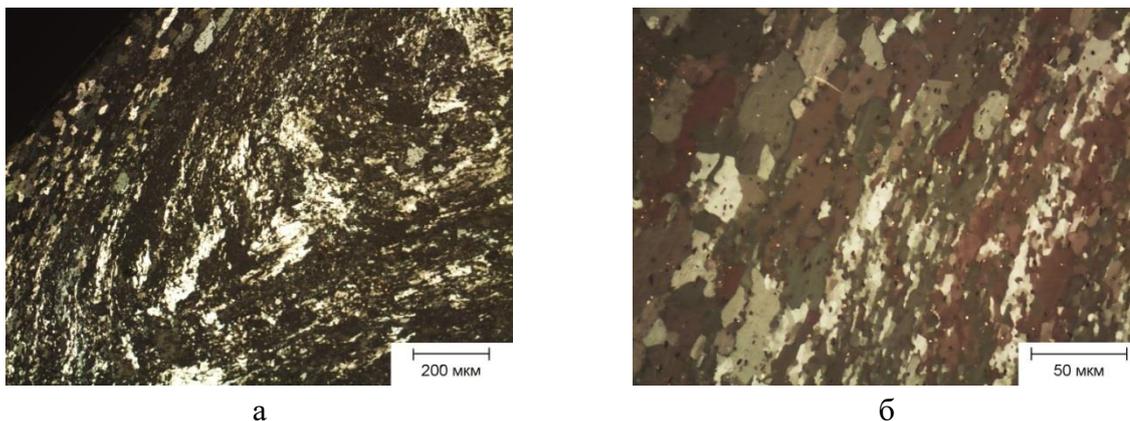


Рисунок 6.10 – Зеренная структура в зоне интенсивной сдвиговой деформации сплава AZ6NF после обработки по режиму Т (в поперечном сечении): а – $\times 100$; б – $\times 500$

В этой области методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) были выявлены зерна субмикронного размера (рис. 6.11а). Как видно из гистограммы распределения по размерам зерен (рис. 6.11б), преобладающее их количество (40% от общего количества зерен) соответствует размеру 3 мкм. При этом присутствует достаточное количество субзерен размером 0,5 мкм (27% от общего количества зерен).

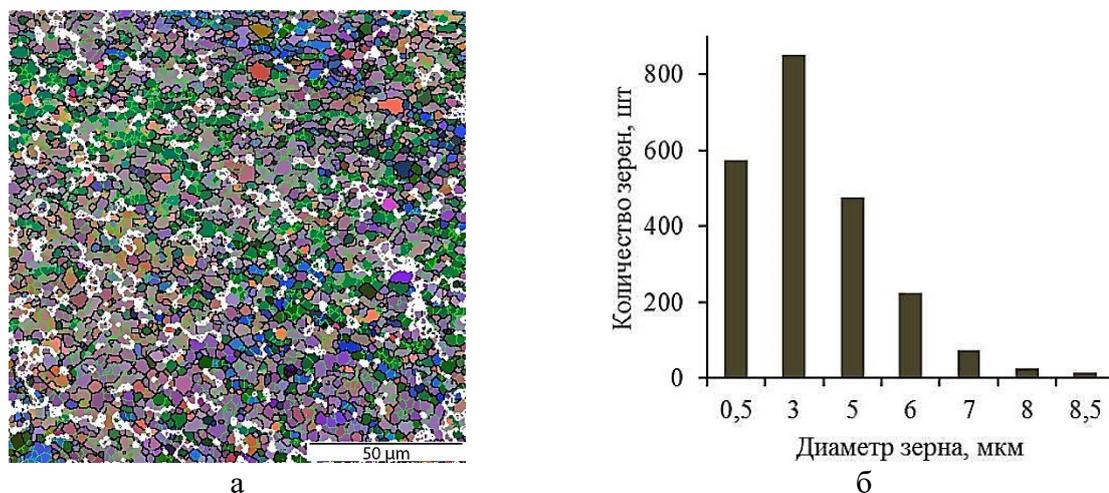


Рисунок 6.11 – Картина EBSD на периферии прутка из сплава AZ6NF после обработки по режиму Т (поперечный): а – общий вид зерен; б – распределение зерен по размеру

Результаты, представленные на рис. 6.12, свидетельствуют о последовательном росте твердости в процессе термомеханической обработки. Рост твердости при переходе от прутка диаметром 24 мм к диаметру 14 мм связан с повышением плотности дислокаций в результате горячего наклепа. Повышение твердости в результате двух проходов $\varnothing 24 \rightarrow \varnothing 17 \rightarrow \varnothing 14$ мм невелико (~ 7 HV), что может быть связано с протеканием процесса динамической полигонизации, который развивается легко благодаря высокой энергии

дефектов упаковки, характерной для алюминия [14]. После старения твердость достаточно высокая: более 150 HV в состоянии Т и более 180 HV в состоянии Т1.

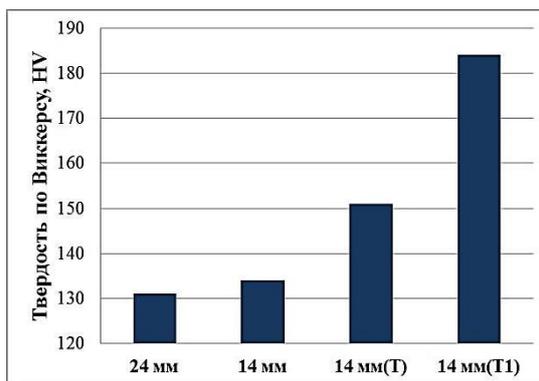


Рисунок 6.12 – Твердость калиброванных прутков в зависимости от коэффициента вытяжки и режима термообработки

Результаты испытаний на растяжение показали, что исследованный сплав после РСП с коэффициентом вытяжки 8,16 в состоянии Т1 имеет стабильные свойства по всей длине полученных из него длинномерных полуфабрикатов. В результате высокой степени деформации и упрочняющей термической обработки получены следующие механические свойства: $\sigma_B=605$ МПа, $\sigma_{0,2}=551$ МПа, $\delta=5,5\%$.

Свойства подтверждают эффективность применения РСП, так как превышают показатели полуфабрикатов из аналогичного сплава, полученных традиционными способами ОМД. Возможности данной технологии в сочетании с особенностями алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-Ni-Fe позволяют получать круглый прокат, способный составить конкуренцию полуфабрикатам из сплавов типа В95, которые получают прессованием.

6.2 Продольная прокатка кальцийсодержащих сплавов

В данном разделе описаны результаты получения и исследования листового проката из деформируемых вариантов Са-содержащих сплавов. Условия получения листового проката соответствовали схеме 2.9а и обобщены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Режимы термомеханической обработки

Обозначение	Режим термомеханической обработки ¹
ТМО-1	ГП+450°С, 1ч/воздух+ХП+закалка и старение
ТМО-2	ГП+450°С, 1ч/печь + ХП+закалка и старение
ТМО-3	ГП+450°С, 1ч/вода+ХП+закалка и старение
ТМО-4	ГП+450°С, 1ч/вода+ХП+старение

¹ГП – горячая прокатка; ХП – холодная прокатка

6.2.1 Структура и свойства горячекатаных листов

Эксперимент был посвящен получению плоского проката по схеме ТМО-1 (рис. 2.9а), температурно-временные режимы в которой аналогичны параметрам, применяемым в никалинах, в частности в разделе 6.1.1. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$, $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$, $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}}$ и $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{2\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}}$. Структуры этих сплавов в литом состоянии были изучены ранее и представлены на рисунках 3.25а ($\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$) и 3.35. Гомогенизационный отжиг по режиму $450^\circ\text{C}, 3\text{ ч} + 520^\circ\text{C}, 3\text{ ч}/\text{воздух}$ привел к растворению и выделению в виде вторичных частиц (не выявляемых способом СЭМ) фазы Т в сплаве $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}$ (рис. 6.13а), укрупнению фаз $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и Mg_2Si в сплаве $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$ (рис. 6.13б) и фрагментации Са-содержащих интерметаллидов в сплавах с кальцием. При этом, очевидно, что в сплаве с 2%Са эта фрагментация прошла в меньшей степени, что выражается в значительном количестве крупных включений фазы Al_2CaSi_2 размером до 50 мкм (рис. 6.13в).

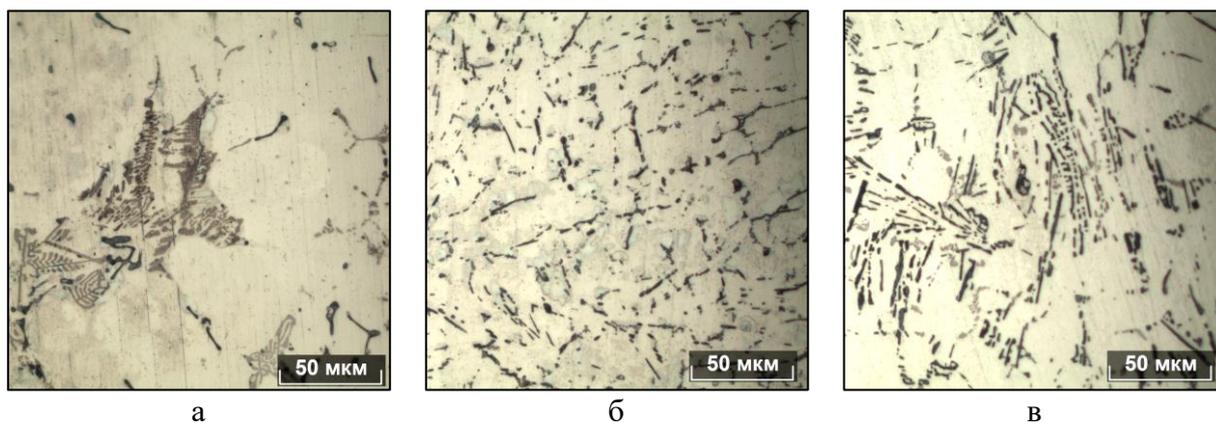


Рисунок 6.13 – Микроструктуры сплавов после гомогенизационного отжига: а – $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$; б – $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{1\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}}$; в – сплав $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{2\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}}$

Наличие такой грубой структуры в гомогенизированной слитке из сплава $\text{Al}_8\text{Zn}_3\text{Mg}_{2\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}}$ привело к разрушению в процессе ГП при достижении степени обжатия 60%, в то время как прокатка других сплавов не вызвала затруднений. В полученных горячекатаных листах отсутствовали видимые дефекты.

Микроструктуры горячекатаных образцов наследуют структуру исходной заготовки. В результате нагрева под прокатку (400°C) и последующего охлаждения на воздухе в горячекатаном состоянии базового сплава содержится значительное количество вторичных выделений, расположенных равномерно (рис. 6.14а). В сплаве с железом и кремнием их количество меньше, но в то же время обнаруживаются кластеры, которые имеют

морфологию, близкую к скелетообразной, которые, вероятно являются включениями раздробившейся фазы Al_8Fe_2Si (рис. 6.14б). В сплаве с 1%Ca наследуется дендритная структура, в частности видны их вытянувшиеся границы (рис. 6.14в).

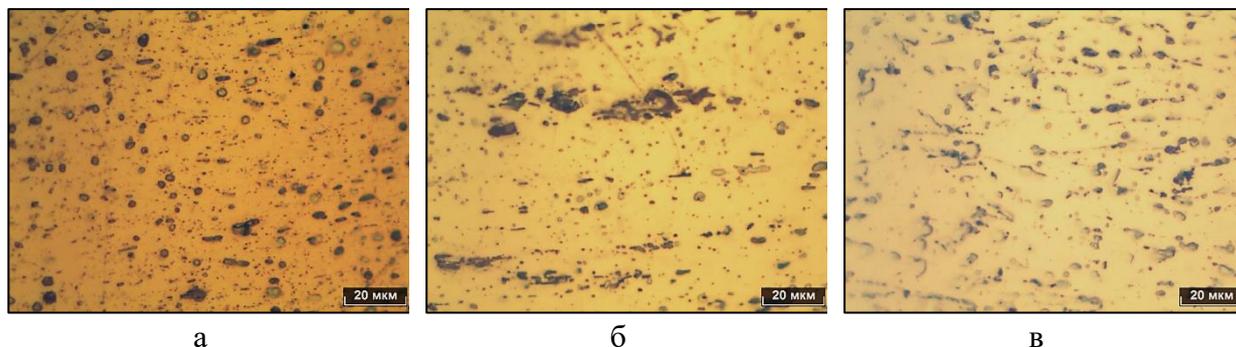


Рисунок 6.14 – Микроструктуры горячекатаных листов из экспериментальных сплавов в нагартованном состоянии: а – Al_8Zn_3Mg ; б – $Al_8Zn_3Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si$; в $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$

Промежуточная термообработка перед холодной прокаткой проводилась при температуре $450^{\circ}C$, что способствует протеканию рекристаллизации и снижения степени горячего наклепа. Перед отжигом заготовки были разрезаны на карточки $\sim 100 \times 100$ мм, которые были распределены на три части, каждая из которых охлаждалась по режимам: на воздухе (ТМО-1), в воде (ТМО-2) и в печи (ТМО-3). Охлаждение на воздухе соответствует режиму, применяемому к никалинам. После охлаждения в воде карточки в течение 10 минут прокатывались при комнатной температуре до толщины 0,5 мм, что предполагало протекание дисперсионного упрочнения при старении сразу в нагартованном материале, в котором высокая плотность дислокаций может способствовать интенсификации процесса. Охлаждение в печи предполагает наиболее жесткий режим, при котором деформации подвергается объем материала, содержащего крупные вторичные выделения Т фазы, часть которых расположена по границам зерен.

Микроструктуры, образцов, обработанных по вышеуказанным режимам, представлены на рисунке 6.15. В результате закалки в воде произошло полное растворение Т фазы, что особенно видно по структуре базового сплава. После охлаждения на воздухе в сплавах без добавок и в сплаве с железом и кремнием видны ее выделения по границам зерен, а в сплаве с кальцием ее выявление затруднительно из-за высокого количества интерметаллидов. После охлаждения в печи все структуры содержат равномерно распределенные включения и выделяющихся зернограницных выделений способом световой микроскопии не наблюдается. Учитывая получение тонколистового проката с заданной степенью обжатия, можно полагать, что вклада в снижение пластичности не внесли ни отмеченные

зернограничные выделения, ни кластеры фаз с железом и кремнием. Данный результат может быть связан с равномерным распределением напряжений в процессе плоской прокатки, что способствовало равномерной нагрузке по телу зерен твердого раствора (Al).

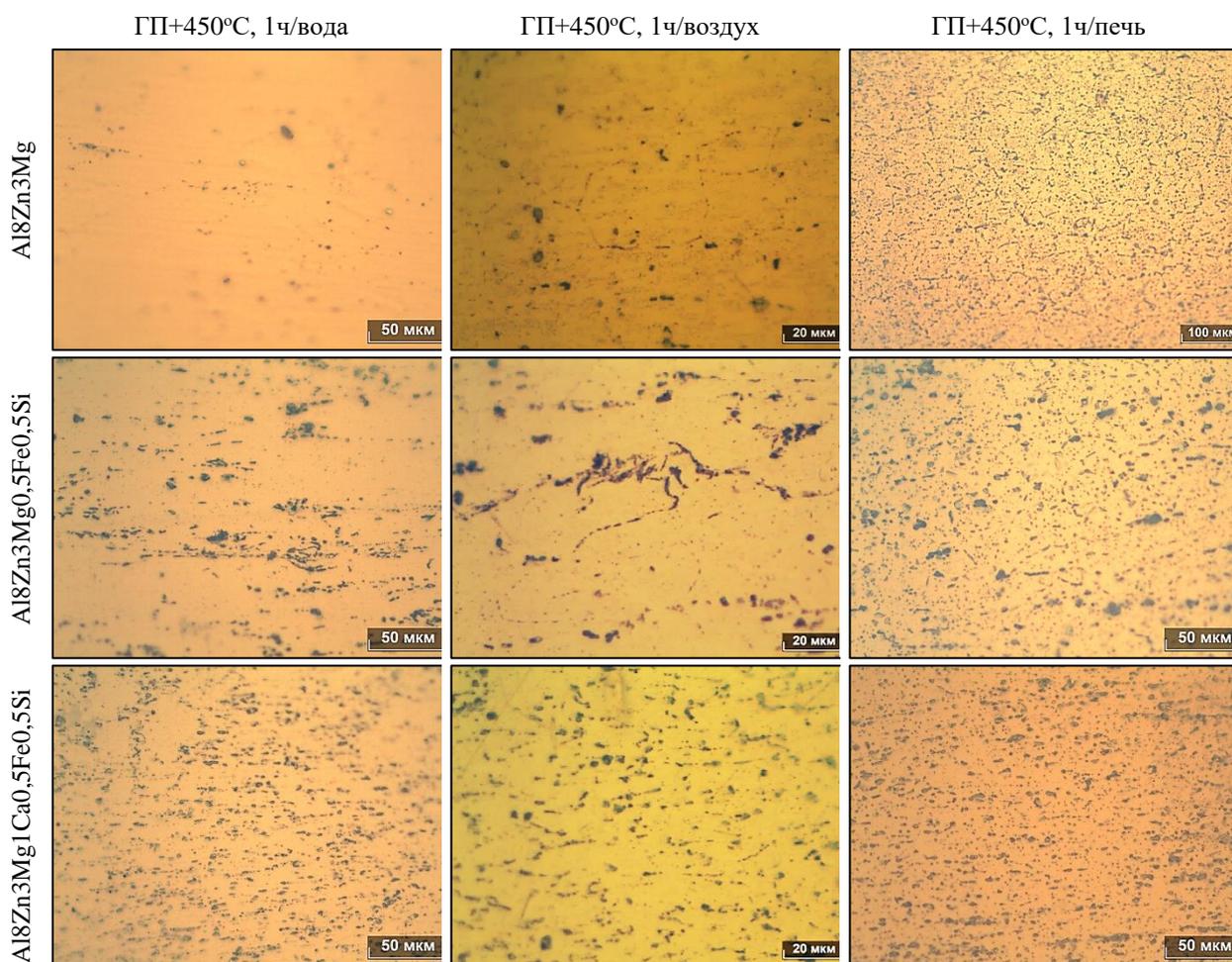


Рисунок 6.15 - Микроструктуры горячекатаных листов из экспериментальных сплавов после отжига

Образцы, обработанные по режиму ТМО-3, представляют интерес с точки зрения изучения характера распределения вторичных выделений Т фазы. Как видно из рисунка 6.16а, в базовом сплаве происходит характерное вторичное выделение частиц по границам зерен, а также в их центре. Видно, что они имеют крупный размер относительно выделений в структуре сплавов с кремнием и железом (рис. 6.16б) и особенно структуры сплава с 1%Ca (рис. 6.16в), где явно видно, что по границам зерен происходит замещение Т фазы Са-содержащей фазой.

Фотографии зеренной структуры сплавов, представленные на рисунке 6.17, свидетельствуют о протекании рекристаллизации в сплаве Al8Zn3Mg после технологического

нагрева до 450°C, в то время как наименее рекристаллизованной выглядит структура сплава Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si.

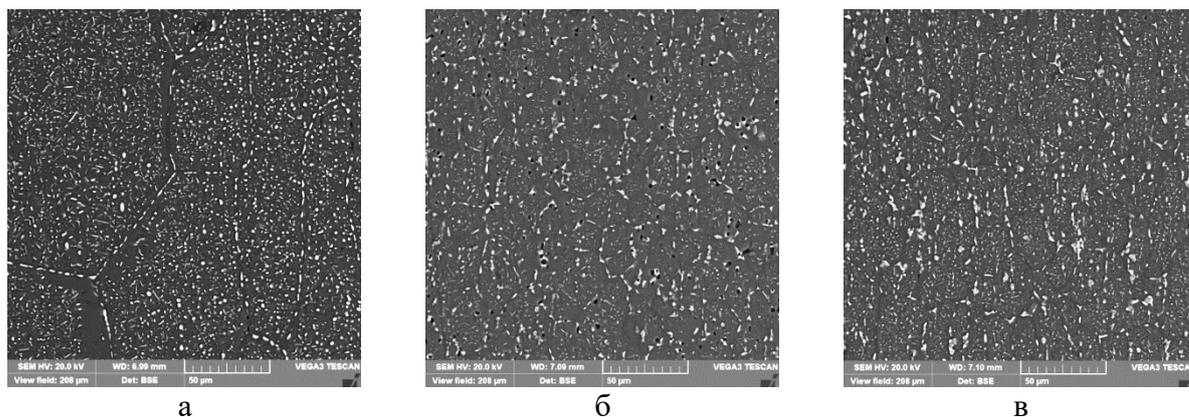


Рисунок 6.16 - Вторичные выделения в структуре горячекатаных листов после обработки 450°C, 1ч/печь: а - Al8Zn3Mg; б - Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si; в - Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si

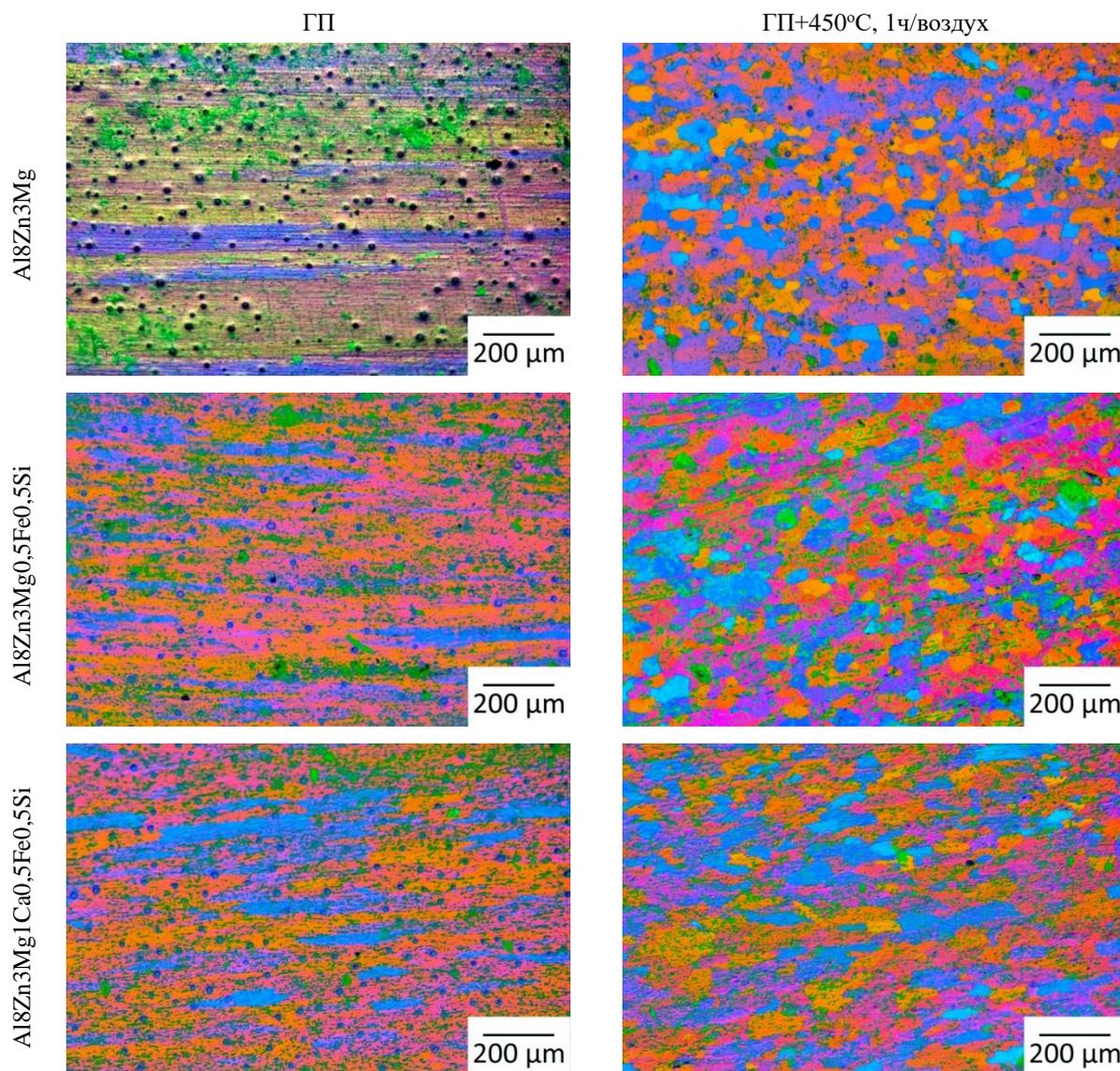


Рис. 6.17. Зеренная структура горячекатаных листов из экспериментальных сплавов

Это можно объяснить наличием в последнем большего количества интерметаллидных фаз и закреплением ими границ кристаллитов, что может стать фактором, способствующим упрочнению. Горячекатаные листы в исходном состоянии имеют твердость в пределах ~100-120 HV (рис. 6.18а). При этом характер упрочнения определяется характером распределения выделений Т фазы, так как охлаждение на воздухе приводит выравниванию твердости на уровне ~120 HV. Аналогично значения твердости одинаковы после охлаждения в печи ~75 HV. Небольшое преимущество по твердости (~15 HV) сплава с кальцием выявляется в листах, прошедших обработку по режиму Т, что, вероятно связано с ускорением выделения зон ГП из-за присутствия интерметаллидных фаз, являющихся местами стока вакансий. В процессе искусственного старения сплав с кальцием достигает наибольшего упрочнения при 200°C, в то время как другие сплавы достигли пика при 150°C (рис. 6.18б). Максимальная твердость Ca-держущего сплава составляет ~180 HV, что говорит, о перспективах его использования в горячекатаном состоянии (например, при получении изделий способами горячего формования).

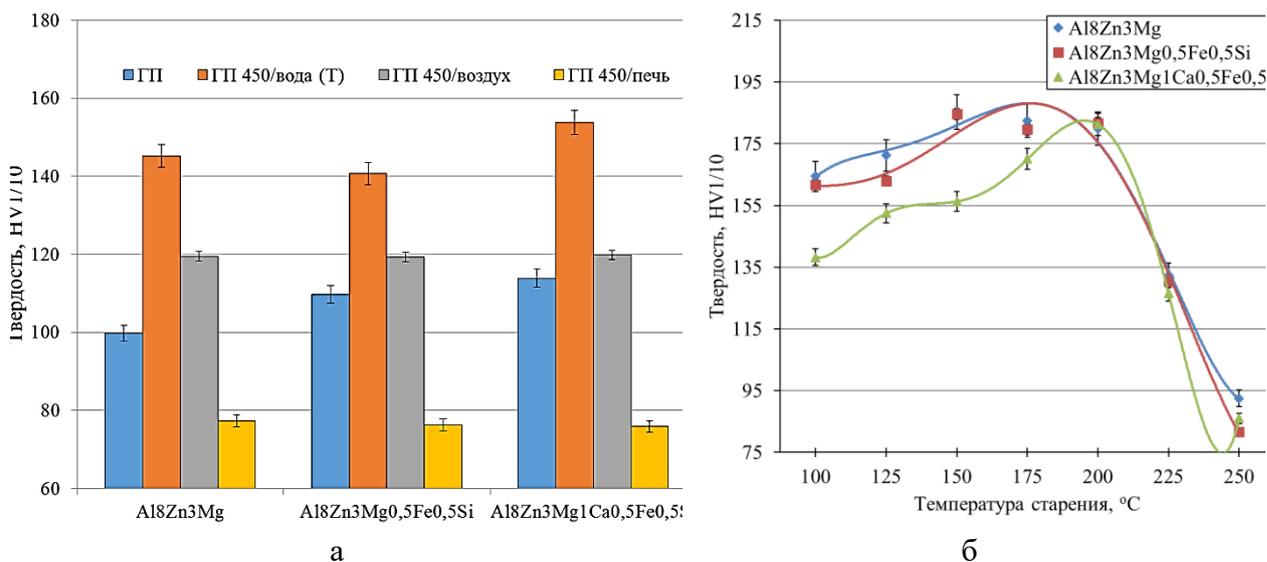


Рисунок 6.18 – Твердость горячекатаных листов в исходном состоянии и после отжига с разными скоростями охлаждения (а) и зависимость твердости от температуры старения закаленных образцов (б)

В таблице 6.2 представлены механические свойства горячекатаных листов, обработанных по режиму Т1. Свойства сплава Al8Zn3Mg крайне низки, особенно по пластичности, что, вероятно связано с хрупким характером разрушения. Ввиду аналогичности микроструктур сплавов Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si и Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si их свойства весьма похожи. Несмотря на низкий показатель относительного удлинения (~0,3-0,6%), видно, что

значения предела текучести близки к значениям временного сопротивления (разница ~7-16 МПа), что говорит о возможности повышения пластичности приемлемым снижением прочностных свойств за счет подбора режима термообработки. Все полученные значения предела прочности соответствуют свойствам высокопрочных материалов и составляют ~530-560 МПа.

Таблица 6.2 – Механические свойства горячекатаных листов в состоянии Т1

Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Al8Zn3Mg	-	375	-
	-	341	-
	-	340	-
Среднее	-	352	-
Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si	566	576	0,3
	531	536	0,3
	553	560	0,4
Среднее	550	557	0,3
Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si	522	534	0,5
	517	533	0,7
	528	544	0,7
Среднее	522	537	0,6

6.2.2 Структура и свойства холоднокатаных листов после ТМО

Применение разных режимов отжига горячекатаных листов преследовало цель изучить влияние такого подхода на свойства холоднокатаных листов. Как видно из рисунка 6.19 изменение твердости в зависимости от режима обработки холоднокатаных листов (ТМО-1) аналогично характеру аналогичной зависимости, построенной для отливок на рисунке 3.39. Также, как и в отливках, добавка 1%Ca не позволяет обеспечить преимущество в упрочнении в состоянии Т1 (~175 HV), из-за меньшего количества цинка в твердом растворе после закалки по сравнению с этим количеством в сплавах Al8Zn3Mg (~195 HV) и Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si (~180 HV). Тем не менее, полученная тонкая структура образца, составленного на максимальную прочность, показывает равномерное распределение дисперсioидов в структуре, что позволяет судить о возможности получения высоких механических характеристик. Представленные результаты послужили основанием для выбора термической обработки холоднокатаных листов, предназначенных для испытания на растяжение. В частности, были применены режимы Т, Т1 (старение 200°С, 3ч) и Т3 (старение 200°С, 3ч+225°С, 3ч).

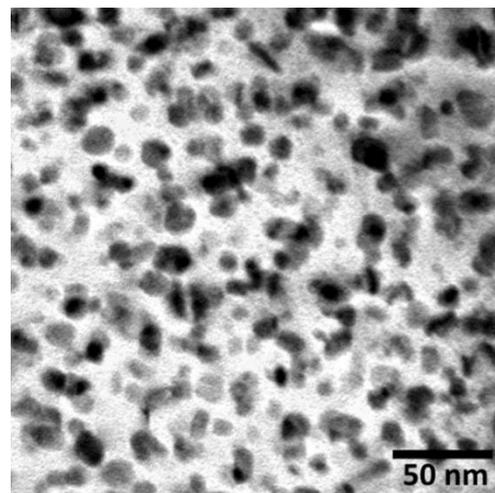
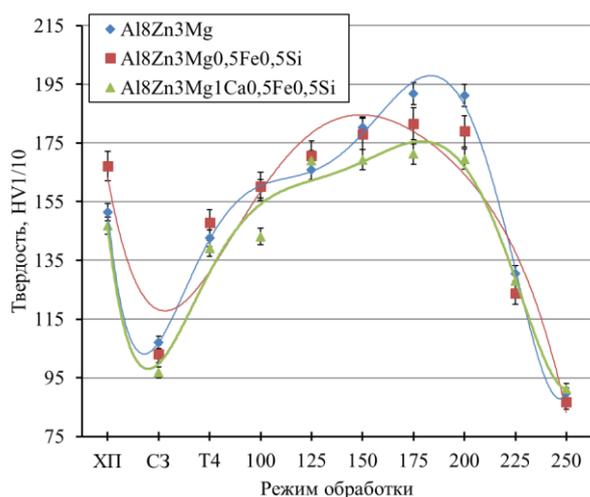


Рисунок 6.19 – Зависимость твердости холоднокатаных листов от режима обработки (а) и тонкая структура сплава $Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si$ после холодной прокатки и обработки по режиму Т1 (б)

Механические свойства холоднокатаных листов, полученных из заготовок, обработанных по режиму ТМО-1 (описание режима в табл. 6.1), представлены в таблице 6.3. Несмотря на то, что влияние кальция в состояниях Т и Т1 очевидно положительно, свойства получились невысокими, что может быть связано с большим количеством интерметаллидов, снижающих пластичность. В частности, в состояниях Т и Т1 временное сопротивление базового сплава составляет 179 и 397 МПа, сплава $Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si$ – 276 и 497 МПа, а сплава $Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si$ – 354 и 545 МПа соответственно. При этом многие образцы из сплавов без кальция разрушились до достижения состояния упругости. С другой стороны, после обработки по режиму Т3 пластичность сплава с кальцием примерно в 10 раз превосходит пластичность базового сплава и в 5 раз сплава с железом и кремнием, что говорит о различии в характерах разрушения разрывных образцов при растяжении, фактограммы которых показаны на рисунке 6.20.

Таблица 6.3 – Механические свойства холоднокатаных листов, полученных по режиму ТМО-1

Сплав	Режим термообработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
$Al8Zn3Mg$	Т	174	179	0,60
$Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si$		-	276	0,0
$Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si$		341	354	0,50
$Al8Zn3Mg$	Т1	-	397	0,10
$Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si$		-	497	0,10
$Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si$		540	545	0,30
$Al8Zn3Mg$	Т3	-	244	1,31
$Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si$		273	279	1,97
$Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si$		324	387	9,82

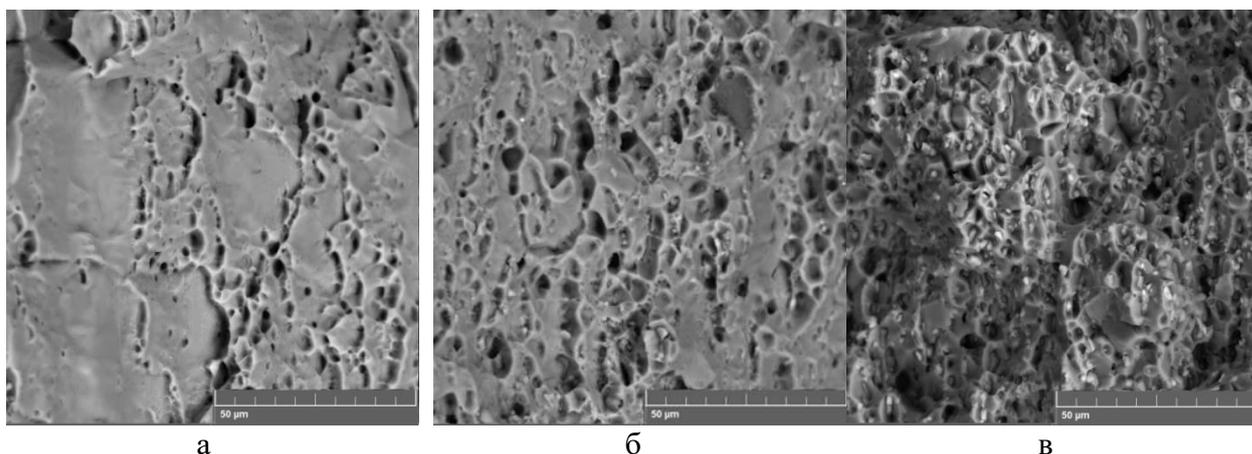


Рисунок 6.20 - Фрактограммы разрывных образцов из холоднокатаных листов экспериментальных сплавов после обработки по режиму Т3: а – Al_8Zn_3Mg ; б – $Al_8Zn_3Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si$; в – $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$

Полученные результаты свидетельствуют о повышении вязкости разрушения сплавов с добавкой кальция в состоянии Т3. Базовый сплав претерпевал межзеренное хрупкое разрушение, что подтвердили низкие значения пластичности. Промежуточное место занял сплав с железом и кремнием, где характер разрушения выглядит хрупко-вязким. И, наконец, сплав с кальцием имеет вязкое разрушение при относительном удлинении $\sim 10\%$.

Далее будет представлен массив результатов определения уровня механических свойств сплавов в результате термомеханической обработки, включающей холодную прокатку после закалки горячекатаного листа (ТМО-3 и ТМО-4 по табл. 6.1) и охлаждения его в печи (ТМО-2 по табл. 6.1). Изучение образца, полученного прокаткой после полученного охлаждением в печи, показало, что характер его упрочнения мало отличается от образца, прокатанного после охлаждения на воздухе. С одной стороны, в состоянии Т1 видно, что твердость Са-содержащего сплава немного выше, чем сплава с железом и кремнием, однако это преимущество близко к нахождению в пределах доверительного интервала (рис. 6.1а). В целом данный режим обработки обеспечивает уникальность условий лишь в процессе прокатки, в то время как после обработки на твердый раствор характер структуры мало отличается от образцов, полученных по другим режимам.

Более интересным с точки зрения повышения прочностных свойств являются образцы, полученные прокаткой в свежезакаленном состоянии. Диаграмма, представленная на рисунке 6.21б показывает, что в нагартованном состоянии твердость базового сплава составляет ~ 180 HV, а твердость сплавов с добавками – ~ 200 HV. Это значение существенно снижается после повторной закалки. В свежезакаленном состоянии (после повторной закалки – ТМО-3) она составляет ~ 90 единиц для всех образцов, а в состоянии Т – 140 единиц. Это значение меньше на 10 единиц, чем в образцах, полученных из заготовки, охлажденной

в печи. Это может быть связано с неполным растворением Т фазы в последнем и полным растворением в дважды закаленных образцах. Состояние Т1 составляет режим старения 200°С, 3ч и позволяет получить твердость на уровне 180-190 НV.

Старение образцов, полученных по режиму ТМО-4 (без последующей обработки на твердый раствор), привело к его распаду уже при температурах 100-150°С, после чего происходит перестаривание и разупрочнение. При этом значения твердости в состоянии Т1 составляет на 20 единиц больше (~190НV), чем значения, полученные в дважды закаленных образцах, что говорит о влиянии наклепа на характер старения (рис. 6.21в).

Фактическим окончанием работ по изучению термомеханически-обработанных образцов из сплавов Al8Zn3Mg, Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si, Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si стали испытания на одноосное растяжение, результаты которого могут стать определяющим при обосновании перспектив Са-содержащих сплавов в качестве конструкционных деформируемых материалов, способных подвергаться вариативным температурным и деформационным режимам.

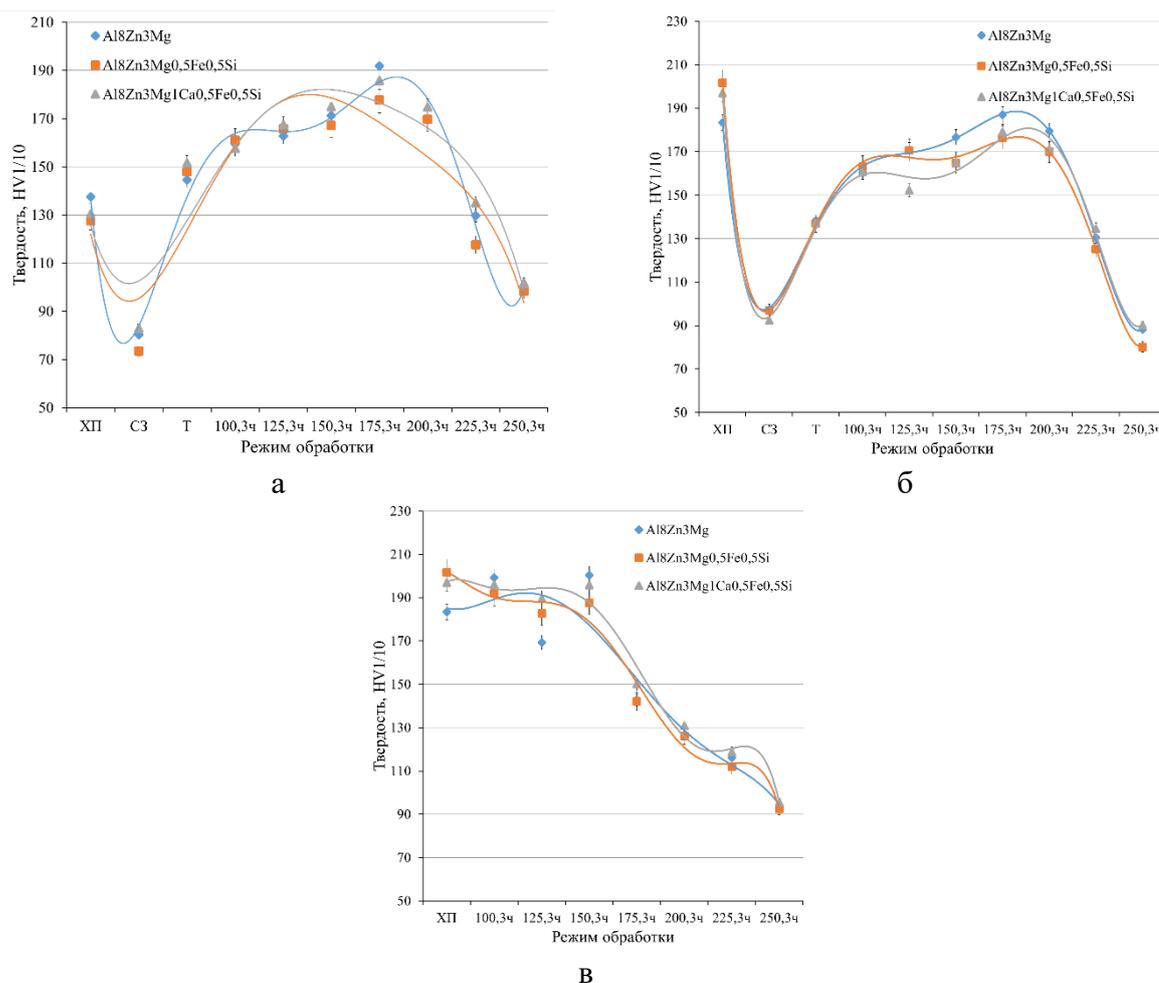


Рисунок 6.21 - Зависимость твердости от режима обработки: а - ТМО-2; б - ТМО-3; в - ТМО-4

Как видно, из рисунка 6.22а в нагартованном состоянии после обработки по режиму ТМО-2 базовый сплав имеет преимущество по значениям прочностных свойств, что можно объяснить наличием в Са-содержащем сплаве крупных включений интерметаллидных фаз и равномерностью размеров внутризеренных и межзеренных частиц в базовом сплаве. После закалки и естественного старения (рис. 6.22б) образцы из сплава с кальцием приобретают преимущество во всех показателях. В частности достигается сочетание предела прочности на уровне выше 450 МПа и относительного удлинения на уровне 2%. Старение по режиму Т1 способствовало снижению пластичности в сплавах без кальция и, соответственно их упрочнению (рис. 6.22в). Сплав с кальцием обладает временным сопротивлением на уровне 540 МПа (на 20 МПа ниже) и в три раза большей пластичностью ($\delta=3\%$). Интересным выглядят результаты испытания образцов, обработанных по режиму Т3 (рис. 6.22г), где базовый сплав оказался наиболее пластичным.

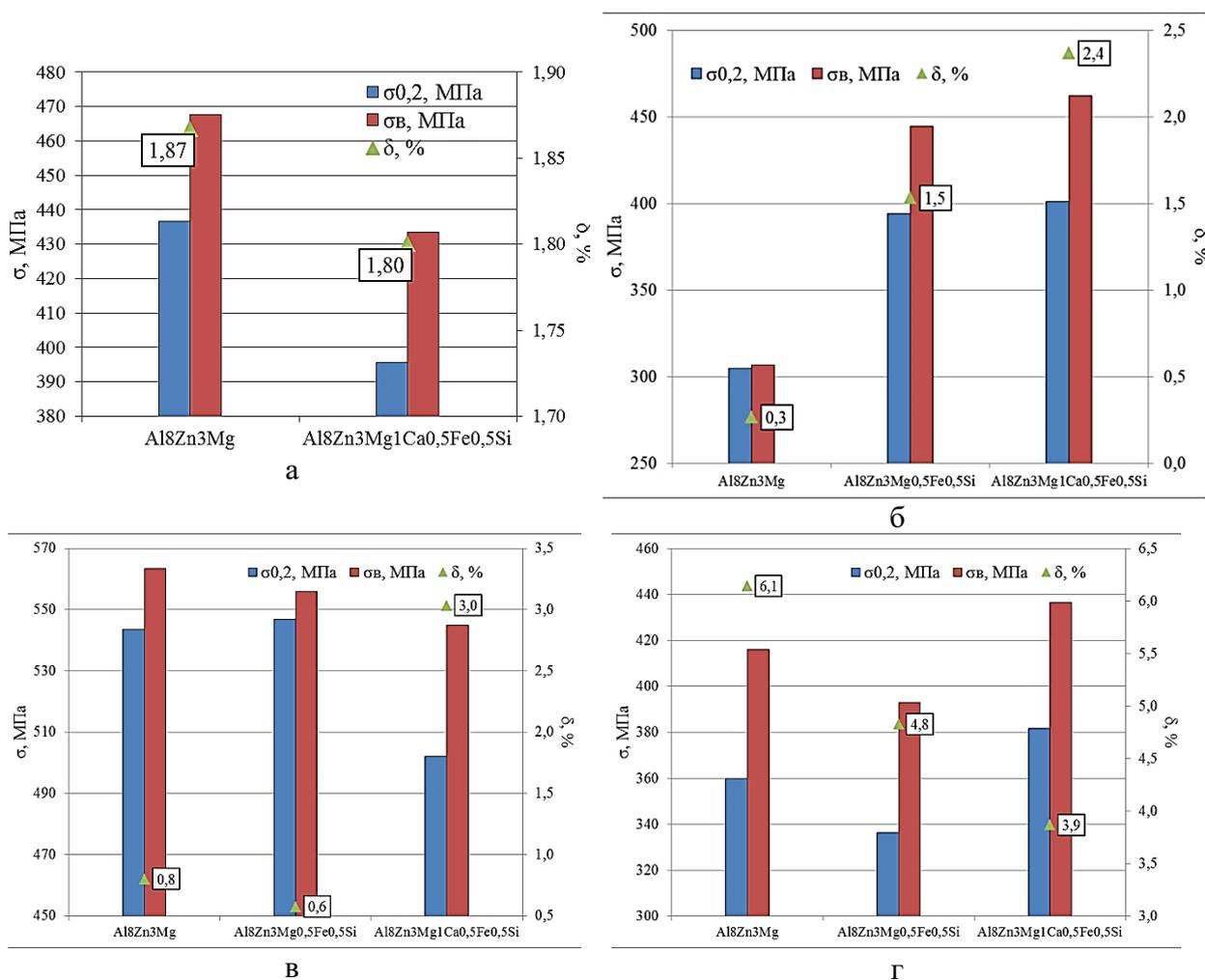


Рисунок 6.22 - Механические свойства образцов, полученных по режиму ТМО-2: а - ГП+450°С, 1ч/печь+ХП; б - ГП+450°С, 1ч/печь+ХП+450°С, 1ч/вода (Т); в - ГП+450°С, 1ч/печь+ХП+450°С, 1ч/вода+175°С, 3ч(Т1); г - ГП+450°С, 1ч/печь+ХП+450°С, 1ч/вода+225°С, 3ч(Т3)

Данный результат вероятно связан с протеканием процесса рекристаллизации и формированием мелкозернистой структуры. Тем не менее, сплав с кальцием обладает более высоким пределом прочности (440 МПа) и приемлемой пластичностью ($\delta=3,9\%$).

Холоднокатаные листы, полученные из свежезакаленных заготовок (ТМО-4), в нагартованном состоянии имеют наибольшие свойства среди всех полученных результатов (рис. 6.23а). Несмотря на низкую пластичность ($\delta < 0,5\%$), предел прочности всех сплавов превышает 600 МПа. В базовом сплаве он составляет 650 МПа. В сплаве Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si – 600 МПа при разрушении без достижения упругой деформации.

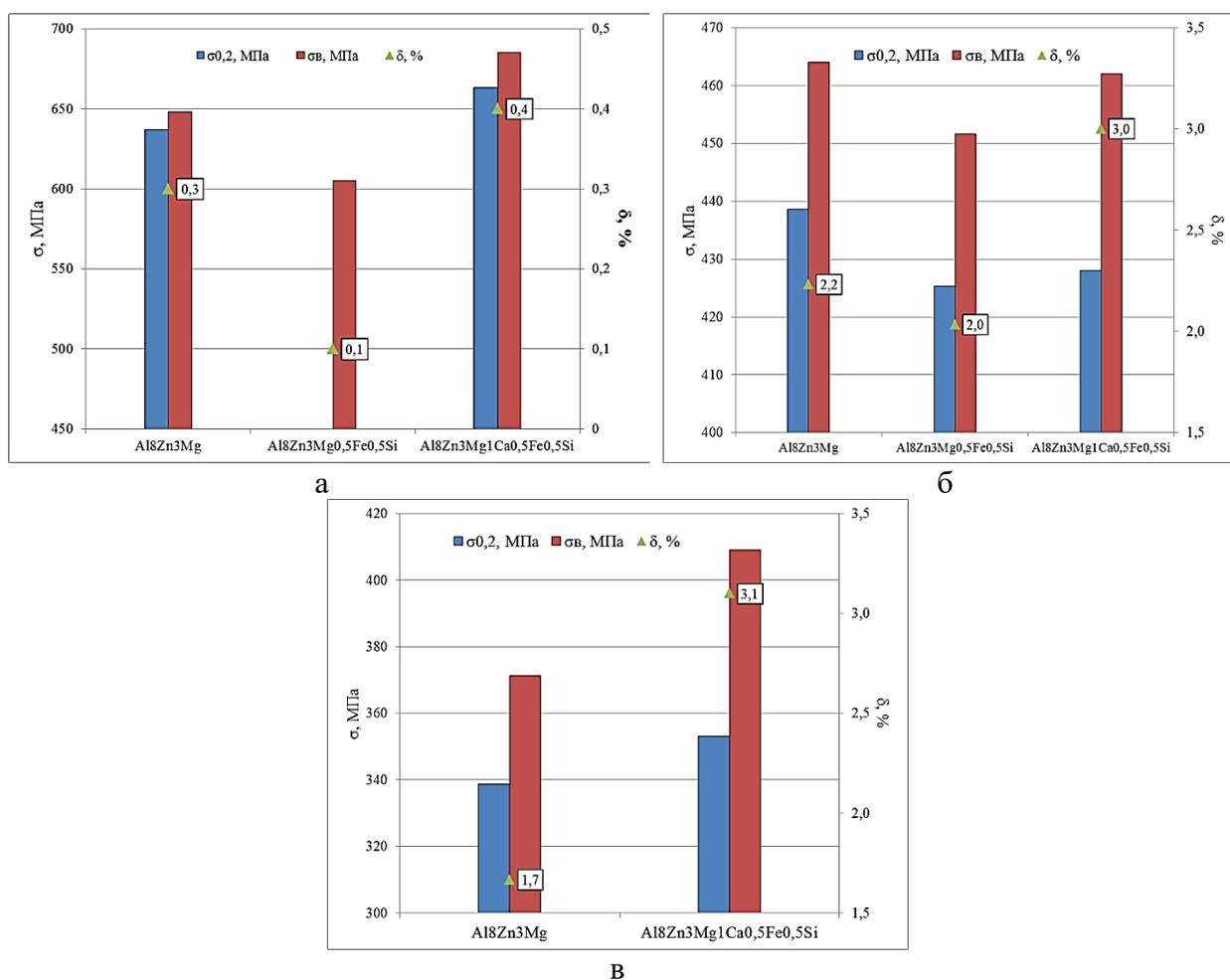


Рисунок 6.23 – Механические свойства образцов, полученных по режиму ТМО-4: а - ГП+450°C, 1ч/вода+ХП; б - ГП+450°C, 1ч/вода+ХП+150°C, 3ч (Т1); в - ГП+450°C, 1ч/вода+ХП+225°C, 3ч (Т3)

В сплаве с кальцием – 690 МПа и предел текучести 660 МПа. Обработка по режиму Т1 (150°C, 3ч) способствовала резкой деградации результатов по прочности и повышению значений пластичности (рис. 6.23б). Предел прочности базового сплава и сплава с кальцием сопоставимы и составляют ~460 МПа при приемлемой пластичности на уровне 2-3%. Еще

большее снижение свойств было показано на образцах, обработанных по режиму ТЗ (рис. 6.23в). В данном случае, вероятно, имело место межзеренное разрушение в базовом сплаве и вязкое разрушение в сплаве с кальцием, так как значение относительного удлинения в последнем примерно в два раза выше и составляет 3,1% при пределе прочности 410 МПа против 370 МПа.

Состояние Т в образцах, полученного по режиму ТМО-3, позволяет получить свойства, аналогичные значениям, полученным в образцах ТМО-1, что говорит о вероятной схожести в характере распада твердого раствора и структуре в целом (рис. 6.24а).

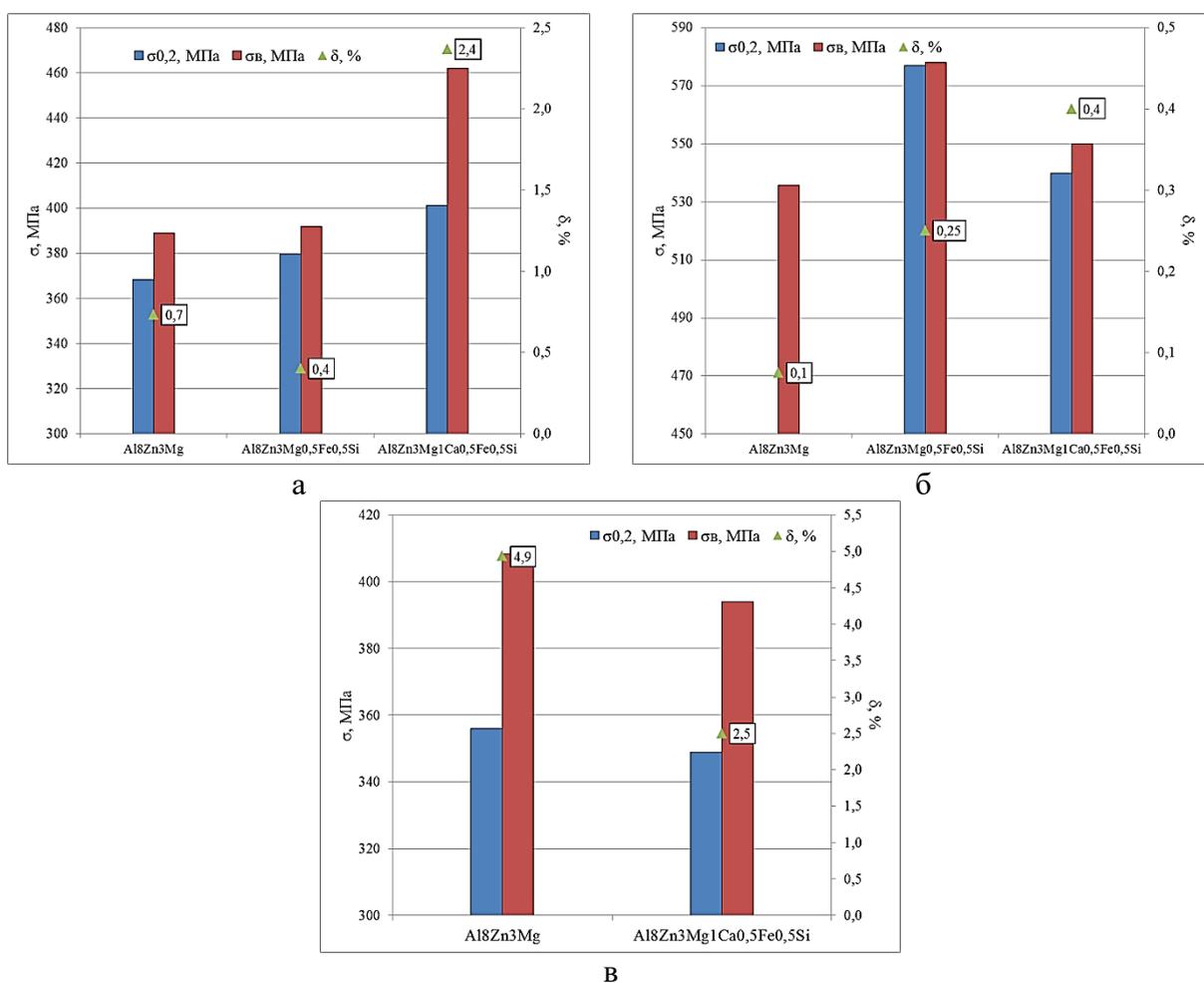


Рисунок 6.24 – Механические свойства образцов, полученных по режиму ТМО-3: а - ГП+450°С, 1ч/вода+ХП+450°С, 1ч/вода (Т); б - ГП+450°С, 1ч/вода+ХП+450°С, 1ч/вода+175°С, 3ч(Т1); г - ГП+450 °С, 1ч/вода+ХП+450°С, 1ч/вода+225°С, 3ч(Т3)

Сплав с кальцием в данном случае также имеет значительное преимущество как по прочности ($\sigma_b=460$ МПа), так и по пластичности ($\delta=2,4\%$). В состоянии Т1 (рис. 6.24б) все сплавы имеют низкую пластичность ($\delta<0,5\%$). Наилучшим оказался сплав Al8Zn3Mg0,5Fe0,5Si, где предел прочности и предел текучести близки (~570 МПа). В то же

время сплав с кальцием подтвердил свой уровень: $\sigma_b=550$ МПа; $\sigma_{0,2}=540$ МПа. После обработки по режиму ТЗ (рис. 6.24в) характер свойств между базовым сплавом и сплавом с кальцием сопоставим с картиной значений режима ТЗ (по ТМО-1): базовый сплав обладает в два раза большей пластичностью по причине протекания рекристаллизации.

Следует отметить, что с одной стороны, полученные в данной работе результаты, указывают на перспективы совместного введения кальция, железа и кремния для разработки деформируемых высокопрочных экономнолегированных алюминиевых сплавов нового класса. Особенно это касается полуфабрикатов, получаемых в состояниях Т и ТЗ. Однако в то же время следует учитывать малую стабильность свойств в состоянии максимального упрочнения (Т1), что может быть связано с неравномерностью форм и размеров интерметаллидных фаз и представляется трудно-контролируемым параметром исходя из относительно грубой структуры из-за формирования фазы Al_2CaSi_2 .

6.2.3 Оптимизация состава деформируемых кальцийсодержащих сплавов

Лучшей структурой сплава с кальцием для прокатки предполагается структура сплава $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe$ (рис. 5.5г). Представляется целесообразным снизить концентрации цинка и магния до уровня 7% и 2,5%, а также кремния до уровня 0,1%. Сплав $Al_7Zn_{2,5}Mg_1Ca_{0,4}Fe_{0,1}Si$ (состав см. табл. 2.3) имеет дисперсную литую структуру, в которой содержатся Са-содержащие фазы переплетенные с фазой Т. Объем интерметаллидных фаз снизился (рис. 6.25а) по сравнению с картиной структуры сплава $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$ (рис. 3.35). Получение деформированных полуфабрикатов проводилось по схеме ТМО-1 (табл.2.5 и рис. 2.9а). Гомогенизационный отжиг способствовал растворению Т фазы, но не позволил сфероидизировать эвтектические частицы (по сравнению с результатом, полученном на сплаве $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe$), что связано с наличием 0,1%Si. Тем не менее, очевидно, что получившаяся структура (рис. 6.25б) выглядит более дисперсной, чем структуры сплавов, содержащих совместно 0,5%Fe и 0,5%Si.

Структура горячекатаного листа примерно аналогична структуре листа из сплава $Al_8Zn_3Mg_1Ca_{0,5}Fe_{0,5}Si$ (рис. 6.16). В ней проглядываются явные признаки дендритной структуры, а по границам вытянувшихся ячеек расположены частицы Са-содержащих фаз (рис. 6.26а). Холоднокатаный лист содержит частицы интерметаллидов размером 1-3 мкм равномерно распределенные по матрице (рис. 6.26б). Признаков скопления частиц в кластеры или в виде характерной строчечной структуры не обнаружено.

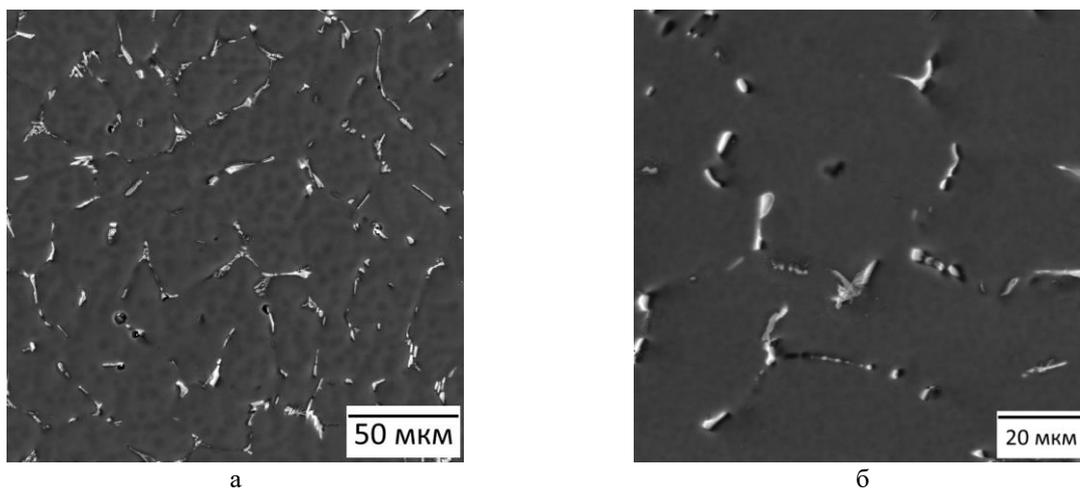


Рисунок 6.25 – Микроструктура сплава $Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si$: а – литой; б – после отжига $450^{\circ}C, 3ч + 520^{\circ}C, 3ч/воздух$

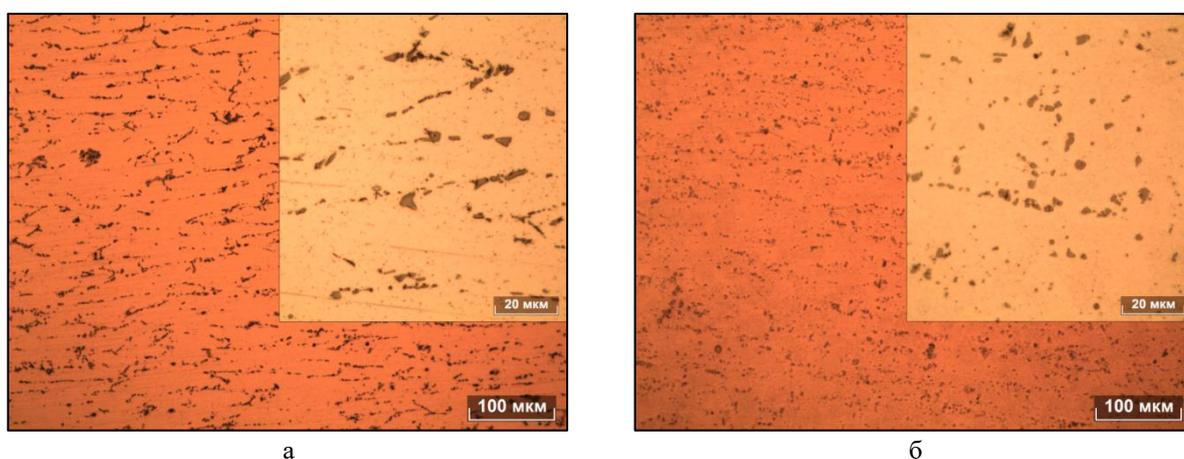


Рисунок 6.26 – Микроструктуры сплава $Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si$ после горячей прокатки(а) и холодной прокатки (б)

Упрочнение с увеличением температуры старения (рис. 6.27а) мало отличается от рассмотренных ранее зависимостей. Режим Т в случаях горячекатаного и холоднокатаного листа позволяет получить твердость 120 HV, а Т1 ($180^{\circ}C, 3ч$) – 160 HV (ХП) и 167 HV (ГП). Механические свойства получились достаточно высокими (рис. 6.27б).

Горячекатаные листы в состоянии Т имеют $\sigma_B \sim 470$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 360$ МПа и $\delta \sim 10\%$, что является рекордным показателем среди образцов, изученных в состоянии после естественного старения в данной работе. Малый предел текучести получилось компенсировать термообработкой Т6, в результате чего он возрастает до уровня выше 500 МПа, как и предел прочности до 520 МПа. Однако при этом пластичность заметно падает до уровня 2%. Холоднокатаные листы в состоянии Т имеют предел прочности ниже 350 МПа, что можно объяснить низким качеством полуфабрикатов, так как в состоянии Т1 свойства стабильны и составляют $\sigma_B \sim 480$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 470$ МПа и $\delta \sim 5\%$. Сплав $Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si$

представляется оптимальным экономнолегированным Са-содержащим материалом для получения из него деформируемых полуфабрикатов, обладающих временным сопротивлением на уровне 500 МПа.

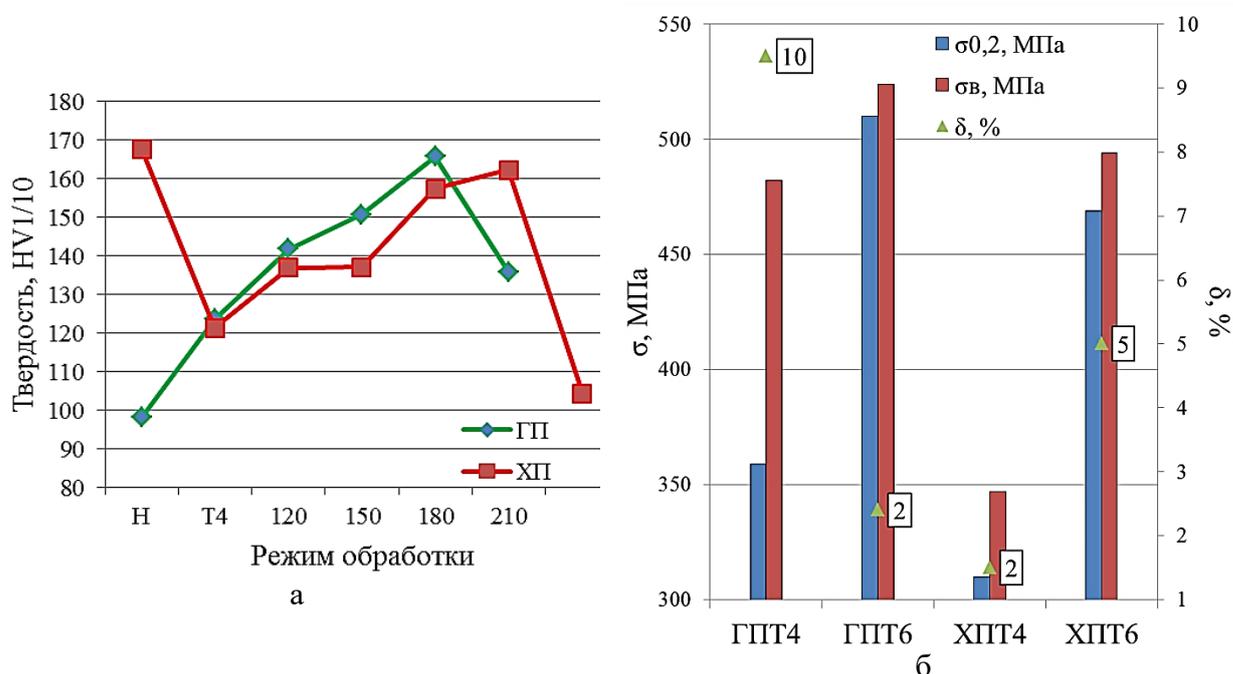


Рисунок 6.27 – Зависимость механических свойств сплава $Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si$ от режима обработки (Н – после прокатки): а – твердость; б – свойства на растяжение

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

В главе были описано изучение структуры и свойств деформированных полуфабрикатов из сплава типа «никалин» AZ6NF, а также сплава Al-8%Zn-3%Mg, совместно и отдельно легированного Ca, Fe, Si. Впервые к никалину был применен способ РСП, который позволяет получать круглый прокат с конкурентоспособными механическими свойствами. Изучено влияние Са-содержащих алюминидов на структуру и свойства плоского проката, полученного горячей и холодной деформацией, а также обоснованы принципы оптимизации состава для получения высоких механических свойств, в частности предела прочности на уровне 500 МПа. В качестве заключения были сделаны следующие выводы:

1. Показано, что на всех этапах термомеханической обработки сплава AZ6NF железо связано в компактные частицы фазы Al_9FeNi . Эти включения, а также вторичные частицы Т фазы, образующиеся после охлаждения на воздухе после технологических нагревов, не препятствуют деформации. Было показано получение вязкого характера разрушения и конкурентоспособность механических свойств никалинов (в состоянии Т1: $\sigma_{в}=536$ МПа, $\sigma_{0,2}=509$ МПа и $\delta= 2,2\%$).

2. Предложена технология термомеханической обработки никелированных сталей, включающая РСП при температуре 450°C с коэффициентом обжатия 8,16. Установлено, что нагрев полуфабрикатов до 450°C не способствует формированию крупнозернистого ободка. Такая обработка позволяет получать конкурентоспособные механические свойства (Т1): $\sigma_b=605$ МПа, $\sigma_{0,2}=551$ МПа, $\delta=5,5\%$, что выше показателей полуфабрикатов из аналогичного сплава, полученных другими способами ОМД.

3. Проведена плоская горячая и холодная прокатка сплава Al-8%Zn-3%Mg совместно и раздельно легированного кальцием, железом и кремнием. Показано, что наилучшей технологичности Ca-содержащих сплавов при прокатке удается достичь при 1%Ca, 0,5%Fe и 0,5%Si, в то время как большее количество кальция приводит к огрублению структуры и деформационному трещинообразованию.

4. Установлено, что горячекатаные листы из сплава с кальцием в нагартованном состоянии и после технологического отжига при 450°C содержат в структуре Ca-содержащие интерметаллиды и вторичные выделения Т фазы, которые распределены относительно равномерно, а зеренная структура остается частично нерекристаллизованной, в отличие от структуры базового сплава, что обеспечило преимущество нового сплава по прочностным свойствам (в состоянии Т1: $\sigma_b \sim 540$ МПа > 350 МПа).

5. Ca-содержащие интерметаллиды эффективны при улучшении вязкости разрушения образцов тонколистового проката, подвергнутых упрочняющей термообработке. Показана возможность регулирования свойств в зависимости от режимов термомеханической обработки. В частности наилучшей пластичности и стабильности свойств удается добиться в состояниях Т и Т3. Наибольшие прочностные свойства были достигнуты в нагартованных образцах после прокатки свежезакаленной заготовки ($\sigma_b \sim 680$ МПа; $\sigma_{0,2} > 660$ МПа), а наилучшие сочетания прочности и пластичности в образцах, обработанных по режимам Т, Т1 и Т3 были достигнуты: $\sigma_b=460$ МПа, $\sigma_{0,2}=400$ МПа и $\delta=2,4\%$ (ГП+450°C, 1ч/вода+ХП+450°C, 1ч/вода (Т)); $\sigma_b=540$ МПа, $\sigma_{0,2}=500$ МПа и $\delta=3\%$ (ГП+450 °C, 1ч/печь+ХП+450°C, 1ч/вода+175°C, 3ч (Т1)); $\sigma_b=440$ МПа, $\sigma_{0,2}=380$ МПа и $\delta=3,9\%$ (ГП+450°C, 1ч/печь+ХП+450°C, 1ч/вода+225°C, 3ч(Т3))

6. Предложен оптимизированный состав высокопрочного деформируемого кальцийсодержащего сплава, в котором содержится кремний, цинк и магний на уровне не более 0,1%, 7% и 2,5% соответственно. На примере сплава Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si показана возможность достижения стабильных свойств после обработки на максимальную прочность, в частности в горячекатаных листах $\sigma_b=520$ МПа, $\sigma_{0,2}=510$ МПа и $\delta=10\%$; в холоднокатаных листах $\sigma_b=490$ МПа, $\sigma_{0,2}=470$ МПа и $\delta=5\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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

1. Показано, что в сплавах вышеуказанных систем можно связать железо в тройные фазы Al_9FeNi , $Al_{10}CaFe_2$ и $Al_{10}CeFe_2$, включения которых имеют компактной морфологию, в отличие от иглообразных включений фазы Al_3Fe . Эти фазы образуются по эвтектическим реакциям $[L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi]$, $[L \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + (Al,Zn)_4Ca]$ и $[L \rightarrow (Al) + Al_{10}CeFe_2 + (Al,Zn)_4Ce]$, при содержании железа до ~0,7 мас.% и превышающем эту концентрацию количество эвтектикообразующего элемента. В сплавах с кальцием и церием тройные фазы образуются при условии достаточно высокой скорости охлаждения.

2. Кремний в сплавах указанных систем следует рассматривать как вредную примесь из-за образования фазы Mg_2Si , которая снижает эффект дисперсионного упрочнения. Показано, что с добавкой кальция можно снизить объемную долю этой фазы в пользу образования фазы Al_2CaSi_2 , которая, однако, имеет иглообразную морфологию.

3. Предложено строение диаграммы Al-Zn-Ca-Fe в области алюминиевого угла, что позволило обосновать наличие равновесия между фазами Al_4Ca (где часть атомов алюминия замещена цинком) и Al_3Fe , что невозможно в тройной системе Al-Ca-Fe. Это вытекает из наличия в четверной системе неинвариантной перитектической реакции $[L \rightarrow Al_{10}CaFe_2 \rightarrow (Al) + (Al,Zn)_4Ca + Al_3Fe]$.

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

5. Показана возможность получения ультрамелкодисперсной композитной структуры, содержащей более 10 об.% интерметаллидной фазы (Al_3Ni или $(Al, Zn)_4Ca$) субмикронного размера в сплавах системы Al-Zn-Mg-(Ni, Ca), полученных способами быстрой кристаллизации. Выявлено, что получаемые композиты способны упрочняться старением без предварительной закалки. На примере системы Al-8%Zn-3%Mg-Ni обоснован принцип

повышения трещиностойкости при селективном лазерном плавлении и показана возможность бездефектного лазерного сплавления частиц порошка из сплава Al8Zn3Mg7Ni.

6. Показано, что в процессе технологических нагревов и упрочняющей термообработки частицы фазы $(Al, Zn)_4Ca$ обеспечивают равномерное выделение частиц Γ фазы (вторичных частиц и выделений дисперсоидов) внутри зерен, что способствует переходу от хрупкого к ямочному разрушению.

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

8. Проведена термомодеформационная обработка сплава Al-8%Zn-3%Mg, совместно и раздельно легированного кальцием, железом и кремнием. Наилучшие достигнутые свойства в сплаве Al8Zn3Mg1Ca0,5Fe0,5Si составляли: $\sigma_B=460$ МПа, $\sigma_{0,2}=400$ МПа и $\delta=2,4\%$ (T); $\sigma_B=540$ МПа, $\sigma_{0,2}=500$ МПа и $\delta=3\%$ (T1); $\sigma_{0,2}=380$ МПа и $\delta=3,9\%$ (T3). Показано достижение суперпрочного полуфабриката в результате холодной деформации в свежезакаленном состоянии и естественного старения: $\sigma_B\sim 680$ МПа; $\sigma_{0,2}>660$ МПа.

9. На примере сплава Al7Zn2,5Mg1Ca0,4Fe0,1Si показана возможность достижения стабильных свойств в деформированных полуфабрикатах после обработки на максимальную прочность, в частности в горячекатаных листах $\sigma_B\sim 520$ МПа, $\sigma_{0,2}\sim 510$ МПа и $\delta\sim 10\%$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Polmear I.J. Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition. - Australia, Melbourne: Monash University. 2006. – 421 p.
2. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение: Справочник. — Под общ. ред. акад. И.Н. Фридляндера. — Киев: КОМИНТЕХ, 2005. - 365 с.
3. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. и др. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Справочное издание 2-е издание, переработанное и дополненное. М: Металлургия, 1984 г. - 408 с.
4. Меркулова, Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов [Текст]: учеб. пособие / Г. А. Меркулова. - Красноярск: Сиб. федер. унт, 2008. - 312 с.
5. Zaki A (Ed.). Aluminium alloys - Recent trends in processing and degradation of aluminium alloys, 2-nd edition. InTech, ITAvE. 2016. - 528 p.
6. Сенаторова О.Г., Грушко О.Е., Ткаченко Е.А. и др. Новые высокопрочные алюминиевые сплавы и материалы // Технология легких сплавов. 2007, № 2, с. 17-24.
7. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019
8. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.- М.: Металлургия, 1979, 640 с.
9. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. — М.: МИСиС, 2010. — 511 с.
10. R.O. Vakhromov, V.V. Antipov, E.A. Tkachenko. Research and Development of High-Strength of Al-Zn-Mg-Cu Alloys // Proceedings of ICAA13, Pittsburgh, p. 1515-1520
11. Производство литых заготовок из деформируемых алюминиевых и медных сплавов: учебное пособие / Р. К. Мысик, Ю. Н. Логинов, А. В. Сулицин, С. В. Брусницын. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 414 с.
12. Альтман М.Б., Арбузов Ю.П. и др. Применение алюминиевых сплавов. Справочное издание. М.: Металлургия, 1985. - 344 с.
13. Campbell FC. Manufacturing technology for aerospace structural materials. 2006. New York: Elseiver. – 616 p.
14. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / У.У. Энтони, Ф.Р. Элиот, М.Д. Болл, под ред. Дж.Е. Хэтча / Пер. с англ. М.: Металлургия. 1989. – 324 с.
15. Дриц А.М., Овчинников В. В. Сварка алюминиевых сплавов. М.: ИД "Руда и Металлы". 2017. – 440 с.

16. Wanhill R.J.H. Fatigue and fracture properties of aerospace aluminum alloys. In: Carpinteri (ed) Handbook of fatigue crack propagation in metallic structures. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1994. - p. 247–279
17. Wanhill R.J.H., Byrnes R.T., Smith C.L. Stress Corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles. In: Raja VS, Shoji T (eds) Stress corrosion cracking. Theory and practice. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK. 2011. - p. 608–650
18. H. Fooladfar, B. Hasnemi, and M. Younesi, The effect of the surface treating and high-temperature aging on the strength and SCC susceptibility of 7075 aluminum alloy // J. Mater. Eng. Perform., 2010, 19, p. 852–859
19. F. Oliveira, M.C. de Barros, K.R. Cardoso, D.N. Travessa. The Effect of RRA on the Strength and SCC Resistance on AA7050 and AA7150 Aluminium Alloys // Mater. Sci. Eng. A, 2004, 379, p. 32
20. Wenchao Yang, Shouxun Ji, Qian Zhang, Mingpu Wang. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy under various ageing conditions and interface analysis of η' precipitate // Mater. Des. Vol. 85, 2015, p. 752-761
21. Polmear I.J. Control of Precipitation Processes and Properties in aged Aluminium Alloys by Traced Element Additions // Proceedings of ICAA6, Japan, Vol.1, 1998, p. 75–86
22. Li Liu, Ying-Ying Jia, Jian-Tang Jiang, Bo Zhang, Guo-Ai Li, Wen-Zhu Shao, Liang Zhen. The effect of Cu and Sc on the localized corrosion resistance of Al-Zn-Mg-X alloys // JALCOM, Vol. 799, 2019, P. 1-14
23. Miao Zhang, Tao Liu, Chunnian He, Jian Ding, Enzuo Liu, Chunsheng Shi, Jiajun Li, Naiqin Zhao. Evolution of microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during aging treatment // JALCOM, Vol. 658, 2016, p. 946-951
24. G. Yoganjaneyulu, K. Anand Babu, G. Venkata Siva, S. Vigneshwaran, C. Sathiya Narayanan. Microstructure and mechanical properties of Al–6Zn–3Mg–2Cu–0.5Sc alloy // Materials Letters, Vol. 253, 2019, p. 18-21
25. Qianqian Zhu, Lingfei Cao, Xiaodong Wu, Yan Zou, Malcolm J. Couper. Effect of Ag on age-hardening response of Al-Zn-Mg-Cu alloys // Mater. Sci. Eng. A Vol. 754, 2019, p. 265-268
26. Abhishek Ghosh, Manojit Ghosh, Rajib Kalsar. Influence of homogenization time on evolution of eutectic phases, dispersoid behaviour and crystallographic texture for Al–Zn–Mg–Cu–Ag alloy // JALCOM, Vol. 802, 2019, p. 276-289
27. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И. Влияние основных легирующих компонентов, микродобавок и примесей на свойства ковочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu // Цветные металлы. 2013, №5, с. 61–651

28. Рожин А.В. Совершенствование процессов легирования и модифицирования алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu: дис. канд. тех. наук. УрФУ, Екатеринбург, 2013
29. Benedetti A.V., Cabot P.L., Garrido J.A., Moreira A.H. Influence of iron addition on the microstructure and the electrochemical corrosion of Al-Zn-Mg alloys // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001, Vol. 31, Iss. 3, p. 293–300
30. Takanori Ohira, Teruo Kishi. Effect of iron content on fracture toughness and cracking processes in high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy // *Materials Science and Engineering Vol. 78, Is. 1*, 1986, p. 9-19
31. M. Rejaeian, M. Akaramouz, M. Emany, M. Hajizamani. Effects of Be additions on microstructure, hardness and tensile properties of A380 aluminum alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, Vol. 25, Is. 11, 2015, p. 3539-3545
32. S.S. Sreeja Kumari, R.M. Pillai, T.P.D. Rajan, B.C. Pai. Effects of individual and combined additions of Be, Mn, Ca and Sr on the solidification behavior, structure and mechanical properties of Al-7Si-0.3Mg-0.8Fe alloy // *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 460–461, 2007, p. 561-573.
33. O.A. Taiwo, M.D. Slade, L.F. Cantley, S.R. Kirsche, J. C. Wesdock, and M. R. Cullen. Prevalence of beryllium sensitization among aluminium smelter workers // *Occup. Med (Lond)*. 2010, Vol.60(7), p. 569–571
34. Елагин В.И., Захаров В.В., Дриц А.М. Структура и свойства сплавов системы Al-Zn-Mg. М.: Металлургия. 1982. – 224 с.
35. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2016. -256 с.
36. Glazoff M., Khvan A., Zolotorevsky V., Belov N., Dinsdale A. *Casting Aluminum Alloys. 2nd Edition: Their Physical and Mechanical Metallurgy*. Elsevier, 2018. - 608 p.
37. Závodská D., Tillová E., Švecová I., Kuchariková L., Chalupová M. Secondary cast Al-alloys with higher content of iron // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. p. 26680–26686.
38. Yang H., Ji S., Fan Z. Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al-Si-Cu alloys // *Mater. Des.* 2015. Vol. 85. p. 823-832.
39. Богданова Т.А., Меркулова Г.А., Гильманшина Т.Р. Влияние содержания железа и марганца на структуру литого изделия из алюминиевого сплава АК12 // *МиТОМ*. 2018, №9, с. 3–7
40. Zuqi H., Li W., Shulin L., Peng Z., Shusen W. Research on the microstructure, fatigue

and corrosion behavior of permanent mold and die cast aluminum alloy // Mater. Des. 2014, Vol. 55, p. 353-360.

41. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1996

42. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов, М.: МИСиС, 2005. - 376 с.

43. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Герасимов С.П., Моисеев В.С. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: ИД "Руда и Металлы". 2011. – 615 с.

44. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы: Учеб.– М.: Металлургия, 1985

45. J. Yun, S. Kang, S. Lee, D. Bae, Development of heat-treatable Al-5Mg alloy sheets with the addition of Zn // Mater. Sci. Eng. A, 2019, Vol. 744, p. 21–27

46. J.-w. Zhao, B.-h. Luo, K.-j. He, Z.-h. Bai, B. Li, W. Chen, Effects of minor Zn content on microstructure and corrosion properties of Al–Mg alloy // J. Cent. South Univ. 2016, Vol.23, p. 3051–3059

47. S. Hou, P. Liu, Di Zhang, J. Zhang, L. Zhuang, Precipitation hardening behavior and microstructure evolution of Al–5.1 Mg–0.15Cu alloy with 3.0Zn (wt%) addition // J. Mater. Sci. 2018, Vol.53, p. 3846–3861

48. C. Meng, Di Zhang, H. Cui, L. Zhuang, J. Zhang, Mechanical properties, intergranular corrosion behavior and microstructure of Zn modified Al–Mg alloys // JALCOM, 2014, Vol.617, p. 925–932

49. Masatomo Nishi, Kenji Matsuda, Naoya Miura, Katsumi Watanabe, Susumu Ikeno, Tomoo Yoshida, Satoshi Murakami. Effect of the Zn/Mg ratio on microstructure and mechanical properties in Al-Zn-Mg alloys // Materials Science Forum, Vols. 794-796, 2014, p. 479-482.

50. Yang X.B., Chena J.H., Liu J.Z., Qin F., Xie J., Wu C.L. A high-strength AlZnMg alloy hardened by the T-phase precipitates // JALCOM, Vol. 610, 2014, p.69-73.

51. L. Stemper, B. Mitas, T. Kremmer, S. Otterbach, P. J. Uggowitzer, S. Pogatscher. Age-hardening of high pressure die casting AlMg alloys with Zn and combined Zn and Cu additions // Materials & Design, 2019, Vol. 181, p. 107927

52. G. Bergman, J.L.T. Waugh, L. Pauling, The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ // Acta Cryst, 1957, Vol.10, p. 254–259

53. Dong J., Cui J.Z., Yu F.X., Zhao Z.H., Zhuo Y.B. A new way to cast high-alloyed Al–Zn–Mg–Cu–Zr for super-high strength and toughness // J. Mater. Process. Technol. 2006, Vol. 171, Iss. 3, p. 399-404

54. H. Y. Zhao et al. Impact of Intensification Pressure and Grain Refiner on the Hot Tearing Susceptibility of a Semi-Solid Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloy // *Solid State Phenomena*, Vol. 285, p. 283-289, 2019
55. Fei-fan W., Wen M., Hong-wei Z., Zhi-qiang H. Effects of under-aging treatment on microstructure and mechanical properties of squeeze-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2018. Vol. 28. №10. p. 1920–1927
56. Xie F.Y., Yan X.Y., Ding L., Zhang F., Chen S. L., Chu M. & Chang Y. A. A study of microstructure and microsegregation of aluminum 7050 alloy // *Mat. Sci. Eng. A*, 2003, Vol. 335, p. 144-153.
57. Mondal C., Mukhopadhyay A. K. On the nature of T($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) and S(AlZnCuMg) phase present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy // *Mate Sci Eng A*, 2005, A391. p. 367-376.
58. LI Nian-kui, CUI Jian-zhong. Microstructural evolution of high strength 7B04 ingot during homogenization treatment // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2008, Vol. 18, Is. 4, p. 769-773
59. Fu-guan Cong, Gang Zhao, Feng Jiang, Ni Tian, Rui-feng Li. Effect of homogenization treatment on microstructure and mechanical properties of DC cast 7X50 aluminum alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2015, Vol. 25, Is. 4, p. 1027-1034
60. Q. Zang, Huashun Yu, Y.-S. Lee, M.-S. Kim, H.-W. Kim. Effects of initial microstructure on hot deformation behavior of Al-7.9Zn-2.7Mg-2.0Cu (wt%) alloy // *Materials Characterization*, 2019, Vol. 151, p. 404-413
61. M.F. Ibrahim, A.M. Samuel, F.H. Samuel. A preliminary study on optimizing the heat treatment of high strength Al-Cu-Mg-Zn alloys // *Materials and Design*. 2014. № 57. p. 342–350
62. X. Fan, D. Jiang, Q. Meng, L. Zhong. The microstructural evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization // *Materials Letters*, 2006, Vol.60, Is. 12, p. 1475-1479
63. Yuanwei Sun, Qinglin Pan, Yuqiao Sun, Weiyi Wang, Zhiqi Huang, Xiangdong Wang, Quan Hu. Localized corrosion behavior associated with $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ intermetallic in Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy // *JALCOM*, Vol. 783, 2019, p. 329-340
64. Ling-Mei Wu, Wen-Hsiung Wang, Yung-Fu Hsu, Shan Trong. Effects of homogenization treatment on recrystallization behavior and dispersoid distribution in an Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy // *JALCOM*, 2008, Vol. 456, Is. 1–2, p. 163-169
65. L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Ochcin, A. Góral, M. Faryna, J. Dutkiewicz. The microstructure of rapidly solidified Al-Zn-Mg-Cu alloys with Zr addition // *Solid State Phenomena*, 2010, Vol. 163, p. 42-45

66. A.M. Cassell, J.D. Robson, C.P. Race, A. Eggeman, T. Hashimoto, M. Besel. Dispersoid composition in zirconium containing Al-Zn-Mg-Cu (AA7010) aluminium alloy // *Acta Materialia*, Vol.169, 2019, p. 135-146.
67. Zhijiu Ai, Xiaodong Zhang, Yun-Hae Kim and Prasad Yarlagadda. Influence of Solution Heat Treatment on Microstructures of Semisolid Cast 7075 Aluminium Alloy // *Advanced Materials Research*, 2011, Vol. 339, p. 371-374
68. J.D. Robson. Microstructural evolution in aluminium alloy 7050 during processing // *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, Vol. 382, Iss. 1–2, p. 112-121
69. Jesik Shin, Taehyeong Kim, DongEung Kim, Dongkwon Kim, Kitae Kim. Castability and mechanical properties of new 7xxx aluminum alloys for automotive chassis/body applications // *JALCOM*, 2017, Vol. 698, p. 577-590.
70. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы М.: ВИЛС, 1995. - 341 с.
71. Овсянников Б.В., Семенихин А.И., Замятин В.М., Дорошенко Н.М., Патрушева И.Г. Влияние конструкции кристаллизатора и параметров непрерывного литья на структуру и механические свойства изделий из алюминиевого сплава 7075 // *Цветные металлы*, 2004, №2, с. 91-95
72. Шор Э. Р. Производство листов из алюминиевых сплавов [Текст] / Э. Р. Шор, А.И. Колпашников. - Москва: Металлургия, 1967. - 319 с.
73. Direct-chill casting of light alloys: science and technology / by J. F. Grandfield, D. G. Eskin, I. F. Bainbridge. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey: 2013. - 411 p.
74. Mondal Chandan, Mukhopadhyay A. K. On the nature of T(Al₂Mg₃Zn₃) and S(Al₁ZnCuMg) phase present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy // *Mate Sci Eng A*, 2005, Vol. A391, p. 367-376.
75. Marco J. Starink, Benjamin Milkereit, Yong Zhang, Paul A. Rometsch. Predicting the quench sensitivity of Al–Zn–Mg–Cu alloys: A model for linear cooling and strengthening // *Materials & Design*, 2015, Vol. 88, p. 958-971
76. Fan Xi-gang, Jiang Da-ming, Meng Qing-chang, Zhang Bao-you, Wang Tao. Evolution of eutectic structures in Al-Zn-Mg-Cu alloys during heat treatment // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2006, Vol. 16, Iss. 3, p. 577-581
77. P.A. Rometsch, Y.Zhang, S. Knight. Heat treatment of 7xxx series aluminum alloys - some recent developments // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. № 24. p. 2003–2017
78. Xu D. K., Birbilis N., Lashansky D., Rometsch P. A., Muddle B. C. Effect of solution treatment on the corrosion behaviour of aluminium alloy AA7150: Optimisation for corrosion resistance // *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53(1), p. 217-225

79. Xu D.K., Birbilis N., Rometsch P.A. Effect of S-phase dissolution on the corrosion and stress corrosion cracking of an as-rolled Al–Zn–Mg–Cu alloy // Corrosion (NACE International, USA), 2012, Vol. 68(3), p. 1–10
80. Wang Gaosong, Zhao Zhihao, Guo Qiang and Cui Jianzhong. Effect of homogenizing treatment on microstructure and conductivity of 7075 aluminum alloy prepared by low frequency electromagnetic casting // China foundry, 2014. № 11(1), p. 39-45
81. Yunqiang Fan, Zhihui Li, Xiwu Li, Kai Wen, Yongan Zhang, Baiqing Xiong and Jianxin Xie. Investigation on As-Cast Microstructure in a high Zn-containing Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy and Its Evolution during Two-stage Homogenization // 2017 Asia-Pacific Engineering and Technology Conference (APETC 2017), p. 421-427
82. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Лукина Е.А., Селиванов А.А. влияние гомогенизационного отжига на структуру и свойства слитков из сплава 1933 системы Al-Zn-Mg-Cu // Труды ВИАМ. 2015, №11, с. 1-12
83. Yue Qi Wang, Hui Huang, Sheng Ping Wen, Kun Yuan Gao, Yue Wang, Ping Ping Zhang, Mao Rao, Zheng An Wang, Zuo Ren Nie. Optimizing Homogenization Heat Treatment of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-0.15Er Alloy // Materials Science Forum, 2015, Vol. 817, p. 399-405
84. Benedyk, J.C. International temper designation system for wrought aluminium alloys: part II-thermally treated (T temper) aluminum alloys // Light Metal Age, 2010, p.16-22.
85. A.F. Oliveira, M.C. de Barros, K.R. Cardoso, and D.N. Travessa, The Effect of RRA on the Strength and SCC Resistance on AA7050 and AA7150 Aluminium Alloys, Mater. Sci. Eng. A, 2004, 379, p 32
86. R. Davis, Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1999.
87. J. Thompson, E.S. Tonkins, V.S. Agarwala, A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7XXX aluminium alloys // Mater. Perform. 1987, Vol. 26, p. 45–52
88. Lumley R. N., Polmear I. J., Morton A J. Development of mechanical properties during secondary aging in aluminium alloys // Materials Science and Technology. 2005, Vol. 21, p. 1025–1032.
89. AMS 2772E. Heat treatment of aluminum alloy raw materials [M]. Warrendale, PA: International, 2008, p.16–20
90. Davis J R. Aluminium and aluminium alloys [M]. Materials Park, OH, USA: ASM International, 1993. – p. 295

91. M.H. Li, Y.Q. Yang, Z.Q. Feng, B. Huang, X. Luo, J.H. Lou, J.G. Ru, Precipitation sequence of η phase along low-angle grain boundaries in Al-Zn-Mg-Cu alloy during artificial aging, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, 2014, Vol. 24, p. 2061-2066
92. Patent US3856584. Cina B. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminum alloys, to stress corrosion cracking: Pub. 24.12.1974. [Электронный ресурс]: сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US3856584A/en>
93. Patent US4477292. Brown M H. Three-step aging to obtain high strength and corrosion resistance in Al-Zn-Mg-Cu alloys. Pub. 16.10.1984. [Электронный ресурс]: сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US4477292A/en?q=US4477292>
94. Starke E A, Staley J T. Application of modern aluminum alloys to aircraft // *Progress in Aerospace Sciences*, 1996, 32, p.131-172
95. Baohua Nie, Peiying Liu, Tietao Zhou, Zheng Zhang. Effects of high temperature retrogression and re-aging treatments on microstructures and properties of 7150 alloy // *Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys*, September 5-9, 2010, Yokohama, Japan, 2010, The Japan Institute of Light Metals, p. 1538-1543
96. D. Feng, X.M. Zhang, S.D. Liu, Y.L. Deng, Non-isothermal «retrogression and re-aging» treatment schedule for AA7055 thick plate // *Mater. Des.* 2014, Vol. 60, p. 208-217
97. D. Feng, X.M. Zhang, S.D. Liu, T. Wang, Z.Z. Wu, Y.W. Guo, The effect of preaging temperature and retrogression heating rate on the microstructure and properties of AA7055, *Mater. Sci. Eng. A*, 2013, Vol. 588, p. 34-42
98. G.F. Li, X.M. Zhang, P.H. Li, J.H. You, Effects of retrogression heating rate on microstructures and mechanical properties of aluminum alloy 7050, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, 2010, Vol. 20, p. 935-941.
99. Y. Liu, D.M. Jiang, W.J. Li. The effect of multistage ageing on microstructure and mechanical properties of 7050 alloy // *JALCOM*, 2016, Vol. 671, p. 408-418
100. Han N M, Zhang X M, Liu S D. Effects of solution treatment on the strength and fracture toughness of aluminum alloy 7050 // *JALCOM*, 2011, Vol. 509(10), p. 4138-4145
101. Kannan M B, Raja V S. Enhancing stress corrosion cracking resistance in Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy through inhibiting recrystallization // *Engineering Fracture Mechanics*, 2010, Vol. 77, p. 249-256
102. Liu S, Liu W, Zhang Y, Zhang X, Deng Y. Effect of microstructure on the quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys // *JALCOM*, 2010, Vol. 507, p.53-61
103. Dong-feng LI, Duan-zheng Zhang, Sheng-dan Liu, Zhao-jun Shan, Xin-ming Zhang, Qin Wang, Su-qi Han. Dynamic recrystallization behavior of 7085 aluminum alloy during hot deformation // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2016, Vol. 26, Iss. 6, p.1491-1497

104. Lü X. Y., Guo E. J, Rometsch P. Effect of one-step and two-step homogenization treatments of distribution of Al_3Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2012, Vol. 22, p. 2645–2651
105. Y.L. Duan, G.F. Xu, X.Y. Peng, Y. Deng, Z. Liab, Z.M. Yin. Effect of Sc and Zr additions on grain stability and superplasticity of the simple thermal–mechanical processed Al–Zn–Mg alloy sheet // *Mater. Sci. Eng. A*, 2015, Vol. 648, p. 80-91
106. Liu S. D., Yuan Y. B., Li C. B., You J. H., Zhang X. M. Influence of cooling rate after homogenization on microstructure and mechanical properties of aluminum alloy 7050 // *Metals and Materials International*, 2012, Vol.18, p. 679–683
107. Deng Y. L., Wan L., Zhang Y., Zhang X. M. Evolution of microstructure and textures of 7050 Al alloy hot-rolled plate during staged solution heat-treatments // *JALCOM*, 2010, Vol.498, p. 88–94
108. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков.– М.: Металлургия, 1986.–480 с
109. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972.–408 с
110. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. В двух томах. Том 2. Т.2 - М.:Металлургия, 1968. 1170 с
111. C. M. Sellars. Recrystallization of metals during hot deformation // *Phil. Trans. R. Soc. Land. A*, 1978, №288, p. 147-158
112. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС. 2005. - 432 с
113. Kaibyshev R., Sitdikov O., Goloborodko A. Grain refinement in as-cast 7475 aluminum alloy under hot deformation // *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, Vol. 344, p. 348–356
114. Y. J. Lang, L. G. Hou, W. T. Huo, H. Cui, J. C. Liu, L. Z. Zhuang, J. S. Zhang. Effect of strain-induced precipitation on microstructures and fatigue properties of aa 7050 alloy // *Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing*, p. 2435-2442
115. F.J. Humphreys, M. Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena* (2nd edn), Elsevier, Oxford (2004)
116. Dong-Woo Suh, Sang-Yong Lee, Kyong-Hwan Lee, Su-Keun Lim, Kyu Hwan Oh. Microstructural evolution of Al–Zn–Mg–Cu–(Sc) alloy during hot extrusion and heat treatments // *J. Mater. Process. Technol.*, 2004, Vols. 155–156, p. 1330-1336
117. Прессование как метод интенсивной деформации металлов и сплавов: учеб. пособие / Ю.Н. Логинов. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016.— 156 с.

118. Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСИС», 1999. – 416 с.
119. Zhao, Y.H. Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys / Y.H. Zhao, X.Z. Liao, S. Cheng, E. Ma, Y.T. Zhu // *Advanced Materials*. 2006, Vol. 18, p. 2280-2283
120. Yun-Soo LEE, Won-Kyoung KIM, Dong-A JO, Cha-Yong LIM, Hyoung-Wook KIM. Recrystallization behavior of cold rolled Al–Zn–Mg–Cu fabricated by twin roll casting // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2014, Vol. 24, p. 2226–2231
121. Lianghu Lin, Zhiyi Liu, Yao Li, Xiangnan Han, Xu Chen. Effects of Severe Cold Rolling on Exfoliation Corrosion Behavior of Al-Zn-Mg-Cu-Cr Alloy // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, Vol. 21, Iss. 6, p. 1070–1075
122. Xiaowu Cao, Guofu Xu, Yulu Duan, Zhimin Yin, Liying Lu, Yingjun Wang. Achieving high superplasticity of a new Al–Mg–Sc–Zr alloy sheet prepared by a simple thermal–mechanical process // *Mater. Sci. Eng. A*, 2015, Vol. 647, p. 333-343
123. Y.L. Duan, G.F. Xu, X.Y. Peng, Y. Deng, Z. Liab, Z.M. Yin. Effect of Sc and Zr additions on grain stability and superplasticity of the simple thermal–mechanical processed Al–Zn–Mg alloy sheet // *Mater. Sci. Eng. A*, 2015, Vol. 648, p. 80-91
124. R. Kaibyshev, E. Avtokratova, A. Apollonov, R. Davies. High strain rate superplasticity in an Al–Mg–Sc–Zr alloy subjected to simple thermomechanical processing // *Scripta Materialia*, 2006, Vol. 54, Is. 12, p. 2119-2124
125. Sheppard, T. *Extrusion of Aluminum Alloys*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999. – 409 p.
126. Производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справ. изд. / Балахонцев Г. А., Барбанель Р. И., Бондарев Б. И. и др. 2-е изд, перераб и доп. М.: *Металлургия*, 1985. - 352 с.
127. Saha P.K. *Aluminum Extrusion Technology*. Ohio: ASM Inter., 2000. - 259 p
128. M.R. Rokni, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi Microstructure evolution and mechanical properties of back extruded 7075 // *Mater. Sci. Eng. A*, 2012, Vol. 532, p. 593-600
129. Jianjun Li, A.K. Soh. Modeling of the plastic deformation of nanostructured materials with grain size gradient // *International Journal of Plasticity*, 2012, Vol. 39, p. 88-102
130. R. Valiev. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials*, 2004, Vol.3, p. 511–516
131. K. Panigrahi and R. Jayaganthan. Development of ultrafine grained high strength age hardenable Al 7075 alloy by cryorolling, *Mater. Des.*, 2011, Vol. 32, №6, p. 3150

132. G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon. Influence of equal-channel angular pressing on precipitation in an Al–Zn–Mg–Cu alloy // *Acta Materialia*, 2009, Vol.57, p. 3123–3132
133. O. Sitdikov, T. Sakai, H. Miura, C. Hama. Temperature effect on fine-grained structure formation in high-strength Al alloy 7475 during hot severe deformation // *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, Vol. 516, p. 180–188
134. Chao An, Huimin Lu, Shilai Yuan. High Strength Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy Manufactured by High-Pressure Torsion // *Light Metals*, 2013, p. 505-508
135. S.P. Galkin. Radial shear rolling as an optimal technology for lean production // *Steel in Translation*, 2014, Vol. 44, Is. 1, p. 61–64
136. Патент РФ 2179900. Способ винтовой прокатки и устройство для его осуществления / Гончарук А.В., Романцев Б.А., Михайлов В.К., Галкин С.П., Даева Е.В., Чистова А.П., Хзарджян А.А.; Оpubл.: 27.02.2002 Бюл. № 6.
137. Патент РФ 2293619. Способ винтовой прокатки / С.П. Галкин; Оpubл.: 20.02.2007 Бюл. № 5.
138. E. I. Panov. Improving the ductility properties of hard-to-deform hypereutectoid silicon alloys 01390, 01391, and 01392 by rotary rolling // *Metallurg*, 2004, № 6, p. 66–69
139. Патент РФ 2262997. Способ производства полуфабрикатов из заэвтектических силуминов / Е.И. Панов и др.; Оpubл.: 27.10.2005 Бюл. №30
140. I. Sh. Valeev, A. Kh. Valeeva, R. F. Fazlyakhmetov, G. R. Khalikova. Effect of radial-shear rolling on structure of aluminum alloy D16 (Al-4.4Cu-1.6Mg) // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2015, Vol. 6, Is. 1, p. 45–48
141. Diez M., Kim H.-E., Serebryany V., Dobatkin S., Estrin Y. Improving the mechanical properties of pure magnesium by three-roll planetary milling // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014, p. 287–292.
142. Л.С. Малинов, В.Л. Малинов. Ресурсосберегающие экономнолегированные сплавы и упрочняющие технологии, обеспечивающие эффект самозакалки. -Мариуполь: ПГТУ, 2009. – 265 с.
143. Tansel Tunçay, Samet Bayoğlu. The Effect of Iron Content on Microstructure and Mechanical Properties of A356 Cast Alloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, Vol. 48, Iss. 2, p. 794–804
144. N.A. Belov, A.A. Aksenov and D.G. Eskin, Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. London: Taylor & Francis, 2002. - 360 p.
145. ГОСТ 11069-74 Алюминий первичный. Марки. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2000

146. Z. Ma, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra. A study of tensile properties in Al–Si–Cu and Al–Si–Mg alloys: Effect of β -iron intermetallics and porosity // Mater. Sci. Eng. A., 2008, Vol. 490, p. 36-51
147. Макаров Г.С. Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для пресования. Основы производства. М.: Интермет Инжиниринг, 2011. — 528 с.
148. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Клевцова Н.А., Хафизова Э.Д., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н. Прочность и механизм разрушения алюминиевого сплава АК4-1 в субмикроструктурном состоянии при статическом и ударном нагружениях // Фундамент. исследования, 2013, №. 8 (2), с. 281-285.
149. Патент РФ 2441091. Литейный алюминиевый сплав-(экономнолегированный высокопрочный силумин) / Белов Н.А. и др.; Оpubл.: 27.01.2012 Бюл. №3
150. Патент РФ 2478131. Термостойкий литейный алюминиевый сплав / Белов Н.А. и др.; Оpubл.: 27.03.2013 Бюл. № 9
151. Патент РФ 2484168. Высокопрочный экономнолегированный сплав на основе алюминия / Белов Н.А. и др.; Оpubл. 10.06.2013 Бюл. №16.
152. Naumova E.A. Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2018, Vol. 59, №3, p. 284–298
153. D. Vojtěch, J. Šerák, O. Eckert, T. Kubatík, Č. Barta, Č. Barta & E. Tagiev. High strength Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Si alloy with improved casting properties // Materials Science and Technology, 2003, Vol. 19. p. 757-761
154. Galy, C.; Le Guen, E.; Lacoste, E.; Arvieu, C. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences // Add. Manuf. 2018, Vol. 22, p. 165-175
155. Humbeeck J. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting // J. Mater. Process. Technol. 2016, Vol. 238, p. 437-445
156. Brüggemann J.-P., Risse L., Kullmer G., Richard H.A. Optimization of the fracture mechanical properties of additively manufactured EN AW-7075 // Proc. Struc. Integ. 2018, Vol. 13, p. 311-316
157. Casati R., Coduri, M., Riccio M., Rizzi A., Vedani M. Development of a high strength Al–Zn–Si–Mg–Cu alloy for selective laser melting // JALCOM. 2019, Vol. 801, p. 243-253
158. Белов Н.А. Использование многокомпонентных диаграмм состояния для оптимизация структуры и состава высокопрочных литейных алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цв. мет., 1995, №1, с. 48-57

159. Патент РФ 2158780. Материал на основе алюминия и способ изготовления изделий из материала на основе алюминия / Аксенов А.А., Белов Н.А., Золоторевский В.С.; Оpubл. 10.11.2000 Бюл. № 34/2003
160. Чеверикин В.В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al - Zn – Mg: дис. канд. тех. наук. Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет), Москва, 2007
161. Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Pozdniakov A.V., Portnoy V.K. A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity // JALCOM. 2014, №. 599, p. 139–144.
162. Акопян Т.К. Физико-химическое исследование фазовых и структурных превращений в отливках высокопрочных алюминиевых сплавов (системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe) в процессе термической обработки, включающей горячее изостатическое прессование: дис. канд. тех. наук. ИМЕТ РАН, Москва, 2014
163. N.A. Belov. Sparingly alloyed high-strength aluminum alloys: Principles of optimization of phase composition // Metal Science and Heat Treatment, 2012, Vol. 53, № 9 – 10, p. 420-427
164. Акopyan Т.К., Belov N.A. Calculation-experimental study of the phase composition of Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe aluminum alloys // Russian Metallurgy (Metally), 2013, №7, p. 545–552
165. Mann V.Kh., Alabin A.N., Krokhin A.Yu., Frolov A.V., Belov N.A. New generation of high strength aluminum casting alloys // Light Metal Age. 2015, Vol. 73, № 5, p. 44–47
166. Белов Н. А., Щербаков М. В., Белов В. Д. О технологичности высокопрочного экономнолегированного никалина АЦ6Н0,5Ж при литье, прокатке и сварке // Цветные металлы, 2011, № 12, p. 94–98.
167. А.Ю. Крохин. Задачи и направления деятельности ИЛМиТ. Новые материалы и технологии РУСАЛ. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.aluminas.ru/upload/iblock/d02/ilmit.-zadachi-i-napravleniya-deyatelnosti-a.krokhin .pdf](http://www.aluminas.ru/upload/iblock/d02/ilmit.-zadachi-i-napravleniya-deyatelnosti-a.krokhin.pdf)
168. Aljarrah, M., Medraj, M., Wang, X., Essadiqi, E., Muntasar, A., and Denes, G., Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system // JALCOM, 2007, Vol. 436, p. 131–141
169. Pengfei Ding, Yuanchao Liu, Xianghui He, Debao Liu, Minfang Chend. In vitro and in vivo biocompatibility of Mg–Zn–Ca alloy operative clip // Bioact Mater. 2019, Vol. 4, p. 236–244
170. Bai H., He X., Ding P., Liu D., Chen M. Fabrication, microstructure, and properties of a biodegradable Mg-Zn-Ca clip // J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 2019, Vol.107(5), p. 1741–1749
171. J. Hofstetter, M. Becker, E. Martinelli, A.M. Weinberg, B. Mingler, H. Kilian, S.

Pogatscher, P.J. Uggowitzer, and J.F. Löffler. High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance // JOM, 2014, Vol. 66, p. 566

172. J. Hofstetter, S. Rüedi, I. Baumgartner, H. Kilian, B. Mingler, E. Povoden-Karadeniz, S. Pogatscher, P.J. Uggowitzer, and J.F. Löffler, Processing and microstructure-property relations of high-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys // Acta Mater., 2015, Vol. 98, p. 423

173. Ramírez P., Alday F.G., Adabbo H.E., Ruano O.A. Superplastic behaviour of Al-5wt.%Ca-5wt.%Zn alloy // Mater. Sci. Eng. A, 1987, Vol. 93, p. L11-L15.

174. Kohno N., Sakuma T., Watanabe H., Muromachi S. Superplastic deformation of Al-Ca-Zn eutectic alloys // J. of Japan Inst. of Light Met. 1988, Vol. 38, № 4, p. 197-201

175. Piatti G., Pellegrini G., Trippodo D. The tensile properties of a new superplastic aluminum alloy: Al–Al₄Ca eutectic // J. Mater. Sci., 1976, Vol. 1, p. 168–190

176. V. A. Shvets, V. O. Lavrenko, V. M. Talash. Experience of application of protectors made of Al-Zn-Ca alloys // Materials Science, 2006, Vol.42, Is.4, p. 563–565

177. S. Wasiur-Rahman, M. Medraj. A thermodynamic description of the Al–Ca–Zn ternary system // Calphad, 2009, Vol.33, Iss. 3, p. 584-598

178. D. Kevorkov, Y.N. Zhang, K. Shabnam, P. Chartrand, and M. Medraj, Experimental Investigation of the Phase Equilibria of the Al-Ca-Zn System at 623 K // JALCOM, 2012, Vol. 539, p. 97-102

179. N. A. Belov, E.A.Naumova, T.K.Akopyan. Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening // Materials Science and Technology, 2017, Vol. 33, Iss. 6, p. 656 – 666

180. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al–Zn–Mg alloys containing up to 12 wt.% Zn // Mater. Res., 2015, Vol. 18, №. 6, p. 1384–1391

181. Naumova E.A., Belov N.A., Bazlova T.A. Effect of Heat Treatment on Structure and Strengthening of Cast Eutectic Aluminum Alloy Al₁₉Zn₄Ca₃Mg // Metal Science and Heat Treatment. 2015, Vol. 57, №. 5-6, p. 274–280

182. Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В. Структура и механические свойства отливок сплава Al–6%Ca–%Fe, полученных литьем под давлением // Цветные металлы, 2017, №3, с. 69-75

183. Belov N.A., Akopyan T.K., Mishirov S.S., Korotkova N.O. Effect of Fe and Si on the microstructure and phase composition of the aluminium-calcium eutectic alloys // Non-ferrous Metals. 2017, №. 2, p. 37–42

184. Дорошенко В.В. Технологичность многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов при литье и обработке давлением: дис. канд. тех. наук. НИТУ «МИСиС»,

Москва, 2019

185. Frank Czerwinski. Cerium in aluminum alloys // Journal of Materials Science, 2020, Vol. 55, Is. 1, p. 24–72

186. Yang Liu, Richard A. Michi, David C. Dunand. Cast near-eutectic Al-12.5 wt.% Ce alloy with high coarsening and creep resistance // Mater. Sci. Eng. A, 2019, Vol. 767, p. 138440

187. A. Plotkowski, O. Rios, N. Sridharan, Z. Sims, K. Unocic, R. T. Ott, R. R. Dehoff, S. S. Babu. Evaluation of an Al-Ce alloy for laser additive manufacturing // Acta Materialia, 2017, Vol. 126, p. 507-519

188. D.R. Manca, A.Yu. Churyumov, A.V. Pozdniakov, A.S. Prosviryakov, D.K. Ryabov, A.Yu. Krokhin, V.A. Korolev, D.K. Daubarayte. Microstructure and Properties of Novel Heat Resistant Al–Ce–Cu Alloy for Additive Manufacturing // Metals and Materials International, 2019, Vol. 25, Is. 3, p. 633–640

189. Yi-Lei Wu, Chengong Li, F. H. (Sam) Froes, Alex Alvarez. Microalloying of Sc, Ni, and Ce in an advanced Al-Zn-Mg-Cu alloy // Metallurgical and Materials Transactions A., 1999, Vol.39, Is. 4, p. 1017-1024

190. A.K. Chaubey, S. Mohapatra, K. Jayasankar, S.K. Pradhan, B. Satpati, S.S. Sahay, B.K. Mishra, P.S. Mukh. Effect of cerium addition on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy // Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009, Vol. 62, Is. 6, p. 539–543

191. Xin-Xiang Yu, Jie Sun, Zhu-Tie Li, Han Dai, Hong-Jie Fang, Jun-Feng Zhao, Deng-Feng Yin. Solidification behavior and elimination of undissolved Al₂CuMg phase during homogenization in Ce-modified Al–Zn–Mg–Cu alloy // Rare Metals, 2018, p. 1–9

192. Thermo-Calc Software TTAL5 Al-Alloys. URL: www.thermocalc.com (дата обращения: 17.01.2020)

193. Thermo-Calc Software TCAI4.0 Al-Alloys. URL: www.thermocalc.com (дата обращения: 17.01.2020)

194. Баженов В.Е., Пикунов М.В. О внутрикристаллитной ликвации в тройных сплавах – твердых растворах // Изв. Вузов: Цветная металлургия, 2013, №2, с. 22-28

195. Zolotarevskii V. S., Pozdnyakov A. V., Churyumov A. Yu. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al–Zn–Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematic Simulation // The Physics of Metals and Metallography, 2014, Vol. 115, Iss. 3, p. 286–294

196. Jung J., Cho Y., Lee J., Kim H., Euh K. Designing the composition and processing route of aluminum alloys using CALPHAD: Case studies // Calphad. 2019, Vol. 64, p. 236-247.

197. Shi R., Luo A.A. Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials // *Calphad*. 2018, Vol. 62, p. 1–17
198. Yasuhiro Takashimizu, Maiko Iiyoshi. New parameter of roundness R: circularity corrected by aspect ratio // *Progress in Earth and Planetary Science*, 2016, Vol. 3, p. 2
199. Yijie Z., Naiheng M., Hongzhan Y., Songchun L., Haowei W. Effect of Fe on grain refinement of commercial purity aluminum // *Mater. Des.* 2006, Vol. 27, Iss. 9, p. 794-798.
200. Патент РФ 2691476. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция / Белов Н.А., Шуркин П.К.; Опубл.: 14.06.2019 Бюл. №17
201. Патент РФ 2691475. Литейный алюминиевый сплав с добавкой церия / Белов Н.А., Шуркин П.К., Наумова Е.А., Летягин Н.В.; Опубл.: 14.06.2019 Бюл. №17
202. Патент РФ 2713526. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция / Белов Н.А., Шуркин П.К.; Опубл.: 05.02.2020 Бюл. № 4
203. Fuchu Liu, Xiangzhen Zhu, Shouxun Ji. Effects of Ni on the microstructure, hot tear and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys under as-cast condition // *JALCOM*, 2020, Vol. 821, p. 153458
204. T.W. Clyne, G.J. Davies Influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems // *Br. Foundryman*, 1981, Vol.74, p. 65-73