

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

Карпова Жанна Александровна

Формирование структуры в сварных соединениях листового проката
алюминиевых сплавов, легированных кальцием

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор Белов Николай Александрович

Москва 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Алюминиевые сплавы, начиная с середины XX столетия, все шире применяются во многих отраслях промышленности, так как имеют весьма малую плотность, но по удельной прочности практически сравнимы с другими конструкционными сталями и сплавами. Кроме того, многие современные алюминиевые сплавы обладают хорошей сопротивляемостью коррозии в речной и морской воде, жаропрочностью, а также высокими механическими свойствами при криогенной температуре вплоть до минус 196 °С. Это обусловило их преимущественное применение в ракетно-космической и авиационной отрасли, судостроении и автотранспортной технике.

Однако по мере повышения эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов увеличивается их склонность к образованию технологических дефектов, в том числе при сварке: пористости в швах, трещинам различной природы и хрупкости сварных соединений. В связи с этим ряд высокопрочных сплавов относят к категории несвариваемых.

Сварка плавлением сопровождается кристаллизацией расплавленной ванны, образованием интерметаллидных фаз, распадом пересыщенных твердых растворов. В зоне термического влияния происходит интенсивный рост зерна, вследствие чего может снижаться пластичность и вязкость металла. Состояние и структура зоны термического влияния могут оказаться решающими при оценке свариваемости металла.

Основными видами внутренних дефектов, образующихся при сварке плавлением алюминиевых сплавов, являются трещины, непровары, межваликовые несплавления, пористость, вольфрамовые и оксидные включения. Многократные подварки и периодические нагревы снижают усталостную прочность основного металла и сварных соединений, так как ведут к увеличению зерна и коагуляции фаз на границах.

Появление этих дефектов в значительной мере зависит от состава сплава, который определяет характер кристаллизации в процессе сварки.

В целом сочетание требуемых механических свойств с высокой технологичностью при сварке является непростой задачей для алюминиевых сплавов. Наилучшим балансом этих характеристик обладают среднепрочные деформируемые сплавы типа АМг6 (система Al–Mg), 1915 (система Al–Zn–Mg) и АД35 (система Al–Mg–Si). Среди них наиболее высокими прочностными свойствами обладают сплавы, легированные цинком и магнием в количестве 6-7%. Однако марочные сплавы этой системы обладают низкими литейными свойствами, поэтому не могут быть использованы для получения фасонных отливок сложной формы. В связи с этим получение из них гибридных изделий, включающих сварные соединения отливок и деформированных полуфабрикатов, весьма затруднено. Следовательно, актуально создание новых сплавов, обладающих высокой технологичностью при литье, обработке давлением и сварке (прежде всего, наиболее распространенной аргонно-дуговой).

В недавних исследованиях, проведенных в НИТУ «МИСиС» было показано, что система Al–Ca является перспективной для разработки сплавов с улучшенным комплексом механических, технологических и коррозионных свойств. В частности, алюминиево-кальциевые сплавы с добавками цинка и магния показали хорошую технологичность при литье под давлением и в кокиль. При этом в литом состоянии временное сопротивление на разрыв достигает 350 МПа, что отвечает уровню деформированных полуфабрикатов среднепрочных сплавов. Сплавы системы Al–Ca–Zn–Mg показали хорошую технологичность и при обработке давлением, в частности при горячей и холодной прокатке. Поскольку свариваемость сплавов данной системы ранее не изучалась, то данная работа была сфокусирована именно на это.

Цель работы

Обоснование состава и структуры алюминиево-кальциевых сплавов с добавками цинка и магния, предназначенных для сварки листового проката без использования операции закалки и допускающих нагревы до 300 °С без снижения прочностных свойств.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести расчетно-экспериментальный качественный и количественный анализ фазового состава сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg-(Fe, Si) в условиях равновесной и неравновесной кристаллизации.
2. Изучить формирование структуры сплавов данной системы в процессе литья, термомеханической обработки и сварки.
3. Оценить характер распределения элементов между алюминиевым твердым раствором (Al) и вторыми фазами.
4. Оценить технологичность при обработке давлением и аргонодуговой сварке и ее связь со структурой и фазовым составом.
5. Оценить способность сварных соединений к упрочнению в процессе отжига (без использования закалки) за счет формирования наночастиц фазы $Al_3(Zr, Sc)$ структурного типа $L1_2$.

Научная новизна

1. Впервые обоснованы концентрации легирующих элементов сплавов на основе системы Al-Ca-Zn-Mg, которые позволяют получать одновременно качественные отливки, деформируемые полуфабрикаты и сварные соединения. Кальций способствует формированию частиц эвтектического происхождения и обеспечивает необходимый уровень технологичности при прокатке и аргонодуговой сварке, а цинк и магний, большая часть которых входит в алюминиевый твердый раствор при кристаллизации, обеспечивают повышение прочности.

2. Изучено формирование структуры сварных соединений сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg-Zr-Sc-(Fe, Si), которая качественно и количественно

соответствует литой структуре, где отсутствуют фазы грубой морфологии, поскольку кальций позволяет связать железо и кремний в тройные соединения ($\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ и Al_2CaSi_2).

3. Установлено, что после отжига сварные соединения, полученные с использованием проволоки основного металла, упрочняются в результате выделения когерентных наночастиц фазы L1_2 , что приводит к повышению временного сопротивления на 11 %. Модифицирующий эффект циркония и скандия позволяет дополнительно снизить склонность сплавов к горячеломкости в процессе кристаллизации.

4. Установлено, что при использовании в качестве присадочного материала сплавов с содержанием магния более 5 % нужно ограничивать перегрев в сварочной ванне, что может приводить к повышенной пористости в сварном шве и снижению прочности и коррозионной стойкости.

5. Установлено, что использование в качестве сварочной проволоки сплавов на базе Al-Si недопустимо, так как эффективность скандия резко снижается в случае его применения в сплавах с кремнием в связи с образованием фазы AlSi_2Sc_2 .

Практическая значимость

1. Предложены составы сплавов Al-Ca-Zn-Mg-Zr-Sc-(Fe,Si), не требующие операций гомогенизации и закалки с повышенной термостойкостью до 300 °С. Показано, что материал, несмотря на высокую долю эвтектической составляющей, обладает достаточной технологичностью при продольной, радиально-сдвиговой и сортовой прокатке со степенью обжатия до 95%.

2. Предложена технология получения листового проката из негомогенизированных слитков сплава Al-Ca-Zn-Mg-Zr-Sc-(Fe,Si), позволяющего получать в отожженных при 350 °С листах временное сопротивление при растяжении не менее 330 МПа, предел текучести не менее 270 МПа и относительное удлинение не менее 4,5 %.

3. Разработан режим аргонно-дуговой сварки, позволяющий достигать в сварных соединениях сплава Al-Ca-Zn-Mg-Zr-Sc-(Fe,Si) прочности не менее 80% от основного металла (Патент РФ № 2716568).

4. Разработана и изготовлена сварочная проволока оригинального состава основного металла.

5. Проведен сравнительный анализ механических свойств сварных соединений исследуемых сплавов с марочными сплавами 1915, АМг6, 1565. Сварные соединения из разработанных сплавов превосходят 1915 по пределу прочности, а сплавы АМг6 и 1565 по пределу текучести.

Работа выполнена при поддержке Задания № 11.2072.2017/4.6 на выполнение проекта по теме «Разработка технологии получения деформированных полуфабрикатов из алюмоматричных эвтектических композитов, упрочняемых наночастицами фазы L_{12} без использования закалки». По результатам работы получен акт внедрения в АО ГНЦ «Центр Келдыша» от 31.05.2021 г.

Положения, выносимые на защиту

1. Характер равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg-(Fe,Si), фазовый состав и морфология структурных составляющих.

2. Распределение легирующих элементов между алюминиевым твердым раствором (Al) и вторыми фазами.

3 Формирование структуры и технологичность сплавов, содержащих (Zn+Mg) от 6 % до 7 %, легированных Ca, Fe и малыми добавками Zr и Sc при получении горячекатаного листа и сварного соединения.

4. Способность горячекатаных листов и сварных соединений к упрочнению в процессе отжига за счет формирования наночастиц фазы $Al_3(Zr, Sc)$ структурного типа L_{12} .

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: VIII-Я ЕВРАЗИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПРОЧНОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР ПРОСТ-2016», 19-21.04.2016 г., Москва, НИТУ МИСиС; VI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», 03-07.10.2016 г., Суздаль; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 17-20.10.2017 г., Москва, ИМЕТ РАН; Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 23-26.11.2020 г., Москва, РАН; The 1st International Electronic Conference on Metallurgy and Metals. 22.02.2021-07.03.2021, Basel, Switzerland (MDPI).

Публикации

По теме исследования опубликовано 6 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 сходимость между результатами моделирования в программе Thermo-Calc и экспериментом, который выполнялся с использованием современного аналитического и испытательного оборудования (универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250, твердомер Metkon Durolin MH-6, сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA3). Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих нормативных документов. 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 работой научного содержания, в которой представлены обобщенные результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Совместно с научным руководителем и соавторами публикаций проводилось обсуждение и интерпретация полученных результатов. Автором сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка публикаций по теме диссертации, а также списка литературы из 126 источников. Работа изложена на 128 страницах, содержит 60 рисунков, 14 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведено современное состояние исследований в области сварки высокопрочных деформируемых алюминиевых сплавов и сплавов средней прочности. Показаны системы легирования и методы упрочнения алюминиевых сплавов. Рассмотрены способы сварки конструкций из алюминиевых сплавов. Подробно рассмотрены режимы, область применения и разновидности наиболее универсального способа

сварки всех алюминиевых сплавов - дуговой сварки неплавящимся вольфрамовым электродом с присадочным металлом в инертных газах (TIG). Рассмотрены дуговая сварка металлическим плавящимся электродом в защитных газах (MIG) и импульсно-дуговая сварка плавящимся электродом (ИДСП). Упомянуты сварка лазером, трением с перемешиванием и гибридная (лазерно-дуговая) виды сварки. Даны рекомендации по толщине и составам присадочной проволоки, диаметру вольфрамового электрода, скорости сварки, подготовку свариваемых кромок применительно к различным видам полуфабрикатов из алюминиевых сплавов.

Дана оценка свариваемости термически неупрочняемых сплавов Al-Mg, самозакаливаемых сплавов системы Al-Zn-Mg. Приведено современное состояние исследований по оценке влияния циркония и скандия на свариваемость Al-Zn-Mg сплавов, влияния примесей железа и кремния. Большое внимание уделено проблемам свариваемости высокопрочных алюминиевых сплавов: для сплавов Al-Mg это образование пор в сварных соединениях, для сплавов Al-Zn-Mg это кристаллизационные трещины, холодные и горячие. Для высоколегированных сплавов системы Al-Zn-Mg с суммарным содержанием цинка и магния более 6 % опасность представляет один из видов холодных трещин, так называемое задержанное разрушение, которое наблюдается в сварных соединениях после нескольких месяцев и даже лет эксплуатации. Склонность сплавов системы Al-Zn-Mg к образованию трещин при сварке определяется не только суммарным содержанием основных легирующих элементов, а и их соотношением. Наиболее благоприятным для свариваемости является отношение Zn к Mg равное 1. Приведены механические и коррозионные свойства сварных соединений алюминиевых сплавов при различных видах сварки и термообработки. Рассмотрены различные механизмы коррозии сплавов системы Al-Zn-Mg и их сварных соединений. Даны рекомендации для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию сварных соединений сплавов 1915 и 1911. Приведен обзор применения сплавов

системы Al-Zn-Mg и Al-Mg в сварных конструкциях. Сделан вывод о сплавах Al-Zn-Mg с суммарным содержанием цинка и магния от 6 % до 7 %, как наиболее оптимальных с точки зрения сочетания прочностных свойств и технологичности при аргонно-дуговой сварке. Однако данные сплавы не пригодны для получения фасонных отливок, так как обладают низкими литейными свойствами. Поэтому их целесообразно легировать эвтектикообразующими элементами, такими как кальций или никель. При этом легирование кальцием выглядит более предпочтительным, так как оно не снижает коррозионную стойкость и не утяжеляет конструкцию в отличие от никеля. Содержание железа до 0,5 % позволяет использовать в качестве шихтовых материалов низкие марки алюминия. Легирование микродобавками циркония и скандия целесообразно для повышения термостойкости сплавов до 300 °С. Скандий позволяет значительно сократить время термообработки и обеспечивает необходимый эффект дисперсионного твердения за счет образования при отжиге наночастиц фазы $Al_3(Zr,Sc)$ с решеткой $L1_2$, обладающих высокой термической стабильностью.

Во второй главе приведены составы исследуемых сплавов, лабораторное и аналитическое оборудование, а также воспроизведены методики проведения эксперимента.

Сплавы Al-4%Zn-2,5%Mg-(1,5-4,0)%Ca-0,2%Zr-0,1%Sc-0,1Si-0,5Fe были основным объектом экспериментальных исследований. Для получения образцов сварных соединений использовали горячекатаные листы и катанку собственного производства, которые были изготовлены из лабораторных слитков. Плавку проводили в электрической печи сопротивления Nabertherm K 1/13 с использованием в качестве шихтовых материалов чистых металлов и лигатур. Способом гравитационной заливки в графитовые формы получали плоский слиток (40x140x180 мм) и цилиндрический слиток (40x280 мм). Химический состав сплава контролировался на эмиссионном спектрометре ARL3460. Слитки отжигались в муфельной электрической печи SNOL

8,2/1100. Далее слитки подвергались продольной прокатке на двухвалковом стане ДУО-210 по схеме 40-37-33-28-23,5-19-15-12-8,4-6,0-3,9-2,0-1,0 мм. Радиально-сдвиговая прокатка цилиндрических слитков проводилась на трехвалковом министане РСП 14-40 в четыре прохода по схеме 40-31-24-17-14-9 мм. Далее после промежуточного отжига проводилась прокатка на электромеханических вальцах CHINETTI LM 120 с сортовыми валками до получения катанки с квадратным сечением 2х2 мм, которую использовали как присадочный материал при сварке.

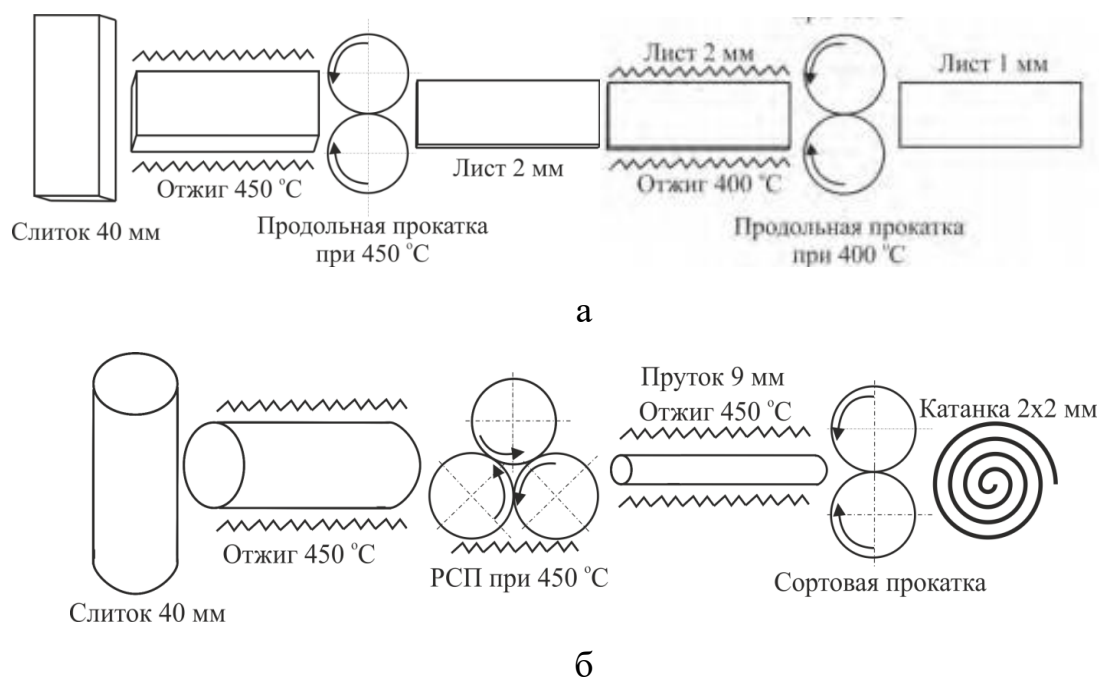


Рисунок 1 – Технологические схемы получения листов (а) и катанки (б) из экспериментального сплава

Перед сваркой проводили предварительную подготовку поверхности пластин и торцевой поверхности кромок способом их зачистки угловой шлифовальной машиной MAKITA, оборудованной металлической щеткой типа «чашка». Сварку проводили ручным аргонодуговым способом TIG с использованием сварочного аппарата EWM Tetrix 270 AC/DC при токе дуги 100-110 А, примерной скорости сварки ~9-11 м/ч и расходе аргона 6 л/мин. Соединяли по две карточки с габаритами 100х200 мм, вырезанные из горячекатаных листов каждого экспериментального сплава. Проводили сравнение структуры и свойств соединений, полученных с

использованием присадки основного металла (образец AlCa) и стандартной проволоки СвАМг5 (образец AlMg) в исходном состоянии и после отжига при температуре 350 °С с выдержкой в течение 3 ч. Сравнивали значения механических свойств со свойствами отожженных при аналогичной температуре горячекатаных листов.

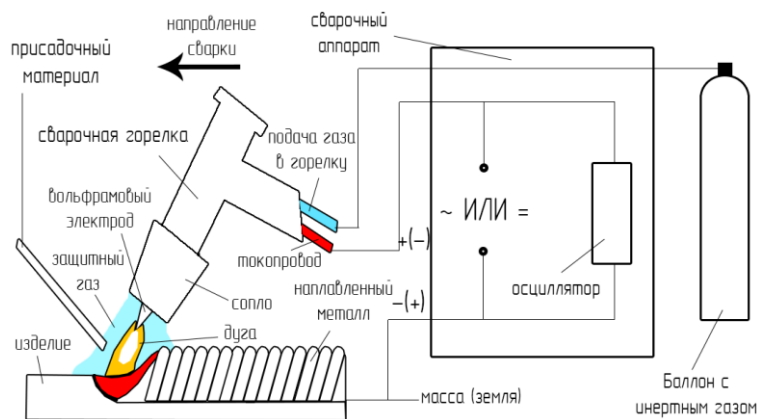


Рисунок 2 – Схема ручной аргоннодуговой сварки неплавящимся электродом (TIG)

Качество сварных соединений оценивали с использованием визуального анализа поверхности и анализа поверхности поперечного сечения с использованием бинокулярного стереомикроскопа Crystallite SZM45 ZOOM (180X). Детальный металлографический анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA3, который укомплектован системой локального микроанализа (МРСА) производства Oxford Instruments и программным обеспечением Aztec при увеличениях от x200 до x5000. Количественный анализ структуры проводили с помощью программы ImageJ. Анализ тонкой структуры проводился посредством просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 (ПЭМ, JEOL, Япония).

Вдоль шлифа с шагом 0,5, 1 и 2 мм измеряли твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999-75) на твердомере METKON DUROLINE МН-6 (нагрузка 1 Н, время выдержки 10 с) и механические свойства на растяжение (ГОСТ 1497-84) на установке Zwick/Roell Z250. Образцы на разрыв вырезались согласно ГОСТ 6996-66 (черт. 20 Тип XII), имели вид плоских пластин (12x150 мм) без головок.

В третьей главе приведены результаты расчетно-экспериментального исследования фазового состава базового сплава Al-Ca-Zn-Mg с добавками Fe, Zr, Sc.

Расчетный анализ. Для анализа равновесной кристаллизации в программной среде Thermo-Calc в базе данных TCal4 построены поверхность ликвидус и политермические разрезы систем Al-Ca-Zn-Mg и Al-Ca-Zn-Mg-Fe при суммарном содержании цинка и магния от 6 % до 7 % и перспективном содержании кальция 4 %.

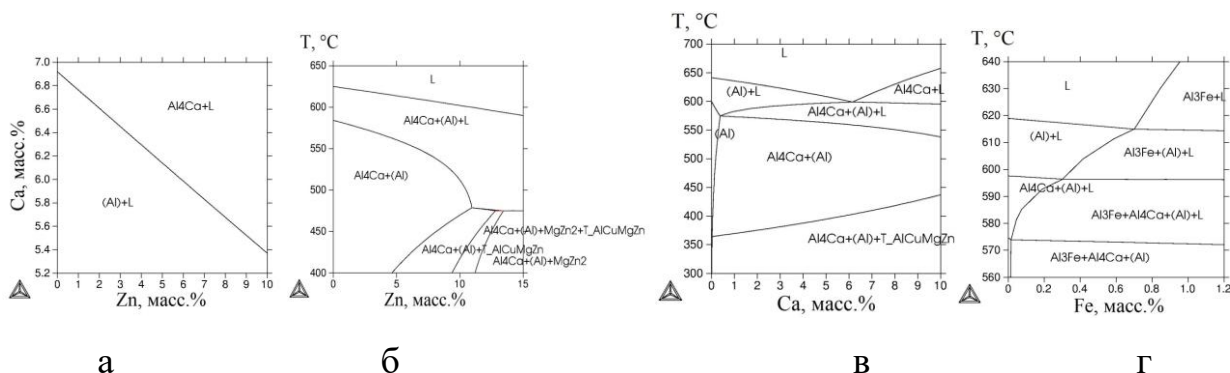


Рисунок 3 - Поверхность ликвидус системы Al-2Mg-Zn-Ca (а) и политермические разрезы систем: б) $\text{Al}_4\text{Ca}_{2.5}\text{MgZn}$; в) $\text{AlCa}_{2.5}\text{Mg}_4\text{Zn}$; г) $\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{ZnFe}$

Из рис. 3б можно видеть, что при концентрации кальция 4 масс.% и магния 2,5 масс.%, содержание цинка в пределах растворимости в (Al) составляет порядка 10 масс.%. Сверх этой концентрации, после появления первичных кристаллов (Al) и двойного эвтектического превращения $L \rightarrow (Al) + \text{Al}_4\text{Ca}$, следует ряд более сложных эвтектических превращений. При добавлении железа в базовый сплав $\text{Al}_4\text{Ca}_4\text{Zn}_2\text{Mg}$, первичные кристаллы железистой фазы следует ожидать начиная с 0,7 масс.% железа. При меньших концентрациях все железо входит в состав эвтектик: двойной $\text{Al}_3\text{Fe} + (Al)$ и тройной $\text{Al}_3\text{Fe} + \text{Al}_4\text{Ca} + (Al)$, в которой фазы обладают более компактной морфологией (рис.3г).

Качественный и количественный расчетный фазовый состав перспективного композиционного сплава Al-4Ca-2Mg-4Zn-0,6Fe представлен

в табл.1, из которой видно, что суммарное содержание вторых фаз составляет порядка 16 масс.%.

Таблица 1 - Фазовый состав сплава Al-4Ca-2Mg-4Zn-0,6Fe сразу после кристаллизации

Массовая доля фаз, масс.%	
Al ₃ Fe	Al ₄ Ca
1,4	14,2

Однако Thermo-Calc не учитывает формирование фазы Al₁₀CaFe₂ вместо Al₃Fe. Поэтому кальций совместно с железом обеспечивают формирование ряда эвтектических реакций с образованием фаз (Al, Zn)₄Ca, Al₁₀CaFe₂, а цинк с магнием неравновесной Т-фазы (Al₂Mg₃Zn₃).

Обоснование фазового состава. Так как разрабатываемые сплавы предназначены для деформационной обработки с высокими степенями обжатия и последующей аргоно-дуговой сварки, то концентрацию кальция целесообразно поддерживать на уровне 4 масс.% для образования дисперсной эвтектики, формирование которой должно обеспечить высокую свариваемость и связывание железа в фазу компактной морфологии. При этом магний и цинк нужны для вклада в прочностные свойства за счет твердорастворного упрочнения. Добавка железа до 0,6 % позволяет использовать в качестве шихтовых материалов алюминий технической чистоты.

Совместная добавка 0,2%Zr и 0,1%Sc призвана обеспечить высокий уровень термостабильности за счет малой диффузии циркония, который замещает часть скандия в фазе Al₃Sc, и упрочнения за счет формирования когерентных наночастиц фазы L1₂. Скандий при совместном добавлении с цирконием способствует более быстрому распаду твердого раствора и меньшему размеру частиц L1₂ по сравнению с частицами, которые также образуются в сплавах Al-Zr. При рассмотрении последних похожий уровень свойств может быть достигнут, например, в сплаве с добавкой 0,6%Zr, что, однако приведет к необходимости повышения температуры плавки. Добавка 0,2%Zr и 0,1%Sc была признана наиболее удачной с точки зрения

достижения эффективности плавки, в частности температура ликвидус составляет $\sim 740^\circ\text{C}$, что совместимо с температурными режимами плавки марочных алюминиевых сплавов.

Анализ литой структуры и механических свойств после ступенчатого отжига. Для экспериментального изучения отобран перспективный сплав состава $\text{Al-4Ca-4Zn-2Mg-0,6Fe-0,2Zr-0,1Sc}$. Допустимое содержание примеси кремния составляет 0,2%, поскольку при большей концентрации этого элемента возникает опасность образования грубых включений соединения Al_2CaSi_2 . Сплав в литом состоянии имеет гетерогенную дендритную структуру, в которой конгломераты интерметаллидов светлого цвета различной морфологии (~ 30 об.%, эвтектические скелеты и компактные частицы) и размером от 5 до 25 мкм расположены по границам дендритных ячеек (Al) размером ~ 25 мкм (рис. 4). В структуре не обнаружено включений игольчатой фазы Al_3Fe , поэтому кальций и железо вероятнее всего связаны в тройную фазу $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Выбранная технология плавки и литья позволила обеспечить растворение Zr и Sc в (Al) в результате кристаллизации, о чем свидетельствует отсутствие первичных интерметаллидов фазы $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ и результаты МРСА (таблица 2) твердого раствора (Al). Результаты МРСА также свидетельствуют, что Zn распределяется между (Al) и эвтектическими включениями $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$ и Т в количестве 2 масс. % и 11 масс. % (5,3 ат. %) соответственно. В то же время, Mg не образует фаз с кальцием и распределяется в одинаковом количестве ($\sim 1,7$ и $\sim 1,5$ масс.%) между (Al) и неравновесной эвтектикой.

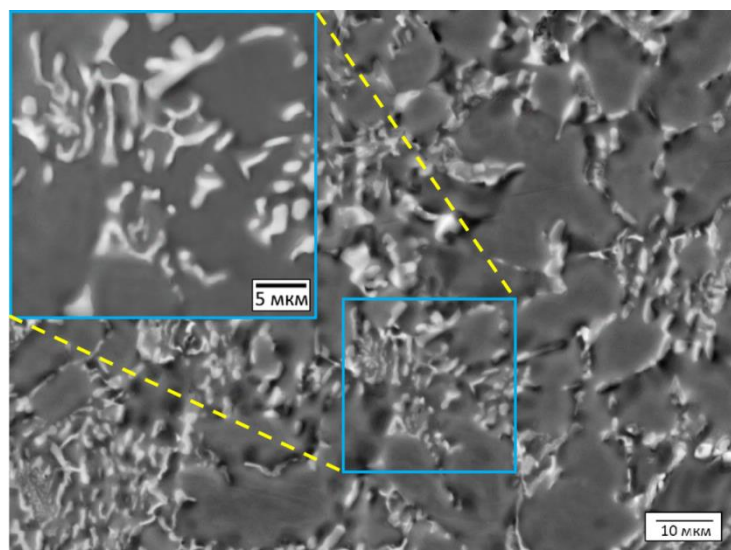


Рисунок 4 – Микроструктура сплава Al-4Ca-4Zn-2Mg-0,6Fe-0,2Zr-0,1Sc в литом состоянии, СЭМ

Таблица 2 – Химический состав структурных составляющих, определенный по результатам МРСА (масс %)

Фаза	Mg	Al	Ca	Sc	Fe	Zn	Zr
Эвтектика	1,69	73,49	11,35	0,00	2,16	11,01	0,00
(Al)	1,51	96,19	0,04	0,16	0,06	1,77	0,30

Результаты определения твердости сплавов на основе $\text{Al}_{14}\text{Ca}_4\text{Zn}_2\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}$ в процессе ступенчатого отжига в интервале температур 300-500 °С, с шагом 50 градусов и выдержкой при температуре каждой ступени 3 ч. представлены на рис. 5. Можно видеть, что твердость сплава только с цирконием практически сразу снижается с увеличением температуры отжига. Небольшой пик наблюдается при температуре ступени 350 °С, что соответствует распаду (Al) с выделением циркониевой фазы. При дальнейшем повышении температуры твердость плавно снижается, что объясняется огрублением циркониевых и эвтектических частиц. При этом растворение цинка и магния в (Al) с повышением температуры ступени не влияет на твердость сплава. Совместное легирование цирконием и скандием обеспечивает существенный прирост твердости. Пик твердости достигает 113 единиц при температуре ступени 300 °С, что более чем на 20 % больше, чем в исходном литом состоянии.

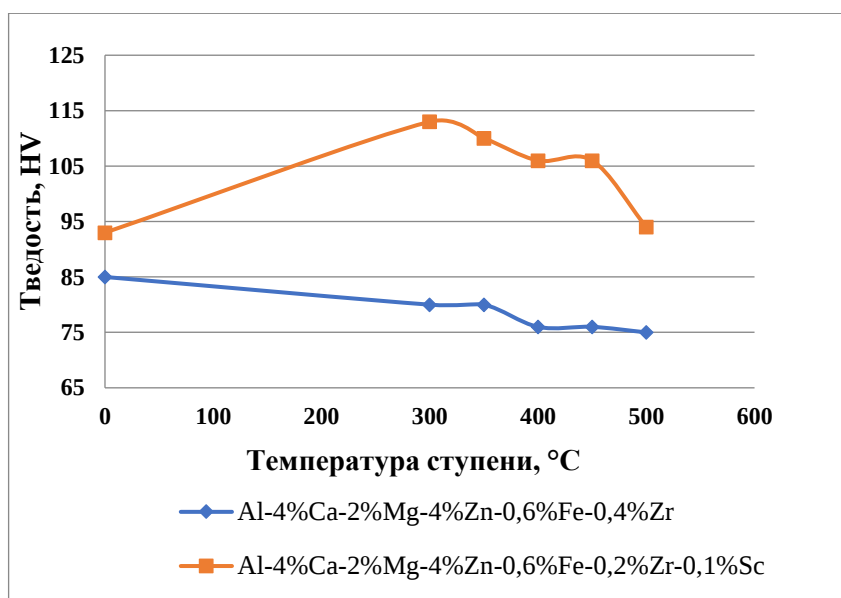


Рисунок 5 - Результаты определения твердости для сплавов $\text{Al}_4\text{Ca}_4\text{Zn}_2\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}$ и $\text{Al}_4\text{Ca}_4\text{Zn}_2\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}$

Наблюдаемое снижение твердости для всех сплавов при температурах свыше 400 °C связано как с огрублением упрочняющих наночастиц фазы L_{12} так и с огрублением дисперсной эвтектики.

В четвертой главе приведен анализ литой структуры оптимизированного сплава $\text{Al}_{2,5}\text{Ca}_4\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}_{0,5}\text{Fe}$.

По результатам главы 3 выбран перспективный сплав состава $\text{Al}-4\text{Ca}-4\text{Zn}-2\text{Mg}-0,6\text{Fe}-0,2\text{Zr}-0,1\text{Sc}$. Однако, как видно из таблицы 2, алюминиевый твердый раствор оказался малолегированным цинком и магнием, а уровень пластичности данного сплава в деформированных полуфабрикатах (~3 %) оказался недостаточным из-за большого количества интерметаллидов в структуре деформированных полуфабрикатов и из-за высокой объемной доли эвтектики в литой структуре. Поэтому состав сплава был скорректирован прежде всего по количеству кальция с 4 %масс. до 2,5 %масс.

Полученные лабораторные слитки из оптимизированного сплава имеют структуру (рис. 6а), схожую со структурой доэвтектических силуминов типа АК7ч (7%Si). Интерметаллиды фазы $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$ образуют эвтектическую структуру (рис. 3б), которая в результате кристаллизации имеет вид конгломератов компактных частиц, расположенных по границам дендритных

ячеек (Al). Следов цинк- и магний-содержащей фазы неравновесного происхождения не обнаружено, также как и следов первичных кристаллов фазы с цирконием и скандием, что позволяет судить о полном растворении магния, циркония и скандия в твердом растворе в результате кристаллизации. Это было подтверждено методом МРСА в точке твердого раствора (Al), согласно результатам которого в нем находится 2,9%Zn, 2,5%Mg, 0,28%Zr и 0,12%Sc, что практически соответствует составу экспериментального сплава. Оставшееся количество цинка растворено в фазе $(Al, Zn)_4Ca$, что было подтверждено соответствующими картами распределения кальция (рис. 6в) и цинка (рис. 6г).

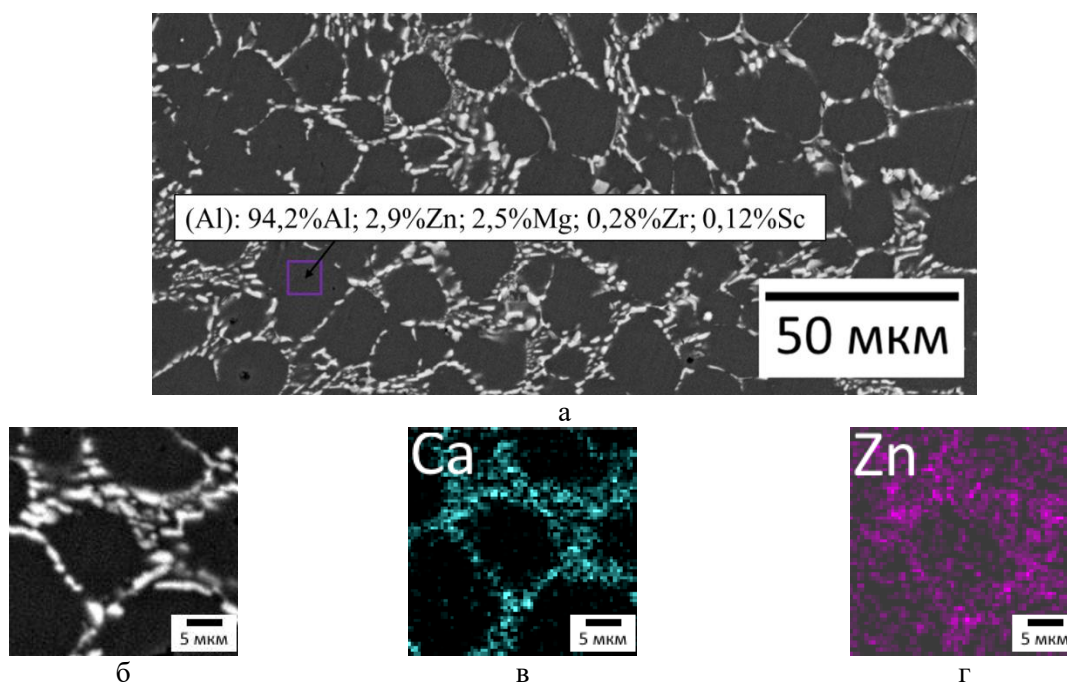


Рисунок 6 – Микроструктура сплава $Al_{2,5}Ca_4Zn_{2,5}Mg_{0,2}Zr_{0,1}Sc_{0,5}Fe$ в литом состоянии: а – общий вид структуры; б – морфологические особенности эвтектики; в – МРСА спектр кальция; г – МРСА спектр цинка

В пятой главе рассмотрено формирование структуры и технологичность сплава $Al_{2,5}Ca_4Zn_{2,5}Mg_{0,2}Zr_{0,1}Sc_{0,5}Fe$ при получении горячекатаного листа и проволоки.

В данной работе под технологичностью при прокатке подразумевается возможность получения деформированного полуфабриката при заданных

условиях и степенях обжата без его разрушения. При этом важной характеристикой также являются уровень механических свойств и качество структуры (наличие дефектов, конгломератов частиц и т.д.).

По результатам эксперимента был успешно получен листовой прокат толщиной 2 и 1 мм и проволока 2х2 мм, не содержащие макродефектов, таких как выпуклости или трещины, что было обусловлено как технологическим режимом прокатки, так и отсутствием в структуре слитков концентраторов напряжений, в частности грубых иглообразных включений. Продольная прокатка способствует интенсивному дроблению интерметаллидных частиц, в результате чего конечная структура горячекатаного листа выглядит подобной естественному композиту. Механизм армирования в таком материале может заключаться в равномерном распределении нагрузки по материалу в результате ее восприятия не только алюминиевой матрицей, но и компактными изолированными частицами. Согласно рисунку 7а, в структуре наблюдаются равномерно распределенные включения, которые имеют округлый вид. В качестве количественного анализа микроструктуры были получены данные по количеству частиц (N_a/N), наибольшему линейному размеру каждой частицы (d) и коэффициенту округлости (K). Значение K равное 1 свидетельствует об идеальной округлости частицы и рассчитывается по формуле (1):

$$\frac{4\pi \cdot S}{\sqrt{P}} \quad (1)$$

,где S – площадь частицы, мкм^2 ; P – периметр частицы, мкм .

По данным количественного анализа, объемная доля частиц составляет порядка 7,6%, среди которых более 35% имеют размер менее 1 мкм , и отсутствуют частицы более 8 мкм (рис. 7б). При этом приблизительно 50% частиц имеют округлую форму (рис. 7в).

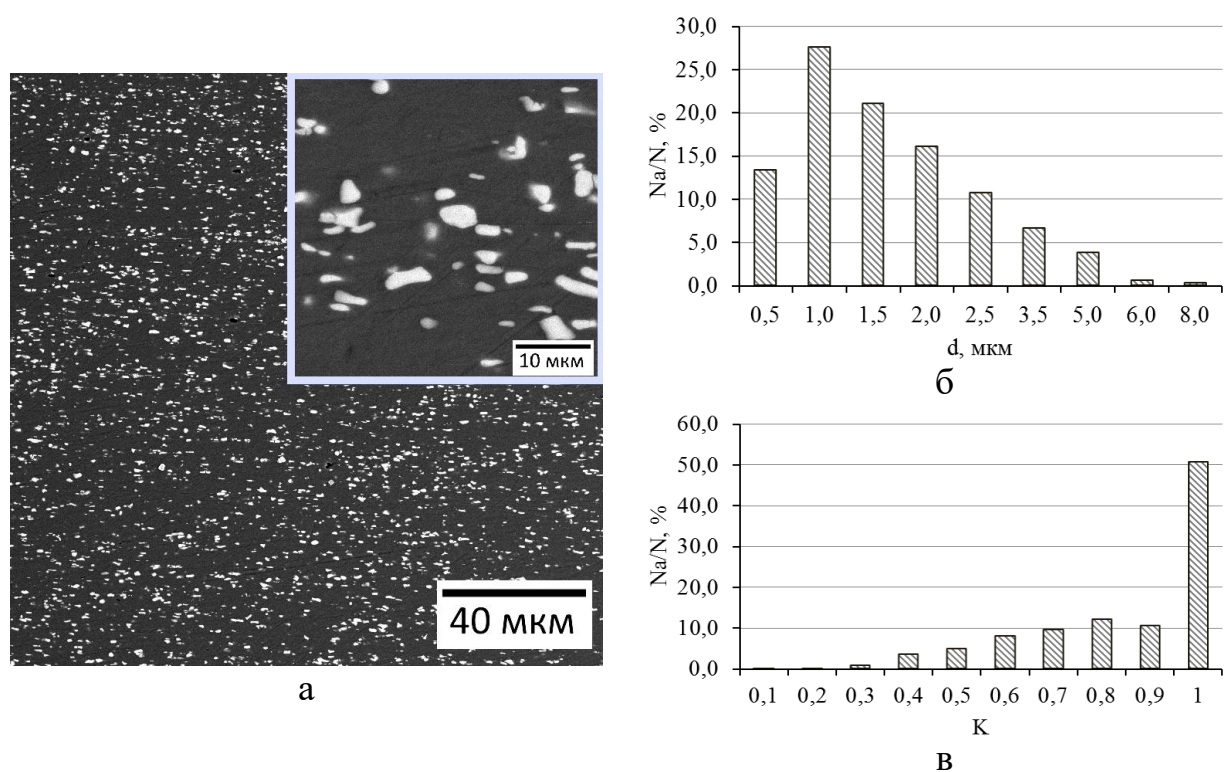


Рисунок 7 – Микроструктура горячекатаного листа из экспериментального сплава (зона основного металла): а – общий вид структуры, СЭМ; б – распределение частиц по линейному размеру (d); в – распределение частиц по коэффициенту округлости

Согласно результатам механических испытаний, представленным в таблице 3, в горячедеформированном состоянии (в случае 2 и 1 мм) сплав обладает относительно невысокой пластичностью и повышенной прочностью, что является следствием нагартовки металла. Последующий отжиг листов способствует частичному снятию наклепа, что приводит к снижению прочности (в первую очередь предела текучести) и повышению пластичности.

В частности, после отжига листов 2 мм по режиму 400 °С – 1 ч. предел текучести снижается на ~ 20 %, при этом преимущество в относительном удлинении составляет более 2 раз. Сочетание механических свойств оказалось даже лучше при более низкотемпературном отжиге при 350 °С – 2 ч. Как можно видеть, в этом случае снижение предела текучести составляет всего 16 %, при этом преимущество в удлинении составляет до 3 раз. Полученный результат требует более тщательных исследований, и может

быть объяснен перераспределением компонент текстур прокатки и рекристаллизации, а также предпочтительным выделением вторичных кристаллов стабильной фазы $Al_3(Zr, Sc)$ по границам зерен после высокотемпературного отжига ($400\text{ }^{\circ}C$), что было подтверждено ПЭМ (рисунок 8). Помимо прочего, вклад, вероятно, вносит твердорастворное упрочнение, так как Zn и Mg в процессе нагрева растворяются в (Al), а их относительно малое количество позволяет реализовать эффект самозакаливании на воздухе, аналогично эффекту, происходящему в сплавах типа 1915.

Как можно видеть из таблицы 3, дополнительная горячая прокатка 2 мм листов приводит к достижению повышенной прочности при относительно невысокой пластичности (предел текучести 1 мм листов увеличивается на 11 %, а пластичность снижается практически вдвое по сравнению с листами 2 мм). Отжиг 1 мм листов позволяет получить более сбалансированный уровень механических свойств: предел прочности не менее 320 МПа, предел текучести не менее 260 МПа и относительное удлинение не менее 5 %.

Таблица 3 – Механические свойства листов экспериментального сплава после различных термомеханических обработок

Толщина листа, состояние	σ_B , МПа ¹	$\sigma_{0,2}$, МПа ¹	δ , % ²
2 мм, ГП	355	320	2,5
2 мм, ГП + отжиг $400\text{ }^{\circ}C$ - 1 ч.	310	250	5,8
2 мм, ГП + отжиг $350\text{ }^{\circ}C$ - 2 ч.	330	270	6,9
1 мм, ГП	365	355	1,3
1 мм, ГП + отжиг $400\text{ }^{\circ}C$ - 1 ч.	325	265	5,2
1 мм, ГП + отжиг $350\text{ }^{\circ}C$ - 2 ч.	330	275	4,5

стандартное отклонение:

¹не более 10 МПа; ²не более 1 %

Следует отметить, что помимо деформационного упрочнения, вклад в механические свойства вносят дисперсоиды фазы с цирконием и скандием, которые формируются при нагреве перед прокаткой и достаточно стабильны при последующем маршруте ТМО. Анализ тонкой структуры сплава с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал,

что размер наночастиц фазы $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ структурного типа L_{12} , формирование которых происходит в процессе высокотемпературного нагрева и последующей деформационной обработки не превышает в сечении 20 нм (рисунок 8). Сами частицы на фотографиях ПЭМ обладают характерным для когерентных частиц контрастом типа «кофейных зерен».

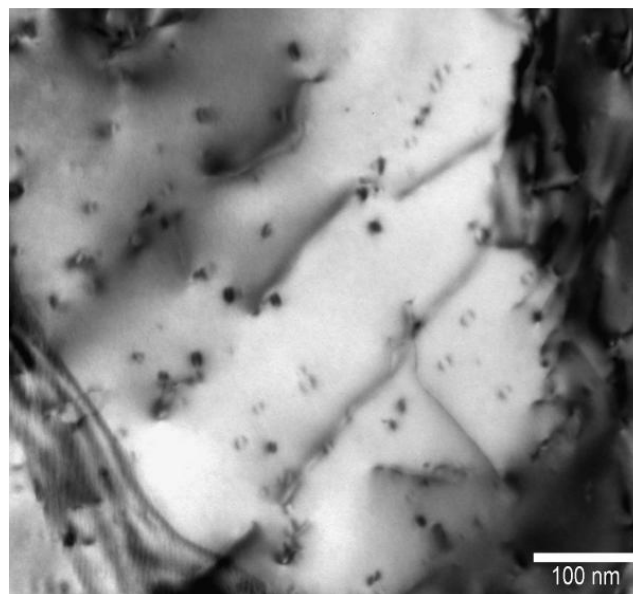


Рисунок 8 – Тонкая структура исследуемого сплава после прокатки при 400 °С. ПЭМ

В шестой главе описано формирование структуры сварного шва и технологичность сплава $\text{Al}_{2,5}\text{Ca}_4\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}_{0,5}\text{Fe}$ при аргонодуговой сварке.

Основными дефектами сварных швов являются непровары, горячие и холодные трещины, оксидные включения, пористость. Под технологичностью сплава понимается возможность применения аргонодуговой сварки. Сварной шов образца AlMg (рис. 9а) качественно выглядит аналогичным шву образца AlCa (рис. 9б). На поверхности сварного соединения наблюдается пористость, вероятно газо-усадочного происхождения. Видимая зона термического влияния выражается во вспученной поверхности и цветах побежалости. В то же время макрофотографии поперечного сечения (рис. 5в, г) свидетельствуют об отсутствии проникновения вышеуказанных дефектов в структуру сварного шва.

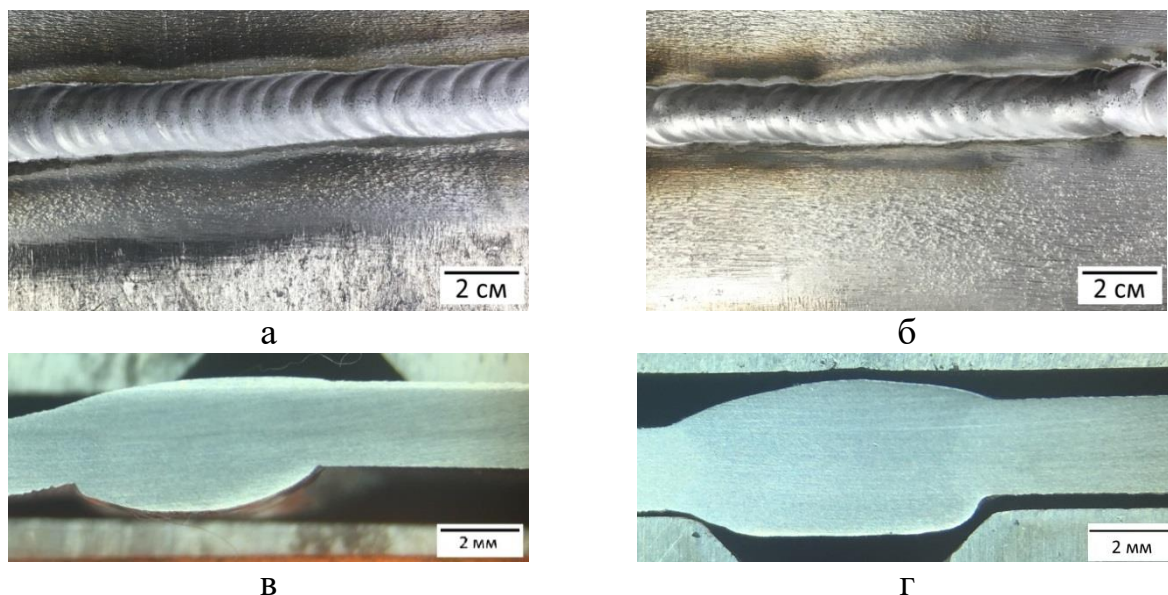


Рисунок 9 – Общий вид сварного соединения листов $\text{Al}_{2,5}\text{Ca}_{4}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}_{0,5}\text{Fe}$ сплава: поверхности шва AlMg (а) и AlCa (б); поперечное сечение шва AlMg (в) и AlCa (г)

Из рисунка 10 видно значительное различие в структурах шва между двумя экспериментальными образцами. Шов образца AlMg (рис. 10а) содержит магнийсодержащую фазу (вероятно, Al_3Mg_2), которая имеет вид неравномерных прожилок на фоне твердого раствора (Al), а структура шва образца AlCa (рис. 10д) качественно аналогична литой структуре, представленной на рисунке 6а. Следует отметить, что в обоих случаях в структуре отсутствуют фазы с грубой морфологией, что, вероятно, является следствием относительно высокой скорости охлаждения при формировании шва. Микроструктуры области ЗТВ свидетельствуют о прохождении взаимодействия между металлом проволоки и основного сплава (рис. 10б, д). С одной стороны они отличаются от литой структуры вытянутостью, что характерно для деформированного полуфабриката. С другой стороны морфологические особенности интерметаллидов схожи с частицами $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$ кристаллизационного происхождения, что в том числе согласуется с опубликованными данными по сварке алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg проволокой из сплава системы Al-Si, где аналогично зона сплавления обогащена эвтектикой $[(\text{Al})+(\text{Si})]$.

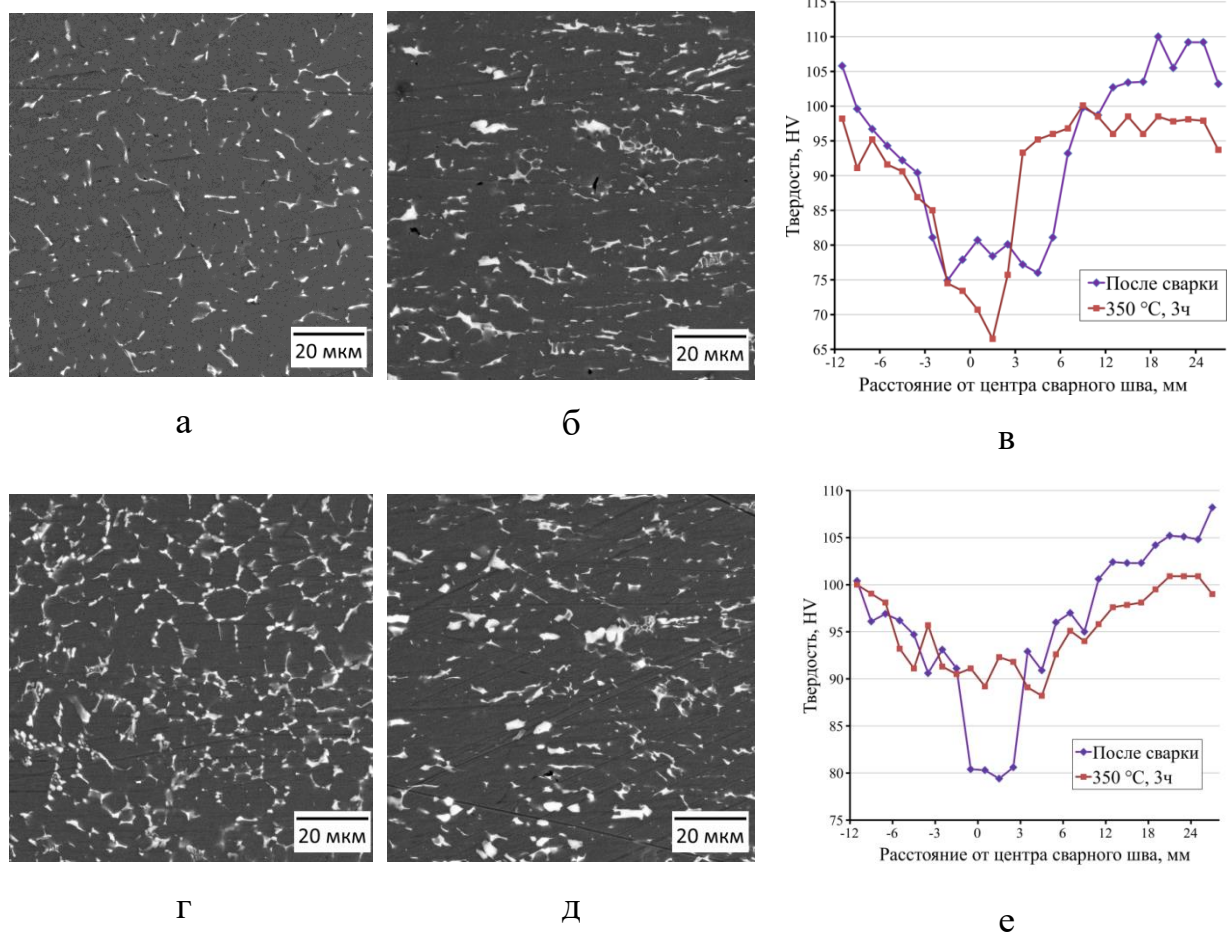


Рисунок 10 – Микроструктуры: зона сварного шва образцов AlMg (а) и AlCa (г); область ЗТВ образцов AlMg (б) и AlCa (д) и твердость сварных соединений: в – образец AMg; е – образец AlCa

По результатам измерения твердости (рис. 10в, е) можно примерно оценить ширину области ЗТВ, которая составляет приблизительно 6 мм для обоих образцов. Видно, что наименьшие значения твердости приходятся на середину образцов, в частности в исходном состоянии (после сварки) показатели в данной позиции для обоих образцов составляет 80 HV. По краям шва в области ЗТВ значения также примерно одинаковые и находятся в пределах 90-95 HV, что ниже твердости основного деформированного металла на 15-20 HV. Снижение твердости в области ЗТВ связано с непосредственным влиянием повышенной температуры, приводящей к огрублению интерметаллидных фаз и частичному развитию процессов возврата в деформированном металле. Последующий отжиг образцов при 350 °C приводит к повышению твердости зоны сварного соединения,

полученного с использованием сварочной проволоки из основного материала (образец AlCa). Наблюдаемое повышение прочности связано с формированием в процессе отжига упрочняющих наночастиц фазы $Al_3(Zr,Sc)$ структурного типа $L1_2$, что подтверждает предположение о формировании пересыщенного алюминиевого твердого раствора при кристаллизации сварного шва. Формирование упрочняющих наночастиц приводит к относительному выравниванию показателей твердости в образце AlCa. Именно возможность дополнительного упрочнения сварного соединения является преимущественным фактором использованием сварочной проволоки из основного материала по сравнению с марочной проволокой СвАМг5.

Результаты испытания на одноосное растяжение образцов представлены в таблице 4. Коэффициент прочности, показывающий разницу между временным сопротивлением сварного соединения и основного металла, составляет 80% для отожженного образца AlCa, что превышает марочный сплав 1915 на 12%. Полученный результат по коэффициенту прочности уступает магнилиям типа АМг6 и 1565, однако имеется преимущество в пределе текучести – 180 МПа для отожженного образца AlCa по сравнению со 150 МПа для АМг6 и 125 МПа для 1565. Коэффициенты прочности других образцов примерно аналогичны и находятся в пределах 72-75%.

Анализ изломов сварных соединений после механических испытаний образцов AlMg выявил поры газо-усадочного происхождения (рис. 11б), что может быть связано как с существенным перегревом сварочной ванны, так и с избытком содержания магния, который снижает плотность защитной пленки на поверхности сварочной ванны. Тем не менее, преобладающая площадь излома свидетельствует о прохождении вязкого разрушения, о чем свидетельствует фрактограмма, представленная на рис. 11в. С другой стороны, более высокая доля хрупких интерметаллидных частиц

эвтектической фазы Al_4Ca обуславливает смешанный хрупко-вязкий характер разрушения образцов типа $AlCa$ (рис.11г), в изломе которых при больших увеличениях также можно выявить ямки с включениями интерметаллидной фазы на дне (показано стрелкой на рис. 11г). Однако отсутствие выявляемых подобно образцам типа $AlMg$ грубых дефектов газосадочного происхождения, а также высокая дисперсность интерметаллидной фазы обуславливает относительно высокую пластичность образцов типа $AlCa$.

Таблица 4 – Механические свойства сварных соединений

Сплав	Присадочный материал	Состояние обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа ¹	σ_B , МПа ¹	δ , % ²	$[\sigma_B^{Cв} \cdot 100 / \sigma_B^{Осн}]$, %
$AlZnMg$ $CaFeZrSc$	СвАМг5	После сварки	150	240	2,7	72,4
		Отожженное	175	245	2,3	74,8
	$AlZnMg$ $CaFeZrSc$	После сварки	169	247	3,1	75,3
		Отожженное	181	274	2,9	80,1
1915	Св1557	T1 + сварка	-	245	-	68,1
		T + сварка + искусственное старение	-	280	-	-
АМг6	СвАМг6	Отожженный ОМ после сварки	153	358	18,6	99,1
		Нагартованный ОМ после сварки	-	359	-	78,2
1565 (1565ч)	СвАМг5	Отожженный ОМ после сварки	125	330	18,8	98,4
		Нагартованный ОМ после сварки	-	392	-	87,0

стандартное отклонение:

¹не более 10 МПа; ²не более 1 %

$\sigma_B^{Cв}$ – временное сопротивление сварного соединения

$\sigma_B^{Осн}$ – временное сопротивления деформированного полуфабриката из основного металла

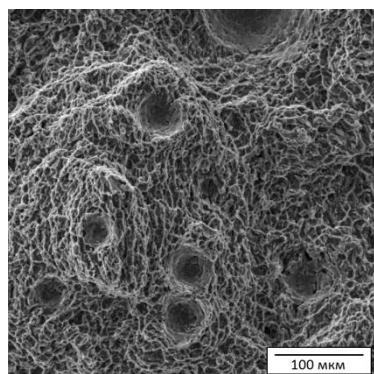
T – закаленное состояние

T1 – закаленное и искусственно состаренное состояние

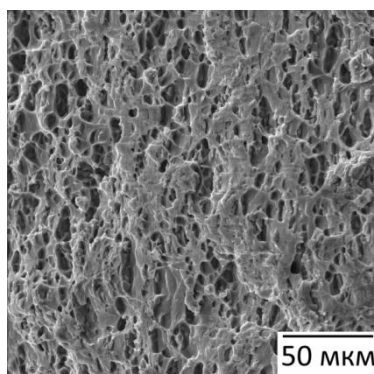
ОМ – основной металл



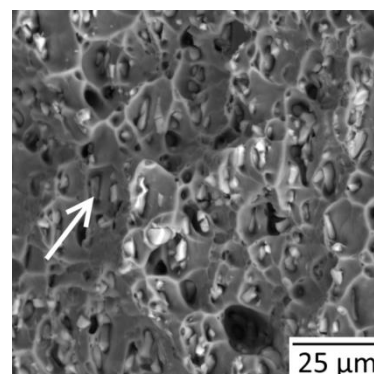
а



б



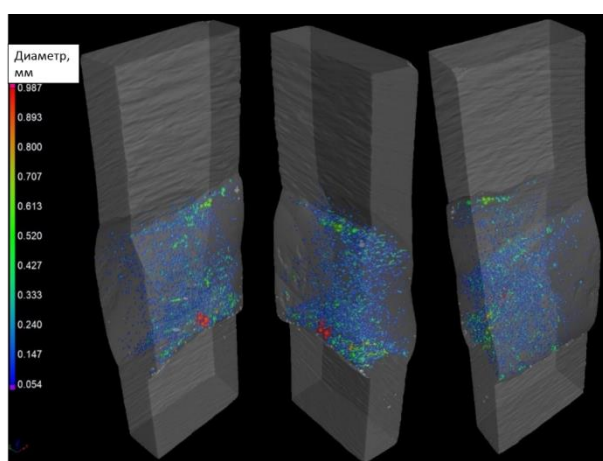
в



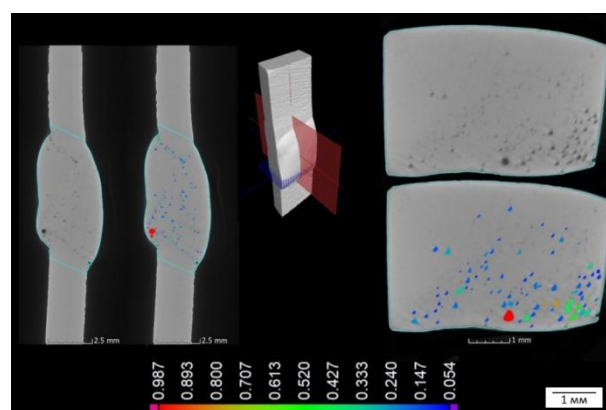
г

Рисунок 11 – Образец сварного соединения после механических испытаний (а) и фрактограммы образца AlMg (б, в) и AlCa (г)

Более детальный анализ образца AlMg с помощью компьютерной томографии показал, что преобладающий диаметр пор не превышает 0,2 мм (рис. 12а). Пористость в сварном шве составляет 1,27 % объем. Поры сосредоточены в верхней части сварного шва.



а



б

Рисунок 12 – Томограмма (а) и томографические срезы (б) сварного соединения AlMg

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексных работ в лабораторных условиях были получены плоские деформированные полуфабрикаты из сплава системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Zr-Sc, а также проволока из этого сплава, качественно не уступающая марочной проволоке СвАМг5. Была проведена аргонодуговая сварка листов, исследованы структура и свойства сварных соединений. По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что для обеспечения необходимой технологичности при прокатке и аргонодуговой сварке и приемлемых механических свойств листов и сварных соединений новый свариваемый кальций-содержащий алюминиевый сплав должен содержать следующее количество легирующих элементов: 2,5%Ca, 4%Zn, 2,5%Mg, 0,5%Fe, 0,2%Zr, 0,1%Sc.

2. Установлено, что цинк и магний обеспечивают упрочнение твердого раствора алюминия, содержащего 2,9% цинка, 2,5% магния, 0,28% циркония, 0,12% скандия, а указанные концентрации циркония и скандия способствуют упрочнению сварного шва и выделению при отжиге наноразмерных частиц метастабильной фазы $Al_3(Zr, Sc)$ с решеткой $L1_2$. Кальций в заявленном количестве способствует формированию частиц эвтектического происхождения $(Al, Zn)_4Ca$ и связывает железо в тройную фазу $Al_{10}CaFe_2$, обеспечивая необходимый уровень технологичности при прокатке и аргонодуговой сварке.

3. Показано, что структура горячекатаных листов содержит 7,6 об.% изолированных компактных частиц интерметаллидной фазы и выглядит подобной структуре естественных композитов. Более 50% частиц имеют идеально округлый вид и размер, не превышающий 2 мкм.

4. Сплав обладает высокой технологичностью при обработке давлением. Получены листы со степенью деформации до 98 % относительно исходного слитка. После отжига при 350 °С в течении 2 часов листы имеют

предел прочности на растяжение не менее 330 МПа, предел текучести не менее 270 МПа и относительное удлинение не менее 4,5 %.

5. Показано, что новый сплав системы Al-Zn-Mg-Ca-Fe-Zr-Sc не склонен к образованию горячих трещин при ручной аргонодуговой сварке с использованием присадочного материала в виде проволоки оригинального состава и марочной сварочной проволоки СвАМг5, а структура сварного шва соответствует литой структуре.

6. Показано, что в исходном состоянии сварные соединения, полученные с использованием разных присадок, имеют сопоставимые механические свойства: $\sigma_B = 238-247$ МПа, $\sigma_{0,2} = 149-169$ МПа, $\delta = 2,7-3,1\%$. После отжига при температуре 350 °С образцы, полученные с использованием проволоки основного металла, упрочняются в результате выделения когерентных наночастиц фазы L1₂. В частности такой эффект привел к повышению временного сопротивления с 247 МПа до 274 МПа, что составляет 80% от показателя прочности основного металла.

7. Таким образом, на основе полученных данных можно констатировать, что новый кальцийсодержащий сплав на основе матричной системы Al-Zn-Mg-Ca, легированный железом, цирконием и скандием обладает удовлетворительной свариваемостью плавлением. При получении соединений возможно использование не только проволоки из сплава СвАМг5, но и проволоки основного состава, что позволяет приблизить показатели прочности соединения к показателям основного металла.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. П.К. Шуркин, **Ж.А. Карпова**, Р.А. Латыпов, А.Ф. Мусин Свойства сварных соединений сплава системы Al-Zn-Mg-Ca, легированного микродобавками циркония и скандия // Цветные металлы, 2 (2021) 84-92 (Scopus, ВАК).

2. Т.К. Акопян, А.Г. Падалко, Н.А. Белов, **Ж.А. Карпова** Влияние барометрической обработки на структуру и механические свойства

высокопрочного алюминиевого сплава эвтектического типа на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni // Металлы, 6 (2017) 23-29. Т.К. Акопян, А.Г. Радалько, Н.А. Белов, **Ж.А. Карпова** Effect of Barothermal Treatment on the Structure and the Mechanical Properties of a High-Strength Eutectic Al-Zn-Mg-Cu-Ni Aluminum Alloy // Russian Metallurgy (Metally), 11 (2017) 922-927 (Scopus, ВАК).

3. В.Н. Мироненко, В.В. Васенев, М.И. Ведерникова, И.В. Мышляев, **Ж.А. Карпова**, Е.А. Шорстова. Структура и механизм деформации штамповок заэвтектических силуминов // Физика и химия обработки материалов, 5 (2017) 78-87 (ВАК).

4. Деформируемый свариваемый алюминиево-кальциевый сплав: пат. 2716568 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2006.01) / Акопян Т.К., Белов Н.А., Латыпов Р.А., Шуркин П.К., **Карпова, Ж.А.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - № 2019143364, заявл. 24.12.2019; опубл.: 12.03.2020 Бюл. № 8.-9 с. (ВАК).

5. Свариваемый сплав на основе алюминия для противометеоритной защиты: пат. 2614321 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2006.01) / Мироненко В.Н., Васенев В.В., **Карпова Ж.А.**, Клишин А.Ф., Сыромятников С.А., Тулин Д.В., Еремеев В.В., Еремеев Н.В., Тарарышкин В.И.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Композит» - № 2016117629, заявл. 04.05.2016; Опубл. 24.03.2017 Бюл. № 9.-13 с. (ВАК).

6. Сплав на основе алюминия для противометеоритной защиты: пат. 2654224 Рос. Федерация: С22С 21/10 (2006.01) / Мироненко В.Н., Васенев В.В., **Карпова Ж.А.**, Еремеев В.В., Еремеев Н.В., Тарарышкин В.И., Клишин А.Ф., Тулин Д.В., Сыромятников С.А.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Государственная корпорация по космической деятельности «Роскосмос» - № 2016151498, заявл. 26.12.2016 Опубл. 17.05.2018 Бюл. № 14.-9 с. (ВАК).