

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

На правах рукописи

Кхамеес Елсайед Мохамед Амер

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ И ДЕФОРМИРУЕМЫХ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Al-Cu-Y И Al-Cu-Er

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук,

Доцент Андрей Владимирович Поздняков

Москва, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Введение .....</b>                                                 | <b>5</b>  |
| <br><b>Глава 1. Обзор литературы .....</b>                            | <b>10</b> |
| 1.1 Физические свойства Cu, Er и Y .....                              | 12        |
| 1.2 Легирование сплавов на основе системы Al-Cu .....                 | 13        |
| 1.3 Фазовые диаграммы двойных систем Al-Cu, Al-Y, Al-Er.....          | 16        |
| 1.3.1 Фазовая диаграмма системы Al-Cu .....                           | 16        |
| 1.3.2 Фазовая диаграмма системы Al-Er .....                           | 17        |
| 1.3.3 Фазовая диаграмма системы Al-Y .....                            | 18        |
| 1.4 Фазовые диаграммы тройных систем Al-Cu-Er и Al-Cu-Y.....          | 18        |
| 1.4.1 Фазовая диаграмма тройных систем Al-Cu-Er.....                  | 18        |
| 1.4.2 Фазовая диаграмма тройных систем Al-Cu-Y.....                   | 19        |
| 1.5 Особенности легирования алюминиевых сплавов иттрием и эрбием..... | 21        |
| <b>Выводы по обзору литературы.....</b>                               | <b>23</b> |
| <br><b>Глава 2. Методика эксперимента .....</b>                       | <b>25</b> |
| 2.1 Материалы .....                                                   | 25        |
| 2.2 Плавка и литье .....                                              | 25        |
| 2.3 Деформационная и термическая обработка .....                      | 26        |
| 2.4 Анализ микроструктуры.....                                        | 27        |
| 2.5 Термический анализ.....                                           | 28        |
| 2.6 Испытания на одноосное растяжение и сжатие .....                  | 28        |
| 2.7 Методика измерения твердости.....                                 | 30        |
| 2.8 Определение литейных свойств .....                                | 30        |
| 2.9 Методика испытания на коррозионную стойкость .....                | 30        |

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 2.10 Сверхпластичность и лазерная обработка .....           | 31 |
| 2.11 Определение плотности.....                             | 31 |
| 2.12 Определение коэффициента термического расширения ..... | 32 |

### **Глава 3 Структура и свойства базовых сплавов систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er .....**

|                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1 Тройные сплавы систем Al-6,5Cu-2,3Y и Al-6Cu-4,05Er.....                                           | 33        |
| 3.2 Влияние примесей железа и кремния на структуру и свойства базовых сплавов .....                    | 41        |
| 3.2.1 Влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства сплава Al-Cu-Y ..... | 41        |
| 3.2.2 Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al-Cu-Er .....               | 46        |
| <b>Выводы по главе 3 .....</b>                                                                         | <b>50</b> |

### **Глава 4 Особенности упрочнения новых сплавов при легировании .....**

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1 Влияние малой добавки циркония .....                                     | 52        |
| 4.1.1 Влияние циркония на структуру и свойства сплава Al-Cu-Y.....           | 52        |
| 4.1.2 Влияние циркония на структуру и свойства сплава Al-Cu-Er.....          | 57        |
| <b>Выводы по главе 4.1 .....</b>                                             | <b>62</b> |
| 4.2 Влияние добавок циркония и марганца .....                                | 63        |
| 4.2.1 Влияние марганца на структуру и свойства сплава Al-Cu-Y-Zr .....       | 63        |
| 4.2.2 Влияние марганца на структуру и свойства сплава Al-Cu-Er-Zr .....      | 69        |
| <b>Выводы по главе 4.2 .....</b>                                             | <b>74</b> |
| 4.3 Структура и свойства сложнолегированных сплавов с добавками магния ..... | 75        |

|                                                                           |            |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1 Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов .....       | 75         |
| <b>Выводы по главе 4.3.1 .....</b>                                        | <b>81</b>  |
| 4.3.2 Структура и свойства новых деформируемых сплавов .....              | 82         |
| <b>Выводы по главе 4.3.2 .....</b>                                        | <b>90</b>  |
| <br><b>Глава 5. Комплекс характеристик эксплуатационных свойств .....</b> | <b>92</b>  |
| 5.1 Технологичность при литье .....                                       | 92         |
| 5.2. Плотность .....                                                      | 93         |
| 5.3 Термическое расширение .....                                          | 98         |
| 5.4 Сверхпластичность .....                                               | 100        |
| 5.5 Лазерная обработка .....                                              | 102        |
| 5.6 Коррозионная стойкость.....                                           | 104        |
| <b>Выводы по главе 5 .....</b>                                            | <b>105</b> |
| <b>Выводы по работе.....</b>                                              | <b>106</b> |
| Список использованных источников .....                                    | 109        |

## **Введение**

### **Актуальность работы**

Алюминиево-медные сплавы являются важной группой материалов, без которых невозможно обойтись в современной промышленности. Они широко используются во многих областях, таких как аэрокосмическая, автомобильная и другие, где в настоящее время необходимо дальнейшее повышение комплекса эксплуатационных свойств для разработки нового поколения авиакосмической техники и транспортных средств.

Редкоземельные металлы (РЗМ) вводят в алюминиевые сплавы для повышения прочности, термостойкости и коррозионной стойкости. Небольшие добавки РЗМ существенно повышают механические свойства алюминиевых сплавов, за счет выделения дисперсоидов из пересыщенного при кристаллизации твердого раствора в процессе отжига. Такие дисперсоиды являются эффективными антирекристаллизаторами, сохраняя прочность деформированных полуфабрикатов при отжиге. Малые добавки РЗМ также являются эффективными модификаторами зерна слитков и отливок.

Из группы РЗМ можно выделить иттрий и эрбий, которые обладают вышеупомянутыми свойствами. При этом Er и Y способны составить конкуренцию практически безальтернативному скандию, который более чем на порядок дороже всех легирующих элементов в алюминии, а стоимость продукта, несомненно, является не маловажной причиной для научных исследований.

Среди алюминиевых сплавы на основе системы Al-Cu отличаются худшей технологичностью при литье из-за широкого эффективного интервала кристаллизации, но при этом являются самыми перспективными для применения при повышенных температурах. Анализ фазовых диаграмм Al-Cu-Er и Al-Cu-Y показал, что сплавы с атомным соотношением Cu/Er и Cu/Y равным 4/1 имеют очень узкий интервал кристаллизации при высокой

температуре солидуса и могут быть перспективны для разработки на их основе новых высокотехнологичных и жаропрочных материалов.

### **Цель работы**

Создание новых литейных и деформируемых высокотехнологичных жаропрочных алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, путем определения влияния дополнительного легирования, термической и деформационной обработки на структуру и свойства.

### **Научная новизна**

1. Впервые исследованы фазовый состав и структура квазибинарных сплавов систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er с атомным соотношением Cu/Y и Cu/Er равным 4:1 и установлено, что они состоят из алюминиевого твердого раствора (Al) и дисперсной эвтектики с интерметаллидами фаз  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$ , устойчивых к коагуляции в процессе высокотемпературной гомогенизации. При этом интервал кристаллизации сплавов составляет 19-20°C, что позволяет разрабатывать на их основе новые литейные Al сплавы;

2. Показано, что в тройных сплавах в присутствии примесей 0,15%Fe и 0,15%Si, на фоне фрагментированной компактной эвтектики выделяются вытянутые иглообразные включения фаз  $\text{Al}_{11}\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Si}_2$  и  $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$ , которые не изменяют своей морфологии в процессе гомогенизации и не снижают пластичность. Примесь железа растворяется в фазах кристаллизационного происхождения  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ , в количестве около 1%, не изменяя их морфологии. В присутствии марганца кристаллизуются компактные разветвленной формы фазы с атомным соотношением Cu/Mn/(Er/Y) равным 4/2/1 и предполагаемым составом  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  и  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ ;

3. Установлено, что в процессе гомогенизационного отжига при 605°C в течение 1 часа совмещенного с закалкой сплавов Al-Cu-Er-Mn-Zr и Al-Cu-

Y-Mn-Zr одновременно происходит распад пересыщенного марганцем, цирконием, иттрием и эрбием твердого раствора с образованием:

- в сплаве Al-Cu-Y-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  длиной 200-250 нм и шириной 150-200 нм и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  диаметром 30-50 нм;
- в сплаве Al-Cu-Er-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  длиной 100-250 нм и шириной 70-120 нм и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  диаметром 25-45 нм.

Последующее старение протекает с упрочнением за счет выделения дискообразных выделений фазы  $\theta'$  толщиной 5 нм и диаметром 80-200 нм, которые образуются в основном на дисперсоидах фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$ ;

4. Показано, что высокую жаропрочность новым сплавам обеспечивают легированный медью и магнием твердый раствор, упрочненный продуктами старения и дисперсоидами фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$ ,  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , и компактные фазы кристаллизационного происхождения  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al},\text{Cu})_{11}\text{Y}_3$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  размером 1-5 мкм.

### **Практическая значимость**

1. Для литейных сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg в закаленном и состаренном состоянии предел текучести на растяжение при комнатной температуре составляет 303-306 МПа при удлинении 0,4%. При повышенных температурах испытания 200 и 250°C предел текучести составляет 246-250 и 209-215 МПа, а удлинение - 3 и 4-5,5% соответственно. Предел длительной прочности  $\sigma_{100}^{250}$  составляет 117-118 МПа;

2. Прокатанные и отожжённые при 150-180°C листы сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg с пониженным содержанием легирующих элементов для обеспечения большей технологичности при прокатке имеют предел текучести 316-405 МПа при относительном удлинении 4,0-6,5%. При этом закалка и старение при 210°C после прокатки обеспечивает наилучшую пластичность 11,3-14,5% при пределе текучести 264-266 МПа и пределе прочности 356-365 МПа;

3. Составы и режимы получения сплавов защищены патентом РФ (RU 2749073C1) «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er (варианты)».

### **Положения выносимые на защиту**

1. Особенности формирования структуры и свойств новых литейных и деформируемых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er при легировании, термической и деформационной обработке;

2. Составы и режимы термической и деформационной обработки новых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er для достижения высокого уровня технологичности при литье, прочности и жаропрочности.

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

### **Апробация работы**

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на:

1. А.В. Поздняков, Р.Ю. Барков, М.Н. Ситкина, С.М. Амер. Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al-6% Cu-4,05% Er. Уральская школа молодых металлосведов. 2020 г. Сс. 86-89.
2. С.М. Амер, Р.Ю. Барков, А.Г. Мочуговский, О.А. Яковцева, А.В. Поздняков. Структура и свойства сплавов Al-Cu-Y. Материалосведение и металловизика легких сплавов, 2021 г. Сс. 6-8

3. С.М. Амер, А.Г. Мочуговский, О.А. Яковцева, Р.Ю. Барков, А.В. Поздняков. Структура и свойства нового деформируемого сплава на основе системы Al-Cu-Er. Материаловедение и металлофизика легких сплавов, 2021 г. Сс. 9-11.

### **Публикации:**

Основные результаты диссертации представлены в 11 статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список ВАК, а также представлены на 3 российских и международных конференциях и в тезисах докладов, также на составы и режимы получения сплавов получен патент РФ (RU 2749073C1) «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er (варианты)».

### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 135 наименований, изложена на 120 страницах, содержит 59 рисунков и 21 таблицу.

## Глава 1. Обзор литературы

Алюминий - это легкий металл, обладающий малой прочностью, но с хорошей пластичностью, который легко упрочняется легированием, термической и термомеханической обработкой. Алюминиевые сплавы широко используются в автомобильной промышленности и авиакосмической промышленности из-за перспективного сочетания прочности, плотности и коррозионной стойкости [1–4].

Редкоземельные элементы (РЗМ) вводят в алюминиевые сплавы для повышения прочности, термостойкости и коррозионной стойкости. Небольшие добавки редкоземельных элементов существенно повышают механические свойства алюминиевых за счет выделения дисперсоидов из пересыщенного твердого раствора в процессе отжига. Малые добавки редкоземельных и переходных металлов также являются эффективными модификаторами зерна.

На данный момент самыми популярными и эффективными добавками РЗМ являются скандий и цирконий.

Активные исследования влияния скандия на структуру и свойства алюминия начались в 80-х годах прошлого века [5–8]. Скандий эффективного упрочняет алюминий в процессе отжига слитков за счет образования наноразмерных дисперсоидов фазы с  $L1_2$  структурой, которые в свою очередь являются эффективными барьерами для дислокаций и границ зерен, т.е. антирекристаллизаторами [5–22]. При этом наиболее эффективное упрочнение в сплавах со скандием происходит в процессе отжига слитков при температуре около 300°C за счет гомогенного зарождения когерентных матрицы  $L1_2$ -дисперсоидов. При этом повышение температуры выше 400°C приводит к потере когерентности, росту частиц и, соответственно, разупрочнению. Несколько ранее был проявлен интерес к легированию алюминия цирконием [23–27]. Цирконий также является весьма эффективным антирекристаллизатором в алюминии, за счет выделений

дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , которая в зависимости от режимов отжига может иметь  $\text{L1}_2$  или  $\text{D0}_{23}$  структуру, зарождаясь при этом как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму [23–34]. Совместное легирование алюминия скандием и цирконием повышает термическую стабильность и эффективность дисперсионного упрочнения [35–46].

В последние годы проявлен большой интерес к расширению микролегирования алюминия добавками редкоземельных и переходных металлов (РЗМ и ПМ), последние входят в состав  $\text{L1}_2$  дисперсоидов, замещая в них скандий и/или цирконий [47–72]. Систематический подход к анализу литературы и влиянию малых добавок РЗМ и ПМ на свойства алюминия позволяет выделить среди всех исследованных добавок такие как: эрбий, иттрий, иттербий, гадолиний. Малые добавки этих металлов способны замещать часть скандия [47,49–51,57,59] или циркония [56–70,72] в дисперсоидах, повышая их плотность выделения и механические свойства сплавов.

При рассмотрении неклассических химических элементов для целей изготовления алюминиевых сплавов крайне важно, чтобы добавление этих элементов приводило к значительному улучшению механических свойств и чтобы стоимость этих элементов была приемлемой для потенциального рынка сбыта. И цена, и соотношение спроса и предложения отличает Er и Y от других редкоземельных элементов, подтверждая большую перспективу этих легирующих добавок. Например, согласно данным Института редкоземельных металлов и стратегии за август 2020 года для редкоземельных минералов, цена на оксиды эрбия (чистота 99,5%) составляла 22,43 доллара США за килограмм, а оксиды иттрия (чистота 99,999%) 3,1 доллара США за килограмм по сравнению с 664 долл. США / кг для оксидов тербия (чистота 99,99%) и 942 долл. США / кг для оксидов скандия (чистота 99,99%) [73].

При этом стоит отметить, что легирование РЗМ и ПМ перспективно для всех групп сплавов. Среди алюминиевых сплавов на основе системы Al-

Cu отличаются худшей технологичностью при литье из-за широкого эффективного интервала кристаллизации [3,74], но при этом являются самыми перспективными для применения при повышенных температурах [3,4]. Анализ фазовых диаграмм Al-Cu-Er [75,76] и Al-Cu-Y [77] показал, что сплавы с атомным соотношением Cu/Er и Cu/Y равным 4/1 имеют очень узкий интервал кристаллизации при высокой температуре солидуса и могут быть перспективны для разработки на их основе новых высокотехнологичных и жаропрочных материалов.

Далее будут рассмотрены особенности легирования Al и сплавов на основе системы Al-Cu.

### **1.1 Физические свойства Cu, Er и Y**

Чистая медь довольно мягкая и пластичная, с атомным номером 29, плотностью  $8,96 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ . Медь обладает множеством чрезвычайно полезных свойств, в том числе хорошей электропроводностью, теплопроводностью и стойкостью к коррозии. [78,79].

Чистый эрбий мягкий и податливый, имеет серебряный блестящий металлический блеск с атомным номером 68, плотностью  $9,066 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1524 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эрбий относительно стабилен на воздухе и не окисляется так быстро, как некоторые другие редкоземельные минералы. Он обнаружен в гадолинитовой шахте в Иттерби в Швеции [80].

Эрбий и иттрий относятся к редкоземельным элементам, которых в таблице Менделеева Д.И. выделено семнадцать: иттрий, скандий и ряд лантаноидов (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий и др.) [81]. Некоторые основные свойства Al, Cu, Er и Y перечислены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Основные свойства чистых металлов Al, Cu, Er, Y

| Элемент | Атомный номер | Атомный вес | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C |
|---------|---------------|-------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Al      | 13            | 26,98       | 2,7                          | 660.3                     | 2519                    |
| Cu      | 29            | 63,546      | 8,96                         | 1083                      | 2562                    |
| Er      | 68            | 167,26      | 9,066                        | 1524                      | 2868                    |
| Y       | 39            | 88,90       | 4,47                         | 1526                      | 3336                    |

## 1.2 Легирование сплавов на основе системы Al-Cu

Сплавы на основе Al-Cu легируют марганцем, магнием, никелем, железом. Последний чаще является неотъемлемой примесью алюминия совместно с кремнием. Титан применяют для модифицирования зеренной структуры слитков и отливок. Редко в алюминиевомедных сплавах встречаются хром, кадмий и серебро. Все эти добавки оказывают влияние на процесс кристаллизации, фазовый состав и конечные свойства сплавов [3].

Медь растворяется в алюминиевом твердом растворе (Al) и образует фазу  $Al_2Cu$ . В присутствии Ni, Fe и Mn она может входить в состав различных тройных соединений. Оптимальная концентрация меди в классических сплавах типа AM5 составляет около 5%. Марганец вводят обычно в количестве до 1% и при кристаллизации он часто полностью входит в состав (Al). При нагреве под закалку марганец выделяется в виде дисперсоидов с медью  $Al_{20}Cu_3Mn_2$ , которые повышают прочность сплавов. В присутствии Fe и Si могут образовываться нерастворимые фазы кристаллизационного происхождения, что, как правило, нежелательно, поскольку это приводит к снижению концентрации этого элемента в (Al). Никель с медью образует фазы  $Al_6Cu_3Ni$  или  $Al_3(Ni,Cu)_2$ , повышающие жаропрочность. Однако образование этих соединений сопровождается снижением концентрации меди в (Al), что снижает прочностные свойства

при комнатной температуре. Магний с медью образует фазу  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , которая при неравновесной кристаллизации выделяется в составе тройной эвтектики при  $505-507^\circ\text{C}$ , что существенно расширяет интервал кристаллизации. Литейные свойства, и без магния низкие, становятся совсем плохими, что очень ограничивает применение таких сплавов. При наличии кремния образуются фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5$ , как это следует из диаграммы состояния  $\text{Al-Cu-Mg-Si}$ . Железо, образуя фазы с марганцем, кремнием, никелем и самой медью, может существенно влиять на структуру и свойства. Включения железосодержащих фаз обычно сильно снижают пластичность и ударную вязкость. Кремний не образует фаз с медью и, обладая сравнительно высокой растворимостью в (Al), позволяет несколько повысить литейные свойства при небольшом снижении низкотемпературной прочности. Однако кремний отрицательно влияет на характеристики жаропрочности. Поскольку последние представляют собой одно из главных достоинств  $\text{Al-Cu}$  сплавов.

На рисунке 1.1 представлен алюминиевый угол фазовой диаграммы алюминий-медь. Равновесная растворимость меди в алюминии в твердом состоянии увеличивается с увеличением температуры от примерно 0,20% при  $250^\circ\text{C}$  до максимума 5,65% при температуре плавления эвтектики  $548^\circ\text{C}$  [82].

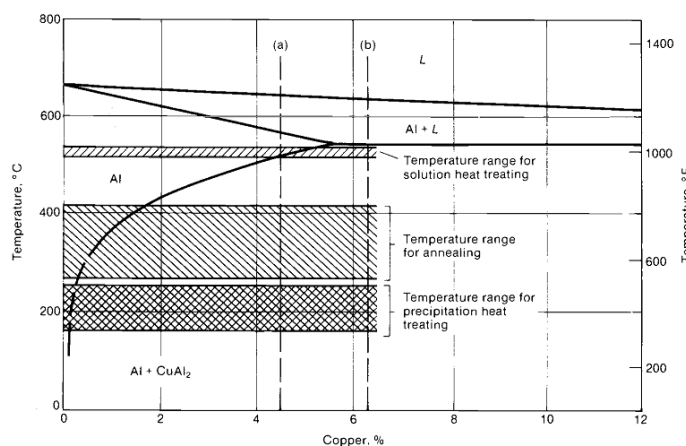


Рисунок 1.1. Часть бинарной фазовой диаграммы алюминий-медь.

Указаны диапазоны температур для закалки, отжига и старения

Свойства сплавов Al-Cu в значительной степени зависят от характеристик выделений, образованных при старении [84,85]. Последовательность выделений при старении в сплавах Al-Cu следующая: зоны ГП (одиначный атомарный слой меди), зоны ГП2 (два атомных слоя меди, каждый из которых разделен тремя атомными слоями алюминия), пластинчатые выделения  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), некогерентные выделения  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ). Старение на максимальную прочность для этих сплавов приводит к образованию преимущественно зон ГП2 (также называемых выделениями  $\theta''$ ) [85].

Добавление Mg в сплавы Al-Cu увеличивает прочность, несильно снижая пластичность. Согласно фазовой диаграмме Al-Cu-Mg отношение Cu/Mg определяет тип продуктов старения. Когда отношение Cu/Mg больше 8, сплавы Al-Cu-Mg упрочняются за счет  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) фазы. Когда отношение Cu/Mg составляет 4–8  $\theta'$  и S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) становятся основными упрочняющими фазами. В сплавах серии Al-Cu-Mg с низким отношением Cu/Mg (1,5–4) S фаза считается одной из наиболее эффективных упрочняющих фаз (Рис. 1.2) [86,87].

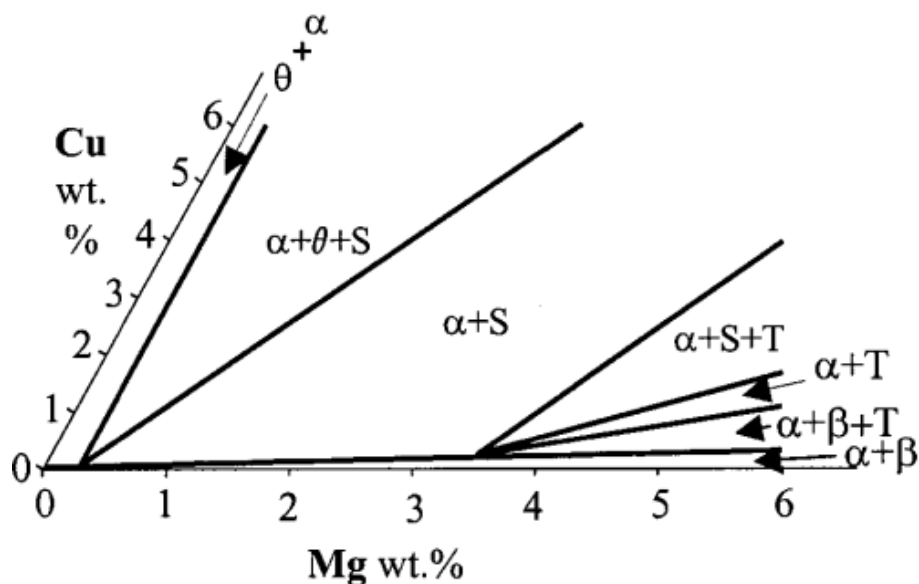


Рисунок 1.2. Изотермический разрез тройной фазовой диаграммы Al-Cu-Mg при 200 °C;  $\alpha$  = Al,  $\theta$  -  $\text{CuAl}_2$ , S -  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , T -  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$  и  $\beta$  -  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  [87]

Последовательность выделений в сплавах Al – Cu – Mg при старении следующая: Cu – Mg кластеры → зоны ГП → S' (Al<sub>2</sub>CuMg) → S (Al<sub>2</sub>CuMg). Ruiming et al. показали, что уже 0,1 мас.% Mg приводит к повышению прочности и коррозионной стойкости сплава Al-Cu-Mn за счет образования S-фазы [88].

Сплавы в системе Al-Cu-Mg-Si служат важными конструкционными материалами в автомобильной и авиакосмической промышленности. Соединение Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> известно как Q-фаза и образуется во время кристаллизации во многих из этих сплавов [89].

Несмотря на доступность большого количества работ по сплавам Al – Cu – Mg (Si и или Mn), распад пересыщенного твердого раствора (Al) все еще не выявил строгих закономерностей. Исследования сплавов 2xxx серии методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявили заметные различия в последовательности выделения и пиковых температурах при небольшом изменении состава сплава и режимов термообработки [90].

### **1.3 Фазовые диаграммы двойных систем Al-Cu, Al-Y, Al-Er**

#### **1.3.1 Фазовая диаграмма системы Al-Cu**

На фазовой диаграмме Al-Cu на рис. 1.3 [91] представлены следующие промежуточные фазы: CuAl<sub>2</sub> (тетрагональный тип C16, обозначается θ), CuAl (HT) (η<sub>1</sub>, орторомбический), CuAl (LT) (η<sub>2</sub>, моноклинный), Cu<sub>5</sub>Al<sub>4</sub> (HT) (ξ<sub>1</sub>, орторомбическая, пространственная группа Fmm2), Cu<sub>5</sub>Al<sub>4</sub> (LT) (ξ<sub>2</sub>, орторомбическая, пространственная группа Imm2), ε<sub>1</sub> (HT) (кубическая), ε<sub>2</sub> (HT) (B8<sub>1</sub>, гексагональная форма NiAs), Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> (ромбоэдрический, обозначается δ), Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (HT) (γ<sub>0</sub>, D8<sub>2</sub>, кубический тип Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>), Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (LT) (γ<sub>1</sub>, D8<sub>3</sub>, кубический тип Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) и Cu<sub>3</sub>Al (β, bcc) [92].

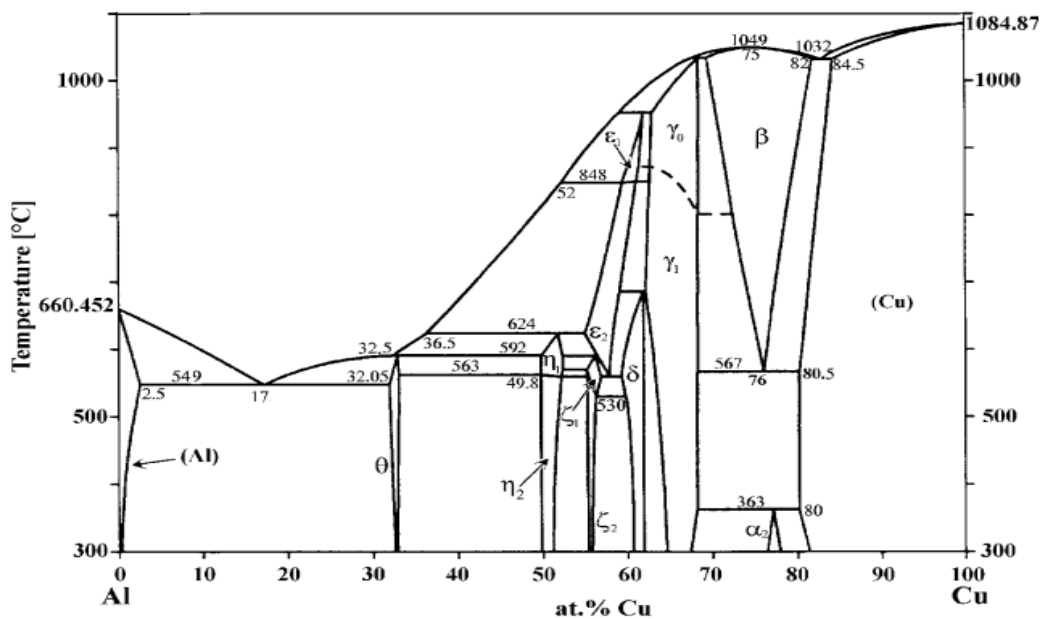


Рисунок 1.3. Фазовая диаграмма Al-Cu [91]

### 1.3.2 Фазовая диаграмма системы Al-Er

В системе Al-Er имеется пять промежуточных фаз:  $\text{Al}_3\text{Er}$  ( $L_{12}$ , кубический тип  $\text{AuCu}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{Er}$  (C15, кубический тип  $\text{MgCu}_2$ ),  $\text{AlEr}$  (орт ромбический тип  $\text{AlEr}$ ),  $\text{Al}_2\text{Er}_3$  (тетрагональный тип  $\text{Al}_2\text{Zr}_3$ ) и  $\text{AlEr}_2$  (C23, Ромбический тип  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) (Рис. 1.4) [92,93].

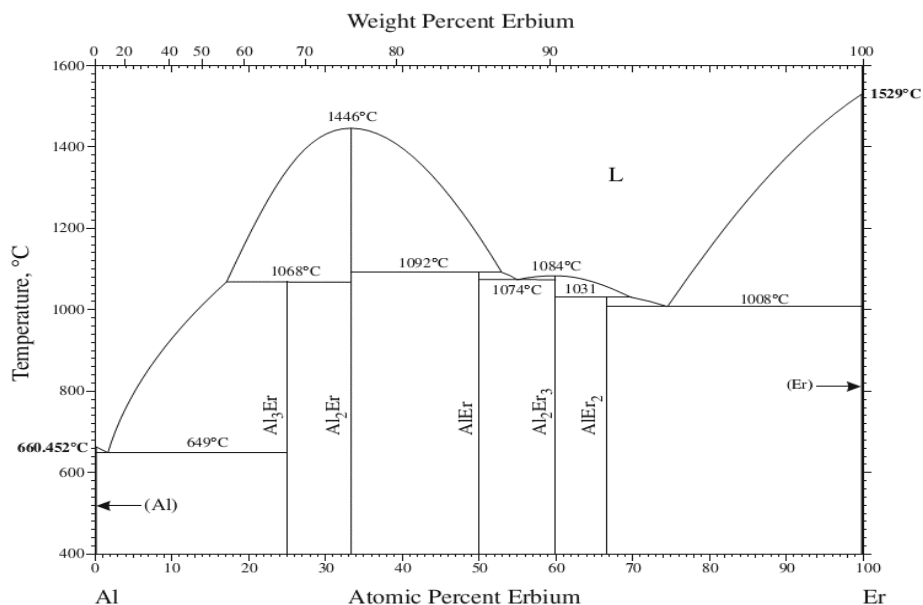


Рисунок 1.4. Фазовая диаграмма Al-Er [94]

### 1.3.3 Фазовая диаграмма системы Al-Y

В системы Al-Y существует пять стехиометрических соединений ( $\text{Al}_3\text{Y}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}$ ,  $\text{AlY}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_3$  и  $\text{AlY}_2$ ).  $\text{Al}_2\text{Y}$  и  $\text{Al}_2\text{Y}_3$  - конгруэнтно-плавящиеся, тогда как  $\text{Al}_3\text{Y}$ ,  $\text{AlY}$  и  $\text{AlY}_2$  образуются в результате перитектических реакций [91]. На рис. 1.5 показана фазовая диаграмма Al-Y, рассчитанная Liu et al.

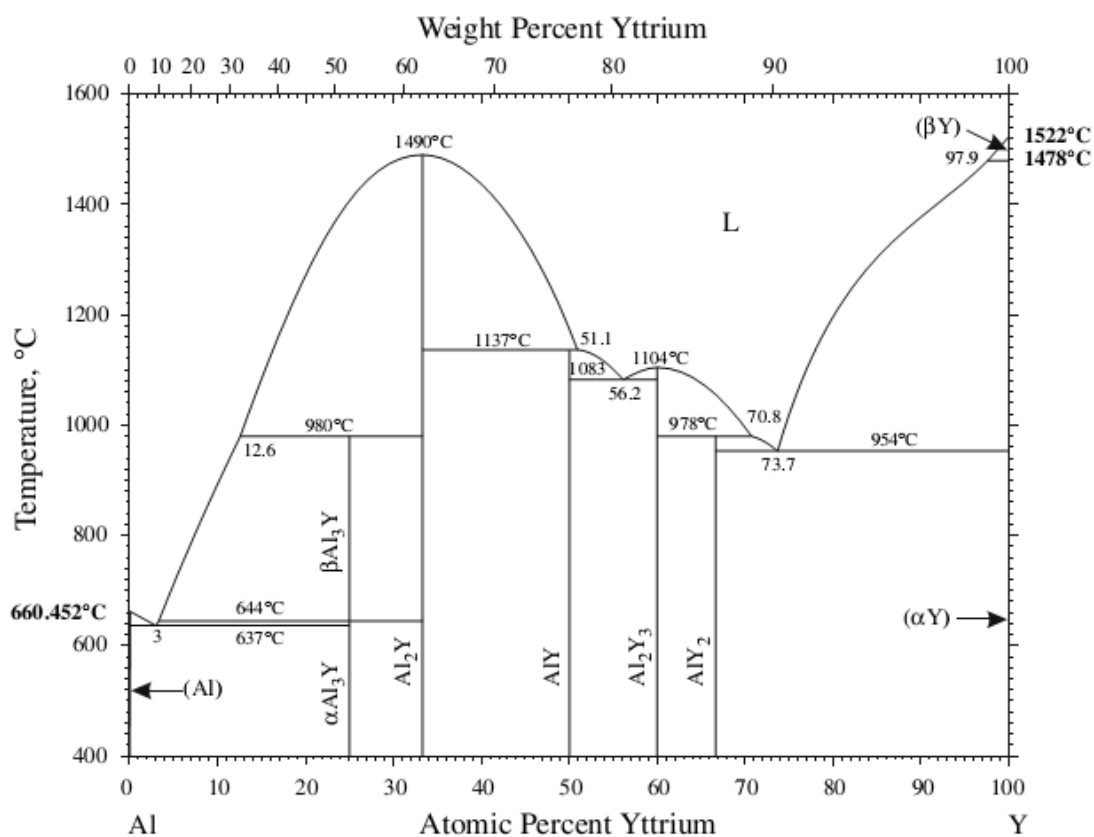


Рисунок 1.5. Фазовая диаграмма Al-Y [95,96]

### 1.4 Фазовые диаграммы тройных систем Al-Cu-Er и Al-Cu-Y

#### 1.4.1 Фазовая диаграмма Al-Cu-Er

Изотермический разрез тройной системы Al-Cu-Er при 600 °C был определен Kuz и Rap и проанализирован Ria et al. [91]. Недавно Zha et al. [77] провели термодинамическую оценку этой системы и представили изотермический разрез при 600 °C и проекцию ликвидуса [92]. В системе Al-Cu-Er (рис. 1.6) известно семь тройных соединений [91].  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Al}_3\text{CuEr}$  ( $\tau_4$ ),  $\text{Al}_5\text{Cu}_3\text{Er}_2$  ( $\tau_5$ ),  $\text{Al}_9\text{Cu}_6\text{Er}_5$  ( $\tau_6$ ) и  $\text{AlCuEr}$  ( $\tau_7$ ) - соединения

фиксированного состава. Фазы  $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Er}_2$  ( $\tau_2$ ) и  $(\text{Al,Cu})_5\text{Er}$  ( $\tau_3$ ) имеют диапазон гомогенности при постоянном содержании Er [92].

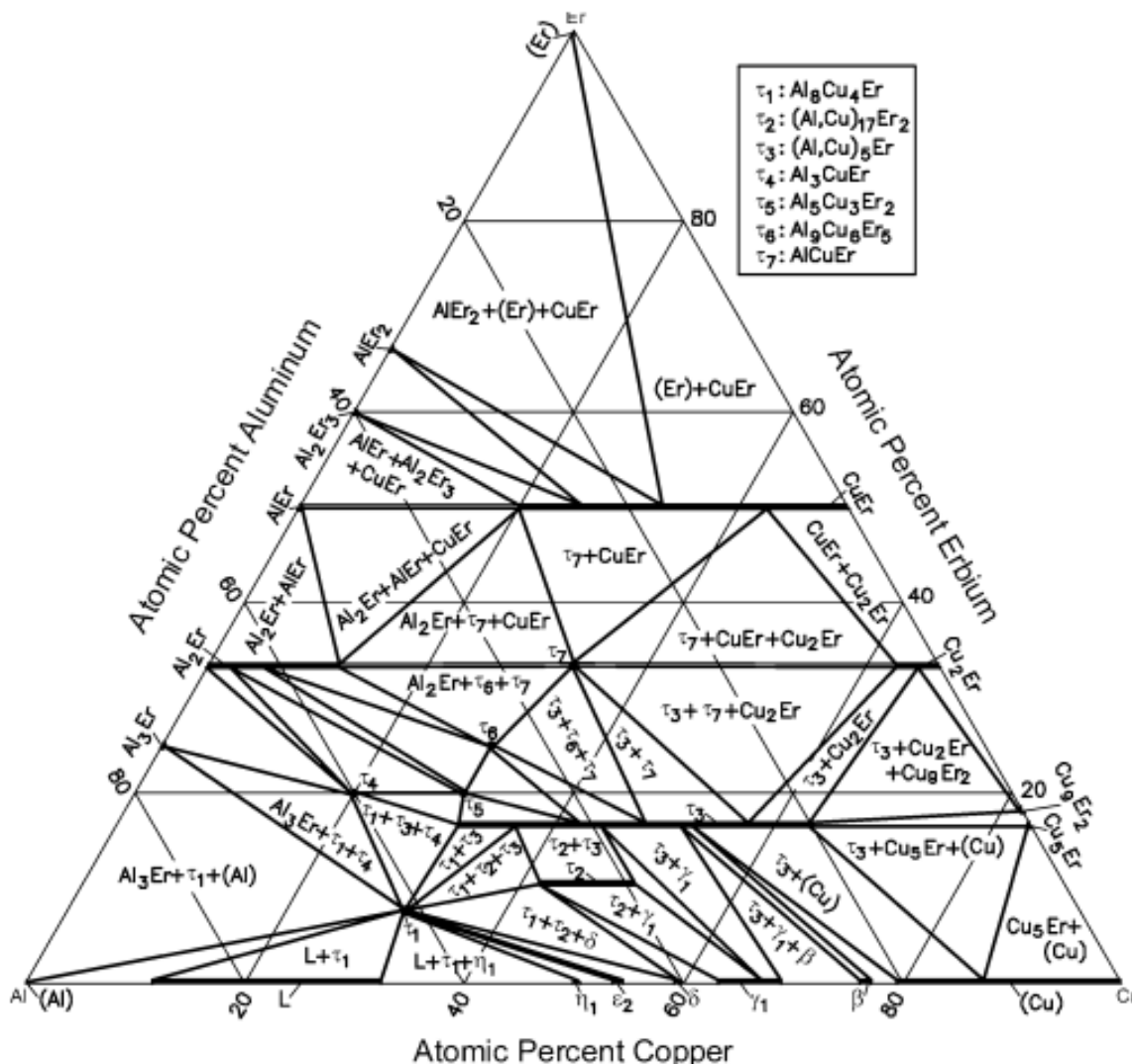


Рисунок 1.6. Расчетный изотермический разрез Al-Cu-Er при 600 °C [91,92]

#### 1.4.2 Фазовая диаграмма Al-Cu-Y

Как резюмировано Riani et al. [91], в системе Al-Cu-Y существует восемь стабильных тройных интерметаллидов. Соединение  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$  ( $\tau_1$ ) со структурой типа  $\text{Mn}_{12}\text{Th}$  [97],  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{65}\text{Y}_{10}$  ( $\tau_2$ ) и  $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{68}\text{Y}_{10}$  ( $\tau_3$ ) со структурами  $\text{BaCd}_{11}$  и  $\text{Tb}(\text{Cu}_{0.58}\text{Al}_{0.42})_{11}$  соответственно. Соединение  $\text{Al}_8\text{Cu}_9\text{Y}_2$  со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Фазы  $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Y}_2$  ( $\tau_4$ ),  $(\text{Al,Cu})_5\text{Y}$  ( $\tau_5$ ) со структурой типа  $\text{CaCu}_5$  [77], соединение  $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$  ( $\tau_6$ ) со структурой типа

$\text{La}_3\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Al}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Y}$  со структурой типа  $\text{Ni}_3\text{Pu}$ , ее химическая формула была изменена на  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Y}_3$  (обозначенное как  $\tau_7$  Zhang et al.) [98] и соединение  $\text{AlCuY}$  ( $\tau_8$ ) со структурой типа  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Изотермическое сечение системы  $\text{Al} - \text{Cu} - \text{Y}$  при 823К рассчитанное с программным обеспечением Pandat показано на рис. 1.7.

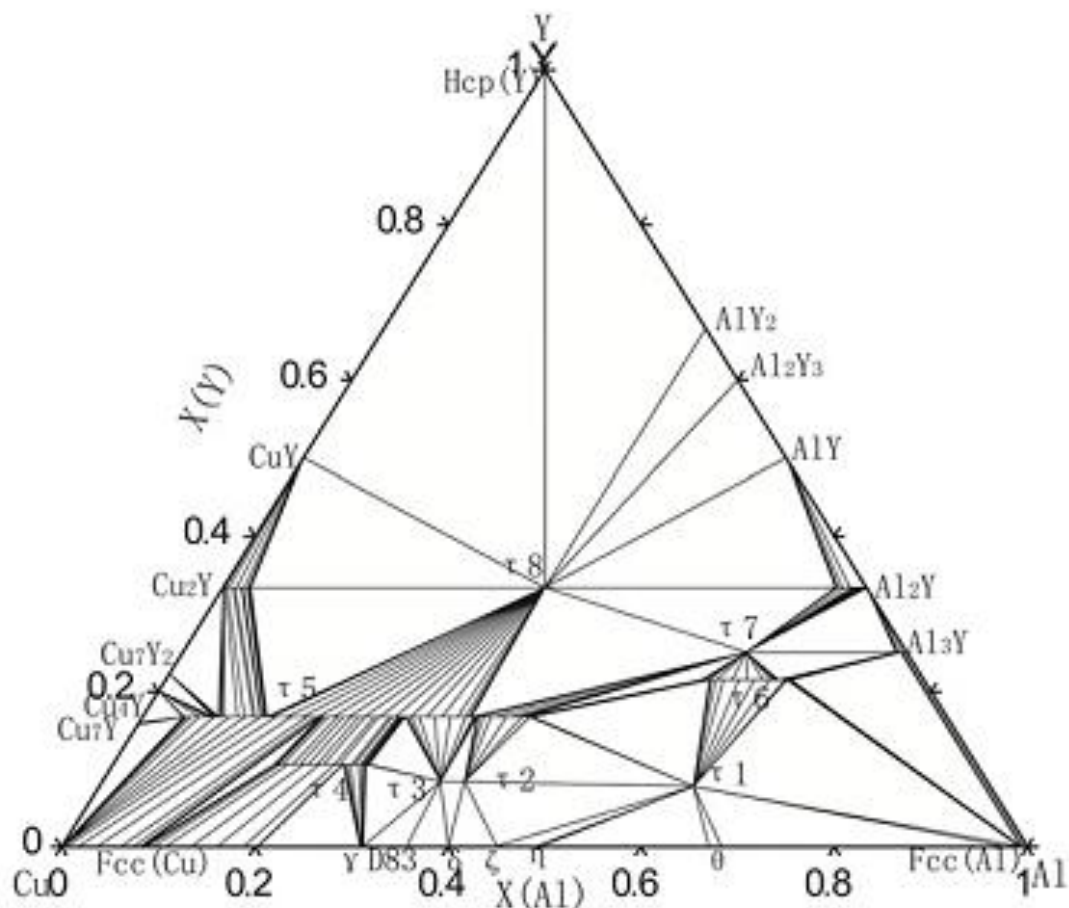


Рисунок 1.7. Расчетный изотермический разрез системы  $\text{Al} - \text{Cu} - \text{Y}$  при 820 К [77]

На рис. 1.8. показан политермический разрез  $\text{Al} - \text{Al}_{61.5}\text{Cu}_{30.8}\text{Y}_{7.7}$  (атомные доли). Согласно разрезу перитектическая реакция  $L + \tau_6 (\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3 \rightarrow \text{Al} + \tau_1 (\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y})$  протекает при 885 К (612 °С). Интервал кристаллизации в сплавах на этом разрезе с соотношением  $\text{Cu/Y}$  равным 4 и при содержании меди от 1 до 4 ат.% менее 50 °С. Так, к примеру, в сплаве  $\text{Al}-2\text{ат.}\%\text{Cu}-0,5\text{ат.}\%\text{Y}$  интервал кристаллизации составляет 38 °С согласно разрезу  $\text{Al} - \text{Al}_{61,5}\text{Cu}_{30,8}\text{Y}_{7,7}$  [98].

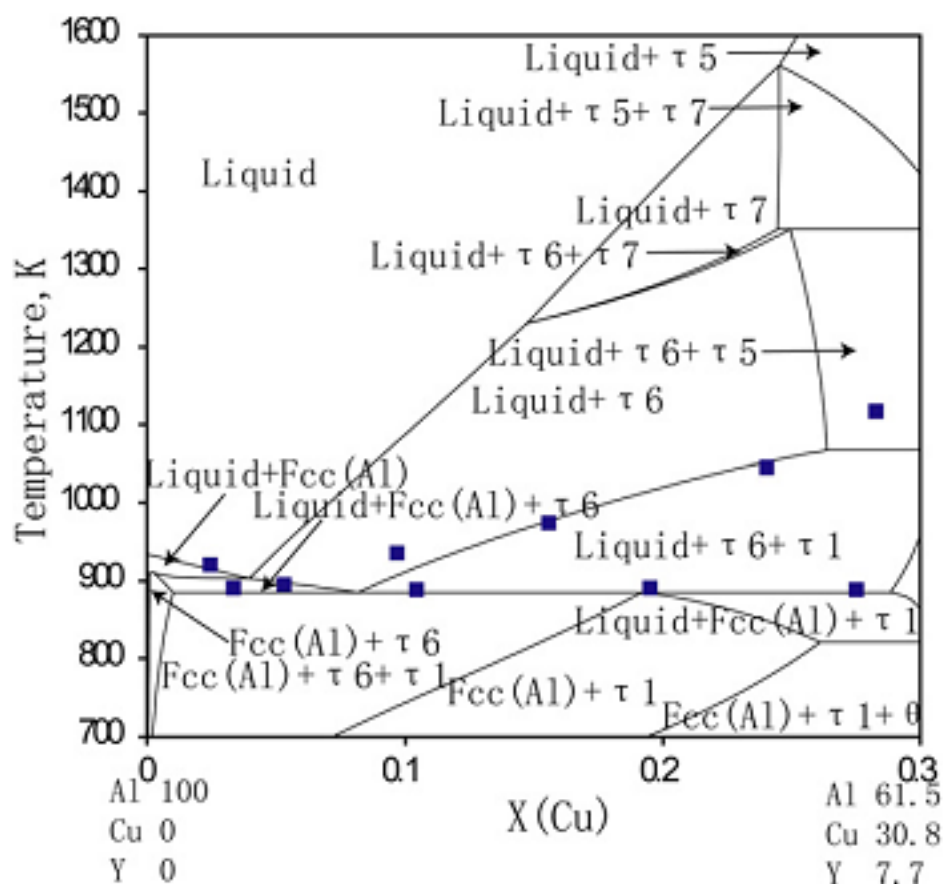


Рисунок 1.8. Политермический разрез Al – Al<sub>61.5</sub>Cu<sub>30.8</sub>Y<sub>7.7</sub> (атомная доля)

## 1.5 Особенности легирования алюминиевых сплавов иттрием и эрбием

Эрбий является самым недорогим из тяжелых РЗМ группы лантаноидов, способным образовывать L<sub>12</sub>-дисперсоиды в (Al) [99], а фаза Al<sub>3</sub>Er имеет самый большой параметр решетки равный 4,2 нм [100]. Эрбий является эффективным модификатором алюминиевых сплавов, повышая механические свойства при комнатной температуре [49,101,102]. Эрбий совместно с цирконием в алюминии образует в процессе отжига слитков L<sub>12</sub>-дисперсоиды Al<sub>3</sub>(Zr,Er), которые имеют с матрицей когерентную границу и существенно повышают механические свойства [59,61–65].

Эрбий диффундирует быстрее, чем Sc в (Al) при 300°C (коэффициенты диффузии  $4 \times 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [103] и  $9 \times 10^{-20} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [104] соответственно), что может положительно сказаться на кинетике роста выделений в сплавах Al – Sc – Er. Однако, низкая растворимость Er в твердом (Al) (0,046 ат.% Er при 640 °C) [104] может снизить максимальную объемную долю гомогенных выделений из-за уменьшения концентрации растворенного вещества по сравнению с двойными сплавами. Zhang et. al. продемонстрировали упрочнение в сплаве Al-0,045 ат.% Er, которое было достигнуто за счет выделений  $\text{Al}_3\text{Er}$  [105]. В работе [106] показано, что добавка 0,01 и 0,02 ат. %Er в сплавы Al-0,06 ат. %Sc-0,05 ат. %Zr и Al-0,06 ат. %Sc-0,04 ат. %Zr, соответственно, приводит к существенному росту микротвердости после двух часов отжига при 400 °C предварительно гомогенизированного слитка при 640 °C. Авторы работы [106] так же показали, что введение 0,04 %Er приводит к увеличению микротвердости в два раза при нагреве образцов до 400 °C также после предварительного отжига при 640 °C. Гомогенизацию при 640 °C проводили с целью растворения фазы  $\text{Al}_3\text{Er}$  кристаллизационного происхождения.

Несколько опубликованных исследований [70,107–110] продемонстрировали, что Y является перспективным легирующим элементом для Al и его сплавов из-за образования подобных наноразмерных выделений с  $\text{L}_{12}$  структурой. Дисперсоиды  $\text{Al}_3(\text{Y},\text{Zr})$  имеют меньший размер и большую плотность распределения в сплаве Al-Zr-Y чем в том же сплаве без иттрия, повышая при этом температуру начала рекристаллизации [107]. При этом дисперсоиды  $\text{Al}_3(\text{Y},\text{Zr})$  менее склонны к росту в процессе отжига при 500 °C [107]. Guo et al. исследовали влияние различного содержания Y (от 0,1 до 0,5) на механизмы разрушения сплава Al – Cu – Mn. Было обнаружено, что сплав, содержащий 0,1 мас.% Y имеет мелкоячеичный вязкий излом. По мере увеличения содержания Y до 0,5% увеличивается количество интерметаллидной фазы  $\text{AlCuY}$  и, соответственно, снижается содержание меди в твердом растворе, а излом приобретает более хрупкий характер [109].

Влияние редкоземельных элементов заключается не только в улучшении механических свойств, но также в улучшении технологичности при литье и снижении дефектов. Например, Li М. и др.[111] установили снижение склонности к образованию трещин кристаллизационного происхождения в сплаве Al-5%Cu при введение иттрия в количествах 0,05 и 0,1%. Добавка иттрия приводит к небольшому измельчению зерна и снижению температуры ликвидуса [111]. А авторами работы [112] показано снижение пористости в слитках алюминиевых сплавов с добавками иттрия.

Практически все исследования акцентированы на изучения влияния малых добавок РЗМ и ПМ до 0,3%. В таком случае стремятся добиться максимального растворения их в алюминиевой матрице с целью последующего выделения в виде дисперсоидов. В рамках данной работе предлагается комбинированный подход к введению иттрия и эрбия в алюминий-медные сплавы с выявлением новых базовых систем легирования Al-Cu-Y и Al-Cu-Er.

### **Выводы по обзору литературы.**

1. Рассмотрены особенности легирования алюминий-медных сплавов, как наиболее перспективных материалов для создания жаропрочных сплавов. Основным недостатком сплавов Al-Cu является низкая технологичность при литье, которую необходимо повышать в комплексе с характеристиками механических свойств как при комнатной, так и при повышенных температурах.

2. Рассмотрены особенности легирования алюминия и его сплавов малыми добавками РЗМ и ПМ. Такие элементы как эрбий и иттрий способны составить конкуренцию дорогостоящему скандию, как дисперсоидообразующие элементы, способные повышать прочностные свойства.

3. Анализ фазовых диаграмм Al-Cu-Er и Al-Cu-Y показал, что сплавы с атомным соотношением Cu/Er и Cu/Y равным 4/1 имеют очень узкий интервал кристаллизации при высокой температуре солидуса и могут быть перспективны для разработки на их основе новых высокотехнологичных и жаропрочных материалов.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1 Материалы

Объектами исследования являлись сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, состав которых представлен в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Химический состав исследуемых сплавов

| Номер | Массовая доля компонентов, % |     |      |     |     |      |      |      |     |      |
|-------|------------------------------|-----|------|-----|-----|------|------|------|-----|------|
|       | Cu                           | Y   | Er   | Zr  | Mn  | Si   | Fe   | Ti   | Mg  | Al   |
| C1    | 6,5                          | 2,3 | -    | -   | -   | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C2    | 6,0                          | -   | 4,05 | -   | -   | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C3    | 6,3                          | 3,2 | -    | -   | -   | 0,2  | 0,15 | -    | -   | ост. |
| C4    | 6,0                          | -   | 4,05 | -   | -   | 0,15 | 0,15 | -    | -   | ост. |
| C5    | 4,7                          | 1,6 | -    | 0,3 | -   | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C6    | 4,0                          | -   | 2,7  | 0,3 | -   | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C7    | 5,5                          | 2,0 | -    | 0,3 | 0,8 | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C8    | 5,0                          | -   | 3,2  | 0,3 | 0,9 | -    | -    | -    | -   | ост. |
| C9    | 5,6                          | 2,0 | -    | 0,3 | 0,8 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 1,0 | ост. |
| C10   | 5,4                          | -   | 3,0  | 0,3 | 0,9 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 1,1 | ост. |
| C11   | 4,5                          | 1,6 | -    | 0,2 | 0,6 | 0,15 | 0,15 | 0,1  | 0,9 | ост. |
| C12   | 4,0                          | -   | 2,7  | 0,2 | 0,8 | 0,15 | 0,15 | 0,1  | 0,8 | ост. |

### 2.2 Плавка и литье

Сплавы выплавлены в печи сопротивления из чистого алюминия марок А7 или А99, лигатур Al-53,5Cu, Al-8Y, Al-8Er, Al-5Zr, Al-12Mn, Al-12Si, Al-12Fe, Al-5Ti-1B и магния марки Мг95. Температура расплава перед разливкой составляла 750-820°C в зависимости от концентрации легирующих элементов. Заливку производили в водоохлаждаемую медную изложницу с

внутренней полостью шириной 40 мм, толщиной 20 мм и высотой 120 мм и в стальную изложницу (Рисунок 2.1) для получения образцов для испытаний на растяжение. Скорость охлаждения составляла примерно 15 К/с.



Рисунок 2.1. Изложница для получения слитков с рабочим диаметром  
20 мм

### **2.3 Деформационная и термическая обработка**

Термообработку проводили в печах Nabertherm и Snol с вентилятором и точностью поддержания температуры примерно 1 °С. Литые сплавы гомогенизировали при температуре на 10 °С ниже, чем ликвидуса, в течение 1, 3 и 6 часов, а затем закаливали в воде. Гомогенизированные и закаленные слитки сплавов С1-С8 толщиной 20 мм были подвергнуты горячей прокатке до 10 мм при 440°С, затем холодной прокатке до 1 мм, а слитки сплавов С9-С12 были подвергнуты горячей прокатке до 6 мм при 540°С, затем холодной прокатке до 1 мм. Температура горячей прокатки слитков не превышала температуру гомогенизации. Прокатанные сплавы отжигали при 150, 180, 210 °С в течение 0,5, 1, 2, 3 и 6 ч сразу после прокатки и после прокатки и закалки и при 100–550 °С в течение 1 ч сразу после прокатки.

## 2.4 Анализ микроструктуры

Образцы для микроструктурного анализа до и после деформации готовили по стандартной методике на полировальной машине Struers LaboPol-5, включая этапы механической шлифовки и полировки. Поверхность шлифовали наждачной бумагой разной зернистости (SiC, FEPA P # 220, 320, 800, 1200, 2400, 4000). Затем шлифы подвергали механической полировке суспензией OP-S. Для выявления зеренной структуры после электрополировки использовали оксидирование в 10% -ном водном растворе плавиковой кислоты при напряжении 16-20 В. В качестве катода использован свинец. Оксидирование проводили при температуре 10 °С. Время оксидирования 30–50 с. Размеры зерен измеряли по микрофотографиям, полученным в поляризованном свете световых микроскопов (СМ) Neophot 30 и Zeiss Axiovert 200M с использованием прикладной программы Sizer.

Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80 и на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с монохроматическим Cu-K $\alpha$  излучением.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на микроскопе JEOL 2000-EX. Ускоряющее напряжение 120 кВ. В качестве объектов исследования просвечивающего электронного микроскопа использовались фольги. Для их изготовления пластины площадью 1 см<sup>2</sup> и толщиной 1 мм утоняли механическим шлифованием до толщины  $0,25 \pm 0,02$  мм, а затем вырезали круглые образцы диаметром 3 мм. После этого образцы были электролитически полированы в растворе состава 20% HClO<sub>4</sub> и 80% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH с использованием Struers TenuPol-5 при напряжении 20 В и температуре  $(0 \pm 2)$  °С.

## 2.5 Термический анализ

Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) Labsys Setaram использован для определения температур ликвидуса и солидуса. Испытания проводились в воздушной атмосфере. В исследованном диапазоне температур скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °С/мин. Температуры ликвидуса и солидуса исследованных сплавов представлены в таблице 3.

Таблица 2.2. Температуры солидуса и ликвидуса исследованных сплавов

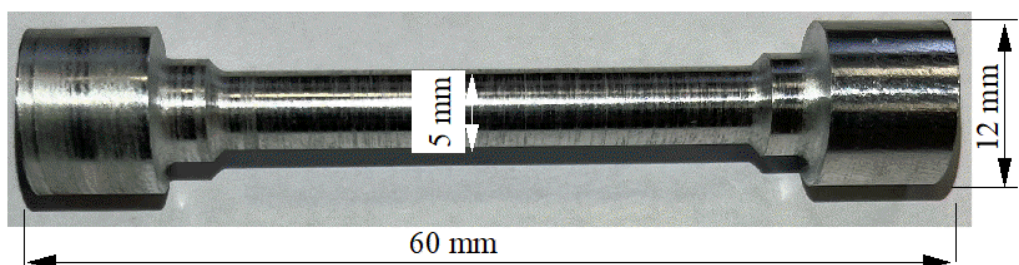
| Сплав                           | T <sub>с</sub> , °С | T <sub>л</sub> , °С |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| C1-Al-Cu-Y                      | 615                 | 635                 |
| C2-Al-Cu-Er                     | 614                 | 634                 |
| C3-Al-Cu-Y-Fe-Si                | 614                 | 634                 |
| C4-Al-Cu-Er-Fe-Si               | 614                 | 633                 |
| C5-Al-Cu-Y-Zr                   | 613                 | 644                 |
| C6-Al-Cu-Er-Zr                  | 614                 | 645                 |
| C7-Al-Cu-Y-Zr-Mn                | 610                 | 640                 |
| C8-Al-Cu-Er-Zr-Mn               | 614                 | 640                 |
| C9-Al-Cu-Y-Zr-Mn-Fe-Si-Ti-Mg    | 585                 | 632                 |
| C10-Al-Cu-Er-Zr- Mn-Fe-Si-Ti-Mg | 584                 | 633                 |
| C11-Al-Cu-Y-Zr-Mn-Fe-Si-Ti-Mg   | 588                 | 635                 |
| C12-Al-Cu-Er-Zr- Mn-Fe-Si-Ti-Mg | 588                 | 637                 |

## 2.6 Испытания на одноосное растяжение и сжатие

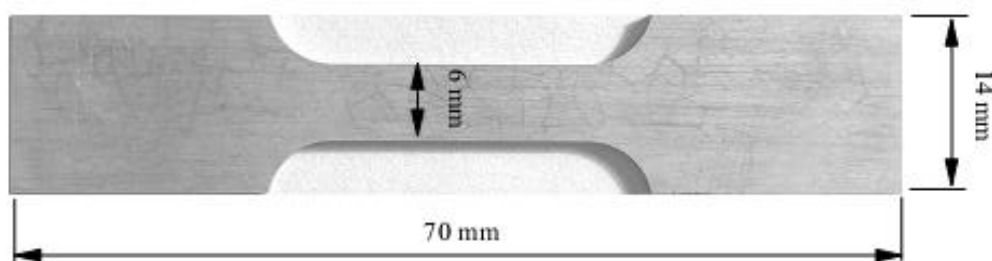
Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 серии Allround в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Скорость растяжения при испытаниях

составляла 4 мм /мин. Предел длительной прочности определяли при температуре 250 °С на машине Instron Creep МЗ.

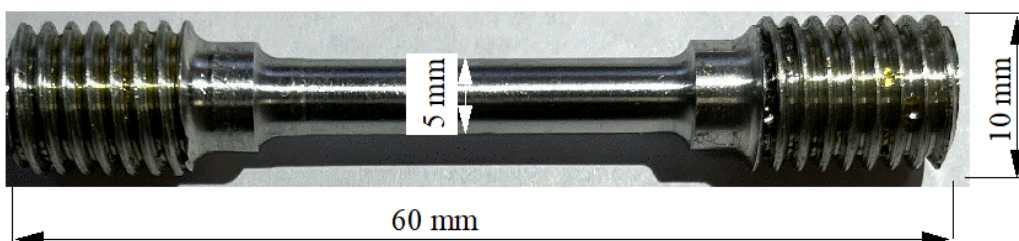
Внешний вид и размеры образцов для испытаний на растяжение показаны на рисунке 2.2.



а



б



в

Рисунок 2.2. Внешний вид и размеры образцов для испытаний на растяжение: а – цилиндрический, комнатная температура, б – плоский, комнатная температура, в – цилиндрический, повышенные температуры

Испытание на сжатие при комнатной и повышенной температурах проводили на комплексе Gleeble-3800 на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Скорость сжатия при испытаниях составляла 4 мм /мин с общей деформацией в 50%.

## **2.7 Методика измерения твердости**

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) алмазным индентором в виде четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$ . После снятия нагрузки 50 Н в течение 15 с измеряли диагональ отпечатка D, оставшейся на поверхности образца. Образцы для испытаний готовили на полировальной машине Struers LaboPol-5, включая этап механической шлифовки. Число твердости HV определяли как среднее арифметическое пяти измерений для отоженных образцов и десяти измерений для литых. Погрешность определения не превышала 3 HV.

## **2.8 Определение литейных свойств**

Литейные свойства сплавов определяли по величине показателя горячеломкости (ПГ). ПГ определяли по карандашной пробе, представляющей собой стальной разъемный кокиль, в котором получают набор стержней различного диаметра с головками. Стержни имеют переменное сечение с рабочими диаметрами 6, 8, 10, 12, 14, 16 мм, и головками постоянного диаметра 20 мм. Если трещины не образуются на диаметре 16 мм, то ПГ условно считали равным 17. На каждый сплав проводили 3-4 заливки и определяли средний ПГ. ПГ - это минимальный диаметр стержня с головками, при котором не наблюдались трещины на поверхности образца.

## **2.9 Методика испытания на коррозионную стойкость**

Испытания на межкристаллитную коррозию (МКК) проводили в растворе в соответствии с ГОСТ 9.021-74 состава: 3%-ный раствор хлористого натрия NaCl плюс 1% соляной кислоты HCl (30 г/л хлористого натрия плюс 10 мл/л соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>), температура

раствора 18-25 °С, продолжительность испытания 24ч. Испытания проводили на образцах для растяжения, вырезанных из листов толщиной 1 мм после термической обработки. После испытания на МКК проводили испытание на растяжение с определением условных предела текучести, прочности и относительного удлинения.

## 2.10 Сверхпластичность и лазерная обработка

Испытания в состоянии сверхпластичности проводили на испытательной машине Walter Bai 100 N при постоянной скорости деформации. Образцы для испытаний с шириной рабочей части 6 мм и длиной 14 мм вырезали из листов толщиной 1 мм. Скорость деформации варьировали в интервале от  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  до  $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Испытания проводили в интервале температур 550-605 °С.

Лазерную обработку образцов из слитков сплавов проводили с использованием установки МУЛ-1-М-200 с неодимовым лазером с длиной волны 1064 нм. Обработку проводили в атмосфере аргона при следующих параметрах: мощность лазера 320 Вт, скорость сканирования 1 мм/с, зона перекрытия 0,25 мм.

## 2.11 Определение плотности

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле:

$$\rho_{ex} = \frac{W_d}{W_d - W_s} \cdot \rho_w = \frac{W_d}{\Delta W} \cdot \rho_w, \quad (2.2)$$

где  $W_d$  – масса образца на воздухе,

$W_s$  - масса образца в дистиллированной воде,

$\rho_w$  - плотность дистиллированной воды.

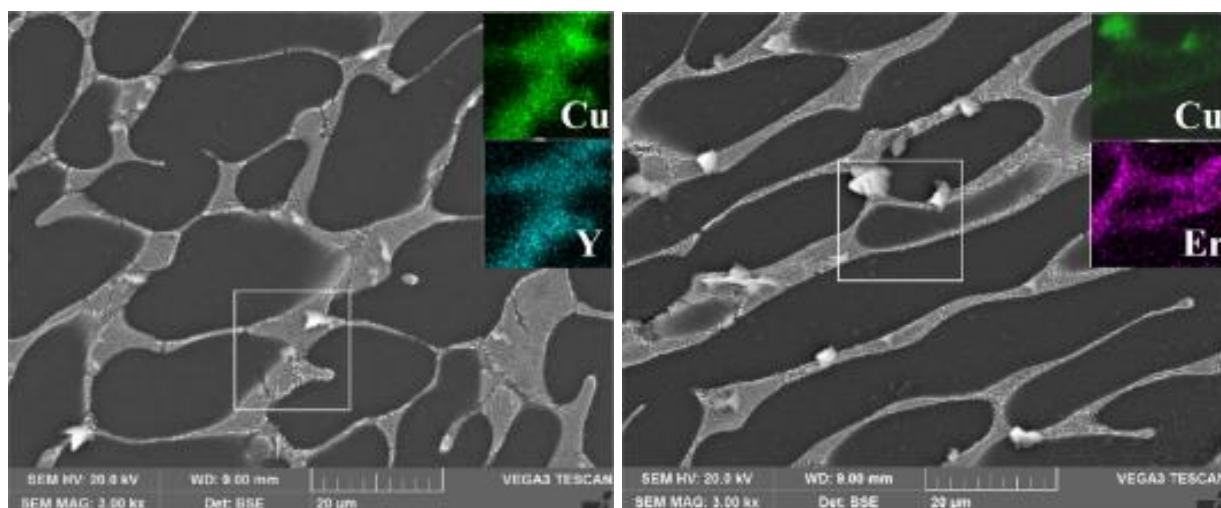
## **2.12 Определение коэффициента термического расширения**

Средний линейный коэффициент термического расширения (КТР) определяли с использованием горизонтального дилатометра Linseis L75 в температурном интервале 20-350 °С, ошибка в определении не превышала  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

## Глава 3 Структура и свойства базовых сплавов систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er

### 3.1 Тройные сплавы систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er

На рисунке 3.1 представлены литая микроструктура и рентгенограммы сплавов Al-Cu-Y и Al-Cu-Er. Литая микроструктура представлена дендритами алюминиевого твердого раствора, дисперсной эвтектикой и более крупными светлыми включениями фаз кристаллизационного происхождения. Согласно точечному анализу и распределению элементов между фазами (вставки на рисунках 3.1 а,б) светлая фаза соответствует соединению  $AlCu$ , пики которой также отмечены на рентгенограммах исследованных сплавов (рисунок 3.1 в,г). Дисперсная эвтектика состоит из алюминиевого твердого раствора и фаз  $Al_8Cu_4Y$  и  $Al_8Cu_4Er$ . На границах эвтектики и дендритов алюминиевого присутствуют дисперсные включения фаз более богатых Y и Er –  $(Al,Cu)_{11}Y_3$  и  $Al_3Er$  соответственно. Пики фаз  $(Al,Cu)_{11}Y_3$  и  $Al_3Er$  так же выявлены на рентгенограммах (рисунок 3.1 в,г).



а

б

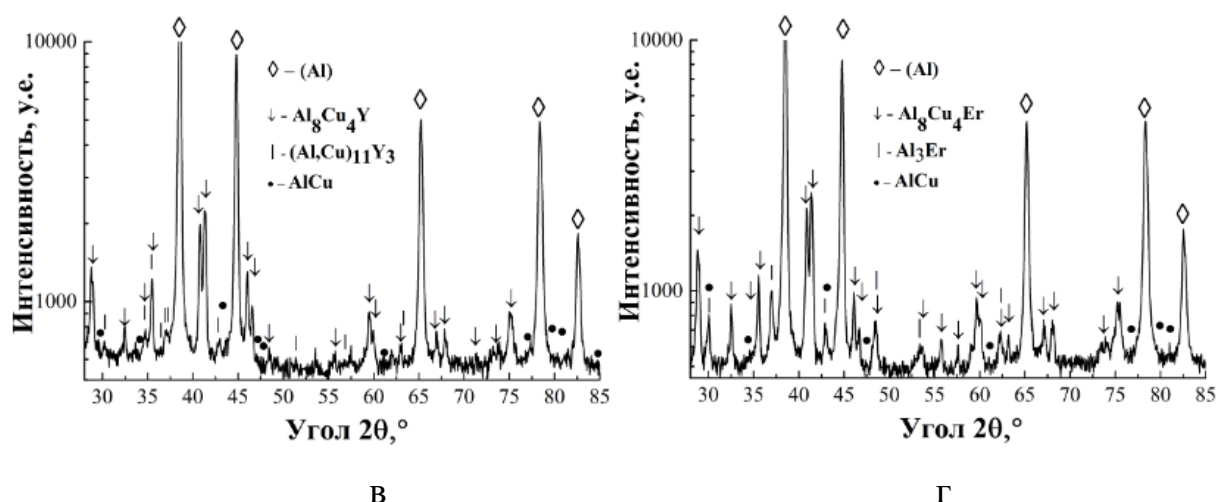


Рисунок 3.1. Литая микроструктура (СЭМ) (а,б) и рентгенограммы (в,г) сплавов Al-Cu-Y (а,в) и Al-Cu-Er (б,г)

Согласно результатам калориметрического анализа, температуры ликвидуса и солидуса для сплава Al-Cu-Y составляют 635 и 615°C (рисунок 3.2 а), а для сплава Al-6Cu-4,05Er – 634 и 614°C соответственно (рисунок 3.2 б). В соответствие с температурами солидуса исследуемых сплавов температура 605°C выбрана как температура гомогенизации перед закалкой.

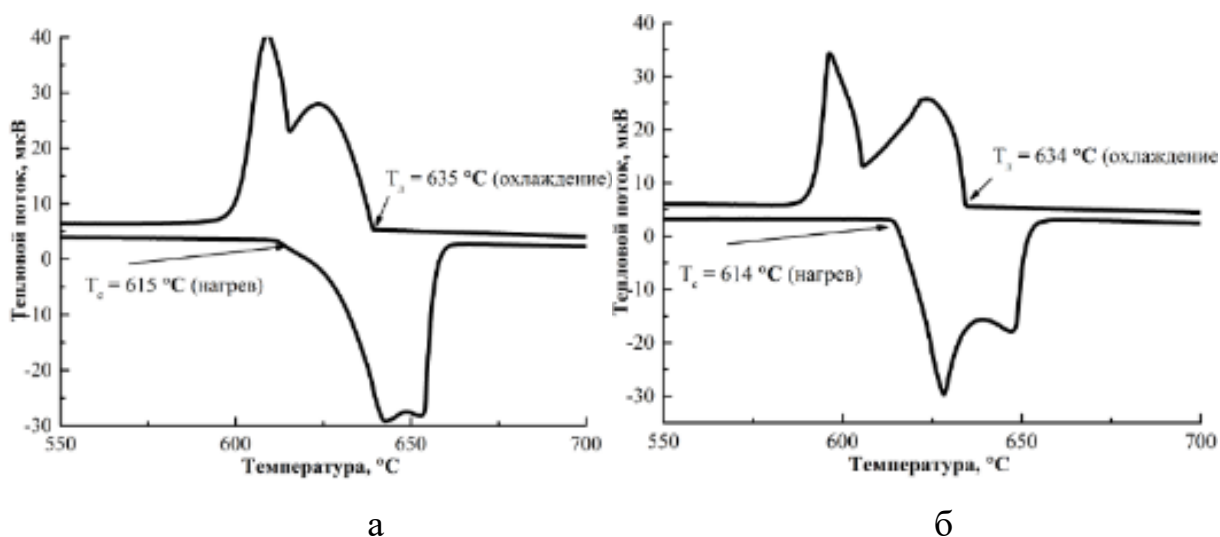
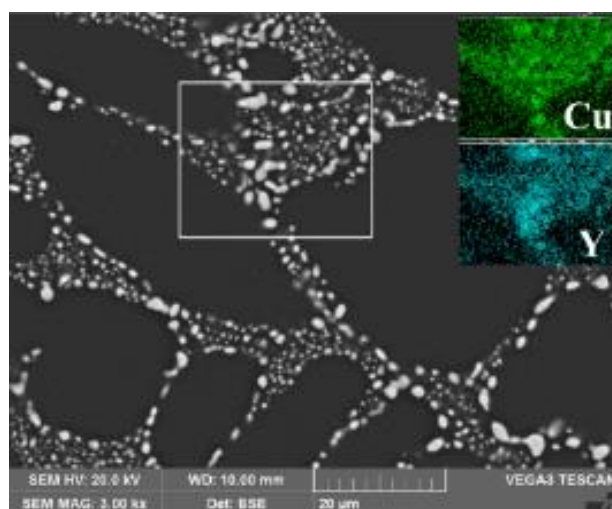


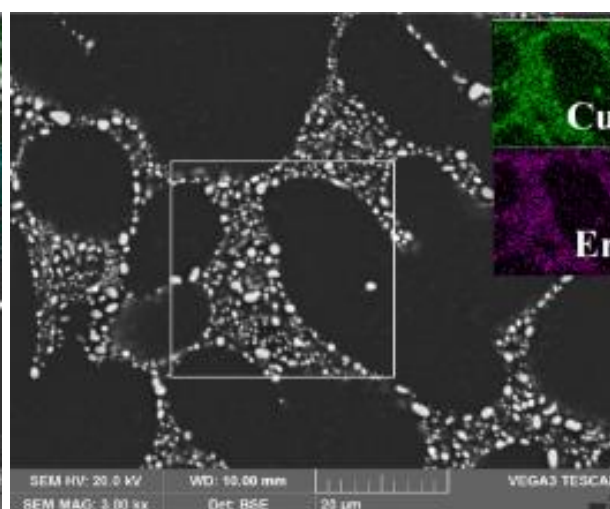
Рисунок 3.2. ДСК кривые сплавов Al-Cu-Y (а) и Al-Cu-Er (б)

Сплавы гомогенизировали в течение 1, 3 и 6 часов с последующей закалкой в воду. На рисунке 3.3 представлена эволюция микроструктуры (СЭМ) в процессе гомогенизации, а на рисунке 3.4 зависимости

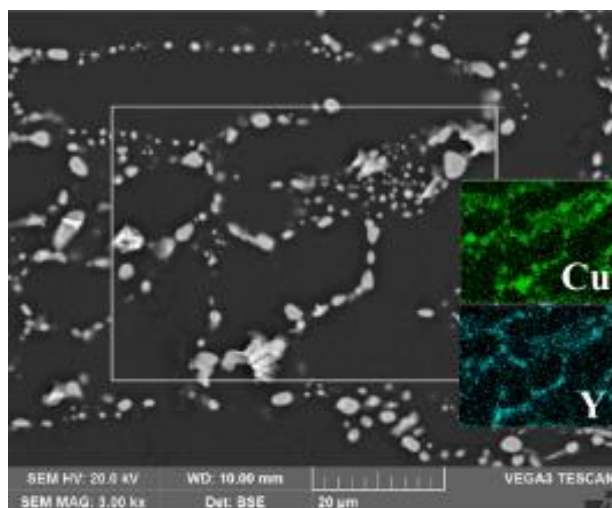
концентрации Cu в (Al) и размера избыточных фаз в процессе гомогенизации перед закалкой с 605°C от времени выдержки. После одного часа отжига происходит фрагментация, сфероидизация и коагуляция фаз кристаллизационного происхождения – средний размер увеличивается с 0,25 мкм (рисунки 3.3 а,б и 3.4) до 1,2 и 0,75 мкм в сплавах Al-Cu-Y и Al-Cu-Er соответственно. При этом концентрация меди в алюминиевом твердом растворе незначительно повышается (рисунок 3.4). Увеличение времени отжига приводит к росту фаз кристаллизационного происхождения и увеличению концентрации меди в (Al). Увеличение содержания меди связано с растворением неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения. При этом концентрация меди в (Al) в сплаве Al-Cu-Er несколько выше и составляет 2,3% против 1,8% в сплаве Al-Cu-Y (рисунок 3.4) и не изменяется при увеличении времени гомогенизации с 3 до 6 часов. Также в сплаве Al-Cu-Er средний размер избыточных фаз меньше – 1,3 мкм против 1,9 мкм для сплава Al-6,5Cu-2,3Y после 3 часов отжига (рисунок 3.4). В соответствие с этим для гомогенизации перед закалкой выбрано время 3 часа, после чего слитки были прокатаны до листов толщиной 1 мм. В тройных сплавах отмечено эффекта от закалки и старения ввиду малого содержания меди в растворе 1,8-2,2%. Поэтому как литейные они не представляют интереса и требуют дополнительного легирования.



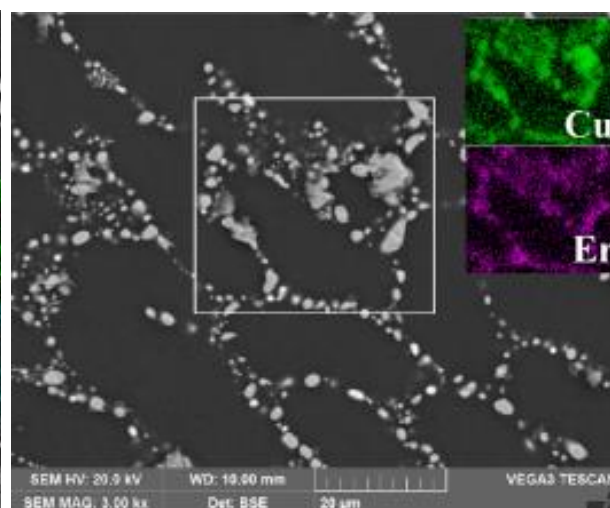
а



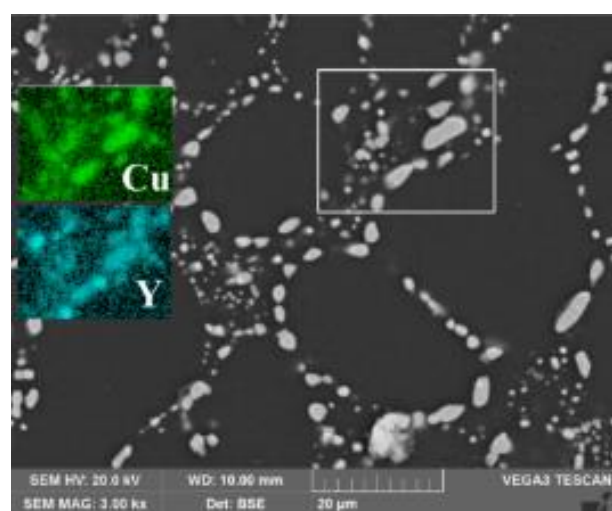
б



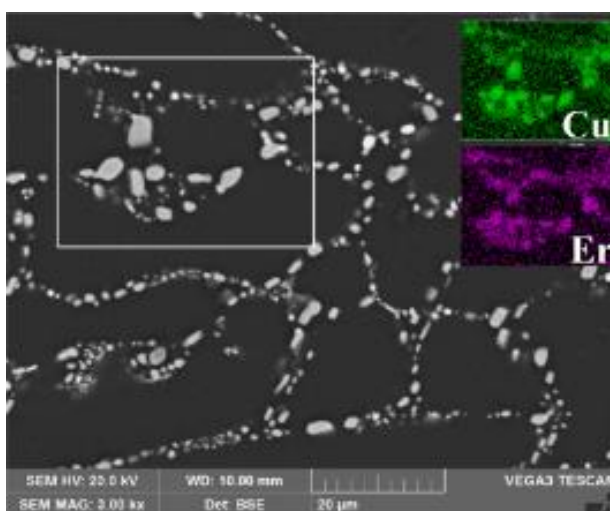
В



Г



Д



е

Рисунок 3.3. Эволюция микроструктуры (СЭМ) сплавов Al-Cu-Y (а,в,д) и Al-Cu-4Er (б,г,е) в процессе гомогенизации перед закалкой с 605°C после 1 (а,б), 3 (в,г) и 6 (д,е) часов выдержки

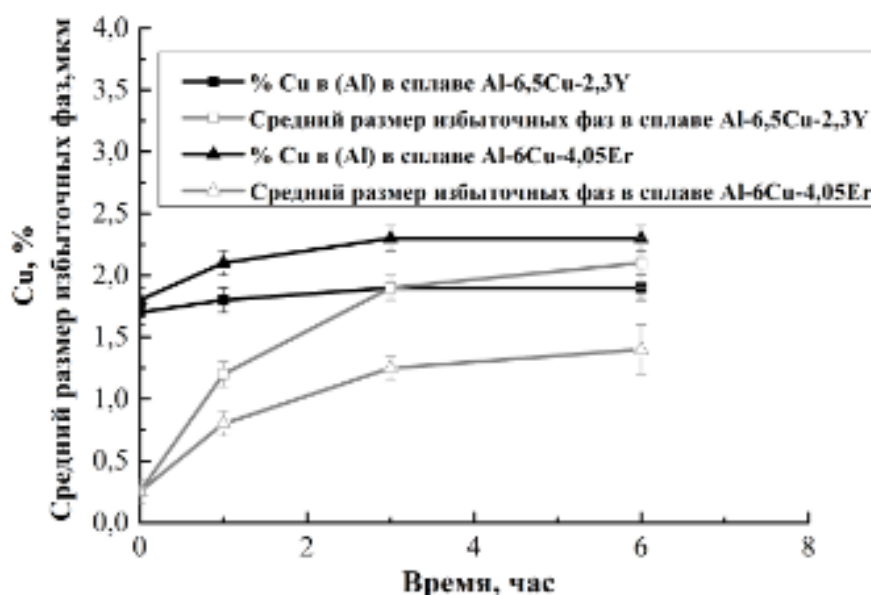
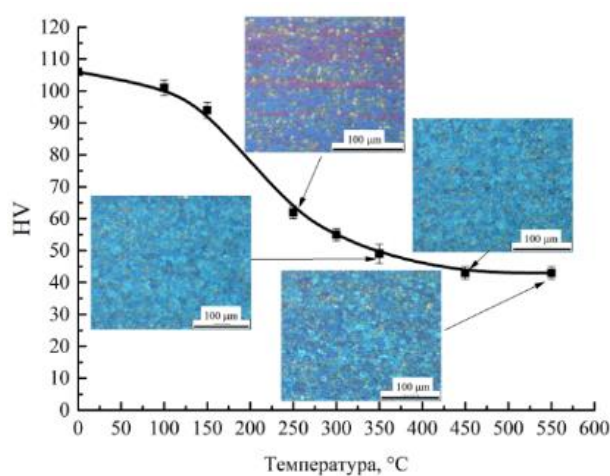
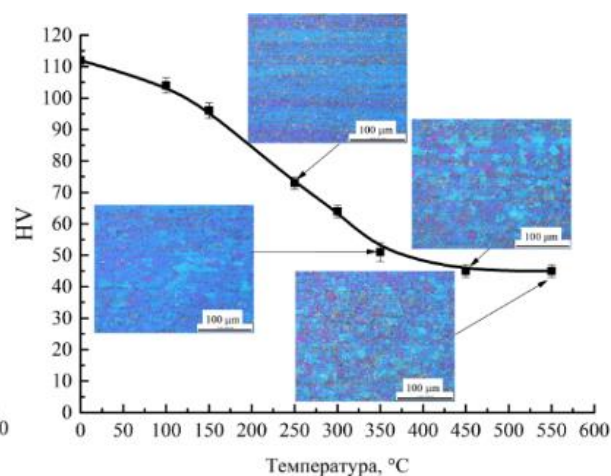


Рисунок 3.4. Изменение концентрации Cu в (Al) и размера избыточных фаз в процессе гомогенизации перед закалкой с 605°С от времени выдержки

На рисунке 3.5 приведены зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 часа и времени отжига для исследуемых сплавов. Рекристаллизация в исследованных сплавах проходит в интервале 250-350°С (см. вставки микроструктур (СМ) на рисунках 3.5 а, б). Сплав Al-Cu-Er демонстрирует меньшую склонность к разупрочнению (рисунок 3.5 б) в сравнение со сплавов Al-Cu-Y (рисунок 3.5 а), что связано с более легированным (Al) и наличием более дисперсных фаз кристаллизационного происхождения.



а



б

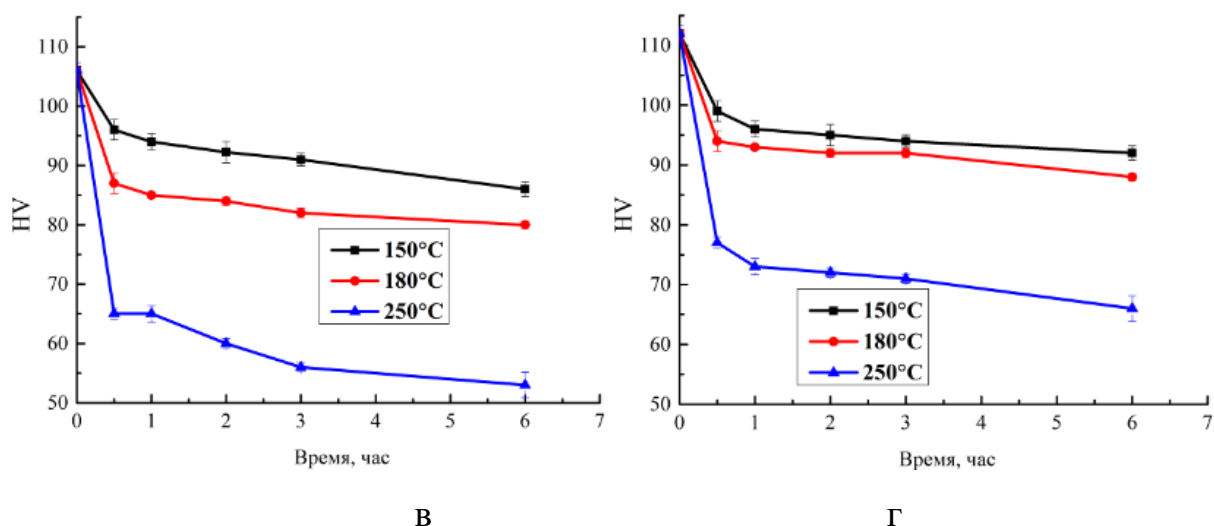


Рисунок 3.5. Зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 часа (а,б) и времени отжига (в,г) для сплавов Al-Cu-Y (а,в) и Al-Cu-Er (б,г)

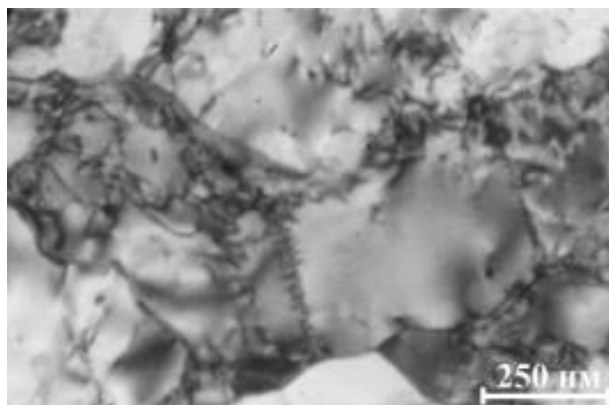
Однако этот же факт приводит к тому, что стимул к рекристаллизации в сплаве Al-Cu-Er несколько выше и в результате размер рекристаллизованного зерна в нем больше (таблица 3.1). При этом твердость после часового отжига при температурах выше 350°C находится примерно на одном уровне.

Таблица 3.1. Размер рекристаллизованного зерна после отжига листов при 350, 450 и 550°C в течение 1 часа

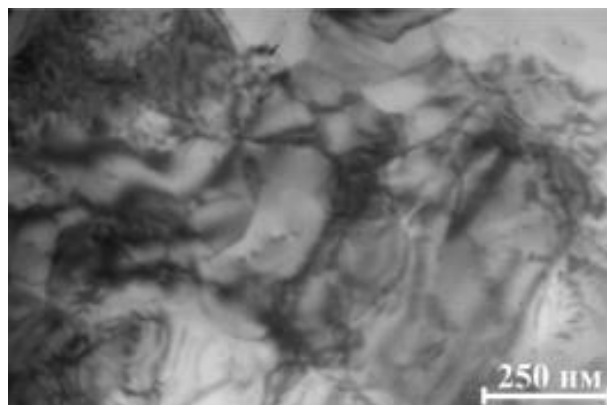
| Температура, °C | Размер зерна, мкм |          |
|-----------------|-------------------|----------|
|                 | Al-Cu-Y           | Al-Cu-Er |
| 350             | 7,8±0,8           | 8,7±0,9  |
| 450             | 9,8±0,7           | 12,6±0,6 |
| 550             | 11±1              | 13±1,2   |

При температурах ниже 250°C разупрочнение (рисунок 3.5 в,г) связано с прохождением процессов полигонизации (рисунок 3.6). При этом стоит отметить, что в сплаве Al-Cu-Y твердость снижается существенно, особенно после отжига при 250°C. Как видно на рисунке 3.6д размер субзерен в этом сплаве существенно больше – около 500 нм, чем в сплаве Al-Cu-Er, где

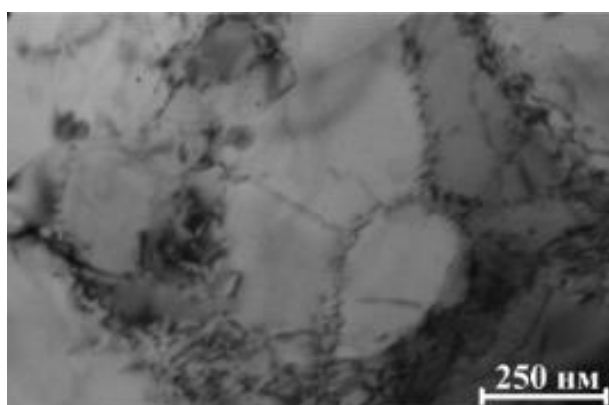
размер субзерен не превышает 250 нм (рисунок 3.6е). При более низкой температуре в 100°C после 1 и 8 часов отжига наблюдается достаточно высокая плотность дислокаций, но уже формируется субзеренная структура (рисунок 3.6а-г). При этом можно отметить субзерна меньшего размера в сплаве Al-Cu-Er (рисунок 3.6 б,г) в сравнение со сплавом Al-Cu-Y (рисунок 3.6 а,в).



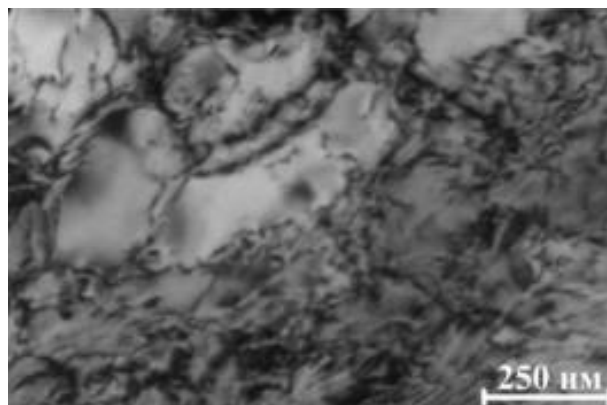
а



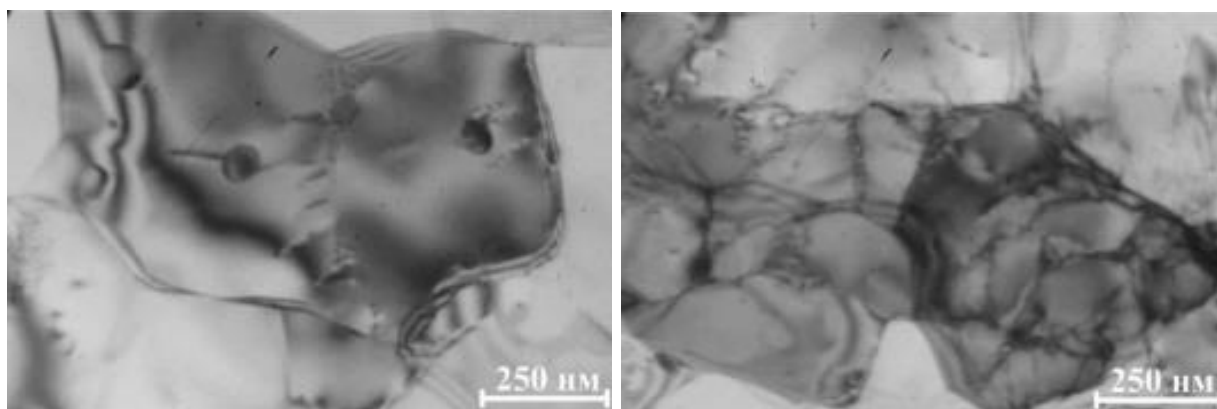
б



в



г



д

е

Рисунок 3.6. Эволюция субструктуры (ПЭМ) сплавов Al-Cu-Y (а,в,д) и Al-Cu-Er (б,г,е) после отжига при 100°C в течение 1 (а,б), 8 (в,г) часов и при 250°C в течение 0,5 часа (д,е)

В результате сплав Al-Cu-Er демонстрирует более высокие характеристики механических свойств по результатам испытаний на одноосное растяжение, особенно после отжига при температурах выше 150°C (таблица 3.2). Но при этом оба сплава имеют достаточно низкую пластичность менее 5% (таблица 3.2), что, скорее всего, связано с большой долей фаз кристаллизационного происхождения в структуре. Существенный рост пластичности до 13-14% происходит после отжига при 250 и 300°C для сплавов Al-Cu-Y и Al-Cu-Er соответственно, но при этом резко падает предел текучести с 254-282 МПа до 191-198 МПа, что как показано выше связано с ростом субзерен при 250°C.

Таблица 3.2. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях

| Состояние            | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|----------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Al-6,5Cu-2,3Y        |                      |                  |              |
| Деформированное      | 294±1                | 333±2            | 3,6±0,2      |
| Отжиг 100°C, 1 час   | 277±1                | 319±1            | 1,6±0,1      |
| Отжиг 100°C, 3 часа  | 277±3                | 313±1            | 3,0±0,8      |
| Отжиг 100°C, 8 часов | 271±2                | 306±1            | 3,6±0,6      |

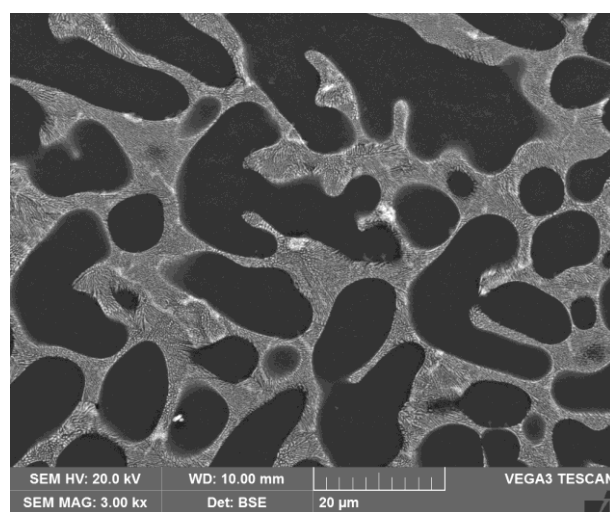
| Состояние             | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|-----------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Отжиг 150°C, 1 час    | 257±2                | 284±1            | 2,1±0,9      |
| Отжиг 150°C, 3 часа   | 254±1                | 273±1            | 2,2±0,4      |
| Отжиг 250°C, 0,5 часа | 198±3                | 203±1            | 13,2±0,9     |
| <b>Al-6Cu-4,05Er</b>  |                      |                  |              |
| Деформированное       | 298±2                | 335±4            | 3,5±0,3      |
| Отжиг 100°C, 1 час    | 282±1                | 318±2            | 3,1±0,7      |
| Отжиг 100°C, 3 часа   | 278±3                | 312±1            | 2,8±0,4      |
| Отжиг 100°C, 8 часов  | 278±1                | 313±1            | 4,4±0,8      |
| Отжиг 150°C, 1 час    | 273±2                | 302±2            | 2,8±0,9      |
| Отжиг 150°C, 3 часа   | 267±2                | 289±3            | 2,8±0,7      |
| Отжиг 250°C, 0,5 часа | 225±1                | 234±2            | 3,1±1,2      |
| Отжиг 300°C, 10 мин   | 191±1                | 212±1            | 14,4±0,6     |

### **3.2 Влияние примесей железа и кремния на структуру и свойства базовых сплавов**

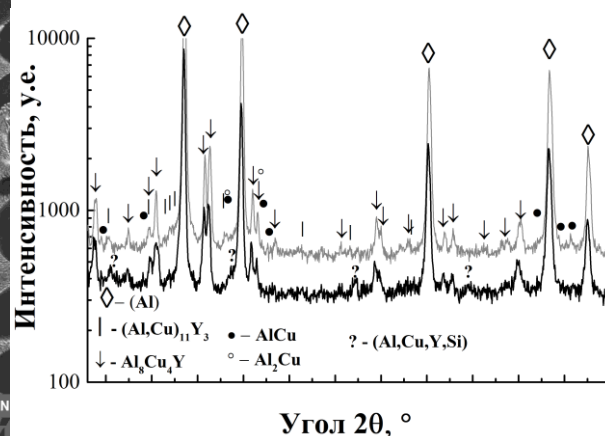
#### **3.2.1 Влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства сплава Al-Cu-Y**

Микроструктура сплава Al-Cu-Y-Fe-Si представлена алюминиевой матрицей, дисперсной эвтектикой и отдельными светлыми включениями (рисунок 3.7а). По результатам рентгенофазового анализа выявлено наличие фаз  $Al_8Cu_4Y$ ,  $(Al,Cu)_{11}Y_3$ ,  $Al_2Cu$  и  $AlCu$ , которые присутствуют и в сплаве близкого состава без примесей (серая линия для сплава Al-Cu-Y, черная линия для сплава Al-Cu-Y-Fe-Si на рисунке 3.7б). Так же отмечено наличие пиков, которые, вероятно, соответствуют фазе, образованной примесями. В процессе гомогенизации происходит фрагментация и сфероидизация иттрий-содержащих фаз и частичное растворение неравновесного избытка медь-содержащих фаз, при этом концентрация меди в твердом растворе увеличивается с 1,7 до 2,1%. На фоне фрагментированной компактной

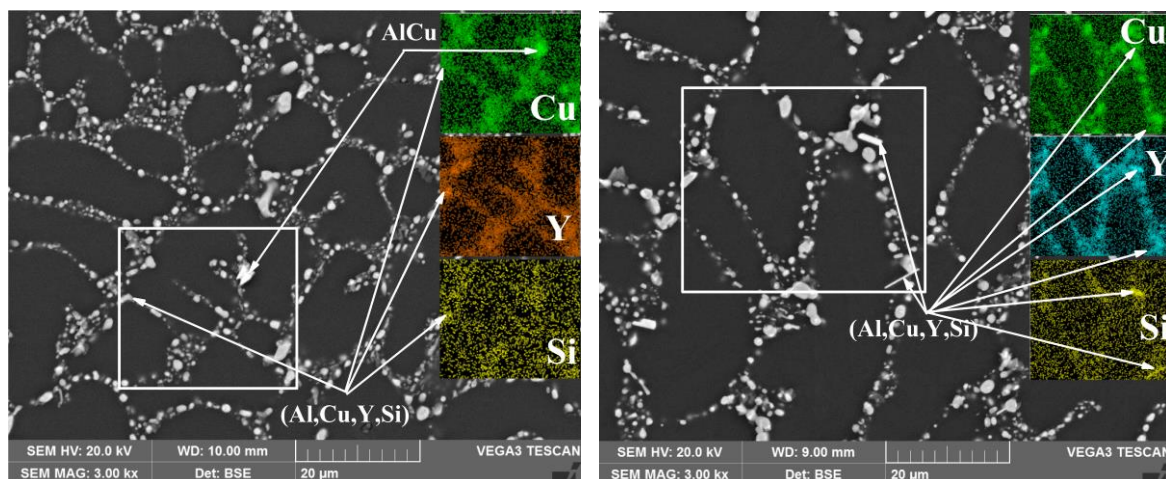
эвтектики выделяются вытянутые иглообразные включения фаз, содержащих иттрий, медь и кремнием (карты распределения элементов в выделенной области на рисунке 3.7 в,г). Согласно точечному анализу в СЭМ иглообразные включения содержат в масс. %: 29Y, 18Cu, 8Si и остальное Al, что в пересчете на атомные доли представляет фазу с соотношением Cu/Y/Si близким к 1. Примерная эмпирическая формула соединения может быть записана как  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ . Размер частиц находится в интервале 0,2-1 мкм в толщину и 1-4 мкм в длину при объемной доле не более 0,6%. Примесь железа растворяется в фазах  $Al_8Cu_4Y$  и  $(Al,Cu)_{11}Y_3$  при концентрации около 1%, не изменяя их морфологии. Размер фаз кристаллизационного происхождения в процессе гомогенизации увеличивается до 2-2,5 мкм после 1 часа отжига и практически не изменяется с увеличением времени до 3 часов (рисунок 3.7 в,г). При этом доля частиц кристаллизационного происхождения размером менее 1 мкм составляет более 80%.



а



б



В

Г

Рисунок 3.7. Микроструктура (а,в,г) (СЭМ) и рентгенограмма (серая линия для сплава Al-Cu-Y, черная линия для сплава Al-Cu-Y-Fe-Si) (б) сплава Al-Cu-Y-Fe-Si: а – литое состояние, в – отжиг при 605 °С в течение 1 часа, г - отжиг при 605 °С в течение 3 часов

Слиток после гомогенизации при 605°С в течение 1 часа прокатан. На рисунке 3.8 представлена микроструктура 1 мм листа. В процессе прокатки происходит частичное дробление иглообразных выделений.

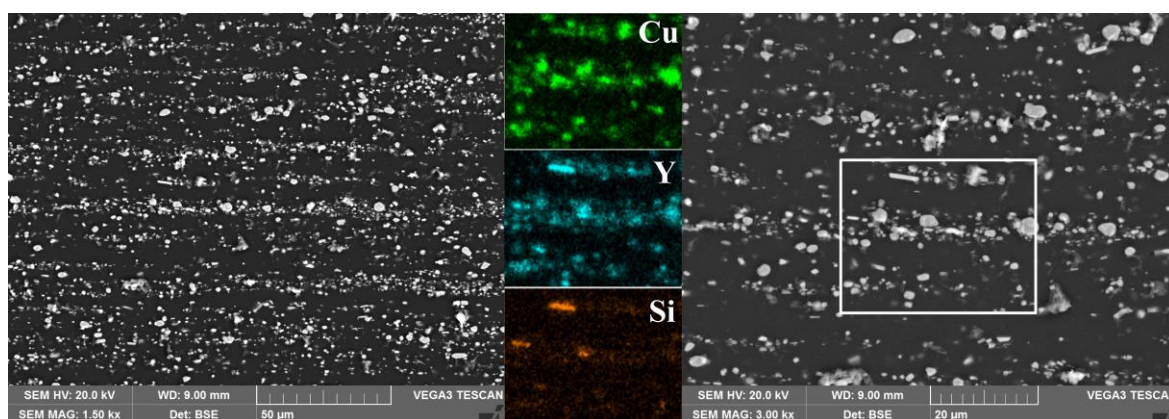


Рисунок 3.8. Микроструктура и распределение легирующих элементов между фазами в прокатанном состоянии

На рисунке 3.9 представлена эволюция твердости в процессе 1-часового отжига в температурном интервале 100-550 °С и в зависимости от времени (0,5-6 часов) при температурах 150,180 и 250 °С. При низких

температурах отжига (до 300 °С) сплав сохраняет нерекристаллизованную структуру и имеет несколько более высокую твердость чем тот же сплав без примесей железа и кремния (рисунок 3.9), что обусловлено наличием большего количества достаточно дисперсных интерметаллидных частиц в структуре. При этом с увеличением температуры отжига снижается разница в твердости между рассматриваемыми композициями, а при увеличении температуры до 550 °С происходит рекристаллизация и твердость сплавов выравнивается. В соответствие с этим примеси железа и кремния не оказывают влияния на процессы рекристаллизации в сплаве Al-6%Cu-4,05%Er, но при этом твердость сплава с примесями выше в состояниях после отжига при низких температурах (150-250 °С). Стоит отметить, что разупрочнение при температурах 150-250 °С происходит в первый час отжига и с увеличением времени до 6 часов твердость практически не изменяется (рисунок 3.9 б).

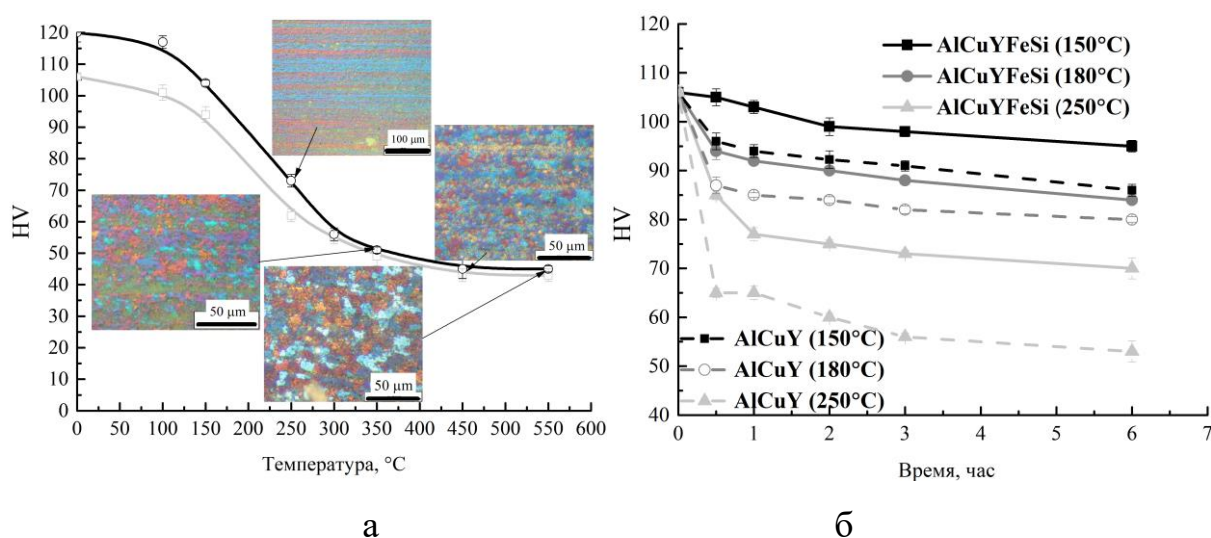


Рисунок 3.9. Зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 часа (а) (серая линия для сплава Al-Cu-Y, черная линия для сплава Al-Cu-Y-Fe-Si) и времени после отжига при 100, 180 и 250 °С (б) (пунктирные линии для сплава Al-Cu-Y, сплошные линии для сплава Al-Cu-Y-Fe-Si)

В таблице 3.3 сопоставлены результаты испытаний на одноосное растяжение исследуемого сплава в сравнение со сплавом близкого состава без примесей. После отжига при 100 и 150 °С исследуемый сплав демонстрирует хороший уровень прочностных характеристик: условный предел текучести составляет 284-325 МПа, условный предел прочности 304-369 МПа, что на 20-30 МПа больше, чем в сплаве без примесей. Однако сплавы имеют весьма низкую пластичность из-за нерекристаллизованной структуры и наличия большой объемной доли интерметаллидов в структуре. Повышения пластичности до уровня более 10% удастся достигнуть после отжига при 250 °С, однако при этом достаточно сильно снижается предел текучести. В целом наличие постоянных примесей железа и кремния для алюминия не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств исследованного сплава.

Таблица 3.3. Характеристики механических свойств после испытаний на одноосное растяжение в деформированном и отожженном состояниях в сплавах Al-Cu-Y-Fe-Si/ Al-Cu-Y

| Состояние              | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , %        |
|------------------------|----------------------|------------------|---------------------|
| Деформированное        | 354±3 / 294±1        | 391±1 / 333±2    | 2,6±0,5 / 3,6±0,2   |
| Отжиг 100 °С, 1 час    | 325±1 / 277±1        | 369±2 / 319±1    | 3,2±0,2 / 1,6±0,1   |
| Отжиг 100 °С, 3 часа   | 313±3 / 277±3        | 359±1 / 313±1    | 4,0±0,1 / 3,0±0,8   |
| Отжиг 150 °С, 1 час    | 290±2 / 257±2        | 318±3 / 284±1    | 3,5±0,3 / 2,8±0,9   |
| Отжиг 150 °С, 3 часа   | 284±3 / 254±1        | 304±2 / 273±1    | 3,1±0,6 / 2,2±0,4   |
| Отжиг 250 °С, 0,5 часа | 227±3 / 198±3        | 230±2 / 203±1    | 10,3±0,7 / 13,0±0,9 |

### 3.2.2 Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al–Cu–Er.

На рисунке 3.10 а представлена литая микроструктура сплава Al–Cu–Er–Fe–Si. Помимо алюминиевой матрицы в структуре выявлена дисперсная эвтектика с фазой  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ . По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.10 б) выявлено наличие пиков соответствующих алюминию, фазам  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$  и несколько не идентифицированных пиков, которые, вероятно, соответствуют тройной фазе (Al,Er,Si). Это предположение вытекает из анализа микроструктуры сплава после гомогенизации при температуре 605 °С (рисунки 3.10в, г). В процессе гомогенизации происходит фрагментация и сфероидизация фаз  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  и  $\text{Al}_3\text{Er}$ , и в структуре выявляются вытянутые иглообразные включения длиной до 15 мкм, обогащенные эрбием и кремнием (см. карты распределения элементов в выделенных областях на рисунках 3.10в, г). Данные выделения выявить в литой структуре на фоне сплошной эвтектики не удалось. Согласно литературным данным, в тройной системе Al–Er–Si в алюминиевом углу диаграммы возможно образование двух тройных соединений  $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$  и  $\text{Al}_{2,8}\text{ErSi}_{0,2}$  [113,114].

Согласно точечному анализу иглообразных выделений, атомное соотношение эрбия и кремния в них близко к 1, что говорит о возможности соответствия этих фаз соединению  $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$ . Железо-содержащих фаз в структуре не выявлено. Железо растворяется в фазах  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  и  $\text{Al}_3\text{Er}$  в количестве до 1%, не изменяя их морфологии. В структуре также отмечено присутствие фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (рисунок 3.10в), растворение неравновесного избытка которой наряду с фазой AlCu приводит к увеличению концентрации меди в алюминиевом твердом растворе с 1,8% в литом состоянии до 2,2% после 1 и 3 ч гомогенизации. При этом размер фаз кристаллизационного происхождения увеличивается до 3 мкм после 1 ч отжига и практически не изменяется с увеличением времени до 3 ч (рисунок 3.10 в, г). В соответствии

с этим, был выбран 1-часовой режим гомогенизации при температуре 605 °С перед прокаткой слитка.

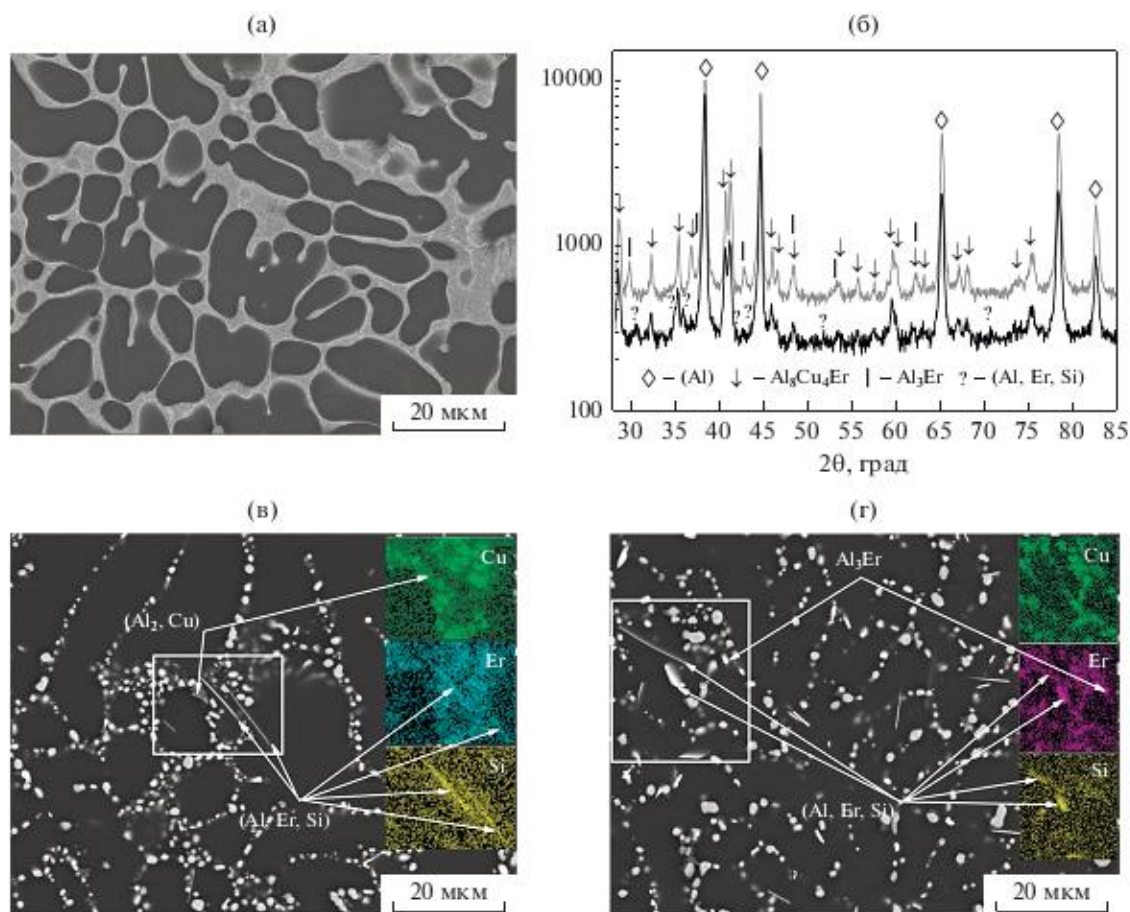


Рисунок 3.10. Микроструктура (а, в, г) (СЭМ) и рентгенограмма (б) сплава Al-Cu-Er-Fe-Si: а – литое состояние, б – отжиг при 605°С в течение 1 ч, в – отжиг при 605 °С в течение 3 ч. На б черная нижняя линия соответствует сплаву Al-Cu-Er-Fe-Si, а серая верхняя линия – сплаву Al-Cu-Er без примесей. На вставках на в, г приведены карты распределения легирующих элементов в выделенных фрагментах

На рисунке 3.11 представлена структура исследуемого сплава после прокатки. Фазы  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  и  $\text{Al}_3\text{Er}$ , имея компактную, близкую к сферической морфологию, однородно распределяются в матрице. Игольчатые частицы фазы  $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$  дробятся в процессе деформационной обработки (рисунок

3.11). В деформированном состоянии не выявлено присутствия игольчатых фаз.

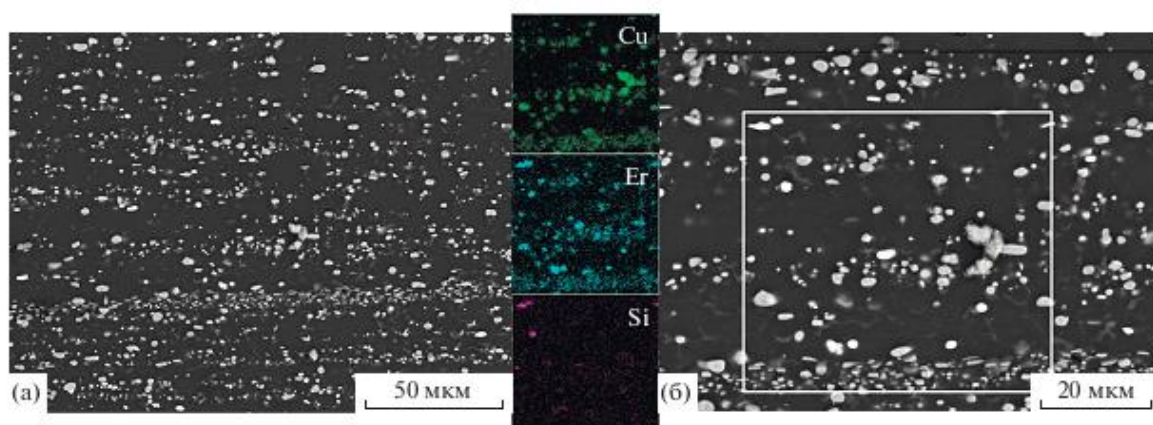


Рисунок 3.11. Микроструктура сплава после прокатки и распределение легирующих элементов между фазами в выделенном участке (а), б – увеличенное изображение центральной части рис. 2а

На рисунке 3.12 представлено изменение твердости в результате 1-часовых отжигов в температурном интервале 100–550 °С и в зависимости от времени отжига (0,5–6 ч) при температурах 150, 180 и 250 °С. При низких температурах отжига (до 300 °С) исследованный сплав сохраняет нерекристаллизованную структуру и имеет несколько более высокую твердость, чем тот же сплав без примесей железа и кремния (рисунок 3.12), что обусловлено наличием большего количества достаточно дисперсных интерметаллидных частиц в структуре. При этом с увеличением температуры отжига снижается разница в твердости между рассматриваемыми композициями, а при увеличении температуры до 550°С происходит рекристаллизация, и твердость сплавов выравнивается. В соответствии с этим, примеси железа и кремния не оказывают влияния на процессы рекристаллизации в сплаве Al–Cu–Er, но при этом твердость сплава с примесями после отжига при низких температурах (150–250°С) выше. Стоит отметить, что разупрочнение при температурах 150–250°С происходит в первый час отжига, и с увеличением времени до 6 ч твердость практически не изменяется (рисунок 3.12б).

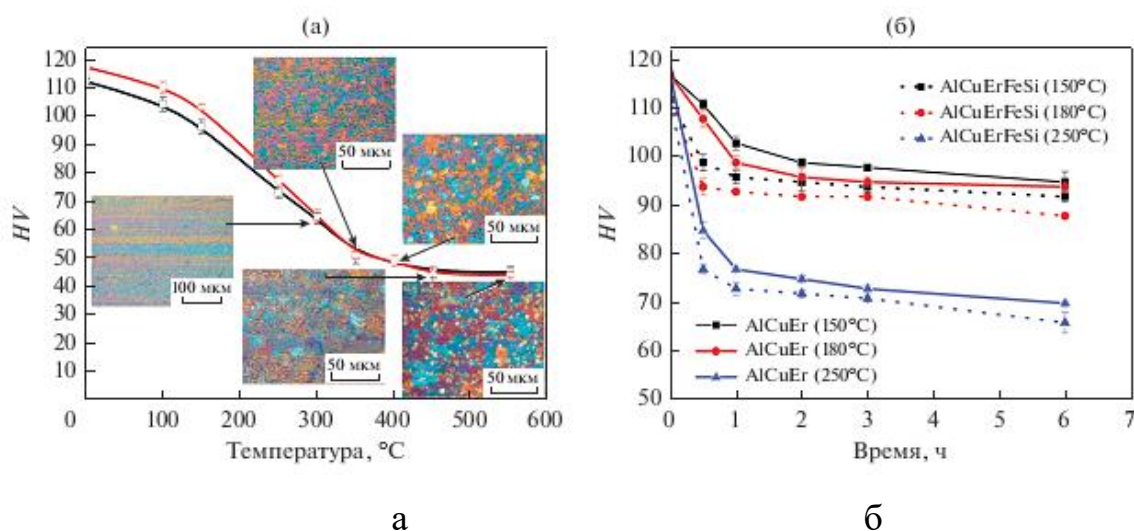


Рисунок 3.12. Зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 ч (а) и времени отжига при 100, 180 и 250 °С (б) (верхняя красная кривая на а и сплошные линии на б для сплава Al-Cu-Er-Fe-Si, нижняя черная кривая на а и пунктирные линии на б для сплава AlCuEr). Для сплава Al-Cu-Er-Fe-Si на вставках приведены микроструктуры (СМ)

В таблице 3.4 представлены результаты испытаний на одноосное растяжение исследуемого сплава в сравнении с тем же сплавом без примесей. По изменению условного предела текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) в зависимости от температуры отжига можно выявить ту же закономерность, что и для твердости — с повышением температуры прочностные свойства сплавов выравниваются, и после отжига при 250 °С они практически одинаковы. При этом после отжига при 100 и 150 °С исследуемый сплав демонстрирует хороший уровень прочностных характеристик: условный предел текучести составляет 277–310 МПа, условный предел прочности 308–350 МПа, что на 10–30 МПа больше, чем в сплаве без примесей.

Таблица 3.4. Характеристики механических свойств по результатам испытаний на одноосное растяжение сплавов Al-Cu-Er-Fe-Si/Al-Cu-Er в деформированном и отожженном состояниях

| Состояние              | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , %    |
|------------------------|----------------------|------------------|-----------------|
| Деформированное        | 335±2/298±2          | 368±4/335±4      | 2,3±0,3/3,5±0,3 |
| Отжиг 100 °С, 1 час    | 310±1/282±1          | 350±2/318±2      | 4,3±0,8/3,1±0,7 |
| Отжиг 100 °С, 3 часа   | 306±3/278±3          | 343±1/312±1      | 3,4±0,4/2,8±0,4 |
| Отжиг 150 °С, 1 час    | 284±2/273±2          | 316±2/302±2      | 2,4±0,3/2,8±0,9 |
| Отжиг 150 °С, 3 часа   | 277±2/267±2          | 308±3/289±3      | 3,3±0,7/2,8±0,7 |
| Отжиг 250 °С, 0,5 часа | 229±4/225±1          | 244±4/234±2      | 6,3±0,2/3,1±1,2 |

### Выводы по главе 3

Проведен сравнительный анализ эволюции микроструктуры и механических свойств в процессе гомогенизации, деформационной и последующей термической обработки квазибинарных сплавов Al-6,5Cu-2,3Y и Al-6Cu-4,05Er и определено влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и свойства этих сплавов.

1) Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в литой структуре сплава Al-6,5Cu-2,3Y выявлено наличие фаз  $Al_8Cu_4Y$ ,  $(Al,Cu)_{11}Y_3$  и AlCu. В сплаве Al-6Cu-4,05Er присутствуют фазы  $Al_8Cu_4Er$ ,  $Al_3Er$  и AlCu.

2) За счет растворения неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения в процессе гомогенизации концентрация меди в алюминиевом твердом растворе увеличивается с примерно 1,6% до 1,8 и 2,3% в сплавах с Y и Er соответственно. При этом размер интерметаллидных фаз после гомогенизации при 605°С с выдержкой 3 ч составляет 1,2 и 0,75 мкм в сплавах Al-6,5Cu-2,3Y и Al-6Cu-4,05Er соответственно, при исходной толщине около 0,2 мкм в литом состоянии.

3) Сплав Al-6Cu-4,05Er демонстрирует меньшую склонность к разупрочнению в сравнение со сплавов с Y, что связано с более легированным (Al) и наличием более дисперсных фаз кристаллизационного происхождения. Однако этот же факт приводит к тому, что стимул к рекристаллизации в сплаве с Er несколько выше и в результате размер рекристаллизованного зерна в нем составляет 9-13 мкм против 7-11 мкм для сплава с Y.

4) В результате сплав Al-6Cu-4,05Er демонстрирует более высокие характеристики механических свойств по результатам испытаний на одноосное растяжение, особенно после отжига при температурах выше 150°C.

5) При наличие примесей Fe и Si на фоне фрагментированной компактной эвтектики выделяются вытянутые иглообразные включения фаз  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$  толщиной 0,2-1 мкм и длиной 1-4 мкм в количестве не более 0,6%, и  $Al_3Er_2Si_2$  игольчатой формы длиной до 15 мкм не изменяющие своей морфологии в процессе гомогенизации. Примесь железа растворяется в фазах кристаллизационного происхождения  $Al_8Cu_4Y$  и  $Al_8Cu_4Er$ , в количестве около 1%, не изменяя их морфологии.

6) При температурах отжига деформированных листов до 300 °C структура сплава представлена вытянутыми вдоль направления прокатки зернами и имеет несколько более высокую твердость, чем тот же сплав без примесей, что обусловлено наличием большего количества достаточно дисперсных интерметаллидных частиц кристаллизационного происхождения в структуре. С увеличением температуры отжига снижается различие в твердости между рассматриваемыми сплавами. Начиная с 350 °C происходит рекристаллизация и твердость сплавов выравнивается.

7) Сплавы с примесями имеют на 10-30 МПа больший предел текучести. В целом наличие постоянных для алюминия примесей железа и кремния не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств исследованного сплава.

## Глава 4 Особенности упрочнения новых сплавов при легировании

### 4.1 Влияние малой добавки циркония

#### 4.1.1 Влияние циркония на структуру и свойства сплава Al-Cu-Y

Зеренная структура литого сплава Al-Cu-Y-Zr показана на рисунке 4.1. Средний размер зерна составлял  $190 \pm 20$  мкм (рисунок 4.1а). Сплав без Zr имеет такой же средний размер зерна [98]. Фазовый состав сплава с цирконием не отличается от аналогичных без него (рисунок 4.1б). Алюминиевый твердый раствор (Al) и фазы AlCu,  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$  и  $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$  присутствуют в сплаве. Цирконий содержащие фазы не обнаружены, он полностью растворен в твердом растворе на основе алюминия.

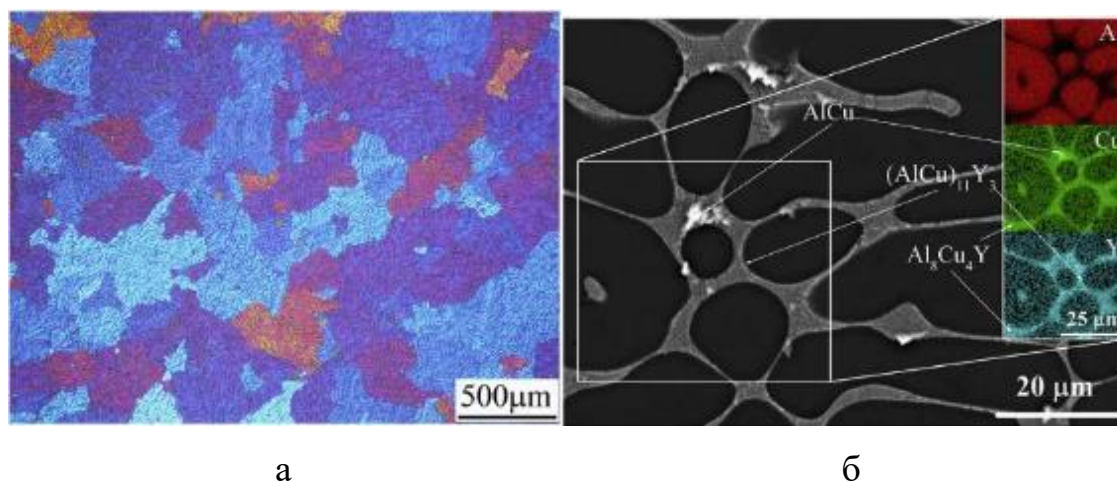


Рисунок 4.1. Зеренная структура (СМ, поляризованный свет) (а), микроструктура СЭМ (б) сплава Al-Cu-Y-Zr в литом состоянии с картами распределения элементов Al, Cu и Y в выделенной области

Как было отмечено ранее в сплаве Al-Cu-Y присутствуют фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  и AlCu, образованные в процессе неравновесной кристаллизации, однако на ДСК кривых нагрева пиков при температурах до  $600^\circ\text{C}$  обнаружено не было. Для сравнения исследуемый сплав был гомогенизирован при двух температурах, как и тройной сплав Al-Cu-Y [98]. Гомогенизационный отжиг

проводили при 540 (рисунок 4.2 а, б) и 590 °С (рисунок 4.2 в, г) в течение 3 и 24 ч. Гомогенизация привела к фрагментации, сфероидизации и коагуляции фаз кристаллизационного происхождения  $Al_8Cu_4Y$  и  $(Al,Cu)_{11}Y_3$ . Средний размер Y-содержащих частиц увеличился с 200 нм после литья до 1,1 мкм после отжига при 540 °С и до 1,9 мкм после отжига при 590 °С в течение 24 ч. При отжиге фазы, богатые медью, частично растворяются. Содержание меди в твердом растворе алюминия увеличилось с 1,1% в литом состоянии до 1,3% после отжига при 540 °С в течение 3 ч и до 1,8% после отжига при 590 °С в течение 3 ч. Отличий в сравнение с тройным сплавом не выявлено.

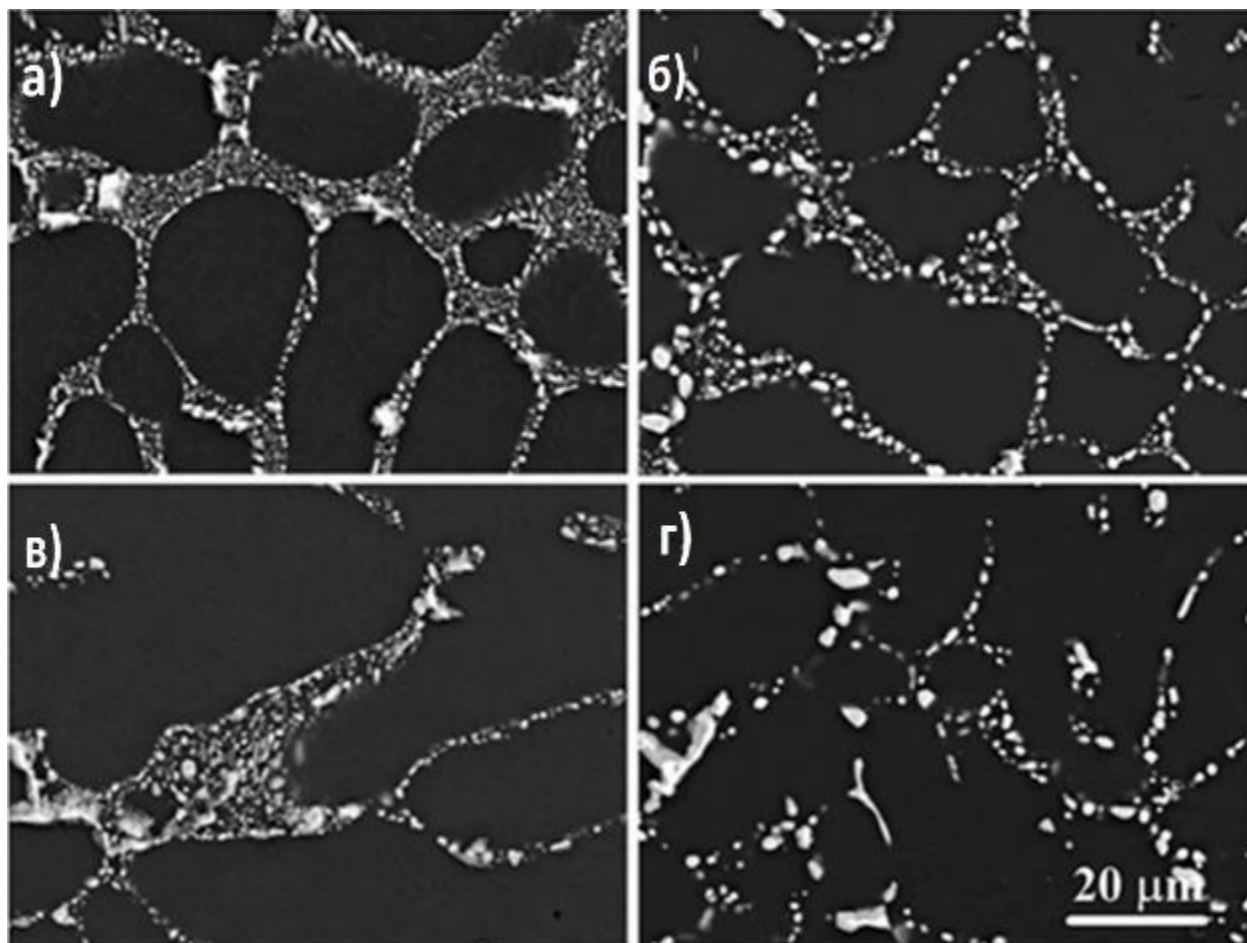


Рисунок 4.2. Эволюция микроструктуры сплава Al-Cu-Y-Zr при отжиге при 540 (а, б) и 590 °С (в, г) в течение 3 (а, в) и 24 (б, г) часов

Исследование в ПЭМ выявило сфероидальные выделения (рисунок 4.3) через 3 часа отжига как при 540, так и при 590 °С. Выделения имеют средний

размер  $16 \pm 5$  нм и  $19 \pm 7$  нм после отжига при 540 и 590 °С соответственно. Структура выделений фаз типичная  $L1_2$  – отмечено наличие характерных рефлексов на электронограммах (вставки на рисунке 4.3). Скорее всего, выделения соответствует фазе  $Al_3(Zr,Y)$  [107,115]. Во многих выделениях обнаружены структурные нарушения, характеризующиеся резкими неконтрастными линиями внутри выделений. Такие плоские дефекты ранее наблюдались в фазах  $Al_3Zr$  [31,116] и  $Al_3(Zr,V)$  [117,118], и их образование обычно связывают с началом превращения  $L1_2 \rightarrow D0_{23}$  [119]. Дисперсоиды образуют линии выделений в строчках и также однородно распределены в матрице, что свидетельствует о гетерогенных и гомогенных механизмах зародышеобразования [120,121].

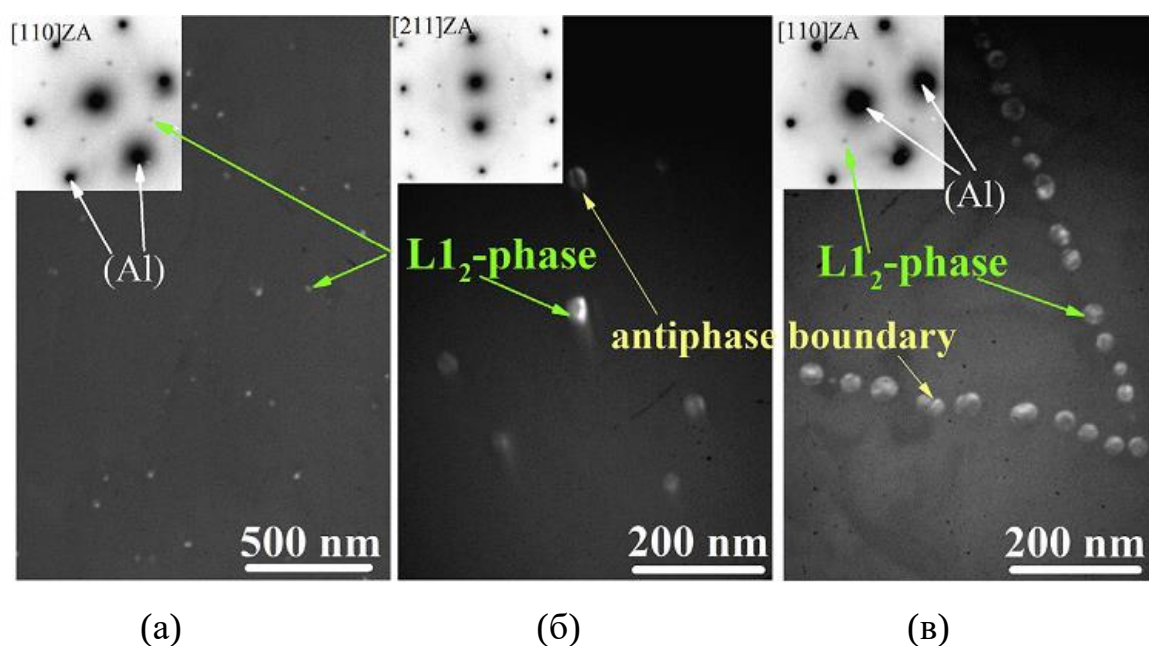


Рисунок 4.3. Микроструктура ПЭМ в темном поле и соответствующие электронограммы образцов после отжига при 540 °С (а-б) и 590 °С (в)

Слитки, отожженные при 540 и 590 °С в течение 3 ч прокатаны до листов толщиной 1 мм (Рисунок 4.4).

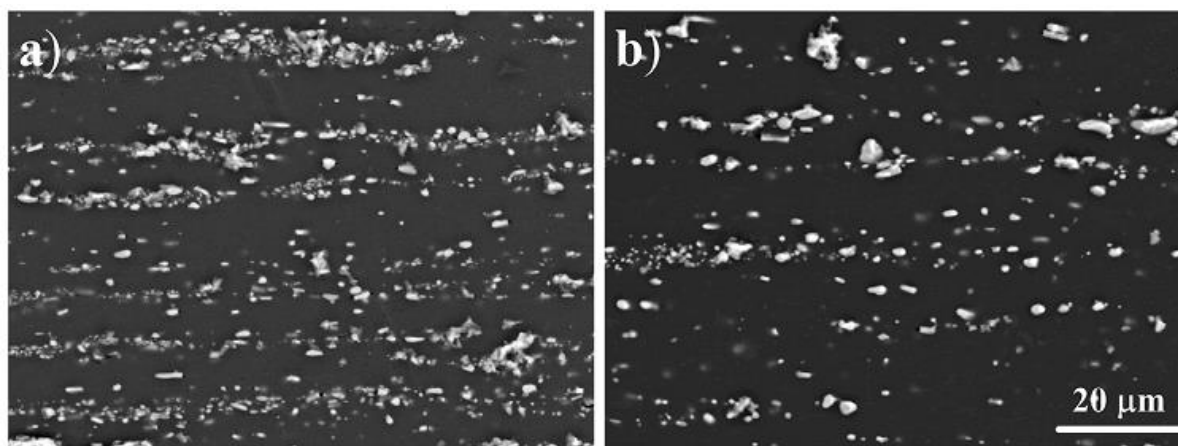


Рисунок 4.4. Микроструктура после холодной прокатки предварительно гомогенизированная при 540 °С (а) и 590 °С (б)

После прокатки образцы отжигали при различных температурах в течение 1 ч. Кривые изменения твердости в зависимости от температуры отжига представлены на рис. 4.5 а,в. Данные для сплава без Zr показаны на рис. 4.5 для сравнения. Волокнистая зеренная структура наблюдалась после отжига при температурах до 250 °С. Отжиг при 350 °С или выше привел к прохождению рекристаллизации (микроструктура на рис. 4.5 а, в). Уровень твердости сплава Al-Cu-Y-Zr на 10 HV выше, чем у сплава без Zr при всех температурах отжига (рис. 4.5). Однако температура начала рекристаллизации находится в одном и том же температурном диапазоне 250-350 °С (см. зеренную структуру в [98]) для обоих сплавов.

Кривые зависимости твердости от времени при низких температурах отжига (< 250 °С, ниже температуры начала рекристаллизации) были разными для Zr-содержащих и не содержащих Zr сплавов (рис. 4.5 б, г). После отжига при 150 и 180 °С в течение 6 ч небольшое снижение твердости на 10–16 HV наблюдалось в сплаве с Zr, в то время как в сплаве без Zr - на 20–30 HV (рис. 4.5 б, г). Меньшее разупрочнение в Zr-содержащем сплаве объясняется присутствием дисперсоидов  $Al_3(Zr,Y)$ , которые сдерживают дислокации.

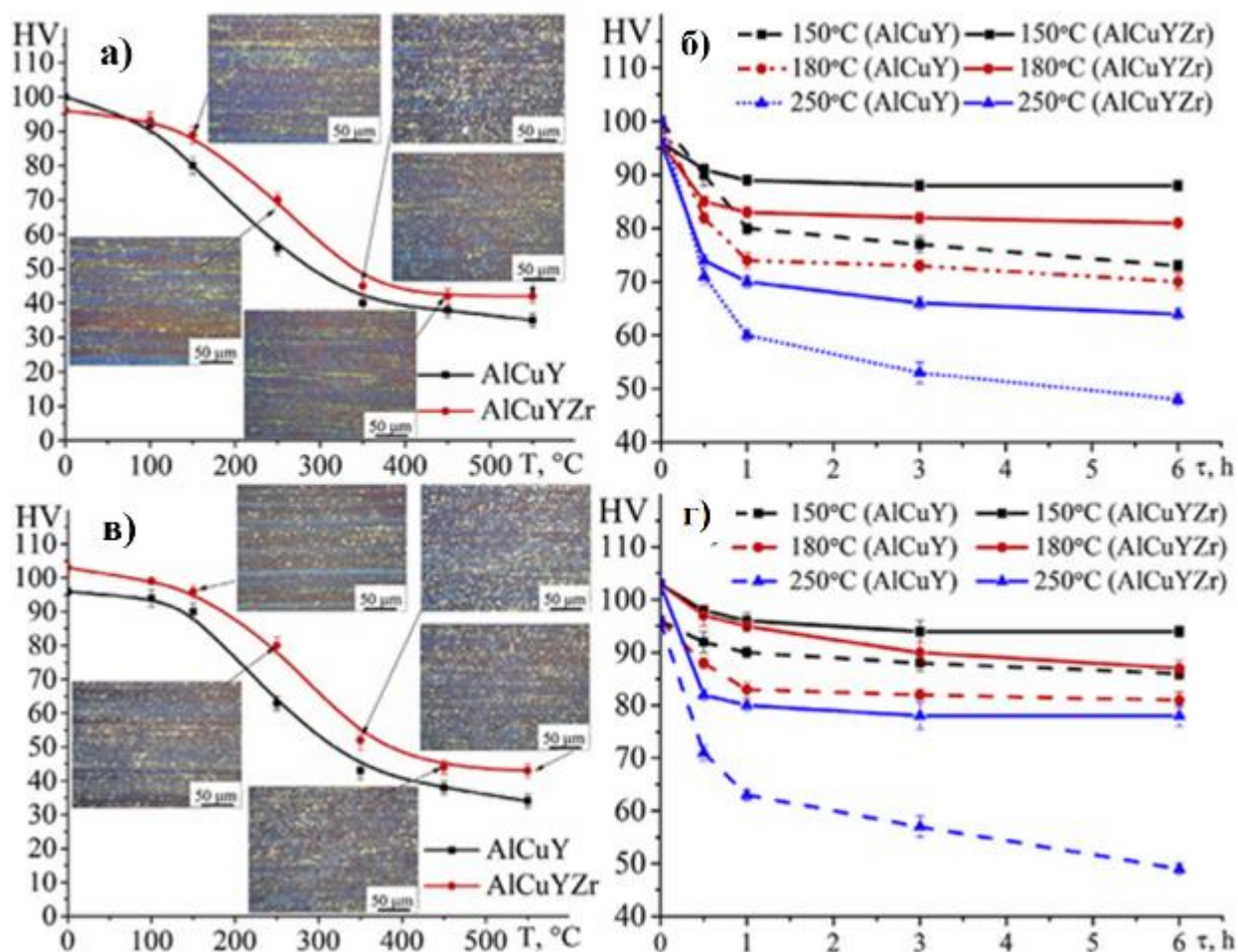


Рисунок 4.5. Зависимости твердости от температуры отжига листов в течение 1 ч (а, в) и времени отжига при 150, 180 и 250 °C (б, г) после прокатки с предварительной гомогенизацией при разных температурах: (а, б) при 540 °C; (в, г) при 590 °C (верхняя красная кривая на а, в и сплошные линии на б, г для сплава Al-Cu-Y-Zr, нижняя черная кривая на а, в и пунктирные линии на б, г для сплава Al-Cu-Y)

Таблица 4.1 иллюстрирует результаты испытаний на растяжение в состоянии после прокатки и после отжига. Более высокие значения прочности достигнуты в прокатанном сплаве, предварительно гомогенизированном при 590 °C, за счет более высокого содержания Cu в твердом растворе алюминия. Хорошее сочетание прочности и пластичности наблюдалось как после прокатки, так и после прокатки с последующим отжигом при 100 °C в течение 1 ч - сплав показал предел текучести 303–292

МПа, предел прочности при растяжении 328–320 МПа при относительном удлинении 5,0–5,3%.

Таблица 4.1. Прочностные характеристики прокатанного сплава Al-Cu-Y-Zr

| Состояние                                          | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_b$ , МПа | $\delta$ , % |
|----------------------------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Образцы предварительно гомогенизированы при 540 °С |                      |                  |              |
| Деформированное                                    | 271±5                | 301±3            | 3,3±0,3      |
| Отжиг 100°С, 1 час                                 | 263±2                | 293±4            | 4,8±0,5      |
| Отжиг 100°С, 3 часа                                | 260±3                | 289±2            | 4,7±0,6      |
| Отжиг 150°С, 1 часов                               | 244±1                | 275±3            | 4,3±0,3      |
| Отжиг 150°С, 3 час                                 | 241±3                | 270±2            | 5,3±0,2      |
| Образцы предварительно гомогенизированы при 590 °С |                      |                  |              |
| Деформированное                                    | 303±2                | 328±3            | 5,0±0,3      |
| Отжиг 100°С, 1 час                                 | 292±3                | 320±5            | 5,3±0,2      |
| Отжиг 100°С, 3 часа                                | 287±1                | 317±3            | 4,8±0,6      |
| Отжиг 150°С, 1 часов                               | 270±1                | 302±1            | 4,8±0,7      |
| Отжиг 150°С, 3 час                                 | 270±2                | 299±3            | 6,3±0,3      |

#### 4.1.2 Влияние циркония на структуру и свойства сплава Al-Cu-Er

В литом сплаве Al-Cu-Er-Zr (Рисунок 4.6) идентифицированы твердый раствор алюминия и дисперсная эвтектика. Цирконий (0,3%) равномерно распределен в выделенной области; он полностью растворяется в твердом растворе первичного алюминия и не образует интерметаллидов с другими элементами. Концентрация эрбия в твердом растворе алюминия составляла примерно 0,2–0,3%. В результате отношение Er/Zr равно или меньше единицы. S.P. Wen et al. продемонстрировали, что наибольший эффект упрочнения наблюдается при отжиге слитков с таким соотношением Er/Zr в твердом растворе [61].

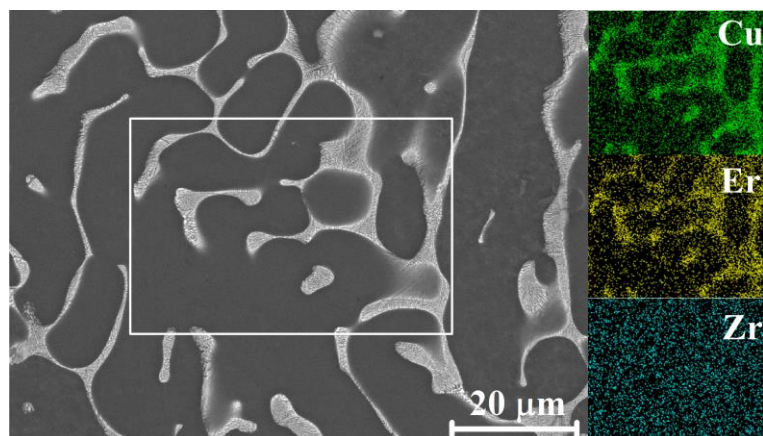


Рисунок 4.6. Микроструктура литого сплава Al–Cu–Er–Zr и распределение Cu, Er и Zr между фазами внутри белого прямоугольника

Толщина фазы в эвтектике в литом состоянии составляет менее 200 нм, такая же микроструктура наблюдается в сплаве без Zr. Температура гомогенизации 605 °С была выбрана с учетом температуры солидуса исследуемого сплава. Средний размер интерметаллидов увеличился с 1,1 мкм до 2,2 мкм при увеличении времени гомогенизации с 1 до 6 часов (рисунок 4.7). В то же время содержание меди в алюминии увеличилось с 1,7% (в литом состоянии) до 2,2% (после 1, 3 или 6 часов гомогенизации). Параллельно с гомогенизацией происходит выделение дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ . На периферии дендритной ячейки отмечены зоны свободные от выделений. Точечный анализ в ПЭМ показал наличие в диспрсоидах алюминия, циркония и эрбия (рисунок 4.8). Средний размер выделений составляет  $37 \pm 12$  нм после 1 часа отжига (рисунок 4.8).

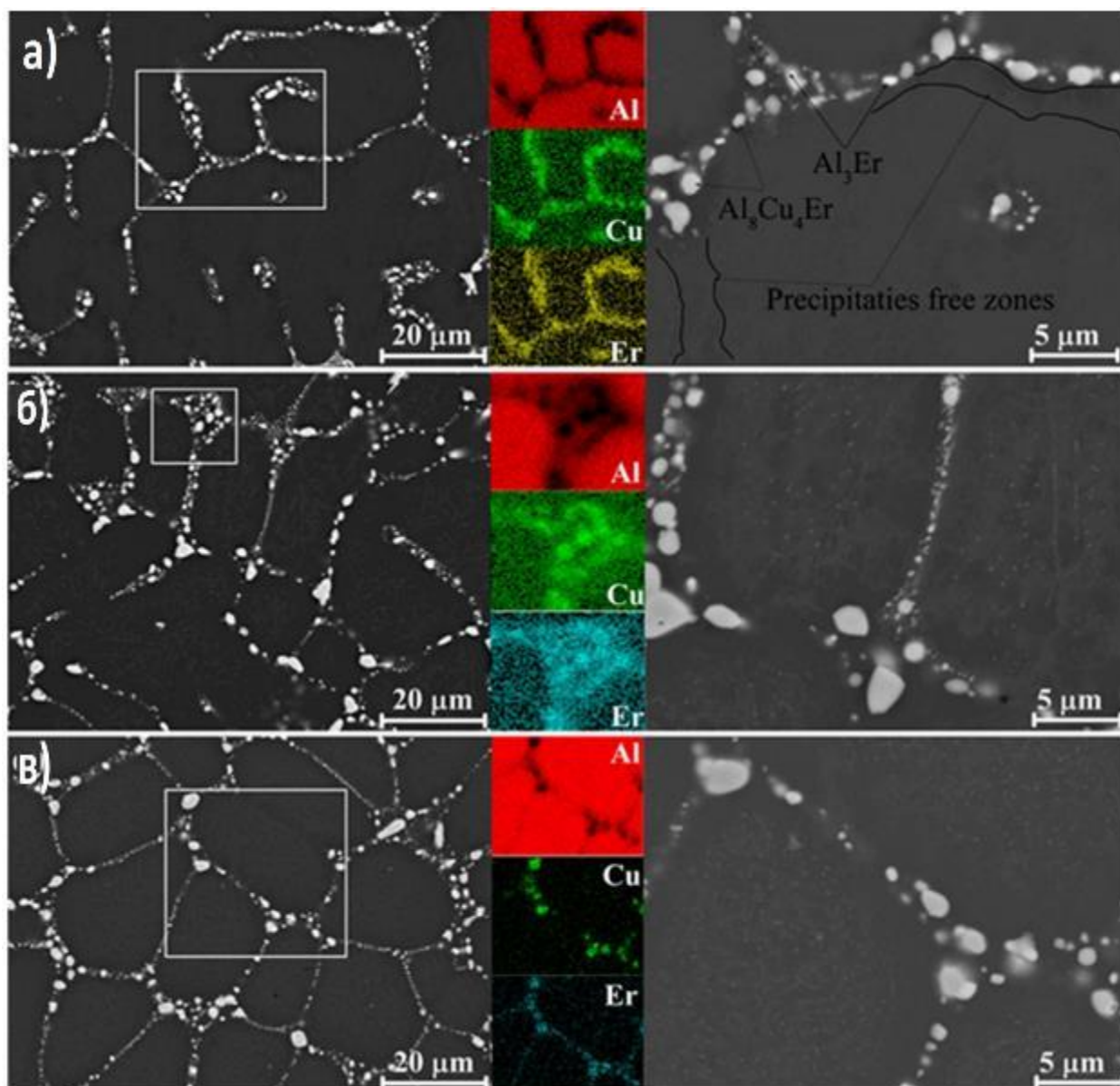


Рисунок 4.7. Микроструктуры после гомогенизации при 605°C в течение 1 (а), 3 (б), 6 ч (в); Распределение Al, Cu и Er между фазами показано белыми прямоугольниками (СЭМ).

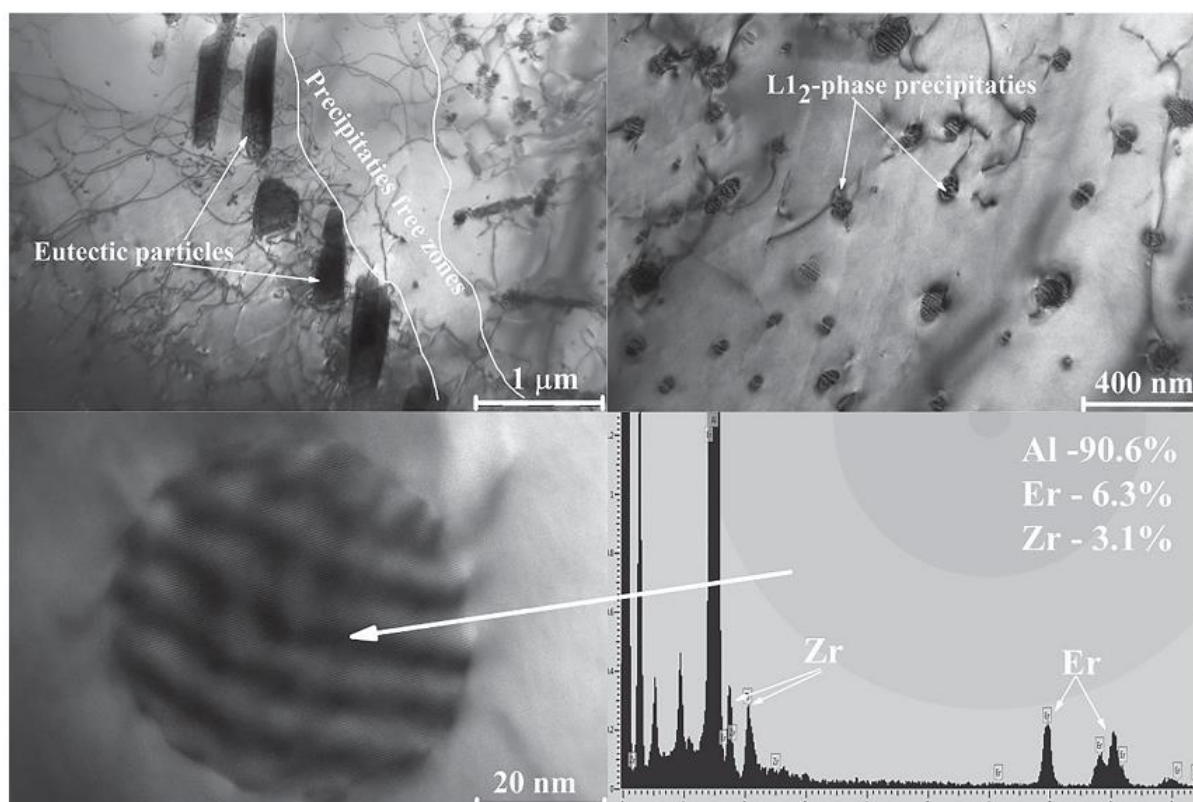


Рисунок 4.8. Микроструктура после гомогенизации при 605 °С в течение 1 часа (ПЭМ).

Зависимости твердости от температуры и времени отжига листов и зеренная структура после отжига при высоких температурах представлены на рисунках 4.9 и 4.10. Легированный Zr сплав демонстрирует более высокую твердость после отжига в течение 1 часа при температурах 100–550 °С и 0,5–6 часов отжига при 150–250 °С, за счет выделений фаз  $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ . Деформированная структура с вытянутыми зернами, ориентированными вдоль направления прокатки, сохраняется в сплаве до 300 °С (рисунок 4.10 а). Частично рекристаллизованная структура формируется после отжига при 350 °С (рисунок 4.10 б). Средний размер зерна составляет 8,5 мкм после отжига при 350 °С и незначительно увеличивается до 9,5 мкм при повышении температуры отжига до 450 °С; в результате твердость снижается с 48HV до 44HV (рисунок 4.9 а). Дисперсоиды  $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$  активно тормозят рост субзерен, в результате чего после отжига при 100–250 °С твердость на 6–12 HV выше, чем твердость сплава без Zr.

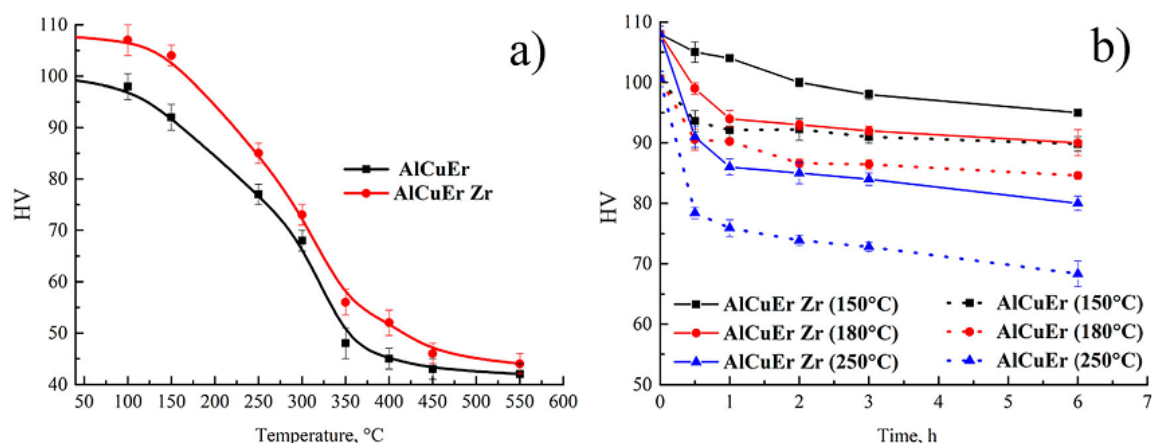


Рисунок 4.9. Зависимость твердости от температуры отжига листов в течение 1 ч (а) и времени отжига при 100, 180 и 250°C (б) С (верхняя красная кривая на а и сплошные линии на b,d для сплава Al-Cu-Er-Zr, нижняя черная кривая на а и пунктирные линии на b для сплава Al-Cu-Er)

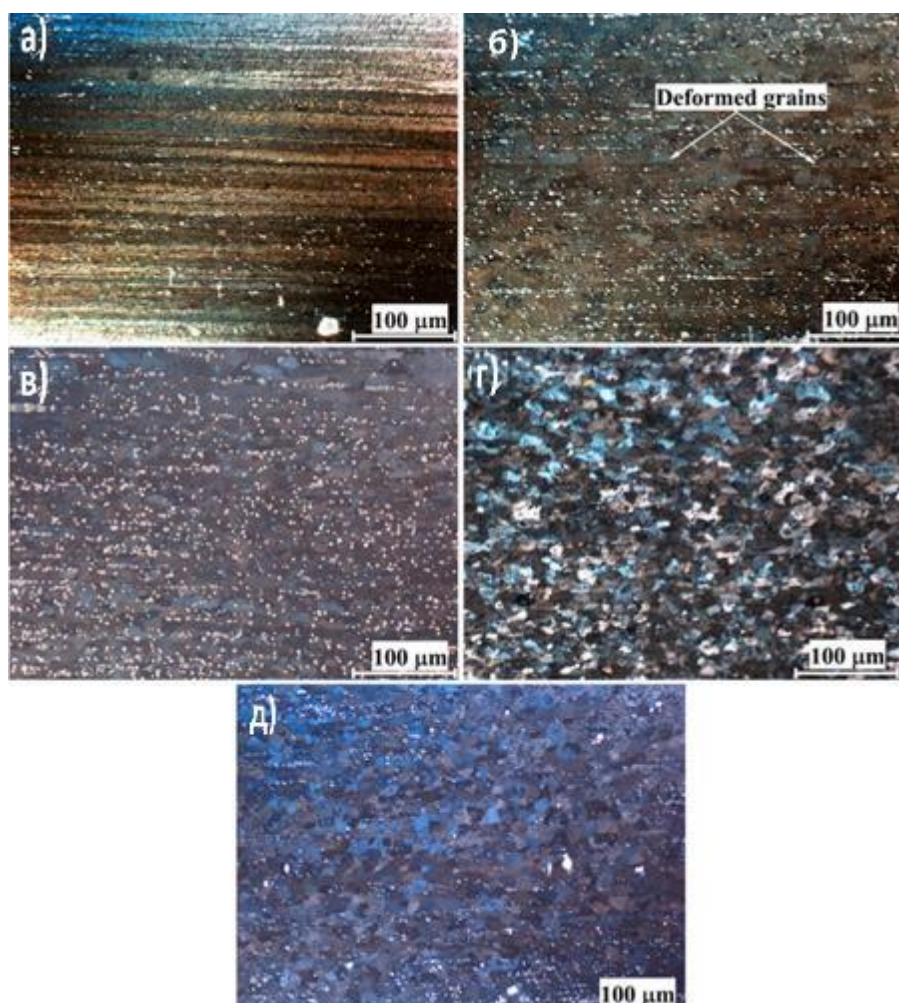


Рисунок 4.10. Микроструктура (СМ) листов, отожженных в течение 1 ч при 300 (а), 350 (б), 400(в), 450(г) и 550 °C (д).

В деформированном состоянии предел текучести составил 298 МПа, а относительное удлинение - 3,5%. Предел текучести понизился незначительно до 291-296 МПа после отжига при 100 °С, а относительное удлинение увеличилось с 3,5% до 5,1–5,7%. Повышение температуры отжига со 100 °С до 150 °С привело к снижению предела текучести с 290 до 270 МПа.

Таблица 4.2. Прочностные характеристики прокатанного сплава Al–Cu–Er–Zr

| Состояние            | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|----------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Деформированное      | 298±5                | 327±2            | 3,5±0,8      |
| Отжиг 100°С, 1 час   | 296±4                | 325±3            | 5,7±0,3      |
| Отжиг 100°С, 3 часа  | 291±2                | 322±1            | 5,1±0,4      |
| Отжиг 100°С, 8 часов | 293±2                | 328±2            | 5,5±0,5      |
| Отжиг 150°С, 1 час   | 273±1                | 304±2            | 5,9±0,5      |
| Отжиг 150°С, 3 часа  | 274±4                | 306±4            | 6,6±0,4      |
| Отжиг 150°С, 8 часа  | 268±2                | 296±2            | 5,6±0,5      |

#### Выводы по главе 4.1

1) Во время гомогенизационного отжига слитка сплава Al–Cu–Y–Zr в течение 3 ч при 540 и 590 °С происходит распад перенасыщенного Zr и Y алюминиевого твердого раствора с образованием когерентных частиц фазы  $Al_3(Zr,Y)$  со структурой  $L1_2$  средним размером 16 и 19 нм соответственно. В результате чего сплав продемонстрировал повышенное сопротивление рекристаллизации при отжиге прокатанных в сравнение со сплавом без циркония.

2) Сплав Al–Cu–Y–Zr демонстрирует хорошее сочетание прочности и пластичности после термомеханической обработки, которая включает гомогенизацию при 590°С в течение 3 часов, горячую и холодную прокатку и последующий отжиг при 100 °С в течение 1 часа: предел текучести 292 МПа, предел прочности 320 МПа при относительном удлинении 5,3%.

3) В сплаве Al–Cu–Er–Zr цирконий приводит к образованию в процессе гомогенизации при 605°C в течение 1 часа дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$  со структурой  $\text{L}_{12}$  со средним размером 37 нм однородно распределённых внутри алюминиевой матрицы и образующих строчки, что свидетельствует о двух механизмах зародышеобразования – гомогенном и гетерогенном.

4) Сплав Al–Cu–Er–Zr за счет выделений фазы  $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$  имеет больший на 20 МПа предел текучести в сравнение со сплавом без циркония после гомогенизации при 605°C в течение 1 часа, горячей и холодной прокатки и последующего отжига при 100–250°C: предел текучести 273–296 МПа, предел прочности 296–328 МПа относительном удлинении 5,1-6,6%.

## **4.2 Влияние добавок циркония и марганца**

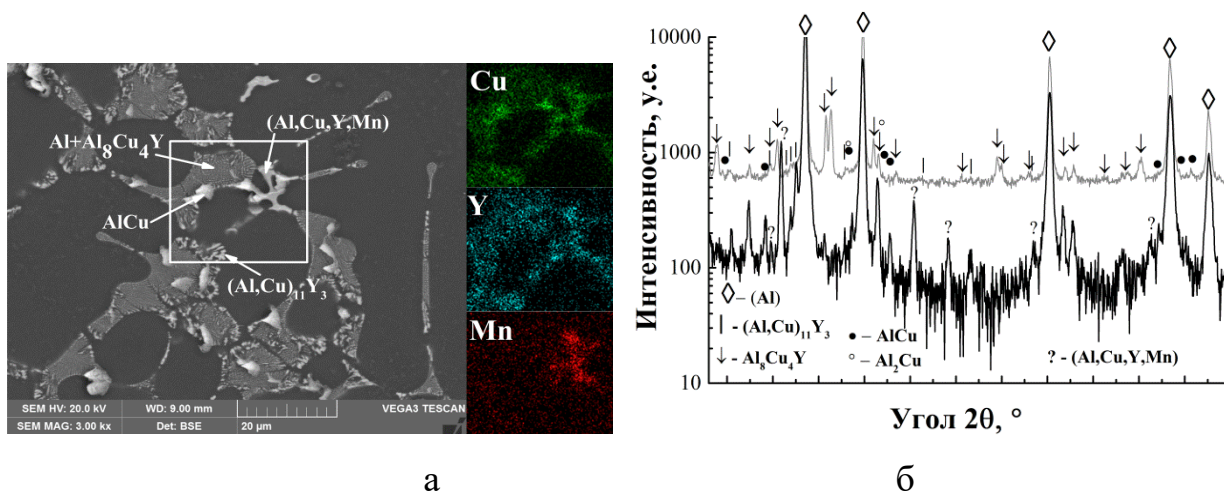
### **4.2.1 Влияние марганца на структуру и свойства сплава Al–Cu–Y–Zr**

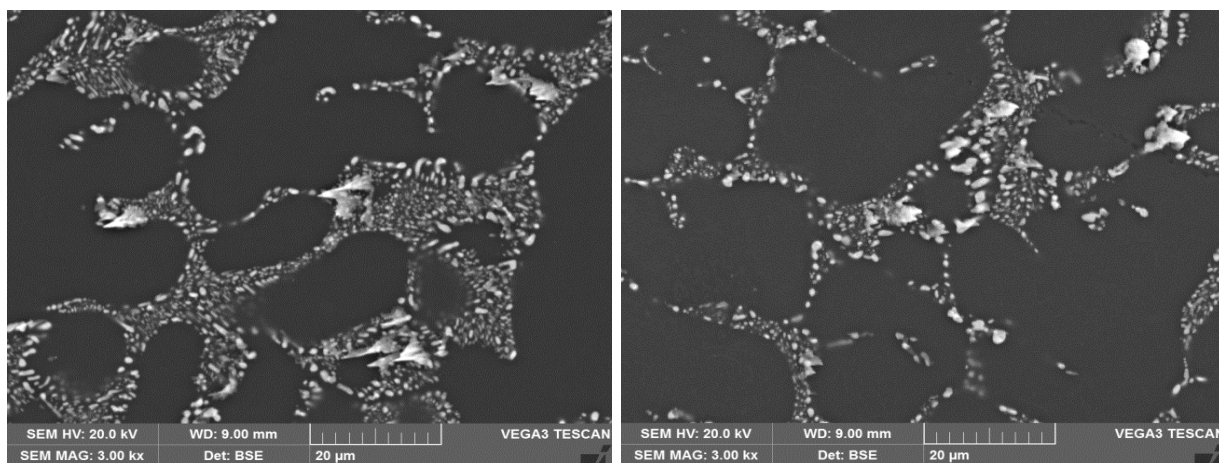
На рисунке 4.11 представлена микроструктура и фазовый состав сплава Al–Cu–Y–Mn–Zr в литом и термообработанном состояниях. В литой структуре (СЭМ и рентгенограмма) помимо алюминиевого твердого раствора (Al) присутствует дисперсная эвтектика  $((\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y})$ , фазы  $(\text{Al}, \text{Cu})_{11}\text{Y}_3$  и  $\text{AlCu}$ , расположенные на границах дендритных ячеек (Al). Так же согласно результатам рентгеновского анализа в сплаве присутствует небольшое количество фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Согласно распределению легирующих элементов между фазами (белый прямоугольник на изображении СЭМ) в сплаве выявлена четверная фаза обогащенная медью, марганцем и иттрием (рисунок 4.11 а), а на рентгенограмме (рисунок 4.11 б) присутствует несколько неидентифицированных пиков обозначенных знаком «?». Точечный анализ в СЭМ показывает, что атомное соотношение Cu/Mn/Er в этой фазе равно 4/2/1. Химическое соединение  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$  может соответствовать найденной четверной фазе. Морфология четверной фазы напоминает

«китайский шрифт», свойственный эвтектической фазе  $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$  [122–124]. Примерно 1,6%Cu, 0,7%Mn, 0,3%Zr и 0,1-0,2%Y растворено в (Al) после кристаллизации. Согласно данным ДСК анализа температура солидуса сплава составляет 613°C.

На рисунках 4.11 в,г представлены микроструктуры сплава после 1 и 3 часов отжига при 605°C. В процессе гомогенизации перед закалкой при температуре 605°C происходит фрагментация, сфероидизация и рост фаз кристаллизационного происхождения. В результате растворение неравновесного избытка медьсодержащих фаз концентрация меди в твердом растворе повышается до 2,5% после 1 часа отжига и не изменяется с увеличением времени до 3 часов. После 1 часа отжига произведена закалка сплава с температуры 605°C и последующее старение в интервале температур 150-225°C.

На рисунке 4.12 представлены зависимости HV от времени старения. Увеличение температуры старения со 150 до 210°C приводит к повышению упрочняющего эффекта, а максимальное упрочнение достигнуто после 5 часов отжига при 210°C. Повышение температуры до 225°C приводит к перестариванию, однако твердость при этом выше чем после отжига при более низких температурах (рисунок 4.12).





В

Г

Рисунок 4.11. Микроструктура (а,в,г) (СЭМ) и рентгенограмма (б) исследуемого сплава: а,б – литое состояние (на изображение а показано распределение легирующих элементов между фазами в белом прямоугольнике), в – отжиг при 605 °С в течение 1 часа, г - отжиг при 605 °С в течение 3 часов

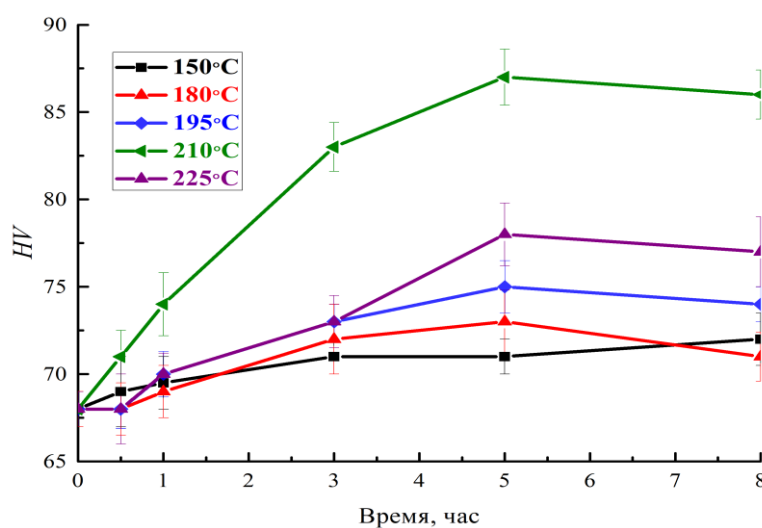


Рисунок 4.12. Зависимости HV от времени старения в интервале температур 150-225 °С для сплава Al-Cu-Y-Mn-Zr

На рисунке 4.13 представлена тонкая структура исследуемого сплава в состаренном при 210 °С после закалки состоянии. В структуре найдено 3 типа выделений. Выделения фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  образуются в процессе гомогенизации при температуре 605 °С. Округлые выделения дисперсоидов фазы  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  имеют размер порядка 30-50 нм. Такие же выделения, но несколько меньшего размера, были выявлены в сплаве Al-Cu-Y-Zr после

отжига при 590°C. Фаза  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  имеет размер 200-250 нм в длину и 150-200 нм в ширину. Внутри выделений фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  выявлены двойниковые границы и муаровый эффект (правое изображение на рисунке 4.13), свойственный марганцовистым выделениям в алюминиевых сплавах [125–127]. Дiskoобразные выделения метастабильной фазы  $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$  образованные при старении, имеют диаметр 80-200 нм при толщине порядка 5 нм.

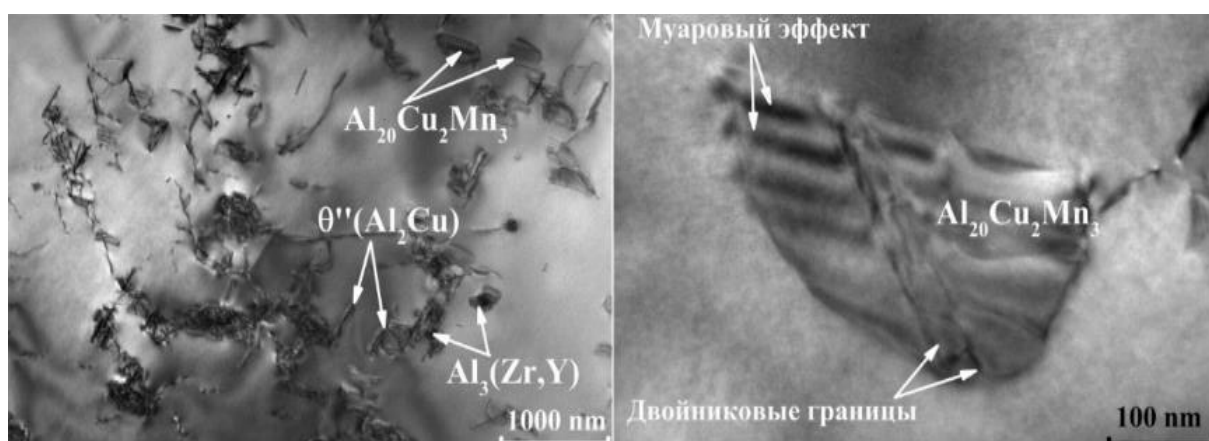


Рисунок 4.13. Микроструктура сплава Al-Cu-Y-Mn-Zr после 1 часа выдержки при 605°C и 5 часов старения при 210°C (ПЭМ)

Закаленный с 605°C после часовой выдержки слиток был прокатан до 1 мм листа. На рисунке 4.14 представлены зависимости твердости HV от температуры и времени отжига. В процессе отжига при низких температурах (до 250°C) в сплаве протекают два конкурирующих процесса. Процесс разупрочнения, связанный с уменьшением концентрации дефектов и полигонизацией, конкурирует с процессом упрочнения, обусловленным выделением метастабильной фазы  $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$  или старением. При температуре 150 °C наблюдается пик твердости после 1 и 2 часов отжига (рисунок 4.14 б). В данном случае процесс старения превалирует над разупрочнением, которое в свою очередь сдерживают дисперсоиды фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  и достаточно дисперсные частицы фаз  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$  и  $(\text{Al},\text{Cu})_{11}\text{Y}_3$  кристаллизационного происхождения. С повышением температуры отжига

до 180°C обнаруживается уже слабый максимум твердости при меньших временах отжига, а при 210 °C разупрочнение перекрывает эффект от старения (рисунок 4.14 б). На рисунке 4.14 а для сравнения приведены аналогичные зависимости твердости от температуры для сплавов Al-Cu-Y и Al-Cu-Y-Zr.

Можно отметить, что добавка марганца позволяет сохранить существенно более высокий уровень твердости в исследуемом сплаве при температурах отжига вплоть до 550 °C. Рекристаллизация начинается в интервале температур 350-400°C (рисунок 4.15 а,б). При 400 °C наблюдается частично рекристаллизованная структура (рисунок 4.15 б), для сравнения в сплаве Al-Cu-Y-Zr без добавки марганца после отжига при 350 °C структура была полностью рекристаллизована. С увеличением температуры отжига до 550 °C размер зерна незначительно увеличивается и составляет в среднем 11 мкм.

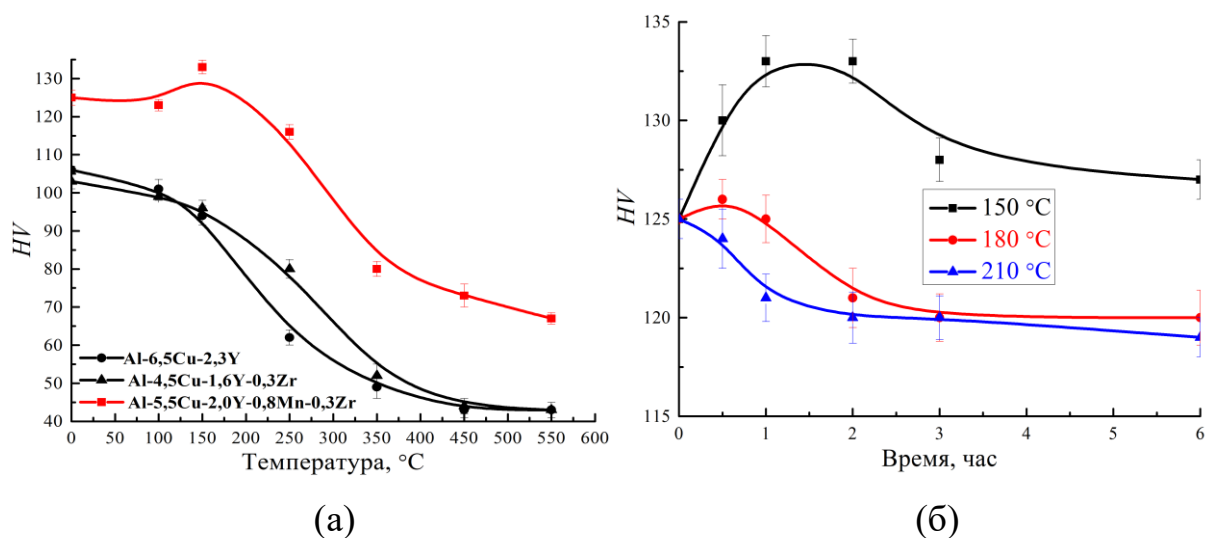


Рисунок 4.14. Зависимость твердости от температуры отжига в течение 1 часа (а) и времени после отжига при 100, 180 и 210 °C (б) сплава Al-Cu-Y-Mn-Zr после прокатки

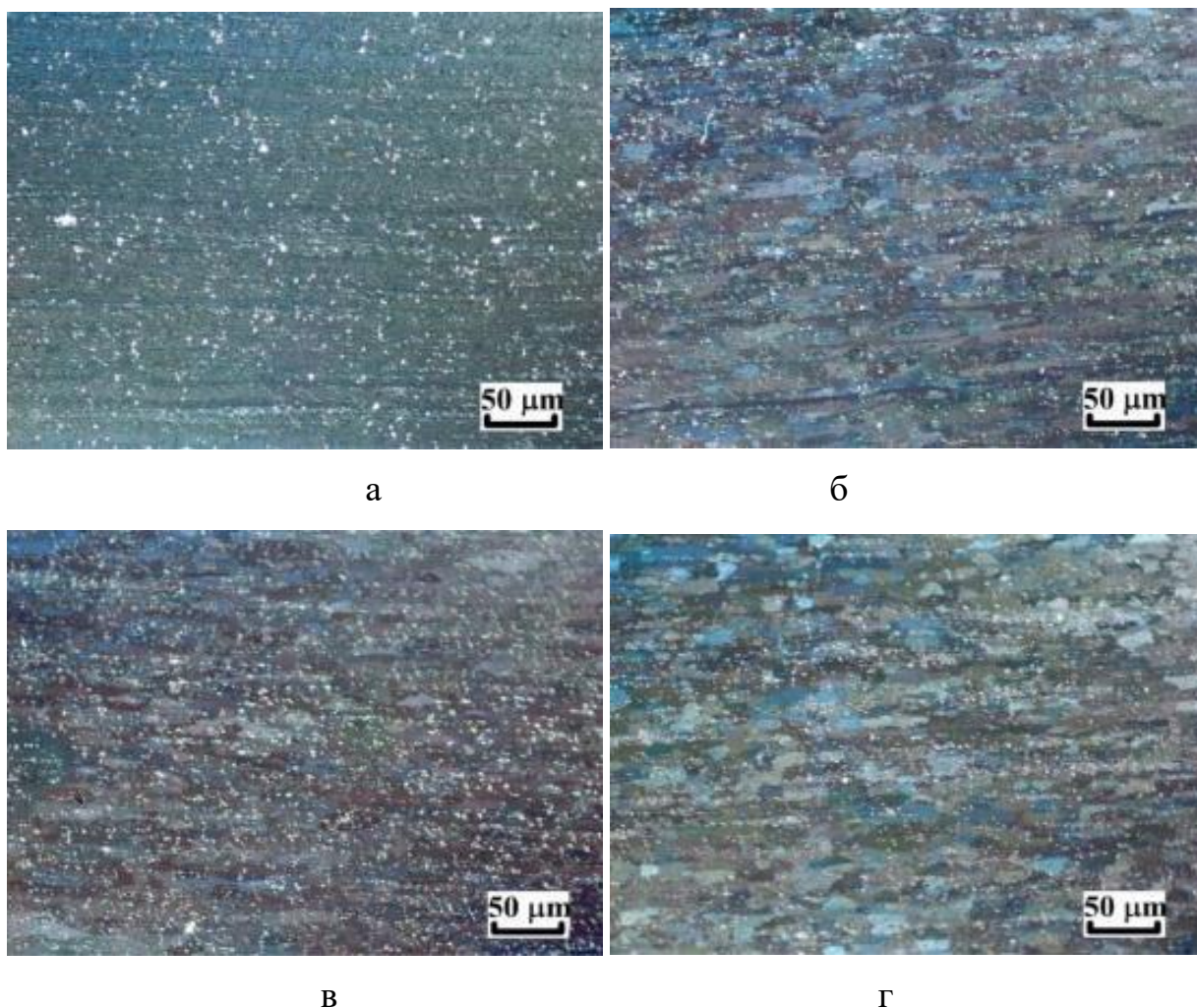


Рисунок 4.15. Зеренная структура сплава Al-Cu-Y-Mn-Zr после прокатки и последующего отжига при 350, 400, 450 и 550 °C в течение 1 часа

Результаты испытаний на одноосное растяжение представлены в таблице 4.3. В деформированном состоянии условный предел текучести составляет 346 МПа при удлинении 2,4%. В процессе отжига при 150°C происходит незначительное снижение  $\sigma_{0,2}$  менее чем на 15 МПа, у удлинение при этом возрастает более чем вдвое. При увеличении температуры отжига до 210°C предел текучести снижается до 308-313 МПа. При этом стоит отметить, что при времени отжига до 10 ч  $\sigma_{0,2}$  практически не изменяется, оставаясь на уровне одночасового отжига. Для сравнения сплав без марганца Al-Cu-Y-Zr имеет  $\sigma_{0,2}=270$  МПа после отжига при 150°C. Согласно ГОСТ в листах из сплава Д16 системы Al-Cu-Mg предел текучести составляет 230-

360 МПа. А в отожженных магналиях условный предел текучести составляет 260-409 МПа [128,129].

Таблица 4.3. Характеристики механических свойств после испытаний на одноосное растяжение в деформированном и отожженном состояниях

| Состояние                      | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|--------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Деформированное                | 346±2                | 378±3            | 2,4±0,1      |
| Отжиг при 150°C в течение 2 ч  | 330±4                | 374±4            | 3,9±0,1      |
| Отжиг при 150°C в течение 6 ч  | 334±1                | 374±1            | 3,6±0,5      |
| Отжиг при 150°C в течение 10 ч | 333±2                | 375±1            | 5,5±0,3      |
| Отжиг при 180°C в течение 3 ч  | 310±10               | 357±8            | 5,2±0,3      |
| Отжиг при 180°C в течение 6 ч  | 321±2                | 365±1            | 4,4±0,8      |
| Отжиг при 180°C в течение 10 ч | 317±3                | 362±1            | 4,9±0,3      |
| Отжиг при 210°C в течение 1 ч  | 313±1                | 361±2            | 5,1±0,5      |
| Отжиг при 210°C в течение 6 ч  | 308±2                | 354±1            | 4,0±0,3      |
| Отжиг при 210°C в течение 10 ч | 311±2                | 354±1            | 5,5±0,5      |

#### 4.2.2 Влияние марганца на структуру и свойства сплава Al-Cu-Er-Zr

Алюминиевый твердый раствор, фаза  $Al_8Cu_4Er$  в составе дисперсной эвтектики и фаза  $Al_3Er$  были идентифицированы с помощью СЭМ и рентгенофазового анализа (рисунок 4.16). В твердом растворе (Al) содержится 1,6% Cu, 0,9% Mn, 0,3% Zr и 0,2-0,3% Er. Как видно из карты распределения элементов (рисунок 4.16 а) в литой микроструктуре присутствует фаза обогащенная Cu, Er и Mn. Не идентифицированные пики, отмеченные «?» на рисунке 4.16 б, были обнаружены на рентгенограммах. Эти пики отсутствуют на рентгенограмме сплава без добавления Mn (серая линия на рисунке 4.16 б). Вероятно, этим пикам соответствует четверная (Al,Cu,Mn,Er) фаза. Атомное отношение Cu/Mn/Er в этой фазе составляет

4/2/1. Возможное соединение  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  может соответствовать четверной фазе.

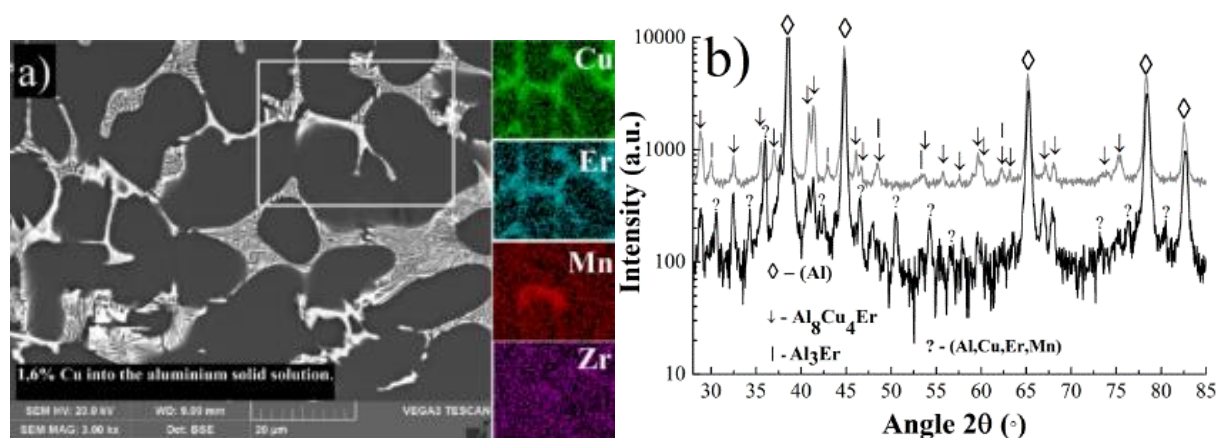


Рисунок 4.16. Микроструктура (СЭМ) (а) и рентгенограммы (б) сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr (черная линия) в сравнение со сплавом без Mn (серая линия).

Температура гомогенизации 605 °С была выбрана в соответствии с температурой солидуса 614 °С. Рисунок 4.17 иллюстрирует изменение микроструктуры в зависимости от времени гомогенизации перед закалкой. Эвтектическая фаза  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  фрагментировалась и выросла с 1,8 мкм после 1 часа отжига до 2,6 мкм после 3 часов отжига. Фаза  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  не изменилась по размерам и морфологии. Максимальное содержание меди в 2,2% в твердом растворе алюминия было достигнуто после 3 ч отжига.

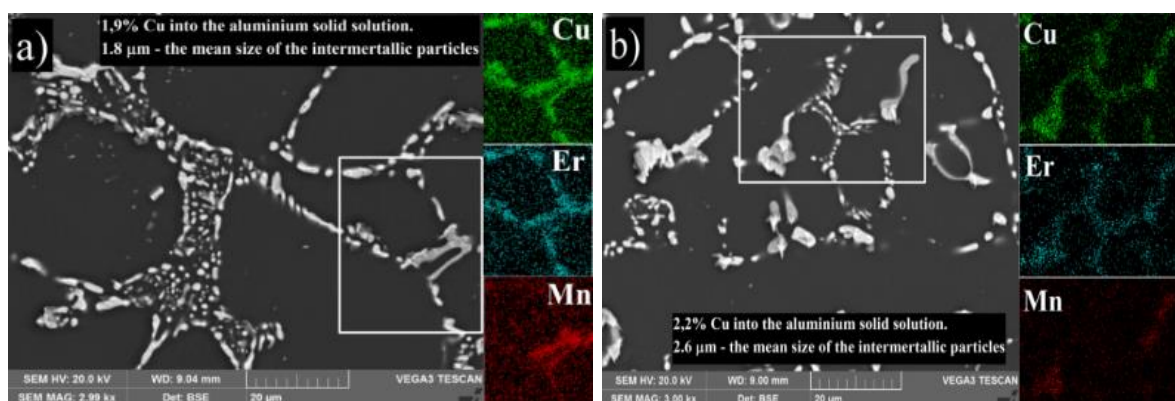


Рисунок 4.17. Микроструктура отожженного при 605 °С сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr в течение 1 ч (а) и 3 ч (б) и распределение легирующих элементов в выделенной области микроструктуры (СЭМ)

После 3 ч гомогенизации исследуемый сплав старили при 150, 180 и 210 °С. Зависимости HV от времени старения представлены на рисунке 4.18. Твердость несущественно возрастает при старении при указанных температурах.

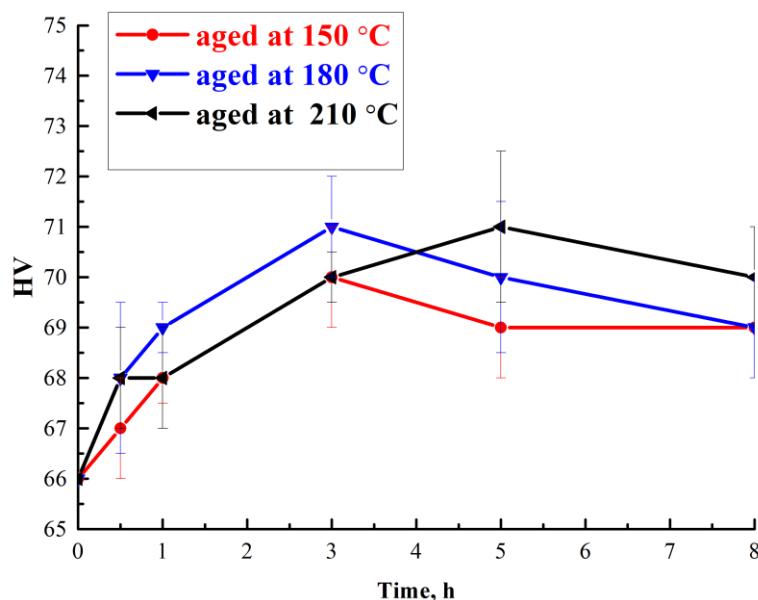


Рисунок 4.18. Зависимости твердости HV от времени старения при 150, 180 и 210 °С сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr

На рисунке 4.19 показана тонкая структура гомогенизированного при 605 °С в течение 3 ч и состаренного при 210 °С в течение 5 ч сплава. Два типа фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  были образованы в процессе гомогенизирующего отжига при 605°С и диски  $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$  во время старения при 210 °С. Частицы фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  имеют длину 100-250 нм и ширину 70-120 нм. Средний диаметр выделений фазы  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  составляет 35 нм. Соотношение Zr/Er в фазе  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  составляет около 1/1 в соответствии с точечным анализом в ПЭМ. Выделения метастабильной  $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$  толщиной 5 нм и диаметром 100-200 нм образованы в основном около выделений фазы  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  (рисунок 4.19). Изображение ПЭМ высокого разрешения на рисунке 4.19 б демонстрирует фазы  $\theta''$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$ .

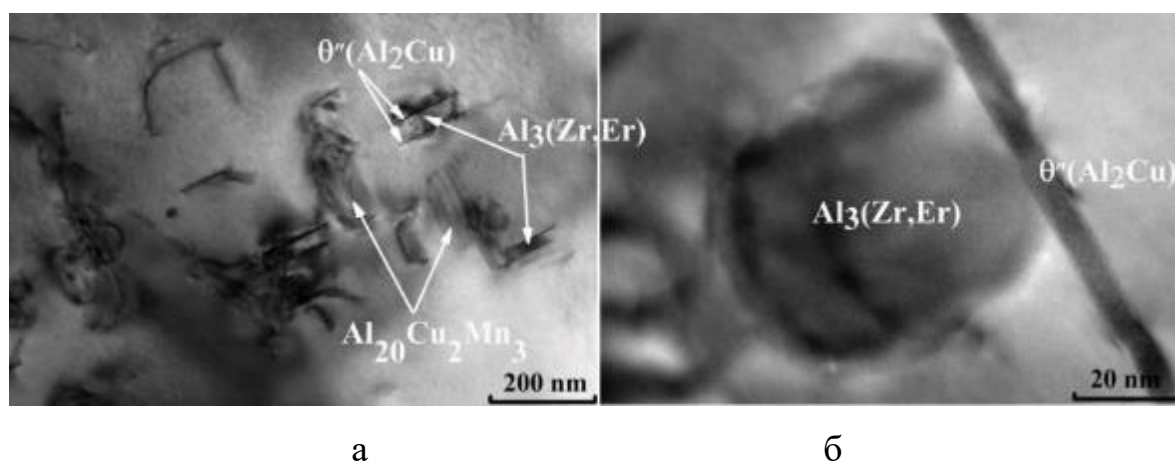


Рисунок 4.19. Микроструктура гомогенизированного при 605 °С в течение 3 ч и состаренного при 210 °С в течение 5 ч сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr (а и б – разные увеличения) (ПЭМ)

Слиток сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr после закалки с 605 °С с 3-х часовой гомогенизацией, прокатывали до толщины 1 мм и отжигали при различных температурах. Кривые зависимости HV от температуры и времени отжига после прокатки показаны на рисунке 4.20. Сплав Al-Cu-Er-Mn-Zr имеет более высокую твердость благодаря добавке Mn. При отжиге могут происходить два процесса: разупрочнение и упрочнение. Разупрочнение при низкой температуре после прокатки происходит за счет уменьшения плотности дислокаций и образования субструктуры с малоугловыми границами. Дисперсные частицы фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr,Er})$  и  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  замедляют разупрочнение.

Упрочнение происходит из-за процессов старения и зарождения метастабильных выделений ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ). Деформированная структура с высокой плотностью дефектов ускоряет упрочнение. Пик HV был обнаружен после 1-часового отжига при 150 °С (рисунок 4.20) и после 2-часового отжига при 150 °С (рисунок 4.20 б). Упрочнение за счет выделения  $\theta''$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) оказывает большее влияние на твердость материалов, чем процессы возврата и полигонизации при 150 °С.

Температура рекристаллизации сплава находится в диапазоне 350-400 °С. Некристаллизованная зеренная структура выявлена после 1 ч отжига

при 350 °С (вставка на рисунке 4.20 а). Средний размер зерна увеличился с 7,3 мкм до 10,6 мкм при увеличении температуры отжига с 400 до 550 °С.

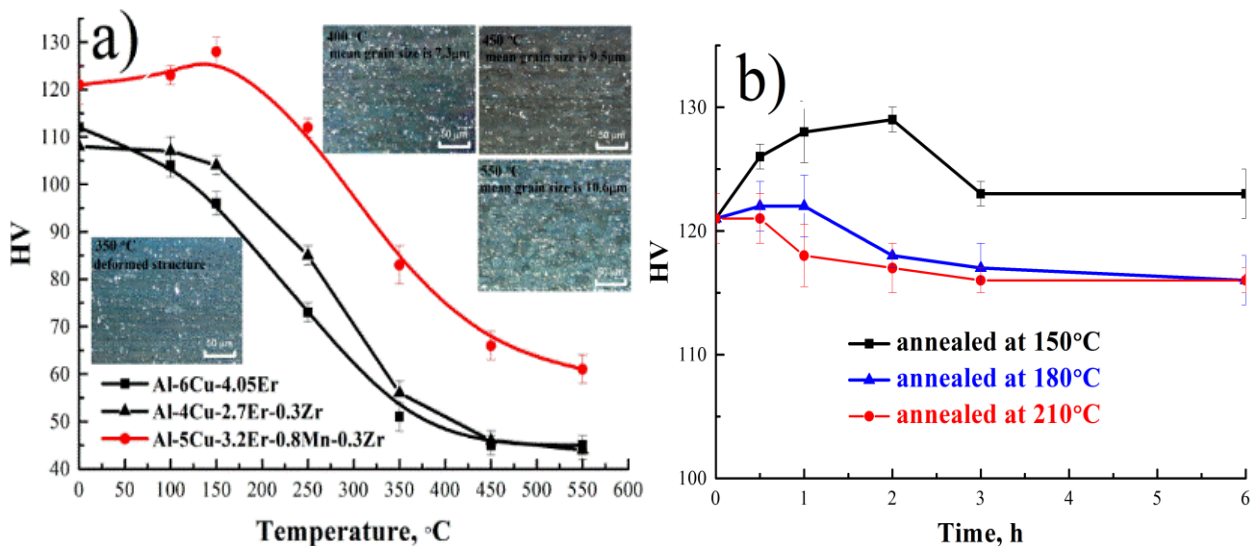


Рисунок 4.20. Зависимость твердости от температуры отжига в течение 1 часа (а) и времени после отжига при 100, 180 и 210 °С сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr

Результаты испытаний на растяжение представлены в таблице 4.4. Предел текучести в деформированном состоянии составляет 344 МПа. Увеличение температуры отжига со 150 до 210 °С приводит к снижению предела текучести с 320-332 МПа до 290-298 МПа. Предел текучести практически не изменен до 10 ч отжига. Для сравнения сплав Al-Cu-Er-Zr имеет  $\sigma_{0,2} = 268-274$  МПа после отжига при 150 °С.

Таблица 4.4. Результаты испытаний на растяжение

| Состояние                      | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|--------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Деформированное                | 344±2                | 372±3            | 2,2±0,1      |
| Отжиг при 150°С в течение 2 ч  | 322±4                | 360±10           | 3,2±0,8      |
| Отжиг при 150°С в течение 6 ч  | 320±2                | 365±5            | 3,6±0,6      |
| Отжиг при 150°С в течение 10 ч | 332±8                | 370±6            | 4,0±0,5      |

| Состояние                      | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|--------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Отжиг при 180°C в течение 1 ч  | 307±8                | 345±10           | 3,6±0,4      |
| Отжиг при 180°C в течение 6 ч  | 302±2                | 333±1            | 3,0±0,8      |
| Отжиг при 180°C в течение 10 ч | 312±3                | 353±5            | 3,2±0,4      |
| Отжиг при 210°C в течение 1 ч  | 298±4                | 340±8            | 4,6±0,4      |
| Отжиг при 210°C в течение 6 ч  | 290±8                | 330±10           | 4,3±0,1      |
| Отжиг при 210°C в течение 10 ч | 292±4                | 328±4            | 3,9±0,4      |

## Выводы по главе 4.2

1) Четверные фазы (Al,Cu,Mn,(Er/Y)) с атомным соотношением Cu/Mn/(Er/Y) равным 4/2/1 и возможным составом  $Al_{25}Cu_4Mn_2Er$  и  $Al_{25}Cu_4Mn_2Y$  была выявлены в слитках сплавов Al-Cu-Er-Mn-Zr и Al-Cu-Y-Mn-Zr. Эти фазы имеют компактную разветвленную форму не изменяющуюся в процессе высокотемпературной гомогенизации при 605°C.

2) В процессе гомогенизации при 605°C перед закалкой параллельно происходит распад пересыщенного марганцем, цирконием, иттрием и эрбием твердого раствора с образованием:

- в сплаве Al-Cu-Y-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  длиной 200-250 нм и шириной 150-200 нм и  $Al_3(Zr,Y)$  диаметром 30-50 нм;
- в сплаве Al-Cu-Er-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  длиной 100-250 нм и шириной 70-120 нм и  $Al_3(Zr,Er)$  со средним диаметром 35 нм.

Последующее старение протекает с упрочнением за счет выделения дискообразных выделений фазы  $\theta''(Al_2Cu)$  толщиной 5 нм и диаметром 80-200 нм, которые образуются в основном на дисперсоидах фаз  $Al_3(Zr,Y)$  и  $Al_3(Zr,Er)$ .

3) Отжиг прокатанных листов при температуре 150°C приводит к росту твердости, т.е. эффект от старения перекрывает разупрочнение за счет процессов возврата и полигонизации, которое в свою очередь сдерживают дисперсоиды фаз  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ ,  $Al_3(Zr,Y)$  и  $Al_3(Zr,Er)$  и достаточно дисперсные

частицы фаз кристаллизационного происхождения. Добавка марганца позволяет сохранить существенно более высокий уровень твердости при температурах отжига вплоть до 550°C и повысить температуру начала рекристаллизации до 350-400 °C.

4) По результатам испытаний на одноосное растяжение сплавы Al-Cu-Y-Mn-Zr и Al-Cu-Er-Mn-Zr демонстрирует высокий уровень характеристик механических свойств после отжига прокатанных листов при 150°C:  $\sigma_{0,2}=320-334\text{МПа}$ ,  $\sigma_B=360-375\text{МПа}$  при  $\delta=3,2-5,5\%$ .

### **4.3 Структура и свойства сложнолегированных сплавов с добавками магния**

#### **4.3.1 Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов**

Рисунок 4.21 иллюстрирует зеренную структуру слитков сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Fe-Si-Ti-Mg (AlCuYMg1) и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Fe-Si-Ti-Mg (AlCuErMg1). Модифицированные титаном сплавы имеют более мелкое зерно в сравнение со сплавами без добавок. Так, в сплаве Al-Cu-Y-Zr размер зерна составляет примерно 190 мкм, а в сплаве AlCuYMg1 - 40 мкм. В сплаве же с эрбием AlCuErMg1 размер зерна еще меньше и составляет 25 мкм, что подтверждает эффективную модифицирующую способность добавки эрбия.

Согласно анализу фазового состава в СЭМ (рисунок 4.22) и рентгенограммам (рисунок 4.23) в слитках сплавов присутствуют фазы  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$ , AlCu,  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$  и  $\text{Al}_3\text{Er}$ , а также четверные фазы  $(\text{Al,Cu,Y,Mn})$  и  $(\text{Al,Cu,Er,Mn})$  идентифицированные как  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  и  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ . Железо растворяется в фазах кристаллизационного происхождения (карты распределения легирующих элементов на рисунке 4.22). Кремний с магнием образуют фазу, которая по морфологии и контрасту соответствует  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Ввиду большого количества фаз в сплаве,

малой доли  $Mg_2Si$  в структуре, выявить ее пики на рентгенограмме не удалось (рисунок 4.23). Помимо образования фазы  $Mg_2Si$  магний не оказал влияния на фазовый состав сплавов. На рисунке 4.23 приведены для сравнения рентгенограммы сплавов без магния.

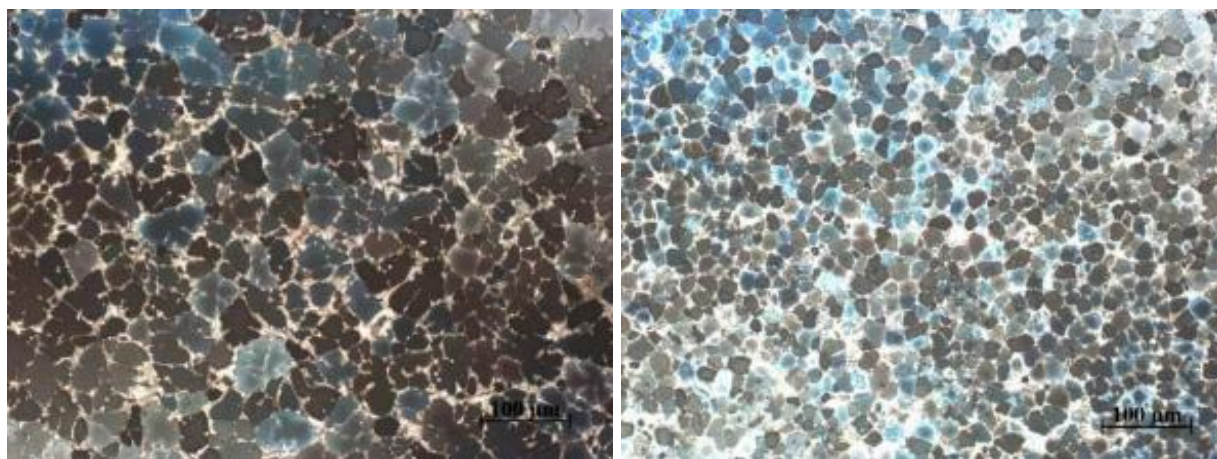


Рисунок 4.21. Зеренная структура слитков сплавов AlCuYMg1 (а) и AlCuErMg1 (б) (СМ)

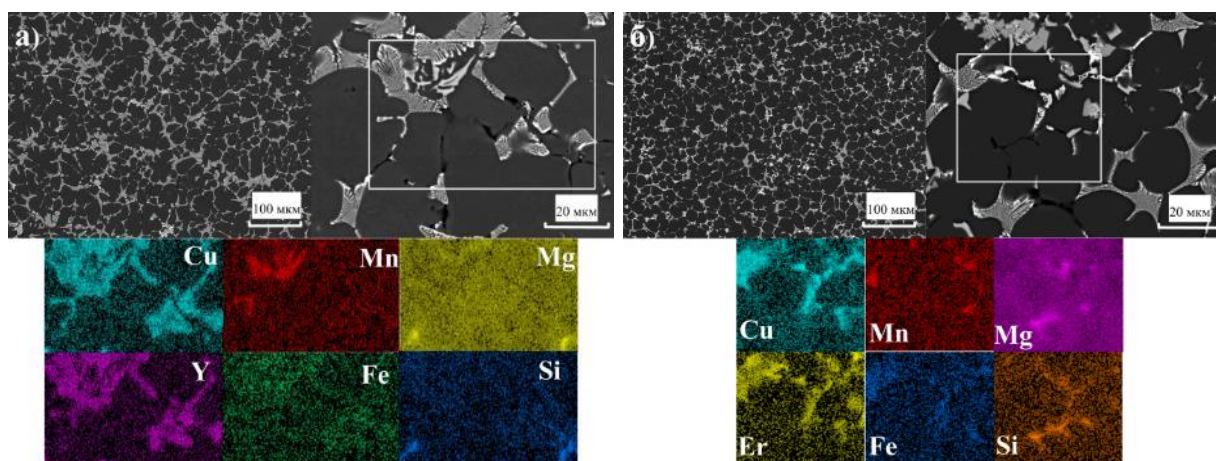


Рисунок 4.22. Микроструктура слитков и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) в сплавах AlCuYMg1 (а) и AlCuErMg1 (б) (СЭМ)

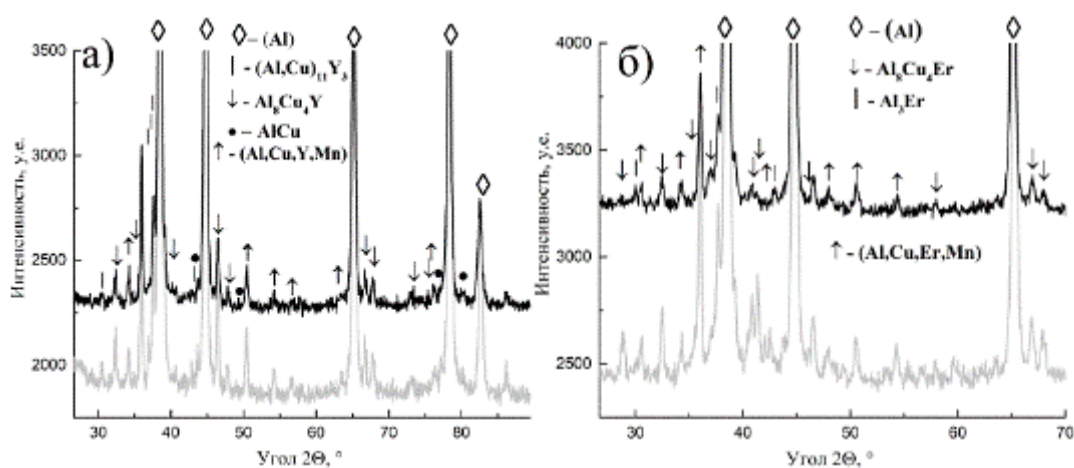


Рисунок 4.23. Рентгеновские дифрактограммы сплавов AlCuYMg1 (а) и AlCuErMg1 (б) (черные линии) в сравнение со сплавами без магния (серые линии)

ПГ исследуемых сплавов по карандашной пробе составляет 12-14 мм. При заливке в кокиль при комнатной температуре трещины обнаруживали на диаметрах рабочей части 10 и 12 мм, при заливке в кокиль предварительно подогретый до 250°C – только на образцах диаметром 10 мм. Близкий уровень литейных свойств имеют медистые силумины [74,130]. Интервал кристаллизации исследуемых сплавов составляет примерно 50°C (ДСК кривые на рисунке 4.24). Добавка магния снижает температуру солидуса до 585°C, что примерно на 40°C ниже чем в сплавах без него. Плотность сплавов составляет AlCuYMg1 и AlCuErMg1 составляет 2,83 и 2,89 г/см<sup>3</sup> соответственно, что связано с наличием более тяжелого эрбия в сплаве AlCuErMg1.

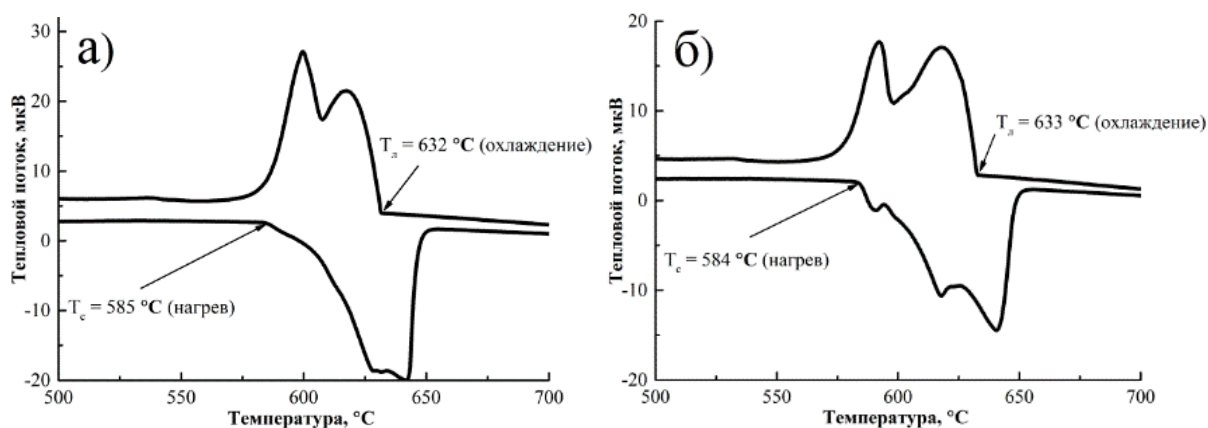


Рисунок 4.24. ДСК кривые сплавов AlCuYMg1 (а) и AlCuErMg1 (б)

Слитки сплавов отжигали при температуре 575°C (на 10 °C ниже солидуса (рисунок 4.24)) перед закалкой в течение 1,3 и 6 часов. В литом состоянии концентрация меди в твердом растворе составляет 1,1%, магния – 0,6%, циркония, иттрия и эрбия – по 0,2-0,3%, марганца – 0,8%. В процессе гомогенизационного отжига перед закалкой происходит растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения. Фаза  $Mg_2Si$  практически полностью растворяется после 1 часа отжига. Полное насыщение твердого раствора медью и магнием происходит после 3 часов отжига, а после 6 часов состав твердого раствора не изменяется. В результате после трех часов гомогенизации в твердом растворе находится примерно 2,1-2,2Cu и 1-1,1Mg, концентрация остальных добавок не изменяется. В процессе отжига также происходит фрагментация, сфероидизация и рост фаз кристаллизационного происхождения. При этом увеличение времени отжига с 1 до 6 часов не приводит к существенному росту частиц. Параллельно с процессами гомогенизации происходят процессы гетерогенизации, которые подробно рассмотрены ранее. В теле зерна на изображениях микроструктур на рисунке 4.25 можно увидеть дисперсные светлые включения частиц.

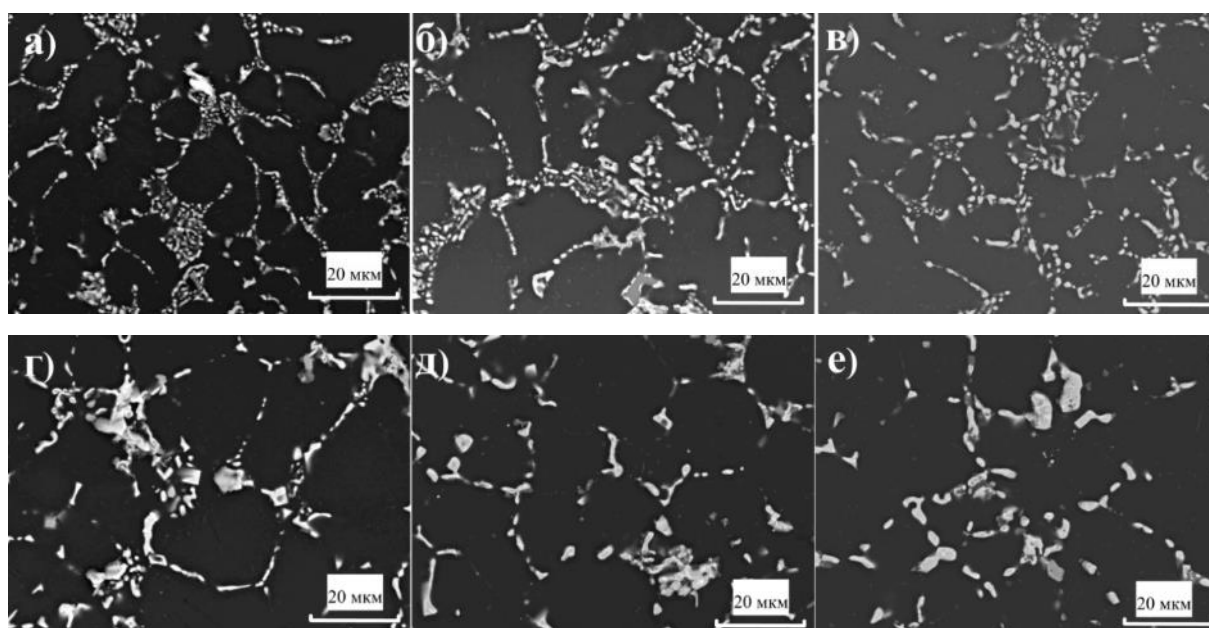


Рисунок 4.25. Микроструктуры сплавов AlCuYMg1 (а-в) и AlCuErMg1 (г-е) после отжига при 575°C в течение 1 (а,г), 3 (б,д) и 6 (в,е) часов (СЭМ)

После трех часов гомогенизации при 575°C сплавы закалены и состарены при 150, 180 и 210°C. Зависимости твердости от времени старения представлены на рисунке 4.26. Вне зависимости от температуры старения сплавы показывают существенный упрочняющий эффект – твердость увеличивается с 80-85HV до 120-133HV. Несколько больший упрочняющий эффект происходит после старения при 210°C. При этом увеличение времени старения до 12 часов не приводит к изменению твердости (данные не представлены на рисунке). Упрочнение в процессе старения происходит за счет выделения метастабильных выделений фазы S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ). Твердый раствор в исследуемых сплавах по меди и магнию близок к твердому раствору в жаропрочном деформируемом сплаве АК4-1 [2], упрочнение при старении в которых происходит за счет метастабильных выделений фазы S.

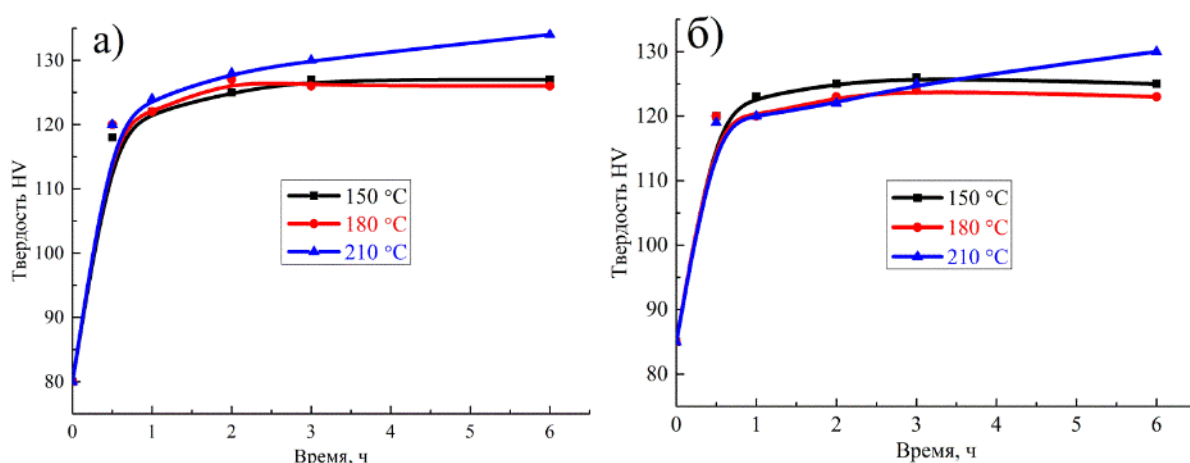


Рисунок 4.26. Зависимости твердости HV от времени старения сплавов AlCuYMg1 (а) и AlCuErMg1 (б)

После старения, обеспечивающего максимальную твердость, при 210°C в течение 6 часов определены характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение (таблица 4.5), сжатие (таблица 4.6) при комнатной и повышенных температурах. Оба сплава имеют предел текучести на растяжение при комнатной температуре равный 303-306 МПа при удлинении 0,4%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 246-250 и 208-215 МПа, а удлинение

возрастает до 3 и 4-5,5% соответственно. Для сравнения стандартный литейный алюминиевый сплав АМ5 [131] имеет примерно такой же предел прочности 314-333 МПа, большее относительное удлинение 2-8% и показатель горячеломкости по карандашной пробе более 16 мм [74,123,130].

Таблица 4.5. Характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение при разных температурах

| Сплав     | 20°C                 |                  |              | 200°C                |                  |              | 250°C                |                  |              |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------|--------------|
|           | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
| AlCuYMg1  | 306±1                | 322±2            | 0.4±0.1      | 250±8                | 280±20           | 3±1          | 215±5                | 244±3            | 5,5±1,5      |
| AlCuErMg1 | 303±2                | 319±4            | 0.4±0.1      | 246±8                | 275±15           | 3.5±1.5      | 208±4                | 235±5            | 4±2          |

Предел текучести на сжатие при повышенных температурах (таблица 4.6) достаточно хорошо коррелирует с пределом текучести на растяжение (таблица 4.5). Предел текучести на сжатие при 300°C составляет 151-160 МПа, в то время как для большинства алюминиевых сплавов при повышении температуры выше 250°C предел текучести снижается ниже 100 МПа [132]. Для сравнения жаропрочные композиционные материалы на основе сплава Al-5Cu-0,8Mn, армированные карбидом бора имеют меньший предел текучести на сжатие при 250°C равный 160 МПа [133].

Таблица 4.6. Предел текучести на сжатие при повышенных температурах

| Сплав     | 200°C  | 250°C  | 300°C |
|-----------|--------|--------|-------|
| AlCuYMg1  | 237±12 | 223±13 | 151±7 |
| AlCuErMg1 | 243±8  | 197±10 | 160±8 |

Предел длительной прочности  $\sigma_{100}^{250}$  составляет 117-118 МПа, как показано в таблице 4.7. Для сравнения для литейного жаропрочного сплава

201.0 на основе системы Al-Cu-Mg предел 100-часовой прочности при 260°C составляет 95 МПа [132]. Высокую жаропрочность обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, наличие упрочняющих дисперсоидов фаз  $Al_3(Zr,Er)$ ,  $Al_3(Zr,Y)$ ,  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  и фаз кристаллизационного происхождения  $Al_8Cu_4Y$ ,  $(Al,Cu)_{11}Y_3$ ,  $(Al,Cu,Y,Mn)$  и  $Al_8Cu_4Er$ ,  $Al_3Er$ ,  $(Al,Cu,Er,Mn)$  в сплавах AlCuYMg1 и AlCuErMg1 соответственно.

Таблица 4.7. Длительная прочность

| Сплав     | 250°C           |                        | $\sigma_{100}^{250^\circ C}$ |
|-----------|-----------------|------------------------|------------------------------|
|           | Напряжение, МПа | Время до разрушения, ч |                              |
| AlCuYMg1  | 150             | 3,4                    | 117                          |
|           | 120             | 95,4                   |                              |
|           | 110             | 201,1                  |                              |
| AlCuErMg1 | 150             | 10,8                   | 118                          |
|           | 120             | 78,8                   |                              |
|           | 110             | 190,3                  |                              |

### Выводы по главе 4.3.1

1. Исследована микроструктура и механические свойства новых жаропрочных литейных алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, дополнительно легированных цирконием, марганцем, титаном, магнием и содержащих примеси железа и кремния. Модифицирование титаном способствует уменьшению размера зерна со 190 до 40 мкм в сплаве с иттрием, а в сплаве с эрбием размер зерна составляет 25 мкм. ПГ исследуемых сплавов по карандашной пробе составляет 12-14 мм, что сопоставимо с уровнем литейных свойств силуминов с медью и магнием.

2. Сплавы упрочняются закалкой и старением. Наибольший упрочняющий эффект достигнут после старения при 210°C, твердость составляет 130-133HV.

3. Предел текучести на растяжение при комнатной температуре составляет 303-306 МПа при удлинении 0,4%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 246-250 и 209-215 МПа, а удлинение возрастает до 3 и 4-5,5% соответственно. Предел длительной прочности  $\sigma_{100}^{250^\circ\text{C}}$  составляет 117-118 МПа.

4. Высокую жаропрочность новым сплавам обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, наличие упрочняющих дисперсоидов фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Er})$ ,  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Y})$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и фаз кристаллизационного происхождения  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al}, \text{Cu})_{11}\text{Y}_3$ ,  $(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Y}, \text{Mn})$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$ ,  $(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Er}, \text{Mn})$ .

#### 4.3.2 Структура и свойства новых деформируемых сплавов

Рисунок 4.27 иллюстрирует микроструктуру сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Fe-Si-Ti-Mg ( $\text{AlCuYMg}_2$ ) и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Fe-Si-Ti-Mg ( $\text{AlCuErMg}_2$ ) в литом состоянии. Снижение концентрации основного модификатора титана до 0,1% привело к формированию зерна размером 80-100 мкм в обоих сплавах (рисунок 4.27 а,в). Снижение концентрации основных легирующих элементов не сказалось на фазовом составе сплавов (рисунок 4.27 б,г). Микроструктура представлена алюминиевым твердым раствором, дисперсной эвтектикой, а так же интерметаллидами, образованными добавками, марганца, магния, кремния и меди. Железо не образует типичных для алюминиевых сплавов фаз.

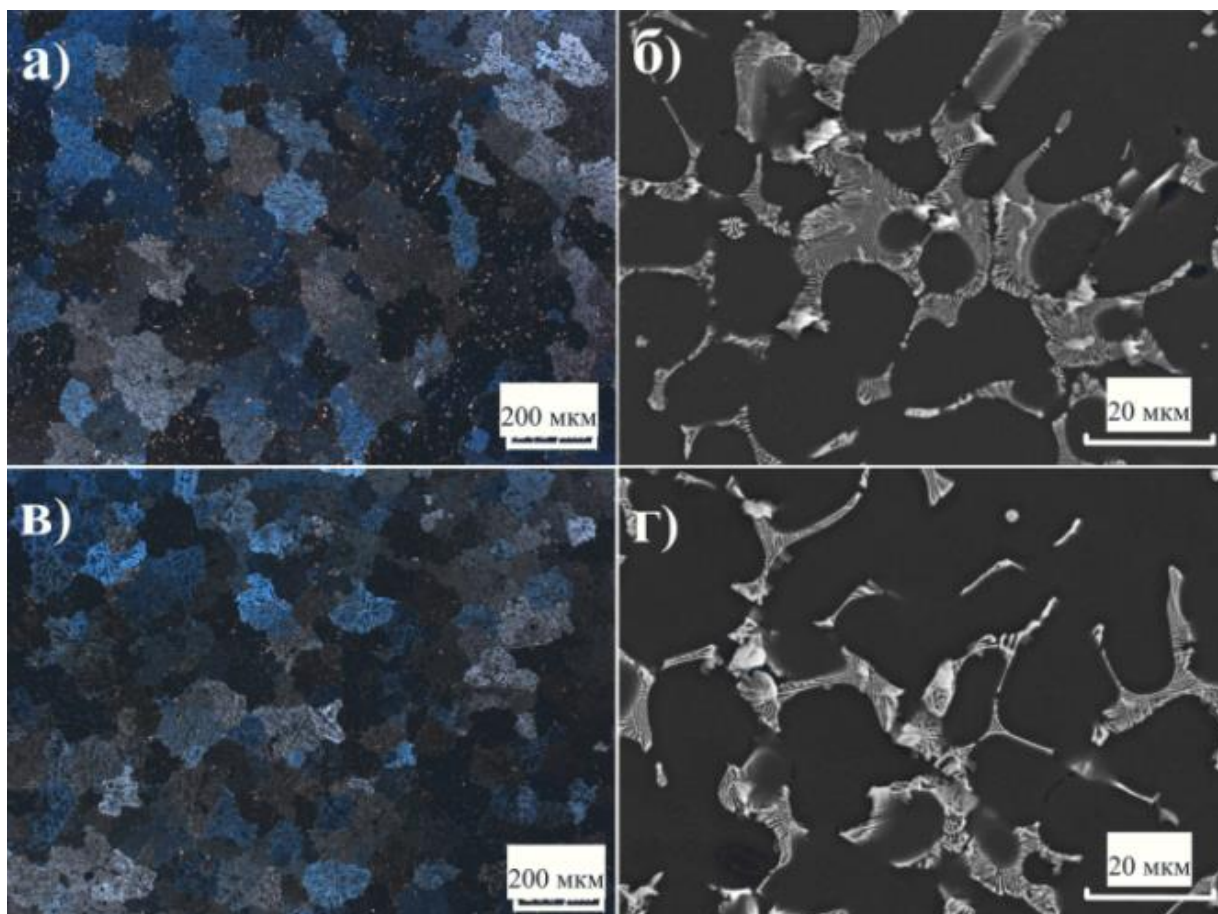


Рисунок 4.27. Зеренная структура (а,в (СМ)) и микроструктура (б,г (СЭМ)) сплавов в литом состоянии AlCuYMg<sub>2</sub> (а,б) и AlCuErMg<sub>2</sub> (в,г)

Слитки сплавов отжигали при температуре 575°C перед закалкой в течение 3 часов. Растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения приводит к тому, что концентрация меди в твердом растворе увеличивается до 2,1-2,2%, магния – до 0,9-1,0%. В процессе отжига происходит фрагментация и сфероидизация фаз кристаллизационного происхождения, которые частично дробятся и вытягиваются в направлении деформации в ходе прокатки (рисунок 4.28 в,г). В результате их размер составляет 1-5 мкм. Совместно с процессами гомогенизации происходит выделение из пересыщенного цирконием, иттрием, эрбием и марганцем твердого раствора дисперсоидов фаз Al<sub>3</sub>(Zr,Er), Al<sub>3</sub>(Zr,Y) и Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>. В алюминиевом твердом растворе на изображениях

микроструктур, полученных с помощью в СЭМ, на рисунке 4.28 видны дисперсные светлые включения, которые соответствуют этим фазам.

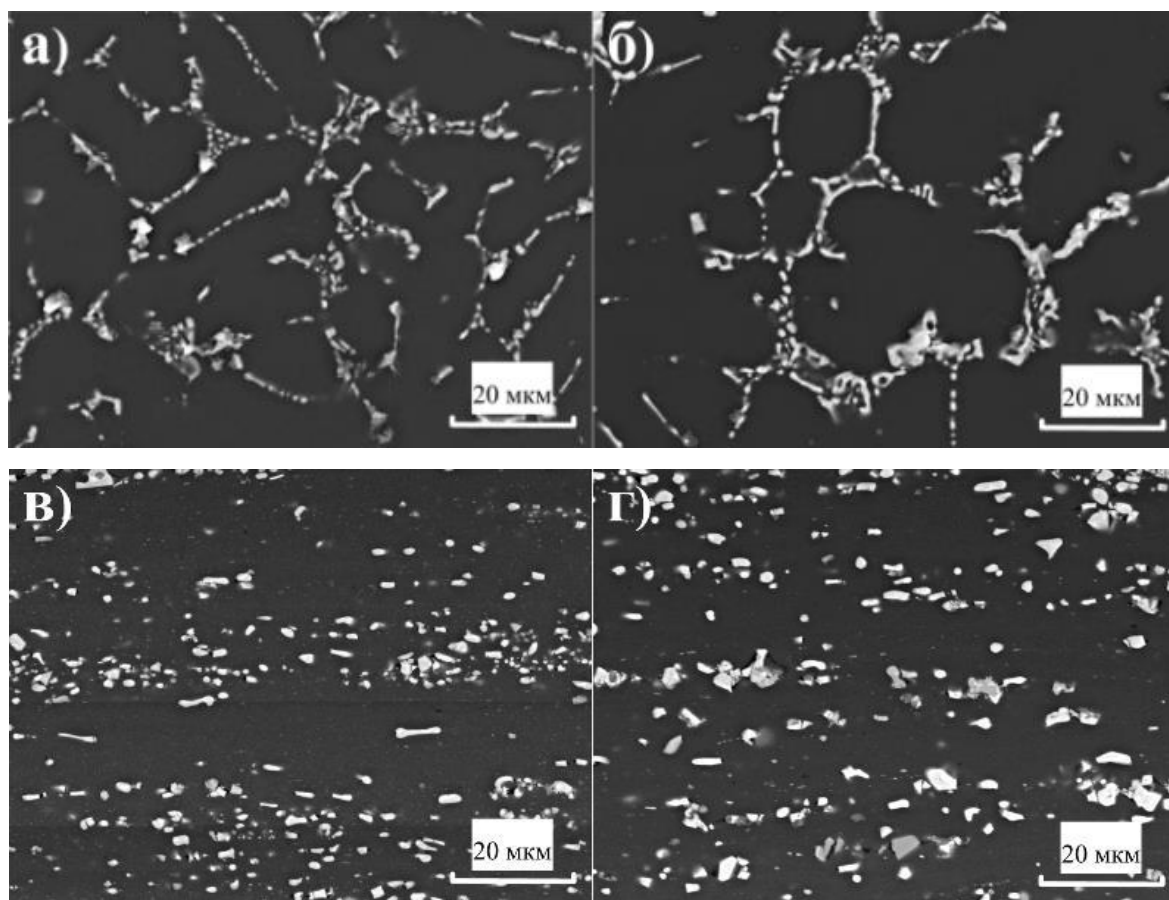


Рисунок 4.28. Микроструктуры сплавов AlCuYMg<sub>2</sub> (а,в) и AlCuErMg<sub>2</sub> (б,г) после отжига при 575°C в течение 3 часов (а,б) и последующей прокатки (в,г)

Температура ликвидуса в исследуемых сплавах составила 635-637°C (рисунок 4.29), что на 3-5°C выше чем в литейных аналогах. Температура ликвидуса определяется содержанием основных добавок меди, иттрия и эрбия, согласно тройным диаграммам [76,77]. Температура солидуса практически не изменилась и составила 588 °C. Сплавы имеют узкий интервал кристаллизации 47-49°C, что обеспечивает высокую технологичность при литье. Плотность исследуемых сплавов AlCuYMg и AlCuErMg составляет 2,81 и 2,86 г/см<sup>3</sup> соответственно, что ниже на 0,2-

0,3г/см<sup>3</sup>, чем плотность литейных сплавов, содержащих большее количество легирующих добавок.

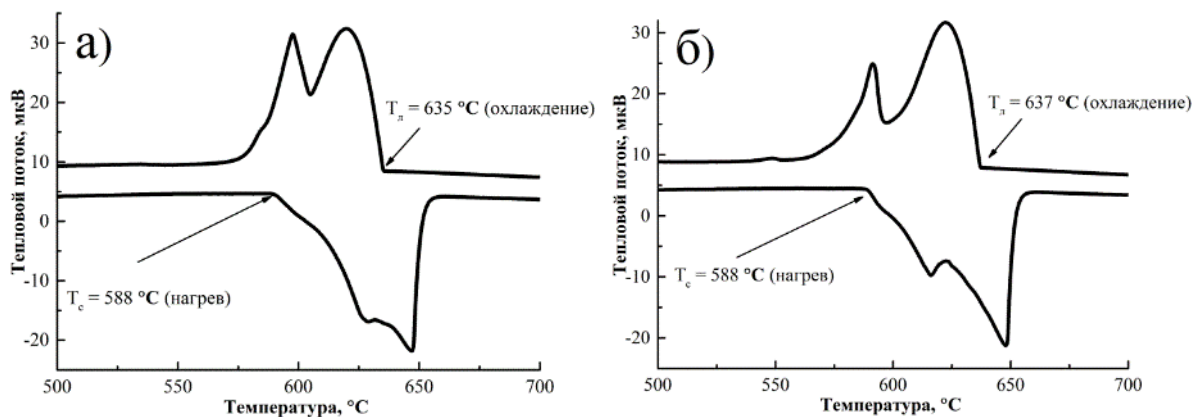


Рисунок 4.29. ДСК кривые сплавов AlCuYMg<sub>2</sub> (а) и AlCuErMg<sub>2</sub> (б)

Деформированные листы отжигали при температурах 100-550°C для определения температурного интервала рекристаллизации и анализа изменения твердости (рисунок 4.30). В обоих сплавах отжиг при температурах ниже 350°C сохраняет нерекристаллизованную структуру. При этом твердость сначала (при температуре ниже 150°C) незначительно возрастает, а затем снижается. Рост твердости скорее всего связан с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в сплавах тех же систем без магния. Разупрочнение происходит за счет прохождения процессов полигонизации, а рекристаллизованные зерна отмечены после отжиг при 400°C (вставки на рисунке 4.30). При этом размер рекристаллизованного зерна в обоих сплавах составляет 6-8 мкм. Увеличение температуры отжига до 550°C приводит к росту зерна до 10-12 мкм. При этом твердость не изменяется и составляет 65-68HV.

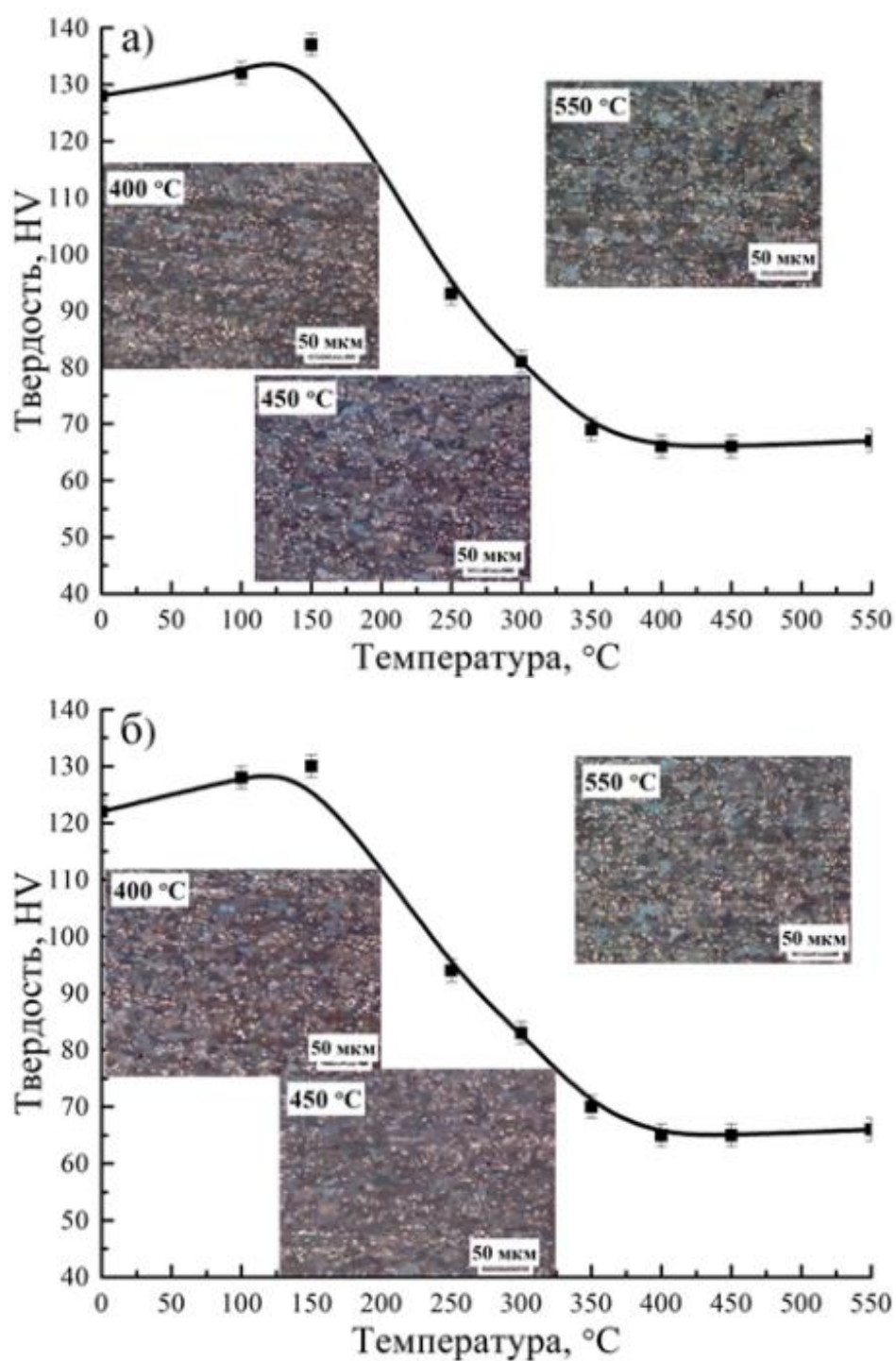


Рисунок 4.30. Зависимости твердости HV от температуры отжига в течение одного часа для прокатанных сплавов AlCuYMg<sub>2</sub> (а) и AlCuErMg<sub>2</sub> (б)

Зависимости твердости деформированных сплавов от времени отжига при низких температурах представлены на рисунке 4.31. Как и было отмечено ранее, при температурах около 150°C в течение первых часов

отжига происходит небольшое упрочнение. При увеличении температуры до 180°C после одного часа наблюдается разупрочнение, связанное с прохождением полигонизации. В процессе отжига при 210°C твердость снижает через три часа и не изменяется при увеличении времени выдержки до 6 часов. В данном случае проходит два противоположных процесса: упрочнение, связанное со старением, и разупрочнение, определяемое возвратом и полигонизацией.

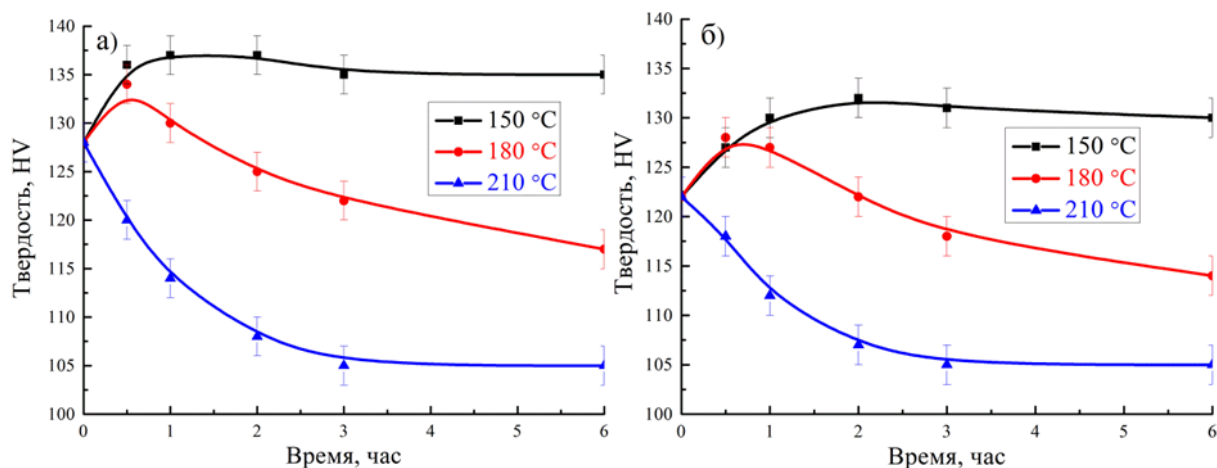


Рисунок 4.31. Зависимости твердости HV от времени отжига деформированных сплавов AlCuYMg2 (а) и AlCuErMg2 (б)

Таблиц 4.8 иллюстрирует результаты испытаний на растяжение сплавов в деформированном и отожженном состояниях. Твердость и предел текучести при испытаниях на растяжение показывают разную чувствительность к структурным изменениям. Аналогичный эффект отмечен в сплавах близкого состава без магния. Увеличение температуры отжига до 210°C приводит к снижению предела текучести до примерно 300 МПа, а удлинение при этом остается на невысоком уровне.

Таблица 4.8. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов в деформированном и отожженном состояниях

| Состояние                             | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|---------------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| AlCuYMg2                              |                      |                  |              |
| Деформированное                       | 380±4                | 381±5            | 1.8±0.5      |
| Отжиг 150°C, 1 час                    | 390±5                | 422±3            | 4.8±0.4      |
| Отжиг 150°C, 6 часов                  | 405±3                | 432±1            | 4.5±1.2      |
| Отжиг 180°C, 0.5 часа                 | 382±4                | 416±2            | 4.5±0.2      |
| Отжиг 180°C, 6 часов                  | 327±3                | 360±4            | 4±1          |
| Отжиг 210°C, 0.5 часа                 | 325±4                | 358±4            | 1.5±0.5      |
| Отжиг 210°C, 2 часа                   | 303±2                | 330±4            | 4.4±0.8      |
| AlCuErMg2                             |                      |                  |              |
| Деформированное                       | 391±8                | 401±10           | 2.4±0.8      |
| Отжиг 150°C, 1 час                    | 370±3                | 405±2            | 4.2±0.2      |
| Отжиг 150°C, 6 часов                  | 376±4                | 409±7            | 4.5±1.2      |
| Отжиг 180°C, 0.5 часа                 | 358±4                | 398±2            | 6.2±0.5      |
| Отжиг 180°C, 6 часов                  | 316±2                | 348±2            | 4.0±1.4      |
| Отжиг 210°C, 0.5 часа                 | 320±1                | 345±4            | 2.7±0.5      |
| Отжиг 210°C, 2 часа                   | 295±5                | 327±2            | 5±1          |
| Д16                                   |                      |                  |              |
| Нагартованный и отожженный лист [134] | 230-360              | 365-475          | 8-13         |
| Прутки [135]                          | 325-345              | 450-470          | 8-10         |
| АК4-1                                 |                      |                  |              |
| Прутки [135]                          | 335                  | 390              | 6            |

После прокатки сплавы закаливали с 575°C с выдержкой 15 минут и старили при 150, 180 и 210°C. На рисунке 4.32 представлены зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки. Наблюдаются зависимости качественно аналогичные тем, что получены при старении

литейных аналогов. Твердость увеличивается в процессе старения с 64-66HV до 105-115HV. Созданная в сплавах рекристаллизованная структура (вставки на рисунке 4.32) позволяет существенно повысить пластичность сплавов. По результатам испытаний на растяжение относительное удлинение после старения при 210°C в течение 3 часов составляет 11,3-14,5% (Таблица 4.9). При этом предел текучести составил 264-266 МПа, а предел прочности 356-365 МПа. Для сравнения деформируемый сплав Д16 в нагартованном и отожженном состоянии в виде листов[134] имеет предел текучести 230-360 МПа, предел прочности 365-475 МПа, относительное удлинение 8-13%, а в виде прутков[135] - предел текучести 325-345 МПа, предел прочности 450-470 МПа, относительное удлинение 8-10%. Рекристаллизованные прутки [135] имеют предел текучести 265МПа, предел прочности 410 МПа при относительном удлинении 12%. При этом технологичность при литье у сплава Д16 существенно ниже, чем у исследуемых композиций. Деформируемый сплав АК4-1 с повышенной жаропрочностью [135] в виде прутков имеет предел текучести 335МПа, предел прочности 390 МПа при относительном удлинении 6%. Таким образом, новые деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

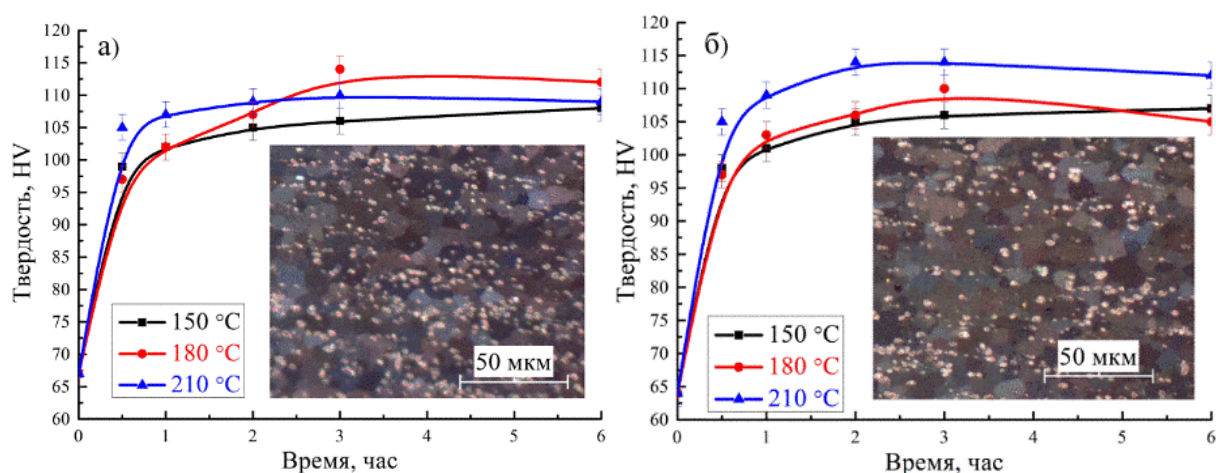


Рисунок 4.32. Зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки с 575°C с выдержкой 15 минут для сплавов AlCuYMg2 (а) и AlCuErMg2 (б)

Таблица 4.9. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов после прокатки и последующих в закалки с 575°С с выдержкой 15 минут и состаренномии при 210°С в течение 3 часов

| Сплав                     | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
|---------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| AlCuYMG                   | 266±2                | 365±1            | 14.5±0.5     |
| AlCuErMg                  | 264±2                | 356±1            | 11.3±1.5     |
| Д16 (рекристаллизованный) | 265                  | 410              | 12           |

### Выводы по главе 4.3.2

1. Исследованы структура и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, легированных цирконием, марганцем, магнием, титаном, содержащих примеси железа и кремния. Сплавы имеют узкий интервал кристаллизации 47-49°С, что обеспечивает высокую технологичность при литье. Плотность исследуемых сплавов AlCuYMG и AlCuErMg составляет 2,81 и 2,86 г/см<sup>3</sup> соответственно.

2. После гомогенизации и прокатки в сплавах формируется структура, состоящая из алюминиевого твердого раствора, упрочненного дисперсными частицами фаз  $Al_3(Zr,Er)$ ,  $Al_3(Zr,Y)$  и  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ , и компактных термически стабильных фаз кристаллизационного происхождения размером 1-5 мкм. Разупрочнение в ходе отжига после прокатки происходит за счет процессов полигонизации при температурах ниже 350°С, а рекристаллизация проходит при более высоких температурах. Размер зерна после отжига при 400°С составляет 6-8 мкм и увеличивается до 10-12 мкм после часового отжига при 550°С.

3. При температурах 150-180°С твердость несколько увеличивается, что связано с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в литейных сплавах тех же систем. В сплаве AlCuYMG, после 6 часов отжига при 150°С после прокатки предел текучести составляет 405 МПа при

относительном удлинении 4,5%. Увеличение температуры отжига до 210°C приводит к снижению предела текучести обоих сплавов до 300 МПа, а удлинение при этом остается на том же уровне. В закаленном после прокатки и состаренном при 210°C состоянии пластичность существенно возрастает до 11,3-14,5%, предел текучести составляет 264-266 МПа, а предел прочности 356-365 МПа.

4. В результате новые деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

## Глава 5. Комплекс характеристик эксплуатационных свойств

### 5.1 Технологичность при литье

Тройные сплавы систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er с атомным соотношением меди к иттрию или эрбию равным 4 имеют очень узкий интервал кристаллизации. К примеру, рассмотренные в работе тройные сплавы имеют интервал кристаллизации равный 20°C. В результате их ПГ очень низок, составляет всего 10 мм, что соответствует литейным свойствам силумина АК7пч. Однако тройные сплавы не отличаются высокими характеристиками механических свойств.

Дополнительное легирование позволяет существенно повысить уровень свойств. А ощутимый эффект от закалки и старения отмечается только при легировании магнием. Однако легирование магнием сильно снижает солидус сплава, расширяя интервал кристаллизации до 47-49°C и снижая технологичность при литье. Но при этом ПГ сплавов с магнием находится на уровне промышленных медистых силуминов.

ПГ некоторых исследованных сплавов сопоставлен с горячеломкостью промышленных алюминиевых сплавов в таблице 5.1.

Таблица 5.1. ПГ по карандашной пробе в мм (температура заливки/температура изложницы °C)

| Сплав     | 850/20 | 850/250 | T <sub>лик</sub> | T <sub>сол</sub> | Интервал кристаллизации |
|-----------|--------|---------|------------------|------------------|-------------------------|
| Al-Cu-Y   | 10     | -       | 635              | 615              | 20                      |
| Al-Cu-Er  | 10     | -       | 634              | 614              | 20                      |
| AlCuYMg1  | 12-14  | 12      | 632              | 585              | 47                      |
| AlCuErMg1 | 12-14  | 12      | 633              | 584              | 49                      |
| AlCuYMg2  | 12-14  | 12      | 635              | 588              | 47                      |

| Сплав     | 850/20 | 850/250 | T <sub>лик</sub> | T <sub>сол</sub> | Интервал кристаллизации |
|-----------|--------|---------|------------------|------------------|-------------------------|
| AlCuErMg2 | 12-14  | 12      | 637              | 588              | 49                      |
| AK7пч     | 10     | -       | -                | -                | -                       |
| AK5M2     | 13     | -       | -                | -                | -                       |
| AM5       | 17     | -       | -                | -                | -                       |

## 5.2. Плотность

Исследованные комплекснолегированные сплавы ввиду высокого содержания тяжелых легирующих элементов обладают достаточно высокой плотностью. При этом сплавы с эрбием самые тяжелые. С учетом, что уровень свойств сплавов с иттрием или эрбием существенно не различается, то более перспективной представляется система Al-Cu-Y с точки зрения плотности.

При этом температура заливки сплава существенно не сказывается на плотности и микроструктуре слитка (таблицы 5.2 и 5.3).

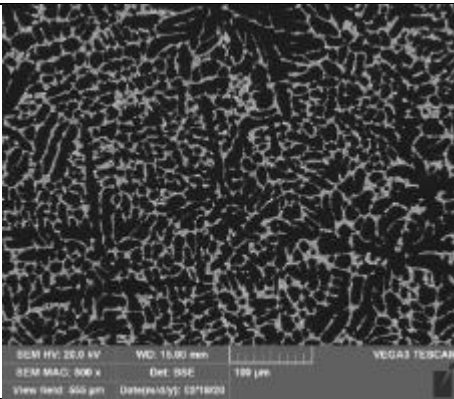
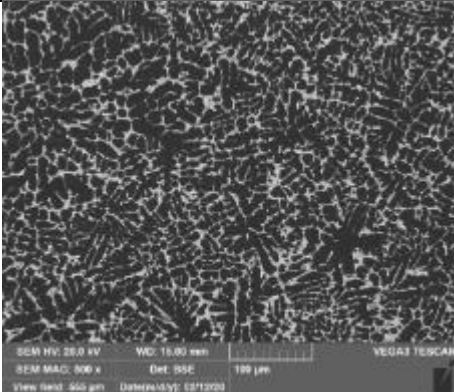
Плотность литейных сплавов AlCuYMg1 и AlCuErMg1 составляет 2,81 и 2,89 г/см<sup>3</sup> соответственно, что связано с наличием более тяжелого эрбия в сплаве AlCuErMg1. Плотность деформируемых аналогов AlCuYMg2 и AlCuErMg2 составляет 2,81 и 2,86 г/см<sup>3</sup> соответственно, что ниже на 0,2-0,3г/см<sup>3</sup>, чем плотность литейных сплавов, содержащих большее количество легирующих добавок.

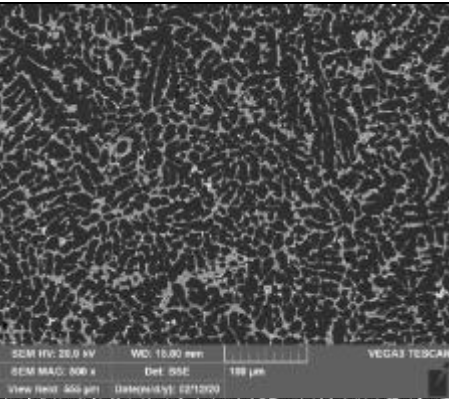
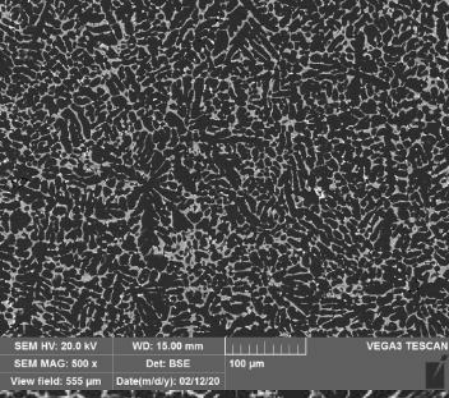
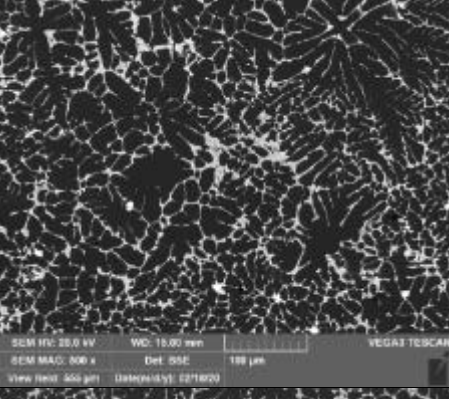
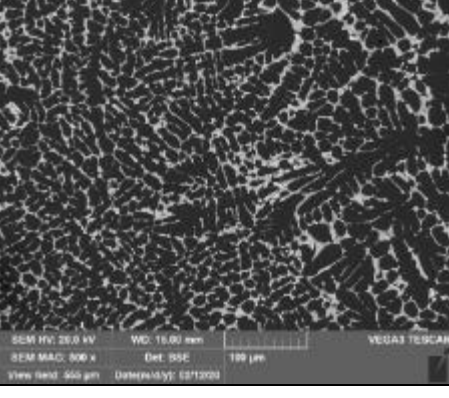
Таблица 5.2. Плотность сплавов после заливки с различных температур.

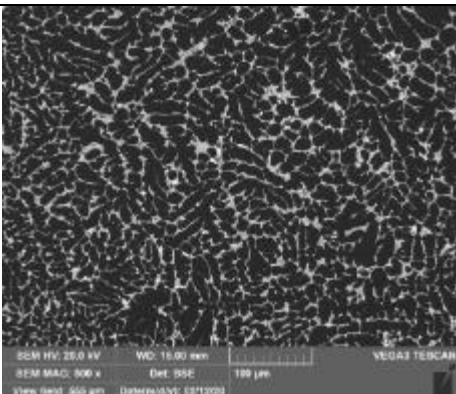
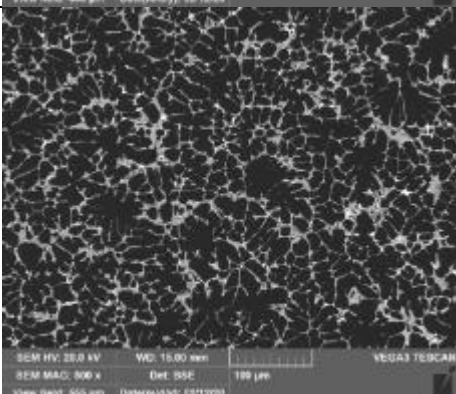
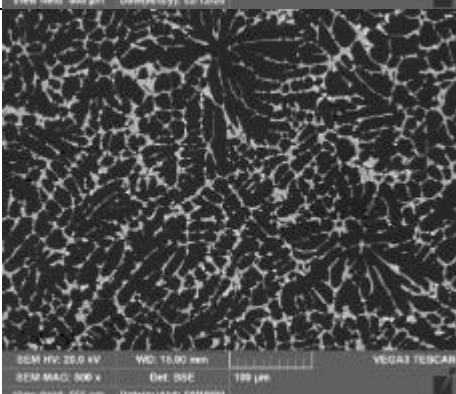
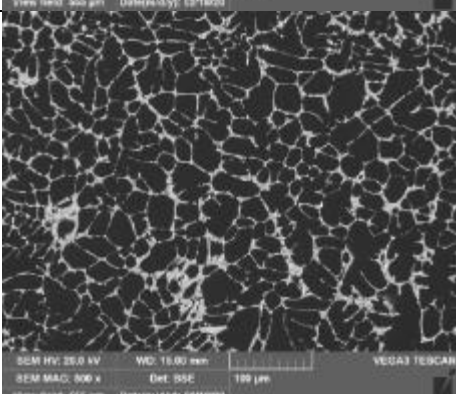
| Сплав    | Температура заливки, °C | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|----------|-------------------------|------------------------------|
| AlCuYMg1 | 750                     | 2,8174                       |
|          | 780                     | 2,8104                       |

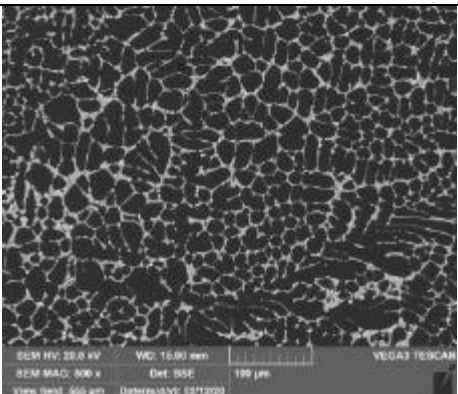
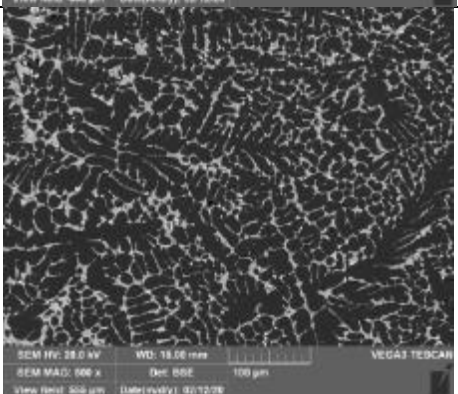
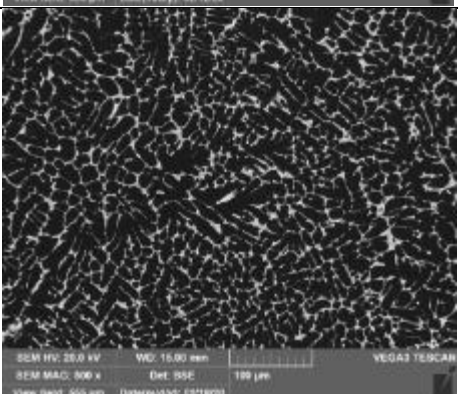
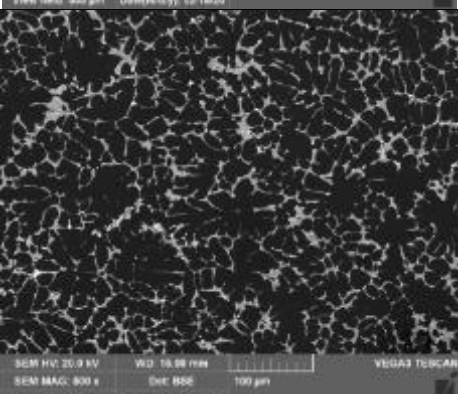
| Сплав     | Температура заливки, °C | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|-----------|-------------------------|------------------------------|
|           | 800                     | 2,8164                       |
|           | 850                     | 2,8115                       |
| AlCuErMg1 | 750                     | 2,8915                       |
|           | 780                     | 2,8826                       |
|           | 800                     | 2,8952                       |
|           | 850                     | 2,8947                       |
| AlCuYMg2  | 750                     | 2,8171                       |
|           | 780                     | 2,8196                       |
|           | 800                     | 2,8213                       |
|           | 850                     | 2,8218                       |
| AlCuErMg2 | 750                     | 2,8543                       |
|           | 780                     | 2,8619                       |
|           | 800                     | 2,8616                       |
|           | 850                     | 2,8610                       |

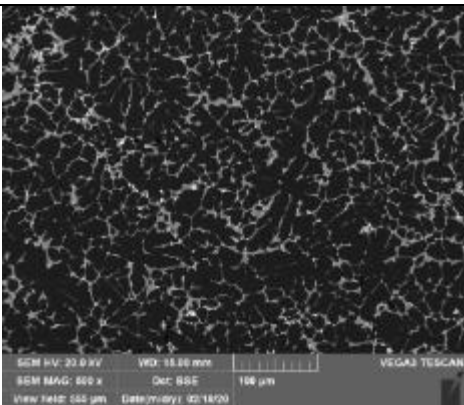
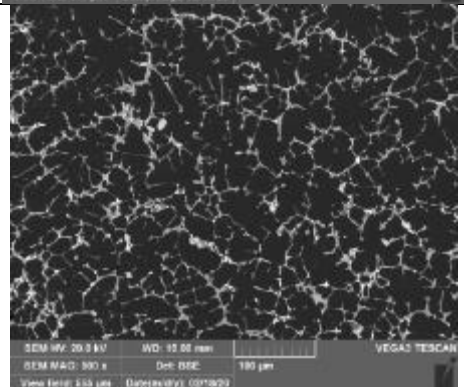
Таблица 5.3. Микроструктура сплавов после заливки с различных температур

| Сплав    | Температура заливки, °C | Микроструктура                                                                       |
|----------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| AlCuYMg1 | 750                     |  |
|          | 780                     |  |

| Сплав     | Температура заливки, °C | Микроструктура                                                                       |
|-----------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|           | 800                     |    |
|           | 850                     |   |
| AlCuErMg1 | 750                     |  |
|           | 780                     |  |

| Сплав    | Температура заливки, °C | Микроструктура                                                                       |
|----------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|          | 800                     |    |
|          | 850                     |   |
| AlCuYMg2 | 750                     |  |
|          | 780                     |  |

| Сплав     | Температура заливки, °C | Микроструктура                                                                                                                                                                                            |
|-----------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | 800                     |  SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN<br>SEM MAG: 500 x Det: BSE 100 µm<br>View field: 500 µm Data(MAG): 0210200   |
|           | 850                     |  SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN<br>SEM MAG: 500 x Det: BSE 100 µm<br>View field: 500 µm Data(MAG): 0210200  |
| AlCuErMg2 | 750                     |  SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN<br>SEM MAG: 500 x Det: BSE 100 µm<br>View field: 500 µm Data(MAG): 0210200 |
|           | 780                     |  SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN<br>SEM MAG: 500 x Det: BSE 100 µm<br>View field: 500 µm Data(MAG): 0210200 |

| Сплав | Температура заливки, °С | Микроструктура                                                                      |
|-------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|       | 800                     |   |
|       | 850                     |  |

### 5.3 Термическое расширение

Для сплавов, эксплуатируемых при повышенных температурах, очень важно знать величину их термического расширения. При КТР должен быть минимальным и стабильным при циклических нагревах.

В сплавах с эрбием при нагреве закаленных и состаренных образцов отмечен перегиб на зависимости изменения длины от температуры (особенно сильно заметно для сплава AlCuErMg1) (рисунок 5.1). Данное отклонение от линейной зависимости может быть связано с растворением и образованием частиц интерметаллидов. При этом повторный нагрев стабилизирует изменение размеров. Так же снижение КТР было отмечено в тех же сплавах при нагреве слитков (Таблица 5.4).

В результате сплавы с эрбием имеют несколько меньший КТР в исследованном интервале температур. При этом до 300°C КТР стабилен для всех сплавов. А повторный нагрев сплавов с эрбием стабилизирует КТР

вплоть до 350°C (таблица 5.4). После закалки и старения средний КТР литейных сплавов AlCuYMg1 и AlCuErMg1 составляет 22,7 и 21,5·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> в интервале температур 20-100°C и 23,9 и 22,3·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> в интервале температур 20-200°C соответственно.

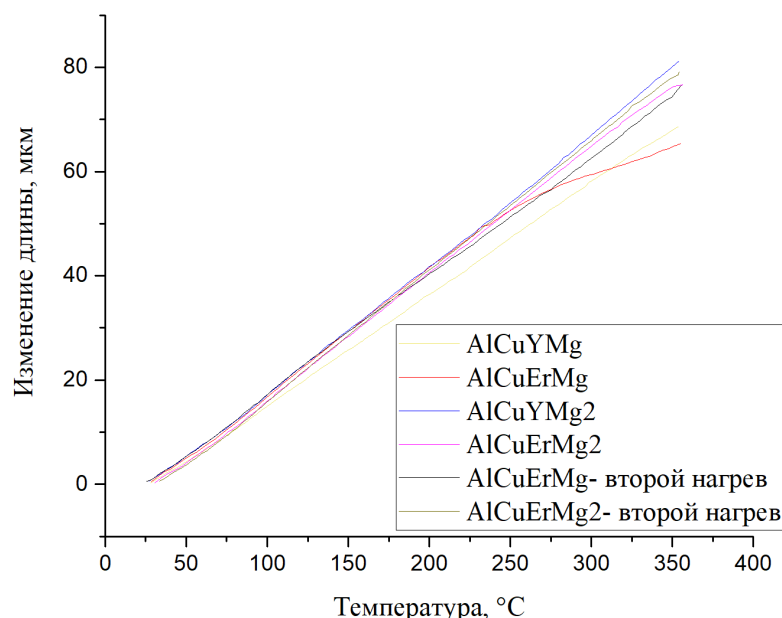


Рисунок 5.1. Зависимость изменения длины от температуры после закалки и старения

Таблицы 5.4. Средний КТР (10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>) в интервале температур после различных видов обработки.

| Сплав     | После литья |          |          |          |
|-----------|-------------|----------|----------|----------|
|           | 20-100°C    | 20-200°C | 20-300°C | 20-350°C |
| AlCuYMg1  | 21.5        | 23.2     | 24.0     | 23.9     |
| AlCuErMg1 | 21.6        | 23.5     | 23.4     | 22.2     |
| AlCuYMg2  | 21.3        | 23.7     | 24.0     | 23.8     |
| AlCuErMg2 | 22.3        | 23.6     | 24.5     | 24.7     |

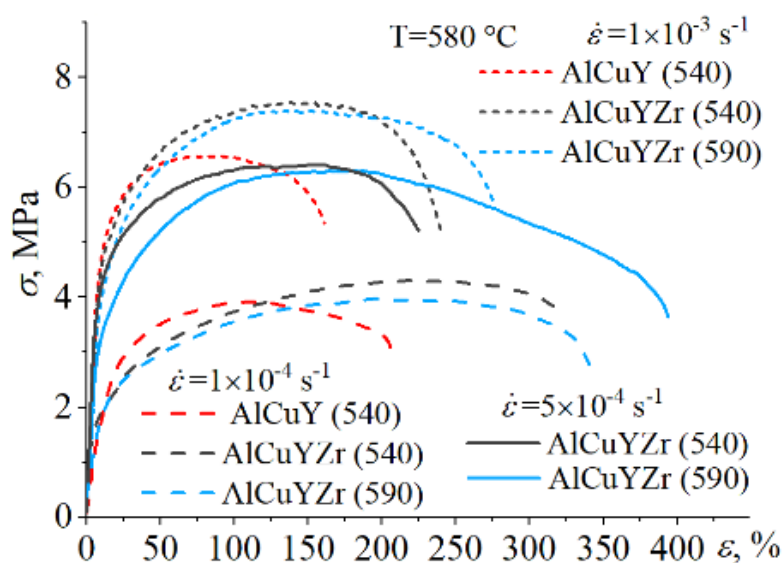
| Сплав     | После закалки 575°C, 3ч |          |          |          |
|-----------|-------------------------|----------|----------|----------|
|           | 20-100°C                | 20-200°C | 20-300°C | 20-350°C |
| AlCuYMg1  | 23.2                    | 24.0     | 23.5     | 22.7     |
| AlCuErMg1 | 22.4                    | 23.6     | 23.9     | 24.0     |
| AlCuYMg2  | 23.7                    | 24.3     | 24.7     | 24.5     |
| AlCuErMg2 | 23.5                    | 24.4     | 25.3     | 25.5     |

| Сплав          | После закалки и старения 575°C, 3ч+210°C,6ч |           |           |           |
|----------------|---------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                | 20-100°C                                    | 20-200°C  | 20-300°C  | 20-350°C  |
| AlCuYMg1       | 22.7                                        | 23.9      | 24.3      | 24.0      |
| AlCuErMg1      | 22.8/21.5*                                  | 23.9/22.3 | 21.6/22.3 | 19.9/22.5 |
| AlCuYMg2       | 22.0                                        | 23.5      | 24.2      | 24.5      |
| AlCuErMg2      | 20.8/20.7                                   | 23.0/23.2 | 23.5/23.8 | 23.4/23.8 |
| *второй нагрев |                                             |           |           |           |

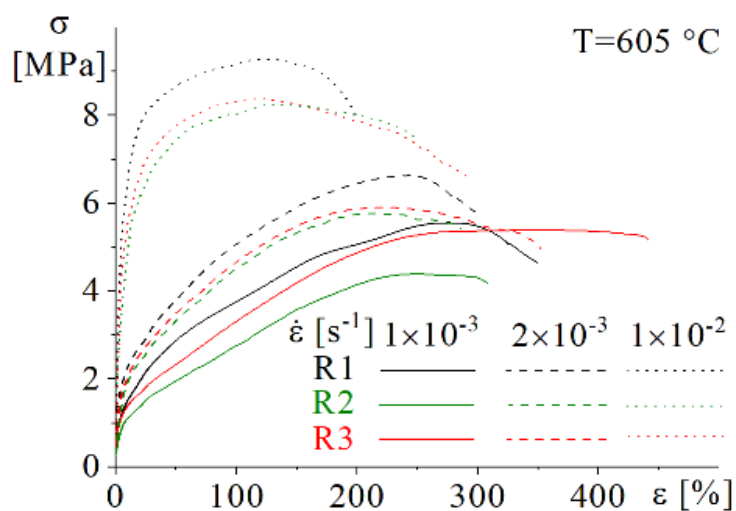
## 5.4 Сверхпластичность

Формируемая в процессе термомеханической обработки структура, состоящая из легированного твердого раствора, когерентных матрице нанодисперсоидов и микронных частиц кристаллизационного происхождения обеспечивает сверхпластичное состояние в исследованных сплавах.

Так, например, холоднодеформированные листы сплавов Al-Cu-Y-Zr и Al-Cu-Er-Zr при испытании на растяжение с постоянными скоростями деформации в интервале  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> демонстрируют относительное удлинение 350-400%.



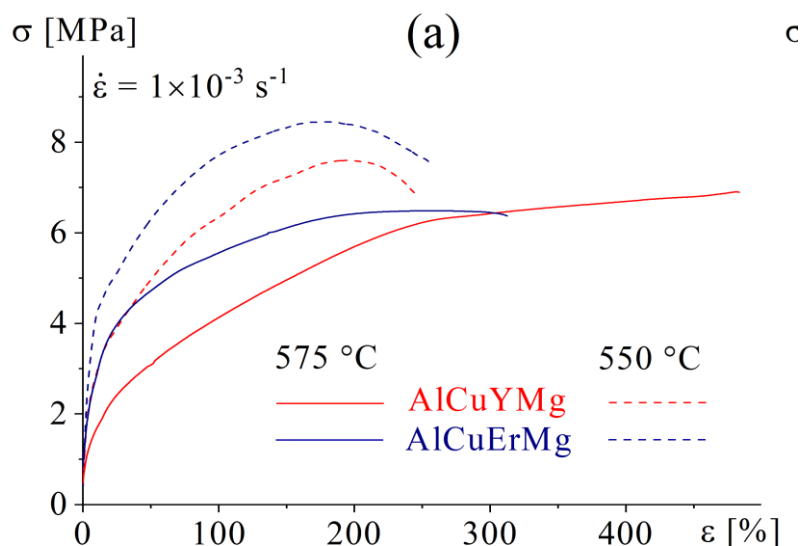
а



б

Рисунок 5.2. Зависимости напряжения от деформации при подсолидусных температурах для сплавов Al-Cu-Y-Zr (а) и Al-Cu-Er-Zr (б) при разных температурах в различных состояниях

Комплекснолегированные сплавы AlCuYMg2 и AlCuErMg2 при температуре 575°C и скорости деформации  $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  демонстрируют удлинение 500%. При увеличении скорости до  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  удлинение составляет около 250%.



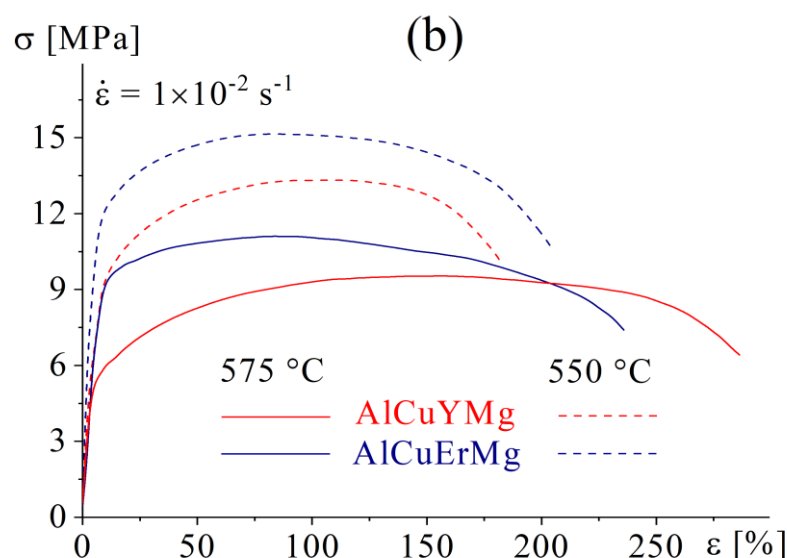
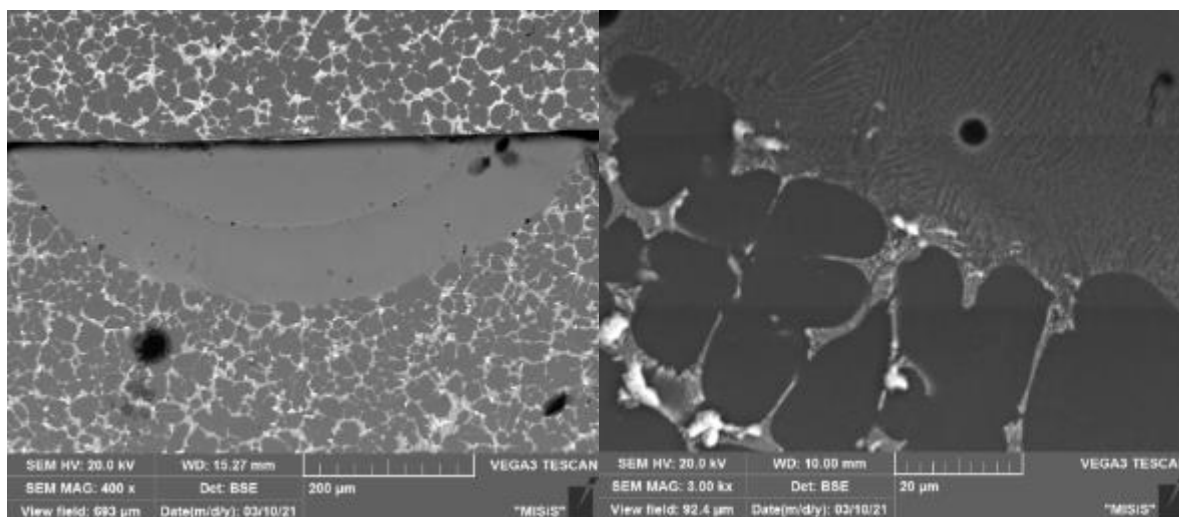


Рисунок 5.3. Зависимости напряжения от деформации при подсолидусной температуре для сплавов AlCuYMg<sub>2</sub> и AlCuErMg<sub>2</sub> при разных скоростях

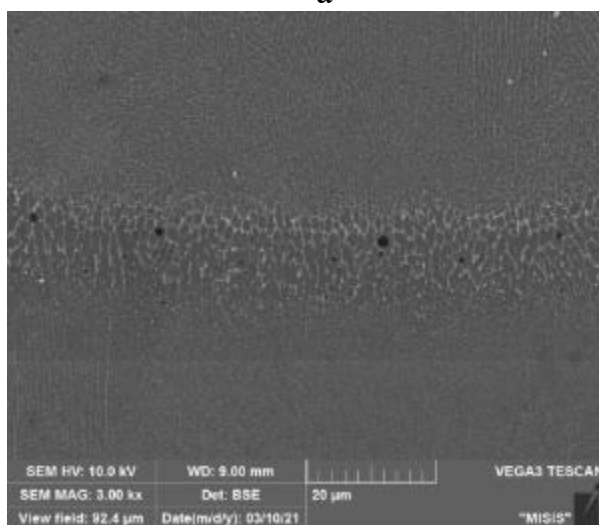
## 5.5 Лазерная обработка

Для оценки возможно применения сплавов в аддитивном производстве проведена лазерная обработка литейных сплавов AlCuYMg<sub>1</sub> и AlCuErMg<sub>1</sub>. Зона лазерного воздействия представлена достаточно однородной структурой без трещин кристаллизационного происхождения (рисунки 5.4 и 5.5). В переходных зонах отмечена газовая пористость. Размер фаз кристаллизационного происхождения менее 200 нм. Последующая гомогенизация перед закалкой приводит к фрагментации и незначительному росту частиц максимум до 500 нм при среднем размере 200 нм (рисунки 5.4г и 5.5г).

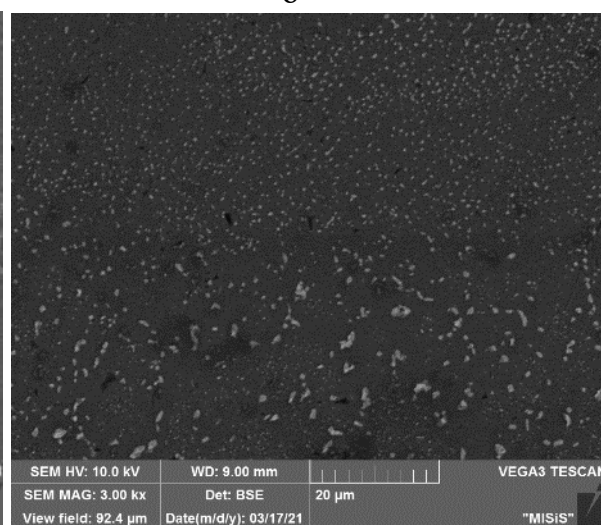


а

б

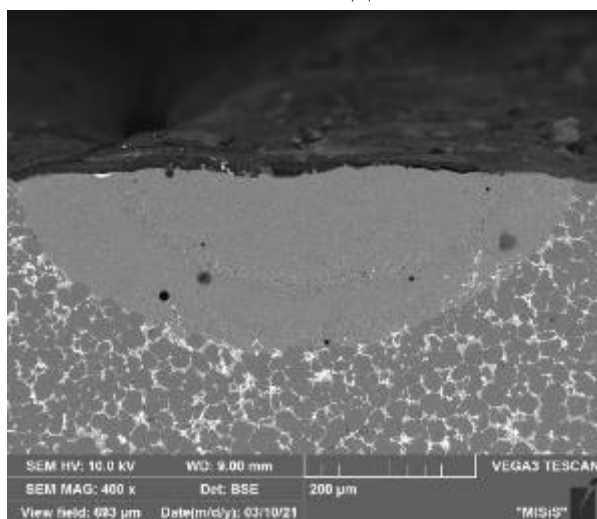


в

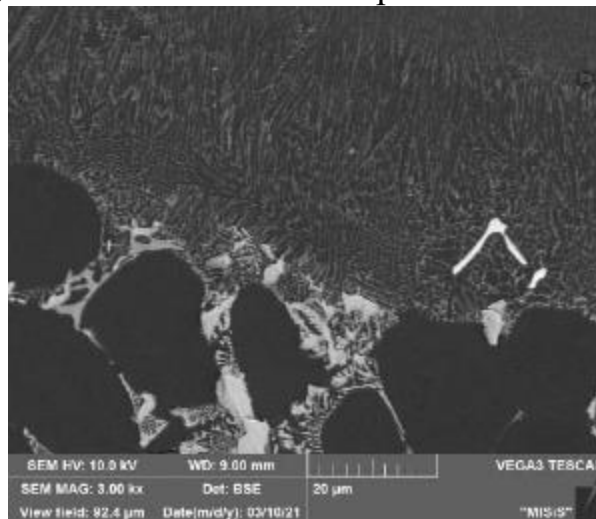


г

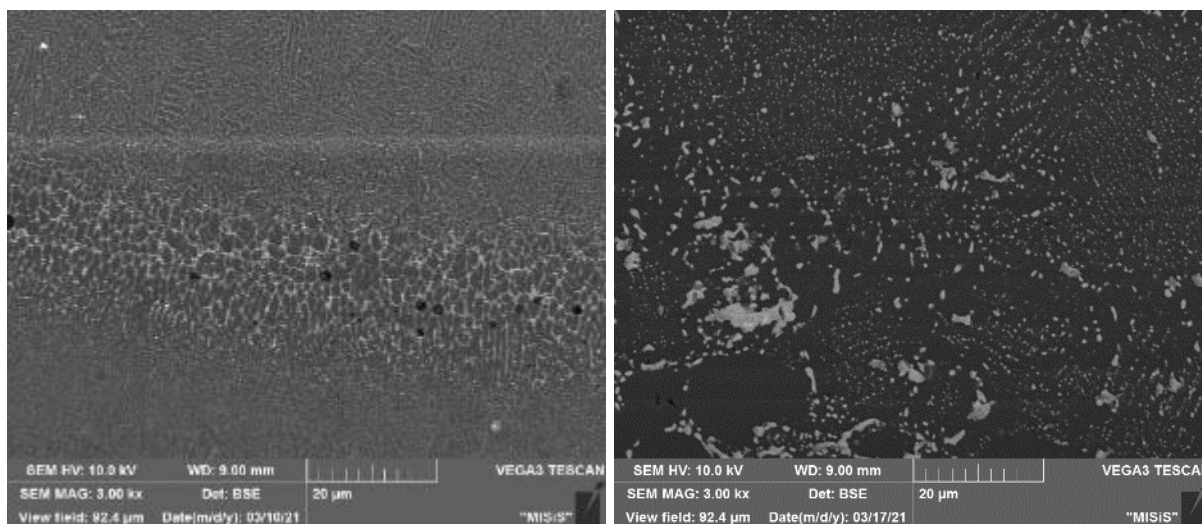
Рисунок 5.4. Микроструктура сплава AlCuYMg1 после лазерной обработки:  
а-в – исходное состояние, г – после закалки и старения



а



б



В

Г

Рисунок 5.5. Микроструктура сплава AlCuErMg1 после лазерной обработки:  
а-в – исходное состояние, г – после закалки и старения

## 5.6 Коррозионная стойкость

Известно, что алюминиевомедные сплавы склонны к коррозии. В данной работе проведена упрощенная оценка коррозионной стойкости по определению общей коррозионной стойкости в искусственной морской воде. После испытания предел текучести сплава AlCuYMg2 снизился с 405 до 374 МПа, а относительное удлинение с 4,5 до 3,1% (таблица 5.5). В сплаве AlCuErMg2 снижение предела текучести менее существенно.

Таблица 5.5. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов, прокатанных и отожжённых при 150 °С в течение 6 часов, до и после испытаний на общую коррозию

| Сплав     | До коррозионных испытаний |                  |              | После коррозионных испытаний |                  |              |
|-----------|---------------------------|------------------|--------------|------------------------------|------------------|--------------|
|           | $\sigma_{0,2}$ , МПа      | $\sigma_b$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа         | $\sigma_b$ , МПа | $\delta$ , % |
| AlCuYMg1  | 388±2                     | 427±8            | 2.0±0.6      | 385±10                       | 403±8            | 1.8±0.6      |
| AlCuErMg1 | 407±1                     | 444±1            | 3.0±0.2      | 376±8                        | 402±10           | 1.7±0.6      |

| Сплав     | До коррозионных испытаний |                  |              | После коррозионных испытаний |                  |              |
|-----------|---------------------------|------------------|--------------|------------------------------|------------------|--------------|
|           | $\sigma_{0,2}$ , МПа      | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % | $\sigma_{0,2}$ , МПа         | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % |
| AlCuYMG2  | 405±3                     | 432±1            | 4.5±1.2      | 374±3                        | 395±5            | 3.1±1.0      |
| AlCuErMg2 | 376±4                     | 409±7            | 4.5±1.2      | 365±5                        | 388±6            | 2.7±1.2      |

## Выводы по главе 5

Показатель горячеломкости комплекснолегированных сплавов с магнием находится на уровне промышленных медистых силуминов 12-14 мм. Плотность литейных сплавов AlCuYMG1 и AlCuErMg1 составляет 2,83 и 2,89 г/см<sup>3</sup> соответственно, что связано с наличием более тяжелого эрбия в сплаве AlCuErMg1. Плотность деформируемых аналогов AlCuYMG2 и AlCuErMg2 составляет 2,81 и 2,86 г/см<sup>3</sup> соответственно. После закалки и старения средний КТР литейных сплавов AlCuYMG1 и AlCuErMg1 составляет 22,7 и 21,5·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> в интервале температур 20-100°C и 23,9 и 22,3·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> в интервале температур 20-200°C соответственно. В деформируемых сплавах AlCuYMG2 и AlCuErMg2 при растяжении в условиях сверхпластичности при 575°C со скоростью 1×10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> удлинение достигает почти 500%. При увеличении скорости до 1×10<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> удлинение составляет около 250%. Для оценки возможного применения сплавов в аддитивном производстве проведена лазерная обработка литейных сплавов AlCuYMG1 и AlCuErMg1. Зона лазерного воздействия представлена достаточно однородной структурой без трещин кристаллизационного происхождения. В переходных зонах отмечена газовая пористость. После испытания на коррозионную стойкость в искусственной морской воде предел текучести прокатанных и отожженных листов сплавов AlCuYMG1 и AlCuYMG2 снизился с 388 и 405 до 385 и 374 МПа, а относительное удлинение с 2 и 4,5 до 1,8 и 3,1% соответственно. В сплавах с эрбием предел текучести снизился на 11-31 МПа, а относительное удлинение 1,4-1,8%.

## Выводы по работе

1) Тройные квазибинарные сплавы систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er с атомным соотношением Cu/Y и Cu/Er равным 4:1 имеют узкий интервал кристаллизации, структуру, состоящую из (Al) и дисперсной эвтектики с интерметаллидами фаз  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$ ,  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$ , демонстрирующую высокую стабильность к коагуляции в процессе высокотемпературной гомогенизации. Размер интерметаллидных фаз после гомогенизации при 590-605°C составляет 1,2-1,9 мкм, после 3 часов выдержки, а содержание меди в (Al) при этом – 1,8-2,3%. В отожженном при 100-150°C после прокатки состоянии сплавы имеют предел текучести на растяжение 254-282 МПа при небольшой пластичности в 1,6-4,4%.

2) В тройных сплавах в присутствии примесей 0,15%Fe и 0,15%Si на фоне фрагментированной компактной эвтектики выделяются вытянутые иглообразные включения фаз  $\text{Al}_{11}\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Si}_2$  толщиной 0,2-1 мкм и длиной 1-4 мкм в количестве не более 0,6%, и  $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$  игольчатой формы длиной до 15 мкм не изменяющие своей морфологии в процессе гомогенизации. Примесь железа растворяется в фазах кристаллизационного происхождения  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ , в количестве около 1%, не изменяя их морфологии. Сплавы с примесями имеют на 10-30 МПа больший предел текучести. В целом наличие постоянных для алюминия примесей железа и кремния не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств.

3) Добавка 0,3%Zr, совместно с имеющимися иттрием или эрбием в сплавах Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, обеспечивает упрочнение за счет образования  $L_{12}$  дисперсоидов фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$  и  $\text{Al}_3(\text{Er,Zr})$  в процессе высокотемпературной гомогенизации. При этом когерентные матрице частицы фазы  $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$  имеют размер 19 нм после 3 часов гомогенизации при 590°C, а фазы  $\text{Al}_3(\text{Er,Zr})$  – 37 нм после гомогенизации при 605°C в течение 1 часа. При этом  $L_{12}$  дисперсоиды однородно распределены внутри алюминиевой матрицы и образуют строчки, что свидетельствует о двух механизмах

зародышеобразования – гомогенном и гетерогенном. В отожженном при 100-150°C после прокатки состоянии сплавы имеют предел текучести на растяжение 241-292 МПа при относительном удлинении в 4,3-6,3%.

4) Четверные фазы (Al,Cu,Mn,(Er/Y)) с атомным соотношением Cu/Mn/(Er/Y) равным 4/2/1 и возможным составом  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  и  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$  выявлены в слитках сплавов Al-Cu-Er-Mn-Zr и Al-Cu-Y-Mn-Zr. Фазы имеют компактную разветвленную форму, не изменяющуюся в процессе высокотемпературной гомогенизации при 605°C.

5) В процессе гомогенизации сплавов Al-Cu-Er-Mn-Zr и Al-Cu-Y-Mn-Zr при 605°C перед закалкой параллельно происходит распад пересыщенного марганцем, цирконием, иттрием и эрбием твердого раствора с образованием:

- в сплаве Al-Cu-Y-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  длиной 200-250 нм и шириной 150-200 нм и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  диаметром 30-50 нм;
- в сплаве Al-Cu-Er-Mn-Zr дисперсоидов фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  длиной 100-250 нм и шириной 70-120 нм и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$  со средним диаметром 35 нм.

Последующее старение протекает с упрочнением за счет выделения дискообразных выделений фазы  $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$  толщиной 5 нм и диаметром 80-200 нм, которые образуются в основном на дисперсоидах фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$  и  $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Er})$ .

6) По результатам испытаний на одноосное растяжение сплавы Al-Cu-Y-Mn-Zr и Al-Cu-Er-Mn-Zr демонстрирует высокий уровень характеристик механических свойств после отжига прокатанных листов при 150°C:  $\sigma_{0,2}=320-334\text{ МПа}$ ,  $\sigma_b=360-375\text{ МПа}$  при  $\delta=3,2-5,5\%$ .

7) Исследована микроструктура и механические свойства новых жаропрочных литейных алюминиевых сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg. Модифицирование титаном способствует уменьшению размера зерна со 190 до 40 мкм в сплаве с иттрием, а в сплаве с эрбием размер зерна составляет 25 мкм. ПГ исследуемых сплавов по

карандашной пробе составляет 12-14 мм, что сопоставимо с уровнем литейных свойств силуминов с медью и магнием.

8) В закаленном и состаренном состоянии предел текучести на растяжение при комнатной температуре составляет 303-306 МПа при удлинении 0,4%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 246-250 и 209-215 МПа, а удлинение возрастает до 3 и 4-5,5% соответственно. Предел длительной прочности  $\sigma_{100}^{250^{\circ}\text{C}}$  составляет 117-118 МПа. Высокую жаропрочность новым сплавам обеспечивают легированный медью и магнием твердый раствор, упрочненный продуктами старения и дисперсоидами фаз  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Er})$ ,  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Y})$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и компактные фазы кристаллизационного происхождения  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ ,  $(\text{Al}, \text{Cu})_{11}\text{Y}_3$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$  и  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ ,  $\text{Al}_3\text{Er}$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$  размером 1-5 мкм.

9) Исследованы структура и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg и Al-Cu-Er-Mn-Zr-Ti-Fe-Si-Mg с пониженным содержанием легирующих элементов для обеспечения большей технологичности при прокатке. Прокатанные и отожжённые при 150-180°C листы имеют предел текучести 316-405 МПа при невысокой пластичности 4,0-6,5%. В закаленном после прокатки и состаренном при 210°C состоянии пластичность существенно возрастает до 11,3-14,5%, предел текучести составляет 264-266 МПа, а предел прочности 356-365 МПа.

10) Новые литейные и деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, легированные цирконием, марганцем, магнием, титаном, содержащих примеси железа и кремния могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам по уровню характеристик литейных, механических свойств и физических свойств.

## Список использованных источников

- [1] ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные ТУ- Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2000.
- [2] ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. М: ИПК Изд-во стандартов, 2019.
- [3] Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов М.: МИСиС, 2005. - 376 с.
- [4] Mondolfo L F. Aluminum Alloys. Structure and Properties. Imprint Butterworth-Heinemann, 1976
- [5] Drits M E, Dutkiewicz J, Toropova L S and Salawa J 1984 The effect of solution treatment on the ageing processes of Al—Sc alloys *Cryst. Res. Technol.* **19** 1325–30
- [6] Drits M.Ye., Ber L.B., Bykov Yu.G. T L S and A G K 1984 Aging of Al-0,3 at.% Sc alloy **57** 118–126
- [7] Blake N and Hopkins M A 1985 Constitution and age hardening of Al-Sc alloys *J. Mater. Sci.*
- [8] Torma T, Kovács-Csetényi E, Turmezey T, Ungár T and Kovács I 1989 Hardening mechanisms in Al-Sc alloys *J. Mater. Sci.*
- [9] Brodova I G, Polents I V, Korzhavina O A, Popel P S, Korshunov I P and Esin V O 1992 Structural investigations of rapidly crystallized Al-Sc alloys *Melts Moscow*
- [10] Nakayama M, Furuta A and Miura Y 1997 Precipitation of Al<sub>3</sub>Sc in Al-0.23 mass%Sc alloy *Mater. Trans. JIM* **38** 852–7
- [11] Norman A F, Prangnell P B and Ewen R S M C 1998 Norman98.Acta. Solidification behavior.pdf **46** 5715–32
- [12] K.B. Hyde, A.F. Norman P B P 2000 The Growth Morphology and Nucleation Mechanism of Primary L12 Al<sub>3</sub>Sc Particles in Al-Sc Alloys 1013–8
- [13] Davydov V G, Rostova T D, Zakharov V V., Filatov Y A and Yelagin V I

- 2000 Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys *Mater. Sci. Eng. A* **280** 30–6
- [14] Riddle Y W and Sanders T H 2000 Contribution of Al<sub>3</sub>Sc to recrystallization resistance in wrought Al-Sc alloys *Mater. Sci. Forum* **331-337 II** 939–44
- [15] Marquis E A and Seidman D N 2001 Nanoscale structural evolution of Al<sub>3</sub>Sc precipitates in Al(Sc) alloys *Acta Mater.* **49** 1909–19
- [16] Hyde K B, Norman A F and Prangnell P B 2001 The effect of cooling rate on the morphology of primary Al<sub>3</sub>Sc intermetallic particles in Al-Sc alloys *Acta Mater.* **49** 1327–37
- [17] Seidman D N, Marquis E A and Dunand D C 2002 Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys *Acta Mater.* **50** 4021–35
- [18] Robson J D, Jones M J and Prangnell P B 2003 Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys *Acta Mater.* **51** 1453–68
- [19] Jones M J and Humphreys F J 2003 Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al<sub>3</sub>Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium *Acta Mater.* **51** 2149–59
- [20] Iwamura S and Miura Y 2004 Loss in coherency and coarsening behavior of Al<sub>3</sub>Sc precipitates *Acta Mater.* **52** 591–600
- [21] Sun Y, Song M and He Y 2010 Effects of Sc content on the mechanical properties of Al-Sc alloys *Rare Met.* **29** 451–5
- [22] Zakharov V V 2015 Kinetics of Decomposition of the Solid Solution of Scandium in Aluminum in Binary Al – Sc Alloys *Met. Sci. Heat Treat.*
- [23] Ryum N 1969 Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 WT.% Zr-alloy *Acta Metall.*
- [24] Izumi O O D 1969 Structural investigation of precipitation in an aluminum alloy containing 1.1 weight percent zirconium 845–51
- [25] Nes E and Ryum N 1971 On the formation of fan-shaped precipitates during

- the decomposition of a highly supersaturated AlZr solid solution *Scr. Metall.* **5** 987–9
- [26] Ohashi T and Ichikawa R 1972 A new metastable phase in rapidly solidified Al-Zr alloys *Metall. Trans.* **3** 2300–2
- [27] Nes E and Billdal H 1977 The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al<sub>3</sub>Zr phase from an Al-Zr solid solution *Acta Metall.* **25** 1039–46
- [28] Srinivasan S, Desch P B and Schwarz R B 1991 Metastable phases in the Al<sub>3</sub>X (X = Ti, Zr, and Hf) intermetallic system *Scr. Metall. Mater.* **25** 2513–6
- [29] Knipling K E, Dunand D C and Seidman D N 2007 Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **38** 2552–63
- [30] Knipling K E, Dunand D C and Seidman D N 2008 Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C *Acta Mater.* **56** 114–27
- [31] KNIPLING K 2008 Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C *Acta Mater.* **56** 1182–95
- [32] Белов Н.А., Алабин А.Н П А . 2009 Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов 42–7
- [33] Белов Н.А., Алабин А.Н. П А . 2009 Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al–0,6% (мас 65–8
- [34] Souza P H L, Oliveira C A S de and Quaresma J M do V 2018 Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys *J. Mater. Res. Technol.* **7** 66–72
- [35] Fuller C B, Seidman D N and Dunand D C 2003 Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures *Acta Mater.* **51** 4803–14
- [36] Robson J D 2004 A new model for prediction of dispersoid precipitation in

- aluminium alloys containing zirconium and scandium *Acta Mater.* **52** 1409–21
- [37] Forbord B, Lefebvre W, Danoix F, Hallem H and Marthinsen K 2004 Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys *Scr. Mater.* **51** 333–7
- [38] Belov N A, Alabin A N, Eskin D G and Istomin-Kastrovskii V V. 2006 Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys *J. Mater. Sci.* **41** 5890–9
- [39] Belov N A, Alabin A N, Eskin D G and Istomin-Kastrovskii V V 2006 Optimization of hardening of Al-Zr-Sc cast alloys *J. Mater. Sci.*
- [40] Belov N.A A A . 2007 Promising aluminum alloys with zirconium and scandium additions 99
- [41] Knipling K E, Karnesky R A, Lee C P, Dunand D C and Seidman D N 2010 Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging *Acta Mater.* **58** 5184–95
- [42] Song M, He Y and Fang S 2011 Effects of Zr content on the yield strength of an Al-Sc alloy *J. Mater. Eng. Perform.* **20** 377–81
- [43] Rokhlin L L, Bochvar N R and Leonova N P 2011 Study of decomposition of oversaturated solid solution in al–Sc–Zr alloys at different ratio of scandium and zirconium *Inorg. Mater. Appl. Res.*
- [44] McNamara C T, Kampe S L, Sanders P G and Swenson D J 2016 The effect of cold work on the precipitation and recrystallization kinetics in Al-Sc-Zr alloys *Miner. Met. Mater. Ser.* 379–82
- [45] Deane K, Kampe S L, Swenson D and Sanders P G 2017 Precipitate Evolution and Strengthening in Supersaturated Rapidly Solidified Al-Sc-Zr Alloys *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **48** 2030–9
- [46] Na X, Wenqing L, Liu Z and Muthuramalingam T 2021 Effect of Scandium in Al–Sc and Al–Sc–Zr Alloys Under Precipitation Strengthening Mechanism at 350 °C Aging *Met. Mater. Int.* **27** 5145–53
- [47] Harada Y and Dunand D C 2002 Microstructure of Al<sub>3</sub>Sc with ternary transition-metal additions *Mater. Sci. Eng. A*

- [48] van Dalen M E, Dunand D C and Seidman D N 2005 Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al–Sc alloys *Acta Mater.* **53** 4225–35
- [49] Karnesky R A, van Dalen M E, Dunand D C and Seidman D N 2006 Effects of substituting rare-earth elements for scandium in a precipitation-strengthened Al-0.08 at. %Sc alloy *Scr. Mater.* **55** 437–40
- [50] van Dalen M E, Dunand D C and Seidman D N 2006 Nanoscale precipitation and mechanical properties of Al-0.06 at.% Sc alloys microalloyed with Yb or Gd *J. Mater. Sci.* **41** 7814–23
- [51] Rokhlin L L, Dobatkina T V., Bochvar N R, Lysova E V. and Tarytina I E 2007 Effect of yttrium and chromium on the recrystallization of Al-Sc alloys *Russ. Metall.* **2007** 335–9
- [52] van Dalen M E, Seidman D N and Dunand D C 2008 Creep- and coarsening properties of Al-0.06 at.% Sc-0.06 at.% Ti at 300-450 °C *Acta Mater.* **56** 4369–77
- [53] Harada Y and Dunand D C 2009 Microstructure of Al<sub>3</sub>Sc with ternary rare-earth additions *Intermetallics* **17** 17–24
- [54] Karnesky R A, Dunand D C and Seidman D N 2009 Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er *Acta Mater.* **57** 4022–31
- [55] Krug M E, Werber A, Dunand D C and Seidman D N 2010 Core-shell nanoscale precipitates in Al-0.06 at.% Sc microalloyed with Tb, Ho, Tm or Lu *Acta Mater.* **58** 134–45
- [56] Rokhlin L L, Bochvar N R, Boselli J and Dobatkina T V. 2010 Investigation of the phase relations in the Al-rich alloys of the Al-Sc-Hf system in solid state *J. Phase Equilibria Diffus.* **31** 327–32
- [57] Van Dalen M E, Dunand D C and Seidman D N 2011 Microstructural evolution and creep properties of precipitation- strengthened Al-0.06Sc-0.02Gd and Al-0.06Sc-0.02Yb (at.%) alloys *Acta Mater.* **59** 5224–37
- [58] Berezina A, Monastyrskaya T, Davydenko O, Molebny O and Polishchuk S 2017 Effect of Severe Plastic Deformation on Structure and Properties of Al-

- [59] Zhang C, Jiang Y, Guo X and Song K 2020 Formation and Relative Stabilities of Core-Shelled L12-Phase Nano-structures in Dilute Al–Sc–Er Alloys *Acta Metall. Sin. (English Lett.* **33** 1627–34
- [60] Knipling K E and Dunand D C 2008 Creep resistance of cast and aged Al-0.1Zr and Al-0.1Zr-0.1Ti (at.%) alloys at 300-400 °C *Scr. Mater.* **59** 387–90
- [61] Wen S P, Gao K Y, Li Y, Huang H and Nie Z R 2011 Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy *Scr. Mater.*
- [62] Li H, Bin J, Liu J, Gao Z and Lu X 2012 Precipitation evolution and coarsening resistance at 400°C of Al microalloyed with Zr and Er *Scr. Mater.* **67** 73–6
- [63] Wen S P, Gao K Y, Huang H, Wang W and Nie Z R 2013 Precipitation evolution in Al-Er-Zr alloys during aging at elevated temperature *J. Alloys Compd.*
- [64] Gao Z, Li H, Lai Y, Ou Y and Li D 2013 Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum *Mater. Sci. Eng. A* **580** 92–8
- [65] Li H, Gao Z, Yin H, Jiang H, Su X and Bin J 2013 Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum *Scr. Mater.* **68** 59–62
- [66] Peng G, Chen K, Fang H and Chen S 2012 A study of nanoscale Al<sub>3</sub>(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al-Zr-Yb alloy *Mater. Sci. Eng. A* **535** 311–5
- [67] Zhang Y, Zhou W, Gao H, Han Y, Wang K, Wang J, Sun B, Gu S and You W 2013 Precipitation evolution of Al-Zr-Yb alloys during isochronal aging *Scr. Mater.* **69** 477–80
- [68] Huang H, Wen S P, Gao K Y, Wang W and Nie Z R 2013 Age hardening behavior and corresponding microstructure of dilute Al-Er-Zr alloys *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **44** 2849–56
- [69] Wen S P, Gao K Y, Huang H, Wang W and Nie Z R 2014 Role of Yb and Si

- on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al-Zr alloys *J. Alloys Compd.* **599** 65–70
- [70] Gao H, Feng W, Wang Y, Gu J, Zhang Y, Wang J and Sun B 2016 Structural and compositional evolution of Al<sub>3</sub>(Zr,Y) precipitates in Al-Zr-Y alloy *Mater. Charact.* **121** 195–8
- [71] Yue X hua, Liu C fang, Liu H hua, Xiao S fen, Tang Z hua and Tang T 2018 Effects of hot compression deformation temperature on the microstructure and properties of Al–Zr–La alloys *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **25** 236–43
- [72] Zhang C, Yin D, Jiang Y and Wang Y 2019 Precipitation of L1 2 -phase nano-particles in dilute Al-Er-Zr alloys from the first-principles *Comput. Mater. Sci.* **162** 171–7
- [73] for Rare Earth and Strategic Metals I Rare earth prices in March 2020 | Institute for Rare Earths and Strategic Metals eV *Rare Earth Prices March 2020*
- [74] Novikov I I 1966 *Горячеломкость цветных металлов и сплавов* (Изд-во “Наука”)
- [75] Zhang L, Masset P J, Cao F, Meng F, Liu L and Jin Z 2011 Phase relationships in the Al-rich region of the Al-Cu-Er system *J. Alloys Compd.* **509** 3822–31
- [76] Zhang L G, Liu L B, Huang G X, Qi H Y, Jia B R and Jin Z P 2008 Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Er system *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **32** 527–34
- [77] Zhang L, Masset P J, Tao X, Huang G, Luo H, Liu L and Jin Z 2011 Thermodynamic description of the Al-Cu-Y ternary system *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **35** 574–9
- [78] Association C D 2018 Copper: Properties and Applications Copper: Properties and Applications 1–7
- [79] Li M and Zinkle S J 2012 Physical and mechanical properties of copper and copper alloys *Compr. Nucl. Mater.* **4** 667–90
- [80] P D 1992 CRC Handbook of Chemistry and Physics *J. Mol. Struct.* **268** 320

- [81] NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations, 2005 .
- [82] ASM International Committee 1990 Heat Treating of Aluminum *ASM Handbook, Vol. 4 Heat Treat.* **4** 841–79
- [83] Rakhmonov J, Liu K, Pan L, Breton F and Chen X G 2020 Enhanced mechanical properties of high-temperature-resistant Al–Cu cast alloy by microalloying with Mg *J. Alloys Compd.* **827** 154305
- [84] Gao L, Ou X, Ni S, Li K, Du Y and Song M 2019 Effects of  $\theta'$  precipitates on the mechanical performance and fracture behavior of an Al–Cu alloy subjected to overaged condition *Mater. Sci. Eng. A* **762** 138091
- [85] Milligan B K, Roy S, Hawkins C S, Allard L F and Shyam A 2020 Impact of microstructural stability on the creep behavior of cast Al–Cu alloys *Mater. Sci. Eng. A* **772** 138697
- [86] Li S, Zhang J, Yang J, Deng Y and Zhang X 2014 Influence of Mg contents on aging precipitation behavior of Al-3.5Cu-xMg alloy *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **27** 107–14
- [87] Wang S C and Starink M J 2005 Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys *Int. Mater. Rev.* **50** 193–215
- [88] Su R, Wang K, Yang Y, Qu Y and Li R 2020 Effect of Mg Content on the Microstructure and Corrosion Properties of Al-Cu-Mn Alloy *J. Mater. Eng. Perform.* **29** 1622–9
- [89] Pan X, Morral J E and Brody H D 2010 Predicting the Q-phase in Al-Cu-Mg-Si alloys *J. Phase Equilibria Diffus.* **31** 144–8
- [90] Ghosh K S 2019 Calorimetric studies of 2024 Al–Cu–Mg and 2014 Al–Cu–Mg–Si alloys of various tempers *J. Therm. Anal. Calorim.* **136** 447–59
- [91] Riani P, Arrighi L, Marazza R, Mazzone D, Zanicchi G and Ferro R 2004 Ternary Rare-Earth Aluminum Systems With Copper: A Review and a Contribution to Their Assessment *J. Phase Equilibria Diffus.* **25** 22–52
- [92] Raghavan V 2010 Al-Cu-Er (aluminum-copper-erbium) *J. Phase Equilibria*

- [93] Cacciamani G, Saccone A, De Negri S and Ferro R 2002 The Al-Er-Mg ternary system Part II: Thermodynamic modeling *J. Phase Equilibria* **23** 38–50
- [94] Okamoto H 2003 Al-Er (aluminum-erbium) *J. Phase Equilibria* **24** 277–277
- [95] Okamoto H 2008 Al-Y (Aluminum-Yttrium) *J. Phase Equilibria Diffus.* **29** 114–114
- [96] Liu S, Du Y, Xu H, He C and Schuster J C 2006 Experimental investigation of the Al-Y phase diagram *J. Alloys Compd.* **414** 60–5
- [97] Krachan T 2003 The Y–Cu–Al system **349** 134–9
- [98] Pozdniakov A V. and Barkov R Y 2018 Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **34** 1489–96
- [99] High Tech Materials. Rare earths and specialty metals market prices, 2003.
- [100] O.I. Zalutskaya, V.R. Ryabov, I.I. Zalutsky Dopov Akad Nauk A (1969), pp. 255-259.
- [101] Knipling K E, Dunand D C and Seidman D N 2006 Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys - A review *Int. J. Mater. Res.* **97** 246–65
- [102] Xu G F, Mou S Z, Yang J J, Jin T N, Nie Z R and Yin Z M 2006 Effect of trace rare earth element Er on Al-Zn-Mg alloy *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **16** 598–603
- [103] S F 1997 Impurity Diffusion of Scandium in Aluminium // Defect and Diffusion Forum 115–20
- [104] van Dalen M E, Karnesky R A, Cabotaje J R, Dunand D C and Seidman D N 2009 Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates *Acta Mater.* **57** 4081–9
- [105] Zhang Y, Gao K, Wen S, Huang H, Nie Z and Zhou D 2014 The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al<sub>3</sub>Er precipitate in

Al-Er binary alloy *J. Alloys Compd.*

- [106] Booth-Morrison C, Dunand D C and Seidman D N 2011 Coarsening resistance at 400°C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys *Acta Mater.* **59** 7029–42
- [107] Zhang Y, Gao H, Kuai Y, Han Y, Wang J, Sun B, Gu S and You W 2013 Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al-Zr alloys *Mater. Charact.* **86** 1–8
- [108] Karnesky R A S D N and D D C 2006 Creep of Al-Sc Microalloys with Rare-Earth Element Additions \_ Scientific 1035–40
- [109] Guo T B, Zhang F, Ding W W and Jia Z 2018 Effect of Micro-scale Y Addition on the Fracture Properties of Al–Cu–Mn Alloy *Chinese J. Mech. Eng. (English Ed.* **31**
- [110] Zhang X G, Mei F Q, Zhang H Y, Wang S H, Fang C F and Hao H 2012 Effects of Gd and Y additions on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys *Mater. Sci. Eng. A* **552** 230–5
- [111] Li M, Wang H, Wei Z and Zhu Z 2010 The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al-5 wt.% Cu based alloy *Mater. Des.* **31** 2483–7
- [112] Hua G, Ahmadi H, Nouri M and Li D 2015 Positive effect of yttrium on the reduction of pores in cast Al alloy *Mater. Chem. Phys.* **149** 140–4
- [113] Raghavan V 2010 Al-Er-Si (Aluminum-Erbium-Silicon) *J. Phase Equilibria Diffus.* **31** 44–5
- [114] Pukas S, Łasocha W and Gladyshevskii R 2009 Phase equilibria in the Er-Al-Si system at 873 K *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **33** 23–6
- [115] Zhang Y, Gu J, Tian Y, Gao H, Wang J and Sun B 2014 Microstructural evolution and mechanical property of Al-Zr and Al-Zr-Y alloys *Mater. Sci. Eng. A* **616** 132–40
- [116] Zedalis M S and Fine M E 1986 <1986-Precipitation and Ostwald Ripening in Dilute Al Base-Zr-V Alloys.pdf> **17** 2187–98
- [117] Chen Y C, Fine M E and Weertman J R 1990 Microstructural evolution and

- mechanical properties of rapidly solidified AlZrV alloys at high temperatures *Acta Metall. Mater.* **38** 771–80
- [118] Lee H, Seung Zeon Han, Hyuck Mo Lee and Lee Z H 1993 Coarsening behavior of L12 precipitates in melt-spun AlTiVZr alloys *Mater. Sci. Eng. A* **163** 81–90
- [119] Ryum N 1975 Precipitation in an Al-1.78 wt % Hf alloy after rapid solidification *J. Mater. Sci.* **10** 2075–81
- [120] Robson J D and Prangnell P B 2003 Modelling Al<sub>3</sub>Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys *Mater. Sci. Eng. A* **352** 240–50
- [121] Robson J D 2002 Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model *Mater. Sci. Eng. A* **338** 219–29
- [122] Zolotarevsky V S, Belov N A and Glazoff M V. 2007 *Casting Aluminum Alloys*
- [123] Zolotarevskii V S, Pozdnyakov A V. and Churyumov A Y 2012 Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al-Cu-Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation *Phys. Met. Metallogr.* **113** 1052–60
- [124] Pozdniakov A V., Zolotarevskiy V S and Mamzurina O I 2015 Determining hot cracking index of Al–Mg–Zn casting alloys calculated using effective solidification range *Int. J. Cast Met. Res.*
- [125] Mikhaylovskaya A V., Kishchik A A, Kotov A D, Rofman O V. and Tabachkova N Y 2019 Precipitation behavior and high strain rate superplasticity in a novel fine-grained aluminum based alloy *Mater. Sci. Eng. A* **760** 37–46
- [126] Mochugovskiy A, Tabachkova N and Mikhaylovskaya A 2019 Annealing induced precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystals in aluminum based alloy *Mater. Lett.* **247** 200–3
- [127] Kishchik A A, Mikhaylovskaya A V., Levchenko V S and Portnoy V K

- 2017 Formation of microstructure and the superplasticity of Al–Mg-based alloys *Phys. Met. Metallogr.* **118** 96–103
- [128] Zolotarevskiy V S, Dobrojinskaja R I, Cheverikin V V., Khamnagdaeva E A, Pozdniakov A V., Levchenko V S and Besogonova E S 2016 Evolution of the structure and mechanical properties of sheets of the Al–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr alloy due to deformation accumulated upon rolling *Phys. Met. Metallogr.* **117** 1163–9
- [129] Zolotarevskiy V S, Dobrozinskaya R I, Cheverikin V V., Khamnagdaeva E A, Pozdniakov A V., Levchenko V S and Besogonova E S 2017 Strength and substructure of Al–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr alloy sheets *Phys. Met. Metallogr.* **118** 407–14
- [130] Pozdniakov A V and Zolotarevskiy V S 2014 International Journal of Cast Metals Research Determining hot cracking index of Al-Si-Cu-Mg casting alloys calculated using effective solidification range Determining hot cracking index of Al-Si-Cu-Mg casting alloys calculated using effective solidification range
- [131] ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литейные ТУ-Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2000.
- [132] ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V.2. The Materials Information Company, 2010.
- [133] Lotfy A, Pozdniakov A V., Zolotarevskiy V S, Mohamed E, Abou El-Khair M T, Daoud A and Fairouz F 2019 Microstructure, compression and creep properties of Al-5%Cu-0.8Mn/5%B<sub>4</sub>C composites *Mater. Res. Express* **6** 0–10
- [134] ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. Стандартиформ, 2008.
- [135] ГОСТ Р-51834-2001. Прутки, прессованные из алюминиевых сплавов высокой прочности и повышенной пластичности. Технические условия. ИПК Изд-во стандартов, 2002.