

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

Халил Асмаа Мостафа Рабие

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ  
ПОСЛЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук,  
Солонин Алексей Николаевич, НИТУ «МИСиС»

Москва, 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

В последнее время бурное развитие получили аддитивные технологии производства изделий путем лазерного плавления порошков, в том числе из алюминиевых сплавов. Однако данные технологии предъявляют повышенные требования к свойствам обрабатываемых сплавов. В частности условия кристаллизации являются более жесткими в сравнении с традиционным литьем и приводят к развитию кристаллизационных трещин и направленному росту кристаллов, а сильно завышенная относительно ликвидуса температура расплава вызывает испарение легкоплавких компонентов сплава и отклонение от его номинального состава. С подобными проблемами можно столкнуться и в ряде других технологий, использующих лазерное воздействие для переплава части обрабатываемого материала: сварка, закалка с плавлением поверхности и др.

В то же время высокая скорость кристаллизации в процессе лазерной обработки сплавов дает дополнительные преимущества, а именно возможность формирования дисперсных структур, образование пересыщенных твердых растворов и метастабильных промежуточных фаз. Эти факторы необходимо учитывать при разработке и адаптации уже существующих сплавов для использования в технологиях с лазерным переплавом. Перспективными, но пока не получившими широкого распространения в аддитивных технологиях селективного сплавления, являются термически обрабатываемые сплавы высокой прочности на базе систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg. В связи с этим, актуальным является поиск решений вышеуказанных проблем: увеличение стойкости сплава к образованию и развитию трещин, формирование однородной мелкодисперсной структуры, обеспечение требуемого химического состава в конечном изделии.

### **Цель работы**

Целью работы является разработка решений по управлению кристаллизацией и формированием структуры в процессе лазерного переплава на примере сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg для снижения их склонности к образованию и развитию трещин, обеспечения перехода от столбчатой к равноосной мелкодисперсной структуре, получению после кристаллизации заданного химического состава сплава.

Для достижения поставленной цели в рамках данного исследования необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Изучить закономерности влияния малых добавок модифицирующих элементов на структурообразование в сплавах на основе систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg в процессе лазерного переплава.
2. Установить влияние температуры предварительного нагрева на структуру сплавов, после обработки лазером.
3. Изучить влияние предварительной гомогенизации на образование и развитие трещин в

процессе кристаллизации.

4. Изучить влияние лазерной обработки на изменение химического состава сплава и на основе полученных данных разработать рекомендации по обеспечению требуемого химического состава сплава после обработки.

5. На основе результатов исследования предложить новые составы и способы улучшения технологичности алюминиевых сплавов в процессе лазерного плавления.

**Актуальность работы подтверждается** участием автора в качестве исполнителя в поддержанных проектах, реализуемых по теме исследования:

1. Комплексный проект по созданию высокотехнологичного производства по теме: "Создание материалоеффективного производства порошков алюминиевых сплавов и разработка аддитивных технологий изготовления деталей систем управления авиационной техники". Договор с Министерством образования и науки РФ №03.G25.31.0266 от 28 апреля 2017 г.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что легирование Ti, В и/или Sc, Zr сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg приводит к существенному измельчению зеренной структуры зоны лазерного плавления, повышению ее однородности и подавлению формирования зоны столбчатых кристаллов, что в свою очередь уменьшает количество кристаллизационных и ликвационных трещин. Наибольшая эффективность достигается при использовании высоких концентраций указанных элементов более 2 и 0,4 масс% Ti и В, соответственно, и 0,3 масс. % Sc и 0,5% Zr, что делает сплавы перспективными для аддитивного производства.

2. Показано, что совместное использование подогрева во время поверхностного лазерного плавления, в сочетании с использованием модификаторов зерна (Al) для сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg, позволяет полностью подавить образование зоны столбчатых кристаллов и увеличить трещиностойкость в процессе кристаллизации зон лазерного плавления, за счет выравнивания скоростей зарождения кристаллов (Al) из-за направленного теплоотвода на границе с основным металлом, и гетерогенного зарождения в центре расплавленного объема.

3. Выявлено, что растворение легкоплавких неравновесных фаз в процессе гомогенизационного отжига слитков уменьшает число потенциальных мест для образования трещин и приводит к значительному снижению их числа после лазерного плавления.

#### **Практическая значимость**

1. Разработан комплекс решений для получения однородной мелкозернистой структуры в зоне лазерного плавления свободной от трещин: модифицирование сплава добавками инициирующими гетерогенное зарождение кристаллов (Al) – Ti, В и Sc, Zr и эвтектикообразующими элементами Fe, Ni, Si; использование подогрева до температур не ниже 400 °С в процессе поверхностного лазерного плавления; проведение гомогенизации перед лазерным плавлением; увеличение содержания легкоплавких элементов в сплаве для компенсации их угара в процессе лазерного плавления.

2. Предложены составы новых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu, обеспечивающих формирование однородной структуры после поверхностного лазерного плавления: 7075-TiB-4Si, 7075-FeNiTiBCo, 7020-

3Ti-0.6B, 12Zn2.5Mg1.5Cu-TiB и имеющих перспективы применения в аддитивном производстве.

### **Методы исследования**

Исследуемые базовые и модифицированные алюминиевые сплавы были приготовлены в электрической печи сопротивления в графито-шамотных тиглях с использованием чистого алюминия и лигатурных сплавов. Поверхностное лазерное плавление (ПЛП) образцов проводили с использованием лазерной установки импульсно-периодического действия МУЛ-1-М-200 с различными параметрами. Полученные зоны лазерного плавления (ЗЛП) были исследованы и оптимизированы путем изменения параметров обработки. В ходе работы использовали различные современные аналитические методы, включая сканирующую электронную микроскопию (SEM), энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию (EDX), световую микроскопию (OM), рентгеновскую дифракцию (XRD) и дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC). Механические свойства сплавов были оценены с помощью одноосного растяжения и испытания на твердость по Виккерсу.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния Ti, B, Sc, Zr на структуру зон лазерного плавления сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg;
2. Закономерности влияния подогрева в процессе поверхностного лазерного плавления и предварительного гомогенизационного отжига на однородность структуры зон лазерного плавления и склонность к образованию трещин в сплавах систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg;
3. Методика повышения однородности структуры зон лазерного плавления и снижения склонность к образованию трещин в сплавах систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg в процессе поверхностного лазерного плавления.

### **Личный вклад:**

Основные результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии. Автор самостоятельно занимался постановкой задач, организацией экспериментов, анализом полученных результатов и формулированием выводов. Автором подготовлены основные публикации по теме диссертации.

### **Апробация работы**

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на XX Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых, г. Екатеринбург, 3-7 февраля, 2020; 10th EEIGM international Conference on Advanced Materials Research (2019), Moscow, Russia

### **Публикации:**

Основные результаты диссертации представлены в 4 статьях в научных высокорейтинговых журналах, входящих в список ВАК, 2 докладах на российских и международных научных конференциях.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи работы, обоснована ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** проведен анализ литературы о различных областях применения лазерных процессов, их преимуществах и ограничениях, а также о наиболее распространенных материалах, используемых для лазерной обработки. Проанализировано влияние параметров процесса и температуры платформы построения на формирование структуры сплавов Al. Также рассмотрена роль значения эффективного интервала кристаллизации (ЭИК) в растрескивании при затвердевании и влияние второстепенных и основных элементов на микроструктуру и механические свойства. Описаны существующие в настоящее время технологии аддитивного производства, их особенности, преимущества и недостатки. Кроме того, установлены основные причины образования кристаллизационных трещин, пористости, анизотропии свойств и высоких термических напряжений при аддитивном производстве сплавов Al, а также основы выбора систем легирования на основе алюминия, предназначенных для аддитивного производства.

**Во второй главе** на основе анализа литературы и поставленных в работе задач выбраны объекты и методы расчетных и экспериментальных исследований. В соответствии с целью исследования были выбраны высокопрочные алюминиевые сплавы (Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg). В качестве модифицирующих элементов в сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu были добавлены Ti, B, Sc, Zr, Fe, Ni, Co и Si, а системы Al-Cu-Mg - элементы Ti, B, Sc, Zr и Cr, содержание которых варьировали в широком диапазоне. Соответствующее количество элементов-модификаторов выбирали с помощью программного обеспечения ThermoCalc™. Программа ThermoCalc с базой данных TCAL4 (Thermo-Calc Software, Стокгольм, Швеция) была использована для прогнозирования фазовых диаграмм, образующихся фаз, температур превращений и эффективных интервалов кристаллизации, которые считаются основным критерием для прогнозирования восприимчивости к горячему растрескиванию.

Плавление сплавов проводили в электрической печи сопротивления с использованием чистого алюминия, магния, цинка и легатурных сплавов Al-10%Mn, Al-3,5%Zr, Al-2%Sc, Al-5%Ti-1%B, Al-10%Cr, Al-53,5%Cu, Al-10%Fe, Al-10%Ni и Al-12%Si. Сплавы были залиты в водоохлаждаемую медную форму с внутренними размерами 65×35×20 мм при скорости охлаждения во время заливки 15 К/с. Для определения химического состава отлитых слитков использовали энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ (EDX). Химические составы исследуемых сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg, полученные в результате EDX-анализа, приведены в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав (по данным EDX), расчетный ЭИК, твердость и средний размер зерна исследованных сплавов в литом состоянии. Далее по тексту перед обозначением сплава верхним индексом будет указан номер из данной таблицы, например, <sup>1</sup>7075-st.

No.	Обозначение сплава	Содержание легирующих компонентов, масс. %														ЭИК, °C	Тверд ость, HV	Размер зерна, мкм
		Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Sc	Zr	Ti	B	Fe	Ni	Co	Si	Al			
	B95 (ГОСТ 4784-2019)	5 – 7.3	1.8 - 2.8	1.4 - 2	0.1-0.25	0.2-0.6			0.05		0.5	0.1		0.5				
1	<sup>1</sup> 7075-st	7.2 ± 0.3	2 ± 0.2	1.4	0.28	0.29	--	--	--	--	--	--	--	--	Bal.	150	129 ± 5	272 ± 20
2	<sup>2</sup> 7075-ScZr	7.1 ± 0.3	2.4 ± 0.1	1.5	0.29	0.28	0.28	0.41	--	--	--	--	--	--	Bal.	135	142 ± 4	12±1
3	<sup>3</sup> 7075-TiB	6.9 ± 0.2	2.2 ± 0.1	1.45	0.27	0.29	--	--	1	0.2	--	--	--	--	Bal.	139	139 ± 5	23±2
4	<sup>4</sup> 7075-FeNi	7	2.1	1.3	0.27	0.3	--	--	--	--	0.96	0.98	--	--	Bal.	131	157 ± 9	250±31
5	<sup>5</sup> 7075-FeNiCo	7	2.5	1.5	0.3	0.3	--	--	--	--	0.99	1	0.5	--	Bal.	125	190 ± 4	237±74
6	<sup>6</sup> 7075-FeNiTiBCo	6.7	1.9	1.3	0.28	0.3	--	--	0.6	0.2	0.92	0.9	0.48	--	Bal.	126	178± 8	29±7
7	<sup>7</sup> 7075-TiB-0.1Zr	6.64	2.16	1.2	0.24	0.28	--	0.12	0.42	0.084	--	--	--	--	Bal.		122 ± 5	22±1
8	<sup>8</sup> 7075-TiB-0.2Zr	6.23	2.16	1.2	0.3	0.25	--	0.25	0.49	0.095	--	--	--	--	Bal.	130	128 ± 2	23±2
9	<sup>9</sup> 7075-TiB-0.5Zr	6.63	2.18	1.2	0.26	0.22	--	0.5	0.49	0.095	--	--	--	--	Bal.		136 ± 2	25±3
10	<sup>10</sup> 7075-2Si	7.3	1.8	1.4	0.28	0.3	--	--	--	--	--	--	1.8	Bal.	210	135±3	242±90	
11	<sup>11</sup> 7075-ScZr-2Si	7.1	1.6	1.7	0.3	0.3	0.23	0.44	--	--	--	--	1.7	Bal.	215	136±5	12±3	
12	<sup>12</sup> 7075-TiB-2Si	7	1.81	1.6	0.3	0.3	--	--	1.2	0.51	--	--	1.7	Bal.	180	138±4	21±6	
13	<sup>13</sup> 7075-4Si	6.4	2.2	1.1	0.3	0.23	--	--	--	--	--	--	4	Bal.	145	125 ± 3	297±90	
14	<sup>14</sup> 7075-ScZr-4Si	6.4	1.9	1	0.29	0.3	0.29	0.4	--	--	--	--	4.2	Bal.	140	135 ± 4	19±4	
15	<sup>15</sup> 7075-TiB-4Si	6.7	1.8	1.2	0.26	0.3	--	--	1	0.2	--	--	3.9	Bal.	140	131 ± 5	29±8	
16	<sup>16</sup> 7020-st.	4.5	1.43	--	0.27	0.28	--	0.28	--	--	--	--	--	Bal.	160	100± 4	188±15	
17	<sup>17</sup> 7020-0.5Ti-0.1B	4.45	1.36	--	0.3	0.28	--	0.28	0.5	0.1	--	--	--	Bal.		115 ± 7	19±2	
18	<sup>18</sup> 7020-2Ti-0.4B	4.41	1.4	--	0.3	0.28	--	0.28	1.81	0.36	--	--	--	Bal.	120	131 ± 3	17±1	
19	<sup>19</sup> 7020-3Ti-0.6B	4.5	1.4	--	0.3	0.2	--	0.2	2.8	0.56	--	--	--	Bal.		145 ± 2	15±1	
.	Д16 (ГОСТ 4784-2019)	0.25	1.2-1.8	3.8-4.9	0.1	0.3-0.9	--	--	0.15	--	0.5	--	--	0.5	Bal.			
20	<sup>20</sup> 2024-st	--	1.2	4.2	--	1.04	--	--	--	--	--	--	--	Bal	117	116± 3	361±66	
21	<sup>21</sup> 2024-ScZr	--	1.4	3.5	--	0.99	0.27	0.41	--	--	--	--	--	Bal	108	124± 7	26±2	
22	<sup>22</sup> 2024-TiB	--	1.44	3.9	--	1.08	--	--	1.08	0.21	--	--	--	Bal	105	128 ± 3	23±2	
23	<sup>23</sup> 2024-Cr	--	1.4	4.09	0.72	0.9	--	--	--	--	--	--	--	Bal	104	122±2	118±16	
24	<sup>24</sup> 2Cu	--	--	2.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	Bal	77	--	--	
25	<sup>25</sup> 4Cu	--	--	3.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	Bal	82	--	--	
26	<sup>26</sup> 7.5Cu	--	--	7.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	Bal	57	--	--	
27	<sup>27</sup> 2.5Zn1Mg1.5Cu	2.5 ± 0.2	1.3	1.5	0.29	0.27	--	--	--	--	--	--	--	Bal.	160	--	--	
28	<sup>28</sup> 2.5Zn1Mg1.5Cu-ScZr	2.3 ± 0.1	0.9 ± 0.2	1.47	0.3	0.29	0.23	0.45	--	--	--	--	--	Bal.	180	--	--	
29	<sup>29</sup> 2.5Zn1Mg1.5Cu-TiB	2.4 ± 0.1	1.03± 0.02	1.48	0.25	0.24	--	--	1	0.2	--	--	--	Bal.	170	--	--	
30	<sup>30</sup> 12Zn2.5Mg1.5Cu	12.2 ± 0.14	2.5 ± 0.1	1.49	0.28	0.28	--	--	--	--	--	--	--	Bal.	140	--	--	
31	<sup>31</sup> 12Zn2.5Mg1.5Cu-ScZr	12 ± 0.3	2.5 ± 0.1	1.46	0.25	0.3	0.28	0.4	--	--	--	--	--	Bal.	126	--	--	
32	<sup>32</sup> 12Zn2.5Mg1.5Cu-TiB	12.6 ± 0.1	2.3 ± 0.1	1.5	0.27	0.25	--	--	1	0.2	--	--	--	Bal.	130	--	--	

Для проведения ПЛП с помощью электроэрозионного станка из слитков были вырезаны образцы толщиной 1,5-2 мм. Критические температуры сплавов были определены методом дифференциального термического анализа на калориметре Setaram Labsys. Перед ПЛП вырезанные образцы были подвергнуты механической шлифовке и полировке на станке Struers LaboPol-5 по стандартной методике, а затем обработаны 10%-ным водным раствором NaOH и 15%-ным водным раствором HNO<sub>3</sub>. После удаления оксидной пленки и осветления поверхности проводили промывку в проточной воде и сушку для удаления влаги. ПЛП исследуемых сплавов проводили на импульсной лазерной установке (МУЛ-1-М-200), оснащенной периодическим импульсным Nd: YAG лазером с длиной волны излучения 1064 нм. Фокусное расстояние составляло 10 см. В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Параметры процесса были выбраны для обеспечения максимальной энергии импульса и объема зоны проплавления, но при этом предотвращения разбрызгивания расплава (табл.2). На поверхности образцов с помощью лазерного плавления получали ЗЛП разной конфигурации – одиночные не перекрывающиеся ЗЛП получали после воздействия одиночными точечными импульсами, после серии воздействия одиночных импульсов с перекрытием были сформированы ЗЛП треков с одиночным, двойным и тройным проходом, а также ЗЛП областей поверхности квадратной формы с размерами 10×10 и 5×5 мм<sup>2</sup>. ПЛП проводили при комнатной температуре и с подогревом. Использованные схемы обработки поверхности исследованных сплавов, а также схемы вырезки образцов для исследования структуры полученных ЗЛП представлены на рис. 1

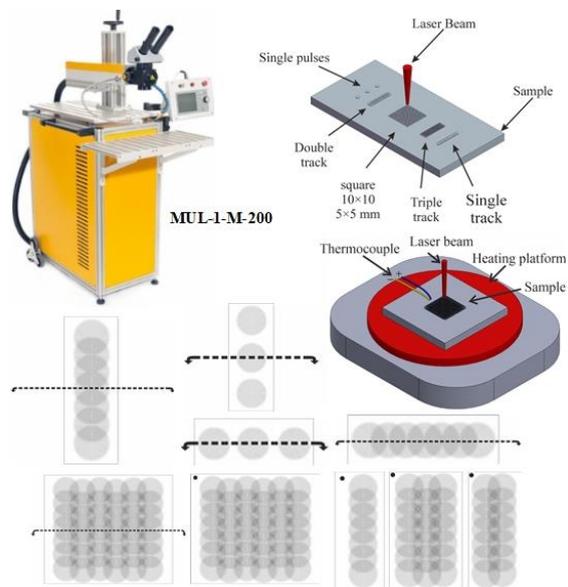


Рис. 1 Схема проведения ПЛП на установке МУЛ-1-М-200

Таблица 2 Параметры ПЛП исследованных сплавов

Сплав (основа, номер из табл.1)	Напряжение, В	Длительность импульса, мс	Скорость перемещения образца, мм/с	Частота, Гц	Перекрытие, мм
7075-(TiB, ScZr, Si), [1-3, 7-15]	300	12	1 для треков; 8 для обработки одиночными неперекрывающимися импульсами	5	0.15
7020-(TiB), [16-19]					
7075-FeNi, [4-6]	13				
2024-(TiB, ScZr, Cr), [20-23]	12				
x-Cu, [24-26]	310	10			

Микроструктура литых образцов и образцов после ПЛП (в исходном и гомогенизированном состояниях) была исследована с помощью светового микроскопа Zeiss Axiovert 200 MMAT и растрового электронного микроскопа Tescan-VEGA3. Методом случайных секущих на полученных структурах определяли средний размер зерна (ГОСТ 5639-82). Температуру основного (базового) металла (БМ) в процессе ПЛП измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары (К тип) и аналого-цифрового преобразователя с записью данных на компьютере с частотой 5 кГц. ПЛП с

подогревом проводили в диапазоне температур от 150 до 450°C. Термообработку образцов проводили в электропечи "Nabertherm" с погрешностью  $\pm 5$  °C. Отливки подвергали гомогенизационному отжигу в соответствии с данными ДСК анализа. На машине для определения твердости по Виккерсу измеряли значения микротвердости зоны лазерного плавления (ЗЛП) при нагрузке 25 г и выдержке 15 с. Измерение микротвердости проводили на твердомере HVD-1000AP (Wolpert Wilson Instruments) с нагрузкой 25 гс и выдержкой 15 с. Твердость HV5 определяли с нагрузкой 500 гс и выдержкой 10 с. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Zwick / Roell Z250.

В главе 3 проведен анализ влияния модифицирующих элементов на эффективный

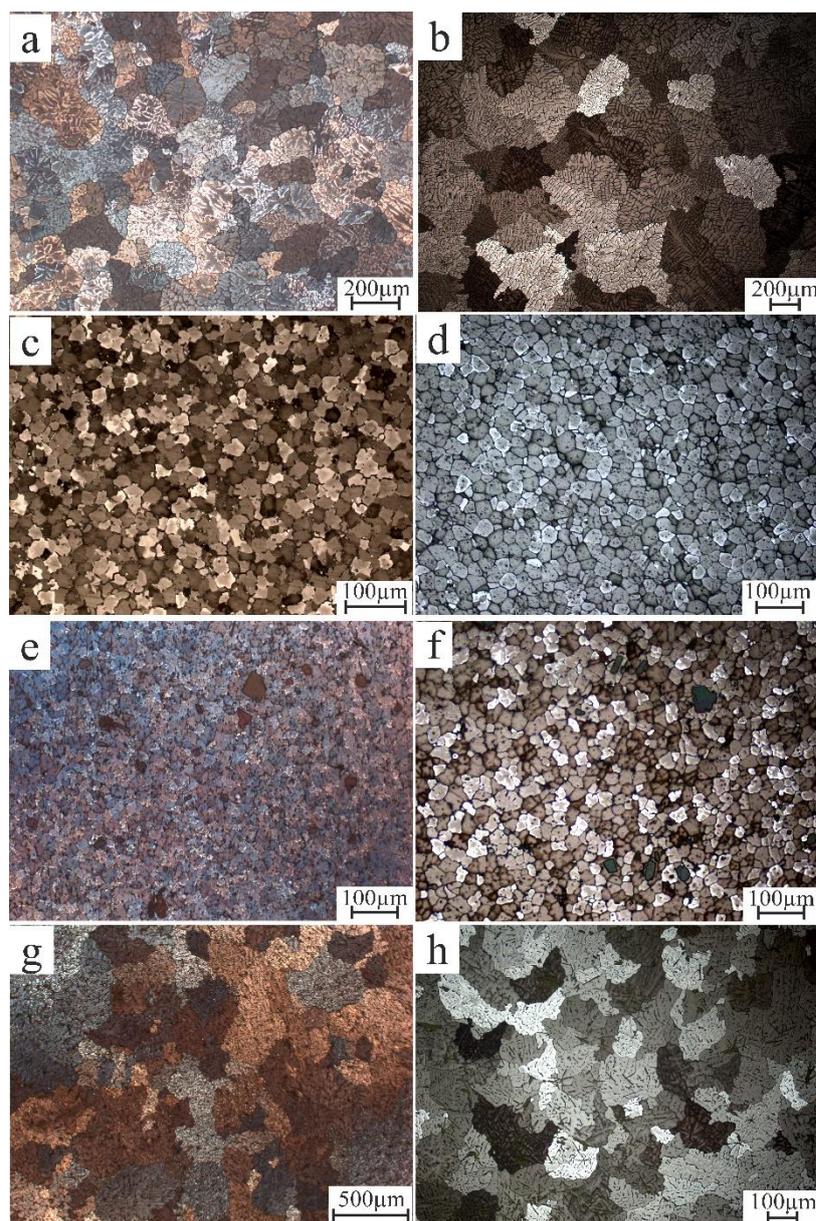


Рисунок 2 Микроструктура литых сплавов (световая микроскопия): базовых сплавов (a) <sup>1</sup>7075-st, (b) <sup>20</sup>2024-st и модифицированных сплавов (c) <sup>2</sup>7075-ScZr, (d) <sup>21</sup>2024-ScZr, (e) <sup>3</sup>7075-TiB, (f) <sup>22</sup>2024-TiB, (g) <sup>4</sup>7075-FeNi и (h) <sup>23</sup>2024-Cr.

интервал кристаллизации (ЭИК), микроструктуру в литом состоянии и твердость сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg. Изучены особенности микроструктуры и дефектов, сформировавшиеся в условиях быстрого затвердевания в ходе ПЛП. Основной целью модифицирования сплавов являлось измельчение зеренной структуры во время литья и ПЛП, предотвращение формирования зоны столбчатых кристаллов и образования трещин и, как следствие, улучшение механических свойств. Как было показано ранее в работе Логиновой И.С. [Исследование формирования структуры в процессе лазерной обработки алюминиевых сплавов, предназначенных для аддитивных технологий, дисс. к.т.н., 2019, МИСиС] на примере сплавов различных систем, что добавки Ti, В и Sc, Zr позволяет значительно измельчить структуру ЗЛП.

Поэтому на первом этапе работы сплавы <sup>1</sup>7075-st и <sup>20</sup>2024-st были модифицированы добавками 0,3Sc-0,4Zr и 1Ti-0,2В. Кроме того, сплав <sup>1</sup>7075-st был модифицирован 1Fe-1Ni, а сплав <sup>20</sup>2024-st добавкой 0,7Cr. По результатам расчетов в программе ThermoCalc, ЭИК

базовых сплавов  ${}^17075\text{-st}$  и  ${}^{20}2024\text{-st}$  после модифицирования снижается на 10-20 °С (табл. 1).

Микроструктура литых сплавов  ${}^17075\text{-st}$  (рис. 2а) и  ${}^{20}2024\text{-st}$  (рис. 2б) состоит из крупных дендритов со средним размером зерна около 272 мкм. Добавление Sc, Zr в сплавы  ${}^27075\text{-ScZr}$ ,  ${}^{21}2024\text{-ScZr}$  (рис. 2с,д) и Ti, В в сплавы  ${}^37075\text{-TiB}$ ,  ${}^{22}2024\text{-TiB}$  (рис. 2е,ф) изменило крупнозернистую дендритную структуру на мелкую недендритную равноосную структуру со средним размером зерна 12-25 мкм (рис. 2с,д). Sc и Zr образуют частицы  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  плохо растворимые в матрице (Al), а Ti, В растворимые частицы  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и нерастворимые частиц  $\text{TiB}_2$ .

Данные частицы служат местами зарождения (Al) матрицы во время кристаллизации, что приводит к образованию мелких зерен. При добавлении 1Fe-1Ni в сплав  ${}^47075\text{-FeNi}$  образовались крупные дендритные зерна со средним размером  $250 \pm 31$  мкм (рис. 2г), а также эвтектические фазы интерметаллида  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Fe})$ . При добавлении 0,7Cr в сплав  ${}^{23}2024\text{-Cr}$  наблюдалась дендритная структура с уменьшением размера зерна примерно в 3 раза по сравнению с базовым сплавом, около  $118 \pm 16$  мкм (рис. 2h), что объясняется образованием частиц  $\text{Al}_7\text{Cr}$  и влиянием Cr на замедление роста зерен (Al). В структуре литых сплавов по границам зерен и в междендритных областях можно обнаружить неравновесные низкотемпературные фазы эвтектического происхождения.

Сплав	HV	Сплав	HV
${}^17075\text{-st}$	$129 \pm 5$	${}^{20}2024\text{-st}$	$116 \pm 3$
${}^27075\text{-ScZr}$	$142 \pm 4$	${}^{21}2024\text{-ScZr}$	$124 \pm 7$
${}^37075\text{-TiB}$	$139 \pm 5$	${}^{22}2024\text{-TiB}$	$128 \pm 3$
${}^47075\text{-FeNi}$	$157 \pm 9$	${}^{23}2024\text{-Cr}$	$122 \pm 2$

Было установлено, что твердость базового сплава  ${}^17075\text{-st}$   $129 \pm 5$  HV возрастает при добавлении ScZr и TiB до  $142 \pm 4$  HV и  $139 \pm 5$  HV, соответственно, из-за эффекта измельчения зерна и образования включений  $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{TiB}_2$ , которые препятствуют движению дислокаций. Наконец, добавление

1Fe-1Ni в сплав  ${}^47075\text{-FeNi}$  увеличивает твердость до  $157 \pm 9$  HV.

В литом базовом сплаве  ${}^{20}2024\text{-st}$  значение твердости составляло  $116 \pm 3$  HV. Добавление ScZr и TiB увеличивает значения твердости до  $124 \pm 7$  HV и  $128 \pm 3$  HV, соответственно. Добавка 0,7Cr в сплав  ${}^{23}2024\text{-Cr}$  незначительно увеличивает твердость до  $122 \pm 2$  HV, что связано с измельчением микроструктуры и образованием интерметаллидов  $\text{Al}_7\text{Cr}$ .

Анализ структуры ЗЛП после ПЛП образцов сплавов на основе  ${}^17075\text{-st}$  и  ${}^{20}2024\text{-st}$  выявил множество ликвационных и кристаллизационных трещин (рис. 3).

Модифицирование сплавов  ${}^17075\text{-st}$  и  ${}^{20}2024\text{-st}$  ScZr (рис. 3с,д) и TiB (рис. 3е,ф) уменьшило количество трещин в ЗЛП, из-за наличия гетерогенных центров зарождения, присутствие которых подавляет образование столбчатых зерен во время ускоренного затвердевания и измельчает зеренную структуру, однако не решило проблему трещинообразования целиком. Добавление 1Fe-1Ni в сплав  ${}^47075\text{-FeNi}$  (рис. 3г) и 0,7Cr в сплав  ${}^{23}2024\text{-Cr}$  (рис. 3h) тоже не позволило предотвратить образование трещин во время ПЛП.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что добавки Sc, Zr, а также Ti, В эффективно измельчают зерно (Al) в сплавах на базе  ${}^17075\text{-st}$  и  ${}^{20}2024\text{-st}$  как в литом состоянии, так и после ПЛП, уменьшая его в 15-30 раз. Добавление эвтектикообразующих элементов 1Fe-1Ni в сплав  ${}^47075\text{-FeNi}$  и 0,7Cr в сплав  ${}^{23}2024\text{-Cr}$  измельчает зерно литого сплава всего в 1,5-3

раза. Структура ЗЛП всех сплавов содержит трещины кристаллизационного и ликвационного происхождения.

Возможной причиной почему сплавы в литом состоянии малопригодны для ПЛП, является

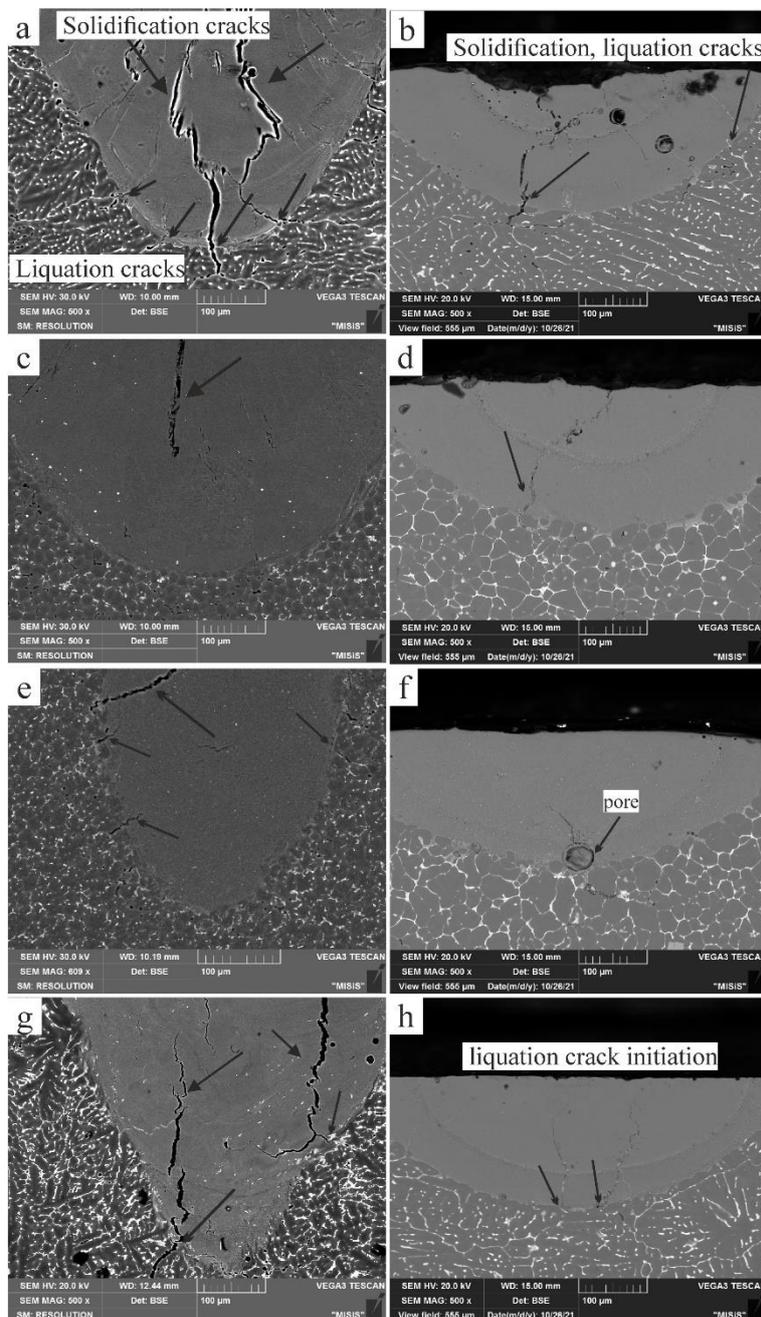


Рисунок 3. СЭМ-микрофотографии (поперечное сечение) ЗЛП литых базовых сплавов (а)  $^{17}075\text{-st}$ , (б)  $^{20}2024\text{-st}$  и модифицированных сплавов (с)  $^{27}075\text{-ScZr}$ , (д)  $^{21}2024\text{-ScZr}$ , (е)  $^{37}075\text{-TiB}$ , (ф)  $^{22}2024\text{-TiB}$ , (г)  $^{47}075\text{-FeNi}$  и (h)  $^{23}2024\text{-Cr}$ . Примечание; (а,с,е,г) сечение одиночного импульса, и (б,д,ф,h) сечение трека.

кристаллизацию после ПЛП и получить однородную и стабильную структуру ЗЛП. По данным ДСК и анализа литературы, для сплавов на базе  $^{17}075\text{-st}$  был выбран режим гомогенизации  $460^{\circ}\text{C}$ , 3ч. На гомогенизированных образцах были получены ЗЛП в виде треков. Количество и размер образовавшихся трещин в базовом сплаве  $^{17}075\text{-st}$  уменьшилось (рис. 4а,а'). Структура ЗЛП имеет крупное зерно, растущее эпитаксиально от БМ по направлению к оси ЗЛП (в направлении от

наличие в их структуре некоторого количества неравновесных фаз, которые, как считается, могут быть источником трещин, зарождающихся и распространяющихся из-за оплавления этих фаз и термомеханических условий и особенностей затвердевания.

Поэтому, с целью контроля образования ликвационных и кристаллизационных трещин необходимо проведение гомогенизационного отжига для растворения неравновесных фаз и достижения равномерного распределения легирующих элементов.

В главе 4 изучено влияние гомогенизационного отжига и дополнительного легирования для улучшения исследуемых сплавов. Представлены некоторые решения для устранения нежелательных проблем, таких как столбчатая микроструктура и образование трещин. Гомогенизационный отжиг сплавов проводили перед процессом ПЛП для достижения равномерного распределения легирующих элементов и растворения неравновесных фаз, чтобы уменьшить их вредное влияние на

ускоренного в сторону БМ теплоотвода) с образованием ликвационных трещин, начинающихся от БМ и распространяющихся вдоль границ зерен.

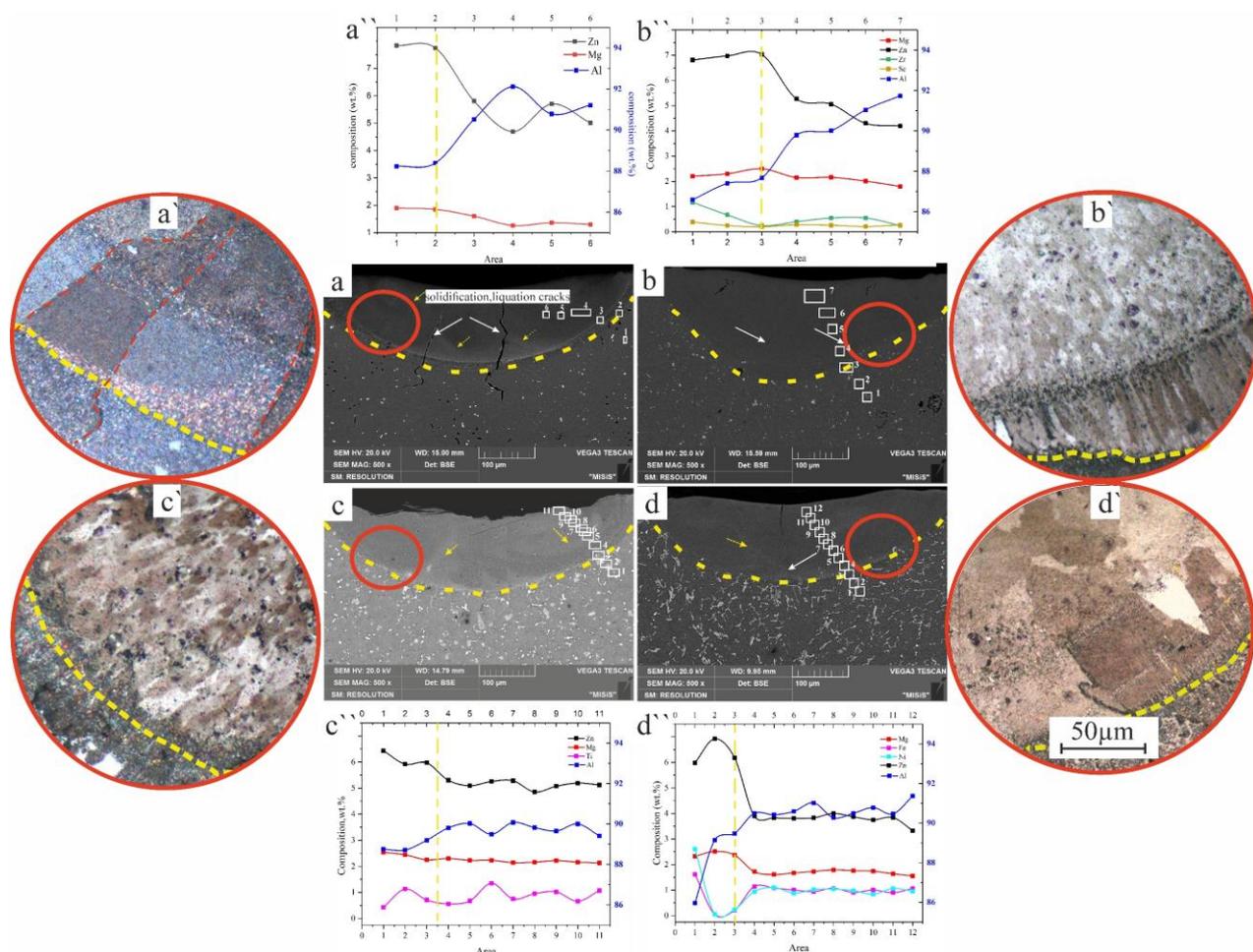


Рисунок 4. Микроструктура и распределение легирующих элементов в поперечном сечении ЗЛП гомогенизированных сплавов: базовый сплав  ${}^17075\text{-st}$  (a, a', a''); модифицированные сплавы:  ${}^27075\text{-ScZr}$  (b, b', b''),  ${}^37075\text{-TiB}$  (c, c', c'') и  ${}^47075\text{-FeNi}$  (d, d', d'').

Анализ распределения легирующих элементов в ЗЛП базового сплава  ${}^17075\text{-st}$  (рис. 4 a'') показал, что эти зоны имеют неоднородный состав из-за испарения и окисления основных легкоплавких элементов Mg и Zn во время ЗЛП. Наблюдается сильное снижение, а также перепады концентрации этих элементов при переходе от БМ к ЗЛП. Таким образом, это может привести к нестабильности структуры ЗЛП и значительному снижению механических свойств. Добавление Sc+Zr оказало существенное влияние на ЗЛП гомогенизированных образцов, где крупнозернистая структура была подавлена, а ЗЛП разделилась на зону столбчатых зерен и мелких равноосных зерен (рис. 4 b'). Столбчатые зерна формируются на границе БМ и эпитаксиально растут в направлении, противоположном направлению теплового потока, затем в центре ЗЛП формируются мелкие равноосные зерна. Образование мелких равноосных зерен может быть связано с частицам  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ , которые способствуют гетерогенному зарождению матрицы (Al) во время кристаллизации, а также закрепляют границы зерен, увеличивая сопротивление их миграции. Анализ распределения элементов показал, что также как и в базовом сплаве происходит уменьшение концентрации Zn и Mg, однако распределение элементов вдоль ЗЛП более однородное (рис. 3 b'').

В сплаве  ${}^37075\text{-TiB}$  структура ЗЛП трансформировалась в ультрамелкие и однородные зерна и очень тонкую зону столбчатых зерен на границе БМ (рис. 4 с'). Благодаря влиянию Ti и B на гетерогенное зарождение и измельчение зерен (Al), в конечном итоге исключается образование трещин во время ПЛП. Распределение элементов вдоль ЗЛП более равномерное по сравнению со стандартным сплавом (рис. 4 с''). Количество испарившихся Zn и Mg значительно снизилось, содержание выгоревшего Zn составило около 1%, содержание Mg в ЗЛП изменилось незначительно.

В сплаве  ${}^47075\text{-FeNi}$  в ЗЛП не было выявлено существенных отличий от зеренной структуры базового сплава, кроме образования равноосных зерен в центре ЗЛП на последней стадии кристаллизации (рис. 4 d'). Это связано с тем, что Fe и Ni не способствуют гетерогенному зарождению (Al) во время затвердевания. В процессе ПЛП наблюдали сильное испарение и ликвацию Zn и Mg, однако, несмотря на большое количество испарившихся Zn и Mg, наблюдается более равномерное распределение элементов в ЗЛП (рис. 4 d'').

Твердость ЗЛП гомогенизированных сплавов сохранилась на уровне твердости БМ соответствующих сплавов (см. табл. 1) и была равна  $143\pm 3$ ,  $131\pm 5$ , and  $158\pm 4$  HV для сплавов  ${}^27075\text{-ScZr}$ ,  ${}^37075\text{-TiB}$ ,  ${}^47075\text{-FeNi}$ , соответственно.

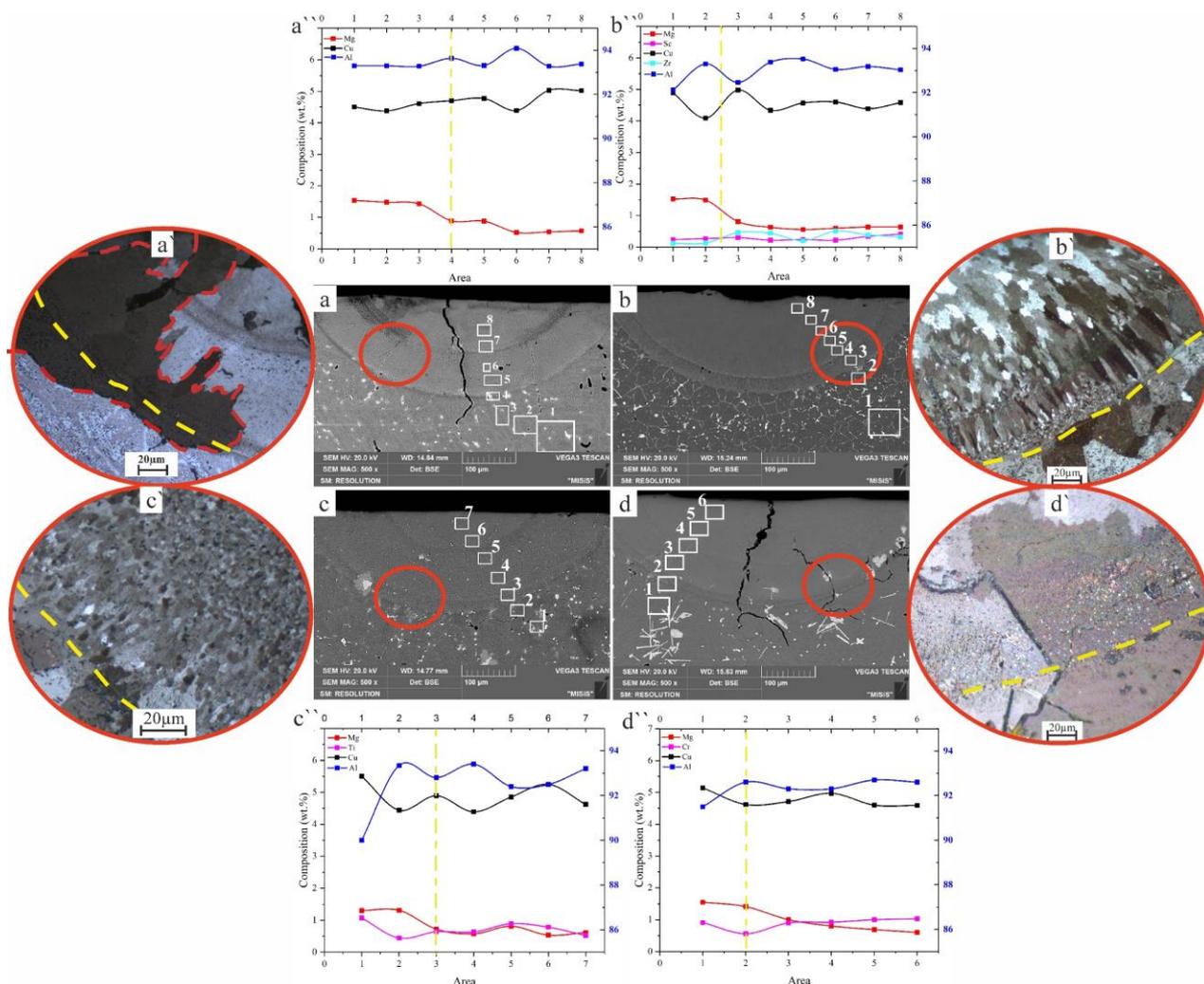


Рисунок 5. Микроструктура и распределение легирующих элементов в поперечном сечении ЗЛП гомогенизированных сплавов: базовый сплав  ${}^{20}2024\text{-st}$  (a, a', a''); модифицированные сплавы:  ${}^{21}2024\text{-ScZr}$  (b, b', b''),  ${}^{22}2024\text{-TiB}$  (c, c', c'') и  ${}^{23}2024\text{-Cr}$  (d, d', d'').

Образцы базового и модифицированных сплавов 2024 перед ПЛП были гомогенизированы при 480 °С, 20 ч для наибольшего растворения неравновесных фаз  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. На поверхности образцов были получены ЗЛП в виде треков. Так же как и в случае сплавов на базе 7075, структура ЗЛП модифицированных сплавов с Sc, Zr и Ti, В была без трещин (рис. 5 b,c) и состояла из зоны ультрамелких зерен на границе БМ, зоны тонких столбчатых зерен и мелких равноосных зерен, сформированных в центре ЗЛП благодаря эффекту гетерогенного зарождения на частицах Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) и Al<sub>3</sub>Ti.

ЗЛП гомогенизированного сплава <sup>23</sup>2024-Cr имеет ту же структуру, как и ЗЛП литых образцов, однако при этом количество и размер трещин значительно уменьшились, хотя все еще присутствовали.

Из анализа распределения элементов по БМ и ЗЛП на рисунке 5 видно, что снижение концентрации Mg в ЗЛП было одинаковым для всех сплавов, примерно на 0,7-0,8 масс.% из-за испарения Mg во время ПЛП. Другие элементы были равномерно распределены в ЗЛП.

По сравнению с БМ твердость ЗЛП в сплаве 2024-st снизилась на 10 единиц и составила 106 ± 2 HV. Этот факт можно объяснить испарением Mg. Твердость ЗЛП модифицированных сплавов <sup>21</sup>2024-ScZr и <sup>22</sup>2024-TiВ, несмотря на уменьшение концентрации Mg, была выше, чем у БМ, около 149±4 HV и 149±5 HV, соответственно, благодаря действию модифицирующих элементов, которые измельчают зерна (Al), и формированию структуры без трещин. Хотя в ЗЛП сплава <sup>23</sup>2024-Cr присутствовали трещины, ее твердость возросла по сравнению с твердостью БМ примерно на 15 единиц до 130±2 HV.

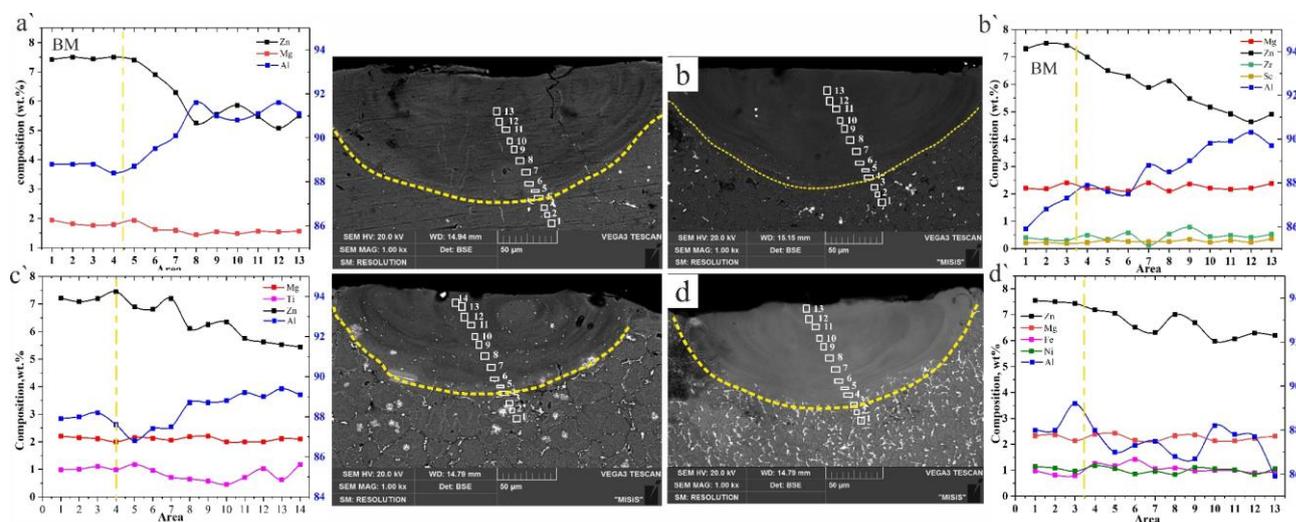


Рисунок 6. Микроструктура и распределение легирующих элементов в поперечном сечении ЗЛП (НЛП) гомогенизированных сплавов: базовый сплав <sup>1</sup>7075-st (a,a',a''); модифицированные сплавы: <sup>2</sup>7075-ScZr (b,b',b''), <sup>3</sup>7075-TiB (c,c',c'') и <sup>4</sup>7075-FeNi (d,d',d'').

Процесс непрерывного лазерного плавления (НЛП) с напряжением 300 В и скоростью 0,1 м/с был проведен на образцах сплавов 7075 с целью моделирования условий лазерного плавления, приближенных к условиям применения технологий аддитивного производства. Было замечено, что размер ЗЛП получился меньше, чем при ПЛП, с меньшим количеством трещин, а доля угоревших Zn и Mg уменьшилось (рис. 6). Твердость ЗЛП сплавов <sup>1</sup>7075-st и <sup>3</sup>7075-TiB была наибольшей - 190±4

HV и  $192 \pm 8$  HV, соответственно. В случае сплава  ${}^27075\text{-ScZr}$  твердость ЗЛП составила  $180 \pm 5$  HV, а  ${}^47075\text{-FeNi}$  -  $168 \pm 5$  HV. Таким образом, твердость ЗЛП всех сплавов была выше, чем у БМ, вследствие ультрамелкозернистой структуры и незначительного угара основных элементов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что гомогенизация сплавов перед ПЛП способствует уменьшению количества трещин в структуре ЗЛП, а в сочетании с действием легирующих элементов, измельчающих зерно (Al), позволяет полностью избежать их появления. В то же время, в структуре ЗЛП исследованных сплавов все еще присутствует зона тонких столбчатых кристаллов, и, кроме того, происходит угар части легкоплавких элементов, что приводит к меньшему упрочнению сплавов после ПЛП.

В работе была рассмотрена возможность улучшения и оптимизации микроструктуры и свойств сплавов 7075 путем комбинирования действия разных модифицирующих добавок или эвтектикообразующих элементов. Например, путем добавления различного содержания Zr к  ${}^37075\text{-TiB}$  (сплавы 7-9, табл.1), добавления Co и TiB-Co к  ${}^47075\text{-FeNi}$  (сплавы 5, 6, табл.1), добавления Si в сочетании с TiB и ScZr к  ${}^17075\text{-st}$  (сплавы 10-15, табл.1), и изменения концентрации Zn и Mg (сплавы 16-20, табл.1).

Было исследовано влияние Zr на структуру ЗЛП в виде треков в гомогенизированных  $460^\circ\text{C}$ , 8ч образцах сплавов на базе  ${}^37075\text{-TiB}$ . Структура ЗЛП состояла из зоны ультрамелких равноосных и мелких столбчатых зерен на границе, и мелких равноосных зерен в центре (рис. 7). Увеличение содержания Zr до 0,5 мас.% позволило подавить образование зоны столбчатых зерен (рис. 7 с), за счет образования большего числа центров гетерогенного зарождения (Al), в результате чего ЗЛП была разделена на ультрамелкие зерна на границе с БМ и мелкие равноосные зерна в центре. Таким образом, добавление TiB и Zr, совместно с гомогенизационным отжигом перед ПЛП позволяет решить проблему повышения однородности зеренной структуры ЗЛП путем подавления роста столбчатых зерен. Однако, в отличие от структуры одиночных ЗЛП в центре ЗЛП треков присутствуют кристаллизационные трещины (рис. 7b). Твердость ЗЛП гомогенизированных при  $460^\circ\text{C}$ , 8 ч образцов сплавов была на 60-75% выше, чем у литых образцов. Твердость возрастала с увеличением содержания Zr из-за образования  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и структурных улучшений.

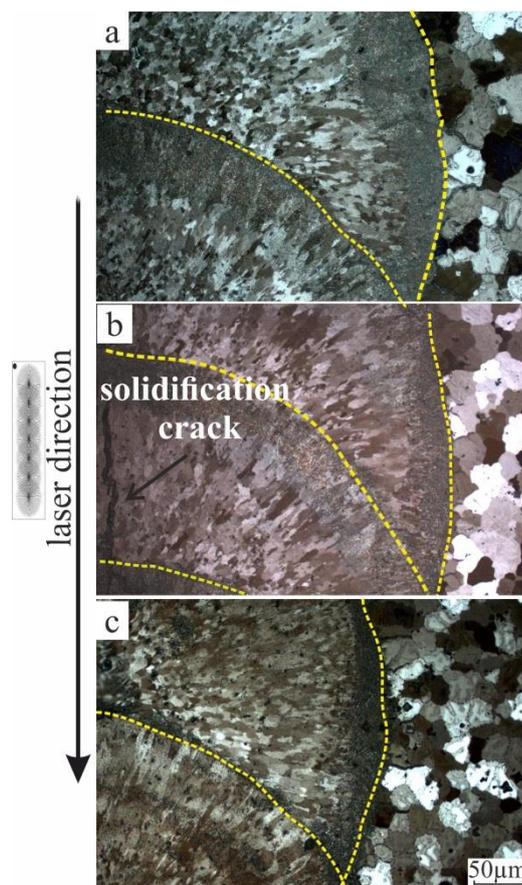


Рисунок 7. Микроструктура ЗЛП гомогенизированных при  $460^\circ\text{C}$ , 8ч сплавов на базе  ${}^37075\text{-TiB}$  модифицированного Zr: (a)  ${}^7075\text{-TiB}$  0.1Zr, (b)  ${}^8075\text{-TiB}$  0.2Zr и (c)  ${}^9075\text{-TiB}$  0.5Zr

Другим направлением оптимизации состава сплавов с целью подавления образования трещин в ЗЛП является добавление эвтектикообразующих элементов. Дополнительное количество

жидкости к концу кристаллизации может способствовать залечиванию трещин. С этой целью в сплав 7075 были добавлены Fe и Ni, однако желаемого эффекта не было достигнуто. На рис. 8 a,b,c представлена структура ЗЛП трека гомогенизированного 460°C, 6 ч сплава <sup>4</sup>7075-FeNi. Видно, что по-прежнему присутствуют трещины, но структура стала более однородной по сравнению со сплавом <sup>1</sup>7075 с зоной мелких зерен на границе БМ. Состав сплава <sup>4</sup>7075-FeNi был изменен путем добавления 0,5% Co, а также комбинации TiB и Co. По данным расчетов в программе ThermoCalc, совместное легирование FeNi-Co снижает ЭИК на 25 °С. ЗЛП сплава <sup>5</sup>7075-FeNiCo имела свободную от трещин структуру с крупными зернами и зоной очень мелкого зерна на границе с БМ (рис. 8, d-f). ЗЛП сплава <sup>6</sup>7075-FeNiTiBCo состояла из однородных очень мелких зерен, а зона столбчатых зерен была подавлена (рис. 8, g-i).

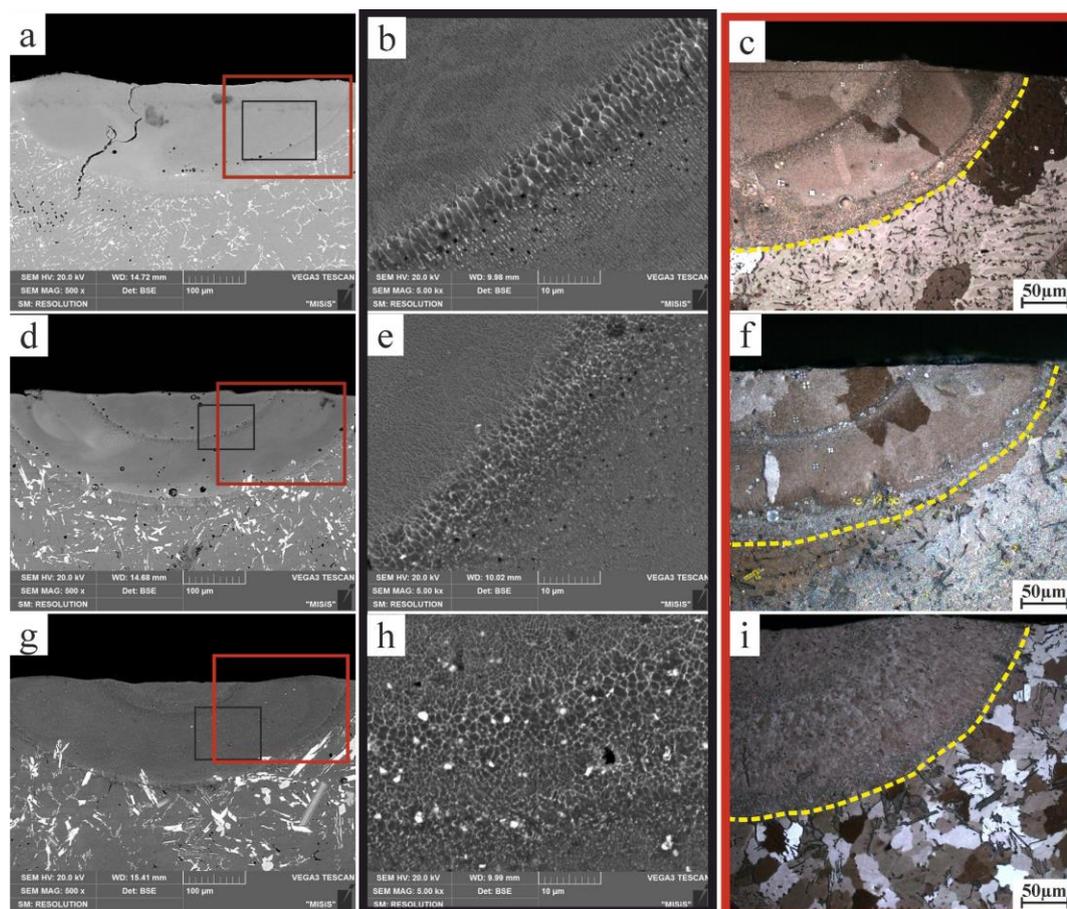


Рисунок 8. Микроструктура (СЭМ и световая микроскопия) поперечного сечения треков ЗЛП гомогенизированных 460°C, 6 ч образцов сплавов: (a,b,c) <sup>4</sup>7075-FeNi, (d,e,f) <sup>5</sup>7075-FeNiCo, и (g,h,i) <sup>6</sup>7075-FeNiTiBCo.

Другим подходом к оптимизации ЗЛП сплавов 7075 было добавление Si. Хорошо известно, что Si снижает усадку при затвердевании и коэффициент теплового расширения. Кроме того, Si имеет ограниченную растворимость в Al. Таким образом, он в основном присутствует в сплаве в виде чистых частиц с высоким лазерным поглощением (почти 70%). Для получения дополнительной жидкости при кристаллизации, чтобы уменьшить склонность к образованию трещин и снизить усадку, в сплавы <sup>1</sup>7075-st, <sup>2</sup>7075-ScZr и <sup>3</sup>7075-TiB добавили 1,8 и 4 масс. % Si. Небольшого

количества Si (1,8 масс.%) было недостаточно для устранения трещин при затвердевании и улучшения поведения этих сплавов во время ПЛП (рис.9).



Рисунок 9. Микроструктура (световая микроскопия) ЗЛП гомогенизированных 500 °С, 6.5ч сплавов: (a)  $^{10}7075-2Si$ , (b)  $^{11}7075-ScZr-2Si$ , (c)  $^{12}7075-TiB-2Si$ .

Микроструктура ЗЛП треков литых и гомогенизированных образцов сплавов с 4 масс. % Si показана на рисунке 10.

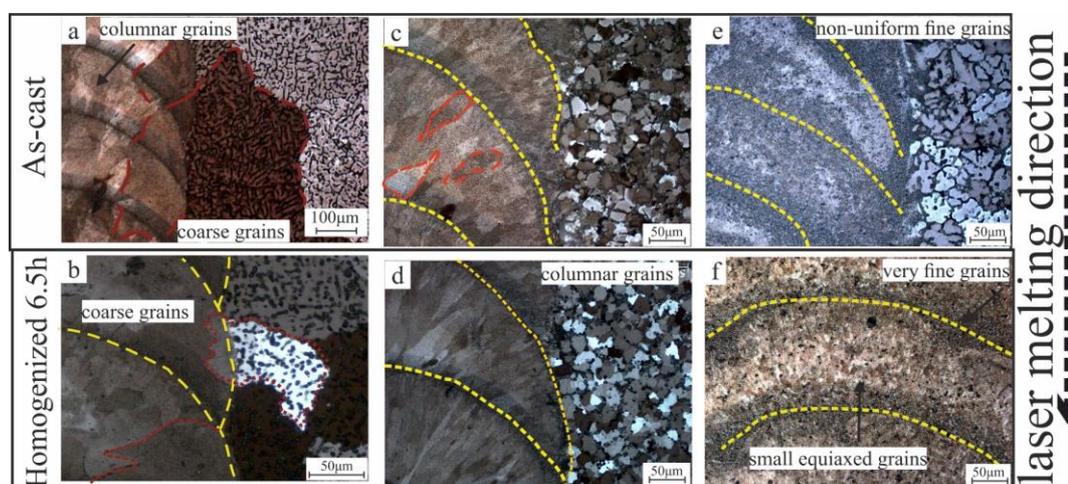


Рисунок 10. Микроструктура (световая микроскопия) ЗЛП литых и гомогенизированных 500 °С, 6.5ч сплавов: (a,b)  $^{13}7075-4Si$ , (c,d)  $^{14}7075-ScZr-4Si$ , (e,f)  $^{15}7075-TiB-4Si$ .

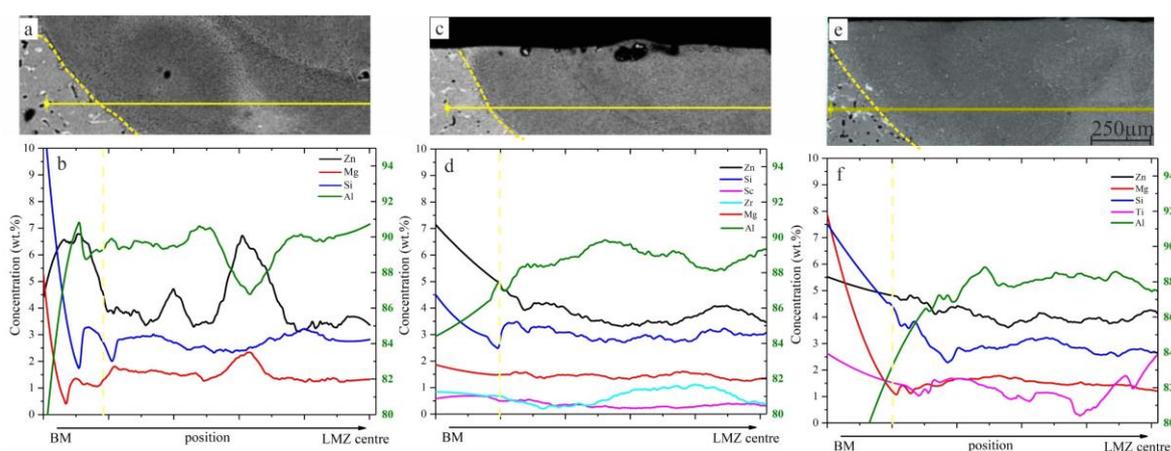


Рисунок 11. Микроструктура и распределение легирующих элементов в поперечном сечении ЗЛП гомогенизированных сплавов: (a)  $^{13}7075-4Si$ , (b)  $^{14}7075-ScZr-4Si$ , (c)  $^{15}7075-TiB-4Si$ .

Структура ЗЛП литого  $^{13}7075-4Si$  состоит из крупных зерен, и крупных столбчатых зерен, кристаллизующихся эпитаксиально на основе крупных зерен БМ и растущих ориентировано по направлению к центру трека (рис. 10а). Крупные зерна с однородной структурой были получены при

ПЛП гомогенизированных образцов, рисунок 10b. Структура ЗЛП литых и гомогенизированных образцов сплава  $^{14}7075\text{-ScZr-4Si}$  состояла из более мелких, чем в сплаве  $^{13}7075\text{-4Si}$ , столбчатых зерен. Добавление Ti и В изменило характер кристаллизации ЗЛП сплава  $^{15}7075\text{-TiB-4Si}$ , в результате образование и рост крупных и столбчатых зерен был подавлены. Более того, структура ЗЛП стала мелкозернистой, однородной и равноосной благодаря наличию дополнительных центров зарождения во время кристаллизации. В целом, можно заметить, что добавление 4 масс. % Si оказывает значительное влияние на уменьшение трещин при затвердевании во время ПЛП.

Изменение распределения элементов вдоль ЗЛП и БМ вследствие угара Zn и Mg приводит к неравномерности в распределении других элементов (рис. 11). Угар Zn и Mg в сплаве  $^{13}7075\text{-4Si}$  составил около 2,9 масс.% и 0,6 масс.%, соответственно. В сплаве  $^{14}7075\text{-ScZr-4Si}$  угар составил 2,5 масс.% и

0,5 масс.% для Zn и Mg с равномерным распределением вдоль ЗЛП всех элементов. Наконец, сплав  $^{15}7075\text{-TiB-4Si}$  показал наименьший угар на 1,9 мас.% и 0,25 мас.% для Zn и Mg, соответственно, и их распределение было равномерным вдоль ЗЛП. Низкий уровень угара при добавлении ScZr и TiB можно объяснить эффектом измельчения зерна в присутствии Ti, B, Sc и Zr.

ПЛП сплавов с меньшим содержанием Zn и Mg было проведено на литых и гомогенизированных  $550^\circ\text{C}$ , 2 ч образцах сплавов  $^{16}7020\text{-st}$ ,  $^{17}7020\text{-0.5Ti-0.1B}$ ,  $^{18}7020\text{-2Ti-0.4B}$ ,  $^{19}7020\text{-3Ti-0.6B}$ . Структура ЗЛП литых образцов была неоднородна. ЗЛП гомогенизированного сплава  $^{16}7020\text{-st}$  состоит из столбчатых зерен, закристаллизованных в направлении лазерного излучения (рис. 12a,b). В сплаве  $^{17}7020\text{-0.5Ti-0.1B}$  наблюдали уменьшенную долю столбчатых зерен, и новые равноосные зерна в середине ЗЛП. Внутри трека на границе с БМ и в зоне перекрытия

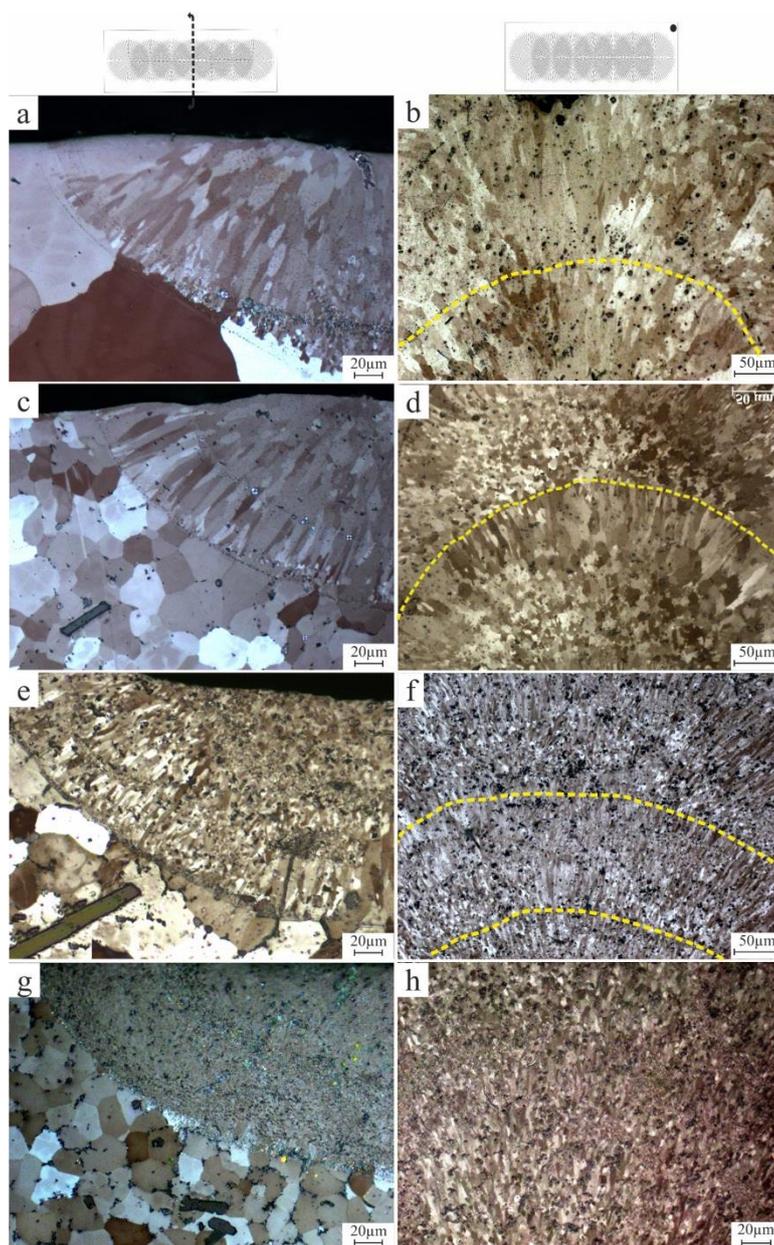


Рисунок 12. Микроструктура (световая микроскопия) ЗЛП гомогенизированных  $550^\circ\text{C}$ , 2ч сплавов (a,b)  $^{16}7020\text{-st}$ , (c,d)  $^{17}7020\text{-0.5Ti-0.1B}$ , (e,f)  $^{18}7020\text{-2Ti-0.4B}$ , (g,h)  $^{19}7020\text{-3Ti-0.6B}$ . (a,c,e,g) структура поперечного разреза, (b,d,f,h) структура поверхности.

отдельных импульсов кристаллизуются сначала столбчатые зерна, а затем равноосные зерна (рис. 12с,d). При увеличении количества Ti, образование столбчатых зерен подавляется с одновременным образованием ультрамелких зерен. Так ЗЛП в сплаве  $^{18}7020-2\text{Ti}-0.4\text{В}$  имеет небольшие тонкие столбчатые зерна на границе с ультрамелкими зернами в центре (рис. 12е,f). В  $^{19}7020-3\text{Ti}-0.6\text{В}$  столбчатые зерна были полностью подавлены и заменены ультрамелкими зернами (рис. 12г,h).

После ПЛП твердость ЗЛП в целом снизилась по сравнению с твердостью БМ. Это объясняется испарением Zn и Mg в процессе действия лазера высокой мощности. Среднее значение твердости ЗЛП сплава AA7020-st равно  $83 \pm 5$  HV, сплава AA7020-0,5%Ti+0,1% В -  $86 \pm 8$  HV, а сплава AA7020-2,8%Ti-0,56%В -  $97 \pm 2$  HV, что близко к значению твердости БМ базового сплава.

В главе 5 представлены подходы по оптимизации и улучшению процесса лазерного плавления, структуры сплава после ПЛП и механических свойств.

Процесс ПЛП с подогревом проводили для уменьшения градиента температур между БМ и расплавленной областью с целью устранения кристаллизационных трещин, образующихся на последней стадии затвердевания, предотвращения смягчения ЗЛП вследствие угара Zn и Mg, а также подавления эпитаксиального роста и образования столбчатых зерен.

Для выбора подходящей температуры нагрева во время ПЛП были проведены исследования гомогенизированных при  $460^\circ\text{C}$ , 3ч образцов сплава  $^{2}7075-\text{ScZr}$ , нагретых перед лазерной обработкой до температур 180, 240 и  $400^\circ\text{C}$ . При температуре  $180^\circ\text{C}$  микроструктура ЗЛП в основном состояла из столбчатых зерен, и тонкой зоны мелких зерен в зоне перекрытия, с кристаллизационными трещинами вдоль столбчатых зерен, образовавшихся на последней стадии затвердевания, и ликвационных трещин на границе БМ (рис. 13). При повышении температуры подогрева до  $400^\circ\text{C}$  в структуре ЗЛП трещины не были обнаружены, а микроструктура трансформировалась в ультрамелкозернистую в зоне перекрытия и мелкозернистую в центре из-за образования фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (рис. 13d). Исчезновение трещин при высокотемпературном предварительном нагреве связано с уменьшением тепловых напряжений, снижением температурного градиента на границе БМ, и как следствие подавлением роста столбчатых зерен.

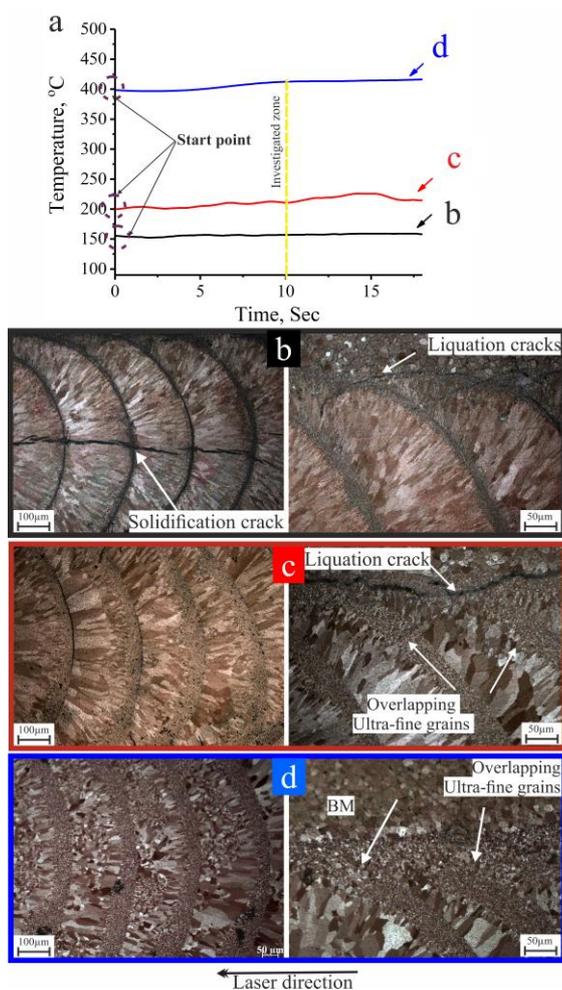


Рисунок 13. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных  $460^\circ\text{C}$ , 3ч сплава  $^{2}7075-\text{ScZr}$  после ПЛП с подогревом до разных температур: (a) изменение температуры БМ в процессе ПЛП с подогревом, (b)  $180^\circ\text{C}$ , (c)  $240^\circ\text{C}$ , (d)  $400^\circ\text{C}$

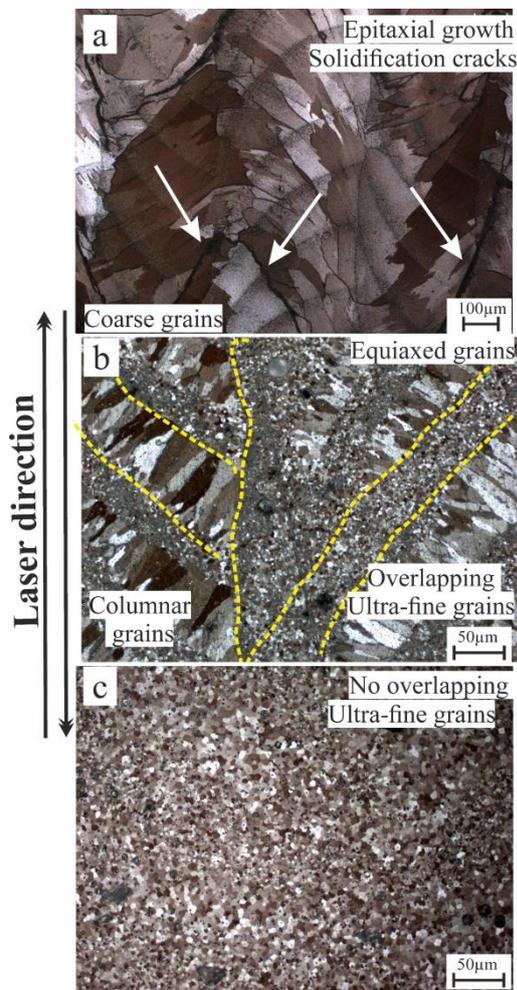


Рисунок 14. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных 460 °С, 3 ч сплавов после ПЛП с подогревом до 400 °С: (а) <sup>1</sup>7075-st, (б) <sup>2</sup>7075-ScZr, (с) <sup>3</sup>7075-TiB

переплавляемыми областями. Это свидетельствует о том, что подогрев образца во время ПЛП уменьшил теплоотвод в сторону БМ, в результате чего скорость зарождения кристаллов (Al) возле границы БМ и скорость гетерогенного зарождения (Al) на частицах Al<sub>3</sub>Ti и TiB<sub>2</sub> в центре ЗЛП стали одного порядка.

ПЛП с подогревом использовали для гомогенизированных при 460 °С, 8 ч образцов сплавов 7075-TiB-Zr. Измеренная температура БМ в исследуемых зонах составила 430 °С. В целом, в структуре ЗЛП всех сплавов не было выявлено столбчатых зерен и кристаллизационных трещин. Структура ЗЛП трека сплава <sup>7</sup>7075-TiB-0.1Zr состоит из мелких равноосных зерен и небольшого количества зерен, вытянутых в направлении теплоотвода (рис. 15а). В сплаве с <sup>8</sup>7075-TiB-0.2Zr (рис. 15б) структура состоит из двух зон - ультрамелких зерен на границах между импульсами (зона перекрытия) и мелких равноосных зерен. Увеличение Zr до 0,5% сократило разницу в размерах зерен, закристаллизовавшихся на границе перекрытий между импульсами и центральных участках одиночной ЗЛП (рис. 15с).

Сочетание подогрева образцов с увеличением содержания Zr повысило твердость ЗЛП. При использовании подогрева твердость ЗЛП сплавов <sup>7</sup>7075-TiB-0.1Zr, <sup>8</sup>7075-TiB-0.2Zr, <sup>9</sup>7075-TiB-0.5Zr

Таким образом, для достижения максимальных преимуществ и улучшений микроструктуры в наших условиях эксперимента, оптимальная температура подогрева образцов перед лазерной обработкой составляла 390-430 °С.

В последующих экспериментах использовали ПЛП с подогревом до температур от 390 до 430 °С. Фактическую температуру измеряли термопарой, расположенной на поверхности образцов в 5 мм от расплавленного участка (рис. 1).

На рис. 14 приведены структуры ЗЛП гомогенизированных образцов базового и модифицированных ScZr и TiB сплавов на основе 7075 при использовании ПЛП с подогревом до 400 °С. Микроструктура полученных ЗЛП <sup>1</sup>7075-st имеет столбчатые зерна, закристаллизованные эпитаксиально на поверхности БМ, с присутствием кристаллизационных трещин, но в меньшем количестве, чем без нагрева (рис. 14а). ЗЛП <sup>2</sup>7075-ScZr (рис. 14б) имеет перекрывающуюся (переплавленную) зону с ультрамелкими и мелкими столбчатыми зернами. Более того, ЗЛП <sup>3</sup>7075-TiB (рис. 14с) состояла полностью из ультрамелких зерен без следов каких-либо границ между перекрывающимися

увеличилась в 1,25 и 1,1 раза по сравнению с твердостью литого БМ и ЗЛП литых сплавов, соответственно.

Было исследовано влияние подогрева во время ПЛП гомогенизированных образцов сплавов  $^{13}\text{7075-4Si}$ ,  $^{14}\text{7075-ScZr-4Si}$ ,  $^{15}\text{7075-TiB-4Si}$  на структуру ЗЛП. Средняя температура БМ во время исследования составляла около  $480^\circ\text{C}$ . Структура ЗЛП сплава  $^{13}\text{7075-4Si}$  имеет столбчатые зерна, вытянутые вдоль направления теплоотвода (рис.

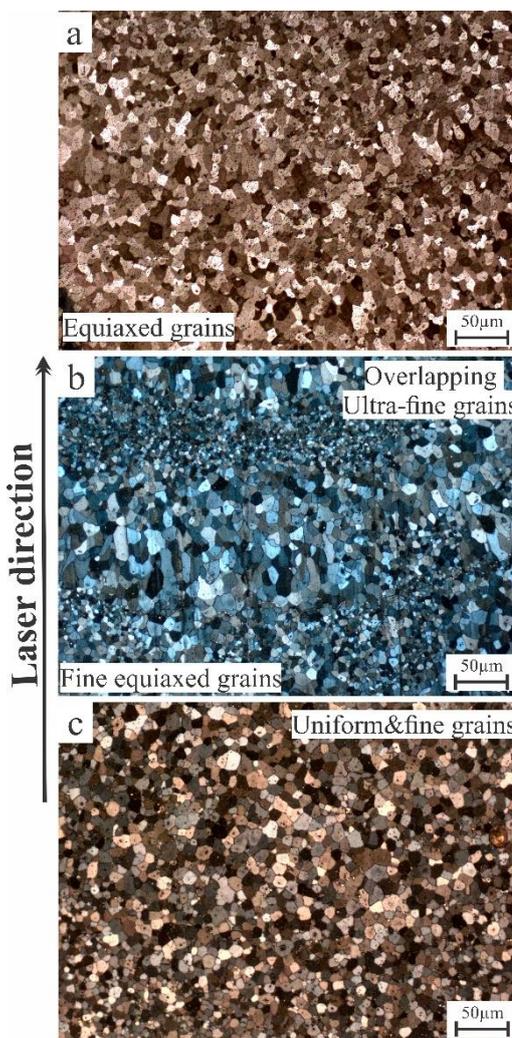


Рисунок 15. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных  $460^\circ\text{C}$ , 8 ч сплавов после ПЛП с подогревом до  $430^\circ\text{C}$ : (a)  $^{7}\text{7075-TiB-0.1Zr}$ , (b)  $^{8}\text{7075-TiB-0.2Zr}$ , (c)  $^{9}\text{7075-TiB-0.5Zr}$

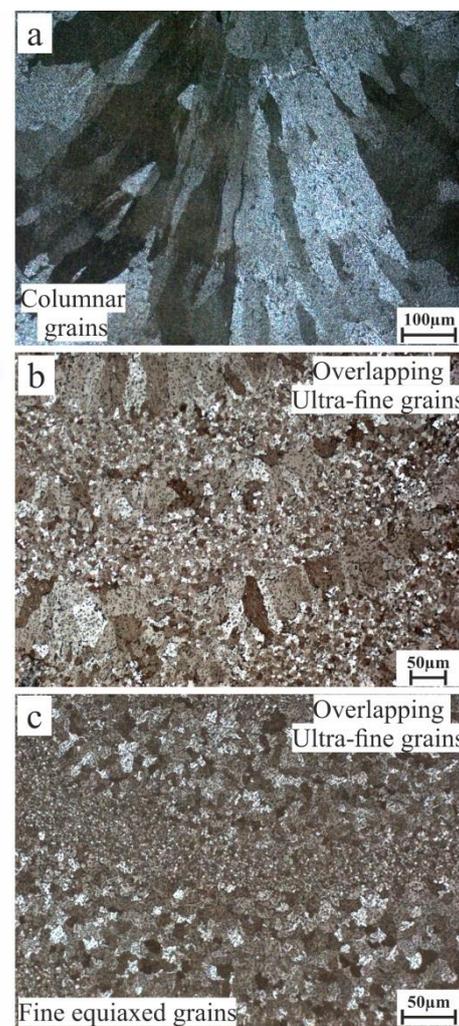


Рисунок 16. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных  $500^\circ\text{C}$ , 6.5 ч сплавов после ПЛП с подогревом до  $430^\circ\text{C}$ : (a)  $^{13}\text{7075-4Si}$ , (b)  $^{14}\text{7075-ScZr-4Si}$ , (c)  $^{15}\text{7075-TiB-4Si}$

16a). В структуре ЗЛП сплава  $^{14}\text{7075-ScZr-4Si}$  можно четко выделить две зоны: ультрамелких зерен в области перекрытия и мелких столбчатых и крупных равноосных зерен между ними (рис. 16b). ЗЛП  $^{15}\text{7075-TiB-4Si}$  стала более тонкой и однородной из-за высокой концентрации частиц  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , содержащей ультрамелкие зерна в зоне перекрытия (переплавленной зоне) и мелких равноосных зерен в центре (рис. 16c).

Для гомогенизированных при  $550^\circ\text{C}/2$  ч сплавов на базе  $^{16}\text{7020-st}$  использовали ПЛП с подогревом для получения ЗЛП на участке размером  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ . Измеренная температура БМ во время ПЛП с подогревом составляла около  $420^\circ\text{C}$ . Структура ЗЛП сплава  $^{16}\text{7020-st}$  состояла из столбчатых зерен, которые были немного крупнее, чем после ПЛП при комнатной температуре (рис. 17a). Сочетание подогрева с увеличением концентрации Ti и B значительно улучшило структуру ЗЛП, подавив образование столбчатых кристаллов. В результате структура ЗЛП стала однородной, состоящей из равноосных мелких и ультрамелких зерен. (рис. 17b-c).

Анализ распределения элементов по сечению ЗЛП базового и модифицированных сплавов AA7020 после ПЛП с подогревом показал, что количество испарившегося Zn и Mg немного

уменьшилось при добавлении Ti и В по сравнению с распределением элементов в ЗЛП после ПЛП при комнатной температуре.

Гомогенизированные 480°C, 20 ч сплавы <sup>20</sup>2024-st и <sup>23</sup>2024-Cr были подвергнуты ПЛП с подогревом до температуры 440°C. При этом ЗЛП в обоих случаях имели одинаковую структуру: крупные зерна, выросшие эпитаксиально на границе с БМ, и равноосные зерна в центре ЗЛП. Кроме того, присутствовали кристаллизационные трещины, зародившиеся на границах зерен БМ (рис. 18a,b).

Добавление модификаторов улучшило структуру ЗЛП. Так ЗЛП сплава <sup>21</sup>2024-ScZr состоит из ультрамелких зерен на границе с БМ и мелких равноосных зерен в центре. Образование ультрамелких зерен ограничило распространение трещин от границы с БМ (рис. 18c,e). Более того, ЗЛП сплава <sup>22</sup>2024-TiB целиком состоит из однородных и очень мелких равноосных зерен (рис. 18 d,f). ПЛП с подогревом не только улучшила зеренную структуру, но и уменьшила испарение Mg по сравнению с ПЛП при комнатной температуре. Испарение Mg внутри ЗЛП с использованием нагрева не превышало 0,4 мас.%, что означает, что ЗЛП остаются в пределах химического состава сплава AA2024 и могут сохранить свои механические свойства.

Использование подогрева во время ПЛП в сочетании с использованием модификаторов зерна (Al) позволяет улучшить структуру ЗЛП, подавляя рост столбчатых зерен, предотвращая образование трещин, а также несколько снижая количество испарившихся Zn и Mg, однако полностью проблема угара химических элементов не решена, что в конечном счете отражается на способности сплавов воспринимать упрочняющую термическую обработку и снижает их механические свойства.

Для оценки возможности получения номинального состава сплава 7075 внутри ЗЛП, даже после испарения отдельных легирующих элементов, были отлиты новые сплавы с высокой

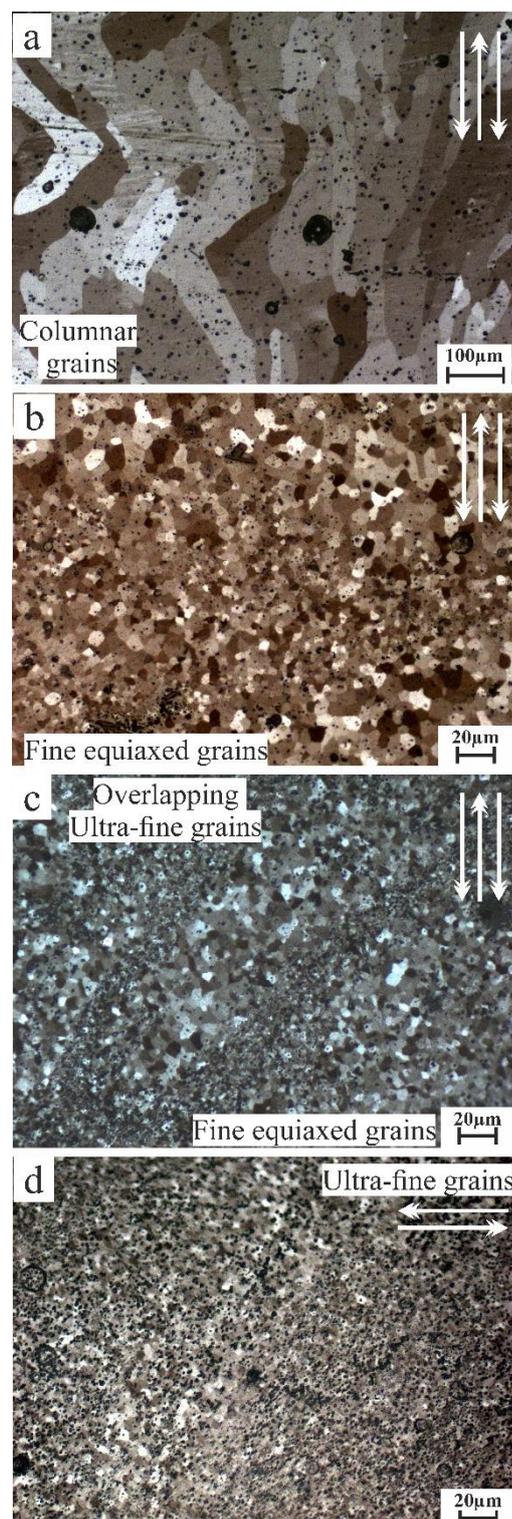


Рисунок 17. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных 550°C, 2 ч сплавов после ПЛП с подогревом до 420 °C: (a) <sup>16</sup>7020-st, (b) <sup>17</sup>7020-0.5Ti-0.1B, (c) <sup>18</sup>7020-2Ti-0.4B, (d) <sup>19</sup>7020-3Ti-0.6B

концентрацией Zn и Mg:  $^{30}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$ ,  $^{31}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-ScZr}$ ,  $^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$ . Сплавы были гомогенизированы при 460 °С, 7 ч. Область поверхности образцов размером 5×5 мм<sup>2</sup> подвергли ПЛП при комнатной температуре и с подогревом до 420 °С.

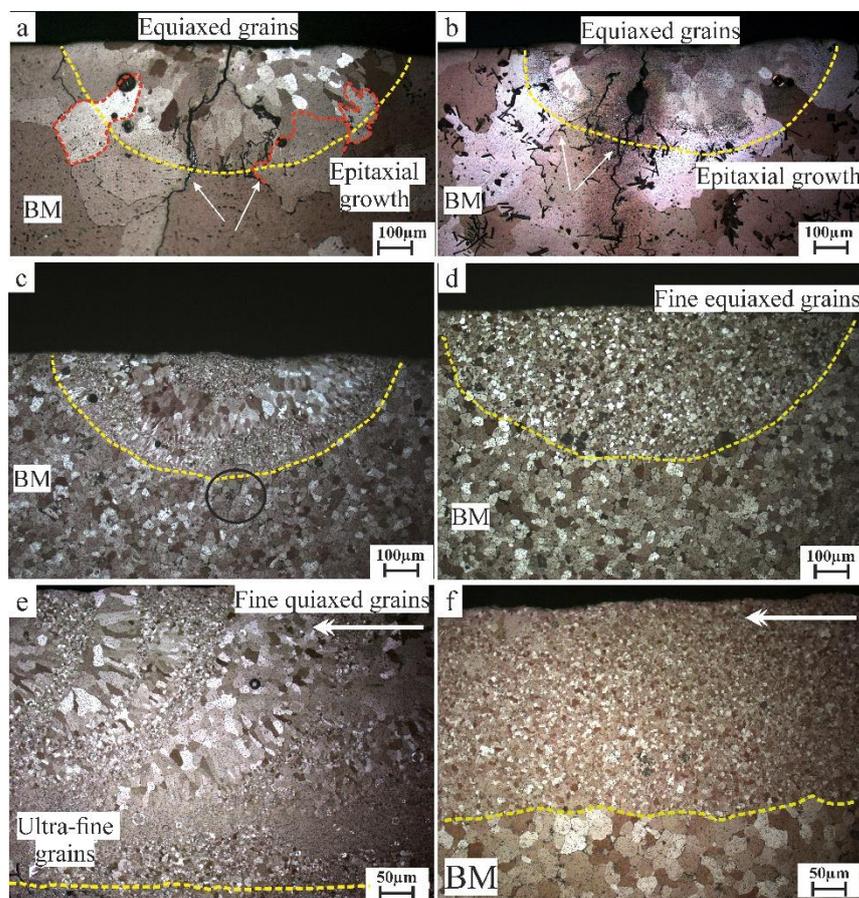


Рисунок 18. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных 480°С, 20 ч сплавов после ПЛП с подогревом до 440 °С: (a)  $^{20}\text{2024-st}$ , (b)  $^{23}\text{2024-Cr}$ , (c, e)  $^{21}\text{2024-ScZr}$ , (d, f)  $^{22}\text{2024-TiB}$ .

После ПЛП при комнатной температуре структура ЗЛП сплавов  $^{30}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$ ,  $^{31}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-ScZr}$ ,  $^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$  была похожа на ЗЛП их аналогов на основе сплава 7075 (рис. 19 а,с,е). После ПЛП с подогревом до 420 °С была получена структура ЗЛП без трещин, и столбчатых зерен. Микроструктура сплава  $^{30}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$  состояла из крупных зерен, выросших эпитаксиально из БМ, и равноосных зерен с мелкими порами. Более того, ЗЛП сплава  $^{31}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-ScZr}$  состояла из ультрамелких зерен в зонах перекрытия импульсов лазера и равноосных зерен в центре (рис. 19 d). Наконец, ЗЛП сплава  $^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$  (рис. 15 f) имела очень мелкие и однородные зерна. Средний химический состав внутри ЗЛП этих сплавов после испарения некоторого количества Zn и Mg находился в диапазоне химического состава сплава AA7075.

Сплавы с высоким содержанием Zn и Mg после ПЛП при комнатной температуре и с подогревом до 420 °С были закалены при 460 °С/2 ч и искусственно состарены при температуре 150°С. Как видно из рис.20 сплавы продемонстрировали схожую кинетику старения в сравнении с БМ сплавов на основе 7075. Максимально совпадающие зависимости были получены для сплавов

$^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$  после ПЛП с подогревом до  $420\text{ }^\circ\text{C}$  и БМ сплава  $^3\text{7075-TiB}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что проблему угара легкоплавких легирующих элементов во время ПЛП возможно решить путем завышения их концентрации относительно номинального состава, при этом структура, химический состав и восприимчивость к упрочняющей термической обработке ЗЛП таких сплавов будут приближены к стандартному сплаву.

По результатам исследования, было отмечено, что неравновесные фазы вокруг границ зерен являются одним из критических факторов для образования трещин во время ПЛП. Ликвационные трещины были инициированы и распространялись от границ зерен БМ. Для проверки этой гипотезы были выбраны модельные бинарные сплавы  $^{24}\text{Cu}$ ,  $^{25}\text{4Cu}$ ,  $^{26}7.5\text{Cu}$ .

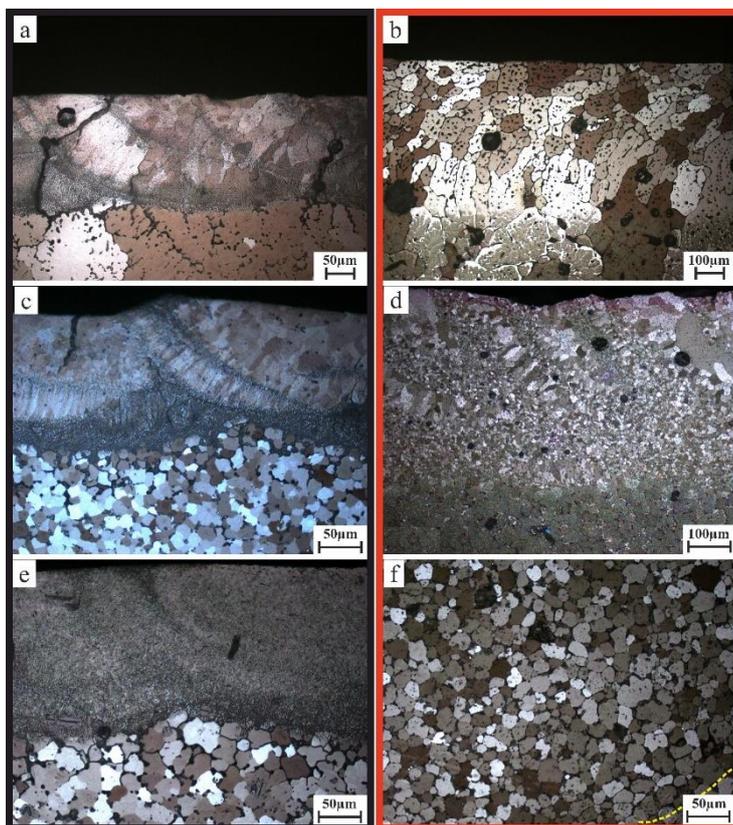


Рисунок 19. Микроструктура (световая микроскопия) гомогенизированных  $460\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 ч сплавов: (a,b)  $^{30}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$ , (c,d)  $^{31}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-ScZr}$ , (e,f)  $^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$ . (a,c,e) ПЛП при комнатной температуре, (b,d,f) ПЛП с подогревом до  $420\text{ }^\circ\text{C}$

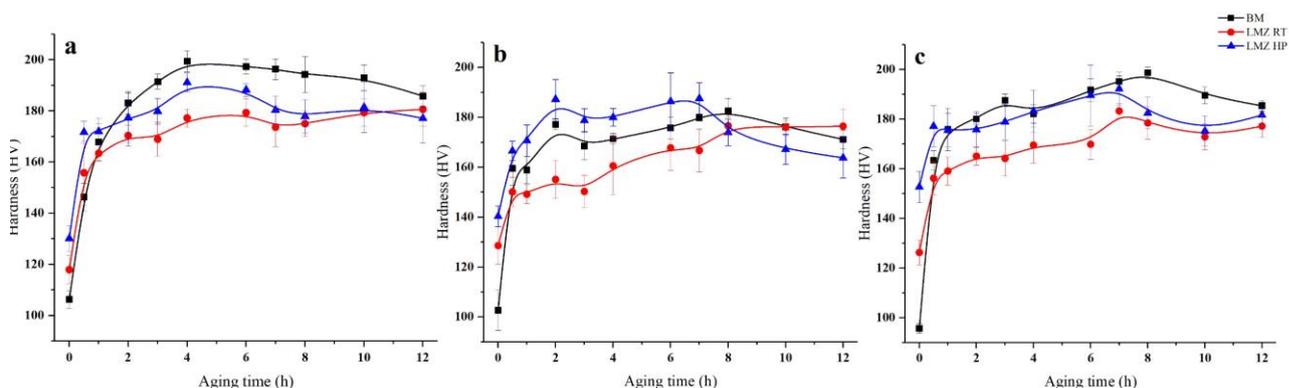


Рисунок 20. Зависимость микротвердости ЗЛП от времени старения сплавов: (a)  $^{30}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$ , (b)  $^{31}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-ScZr}$ , and (c)  $^{32}\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu-TiB}$ . БМ: литые сплавы ( $^1\text{7075-st}$ ,  $^2\text{7075-ScZr}$ ,  $^3\text{7075-TiB}$ ), LMZ RT: ПЛП при комнатной температуре, LMZ HP: ПЛП с нагревом до  $420\text{ }^\circ\text{C}$ .

На примере сплава  $^{25}\text{4Cu}$  было исследовано влияние времени гомогенизации при  $510\text{ }^\circ\text{C}$  на структуру ЗЛП и наличие в ней трещин. Результаты представлены на рис. 21. Можно видеть, что при увеличении времени гомогенизации (рис. 21 b, c) границы зерен становятся более четкими, а на границах зерен остается меньше фазы  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ , которая растворяется в матрице (Al). После ПЛП в

структуре ЗЛП литого образца появилось большое количество трещин, начинающихся от каждой границы зерна (рис. 21 б'). После гомогенизации в течение 10 и 72 ч количество трещин значительно уменьшилось, а многие границы зерен оказались свободными от трещин (рис. 21 а, с').

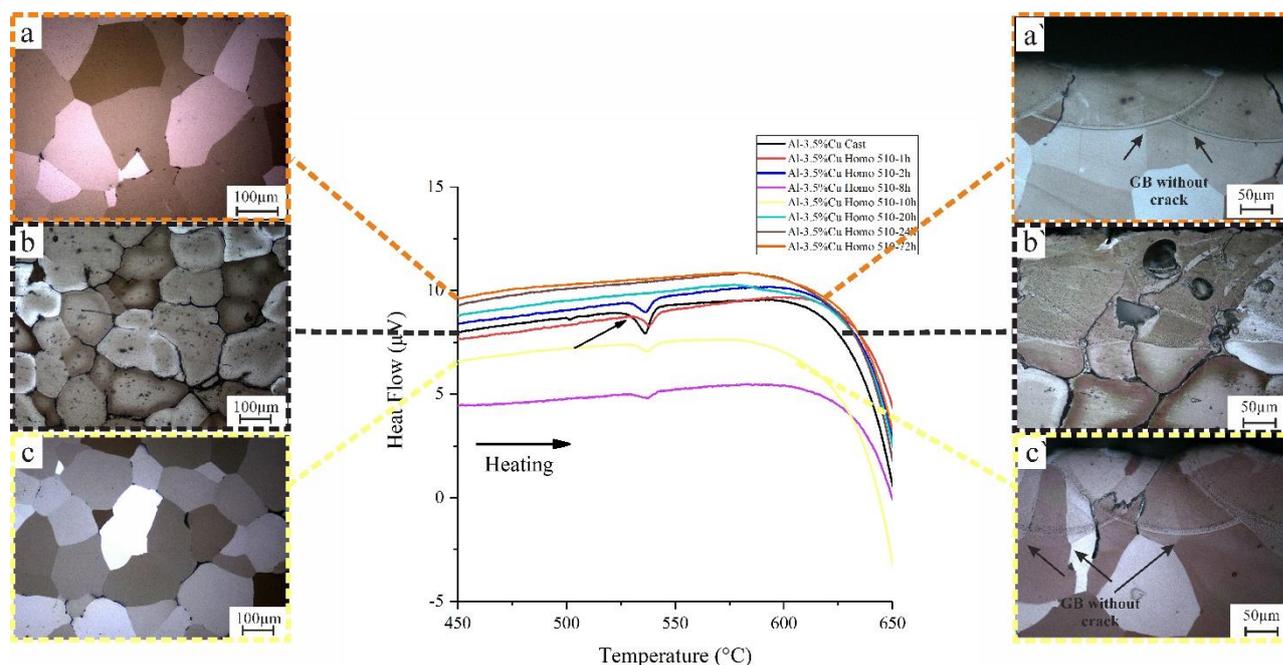


Рисунок 21. Микроструктура (световая микроскопия) и результаты ДСК поперечного сечения ЗЛП трека сплава  $^{25}\text{Cu}$  в различных состояниях: (а,а') гомогенизация  $510^\circ\text{C}/72\text{ч}$ , (б,б') литой, (в,в') гомогенизация  $510^\circ\text{C}/10\text{ч}$ .

Аналогичные результаты получены для сплава  $^{24}\text{Cu}$  (рис. 22). Количество образовавшейся  $\theta$ -фазы в этом сплаве оказалось меньше, чем в  $\text{Al-3,5\%Cu}$  (подтверждено СЭМ-анализом). В ЗЛП литого образца было обнаружено несколько небольших трещин, которые начинались на границах зерен БМ (рис. 22 а). ЗЛП всех гомогенизированных образцов была свободна от трещин (рис. 22 б,с).

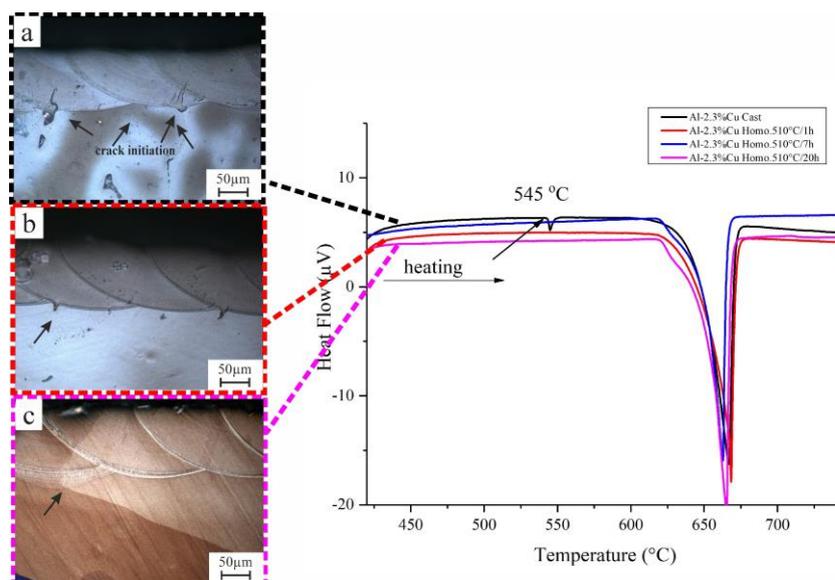


Рисунок 22. Микроструктура (световая микроскопия) и результаты ДСК поперечного сечения ЗЛП трека сплава  $^{24}\text{Cu}$  в различных состояниях: (а) литой (б) гомогенизация  $510^\circ\text{C}/1\text{ч}$ , (с) гомогенизация  $510^\circ\text{C}/20\text{ч}$ .

На рисунке 23 представлена зависимость восприимчивости к образованию трещин (ВТ) при ПЛП от содержания меди в сплавах системы Al-Cu. При низком содержании меди ВТ в ЗЛП низкая. Увеличение содержания меди до 3,5% стимулирует ВТ из-за большого количества фаз с низкой температурой плавления ( $\theta$ -фазы). ВТ значительно снижается при увеличении содержания Cu до 7,5 масс.% из-за образования большого количества эвтектической жидкости, которая дает залечивающий эффект в конце кристаллизации ЗЛП.

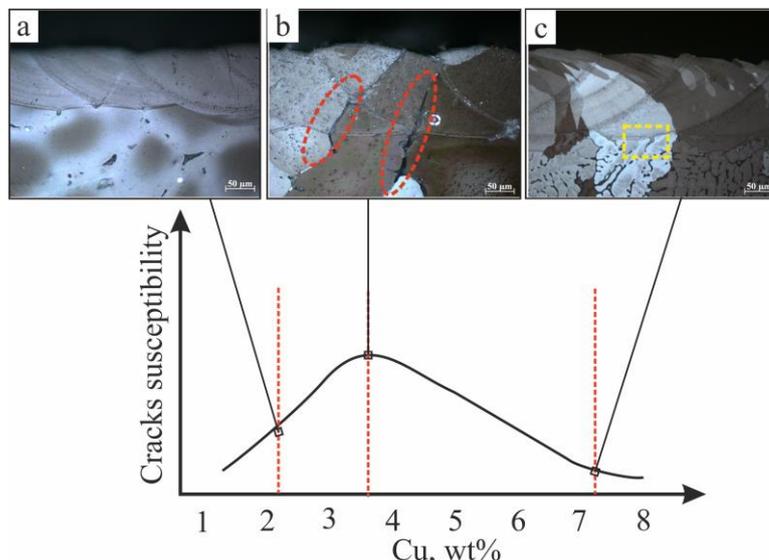


Рисунок 23. Зависимость восприимчивости к образованию трещин во время ПЛП от содержания меди в системе Al-Cu: (a)  $^{24}2\text{Cu}$ , (b)  $^{25}4\text{Cu}$ , (c)  $^{26}7.5\text{Cu}$ .

Зависимость ВТ от содержания Zn показана на рисунке 24. При ПЛП при комнатной температуре высокая ВТ наблюдалась у сплава  $^{1}7075\text{-st}$  со средним содержанием Zn 7%, в котором образовалось много ликвационных и кристаллизационных трещин (рис. 24 b1). При снижении концентрации Zn до 4,5% ( $^{16}7020\text{-st}$ ), ВТ значительно снизилась (рис. 24 a1). В сплаве  $^{30}12\text{Zn}2.5\text{Mg}1.5\text{Cu}$  с 12% Zn количество трещин значительно уменьшилось (рис. 24 c1). При использовании ПЛП с подогревом ВТ для всех сплавов снизилась из-за уменьшения градиента температуры на границе с БМ и скорости охлаждения, но в ЗЛП сплава  $^{1}7075\text{-st}$  все еще присутствуют трещины (рис. 24 b2), в отличие от других сплавов (рис. 24 a2, c2). Сочетание ПЛП с нагревом и использование Ti, В позволило измельчить зеренную структуру ЗЛП и предотвратить образование трещин (рис. 24 a3, b3 c3).

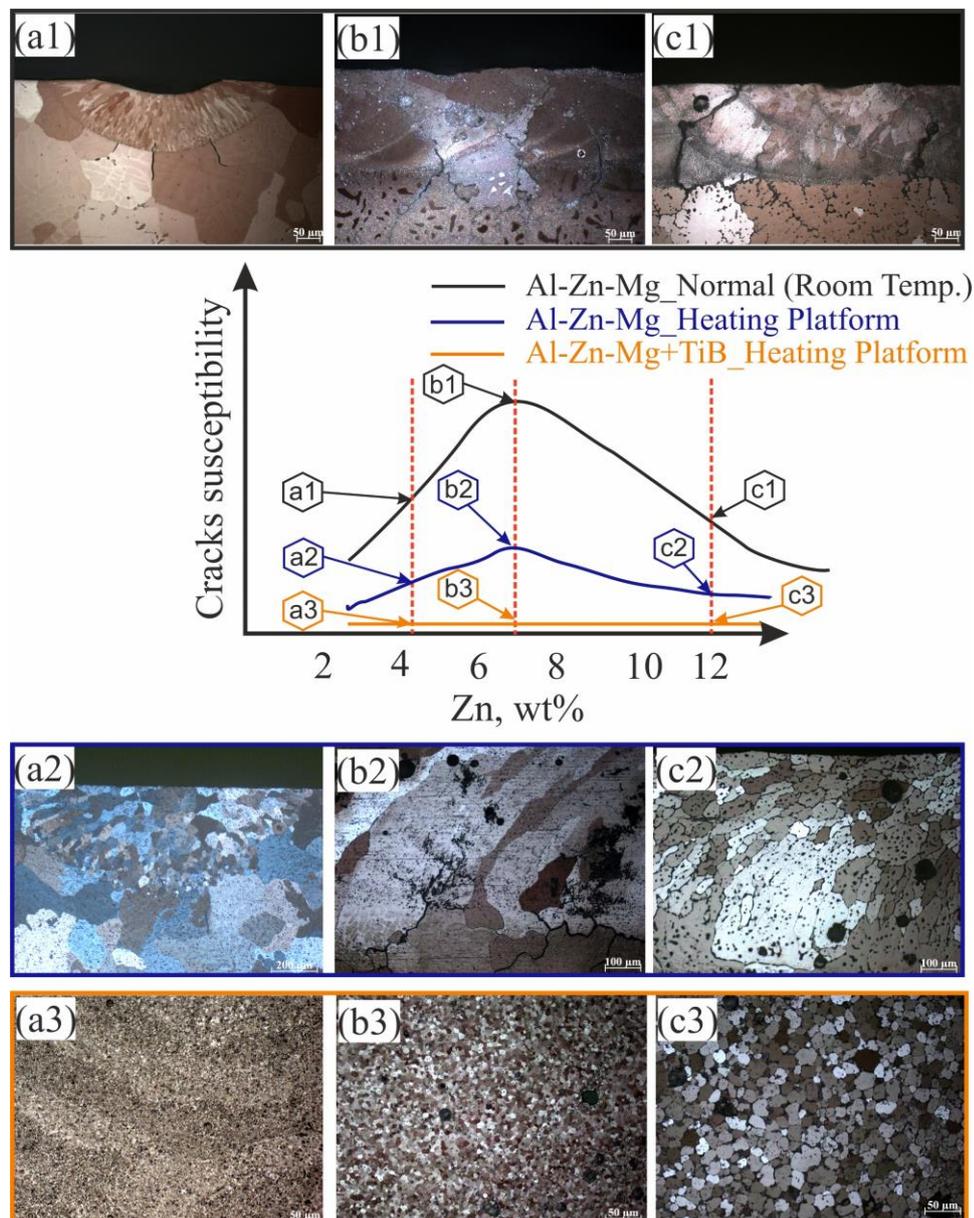


Рисунок 24. Зависимость восприимчивости к образованию трещин во время ПЛП от содержания Zn в сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu: (a1, a2) <sup>16</sup>7020-st, (b1, b2) <sup>17</sup>7075-st, (c1, c2) <sup>30</sup>12Zn2.5Mg1.5Cu, (a3) a1+TiB, (b3) b1+TiB, (c3) c1+TiB. (a1, a2, a3): ПЛП при комнатной температуре, (a2, b2, c2, a3, b3, c3): ПЛП с подогревом.

### Выводы:

1. Показано, что добавки Sc, Zr, а также Ti, B эффективно измельчают зерно (Al) в сплавах на базе сплавов 7075 и 2024 как в литом состоянии, так и после ПЛП, уменьшая его размер в 15-30 раз. Структура ЗЛП состоит из ультрамелких зерен на границе БМ, столбчатых зерен и равноосных зерен в центре зоны. Соотношение между объемом каждой из зон и размер зерен зависит от содержания модифицирующих элементов. Однако во всем диапазоне изученных концентраций Sc, Zr и Ti, в структуре ЗЛП литых сплавов присутствуют ликвационные и кристаллизационные трещины и зона столбчатых кристаллов.

2. Показано, что гомогенизация сплавов перед ПЛП способствует уменьшению количества трещин в структуре ЗЛП, а в сочетании с действием легирующих элементов, измельчающих зерно

(Al), позволяет полностью избежать их появления.

3. Совместное использование разных модифицирующих добавок или эвтектикообразующих элементов позволяет подавить образование зоны столбчатых зерен и сформировать однородную мелкозернистую структуру ЗЛП. Эффективность данного подхода была показана на примере добавления различного содержания Zr к <sup>3</sup>7075-TiB (сплавы 7-9, табл.1), добавления Co и TiB-Co к <sup>4</sup>7075-FeNi (сплавы 5, 6, табл.1), добавления Si в сочетании с TiB и ScZr к <sup>1</sup>7075-st (сплавы 10-15, табл.1).

4. На примере сплавов на базе 7075, 7020, 2024 показано, что использование подогрева до 390-430 °С во время ПЛП в сочетании с использованием модификаторов зерна (Al) позволяет улучшить структуру ЗЛП, подавляя рост столбчатых зерен, предотвращая образование трещин, а также несколько снижая количество испарившихся Zn и Mg

5. Показано, что в процессе ПЛП происходит снижение концентрации легкоплавких Zn и Mg. Измельчение зерна (Al) и проведение ПЛП с подогревом приводит к небольшому снижению потерь этих элементов.

6. На примере сплава 12Zn2.5Mg1.5Cu показано, что увеличение концентрации Zn и Mg позволяет получить после испарения некоторого количества Zn и Mg средний химический состав аналогичный составу сплава AA7075. Такой прием позволяет эффективно проводить последующую закалку и старение ЗЛП с достижением значений твердости близких к сплаву AA7075.

7. Построена полуколичественная зависимость восприимчивости сплавов к образованию трещин во время ПЛП от содержания Cu для сплавов системы Al-Cu и Zn для сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu. Показана эффективность совместного использования модификаторов (Al), добавок увеличивающих долю жидкой фазы в конце кристаллизации, проведения ПЛП с подогревом до температур не ниже 400 °С, гомогенизации перед лазерным плавлением для повышения трещиностойкости и однородности структуры ЗЛП.

## **Список основных публикаций по теме диссертации**

### **Статьи в журналах:**

1. Khalil, A.M.; Loginova, I.S.; Pozdniakov, A. V.; Mosleh, A.O.; Solonin, A.N.' Evaluation of the microstructure and mechanical properties of a new modified cast and laser-melted AA7075 alloy' Materials (Basel). 2019, 12, doi:10.3390/ma12203430.
2. Khalil, A.M.; Loginova, I.S.; Solonin, A.N.; Mosleh, A.O.' Controlling liquation behavior and solidification cracks by Continuous laser melting process of AA-7075 Aluminum Alloy' Mater. Lett. 2020, 277, 128364, doi:10.1016/j.matlet.2020.128364.
3. A.O. Mosleh, A.M. Khalil, I.S. Loginova, A.N. Solonin, Influence of Adding Modifying Elements and Homogenization Annealing on Laser Melting Process of the Modified AlZnMgCu with 4%Si Alloys, Materials (Basel). 14 (2021) 6154. <https://doi.org/10.3390/ma14206154>.
4. A.M. Khalil, I.S. Loginova, A.N. Solonin, Effect of Laser Melting Process on a Modified AA7075 Alloy with Ti-B-Zr Modifiers, J. Mater. Eng. Perform. (2021). <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06432-6>.