

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

На правах рукописи

Мамзурина Ольга Игоревна

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ЛИТЕЙНОГО И ДЕФОРМИРУЕМОГО
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr**

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н. Поздняков Андрей Владимирович

Москва - 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Обзор литературы	8
1.1 Особенности легирования сплавов системы Al-Cu и Al-Cu-Mg	10
1.2 Влияние дисперсоидов РЗМ на свойства сплавов	17
1.3 Фазовые диаграммы Al-РЗМ и Al-Cu-РЗМ	19
1.3.1 Фазовые диаграммы Al-Gd, Al-Yb и Al-Zr	19
1.3.2 Фазовые диаграммы Al-Cu-Zr, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd.....	22
1.4 Особенности легирования алюминиевых сплавов иттербием и гадолинием	25
1.5 Выводы по обзору литературы	27
Глава 2 Объекты и методики эксперимента	28
2.1 Объекты исследования.....	28
2.2 Плавка и литье.....	28
2.3 Деформационная и термическая обработка	29
2.4 Микроструктурные исследования	30
2.5 Термический анализ	30
2.6 Испытания на одноосное растяжение и сжатие	31
2.7 Измерение твердости	34
2.8 Определение литейных свойств	35
2.9 Испытания на коррозионную стойкость	35
2.9.1 Испытания на общую коррозию.....	35
2.9.2 Испытания на межкристаллитную коррозию	35
2.9.3 Испытания на электрохимическую коррозию	36
2.10 Определение показателей сверхпластичности	36
2.11 Определение плотности.....	37
2.12 Определение коэффициента термического расширения.....	37
2.13 Определение износостойкости	37
Глава 3 Эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при легировании и термической обработке	38
3.1 Микроструктура и фазовый состав слитков тройных сплавов и влияние примесей	38
3.2 Эволюция микроструктуры и фазового состава слитков при легировании	42
3.3 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой	46
3.4 Выводы по главе 3	55
Глава 4 Свойства литейных сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd	57
4.1 Эволюция твердости в процессе старения	57
4.2 Механические свойства при комнатной и повышенных температурах	60

4.3 Технологичность при литье	62
4.4 Коррозионная стойкость	63
4.4.1 Электрохимическая коррозия	63
4.4.2 Межкристаллитная коррозия	64
4.4.3 Общая коррозия.....	65
4.5 Износостойкость	65
4.6 Физические свойства	67
4.7 Выводы по главе 4.....	68
Глава 5 Свойства деформируемых сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd	70
5.1 Моделирование термдеформационного поведения	70
5.2 Рекристаллизация	75
5.3 Низкотемпературный отжиг листов.....	79
5.4 Закалка и старение листов	82
5.5 Сверхпластичность	83
5.6 Выводы по главе 5.....	84
ВЫВОДЫ	86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	88

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

За последнее столетие традиционные дисперсионно-твердеющие алюминиевые сплавы, в том числе систем Al-Cu, Al-Cu-Mg хорошо изучены и определены оптимальные содержания основных легирующих элементов. Однако сплавы систем Al-Cu и Al-Cu-Mg имеют недостатки, такие как низкая технологичность при литье, невысокая коррозионная стойкость и износостойкость. Увеличение прочности при повышенных температурах было и остается постоянной целью разработки новых алюминиевых сплавов. Удовлетворить растущие требования современной промышленности можно оптимизацией составов известных сплавов, технологий литья, режимов термической и термомеханической обработки или поиском новых систем легирования.

Повысить технологичность при литье и жаропрочность сплавов систем Al-Cu, Al-Cu-Mg можно легированием эвтектикообразующими элементами, формирующими в структуре частицы микронного размера. При этом повышение литейных свойств до уровня силуминов требует введения достаточно большого количества легирующих добавок, что критично сказывается на пластичности. Легирование малыми добавками редкоземельных металлов (РЗМ), относящихся к дисперсоидообразующим, способствует небольшому улучшению литейных свойств за счёт модифицирования зеренной структуры. В дополнение, образующиеся в процессе гомогенизации слитков, наноразмерные дисперсоиды повышают характеристики прочности, как при комнатной, так и при повышенных температурах. Оба пути реализованы в новых базовых системах легирования Al-Cu-Y и Al-Cu-Er в сплавах с атомным соотношением концентраций Cu/Er и Cu/Y равным 4/1 при дополнительном легировании цирконием. Сплавы этих систем имеют узкий интервал кристаллизации, высокую температуру солидуса. Иттрий и эрбий выступают как эвтектикообразующие (фазы Al_8Cu_4Y и Al_8Cu_4Er) и дисперсоидообразующие ($L_{12}-Al_3(Zr,Y)$ и $L_{12}-Al_3(Zr,Er)$) элементы. На базе данных систем созданы новые жаропрочные литейные и деформируемые сплавы. Анализ тройных фазовых диаграмм Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd показывает аналогичные перспективы для сплавов с тем же атомным соотношением Cu/РЗМ с целью создания на их основе новых высокотехнологичных и жаропрочных сплавов.

Цель работы

Разработка нового сплава системы Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr, отличающегося высокой технологичностью при литье и обработке давлением, путем подробного исследования влияния легирования, термической и деформационной обработок на фазовый состав, механизмы упрочнения и эксплуатационные свойства.

Научная новизна

Впервые исследованы эволюция микроструктуры и фазовый состав квазибинарных сплавов систем Al-Cu-Yb(Gd) с атомным соотношением концентраций Cu/Yb или Cu/Gd равным 4 при дополнительном легировании цирконием, марганцем, магнием в присутствие примесей железа и кремния.

1. Показано, что примесь железа растворяется в фазах $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$, не изменяя ее решетки и не образуя собственных фаз. Примесь кремния приводит к кристаллизации достаточно компактных частиц фаз предположительного состава $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ и $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$.

2. Определено, что марганец при кристаллизации распределяется между (Al) (0,5-0,6%) и интерметаллидами примерного состава $\text{Al}_{80-88}\text{Cu}_{8-12}\text{Yb}_{3-4}\text{Mn}$ и $\text{Al}_{78-86}\text{Cu}_{10-15}\text{Gd}_{3-5}\text{Mn}$, подавляя образование фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$. В результате алюминиевый твердый раствор в сплавах с марганцем после гомогенизации 590-605 °C содержит большее количество меди (2,1-2,6 %) против 1,4-1,6 % в сплавах без марганца.

3. Установлено, что для всех исследованных сплавов вне зависимости от температуры гомогенизации (555-605 °C) после 1 часа отжига формируется практически полностью равновесная структура: (Al) насыщен медью и магнием, а фазы кристаллизационного происхождения приобретают компактную форму близкую к сферической размером 1,1-2,4 мкм. Важно отметить, что фазы кристаллизационного происхождения сохраняют стабильность размеров вплоть до 6 часов гомогенизации при температурах более 590 °C.

4. Показано, что параллельно с гомогенизацией происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсоидов L_{12} ($\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Yb})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Gd})$) размером от 28 нм (555 °C) до 50 нм (605 °C) и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ размером 100-250 нм. Старение после гомогенизации и закалки при 210 °C комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg протекает за счет образования фазы $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ в форме дисков толщиной около 1,5 нм и диаметром 100-200 нм.

5. Расчеты подтвердили, что основной вклад в предел текучести вносят продукты распада твердого раствора, образованные после гомогенизации при 555-565 °С, закалки и старения при 210 °С. Для комплекснолегированных сплавов расчетный вклад в упрочнение от дисперсоидов $L1_2$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$, образованных в процессе гомогенизации, составляет 32-60,2 МПа и 5,4-19,3 МПа. Расчетное упрочнение от старения $\Delta\sigma_s = 132,3$ -152,5 МПа (28-33HV) несколько ниже экспериментально определенного $\Delta HV = 40$ -48.

Практическая значимость

Комплекснолегированные композиции сочетают в себе особенности литейных и деформируемых сплавов:

1. Новые сплавы имеют очень узкий интервал кристаллизации 57-64 °С, и, соответственно, низкую склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения (ПГ=12-14 мм по карандашной пробе) на уровне медистых силуминов. Микроструктура, состоящая из (Al), упрочненного наноразмерными дисперсоидами и продуктами старения, и микронными частицами фаз кристаллизационного происхождения обеспечивает высокий уровень механических свойств при комнатной ($\sigma_{0,2} = 298$ -312 МПа) и повышенных температурах ($\sigma_{0,2}$ при 250 °С составляет 206-235 МПа, а предел длительной прочности $\sigma_{100}^{250} = 111$ -113 МПа). Сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg в сравнении с промышленным AM5 показали меньшую потерю массы в условиях общей коррозии, меньшую или равную глубину проникновения межкристаллитной коррозии и меньший ток электрохимической коррозии, а также отличаются лучшей износостойкостью в сравнении с промышленным сплавом АК7ч.

2. В деформированном и отожженном при 150-210 °С состоянии сплавы имеют высокую прочность на уровне промышленных сплавов Д16 и АК4-1 при малой пластичности. Наилучшее сочетание прочностных свойств и пластичности в комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg отмечено в холоднодеформированных и отожженных в течение 2 часов при 150 °С состояниях: $\sigma_{0,2}=412$ -417 МПа, $\sigma_B = 441$ -449 МПа, $\delta=2,7$ -3,2%. В закалённом (рекристаллизованном 565 °С, 15 мин) и состаренном при 210 °С в течение 3 часов состоянии листы сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg толщиной 1 мм имеют больший предел текучести (300-306 МПа) и меньшую пластичность (5,2-8 %), чем сплав Д16 ($\sigma_{0,2}=265$ МПа, $\delta=10\%$).

Положения выносимые на защиту

1. Эволюция структуры и свойств новых сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при легировании, термической и деформационной обработках;
2. Режимы термической и деформационной обработки новых сложнолегированных сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd, обеспечивающие высокий уровень показателей прочности, жаропрочности, литейных свойств, коррозионной и износостойкости.

Глава 1 Обзор литературы

Сплавы на основе алюминия широко применяются во многих отраслях техники. Известны составы, свойства и области применения более тысячи алюминиевых сплавов. Невысокие прочностные свойства чистого алюминия (около 60 МПа), малый удельный вес ($2,7 \text{ г/см}^3$), высокая электропроводность и др. инициируют проведение исследований в области новых соотношений легирующих элементов, технологий литья, режимов термо- и деформационной обработки.

Основная роль легирующих элементов – увеличение показателей прочности алюминия. Упрочнение в алюминиевых сплавах достигается двумя основными способами: образованием легированного твердого раствора и путем дисперсионного твердения. От содержания легирующих элементов и их соотношения зависят физические, технологические, коррозионные свойства сплавов. Все элементы, входящие в состав алюминиевых сплавов, можно разделить на три группы [1]:

1. Основные легирующие элементы, которые вводят в алюминий в относительно больших количествах (более 1 %). В качестве основных легирующих элементов в промышленных сплавах используют всего три металла – магний, медь, цинк и полупроводник кремний. Структура и свойства сплавов определяются растворимостью в алюминии основных легирующих элементов, образованием фаз эвтектического происхождения и возможностью выделения вторичных дисперсидов. Как правило, основные легирующие элементы обладают значительной растворимостью в алюминии в твердом состоянии (таблица 1.1). Твердорастворное упрочнение определяется в основном размерным фактором. Например, относительная разница атомных радиусов алюминия и меди $(R_{\text{Al}} - R_{\text{Cu}})/R_{\text{Al}} \cdot 100\%$ составляет 10,5 %. Прирост значений $\sigma_{\text{в}}$ составляет 30-40 МПа на каждый 1 ат.% меди;

2. Малые добавки (концентрация компонента менее 1 %). Почти все промышленные алюминиевые сплавы содержат один или несколько легирующих элементов в качестве малых добавок, с массовой долей менее 1 %. С целью улучшения свойств для сплавов на основе алюминия особенно часто используют переходные (ПМ) и редкоземельные (РЗМ) металлы. Эти элементы могут образовывать с алюминием диаграммы состояния как эвтектического, так и перитектического типов. В первом случае их растворимость в алюминии очень низка (исключение Mn, Cr и Sc), а во втором составляет десятые доли процента (таблица 1.2);

3. Примеси. Примесные элементы могут попадать в состав сплава во время плавки и из некачественных шихтовых материалов. Особенно вредными для алюминиевых сплавов являются железо и кремний. В процессе кристаллизации эти элементы могут образовывать фазы с неблагоприятной морфологией. Образование этих фаз существенно ухудшают прочность, пластичность и другие свойства сплавов.

Таблица 1.1 – Характеристики диаграмм состояния эвтектического типа, образуемых алюминием с основными легирующими элементами [1]

Легирующий элемент	Предельная растворимость при T_e , масс.%/ат. %	Концентрация в эвтектической точке, масс.%/ат. %	T_e , °C	Фаза в равновесии с (Al) (содержание второго компонента, масс.%)
Cu	5,7/2,5	33,2/17,5	547	CuAl_2 (52,0 % Cu)
Mg	17,4/18,5	35,0/36,0	450	Mg_5Al_8 (35,0 % Mg)
Zn	82,0/49,3	94,9/75,0	382	(Zn) (99,0 % Zn)
Si	1,65/1,59	12,0/12,0	577	(Si) (99,5 %)

Таблица 1.2 – Характеристики двойных фазовых диаграмм состояния алюминия с переходными металлами

Легирующий элемент (тип диаграммы)	Температура эвтектической или перитектической реакции $T_{э,р}$, °C	Предельная растворимость при $T_{э,р}$, масс.%/ ат. %	Концентрация в эвтектической или перитектической точке, масс.%/ ат. %	Фаза в равновесии с (Al) (содержание второго компонента, масс.%)
Fe (эвтектика)	655	0,05/0,03	1,8/0,9	FeAl_3 (40 % Fe)
Ni (эвтектика)	640	0,04/0,02	6,0/2,8	NiAl_3 (42 % Ni)
Mn (эвтектика)	658	1,8/0,89	1,9/0,91	MnAl_6 (25% Mn)
Sc (эвтектика)	655	0,3/0,2	0,6/0,4	ScAl_3 (36 %Sc)
Zr (перитектика)	661	0,28/0,1	0,11/0,04	ZrAl_3 (53 % Zr)
Cr (перитектика)	661	0,8/0,4	0,4/0,2	CrAl_7 (22 %Cr)

Повышение прочности при повышенных температурах было постоянной целью разработки алюминиевых сплавов на протяжении более четырех десятилетий. Сплавы на основе алюминия обладают рядом характеристик, которые делают их особенно привлекательными для разработки жаропрочных высокопрочных сплавов. Элементарная ячейка Al представляет собой гранецентрированную кубическую (ГЦК), чья плотноупакованная структура более устойчива к ползучести. Кроме того, алюминиевые сплавы естественным образом устойчивы к окислению благодаря чрезвычайно стабильному пассивирующему защитному оксидному слою. Для выбора легирующих

элементов для литейного жаропрочного алюминиевого сплава предложено придерживаться следующих условий [2]:

1. Легирующие элементы должны улучшать литейные свойства. Сплав должен поддаваться обычному литью;
2. Способность образовывать упрочняющие интерметаллические фазы. Жаропрочный алюминиевый сплав должен содержать большую объемную долю подходящей дисперсной фазы, которая должна быть термодинамически стабильной и трудно сдвигаться дислокациями при предполагаемой температуре эксплуатации. Эти фазы также должны иметь сходную с твердым раствором Al кристаллическую структуру и низкое несоответствие параметра решетки;
3. Низкая растворимость легирующего компонента в Al. Низкая равновесная растворимость в алюминиевом твердом растворе при предполагаемой рабочей температуре необходима для замедления объемного диффузионно-контролируемого укрупнения и предотвращения растворения выделившихся фаз;
4. Низкая диффузионная подвижность в (Al). Ограниченная диффузионная способность растворенных атомов в (Al) также должна препятствовать объемному диффузионно-контролируемому укрупнению, позволяя выделениям оставаться эффективными барьерами для движения дислокаций при повышенных температурах.

1.1 Особенности легирования сплавов системы Al-Cu и Al-Cu-Mg

Системы Al-Cu и Al-Cu-Mg являются базовыми для деформируемых сплавов на основе алюминия. Литейные сплавы системы Al-Cu в российских стандартах отсутствуют [3] по причине плохих литейных свойств (таблица 1.3). Алюминиевые сплавы на основе системы Al-Cu имеют структуру, состоящую из алюминиевого твердого раствора и небольшого количества избыточных фаз. Такой тип структуры характерен для почти всех деформируемых сплавов. Оптимальная концентрация меди в классических сплавах типа АМ5 около 5 %. Из таблицы 1.3 видно, что механические и коррозионные свойства этих сплавов значительно выше, чем у силуминов, но показатель горячеломкости ниже почти в 2 раза. Такое сочетание сдерживает промышленное применение сплавов систем Al-Cu. Поэтому многие исследования сегодня посвящены разработке новых литейных сплавов с термически упрочняемыми матрицами с улучшенными показателями технологических и эксплуатационных свойств.

При содержании меди, превышающем максимальную растворимость Cu в (Al), образуется эвтектика, которая способствует предотвращению и залечиванию горячих

трещин при сварке [4]. Однако, крупные частицы второй фазы Al_2Cu твердые и хрупкие, они являются местами зарождения трещин, снижая пластичность сплавов. Кроме того, крупные частицы Al_2Cu забирают на себя атомы меди, что при старении снижает объемную долю и равномерное распределение упрочняющих фаз.

Таблица 1.3 – Свойства сплавов систем Al-Cu и Al-Cu-Mg [3,5,6]

Марка	Состояние*	σ_b , МПа	δ , %	НВ	ПГ (ширина кольца), мм
AM5 (AA224.0)	К, T6	333	4	90	32,5
	З, T7	314	2	80	
AM4,5Кд	К, T6	490	4	120	30
	З, T7	323	5	90	
A242.0	З, T7	205	2	75	27,5 (аналог)
A201.0	T6	485	7	135	-
A206.0	T7	436	12	137HV	-
*З – литье в песчаные формы; К – литье в кокиль; T6 – закалка и старение на максимальную прочность; T7 – закалка и перестаривание					

Кроме того, в этих сплавах существуют строгие ограничения по примесям, что связано с негативным влиянием Fe и Si на фазовый состав. При малых концентрациях железа и кремния в сплавах типа AM5 наиболее вероятно образование фаз $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ и Al_7Cu_2Fe [7], заметно ухудшающих технологические свойства сплавов.

Медь, как правило, в сплавах системы Al-Cu распределяется между алюминиевым твердым раствором и фазой Al_2Cu , но при наличии других элементов в сплаве медь может входить в состав многокомпонентных фаз. Известно, что механические свойства могут быть улучшены путем термической обработки, легирования, ультразвуковой обработки и измельчения зерна [8].

Особенностью двойных сплавов системы Al-Cu является значительное упрочнение с высокой скоростью, наблюдаемое при комнатной температуре в течение первых 30 минут после закалки (естественное старение).

Свойства сплавов системы Al-Cu в значительной степени зависят от выделений, образованных при старении. Последовательность выделений следующая [9]: зоны Гинье-Престона (ГП) (один атомный слой меди) → зоны ГП (два атомных слоя меди, каждый из которых разделен тремя атомными слоями алюминия) → пластинчатая θ' (Al_2Cu) → пластинчатые или глобулярные некогерентные θ (также Al_2Cu) выделения. Старение на максимальную прочность при комнатной температуре (или пиковое старение) для этих

сплавов приводит к образованию в микроструктуре преимущественно зон ГПШ (также называемых выделениями θ'').

Для повышения прочности необходимо, чтобы плотность выделений при старении была максимальной. Для решения этой задачи для сплавов системы Al-Cu применяют различные режимы ТМО. Так, например, сплав 2219 перед старением предложено подвергнуть холодной деформации на 10 % для увеличения плотности дислокаций, которые способствуют выделению упрочняющих фаз равномерней и быстрее [10].

Известны два механизма взаимодействия между выделениями и дислокациями, которые зависят от когерентности выделений и матрицы (Al), а также от их состава и морфологии. Одним из них является механизм сдвига: дислокация может прорезать выделения, когда они когерентны матрице или имеют небольшой размер. Другой механизм – механизм Орована, в случае когда выделения полукogerентны или некогерентны с матрицей, дислокации имеют тенденцию обходить и оставлять после себя петлю. Зоны ГП и фаза - $\theta'(Al_2Cu)$ являются полукogerентными (Al) и чаще всего преодолеваются по механизму Орована, что значительно упрочняет сплав. Поэтому фаза $\theta'(Al_2Cu)$ рассматривается как основная упрочняющая фаза алюминиевых сплавов серии 2XXX. Фаза имеет тенденцию к неравномерному зародышообразованию на дислокациях при более низких температурах старения [11].

Применяют литые детали из сплавов системы Al-Cu для работы при температурах до 300 °C, а также при комнатных и пониженных температурах с высокими вибрационными нагрузками. Для увеличения температурного диапазона эксплуатации литых сплавов Al-Cu в последнее время предпринимаются попытки улучшить термическую стабильность выделений в этих сплавах.

Чтобы удовлетворить растущие требования промышленности, микролегирование сплавов серии 2XXX (Al-Cu), используется как эффективный подход для оптимизации механических свойств алюминиевых сплавов. Малые добавки легирующих элементов оказывают заметное влияние на процесс старения в дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавах, которые можно разделить на три основных механизма [1]:

- содействие выделению дисперсных частиц при старении;
- сегрегация на границах между дисперсоидами и матрицей $\alpha-Al$;
- создание дополнительных упрочняющих дисперсоидов.

Известно, что введение малых добавок в сплавы системы Al-Cu нарушает последовательность стадий распада пересыщенного твердого раствора основных легирующих элементов в алюминии, влияет на кинетику старения, структуру, морфологию и плотность образующихся выделений. Роль малых добавок элементов к

сплавам системы Al-Cu проявляется в стимулировании образования промежуточной θ' - фазы в более дисперсном состоянии. Механизмы старения усложняются, когда микролегирующие элементы, отдельно или вместе, присутствуют в сплавах Al с различным составом.

Малые добавки элементов могут оказывать подавляющее действие на распад пересыщенного твердого раствора при естественном старении: $Mn \rightarrow Ti \rightarrow Zr \rightarrow Cd$ (в порядке убывания влияния) или практически не влиять, как добавки серебра [12]. Известно, что марганец в количестве до 1 % может полностью входить при кристаллизации в состав алюминиевого твердого раствора. В процессе гомогенизационного отжига практически весь марганец выделяется в виде дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$. Однако, если в сплаве содержатся примеси Fe и Si, то могут образовываться нерастворимые Mn-содержащие фазы эвтектического происхождения, что приводит к обеднению алюминиевого твердого раствора и снижению упрочнения от последующего старения [13].

Титан применяют для модифицирования зеренной структуры отливок. Но известно, что добавление РЗМ к алюминиевым сплавам также может измельчать дендритную ячейку, модифицировать зерно и влиять на процесс старения [6]. Влияние РЗМ заключается не только в повышении механических свойств, но и в улучшении технологичности при литье и снижении количества литейных дефектов. Например [14], установили что при введение до 0,1 % иттрия в сплав Al-5%Cu снижается склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения.

Эффекты от добавления скандия к алюминию тщательно изучены на предмет прироста прочности до 100 МПа на 0,1 % Sc. Это связано с образованием фазы Al_3Sc , которая измельчает зерно и замедляет рекристаллизацию.

Многие исследователи изучали возможность использования квазибинарных сплавов системы Al-Cu-РЗМ для разработки новых алюминиевых литейных сплавов со значительно улучшенными литейными свойствами по сравнению с коммерческими сплавами серии 2XXX. Квазибинарные сплавы Al-Cu-Ce [15,16], Al-Cu-Y [17-19] и Al-Cu-Er [20-23] с атомным соотношением 4/1 (Cu/РЗМ) является перспективными для разработки на их основе жаропрочных сплавов за счет кристаллизации дисперсной фазы Al_8Cu_4PZM в составе высокотемпературной эвтектики. Мелкозернистая эвтектика ((Al)+ Al_8Cu_4PZM) затвердевает в сплавах с 4-6,5 %Cu при температурах 600-630 °C. Частицы фазы Al_8Cu_4PZM проявляют высокую термическую устойчивость к росту при высоких температурах гомогенизации. Однако, тройные сплавы Al-Cu-РЗМ с атомным соотношением 4/1 демонстрируют низкие механические свойства. Поэтому тройные

сплавы Al-Cu-PЗМ были легированы цирконием с целью повышения механических свойств за счет выделения фазы $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr,PЗМ})$ размером 30-50 нм при высокотемпературной обработке. Расчетный вклад этих выделений в предел текучести сплава составляет более 25 МПа [24]. Последовательное дополнительное легирование цирконием, цирконием и марганцем, комплексное легирование цирконием, марганцем, магнием, титаном позволило разработать новые высокотехнологичные при литье и обработке давлением, жаропрочные сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er [21,22,23]. Практически все исследования направлены на изучение влияния малых добавок PЗМ и ПМ до 0,3 %, т.к. необходимо добиться максимального растворения их в (Al) с целью последующего выделения дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{PЗМ})$. В работе [25] показано, что дисперсоиды $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ способствуют зарождению и стабилизации фазы $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ в процессе старения. Дисперсоиды влияют на измельчение $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$. Установлено, что наиболее значимый вклад в увеличение предела текучести (до 120 МПа) вносят именно выделения $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$, тогда как непосредственно вклад самих дисперсоидов и размер зерна составляет около 40 МПа.

В работе [26] на примере сплава 2219 с дополнительным легированием (Al-6,5Cu-0,4Sc-0,34Zr-0,32Mn-0,06V-0,03Ti-0,05Si-0,13Fe) показано, что пик твердости по Виккерсу при старении при 200 °С наступает через 10 часов и составляет 1425 МПа. При изучении тонкой структуры состаренного образца были идентифицированы два типа пластинчатых выделений: θ'' (Al_3Cu) и θ' (Al_2Cu). Отмечено (рисунок 1.1), что большинство пластин гетерогенно зарождаются на ранее существующих сферических дисперсоидах фазы $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ или на дислокациях. Кроме того, средний размер и плотность выделений $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ после старения близки к значениям, определенным на образцах сплава после гомогенизационного отжига. Следовательно, кинетика выделения $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ при 200 °С очень медленная из-за низкой диффузии скандия и циркония в алюминии при этой температуре.

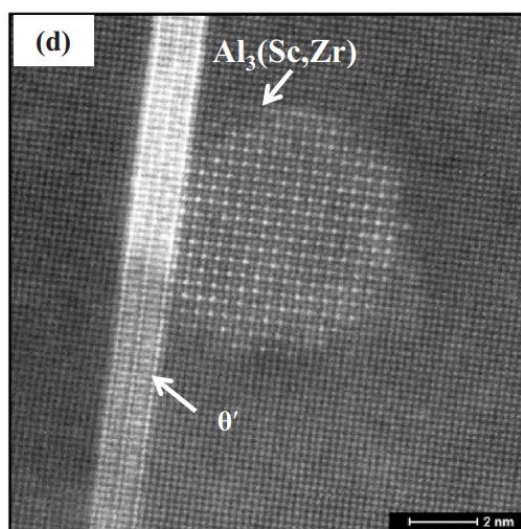


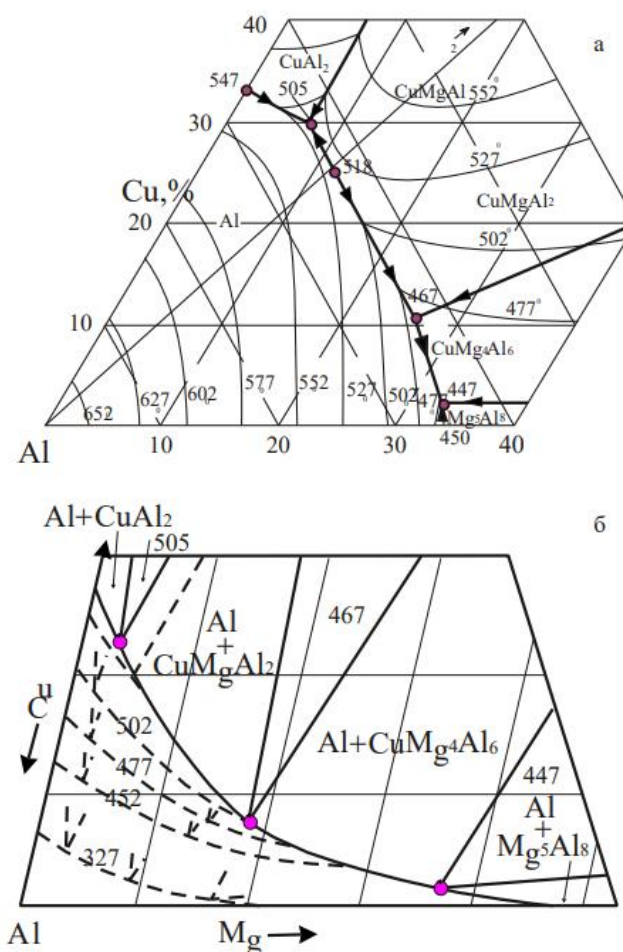
Рисунок 1.1 – HRSTEM изображение сплава 2219ScZr после старения при 200 °C в течение 10 часов [26]

На примере тройных сплавов Al-Cu-Y и Al-Cu-Er было показано, что дополнительное легирование Zr и совместно Zr и Mn приводит к существенному увеличению прочностных свойств после деформации. Добавление марганца приводит к образованию сложных фаз (AlCuMnEr/Y) кристаллизационного происхождения. При этом примесь железа растворяется в этих фазах без изменения морфологии и типа кристаллической решетки [27-31]. Эффект дисперсионного упрочнения увеличивается в легированных цирконием сплавах Al-Er за счет выделений фазы $Al_3(Er,Zr)$. Влияние микродобавки Er в сплавах 2XXX ограничено, что связано с образованием нерастворимой эвтектической фазы Al_8Cu_4Er , которая обладает высокой термической стабильностью. Комплексно легированные сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er с Mg Mn Zr Ti обладают достаточной технологичностью при литье, высокими прочностными свойствами при повышенных температурах, но невысокой пластичностью [32].

В основном сплавы системы Al-Cu-Mg используются в качестве деформируемых сплавов (основа дуралюминов), однако, в зарубежных стандартах [5,33] есть несколько литейных сплавов данной системы (например, A206.0). Диаграмма состояния системы Al-Cu-Mg в области алюминиевого угла приведена на рисунке 1.2. Исходя из диаграммы состояния, в системе происходит несколько невариантных превращений с участием (Al) (таблица 1.4).

В равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся двойные фазы $AlCu_2$ и Al_8Mg_5 и тройные фазы Al_2CuMg (S) и Al_6CuMg_4 (T). Наличие частично квазибинарного разреза Al- Al_2CuMg (S) позволяет разделить алюминиевый угол диаграммы на две части. Фаза Al_2CuMg (S) является наиболее жаропрочной из всех диффузионно-подвижных фаз-

упрочнителей алюминиевых сплавов. При распаде пересыщенных твердых растворов выделение метастабильных модификации фаз Al_2Cu (θ' и θ'') и Al_2CuMg (S') обеспечивает значительное упрочнение от дисперсионного твердения [1].



а - проекция ликвидуса;
б – распределение фазовых областей в твердом состоянии
Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Al-Cu-Mg [1]

Таблица 1.4 – Нонвариантные реакции в системе Al-Cu-Mg [1]

Реакция	T, °C	Массовая доля компонента в жидкости, %	
		Al	Cu
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu}$	549	33	-
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_2\text{CuMg} (S)$	507	30	6
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{CuMg}$ (квазибинарная эвтектика)	518	24,5	10,1
$L + \text{Al}_2\text{CuMg} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_6\text{CuMg}_4 (T)$	467	10	26
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Mg}_5 + \text{Al}_6\text{CuMg}_4 (T)$	449	2,7	32
$L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Mg}_5$	450	-	34

В сплавах системы Al-Cu-Mg соотношение концентраций Cu/Mg и термическая обработка совместно контролируют состав и количество основных фаз - упрочнителей. Когда отношение атомных долей Cu/Mg больше 8, сплавы Al-Cu-Mg упрочняются за счет фазы θ' (Al₂Cu); при соотношении 4–8 основными упрочняющими фазами становятся θ' и S(Al₂CuMg); при низком соотношением Cu/Mg (1,5–4) главной является S –фаза [34,35]. Выделение дисперсных фаз из пересыщенного алюминиевого твердого раствора является результатом диффузии легирующих элементов. На диффузионный процесс влияют количество дефектов (особенно мигрирующих вакансий), напряженность кристаллической решетки (Al), природа взаимодействия атомов алюминия и легирующего компонента, сродство вакансий с атомами легирующего компонента. Важным фактором, определяющим специфику рассматриваемых сплавов, является напряженность (энергия) кристаллической решетки в результате легирования атомами Cu и Mg. Известно, что атомный радиус Cu на 10,5 % меньше, а Mg – на 11,89 % больше, чем Al. Так, при содержании 6 % (по массе) Cu параметр кристаллической решетки Al уменьшается с 0,4049 до 0,4038 нм, что приводит к росту напряжений в ней и стимулирует распад твердого раствора. Добавление в сплав Al-Cu атомов Mg уменьшает напряженность твердого раствора и при достижении эквиатомного соотношения Cu к Mg (R=1) напряженность кристаллической решетки твердого раствора практически исчезает [36].

С целью повышения прочностных характеристик и коррозионной стойкости сплавов системы Al-Cu-Mg часто применяют легирование малыми добавками переходных металлов (ПМ) IV-го и V-го периодов, а также Ag, Cr и др. [36].

1.2 Влияние дисперсоидов РЗМ на свойства сплавов

За последнее столетие традиционные дисперсно-твердеющие алюминиевые сплавы, в том числе систем Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg хорошо изучены и определены оптимальные содержания основных легирующих элементов. Для удовлетворения растущих требований современной промышленности микролегирование используется как эффективный подход к оптимизации механических и технологических свойств сплавов на основе алюминия. Некоторые переходные элементы группы 4 (Ti, Zr [34-41], Hf) и несколько редкоземельных элементов, таких как Sc, Er, Y, Yb и др., вызывают большой интерес в качестве микролегирующих элементов для чистого Al и сплавов на его основе.

Сплавы на основе системы Al-Cu, Al-Cu-Mg обычно используемые в качестве авиакосмических конструкционных материалов, широко исследованы с микродобавкой Sc

[42-60]. Известно, что помимо формирования упрочняющих частиц Al_3Sc , скандий эффективно увеличивает предел текучести, способствуя выделению θ' или Ω фаз, а также повышает сопротивление укрупнению фазы θ' за счет сегрегации на границе раздела матрица/ θ' [61]. Однако, как стратегический металл скандий слишком дорог, что ограничивает его применение в массовом производстве. Поэтому большое количество научных исследований направлено на поиск более дешевых элементов-заменителей (полностью или частичная замена скандия).

В последнее время много работ посвящено изучению влияния совместного добавления Sc и Zr [62-72] на характер упрочнения и механические свойства в алюминиевых сплавах 2xxx серии (для коммерческих сплавов 2219 [26] и 2618 [73]).

Присутствие термически стабильных выделений фазы $Al_3(Sc,Zr)$ может дополнительно повысить механическую прочность, как при температуре окружающей среды, так и при повышенной температуре за счет закрепления границ зерен или субзерен и содействия гомогенному выделению упрочняющей фазы Al_2Cu .

Редкоземельные элементы привлекают исследователей в качестве микродобавок, т.к.:

- многие РЗМ замещают скандий в фазе Al_3Sc , образуя $Al_3(Sc_{1-x}PЗМ_x)$ со структурой L_{12} с высокой растворимостью, тем самым заменяя дорогой скандий;
- легкие РЗМ имеют меньший коэффициент диффузии в алюминии, чем Sc, тем самым улучшая устойчивость к укрупнению;
- Yb имеет большую диффузионную способность в алюминии, чем Zr и Ti, следовательно внедряется быстрее в фазы L_{12} ;
- в отличие от Ti и Zr, у РЗМ большее несоответствие параметров решетки между (Al) и $Al_3(Sc_{1-x}Re_x)$, что увеличивает сопротивление ползучести [74].

Известно, что Er в Al образует стабильные наночастицы Al_3Er (L_{12}) с высокой температурой плавления и относительно большим несоответствием параметров с α -(Al) ($d = +4,08\%$) по сравнению с Sc, тем самым улучшая механические свойства как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах [2,21,24].

Анализ литературы о влиянии малых добавок РЗМ и ПМ на свойства алюминия позволяет выделить эрбий, иттрий, иттербий и гадолиний. Малые добавки этих элементов могут замещать часть дорогого скандия [75-82] или циркония [83-93] в дисперсоидах, что увеличивает их плотность выделений и механические свойства.

1.3 Фазовые диаграммы Al-PЗМ и Al-Cu-PЗМ

Двойные фазовые диаграммы алюминия с РЗМ и ПМ хорошо изучены [94].

1.3.1 Фазовые диаграммы Al-Gd, Al-Yb и Al-Zr

На рисунке 1.3 представлена диаграмма состояния системы Al-Gd.

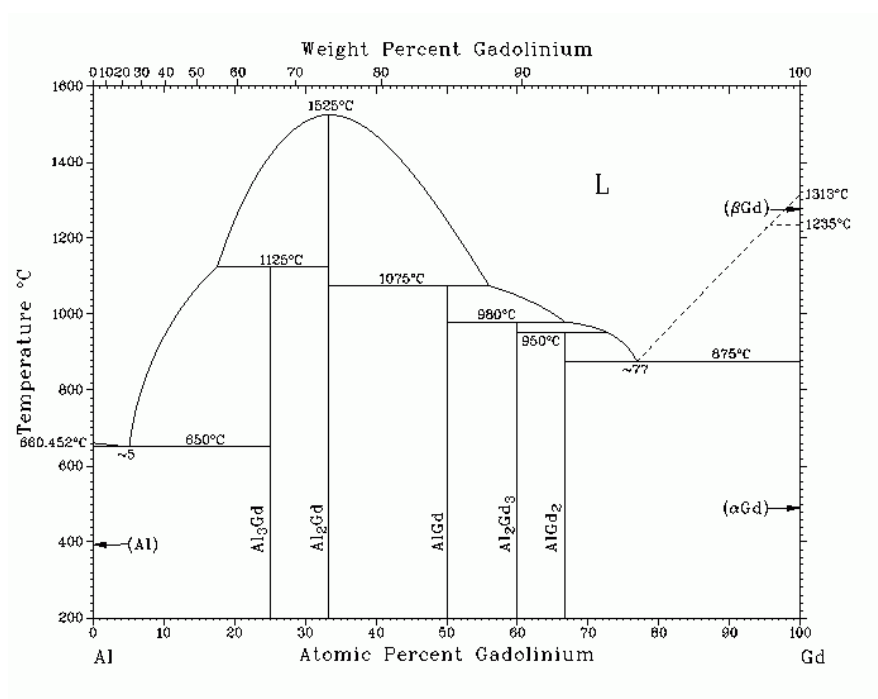


Рисунок 1.3 –Диаграмма состояния системы Al-Gd [95]

В системе пять соединений: AlGd_2 (кубический тип Cu_2Mg), Al_2Gd_3 (тетрагональный тип Al_2Zr_3), AlGd (орторомбический тип AlEr), Al_2Gd (орторомбический тип Co_2Si) и Al_3Gd (гексагональный тип Ni_3Sn). Al_2Gd — единственное соединение в этой системе, имеющее конгруэнтную температуру плавления (1525 °C). Al_3Gd разлагается перитектической реакцией при 1125 °C на расплав и Al_2Gd . На диаграмме наблюдается эвтектика (~5 ат.% Gd) между (Al) и Al_3Gd при 650 °C. Хотя растворимость Al в редкоземельных металлах обычно довольно мала, она, по-видимому, увеличивается с уменьшением радиуса редкоземельных металлов.

На рисунке 1.4 представлена диаграмма состояния системы Al-Yb.

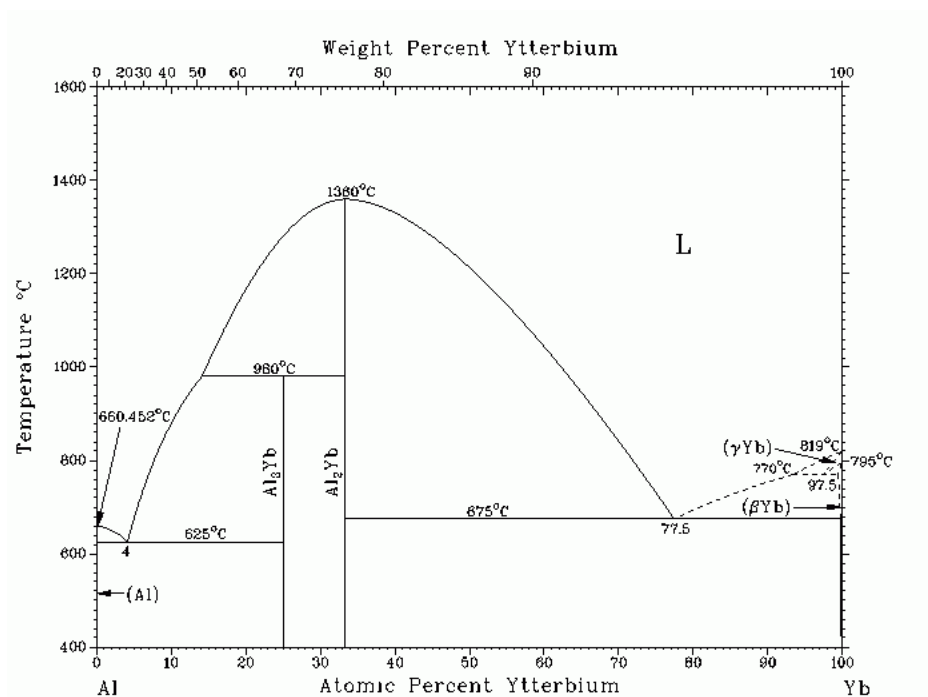


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы Al-Yb [95]

В системе Al-Yb проходят две эвтектические реакции:

$L_{4Yb} \rightarrow (Al) + Al_3Yb$ при температуре 625 °C;

$L_{77.5Yb} \rightarrow Al_2Yb + Yb$ при температуре 675 °C.

Соединение Al_3Yb по перитектической реакции разлагается при 980 °C на расплав и Al_2Yb . Температура плавления фазы Al_2Yb составляет 1360 °C. Значительной растворимости Yb в алюминии и Al в иттербии нет.

Известно, что при температурах выше 300 °C фаза Al_3Yb укрупняется, температура рекристаллизации сплавов с содержанием иттербия до 1 % около 325 °C. Иттербий эффективен для ускорения кинетики дисперсионного твердения [91].

На рисунке 1.5 приведена диаграмма состояния системы Al-Zr.

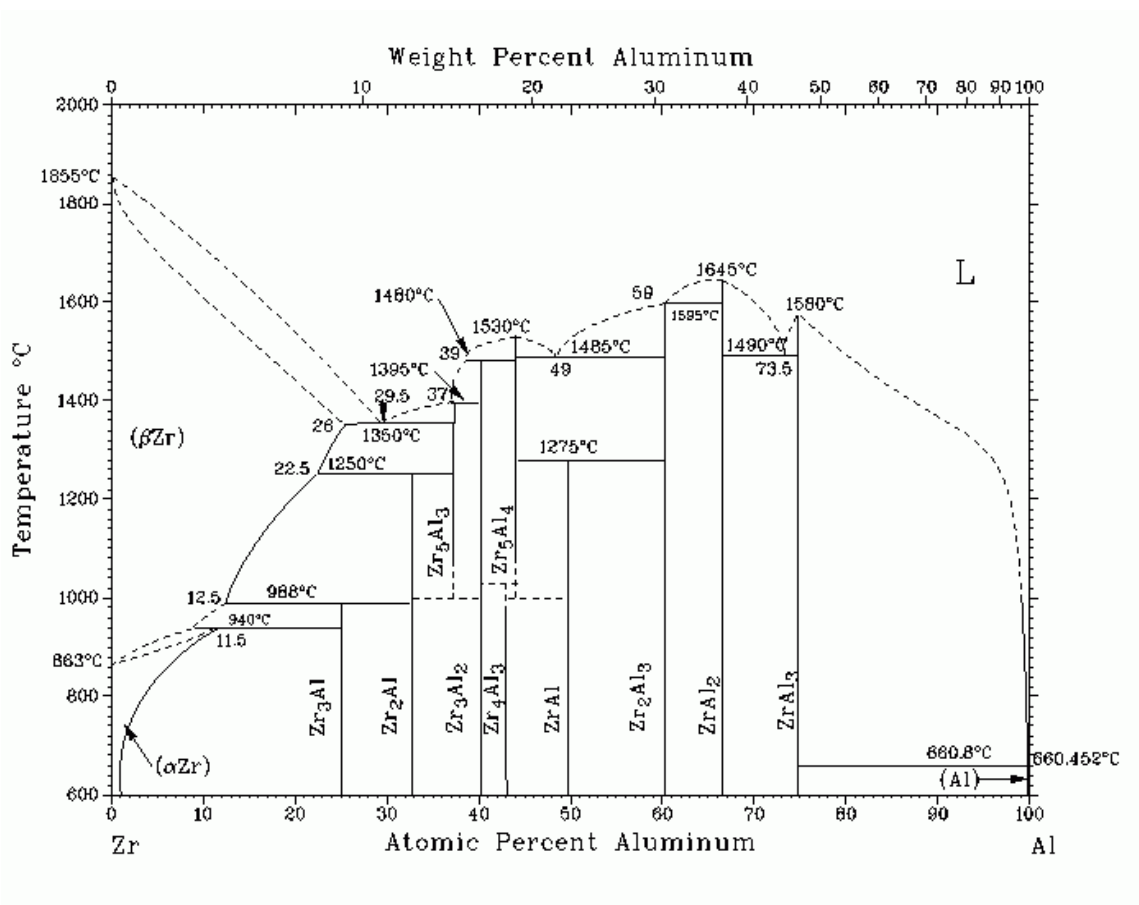


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Al-Zr [95]

В области, богатой алюминием, происходит перитектическая реакция:



Растворимость циркония в твердом растворе алюминия: 0,28 % при 660 °С, 0,05-0,06 % при 427 °С. Растворимость можно увеличить до 2 % Zr закалкой из жидкого состояния. При высокой скорости охлаждения образуются метастабильные (Al) твердые растворы, по крайней мере, до ~3 ат.% Zr.

Соединение $ZrAl_3$ (53,0 %Zr) имеет точку плавления около 1580 °С, тетрагональную решетку с параметрами: $a=0,4014$ нм, $c=1,733$ нм. Следующая фаза в этой диаграмме – $ZrAl_2$ (62,83 %Zr); она образует эвтектику с фазой $ZrAl_3$ при температуре 1490 °С.

При небольшом структурном несоответствии с матрицей цирконий способствует созданию центров кристаллизации в алюминии без значительного переохлаждения, но эффект модифицирования зерна при этом несколько меньший, чем от добавок титана. Главная цель добавки циркония к алюминию - повышение температуры рекристаллизации, достигающее 100 °С. Эффект замедления рекристаллизации

усиливается при наличии фазы Al_3Zr в мелкодисперсной форме, это наблюдается после быстрой закалки при кристаллизации и последующего высокотемпературного гомогенизационного отжига. При выделении фазы Al_3Zr из пересыщенного твердого раствора промежуточная фаза имеет кубическую решетку (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с параметром $a=0,405$ нм. Сначала она выделяется в виде округлых частиц, а затем в форме стерженьков с веерным распределением. В конечном счете, элементарные ячейки превращаются в одну ячейку Al_3Zr . Как и в случае других подобных металлов, упрочняющее старение имеет место только при температуре выше 227°C . Твердость достигает максимального значения 800 МН/м^2 при 427°C [34].

Известно, что к недостаткам Zr относится низкая диффузионная способность атомов Zr в Al ($D_{\text{Zr}} = 1,37 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2/\text{с}$ при 200°C) и прерывистый распад твердого раствора при отжиге сплавов Al-Zr . Сплавы дополнительно легируют Er , Hf , Yb , Ti с целью выделения частиц $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{X})$ переменного состава при более низких температурах [96].

1.3.2 Фазовые диаграммы Al-Cu-Zr , Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd

На рисунке 1.6 показана предварительная проекция поверхности солидуса в богатой алюминием части тройной фазовой диаграммы Al-Cu-Zr . Основной особенностью фазовых равновесий в этой области является наличие фазовых областей:

$\text{ZrAl}_3 + \theta + \tau_9$;

$(\text{Al}) + \theta + \tau_9$;

$\text{ZrAl}_3 + (\text{Al}) + \theta$;

$\text{ZrAl}_3 + \theta + \tau_9$.

В системе проходит перитектическое превращение: $\text{L} + \text{ZrAl}_3 \leftrightarrow (\text{Al}) + \tau_9$.

Фаза Al_3Zr имеет две модификации: метастабильная L1_2 ($a=4,08$ нм) и стабильная D0_{23} ($a=4,014$ нм, $c=17,321$ нм). При быстром охлаждении количество неравновесной неизрасходованной фазы ZrAl_3 увеличено.

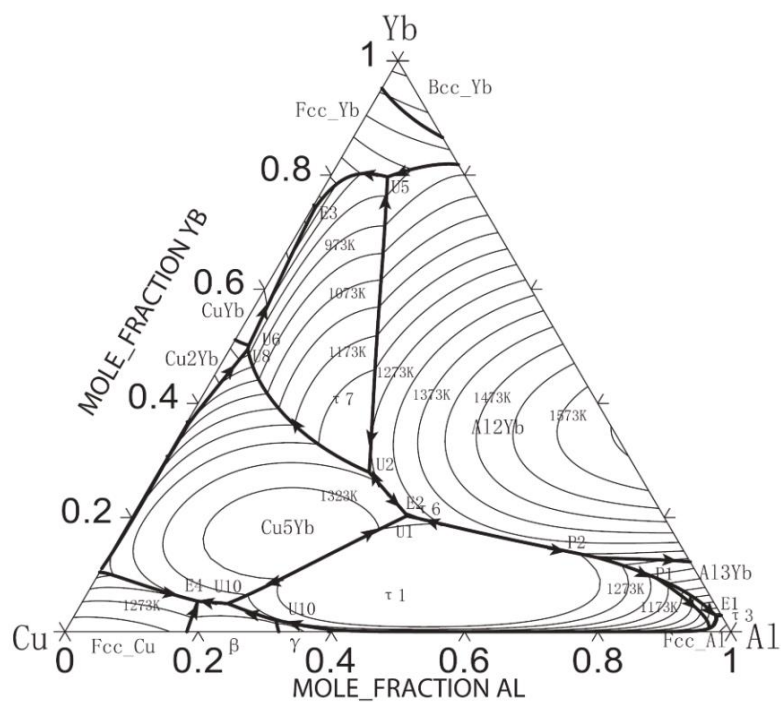


Рисунок 1.7 – Расчетная проекция ликвидуса системы Al-Cu-Yb [98]

На рисунке 1.8 приведена расчетная проекция ликвидуса алюминиевого угла тройной системы Al-Cu-Gd.

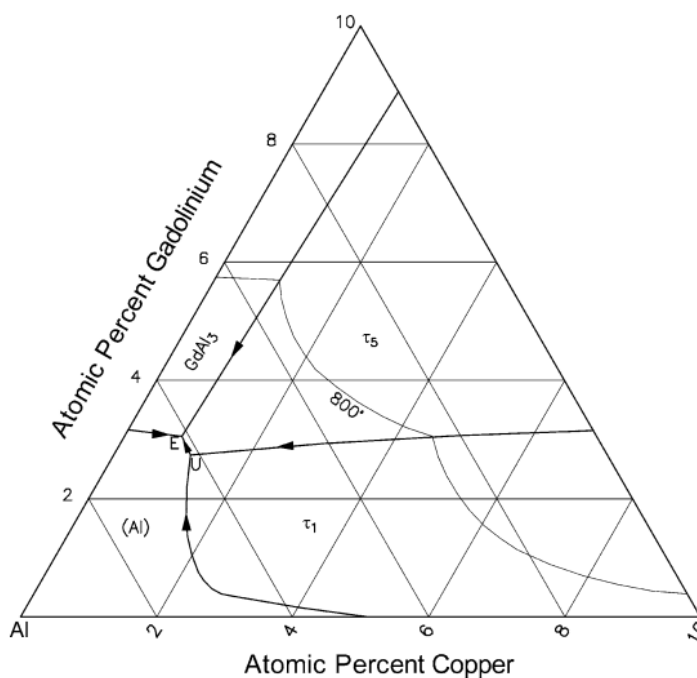


Рисунок 1.8 – Расчетная проекция ликвидуса алюминиевого угла тройной системы Al-Cu-Gd [99]

Al_3Gd – тип Ni_3Sn ($a=0,6331$ нм, $c=0,46$ нм)

τ_1 -Al₈Cu₄Gd – тип Mn₁₂Th (a=0,8748 нм, c=0,5146 нм)

τ_5 - Al_{8,9}Cu_{2,1}Gd₃[100]

1.4 Особенности легирования алюминиевых сплавов иттербием и гадолинием

В работе [76] было показано, что после частичной замены Sc на Yb или Gd инкубационное время старения и пиковая твердость сплава Al-0,08%Sc улучшаются. Процесс рекристаллизации сплава Al-Cu-Mn можно значительно замедлить добавлением Gd. Влияние этих редкоземельных элементов заключается не только в улучшении механических свойств за счет образования новых вторых фаз, но и в уменьшении дефектов литья, измельчению дендритной ячейки [101].

Известно, что РЗМ в значительной степени замедляют процесс рекристаллизации в алюминиевых сплавах. Следовательно, использование РЗМ перспективно для управления структурой деформированных полуфабрикатов алюминиевых сплавов. В таблице 1.6 приведены значения максимального изменения температуры начала и конца рекристаллизации алюминиевых сплавов, легированных некоторыми РЗМ и ПМ.

Таблица 1.6 – Максимальная растворимость и максимальное изменение температуры начала и конца рекристаллизации алюминия с добавками некоторых элементов [2,101]

Элемент	Атомный радиус, нм*	Максимальная растворимость, ат.%		Максимальное изменение T _{рек} , °C	
		C _{max}	C ₄₀₀	начало	конец
Sc	0,161	0,23	0,01	340	260
Y	0,178	0,049	0,016	80	65
Gd	0,179	0,048	-	30	50
Er	0,175	~0	~0	70	10
Yb	0,193	0,18	<0,1	-	-
Ti	0,145	0,79	0,13	5	180
Cr	0,125	0,44	0,06	45	30
Mn	0,137	0,8	0,09	30	25
Zr	0,159	0,083	0,0005	105	240

*Л.Н. Мишенина, В.В. Шелковников. Справочные материалы по химии. Учебно-методическое пособие Томского Университета

Однако, в работе [101] показано, что оптимальным количеством РЗМ, как эффективного антирекристаллизатора, является количество, немного превышающее их

максимальную растворимость. При этом авторы считают, что содержание РЗМ в сплавах следует ограничивать не только из-за их высокой стоимости, но из-за очень сложных процессов при совместном легировании в многокомпонентных сплавах. При добавлении РЗМ к многокомпонентным алюминиевым сплавам всегда необходимо учитывать возможность образования при кристаллизации первичных интерметаллидов, которые будут оказывать влияние и на процесс старения и на рекристаллизацию. Так, например, при увеличении концентрации гадолиния в сплаве Al-6Cu-0,5Mn-0,15Zr-0,04Fe-0,04Si-0,06Ti-0,06V увеличивается температура рекристаллизации (рисунок 1.9). Добавление гадолиния на уровне половины его предельной растворимости снижает температуру рекристаллизации, тогда как при содержании 0,32 %Gd, заметно превышающем его максимальную растворимость, температура начала рекристаллизации повышается на 25 °С, а окончания на 50 °С, что авторы объясняют влиянием дисперсных выделений $GdAl_4$.

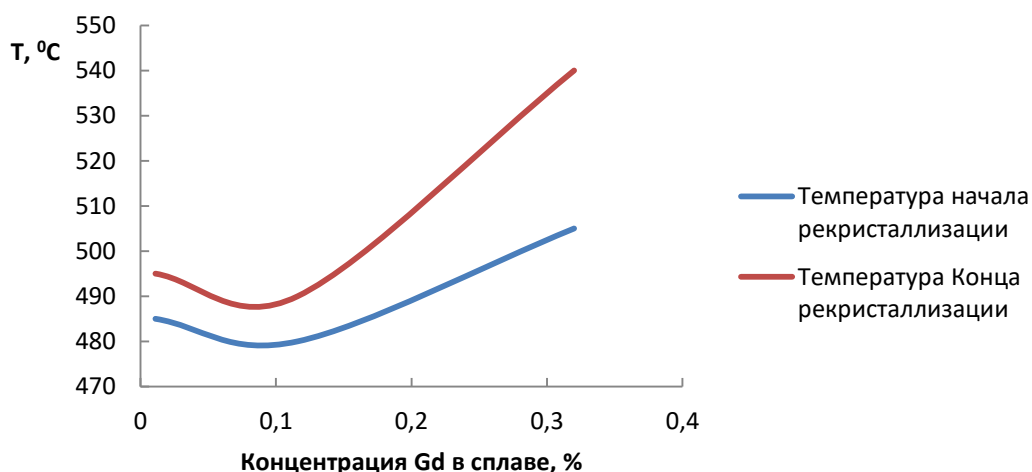


Рисунок 1.9 –Зависимость температуры рекристаллизации сплава Al-6Cu-0,5Mn-0,15Zr-0,04Fe-0,04Si-0,06Ti-0,06V от концентрации гадолиния

Исходя из основных принципов выбора легирующих элементов для литейного жаропрочного алюминиевого сплава [2] редкоземельные элементы Yb и Gd могут играть важную роль в создании новых сплавов, т.к.

1. Тройные сплавы систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd с атомным соотношением меди к иттербию или гадолинию равным 4 имеют узкий интервал кристаллизации. Сплавы системы Al-Cu с Yb и Gd должны поддаваться обычному литью;
2. Высокая температура солидуса позволяет применять сплавы при повышенных температурах;

- 3 Образование упрочняющих дисперсных термически стабильных интерметаллических фаз с решеткой, сходной с кристаллической структурой (Al): Al_3Yb - L_{12} ; Al_3Gd – тип Ni_3Sn ;
- 4 Растворимость Yb и Gd в алюминии очень мала даже при рабочих температурах (300-350 °C), что должно обеспечить замедление объемного диффузионно-контролируемого укрупнения фаз.
- 5 Низкая диффузионная подвижность в Al. Коэффициенты диффузии лантаноидов обычно лежат между коэффициентами диффузии элементов группы 3 (Sc) и группы 4 (Ti, Zr, Hf), как можно было бы ожидать, учитывая положение лантаноидов в периодической таблице. Диффузионная способность Yb и Gd в α -(Al) неизвестна, но ожидается, что она будет аналогична диффузии легких РЗМ, которые диффундируют медленнее, чем скандий [76]. Ограниченная диффузионная способность растворенных атомов в Al также должна препятствовать объемному диффузионно-контролируемому укрупнению, обеспечивая высокую стабильность размера зерна при повышенных температурах.

1.5 Выводы по обзору литературы

Исходя из основных принципов выбора легирующих элементов для литейного жаропрочного алюминиевого сплава редкоземельные элементы Yb и Gd могут играть важную роль в создании новых сплавов, т.к.

- 1 Тройные сплавы систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd с атомным соотношением Cu/Yb или Cu/Gd равным 4 имеют узкий интервал кристаллизации за счет высокой температуры солидуса, что должно обеспечивать высокую технологичность при литье;
- 2 В свою очередь, высокая температура солидуса должна способствовать повышенной жаропрочности;
- 3 Образование упрочняющих дисперсных термически стабильных интерметаллических фаз Al_3Yb или Al_3Gd решеткой, сходной с кристаллической структурой (Al) при дополнительном легировании цирконием должно обеспечить дисперсионное упрочнение;
- 4 Малая растворимость Yb и Gd в алюминии даже при рабочих температурах (300-350 °C) и ограниченная диффузионная способность растворенных атомов Yb и Gd в Al должны обеспечить замедление объемного диффузионно-контролируемого укрупнения фаз.

Глава 2 Объекты и методики эксперимента

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются сплавы на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd, состав которых представлен в Таблице 2.1. Базовые сплавы выплавлены на чистом алюминии марки А99 (сплавы AlCuYb и AlCuGd), затем определено влияние примесей Fe и Si (сплавы AlCuYbFeSi и AlCuGdFeSi) на структуру и свойства тройных сплавов (выплавка на алюминии марки А7). Далее тройные сплавы последовательно были легированы дисперсоидообразующим Zr (сплавы AlCuYbZr и AlCuGdZr) и совместно Zr и Mn (сплавы AlCuYbMn и AlCuGdMn) для образования фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$, которая так же вносит вклад в упрочнение сплавов. С целью повышения упрочняющего эффекта при старении в сплавы AlCuYbMn и AlCuGdMn был добавлен магний (1 %). В результате разработаны комплексно легированные сплавы, легированные магнием (сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg).

Таблица 2.1 - Химический состав исследованных сплавов

Обозначение	Массовая доля компонентов, %								
	Cu	Yb	Gd	Zr	Mn	Si и Fe, каждого	Ti	Mg	Al
AlCuYb	4,4	2,5	-	-	-	-	-	-	ост.
AlCuGd	4,5	-	2,5	-	-	-	-	-	ост.
AlCuYbFeSi	4,3	2,2	-	-	-	0,15	-	-	ост.
AlCuGdFeSi	4,5	-	2,5	-	-	0,15	-	-	ост.
AlCuYbZr	4,1	2,2	-	0,4	-	-	-	-	ост.
AlCuGdZr	4,2	-	2,2	0,4	-	-	-	-	ост.
AlCuYbMn	4,1	2,2	-	0,4	0,8	-	-	-	ост.
AlCuGdMn	4,2	-	2,2	0,4	0,8	-	-	-	ост.
AlCuYbMg	4,1	2,0	-	0,3	0,8	0,15	0,15	1,0	ост.
AlCuGdMg	4,5	-	2,7	0,3	0,8	0,15	0,15	1,1	ост.

2.2 Плавка и литье

Сплавы выплавлены в печи сопротивления из алюминия марок А7 или А99, медь марки М0, магния марки Мг95, лигатур Al-(8-10)%Yb, Al-(8-10)%Gd, Al-5%Zr, Al-(10-12)%Mn, Al-5%Ti-1%B. Температура расплава перед разливкой составляла 750-820 °С 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). Слитки, получаемые в медной изложнице, использованы для прокатки, а слитки из стальной изложницы для получения цилиндрических образцов для испытаний на растяжение. Скорость охлаждения для медной водоохлаждаемой изложницы составляла примерно 15 К/с.



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

2.3 Деформационная и термическая обработка

Термическую обработку проводили в печах «Nabertherm» и «Snol» с вентилятором и точностью поддержания температуры примерно 1 °С. Слитки сплавов гомогенизировали при температуре примерно на 10 °С ниже, чем температура солидуса, в течение 1, 3 и 6 часов, а затем закаливали в воде. Гомогенизированные и закаленные слитки толщиной 20 мм были прокатаны при 440 °С (сплавы без магния) и 540 °С (сплавы с магнием) до 10 мм, затем при комнатной температуре (в холодную) до толщины 1 мм. Прокатанные сплавы отжигали при температурах 150, 180, 210 °С в течение 0,5, 1, 2, 3 и 6 ч сразу после прокатки и после прокатки и закалки при 100–550 °С в течение 1 ч сразу. Для моделирования деформационного поведения сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg проводили испытания на сжатие с использованием комплекса физического моделирования термомеханических процессов системы «Gleeble 3800» на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Сжатие проводили в интервале температур 390–540 °С при скоростях 0,01–10 с⁻¹. Образец нагревали до температуры испытания со скоростью 5 °С/с, выдерживали 30 с и охлаждали струей воздуха со скоростью примерно 20 °С/с после испытания. Кривые сжатия напряжение-деформация пересчитывали с учетом

трения и адиабатического разогрева в процессе деформации [102,103]. Описание процесса построения карт деформации с использованием Gleeble-3800 представлено в главе 5.

2.4 Микроструктурные исследования

Шлифы для микроструктурного анализа готовили по стандартной методике на полировальной установке «Struers LaboPol-5», включающей этапы механической шлифовки и полировки. Шлифовку производили на наждачной бумаге разной зернистости (SiC, FEPA P # 800, 1200, 2400, 4000). Полировку производили с использованием суспензии «OP-S» с абразивом оксида алюминия размером 40 нм. Для выявления зеренной структуры после электрополировки проводили оксидирование в 10%-ном водном растворе плавиковой кислоты при напряжении 16-20 В со свинцовым катодом при температуре 0-10 °С. Время оксидирования составляло от 30 до 60 с. Размер зерна измеряли методом случайных секущих по изображениям, полученным в поляризованном свете оптических микроскопов (ОМ) «Neophot 30» и «Zeiss Axiovert 200M» с использованием прикладной программы «Sizer».

Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «TESCAN VEGA 3LMH» с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80 и на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» с монохроматическим Cu-K α излучением.

Процессы распада твердого раствора исследованы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «JEOL 2000-EX» при ускоряющем напряжении 120 кВ. Исследования проводили на тонких фольгах. Образцы утоняли механически до толщины 0,25-0,3 мм, вырубали диски диаметром 3 мм, затем электролитически утоняли в хлорно-спиртовом растворе (20% HClO₄ и 80% C₂H₅OH) на установке «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 проводили в воздушной атмосфере. В диапазоне температур 400-750 °С скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °С/мин. Температуры ликвидуса и солидуса исследованных сплавов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Температуры солидуса, ликвидуса, гомогенизации и интервал кристаллизации исследованных сплавов

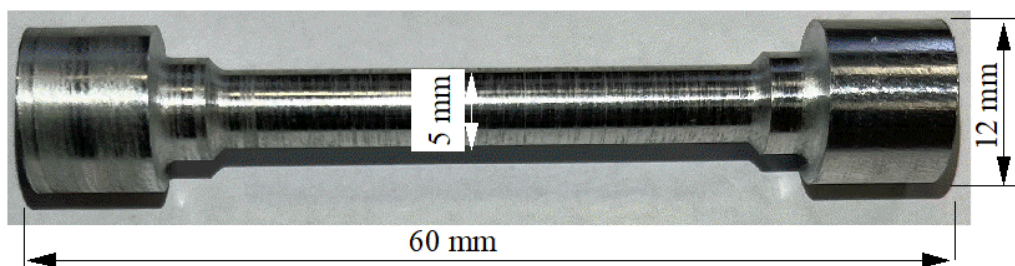
Сплав	T _л , °C	T _с , °C	T _{гом} , °C	ΔT, °C
AlCuYb	635	600	590	35
AlCuGd	634	615	605	19
AlCuYbFeSi	624	602	590	22
AlCuGdFeSi	633	612	600	21
AlCuYbZr	640	603	590	37
AlCuGdZr	640	613	600	27
AlCuYbMn	639	607	590	32
AlCuGdMn	639	615	605	24
AlCuYbMg	632	568	555	64
AlCuGdMg	632	575	565	57

2.6 Испытания на одноосное растяжение и сжатие

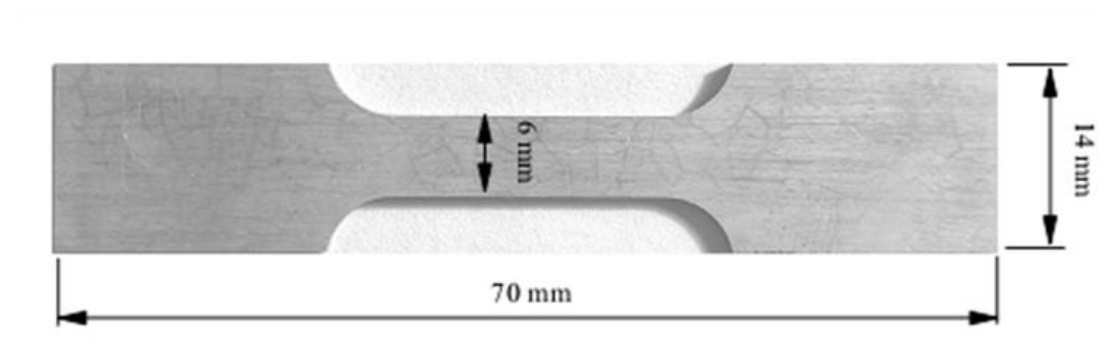
Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Zwick/Roell Z250» серии «Allround» в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Скорость движения траверс при испытаниях составляла 4 мм/мин. Предел длительной прочности определяли при температурах 200 и 250 °C на машине «Instron Creep M3». Характеристики механических свойств рассчитывали как среднее по результатам 3 испытаний.

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

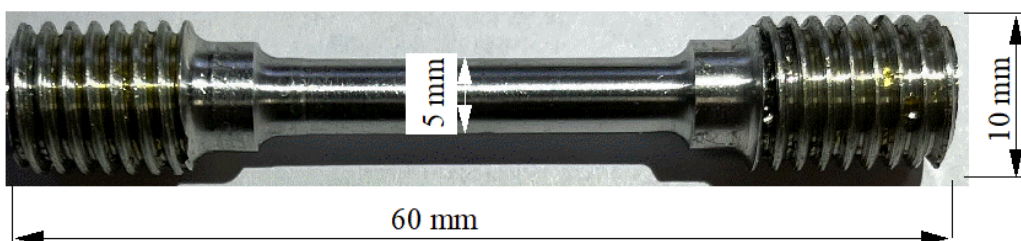
Испытание на сжатие при комнатной и повышенных температурах проводили на комплексе «Gleeble-3800» на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Скорость сжатия при испытаниях составляла 4 мм/мин с общей деформацией в 50 % для определения предела текучести.



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

Предел текучести исследованных сплавов был рассчитан теоретически на основе исследованных параметров структуры. В расчетной модели учитывались пять механизмов упрочнения:

$$\sigma_y = \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_{sd} + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{ppt} + \Delta\sigma_p, \quad (2.1)$$

где $\Delta\sigma_{gb}$ – вклад от границ зерен;

$\Delta\sigma_d$ – вклад дислокаций;

$\Delta\sigma_{ss}$ – вклад твердорастворного упрочнения;

$\Delta\sigma_{ppt}$ – вклад выделений;

$\Delta\sigma_p$ – вклад частиц эвтектического происхождения.

Вклад в упрочнение от протяженности границ зерен рассчитывали по формуле:

$$\Delta\sigma_{gb} = \sigma_0 + kd^{-0.5}, \quad (2.2)$$

где σ_0 – напряжение трения, $\sigma_0=10$ МПа;

k – параметр Холла-Петча, $k = 0,065$ МПа·м^{0,5} [26];

d – средний диаметр зерна, м.

Вклад от дислокаций:

$$\Delta\sigma_d = M\alpha_1 Gb\sqrt{\rho_{dis}}, \quad (2.3)$$

где M – фактор Тейлора (фактор ориентации), $M=3$;

α_1 – частотно-центрированная постоянная кубической решетки.

Для Al $\alpha_1 = 0,3$;

G – модуль сдвига. Для Аллюминия $G = 26$ ГПа;

b – вектор Бюргерса. $b = 0,286$ нм;

ρ_{dis} – плотность дислокаций. В расчете принимали значение характерное для гомогенизированных и закаленных сплавов $\rho_{dis} = 10^9$ см⁻².

Вклад от растворенных атомов меди в (Al):

$$\Delta\sigma_{ss} = 13,8C_{Cu}, \quad (2.4)$$

где C_{Cu} – атомная доля меди в (Al).

Вклад частиц эвтектического происхождения и дисперсоидов сферической формы рассчитывали по уравнению Орована [104]:

$$\Delta\sigma_p = \frac{M \cdot 0.4 \cdot Gb}{\pi \sqrt{(1-\nu)}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{2\bar{R}}{r_0}\right)}{\lambda}, \quad (2.5)$$

где $r_0 = 1.5b$;

ν – коэффициент Пуассона. $\nu = 0.345$;

$\bar{R} = \frac{\pi R_s}{4}$ – средний плоский радиус (R_s – радиус частицы);

$\lambda = R_s \cdot \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - \frac{\pi}{4} \right)$ – расстояние между границами выделений, f – объемная доля выделений.

Вклад продуктов старения дискообразной формы [105]:

$$\Delta\sigma_{ppt} = 0.13 \left(\frac{Gb}{\sqrt{d \cdot w}} \right) \left(\sqrt{f} + 0.75 \cdot \sqrt{\frac{d}{w}} \cdot f + 0.14 \cdot \frac{d}{w} \cdot f^{3/2} \right) \cdot \left(\ln \left(\frac{0.87 \cdot \sqrt{d \cdot w}}{r_0} \right) \right) \quad (2.6)$$

где d – диаметр выделений;

w – толщина выделений;

f – объемная доля выделений.

Объемные доли выделений $L1_2$ и θ' рассчитывали по фазовым диаграммам. Объемную долю сложных фаз $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr,Yb/Gd})$ можно оценить, учитывая плотность простых фаз $L1_2\text{-Al}_3\text{Yb}$ и $L1_2\text{-Al}_3\text{Gd}$, с допущением об отсутствии растворимости Yb и Gd в фазе Al_3Zr . Для расчета принято, что плотность фазы Al_3Zr – 4,17 г/см³[2]; Al_3Yb – 5,69 г/см³; Al_3Gd – 4,98 г/см³ [106,107]. Размер зерен, эвтектических частиц и выделений рассчитывали по изображениям ОМ, СЭМ и ПЭМ. Средний диаметр и объемная доля эвтектических частиц были измерены по СЭМ-изображениям методом секущих. Объемную долю $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ рассчитывали по фазовой диаграмме как долю θ -фазы при температуре старения в системе Al-Cu-Yb/Gd –Mn-Mg.

2.7 Измерение твердости

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) с алмазным индентором в виде четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. Нагрузка составляла 49 Н, время приложения нагрузки 15 с. После снятия нагрузки на поверхности образца измеряли диагональ отпечатка D индентора. Образцы для испытаний готовили на полировальной машине «Struers LaboPol-5», включая этап механической шлифовки. Число

твердости HV определяли как среднее арифметическое 5-10 измерений. Для каждого среднего значения рассчитан доверительный интервал.

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 [110].

2.9 Испытания на коррозионную стойкость

2.9.1 Испытания на общую коррозию

Наиболее простым и достаточно достоверным способом определения скорости коррозии является гравиметрический. Метод дает достоверную информацию в том случае, если коррозия является равномерной и распространяется по всей поверхности. Проводили испытания типа М для имитации условий морской атмосферы (ГОСТ 9.017-74). Полное погружение в водный раствор 3 %NaCl с 0,1 %H₂O₂. Смена раствора осуществлялась раз в 15 дней. Удаление продуктов коррозии производилось в течение 2 часов в растворе, содержащем 35 мл фосфорной кислоты, 20 г хромовый ангидрид в воде 945 мл. Площадь поверхности образцов около 550 мм².

2.9.2 Испытания на межкристаллитную коррозию

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/см³), температура раствора 18-25 °С, продолжительность испытания 24 ч.

2.9.3 Испытания на электрохимическую коррозию

Испытания на электрохимическую коррозию проводили в ячейке с рабочим хлорсеребряным электродом, графитовым электродом сравнения в 3 % водном растворе NaCl. Показания в процессе испытания записаны с использованием потенциостата-гальваностата «P-45X Electrochemical Instruments» (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 - Внешний вид электрохимической ячейки и потенциостата-гальваностата

2.10 Определение показателей сверхпластичности

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 составляла $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В процессе испытания скорость деформации увеличивали скачком на 20% для определения показателя скоростной чувствительности напряжения. Испытания проводили при температуре 540 °C по стандарту ASTM-E32448-11 .

2.11 Определение плотности

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле:

$$\rho_{ex} = \frac{W_d}{W_d - W_s} \cdot \rho_w = \frac{W_d}{\Delta W} \cdot \rho_w, \quad (2.7)$$

где W_d – масса образца на воздухе,

W_s – масса образца в дистиллированной воде,

ρ_w – плотность дистиллированной воды.

2.12 Определение коэффициента термического расширения

Средний линейный коэффициент термического расширения (КТР) определяли с использованием горизонтального dilatометра «Linseis L75» в температурном интервале 20-300 °С. Скорость нагрева составляла 5 К/мин ошибка в определении не превышала $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

2.13 Определение износостойкости

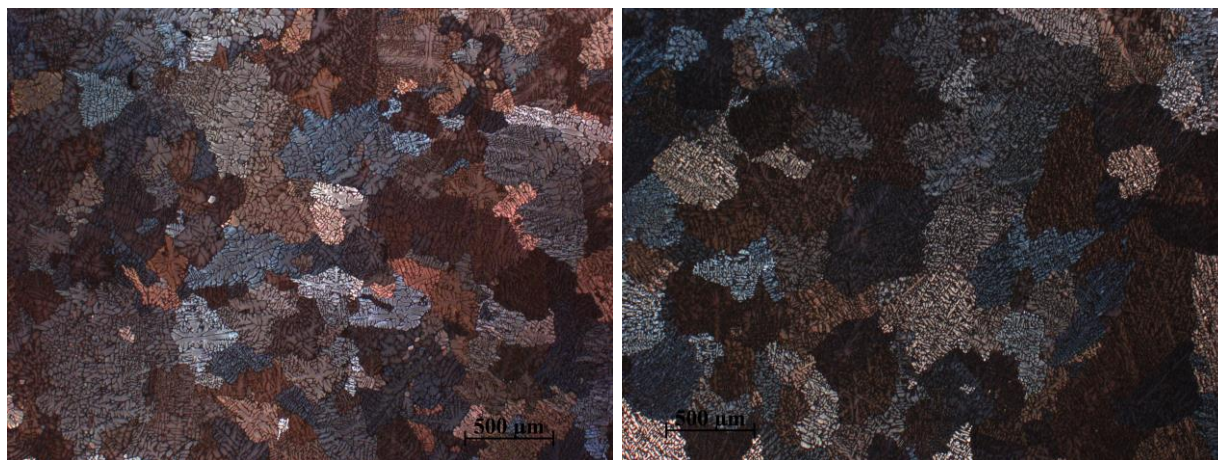
Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на высокотемпературном трибометре «CSM Instruments» (Швейцария) по схеме «стержень—диск» с помощью шарика из Al_2O_3 диаметром 6 мм при нагрузке 1 Н. Для определения шероховатости и исследования дорожек износа покрытий использовали оптический профилометр «WYKO NT 110».

Глава 3 Эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при легировании и термической обработке

В Главе 3 рассмотрены особенности эволюции структуры тройных сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при легировании и термической обработке. Определено влияние примесей Fe и Si на фазовый состав тройных сплавов. Тройные сплавы последовательно легировали Zr, Mn и Mg. Комплексное легирование включало модифицирование титаном и выплавку на технически чистом алюминии марки А7.

3.1 Микроструктура и фазовый состав слитков тройных сплавов и влияние примесей

На рисунке 3.1 представлена зеренная структура слитков сплавов AlCuYb и AlCuGd. Средний размер зерна 350 мкм в слитке сплава AlCuYb несколько меньше при большей неоднородности по размеру, чем в сплаве AlCuGd (450 мкм).



а

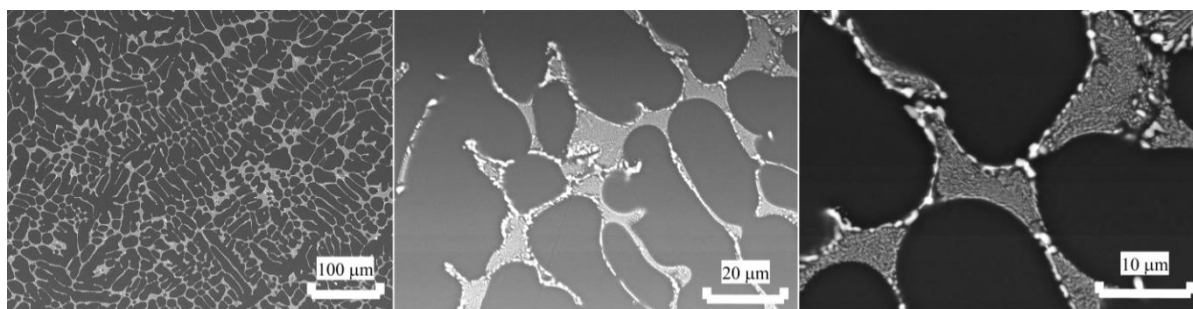
б

Рисунок 3.1 - Зеренная структура (ОМ) слитков сплавов AlCuYb (а) и AlCuGd (б)

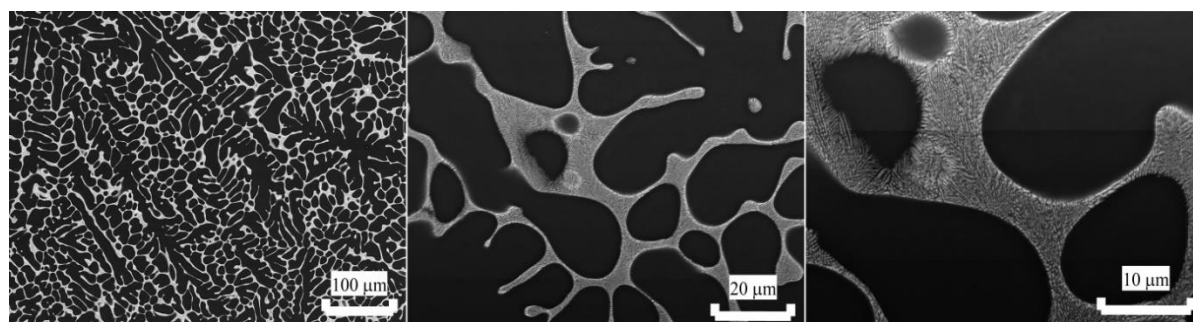
Микроструктура в литом состоянии тройных сплавов представлена дендритами алюминиевого твердого раствора и дисперсной эвтектикой с толщиной интерметаллидной фазы менее 200 нм. В структуре сплава AlCuYb при больших увеличениях (рисунок 3.2а) видны более крупные светлые включения на границе дендритной ячейки и эвтектической колонии. Согласно фазовым диаграммам (рисунок 1.7 и 1.8) и рентгенофазовому анализу (рисунок 3.3) основными эвтектическими фазами в тройных сплавах являются Al_8Cu_4Yb и

$\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$. В данном случае фаза $(\text{AlCu})_{12}\text{Yb}$ (τ_1) (рисунок 1.7) соответствует по составу фазе $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$. А более светлые включения в составе сплава AlCuYb могут соответствовать фазе Al_3Yb или $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Yb}_2$, которые, имея больший средний атомный номер, в отраженных электронах в РЭМ представлены более светлыми. На рентгенограмме сплава AlCuYb на углу 37° отмечен пик, который может соответствовать одной из этих фаз [111].

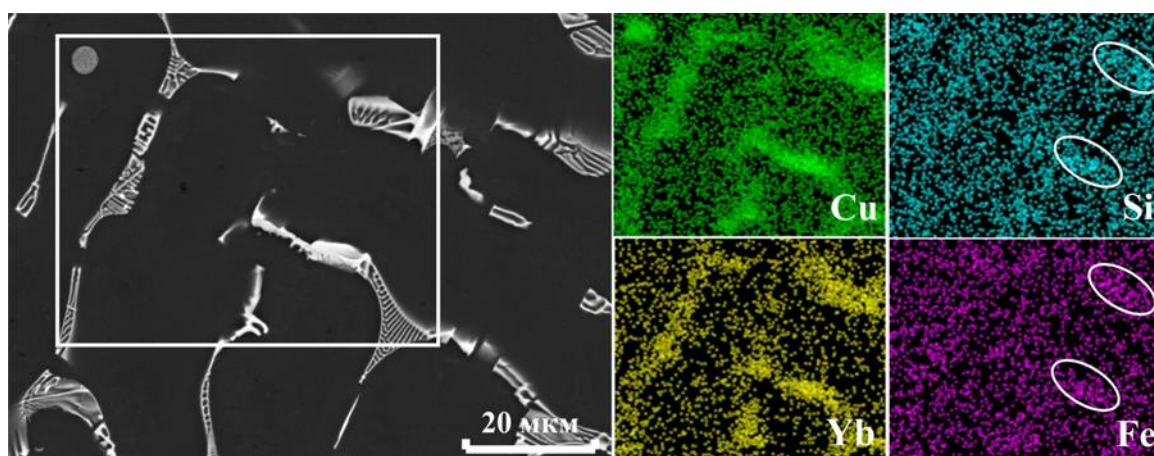
В сплаве с примесями AlCuYbFeSi основной эвтектической фазой остается $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$, но при этом в частицах данной фазы растворяется железо, не изменяя ее решетки. На рентгенограмме выявлены основные пики данной фазы на углах $32-32,5^\circ$, $35,5^\circ$, $40-41^\circ$ и 46° (серая рентгенограмма для сплава AlCuYbFeSi). Для сравнения в сплаве без примесей отмечены те же пики (черная рентгенограмма на рисунке 3.3). Пики на углах 31° , $33,5^\circ$, 37° , 46° , $47,5^\circ$, которых нет в сплаве без примесей, скорее всего соответствуют фазе с кремнием, которая идентифицирована как $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$, по результат точечного анализа в РЭМ. Анализ в РЭМ показывает наличие в частицах этой фазы 20-30 %Yb, 10-15 %Cu и 5-6 %Si. С учетом особенностей точечного анализа в СЭМ содержание основных элементов в фазе занижено, так как анализ охватывает окружающую частицу матрицу. При этом данный факт не окажет существенного влияния на определенное соотношение Yb/Cu/Si в фазе. В сплаве AlCuGdFeSi также выявлены частицы фазы богатой медью, гадолинием и кремнием, а на рентгенограмме пики на тех же углах, что и в сплаве AlCuYbFeSi . Согласно точечному анализу в РЭМ массовая доля элементов в этой фазе: около 60,5 %Al, 23 %Gd, 13 %Cu и 3,5 %Si, что в атомных процентах составит 82,5 %Al, 5,4 %Gd, 7,5 %Cu и 4,6 %Si. В результате формулу фазы можно записать как $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$. Железо также растворяется в фазе $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$, сохраняя пики от нее на рентгенограмме [112].



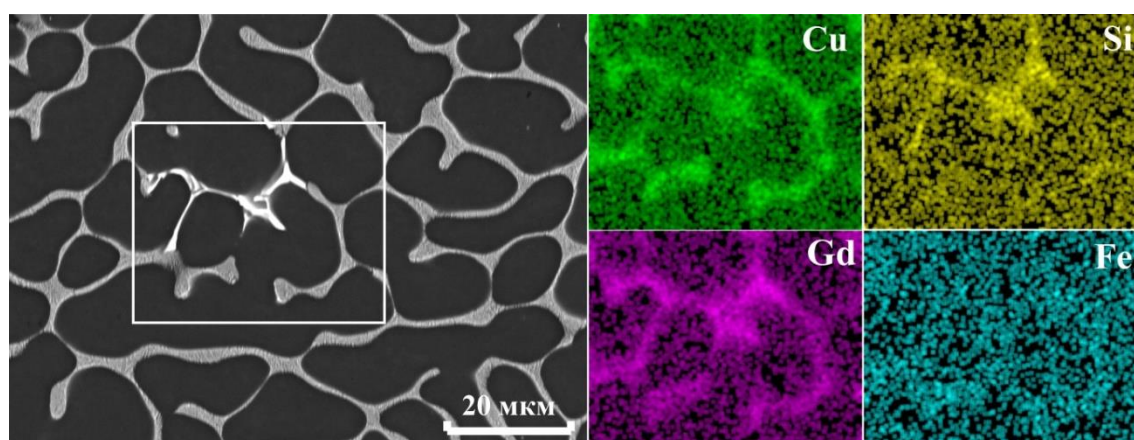
a



б

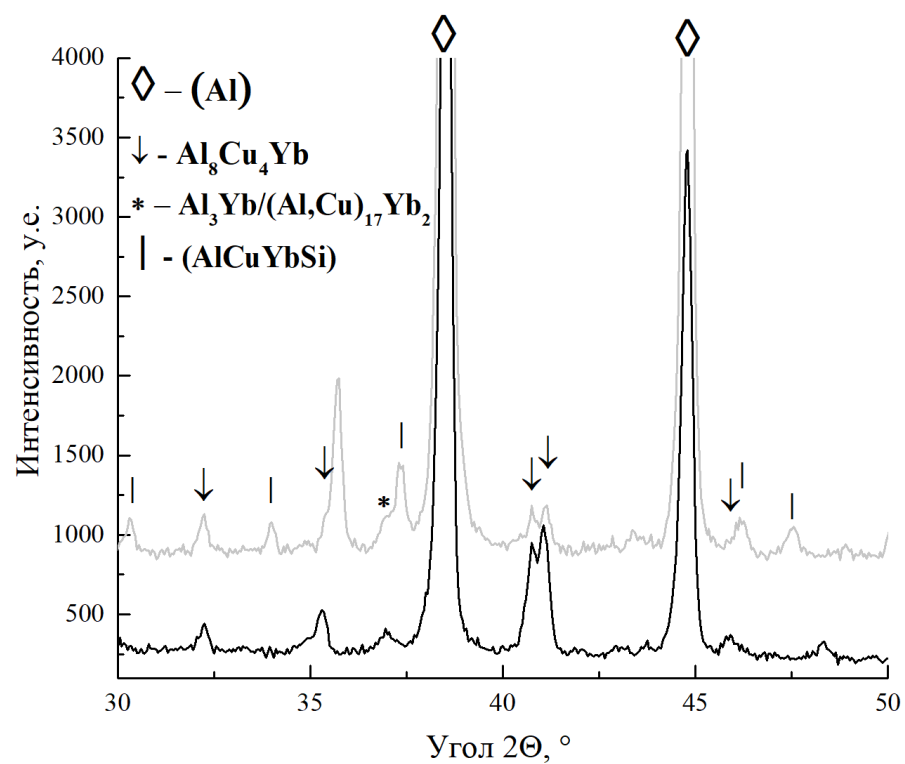


в

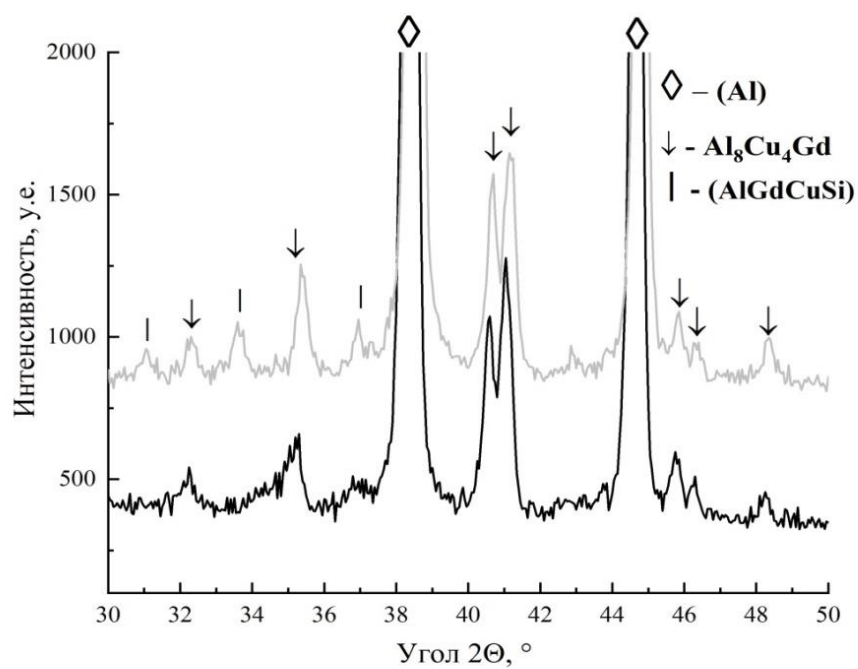


г

Рисунок 3.2 - Микроструктура (РЭМ) слитков сплавов AlCuYb (а), AlCuGd (б), AlCuYbFeSi (в) и AlCuGdFeSi (г)



а



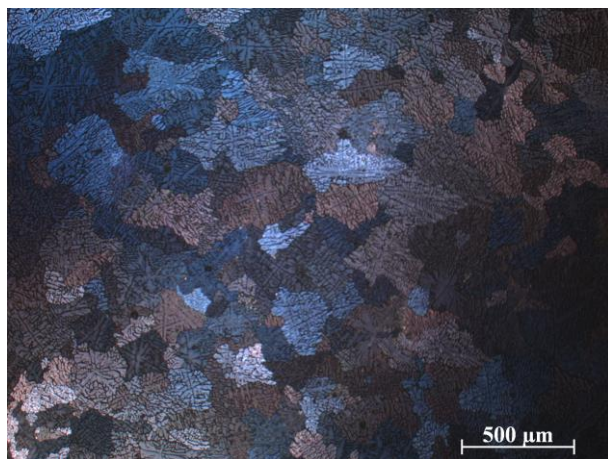
б

Рисунок 3.3 - Рентгеновские дифрактограммы слитков сплавов AlCuYb и AlCuYbFeSi (а), AlCuGd и AlCuGdFeSi (б) (серые линии – сплавы с примесями, черные линии – сплавы без примесей)

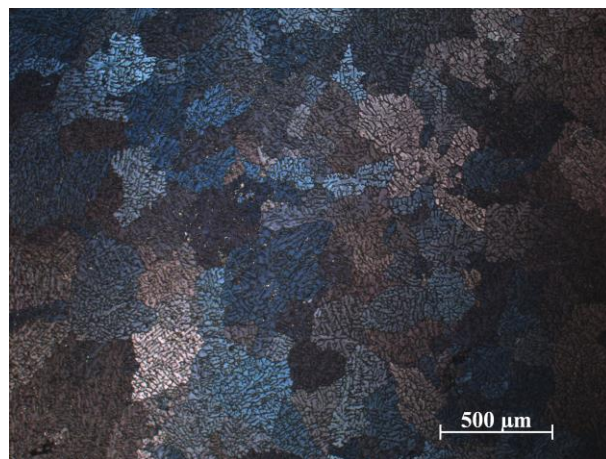
3.2 Эволюция микроструктуры и фазового состава слитков при легировании

Легирование тройных сплавов цирконием приводит к незначительному измельчению зеренной структуры слитков (сравнение рисунков 3.1 и 3.4 а,б). В сплавах же AlCuYbMg и AlCuGdMg модифицированных дополнительно титаном размер зерна существенно меньше и составляет (60 ± 12) и (100 ± 15) мкм, соответственно. В условиях неравновесной кристаллизации происходит подавление возможного образования и роста первичных кристаллов Al_3M (где M в данных сплавах – титан, цирконий, иттербий, гадолиний), зародыши которых, имея близкую к алюминиевому твёрдому раствору (Al) решетку, выступают центрами для гетерогенного зарождения (Al). В результате в сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg с максимальным количеством модификаторов повышена объемная доля зародышей и соответственно их количество, что привело к существенному измельчению зеренной структуры. При этом иттербий показал себя эффективнее как модификатор. Аналогичные результаты получены на сплавах системы Al-Mg, легированных цирконием и иттербием или гадолинием [108].

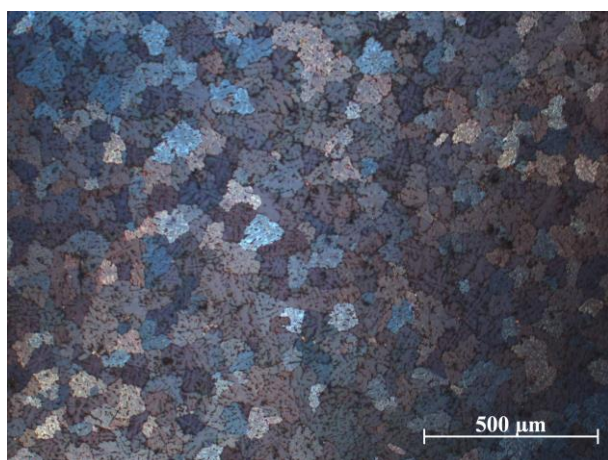
Введение в тройные сплавы циркония и совместно циркония и марганца не вносит видимых изменений в структуру слитков (сравнение рисунков 3.2 и 3.5 а-г). В сплавах AlCuYbZr и AlCuGdZr цирконий полностью входит в состав (Al) не изменяя фазового состава сплава (рентгенограммы на рисунке 3.6а,б -представлены для сравнения тройные сплавы – нижняя линия). В сплавах AlCuYbMn и AlCuGdMn марганец при кристаллизации распределяется между (Al) (0,5-0,6 %) и интерметаллидами кристаллизационного происхождения. В результате кристаллизуются новые четверные фазы (Al,Cu,Mn,Yb) и (Al,Cu,Mn,Gd). На рентгенограммах сплавов AlCuYbMn и AlCuGdMn отсутствуют пики от основных фаз, которые кристаллизуются в сплавах без марганца Al_8Cu_4Yb и Al_8Cu_4Gd (рисунок 3.6в,г - представлены для сравнения сплавы без марганца – нижняя линия). В комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg магний приводит к образованию фазы Mg_2Si (рисунок 3.5 д,е), наряду с уже рассмотренными фазами, образованными примесью кремния и обусловленными наличием в сплавах марганца [111,113].



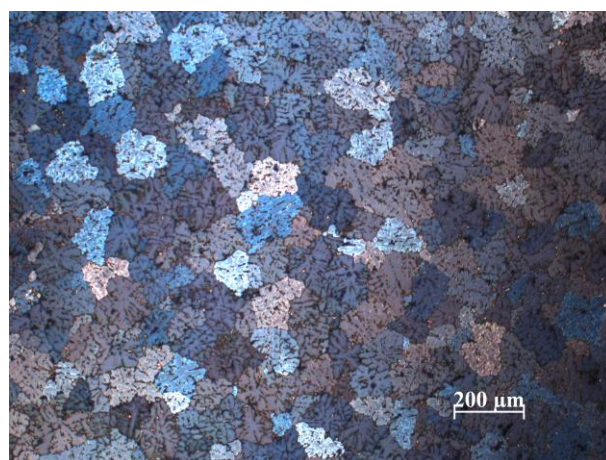
а



б

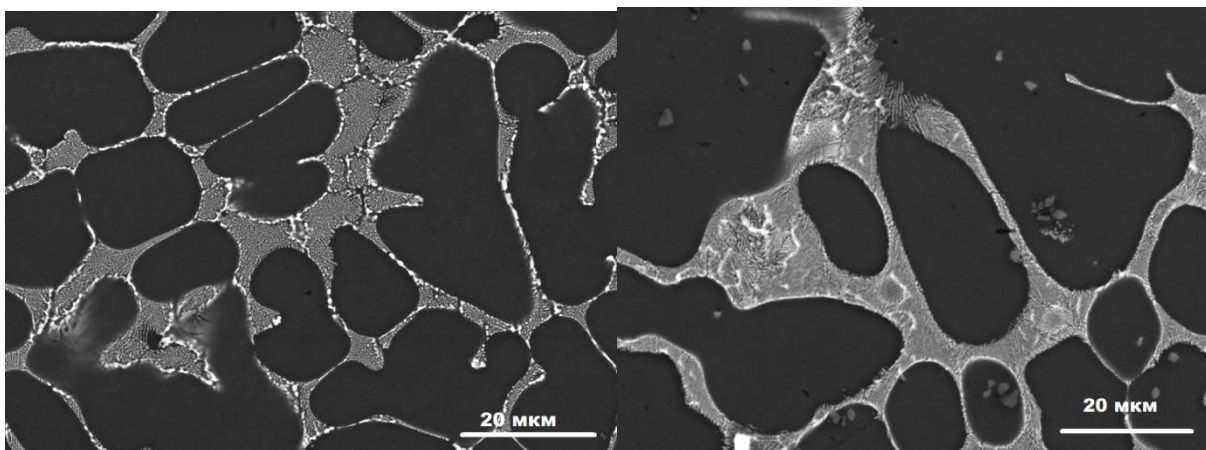


в



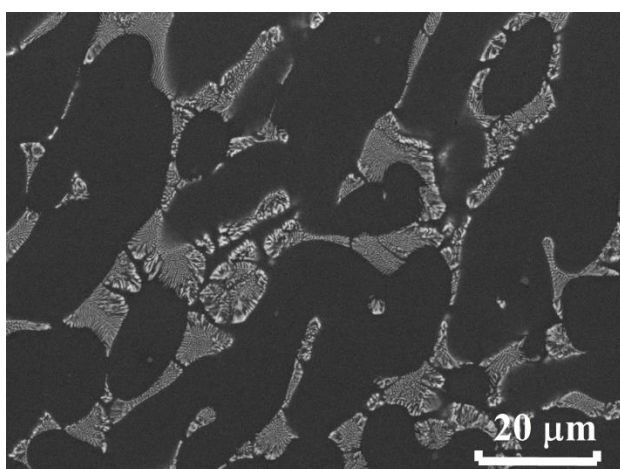
г

Рисунок 3.4 - Зеренная структура (СМ) слитков сплавов AlCuYbZr (а), AlCuGdZr (б), AlCuYbMg (в) и AlCuGdMg (г)

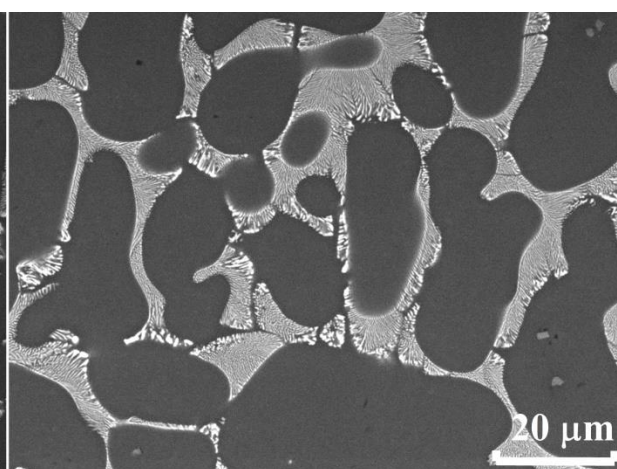


а

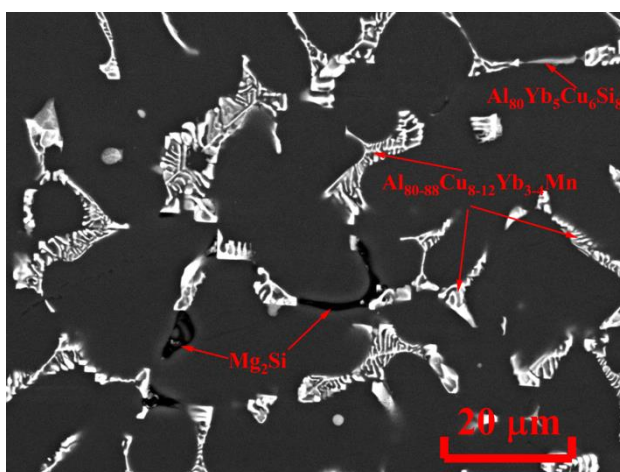
б



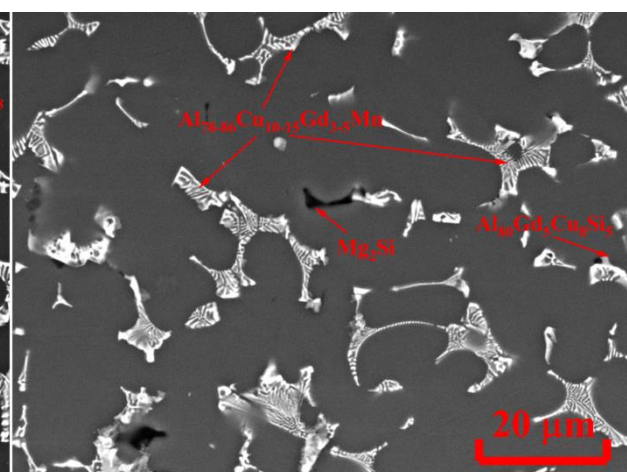
в



г

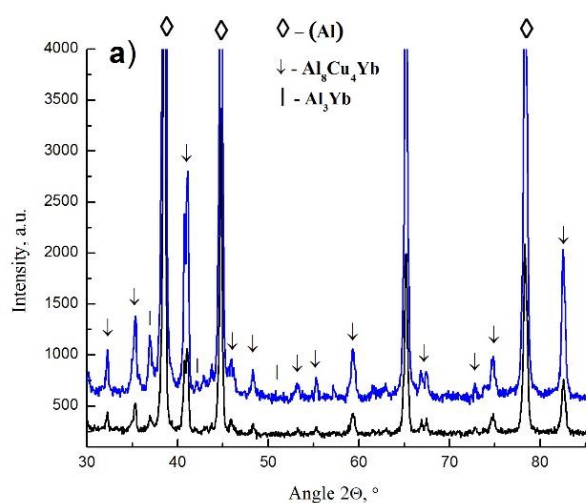


д

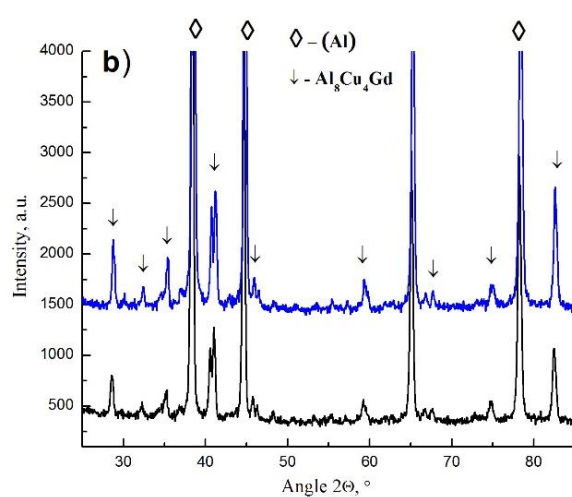


е

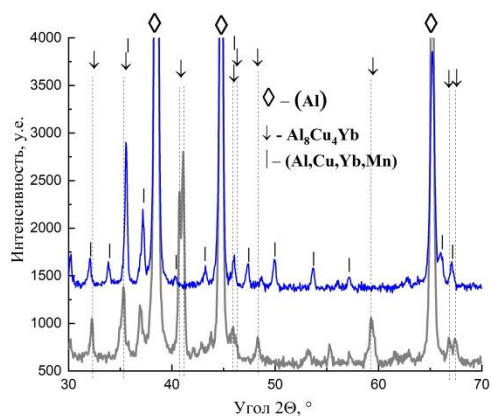
Рисунок 3.5 - Микроструктура (СЭМ) слитков сплавов AlCuYbZr (а), AlCuGdZr (б), AlCuYbMn (в), AlCuGdMn (г), AlCuYbMg (д) и AlCuGdMg (е)



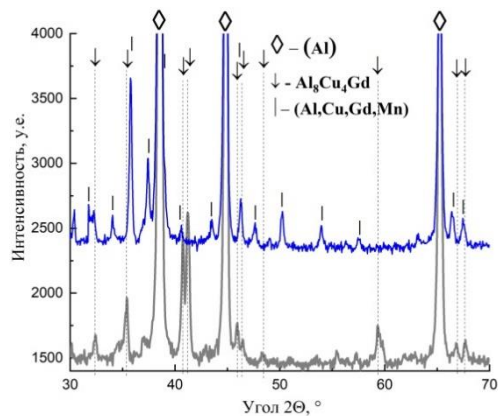
а



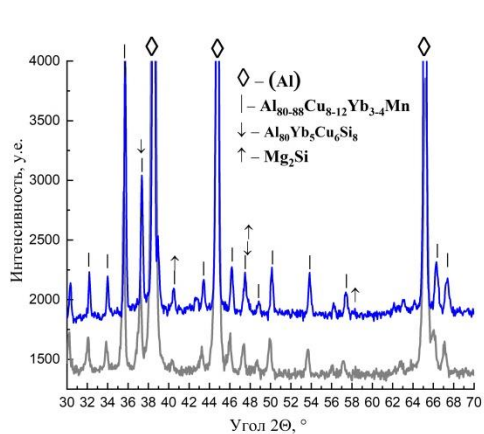
б



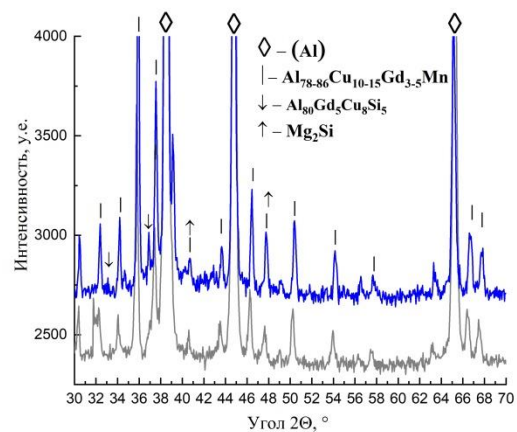
в



г



д



е

Рисунок 3.6- Рентгеновские дифрактограммы слитков сплавов AlCuYbZr (а), AlCuGdZr (б), AlCuYbZrMn (в), AlCuGdZrMn (г), AlCuYbMg (д) и AlCuGdMg (е)

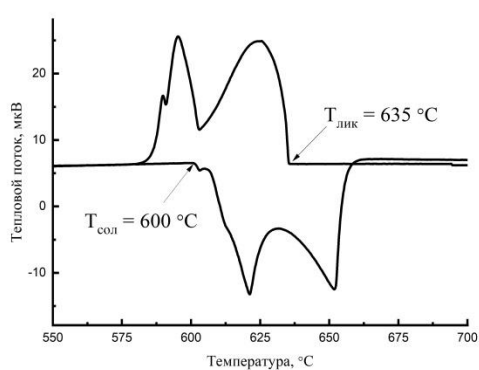
В таблице 3.1 сведены результаты определения состава (Al) слитков исследованных сплавов. Как уже отмечено, цирконий полностью входит в раствор, марганец распределяется между твердым раствором и фазами кристаллизационного происхождения. Содержание Yb или Gd в (Al) определяется на уровне ошибки метода и составляет около 0,2 %, что примерно соответствует их максимальной растворимости в (Al) согласно двойным диаграммам [111,113,114].

Таблица 3.1 - Состав алюминиевого твердого раствора в литом состоянии

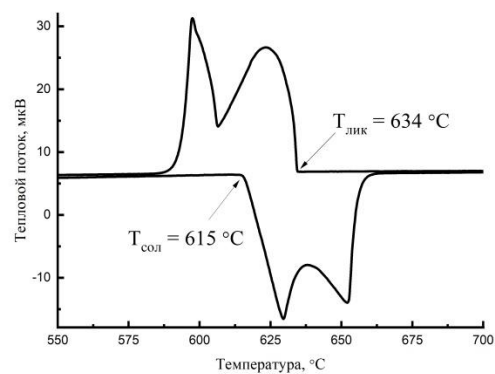
Сплав	Массовая доля компонента, %					
	Al	Cu	Mg	Yb или Gd	Zr	Mn
AlCuYb	осн.	1,1-1,3	-	0,2	-	-
AlCuGd	осн.	1,1-1,3	-	0,2	-	-
AlCuYbFeSi	осн.	1,6	-	0,2	-	-
AlCuGdFeSi	осн.	1,4	-	0,2		
AlCuYbZr	осн.	1,2	-	0,2	0,4	-
AlCuGdZr	осн.	1,3	-	0,2	0,4	-
AlCuYbMn	осн.	1,3-1,6	-	0,2	0,4	0,5-0,6
AlCuGdMn	осн.	1,3-1,6	-	0,2	0,4	0,5-0,6
AlCuYbMg	осн.	1,3-1,4	0,6-0,8	0,1-0,3	0,3-0,5	0,6-0,8
AlCuGdMg	осн.	1,2-1,4	0,8-0,9	0,1-0,3	0,4	0,6-0,8

3.3 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой

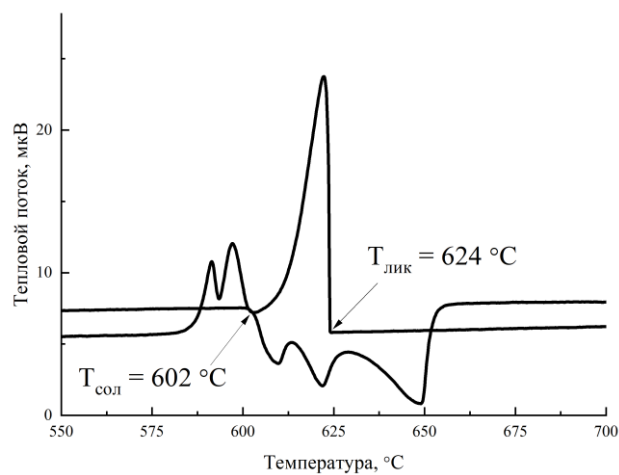
На рисунке 3.7 приведены ДСК-кривые нагрева и охлаждения всех исследованных сплавов. Основываясь на экспериментально определённом солидусе, выбраны температуры гомогенизации, которые указаны в Таблице 2.2.



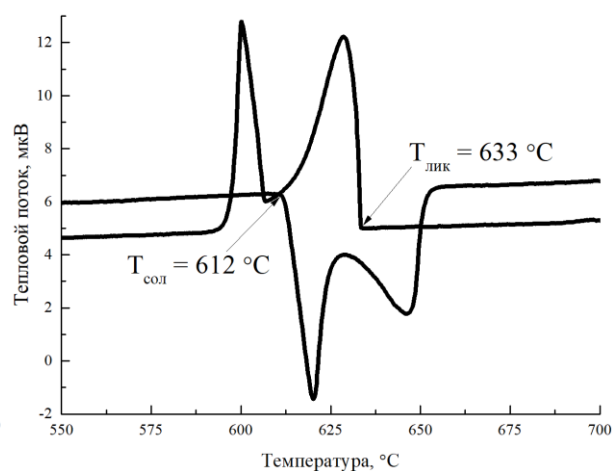
а



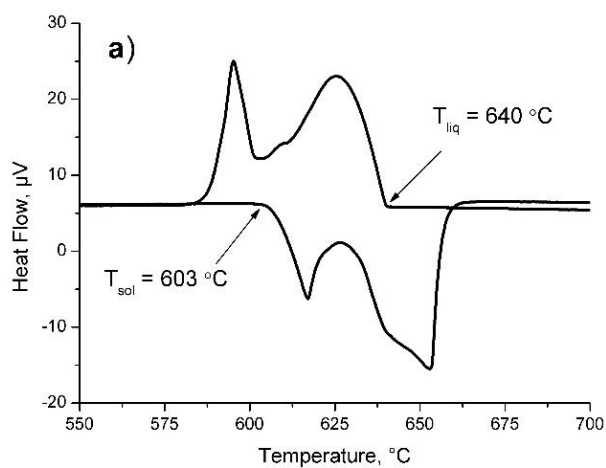
б



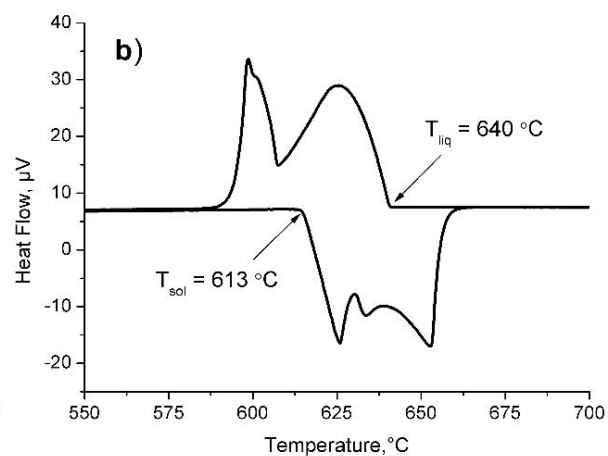
в



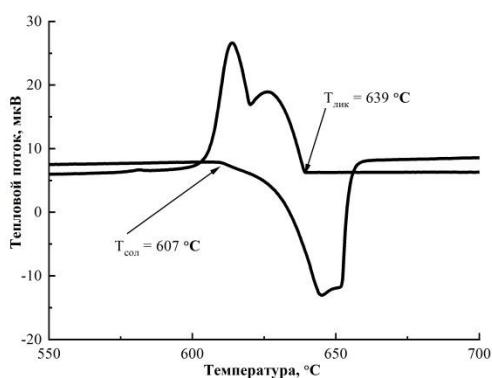
г



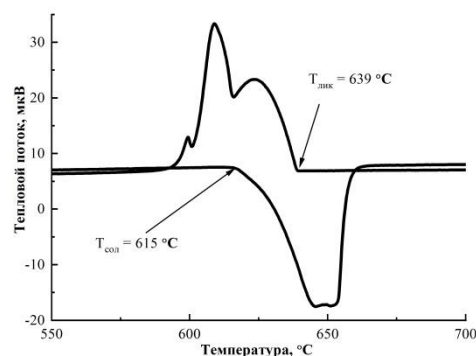
д



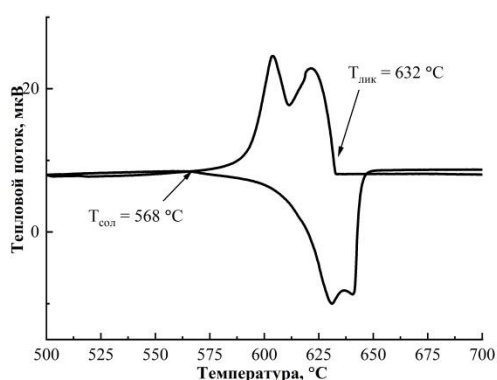
е



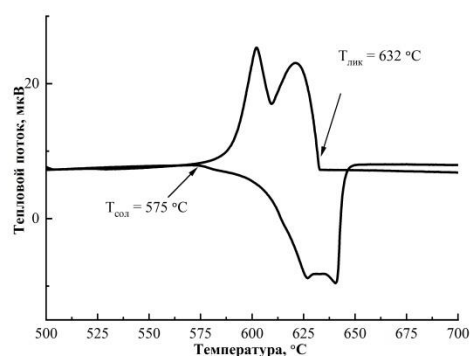
Ж



З



И



К

Рисунок 3.7 - ДСК-кривые нагрева и охлаждения сплавов AlCuYb (а), AlCuGd (б), AlCuYbFeSi (в), AlCuGdFeSi (г), AlCuYbZr (д), AlCuGdZr (е), AlCuYbZrMn (ж), AlCuGdZrMn (з), AlCuYbMg (и) и AlCuGdMg (к)

Гомогенизацию проводили при выбранных температурах в течение 1, 3 и 6 часов с целью определения времени полного насыщения (Al) основными твердорастворными упрочнителями медью и магнием (при наличии в сплаве). Насыщение медью должно происходить за счет растворения неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения. К таким фазам в сплавах без магния можно отнести фазы Al_2Cu или $AlCu$, которые могут образовываться при кристаллизации согласно тройным диаграммам Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd. Ввиду малого количества этих фаз, их частицы редко встречались при исследовании микроструктуры в РЭМ, а пики на рентгенограммах перекрываются пиками от основных фаз. Второй основной процесс при гомогенизации – изменение морфологии равновесных фаз кристаллизационного происхождения, их фрагментация, сфероидизация и коагуляция. Третий, но не менее важный, процесс – это гетерогенизация, или распад пересыщенного редкоземельными металлами при кристаллизации (Al) с образованием

дисперсоидов $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Zr}, \text{Yb})$ или $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Zr}, \text{Gd})$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ (в сплавах с марганцем). В таблице 3.3 приведен расчетный фазовый состав (Al) при температурах гомогенизации.

Для всех исследованных сплавов вне зависимости от температуры гомогенизации (555-605 °С) уже после 1 часа формируется практически полностью равновесная структура: (Al) насыщен медью и магнием, а фазы кристаллизационного происхождения приобретают компактную форму близкую к сферической, особенно для сплавов без магния, когда температура гомогенизации более 590 °С. Увеличение времени гомогенизации до 3 и 6 часов стабилизирует состав (Al). В таблице 3.2 представлены данные для 3 часов гомогенизации, которые не изменяются после 6 часов.

В тройных сплавах AlCuYb и AlCuGd размер частиц избыточных фаз увеличивается с 0,33-0,25 мкм в литом состоянии до 2,4-1,7 мкм после 6 часов гомогенизации (рисунок 3.8). Фазы $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ и $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$, образованные с примесью кремния, также компактируются в процессе гомогенизации (сравнение рисунок 3.2в,г и 3.9). Иными словами, вредные для алюминия примеси железа и кремния не приводят к образования в сплавах на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd грубых пластинчатых фаз, которые снижают пластичность.

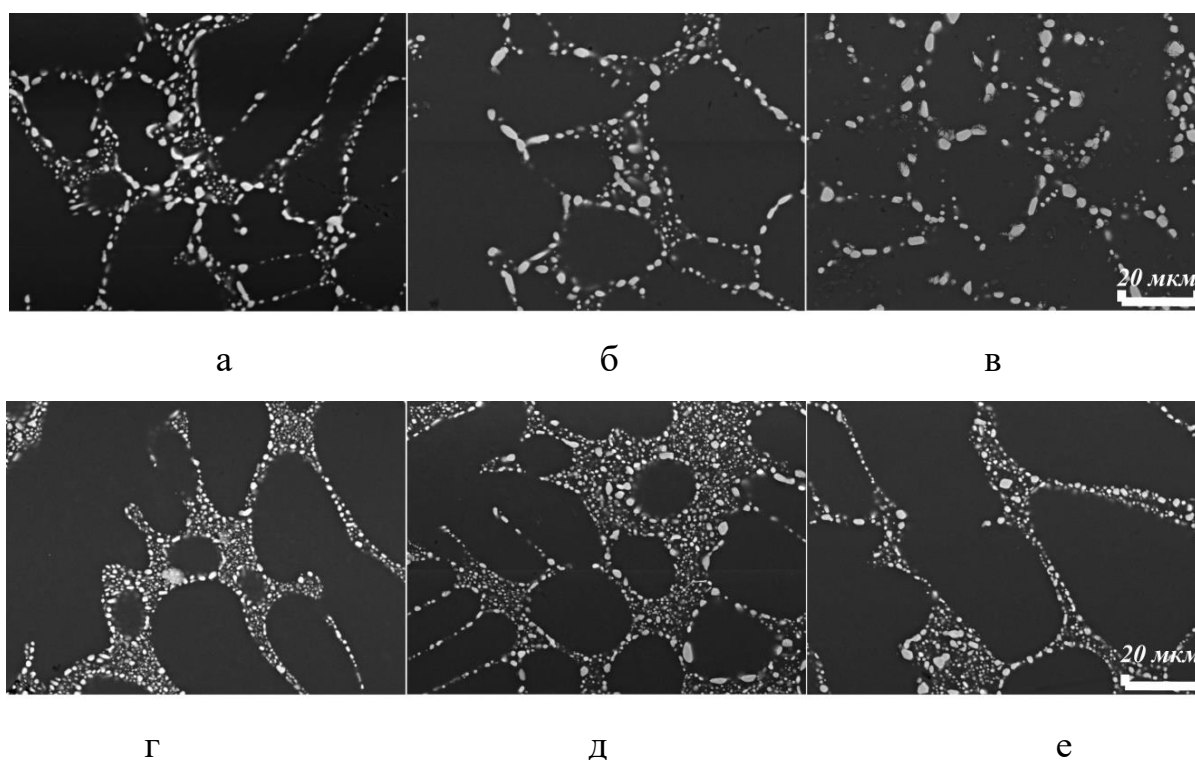
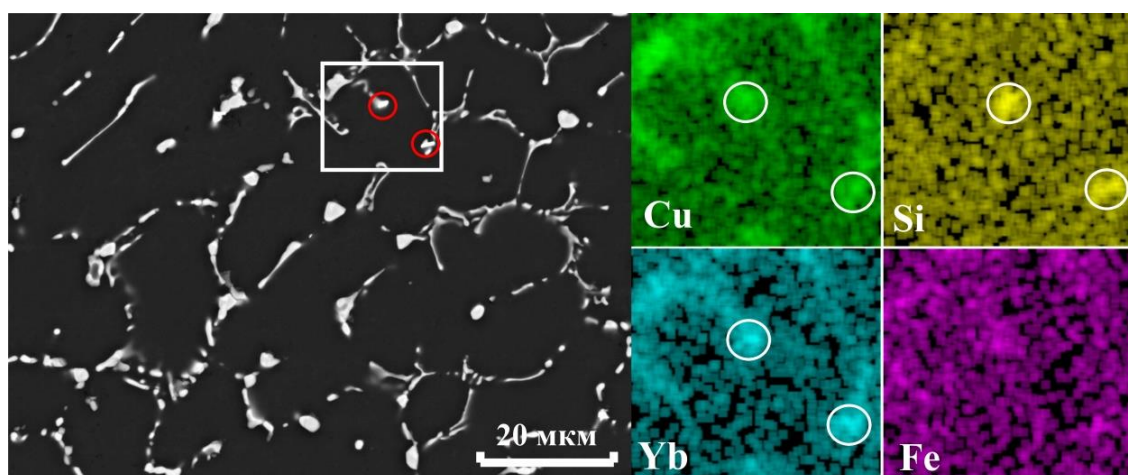
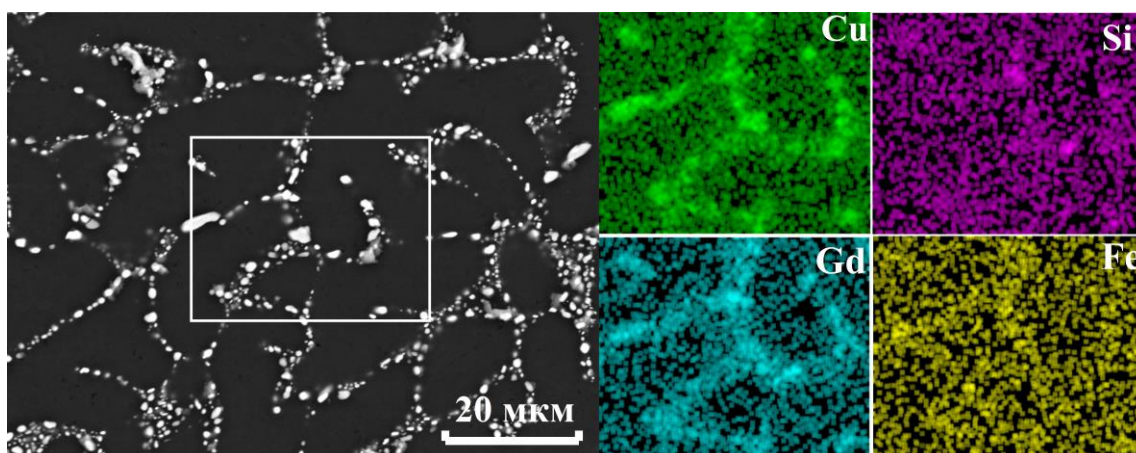


Рисунок 3.8 - Микроструктура (РЭМ) сплавов AlCuYb (а-в) и AlCuGd (г-е) после 1 (а,г), 3 (б,д) и 6 (в,е) часов гомогенизации перед закалкой



a



б

Рисунок 3.9 - Микроструктура (РЭМ) сплавов AlCuYbFeSi (а) и AlCuGdFeSi (б) после 3 часов гомогенизации перед закалкой

На рисунке 3.10 приведены структуры сплавов с Zr, Zr и Mn и комплексно легированных после оптимальных 3 часов гомогенизации [111,113,114]. Заметим, что структуры сплавов AlCuYbZr и AlCuGdZr и тройных (AlCuYb и AlCuGd) после гомогенизации в РЭМ не отличаются. В сплавах с Mn и комплекснолегированных рост частиц фаз кристаллизационного происхождения позволил провести более детальный анализ их состава в РЭМ. Точечный анализ позволяет определить в частицах фаз 11-20%Cu, 11-20%Yb/Gd и 1,5-2,5%Mn (остальное алюминий). После пересчета в атомные доли можно в первом приближении записать формулы фаз как $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ и $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$. В виду малого размера частиц, содержание алюминия в соединениях завышено. В результате после трех часов гомогенизации размер частиц фаз $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ и $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$ составляет 1,2-1,3 мкм в сплавах AlCuYbMn и AlCuGdMn (рисунок 3.10в,г). В комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg гомогенизация при более низких температурах 555-565 °C не позволяет в

полной мере, как в остальных сплавах, пройти процессам фрагментации и сфероидизации, но толщина фаз кристаллизационного происхождения в среднем составляет те же 1,5 мкм (рисунок 3.10д,е).

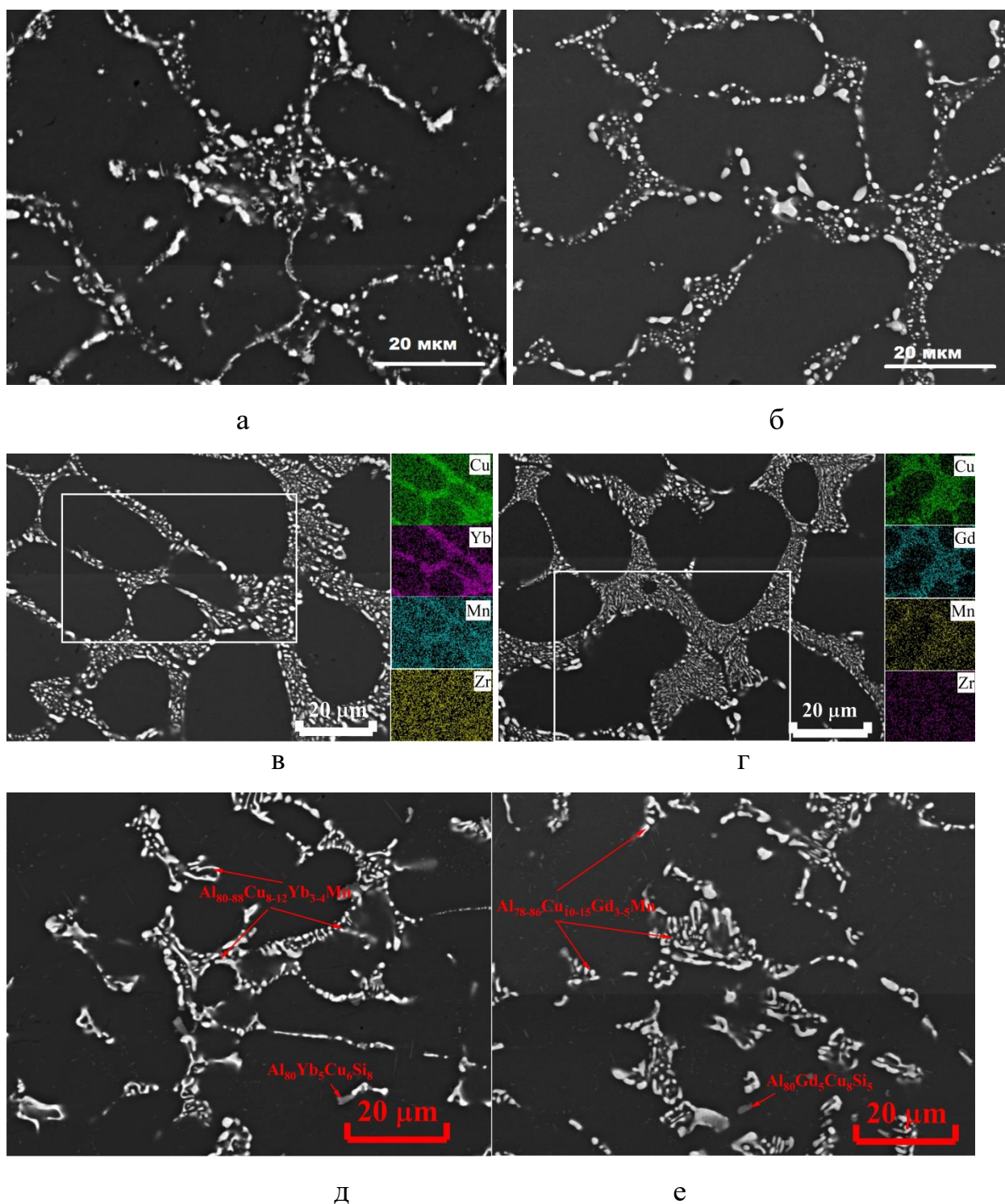


Рисунок 3.10 - Микроструктура (СЭМ) сплавов AlCuYbZr (а), AlCuGdZr (б), AlCuYbMn (в), AlCuGdMn (г), AlCuYbMg (д) и AlCuGdMg (е) после 3 часов гомогенизации перед закалкой

Таблица 3.2 - Состав алюминиевого твердого раствора после 3 часов гомогенизации перед закалкой

Сплав	Al	Cu	Mg	Yb или Gd	Zr	Mn
AlCuYb	осн.	1,6	-	0,2	-	-
AlCuGd	осн.	1,6	-	0,2	-	-
AlCuYbZr	осн.	1,6	-	0,2	0,4	-
AlCuGdZr	осн.	1,4	-	0,2	0,4	-
AlCuYbZrMn	осн.	2,4	-	0,2	0,4	0,6
AlCuGdZrM	осн.	2,1	-	0,2	0,4	0,6
AlCuYbMg	осн.	2,5-2,6	1,0-1,1	0,1-0,3	0,3-0,5	0,6-0,8
AlCuGdMg	осн.	2,0-2,2	1,1-1,2	0,1-0,3	0,4	0,6-0,8

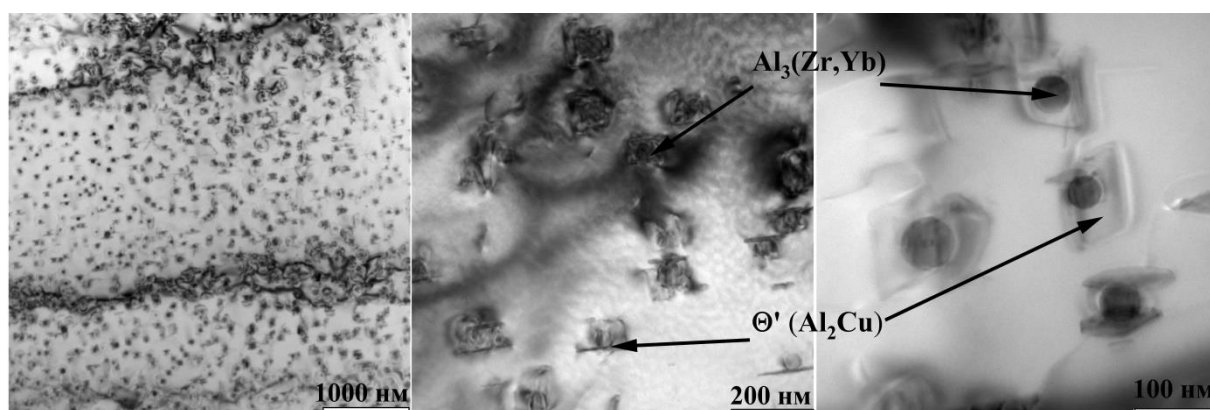
Таблица 3.3 - Расчетный фазовый состав алюминиевого твердого раствора при температуре гомогенизации (массовая доля в %)

Сплав	T _{гом} , °C	Al	L ₁₂	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃
AlCuYb	590	осн.	f _{Al3Yb}	-
AlCuGd	605	осн.	f _{Al3Gd}	-
AlCuYbZr	590	осн.	0,48 + f _{Al3Yb}	-
AlCuGdZr	600	осн.	0,4 + f _{Al3Gd}	-
AlCuYbMn	590	осн.	0,5 + f _{Al3Yb}	0,32
AlCuGdMn	605	осн.	0,48 + f _{Al3Gd}	0,15
AlCuYbMg	555	осн.	0,61 + f _{Al3Yb}	1,3
AlCuGdMg	565	осн.	0,59 + f _{Al3Gd}	1,1

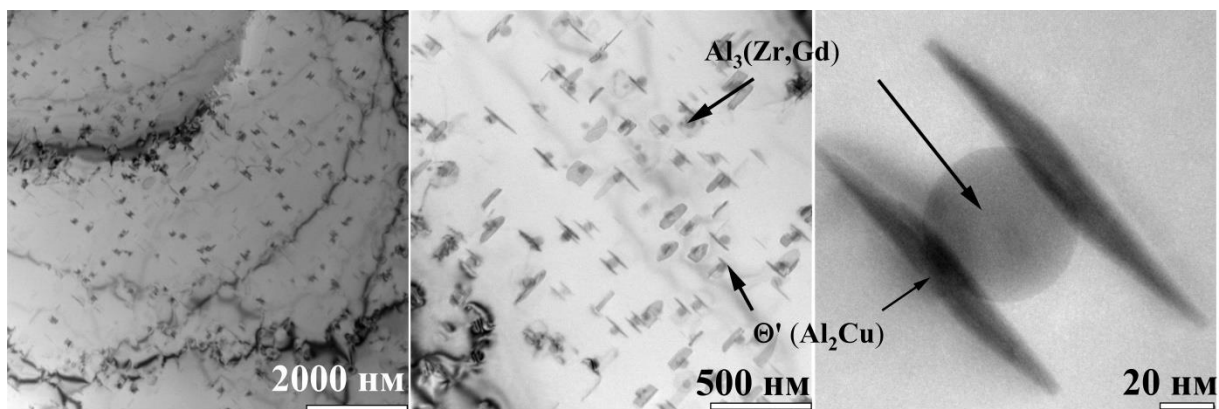
Рассмотрены два основных процесса, протекающих при гомогенизационном отжиге новых сплавов. Далее проанализируем особенности фазового состава продуктов упрочняющих (Al) в процессе гетерогенизации и старения. По результатам расчетов фазового состава из пересыщенного цирконием и марганцем твердого раствора должны выделяться дисперсоиды фаз L₁₂-Al₃Zr и Al₂₀Cu₂Mn₃ (таблица 3.3). Иттербий и гадолиний должны растворяться в фазе Al₃Zr с образованием большего количества L₁₂-Al₃(Zr,Yb) или L₁₂-Al₃(Zr,Gd) дисперсоидов при прочих равных условиях. Теоретические представления о фазовом составе полностью подтверждены результатами исследования тонкой структуры сплавов после 3 часов гомогенизации, закалки и старения при 210 °C в течение 3 часов (рисунок 3.11). В таблице 3.4 представлен расчетный фазовый состав алюминиевого твердого раствора при температуре старения.

В сплавах AlCuYbZr и AlCuGdZr выявлено два типа выделений [111]. Первые - L_{12} -Al₃(Zr,Yb) и L_{12} -Al₃(Zr,Gd) сферические дисперсоиды размером 42-50 нм, образованные в процессе гомогенизации (рисунок 3.11а,б). Вторые - θ' (Al₂Cu) дискообразные продукты старения диаметром 80-180 нм и толщиной 3-5 нм (рисунок 3.11а,б). В сплавах AlCuYbMn и AlCuGdMn помимо L_{12} -Al₃(Zr,Yb) и L_{12} -Al₃(Zr,Gd) диаметром (38±10) нм и (45±16) нм в процессе гомогенизации образуются дисперсоиды Al₂₀Cu₂Mn₃ длиной (150-250) нм и шириной 100-150 нм (рисунок 3.11 в,г). Продукт старения θ' (Al₂Cu) имеет примерно те же размеры: до 300 нм в диаметре и 2-5 нм толщиной. При этом во всех четырех сплавах практически все продукты старения образуются на границе (Al)/L₁₂. Данная граница сохраняет практически полную когерентность с матрицей, т.е. обладает повышенной энергией и является предпочтительным местом для зарождения новой фазы.

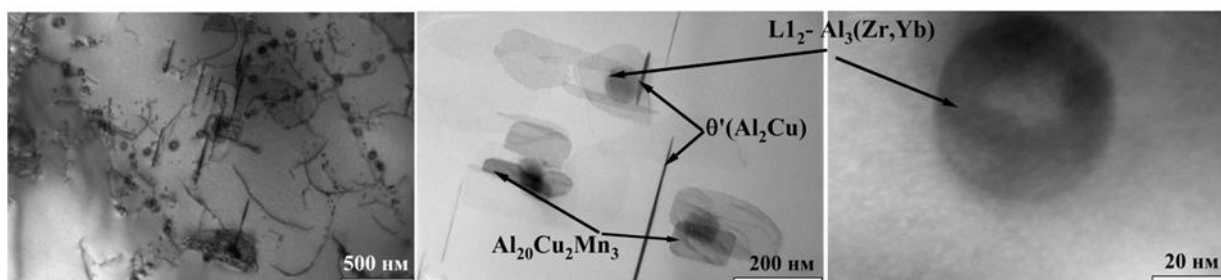
В комплексно легированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg дисперсоиды L_{12} и Al₂₀Cu₂Mn₃ имеют меньший размер, поскольку гомогенизацию этих сплавов проводили при меньшей температуре (555-565 °С против 590-605 °С для остальных сплавов). Дисперсоиды L_{12} -Al₃(Zr,Yb) и L_{12} -Al₃(Zr,Gd) имеют диаметр (28±6) нм и (32±4) нм, а размер выделений Al₂₀Cu₂Mn₃ составляет 100-200 нм (рисунок 3.11д,е). Выделения фазы S'(Al₂CuMg) также более дисперсные: толщина около 1,5 нм при диаметре до 200 нм для сплавов AlCuYbMg; для сплавов AlCuGdMg диаметр выделений до 100 нм. При этом продукты старения в данном случае однородно распределены в матрице (Al) без привязки к границе (Al)/ L₁₂ [114].



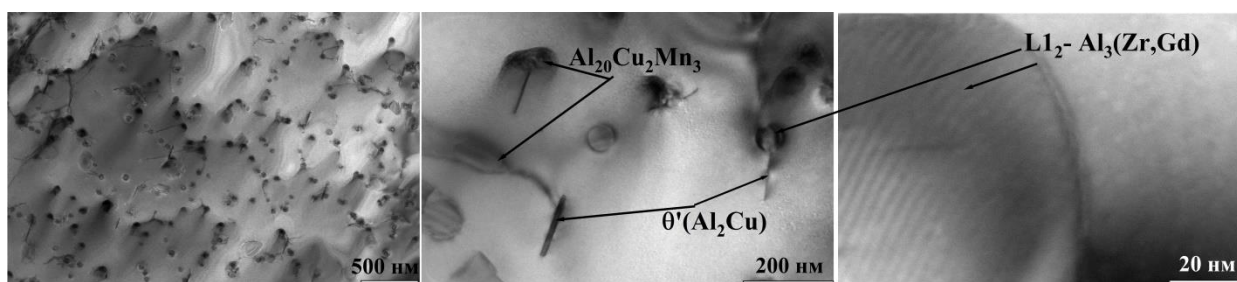
а



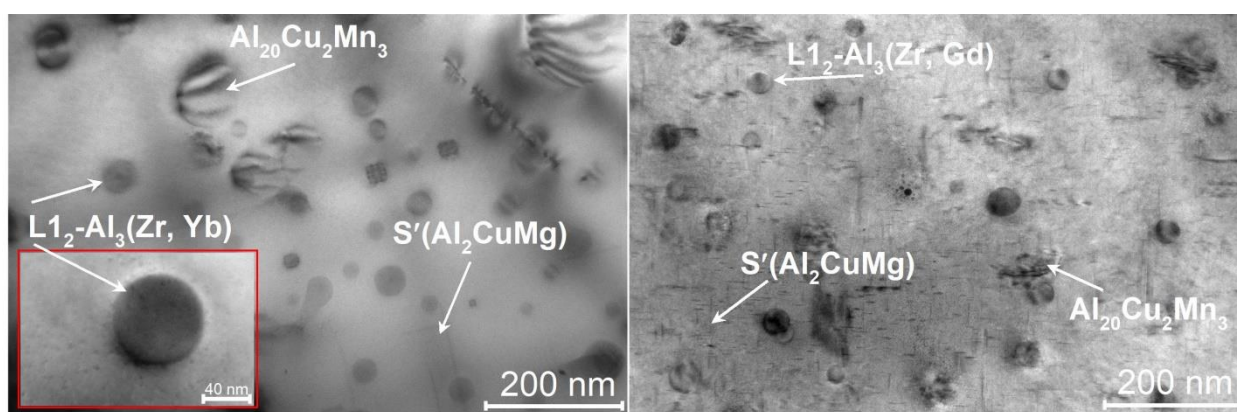
б



В

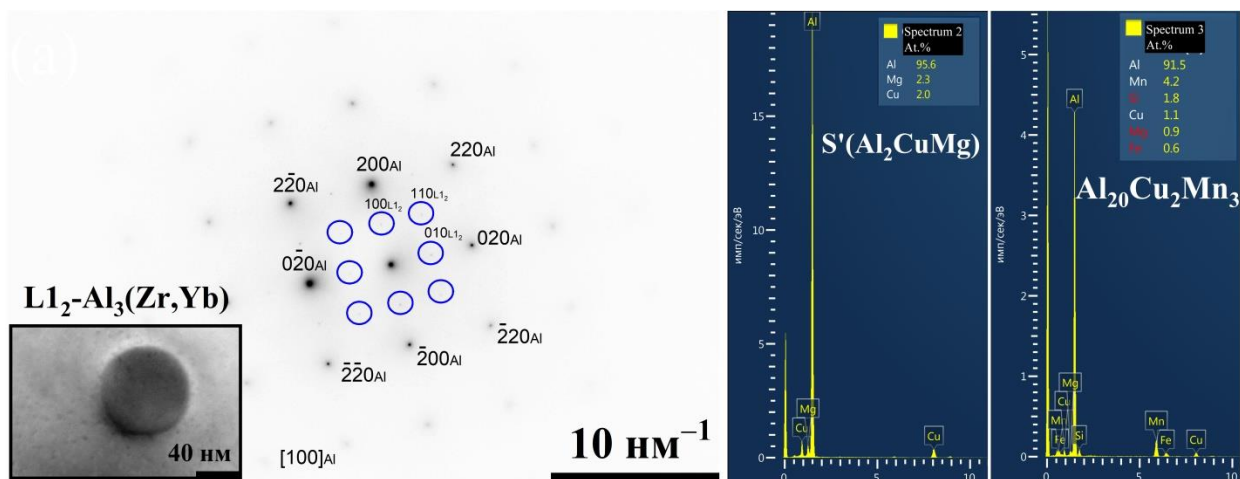


Г



Д

е



Ж

Рисунок 3.11 - Микроструктура (ПЭМ) сплавов AlCuYbZr (а), AlCuGdZr (б), AlCuYbMn (в), AlCuGdMn (г), AlCuYbMg (д) и AlCuGdMg (е) после 3 часов гомогенизации перед закалкой и старения при 210°C (ж – электронограмма с области с $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr,Yb})$ и спектры с частиц $S'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$)

Таблица 3.4 - Расчетный фазовый состав алюминиевого твердого раствора при температуре старения 210 °C

Сплав	Массовая доля, %		
	Al	Al_2Cu	Al_2CuMg
AlCuYb	осн.	2,7	-
AlCuGd	осн.	2,7	-
AlCuYbZr	осн.	2,7	-
AlCuGdZr	осн.	2,4	-
AlCuYbMn	осн.	4,2	-
AlCuGdMn	осн.	3,7	-
AlCuYbMg	осн.	0,01	5,3
AlCuGdMg	осн.	-	4,5

3.4 Выводы по главе 3

Методами ОМ, РЭМ, ПЭМ и рентгенофазового анализа в сопоставлении с тройными фазовыми диаграммами проведен детальный анализ фазового состава в литом и гомогенизированном состояниях сплавов при последовательном легировании.

3.1 Микроструктура слитков тройных сплавов AlCuYb и AlCuGd представлена дисперсной эвтектикой с фазами $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$ толщиной менее 200 нм. В сплаве AlCuYb отмечено наличие отдельных частиц фазы Al_3Yb или $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Yb}_2$.

3.2 Примесь железа растворяется в фазах $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$, не изменяя ее решетки и не образуя собственных фаз. Примесь кремния приводит к кристаллизации фаз предположительного состава $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ и $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$.

3.3 Комплексное легирование тройных сплавов модификаторами Zr и Ti приводит к существенному измельчению зерна с 300-500 мкм до (60 ± 12) и (100 ± 15) мкм для сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg соответственно. Иттербий в совокупности с цирконием и титаном является более эффективным модификатором, чем гадолиний.

3.4 Марганец при кристаллизации распределяется между (Al) (0,5-0,6%) и интерметаллидами кристаллизационного происхождения. По результатам точечного анализа в РЭМ формулы фаз в первом приближении можно записать как $\text{Al}_{80-88}\text{Cu}_{8-12}\text{Yb}_{3-4}\text{Mn}$ и $\text{Al}_{78-86}\text{Cu}_{10-15}\text{Gd}_{3-5}\text{Mn}$.

3.5 Легирование магнием приводит к образованию фазы Mg_2Si , снижает солидус сплавов с 600-615 °С до 568-575 °С, не влияя на температуру ликвидуса – 624-640 °С.

3.6 Для всех исследованных сплавов вне зависимости от температуры гомогенизации (555-605 °С) после 1 часа формируется практически полностью равновесная структура: (Al) насыщен медью и магнием, а фазы кристаллизационного происхождения приобретают компактную форму близкую к сферической, особенно для сплавов без магния, для которых температура гомогенизации более 590 °С.

3.7 Параллельно с гомогенизацией происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсоидов L_{12} ($\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Yb})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Gd})$) размером от 28 нм (555 °С) до 50 нм (605 °С) и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ размером 100-250 нм. Старение после гомогенизации и закалки при 210 °С комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg протекает за счет образования фазы $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ толщиной около 1,5 нм и диаметром 100-200 нм.

Глава 4 Свойства литейных сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd

В главе 4 рассмотрены особенности упрочнения сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при легировании после закалки и старения. Для сложнолегированных сплавов определен комплекс характеристик механических свойств при комнатной и повышенных температурах, коррозионная стойкость в условиях общей, межкристаллитной и электрохимической коррозий, технологичность при литье и физические свойства.

4.1 Эволюция твердости в процессе старения

Упрочнение при старении можно рассчитать по формуле Оравана (2.5). Вклад в предел текучести сплава от дискообразных продуктов старения рассчитывается по модифицированному уравнению (2.6). В таблице 4.1 сведены данные по составу (Al), расчетной объемной доле продуктов старения при температуре 210 °С и параметров продуктов старения, определённых по результатам ПЭМ исследований (рисунок 3.11). По формуле (2.5) рассчитан вклад от продуктов старения в предел текучести сплавов. В сплавах без магния $\Delta\sigma_{ppt}$ составляет весьма малую величину 35-56,5 МПа. С использованием эмпирических уравнений [33] рассчитан вклад от растворенных атомов меди и магния. Такое состояние сплава эквивалентно закаленному. В результате упрочнение от старения должно соответствовать разнице приростов от продуктов старения и растворенных атомов. Пересчет этой разницы в значения твердости показывает, что упрочнение от старения сплавов без магния должно составлять 6,2-9,8HV. В комплексно легированных сплавах с магнием должно быть достигнуто существенно большее упрочнение в 28-33HV.

Рисунок 4.1 иллюстрирует зависимости твердости от времени старения при 210 °С для сплавов без магния и 150-210 °С для сплавов с магнием. Упрочнение от старения для сплавов без магния не превышает 9HV, что хорошо согласуется с результатами расчетов. При этом в некоторых случаях упрочнение от старения не удалось зафиксировать. Это связано с высокой чувствительностью сплавов к естественному старению. Не во всех случаях удавалось соблюдать одинаковое время между закалкой и измерением твердости. В результате исходное значение твердости (закаленное) может быть завышено. Старение сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg при температурах 150-210 °С протекает примерно одинаково, достигая почти максимального упрочнения уже после 0,5 часа. Дальнейшее увеличение твердости отмечено только при температуре 210 °С к трем часам старения. В

результате максимальный прирост твердости для сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg составил 48 и 40HV, а абсолютные значения соответствуют 138 и 136HV.

Таблица 4.1- Вклад в предел текучести от продуктов старения (210 °С) и растворенных атомов (f – объемная доля, d – диаметр, h - толщина частиц)

Сплав	Cu, ат. %	Mg, ат. %	f _{Al₂Cu}	f _{Al₂CuMg}	d, нм	h, нм	$\Delta\sigma_{ppt}$, МПа	$\Delta\sigma_{ss}$, МПа	ΔHV
AlCuYbZr	0,69	-	0,017	-	130	4	38,3	17	6,5
AlCuGdZr	0,6	-	0,015	-	130	4	35	14,7	6,2
AlCuYbMn	1	-	0,027	-	200	3,5	56,5	24,6	9,8
AlCuGdMn	0,9	-	0,023	-	200	3,5	49,7	22,1	8,4
AlCuYbMg	1,1	1,1	-	0,041	120	1,5	152,5	43,7	33,3
AlCuGdMg	0,9	1,2	-	0,035	80	1,5	132,3	40,2	28,2

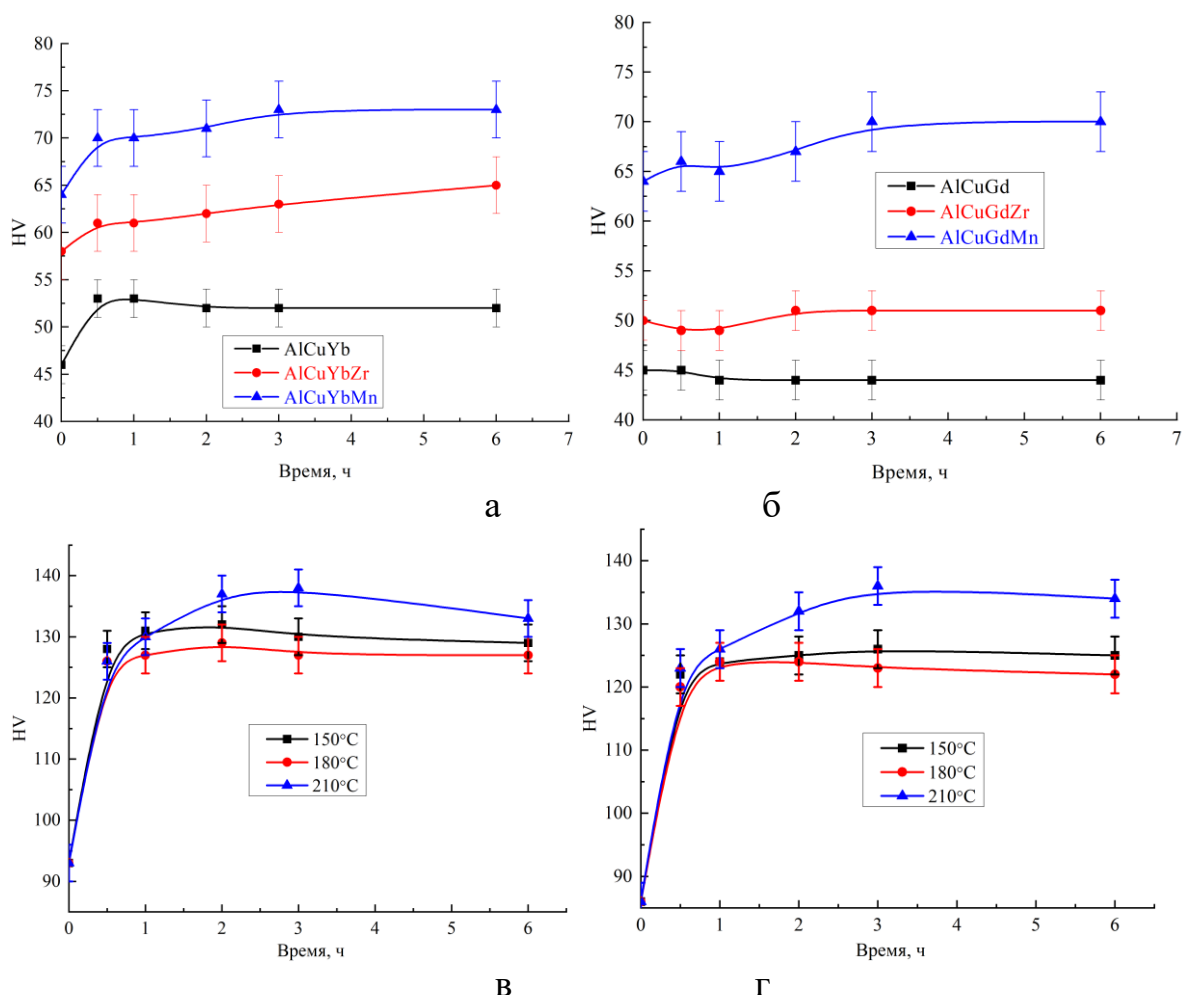


Рисунок 4.1- Зависимость твердости от времени старения при 210 °С для сплавов без магния (а,б) и при 150-210 °С для сплавов с магнием (в,г)

При последовательном легировании цирконием и марганцем твердость сплавов в закалённом состоянии также возрастает на 5-12HV и 18-19HV (рисунок 4.1а,б) соответственно, что обеспечивают дисперсоиды $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr,Yb})$ или $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr,Gd})$ и

$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ (Т-фаза). Вклад в упрочнение от дисперсоидов также может быть рассчитан по уравнению Орована (2.5 и 2.6). В таблице 4.2 приведены соответствующие вклады в предел текучести сплавов от дисперсоидов. Расчетные значения прироста твердости при легировании близки к экспериментально полученным – 9,8-11,3HV и 14,8-17HV для сплавов с цирконием и цирконием и марганцем соответственно. В сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg твердость в закаленном состоянии выше [114]. В данном случае в общую твердость вносят вклад дополнительные факторы: растворенные атомы магния, размер зерна, плотность дислокаций.

Таблица 4.2 - Вклад в предел текучести от дисперсоидов (f – объемная доля, d – диаметр, h – толщина частиц)

Сплав	f_{L12}	d_{L12} , нм	$\Delta\sigma_{L12}$, МПа	f_T	d_T , нм	$\Delta\sigma_T$, МПа	$\Delta\sigma_{\text{пррб}}$, МПа	ΔHV
AlCuYbZr	0,054	50	32	-	-	-	32	9,8
AlCuGdZr	0,047	42	37	-	-	-	37	11,3
AlCuYbMn	0,007	38	47,7	0,0024	175	8	55,7	17
AlCuGdMn	0,007	45	42,9	0,0011	175	5,4	48,3	14,8
AlCuYbMg	0,007	28	60,2	0,0100	150	19,3	79,5	24,3
AlCuGdMg	0,007	32	54,4	0,0084	150	17,6	72	22

С учетом комплекса всех факторов можно рассчитать предел текучести новых сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закалённом и состаренном состоянии. В таблице 4.3 сведены результаты расчета. С учетом размера зерна сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg определенного по изображениям ОМ вклад от границ зерен составил 18,4 и 16,5 МПа. Плотность дислокаций в закаленном состоянии взята из литературных данных [1]. Состав (Al) по меди и магнию определен по термодинамическим расчетам многокомпонентной системы Al-Cu-Mg-Mn-Zr-Fe-Si-Ti. Для расчета $\Delta\sigma_p$ методом случайных секущих определен средний размер и объемная доля фаз кристаллизационного происхождения в закаленном состоянии по изображениям РЭМ. В результате предел текучести сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закалённом и состаренном состоянии составил 278,4МПа и 248,5МПа, соответственно.

Таблица 4.3 - Расчет предела текучести сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закаленном и состаренном состоянии

Параметр	Характеристики	AlCuYbMg	AlCuGdMg
$\Delta\sigma_{gb}$	$\sigma_0 = 10 \text{ МПа}, k = 0,065 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5},$ $d_{Yb} = 60 \text{ мкм}, d_{Gd} = 100 \text{ мкм}$	18,4	16,5
$\Delta\sigma_{dis}$	$\rho_{dis} = 10^9 \text{ см}^{-2}$	21,2	21,2
$\Delta\sigma_{ss}$	$C_{Cu} = 0,05 \text{ ат.}\%, C_{Mg} = 0,11 \text{ ат.}\%$	3,5	3,5
$\Delta\sigma_p$	$r = 750 \text{ нм}, f = 0,08$	8,6	8,6
$\Delta\sigma_{ppt}$	$L1_2$ (формула 2.5)	60,2	54,4
	$Al_{20}Cu_2Mn_3$ (формула 2.5)	14	12
	$S'(Al_2CuMg)$ (формула 2.6)	152,5	132,3
$\sigma_{0,2}$, МПа		278,4	248,5

4.2 Механические свойства при комнатной и повышенных температурах

В таблице 4.4 представлены результаты испытаний на растяжение сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закалённом и состаренном состоянии в сравнении со свойствами некоторых промышленных литейных сплавов. Для сравнения приведены характеристики механических свойств сплавов: низкотехнологичный при литье и прочный сплав AM5 системы Al-Cu-Mn; жаропрочный сплав 242.0 повышенной технологичности системы Al-Cu-Mg-Ni; и поршневой силумин 336.0 (аналог сплава АК12ММгН). По результатам испытаний на растяжение при комнатной температуре новые сплавы имеют предел текучести 298-312 МПа, что выше, чем у представленных сплавов сравнения. Предел прочности 299-338 МПа находится на уровне сплава AM5, а пластичность соответствует уровню поршневого силумина (0,2-0,6 %) из-за большой доли интерметаллидов. Новые сплавы по структуре качественно близки к сплавам 242.0 и 336.0, они состоят из (Al) и достаточно крупных частиц фаз кристаллизационного происхождения. (Al) в них также близок по составу, что должно обеспечивать схожее упрочнение при старении. Превосходство в уровне прочностных свойств новым сплавам обеспечивают в основном дисперсоиды $L1_2$ -Al₃(Zr,Yb) или $L1_2$ -Al₃(Zr,Gd). Несмотря на то, что новые сплавы уступают по прочностным характеристикам сплавам типа AM5, в которых из-за большего содержания меди в (Al) проявляется больший эффект от старения, технологичность при литье новых сплавов существенно выше.

Стоит также отметить хорошую сходимостъ расчетных и экспериментальных значений предела текучести (Таблицы 4.3 и 4.4), ошибка расчета не превышает 10 %.

Таблица 4.4 - Характеристики механических свойств на растяжение при комнатной температуре

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
AlCuYbMg			
555 °С, 3 ч + 210 °С, 3 ч	312±3	338±1	0,6±0,1
AlCuGdMg			
565 °С, 3 ч + 210 °С, 3 ч	298±4	299±4	0,2±0,1
AM5 [1]			
T6	-	313-334	4
242.0 (Al-4Cu-2Ni-2.5Mg) [5]			
T77, T571	160-235	205-275	1-2
336.0 (Al-12Si-2.5Ni-1Mg-1Cu) [5]			
T551	193	248	0,5

Микроструктура, состоящая из (Al), упрочненного наноразмерными дисперсоидами, продуктами старения и микронными частицами фаз кристаллизационного происхождения обеспечивает новым сплавам AlCuYbMg и AlCuGdMg высокий уровень механических свойств при повышенных температурах [114,115]. При температуре испытания 200 °С предел текучести снижается с 298-312 МПа до 228-258 МПа; после растяжения при 250 °С до 206-235 МПа. При этом в сплавах сравнения при температуре 250 °С предел текучести существенно снижается до 55-70 МПа (таблица 4.5). В сплаве же AlCuGdMg предел текучести не снизился при увеличении температуры испытания с 200 до 250°С. Этот же сплав имеет больший предел 100-часовой прочности при 250 и 300 °С (таблица 4.6). Сплавы сравнения 242.0 и 336.0 имеют примерно ту же длительную прочность, но при меньшей температуре 205 °С. По пределу длительной прочности при 300 °С новые сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg превосходят силумины, но уступают сплаву AM5 (Таблица 4.7).

Таблица 4.5 - Характеристики механических свойств на растяжение при повышенных температурах

Сплав	200 °С			250 °С		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
AlCuYbMg	258±10	270±2	0,4±0,1	206±6	219±6	1,4±0,1
AlCuGdMg	228±10	234±11	0,4±0,1	235±10	270±5	4,7±0,2
242.0 [5]	145-150	180-195	1-2	55	90	8-15
336.0 [5]	103	180	2	70	125	5

Для сплавов 242.0 и 336.0 свойства определены при 205 и 260°С

Таблица 4.6 - Предел длительной 100-часовой прочности при 250 и 300 °С

Сплав	250 °С		σ_{100}^{250} , МПа
	Напряжение, МПа	Время до разрушения, ч	
AlCuYbMg	140	8	111
	120	95	
	100	174	
AlCuGdMg	140	14	113
	120	94	
	100	219	
	300 °С		σ_{100}^{300} , МПа
AlCuYbMg	100	0,4	50
	80	1,9	
	60	24	
AlCuGdMg	100	0,2	55
	80	3,6	
	60	32	
AM5 [1]	$\sigma_{100}^{300} = 65$ МПа		
242.0 [109]	$\sigma_{100}^{205} = 110$ МПа		
336.0 [5]	$\sigma_{100}^{205} = 125$ МПа, $\sigma_{1000}^{260} = 48$ МПа		
Силумины [1]	$\sigma_{100}^{300} = 25-45$ МПа		

4.3 Технологичность при литье

Тройные сплавы систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd с атомным соотношением концентраций меди к иттербию или гадолинию равным 4 с очень узким интервалом кристаллизации 19-35°С имеют отличные литейные свойства ПГ=10 на уровне эвтектических силуминов (таблица 4.7). Как показано ранее тройные сплавы имеют очень низкую твердость. Легирование магнием, повышающим упрочняющий эффект от старения, приводит к снижению солидуса, расширяя интервал кристаллизации до 57-64°С и снижая технологичность при литье. Однако ПГ снижается не критично до 12-14 мм, оставаясь на уровне медистых силуминов типа АК8МЗч, и существенно лучше, чем для сплава AM5. Сопоставление ПГ некоторых исследованных сплавов с горячеломкостью промышленных алюминиевых сплавов и их интервалом кристаллизации приведено в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - ПГ по карандашной пробе в сопоставлении с интервалом кристаллизации

Сплав	$T_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{с}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	ПГ, мм
AlCuYb	635	600	35	10
AlCuGd	634	615	19	10
AlCuYbMg	632	568	64	12-14
AlCuGdMg	632	575	57	12-14
AM5 [110]	-	-	160	17
AK12M2MgH [110]	-	-	77	11
AK8M3ч [110]	-	-	97	12

4.4 Коррозионная стойкость

4.4.1 Электрохимическая коррозия

По результатам испытаний на электрохимическую коррозию новые сплавы существенно превосходят по стойкости сплав AM5 (рисунок 4.2 и таблица 4.8). Пик зависимости потенциала от логарифма плотности тока для сплавов с иттербием или гадолинием смещается в сторону меньшего тока и большего потенциала. С использованием аппроксимации Тафеля определен ток коррозии, который для комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg существенно ниже (таблица 4.8). Известно, что чем меньше ток коррозии, тем выше коррозионная стойкость сплава. Положительное влияние редкоземельного эрбия на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отмечали ранее [116-119].

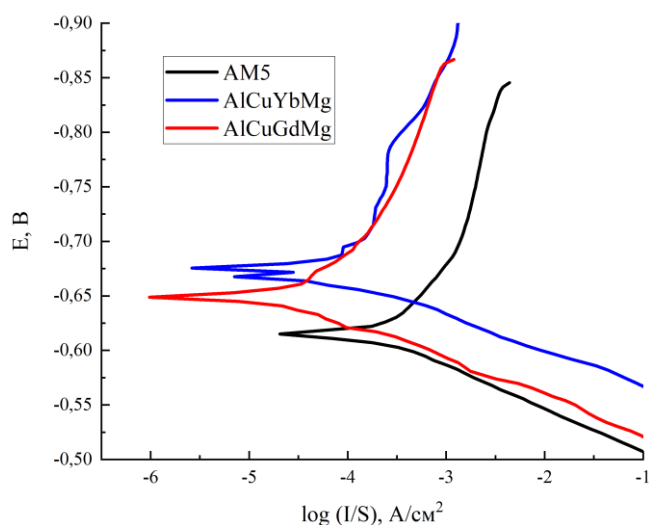


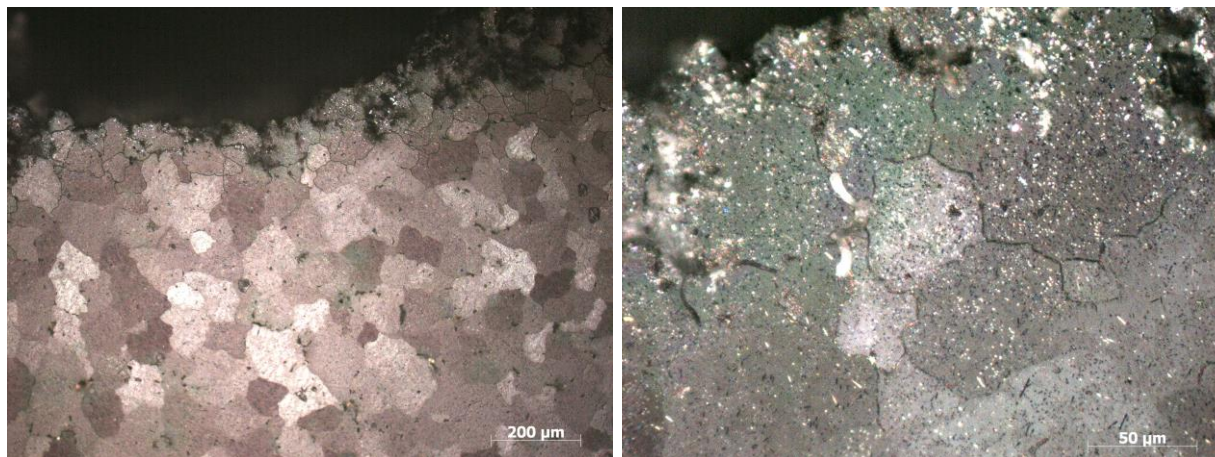
Рисунок 4.2 - Зависимости потенциала от логарифма плотности тока для сплавов

Таблица 4.8 - Значения электрохимического потенциала и тока коррозии

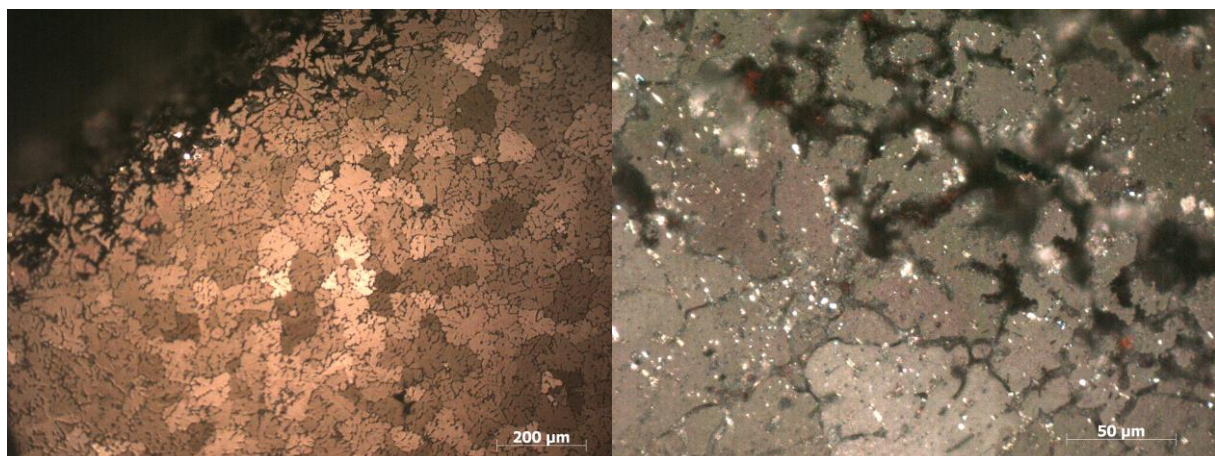
Сплав	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²
AM5	-0,61	236
AlCuYbMg	-0,64	22
AlCuGdMg	-0,67	65

4.4.2 Межкристаллитная коррозия

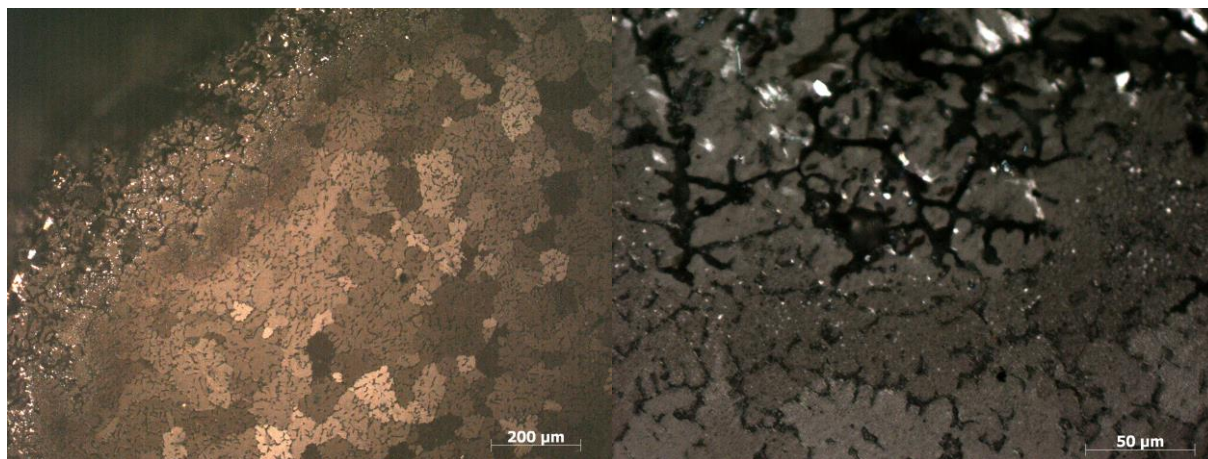
По результатам испытаний на межкристаллитную коррозию сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg продемонстрировали примерно одинаковую стойкость к проникновению коррозии, близкую к сплаву AM5. Во всех сплавах глубина проникновения коррозии находится на уровне 100-250 мкм. При этом средняя глубина пораженных границ зерен меньше всего в сплаве AlCuYbMg и составляет 160 мкм, в то время как для сплавов AM5 и AlCuGdMg она составляет 180 и 190 мкм соответственно.



а



б



В

Рисунок 4.3 - Микроструктура образцов сплавов AM5 (а), AlCuYbMg (б) и AlCuGdMg (в) после ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию

4.4.3 Общая коррозия

По результатам испытаний на общую коррозию сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg показали меньшую потерю массы в сравнение с промышленным сплавом AM5. Наибольшую стойкость в условиях общей коррозии продемонстрировал сплав AlCuYbMg, его потеря массы после 30 суток не превысила $0,2 \text{ мг/мм}^2$, в то время как для сплава AM5 она составила $0,259 \text{ мг/мм}^2$.

Таблица 4.9 - Результаты определения потери массы в процессе общей коррозии

Сплав	Продолжительность испытаний, сут.	Масса образца, г		Изменение массы, г	$\Delta m, \text{ мг/мм}^2$
		Начальная масса	Конечная масса		
AlCuYbMg	12	3,25	3,177	0,073	0,133
	23	3,26	3,169	0,091	0,166
	29	3,28	3,170	0,11	0,200
AlCuGdMg	12	3,29	3,206	0,084	0,153
	23	3,25	3,120	0,130	0,237
	29	3,24	3,105	0,135	0,246
AM5	11	3,14	3,001	0,139	0,255
	30	3,07	2,926	0,140	0,259

4.5 Износостойкость

Износостойкость новых сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закаленном и состаренном состоянии определена в сравнении со сплавом АК7ч, который отличается хорошей износостойкостью, и применим для изготовления частей двигателя. На рисунке 4.3 приведена зависимость коэффициента трения от дистанции пробега.

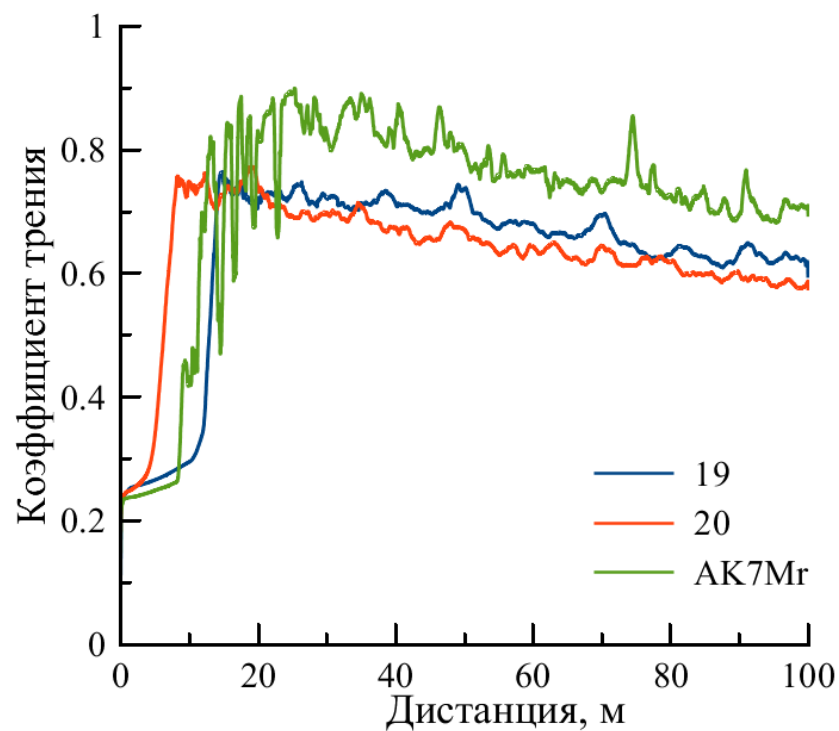
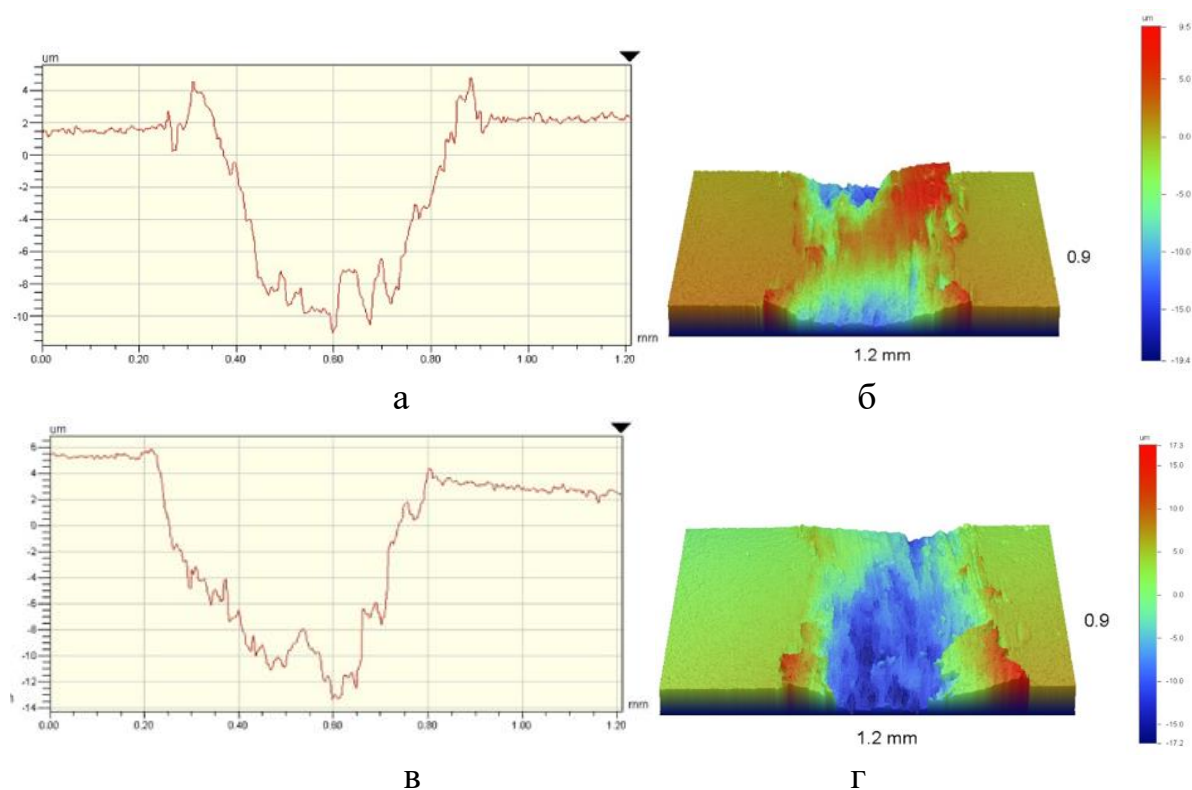


Рисунок 4.3 - Зависимость коэффициента трения от дистанции пробега

Рисунок 4.4. иллюстрирует кратер износа исследованных сплавов, по которому определен площадь кратера и рассчитан приведенный износ. Новые сплавы отличаются лучшей износостойкостью, имея существенно меньший приведенный износ (таблица 4.9) $2,0-4,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ в сравнение со сплавов АК7ч.



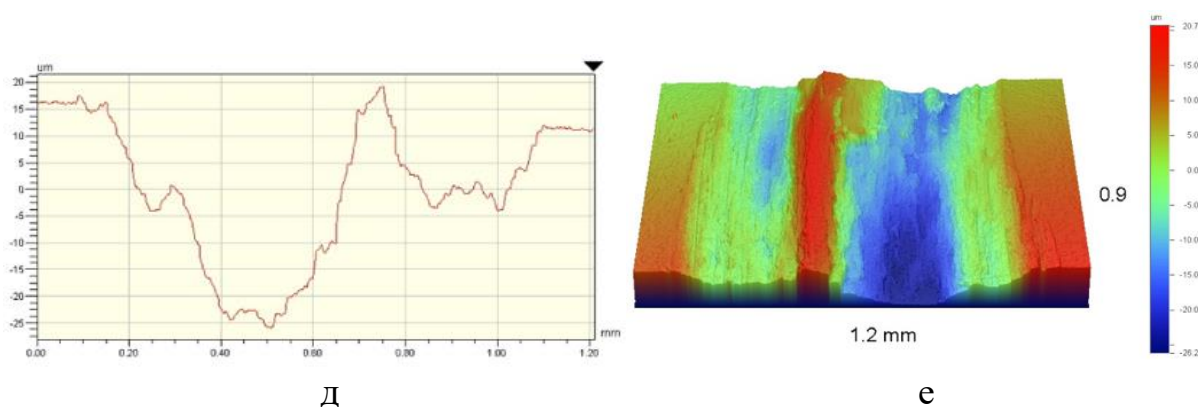


Рисунок 4.4 - Профиль износа (а,в,г – двумерный, б,г,е – 3D) сплавов AlCuYbMg (а,б), AlCuGdMg (в,г) и АК7ч (д,е)

Таблица 4.9 - Характеристики износа исследованных сплавов

Сплав	Площадь кратера, мм ²	Приведенный износ, мм ³ /Н·м
AlCuYbMg	0,004	$2,0 \times 10^{-3}$
AlCuGdMg	0,009	$4,5 \times 10^{-3}$
АК7ч	0,016	$8,0 \times 10^{-3}$

4.6 Физические свойства

Температуры ликвидуса и солидуса изученных сплавов приведены в таблице 2.2. Плотность сплавов приведена в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Плотность сплавов

Сплав	Плотность, г/см ³
AlCuYbMg	2,83±0,02
AlCuGdMg	2,82±0,01

При эксплуатации жаропрочных сплавов при повышенных температурах необходимо учитывать термическое расширение. Термическое расширение многофазных сплавов определяется расширением каждой фазы в отдельности, которые вносят аддитивный вклад в КТР сплава в случае близости моделей объемной упругости фазовых составляющих. В случае, если избыточная фаза имеет существенно больший объемный модуль упругости, она сильнее снижает КТР сплава. Среди всех алюминиевых сплавов наименьшим КТР отличаются поршневые силумины с содержанием кремния 11-20 %. Например, для поршневого силумина 336.0 (12Si-2.5Ni-1Mg-1Cu) величина КТР составляет $(19-21) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в температурных интервалах (20-100) и (20-300) °C [4].

Практически такой же КТР имеет новый литейный сплав AlCuGdMg (таблица 4.11). КТР сплава AlCuYbMg находится на уровне другого силумина типа АК7ч.

Таблица 4.11 - Средний в интервале температур в закаленном и состаренном состоянии

Сплав	КТР ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)			
	20-100 $^{\circ}\text{C}$	20-200 $^{\circ}\text{C}$	20-250 $^{\circ}\text{C}$	20-300 $^{\circ}\text{C}$
AlCuYbMg	21,6	22,4	23,0	24,5
AlCuGdMg	19,5	20,7	21,2	21,8
336.0 (12Si-2.5Ni-1Mg-1Cu) [4]	19	20	-	21
356 (АК7ч) [4]	21,5	22,5	-	23,5
242.0 (Al-4Cu-2Ni-2.5Mg) [4]	22,5	23,5	-	24,5

4.7 Выводы по главе 4

Рассмотрены особенности упрочнения сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd после закалки и старения при легировании, определен вклад разных механизмов в предел текучести сплавов. Определены комплекс характеристик механических свойств при комнатной и повышенных температурах, коррозионная стойкость, технологичность при литье и физические свойства.

4.1 Расчетный вклад в упрочнение за счет $\theta'(Al_2Cu)$ по Оровану при старении сплавов без магния составляет 14,7-24,6 МПа (6,5-9,8HV), что отлично согласуется с экспериментом ($\Delta HV = 9$). Для комплекснолегированных сплавов расчетное упрочнение от старения $\Delta\sigma_{\Sigma} = 132,3-152,5$ МПа (28-33HV) несколько ниже экспериментально определенного $\Delta HV = 40-48$.

4.2 Расчетный вклад в упрочнение от дисперсоидов L_{12} и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ составляет 32-60,2 МПа и 5,4-19,3 МПа и также достаточно хорошо согласуется с приростом твердости определенным в закалённом состоянии при дополнительном легировании.

4.3 Согласно расчету предел текучести комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закалённом и состаренном состоянии составил 278,4 и 248,5 МПа, что находится в интервале 10% ошибки с экспериментально определёнными значениями 312 и 298 МПа соответственно. По уровню пределов текучести и прочности новые сплавы не уступают или превосходят промышленные низкотехнологичный при литье и прочный сплав AM5 системы Al-Cu-Mn, жаропрочный сплав 242.0 повышенной технологичности системы Al-Cu-Mg-Ni и поршневой силумин 336.0, аналог сплава АК12MMrH.

4.4 Микроструктура, состоящая из (Al), упрочненного наноразмерными дисперсоидами и продуктами старения, и микронными частицами фаз кристаллизационного происхождения обеспечивает новым сплавам AlCuYbMg и AlCuGdMg высокий уровень механических свойств при повышенных температурах. К примеру, предел текучести на растяжение при 250°C составляет 206-235 МПа, а $\sigma_{100}^{250} = 111-113$ МПа, что существенно выше свойств промышленных аналогов.

4.5 Комплекснолегированные сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg имеют очень узкий интервал кристаллизации 57-64°C, и, соответственно, низкую склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения (ПГ=12-14 мм) на уровне медистых силуминов.

4.6 По результатам испытаний на общую, межкристаллитную и электрохимическую коррозию новые сплавы не уступают или превосходят по стойкости промышленный сплав АМ5. Сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg показали меньшую потерю массы в условиях общей коррозии, меньшую или равную глубину проникновения межкристаллитной коррозии и меньший ток электрохимической коррозии.

4.7 Твердый раствор, упрочнённый дисперсоидами и продуктами старения, и компактные частицы фаз кристаллизационного происхождения обеспечивают новым сплавам высокую износостойкость и низкий КТР. Сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg отличаются лучшей износостойкостью, имея существенно меньший приведенный износ $2,0-4,5 \cdot 10^{-3}$ мм³/Н·м в сравнение с промышленным сплавом АК7ч, используемым, в том числе, для изготовления поршней. КТР новых сплавов в интервале 20-200°C меньше или равен КТР сплава АК7ч.

Глава 5 Свойства деформируемых сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd

В главе 5 рассмотрены особенности эволюции структуры и свойств в процессе термомеханической обработки сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd.

5.1 Моделирование термомеханического поведения

В качестве образцов для построения карт деформации использованы цилиндры высотой 15 мм и диаметром 10 мм из сплавов в гомогенизированном и закаленном состоянии. Режимы температурно-скоростных параметров испытаний приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Температурно-скоростные условия испытаний образцов на сжатие для построения кривых текучести

Скорость деформации, с ⁻¹	Температура, °C			
0,01	390	440	490	540
0,1	390	440	490	540
1	390	440	490	540
10	390	440	490	540

Образцы перед сжатием нагревали до температуры испытания со скоростью 5 °C/с. Время выдержки при температуре испытания составляло 30 секунд. После испытания образцы подвергали свободному охлаждению. Истинная (логарифмическая) степень деформации всех образцов составила 1.

Для определения кривых текучести первичные результаты испытаний на сжатие были скорректированы с учетом адиабатического разогрева образца во время деформации (особенно при высоких скоростях деформации) и с учетом трения, возникающего между деформирующими бойками и образцом. Корректировку по температуре проводили [106,120] по формуле.

$$\sigma_T = \sigma_i e^{\frac{Q'}{R} \left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_R} \right)}, \quad (5.1)$$

где σ_i – напряжение, полученное по результатам испытания, МПа;

Q' - энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T_D – задаваемая температура деформации, К;

T_R – фактическая температура, измеренная во время испытания, К.

Коэффициент Q' для каждой скорости деформации определяли, как угол наклона зависимости напряжения при истинной степени деформации 0,3 (для всех испытаний) от температуры.

Корректировку кривых текучести по трению при испытании цилиндрических образцов [102,121] проводили по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_T}{\left(1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} f \frac{r_0}{h_0} \exp\left(\frac{3\varepsilon}{2}\right)\right)}, \quad (5.2)$$

где σ_T – напряжение, скорректированное по температуре испытания, МПа;

ε – истинная (логарифмическая) деформация;

f – коэффициент трения между образцом и поверхностью деформирующих бойков (коэффициент трения для испытываемых образцов был принят равным 0,15);

r_0 и h_0 – начальные радиус и высота образца, мм.

Карты пластической деформации - это зависимости критериев диссипации энергии и стабильности течения от температуры, скорости и степени пластической деформации. Они были построены для определения оптимальных условий проведения термомеханической обработки металлических материалов с разным типом структуры по результатам механических испытаний на сжатие при повышенных температурах.

Построение карт основано на модели динамического поведения материала (dynamic material model – DMM) [122,] и обычно их строят путем объединения двух диаграмм: рассеивания энергии деформации (η -критерий) и стабильности пластического течения (ξ -критерий) [123-126]. Согласно DMM, рассеиваемая энергия деформации состоит из параметра G , представляющего собой энергию, рассеиваемую пластической работой (большая часть которой преобразуется в тепло), и дополнительного параметра J (потребляемой энергии в результате эволюции микроструктуры материала) [122]:

$$P = \sigma \dot{\varepsilon} = G + J = \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma d\dot{\varepsilon} + \int_0^{\sigma} \dot{\varepsilon} d\sigma$$

Если температура и степень деформации постоянны, то напряжение течения определяется как:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m$$

где K – константа материала, и m – коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения, который связан с параметрами G и J [127, 128], как

$$m = \frac{\partial J}{\partial G} = \frac{\dot{\epsilon} \partial \sigma}{\sigma \partial \dot{\epsilon}} = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$$

Параметр J может быть записан, как:

$$J = \int_0^{\sigma} \dot{\epsilon} d\sigma = \frac{m}{m+1} \sigma \dot{\epsilon}$$

Максимально возможное рассеивание достигается при $m = 1$, поэтому максимальное значение параметра J будет $J_{max} = (\sigma \dot{\epsilon})/2 = P/2$.

Эффективность рассеивания энергии η [123] можно рассчитать по уравнению:

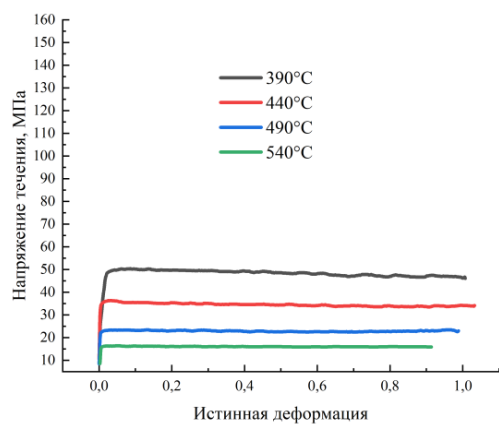
$$\eta = \frac{J}{J_{max}} = \frac{2m}{m+1}$$

Оптимальные параметры горячей деформации характеризуются более высокой эффективностью рассеивания η и устойчивостью течения $\xi_P > 0$, которая рассчитывается по уравнению [127] :

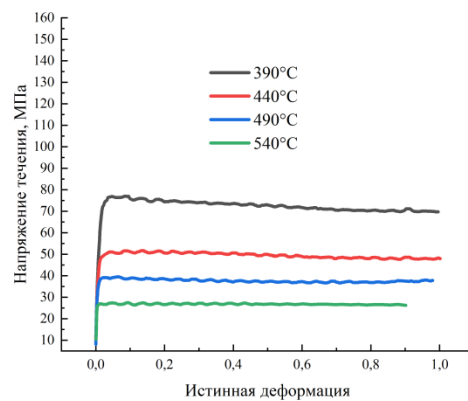
$$\xi_P = \frac{\partial \ln \left(\frac{m}{m+1} \right)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} + m > 0$$

Области с отрицательным $\xi_P \leq 0$ характеризуются образованием полос сдвига, локализацией скольжения [126], образованием несплошностей [103], динамическим старением и деформационным двойникованием [127].

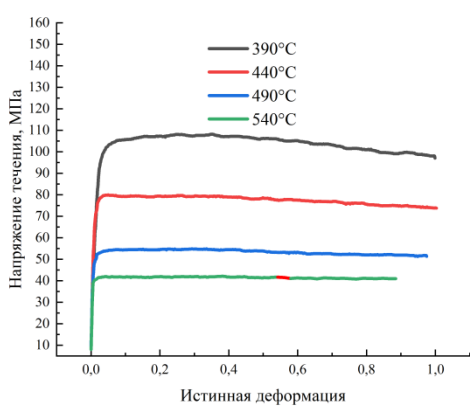
Кривые текучести, построенные по результатам испытаний, в зависимости от температуры испытания и скорости деформации приведены на рисунках 5.1-5.2. Напряжение течения увеличивается с увеличением скорости деформации и уменьшением температуры. При скорости $0,01 \text{ с}^{-1}$ напряжение течения составляет 18-70 МПа (рисунки 5.1а и 5.2а), а при увеличении скорости до 10 с^{-1} напряжение возрастает до 60-160 МПа (рисунок 5.1г и 5.2г). При этом снижение температуры испытания с 440 до 390 °С приводит к резкому росту напряжения [115].



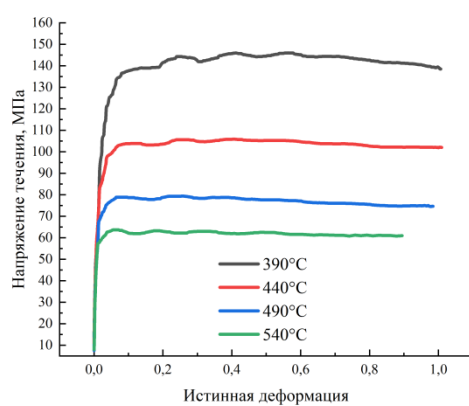
а



б

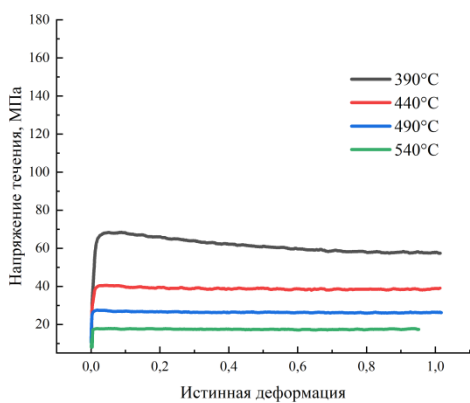


в

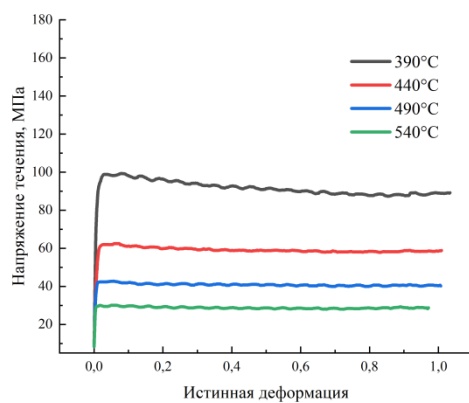


г

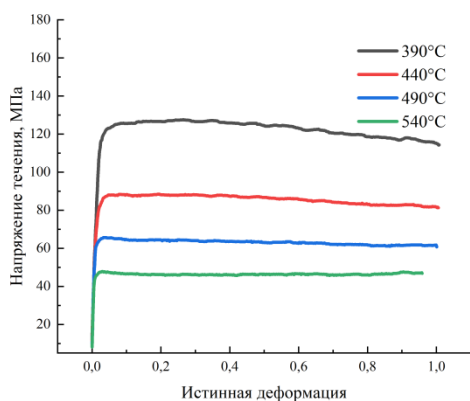
Рисунок 5.1 - Зависимости напряжения течения от степени истинной деформации для сплава AlCuYbMg при скоростях деформации 0,01 (а), 0,1 (б), 1 (в) и 10 (г) s^{-1}



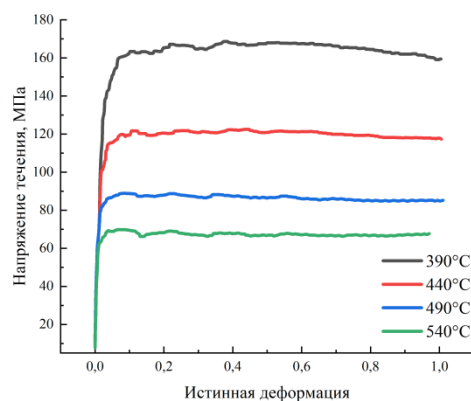
а



б



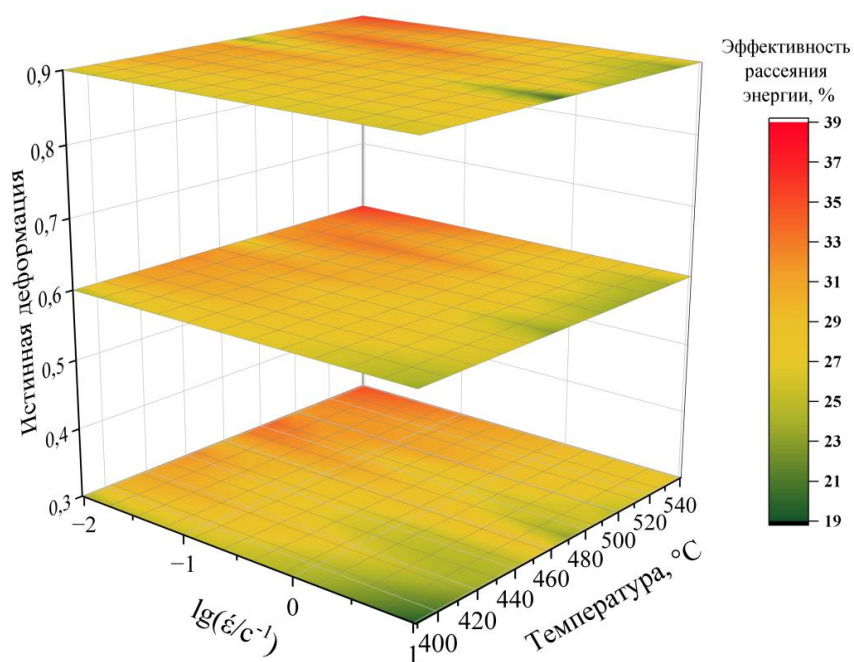
В



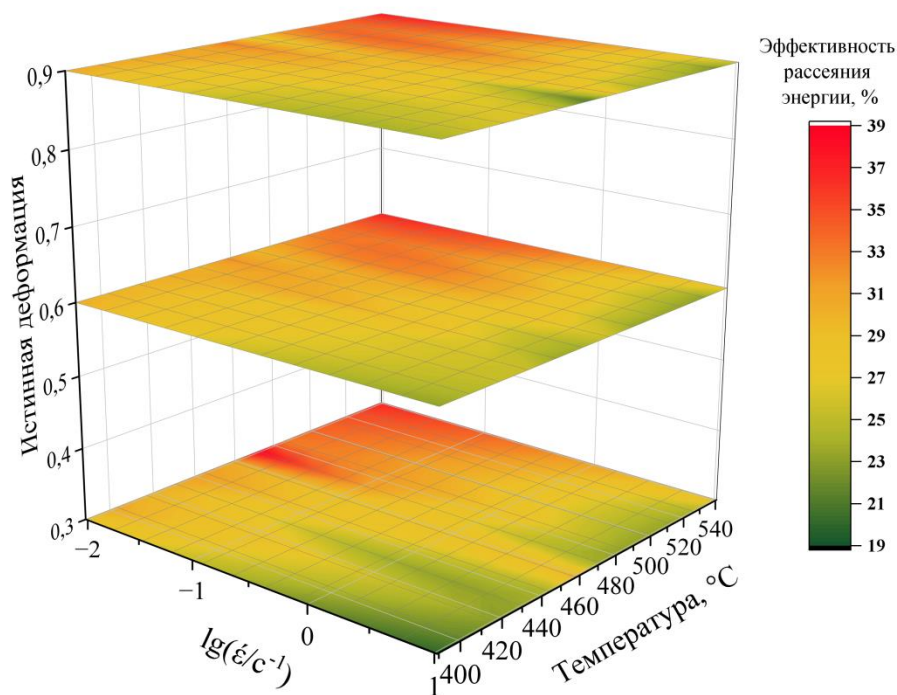
Г

Рисунок 5.2 - Зависимости напряжения течения от степени истинной деформации для сплава AlCuGdMg при скоростях деформации 0,01 (а), 0,1 (б), 1 (в) и 10 (г) s^{-1}

При построении карт определяют эффективность рассеяния энергии в зависимости от температуры и скорости деформации. Эффективность рассеяния энергии определяется микроструктурой материала. На рисунке 5.3 приведены 3D-карты деформации сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg или зависимости эффективности рассеяния энергии от температуры и скорости деформации. Области диаграммы с максимальной величиной эффективности рассеяния энергии говорят об оптимальных температурно-скоростных параметрах деформации. Для обоих сплавов это температурный интервал 490-540 °C и малые скорости деформации 0,01-1 s^{-1} . При этом во всем диапазоне температур и скоростей новые сплавы имеют положительную величину критерия стабильности пластического течения ξ , т.е. высокую технологичность при обработке давлением.



а

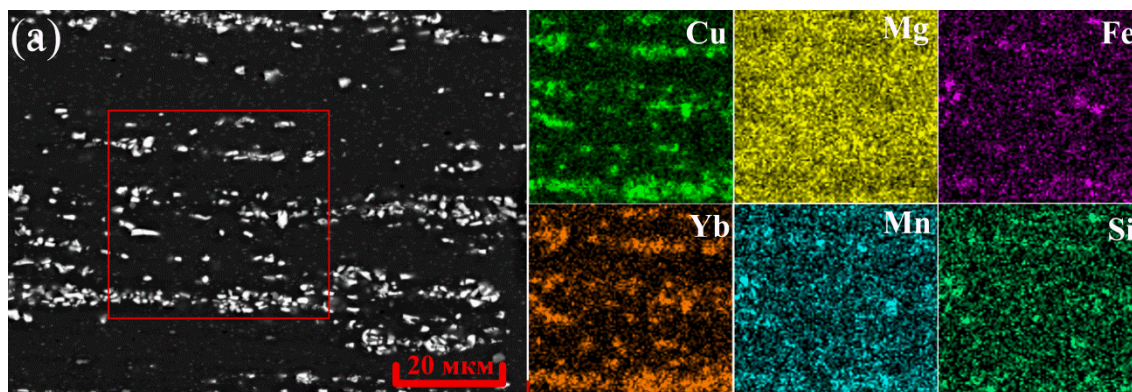


б

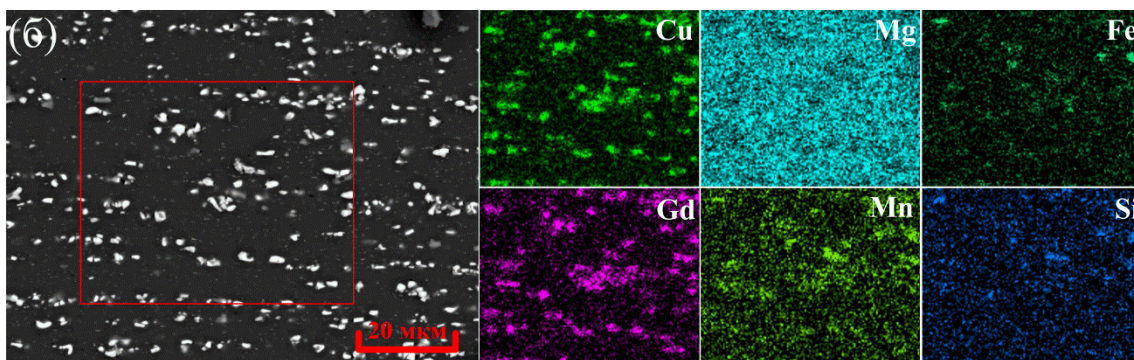
Рисунок 5.3 - Карты деформации сплавов AlCuYbMg (а) и AlCuGdMg (б)

5.2 Рекристаллизация

На рисунке 5.4 представлена микроструктура сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg после прокатки и распределение легирующих элементов между фазами в выделенном прямоугольнике. Частицы фаз кристаллизационного происхождения дробятся и выстраиваются в направлении прокатки. Размер этих фаз после прокатки составляет около 1 мкм. Эти фазы могут являться эффективными центрами зарождения рекристаллизованных зерен [129,130], и наноразмерными дисперсоидами – эффективными антирекристаллизаторами.



а



б

Рисунок 5.4 -Микроструктура сплавов AlCuYbMg (а) и AlCuGdMg (б) после прокатки (направление прокатки по горизонтали) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенном прямоугольнике (РЭМ)

Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов представлены на рисунке 5.5. В деформированном состоянии твердость листов закономерно увеличивается при легировании. В сплавах без магния увеличение температуры отжига до 250 °С приводит к плавному снижению твердости. Разупрочнение при этом проходит за счет протекания процессов возврата и полигонизации. Зеренная структура сохраняется нерекристаллизованной. В сплавах с магнием отжиг деформированных листов при 100-150 °С приводит к небольшому приросту твердости, обусловленному старением. После горячей и холодной прокатки формируется частично пересыщенный твердый раствор, который и претерпевают распад при последующем отжиге. Повышение температуры отжига до 210 °С приводит к превалированию полигонизации над старением и твердость снижается. Более легированный твердый раствор в сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg обеспечивает больший деформационный наклеп, т.е. больший стимул к протеканию полигонизации и рекристаллизации при отжиге. В результате твердость сплавов с магнием (синие кривые) и без него (черные кривые) выравнивается после отжига при температурах 210-350 °С, когда активная полигонизация начинает переходить в рекристаллизацию.

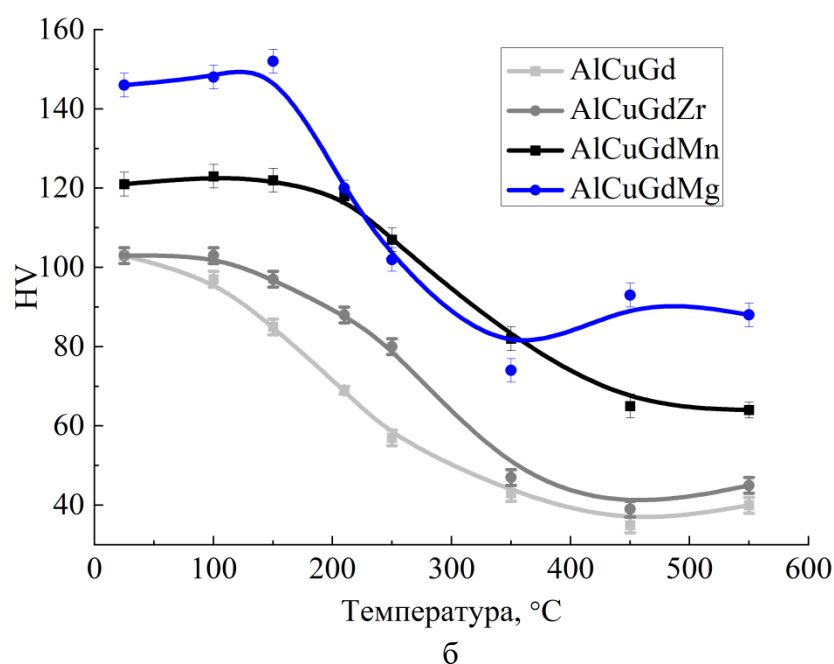
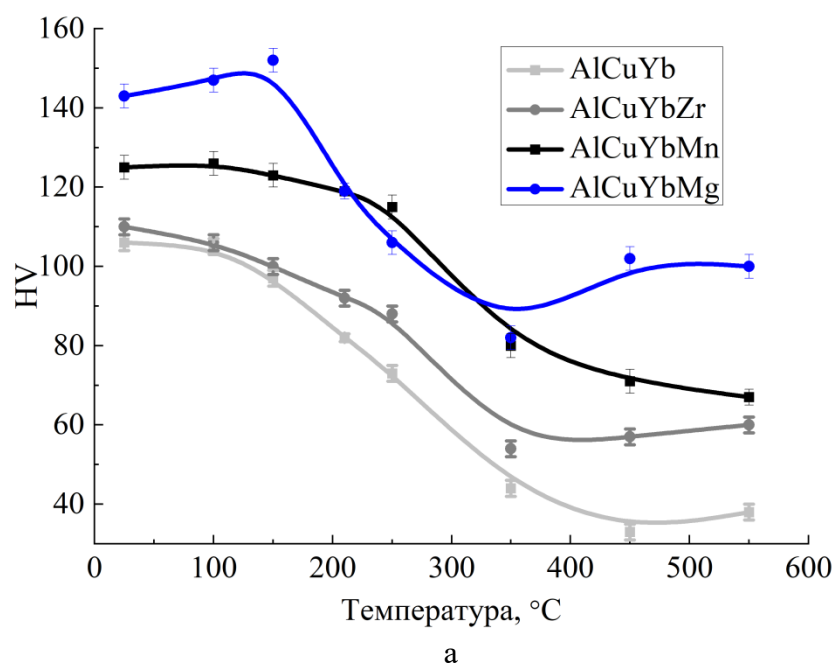


Рисунок 5.5 - Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов

После 1 часа отжига при 350 °C полностью рекристаллизованная структура формируется только в сплавах без дополнительного легирования AlCuYb и AlCuGd (рисунок 5.6 а,б). В сплавах же дополнительно легированных цирконием в структуре сохраняются деформированные зерна (волокна) (рисунок 5.6в,г), за счет наличия эффективных антирекристаллизаторов в виде $L1_2-Al_3(Zr,Yb)$ и $L1_2-Al_3(Zr,Gd)$ частиц [111]. В сплавах же дополнительно содержащих марганец и, соответственно, дисперсоиды $Al_{20}Cu_2Mn_3$ сохраняется полностью нерекристаллизованная структура (рисунок 5.6 д,е).

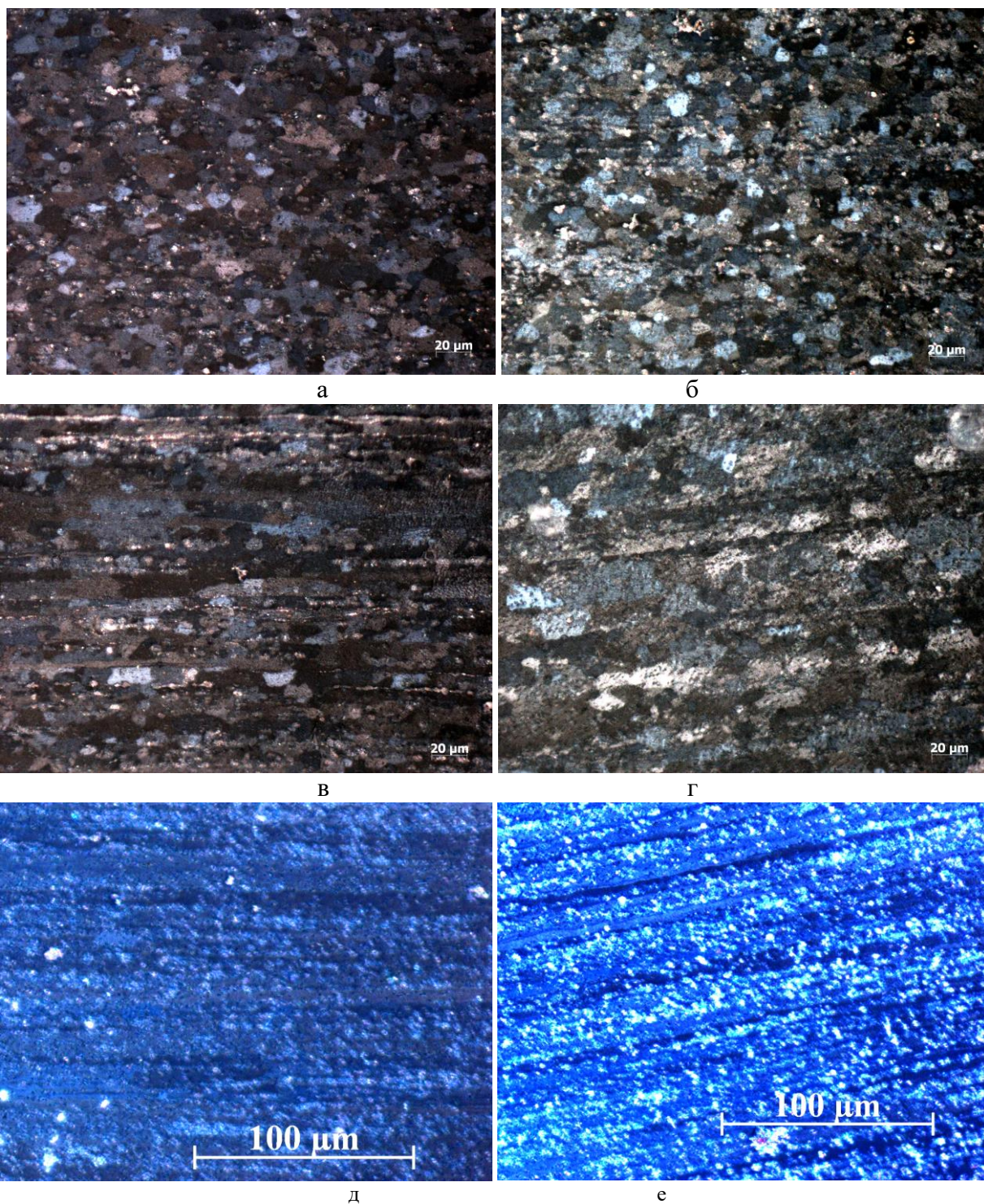


Рисунок 5.6 - Зеренная структура листов сплавов AlCuYb (а), AlCuGd (б), AlCuYbZr (в), AlCuGdZr (г), AlCuYbMn (д) и AlCuGdMn (е) после отжига при 350 °С в течение 1 часа

Полностью рекристаллизованная структура в сплавах AlCuYbMn, AlCuGdMn [113], AlCuYbMg и AlCuGdMg [114] формируется после часа отжига при 450 °С (рисунок 5.7а-г).

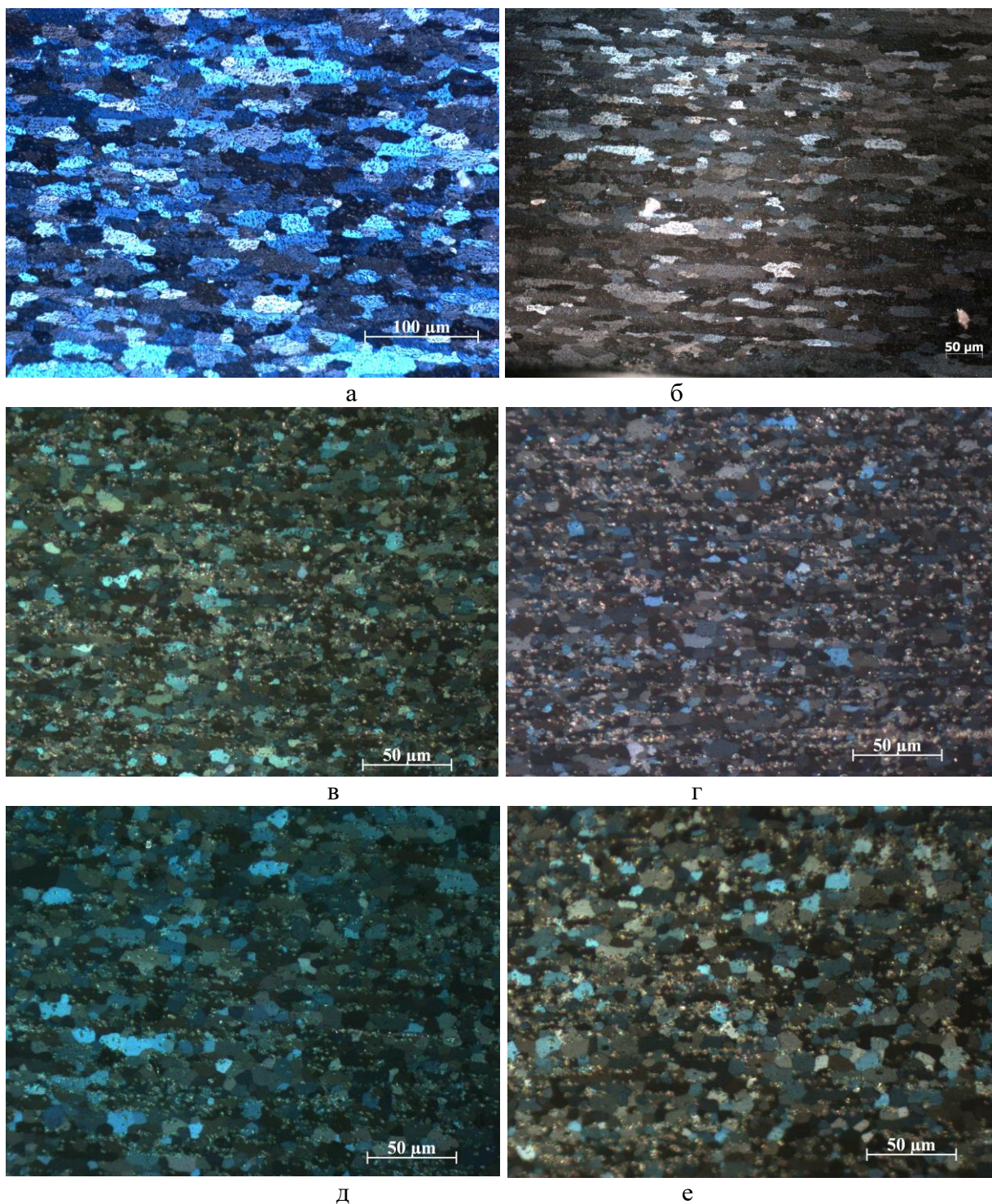
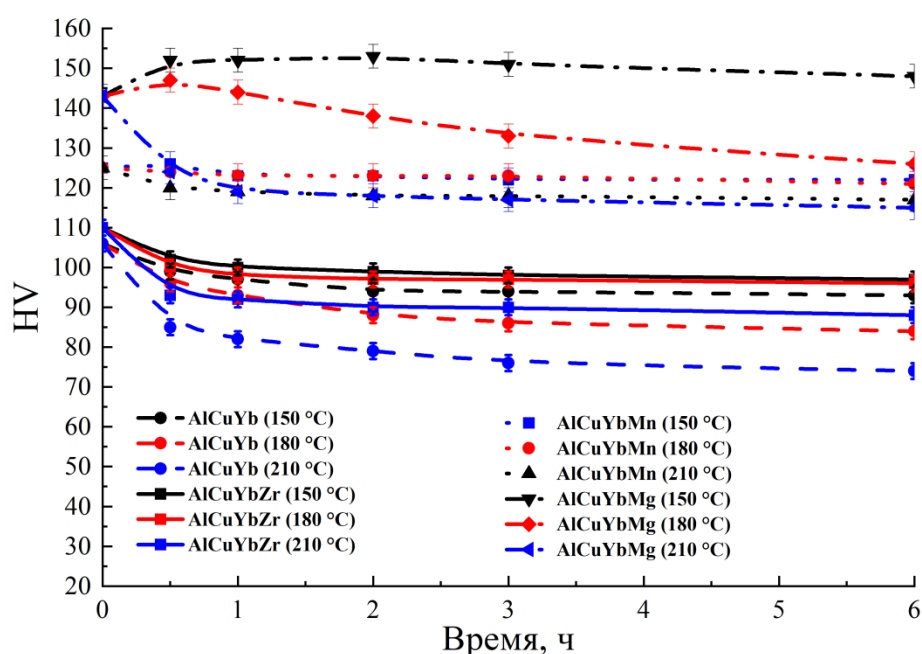


Рисунок 5.7 - Зеренная структура листов сплавов AlCuYbMn (а), AlCuGdMn (б), AlCuYbMg (в) и AlCuGdMg (г) после отжига при 450°C в течение 1 часа и сплавов AlCuYbMg (д) и AlCuGdMg (е) после отжига при 550 °C в течение 1 часа

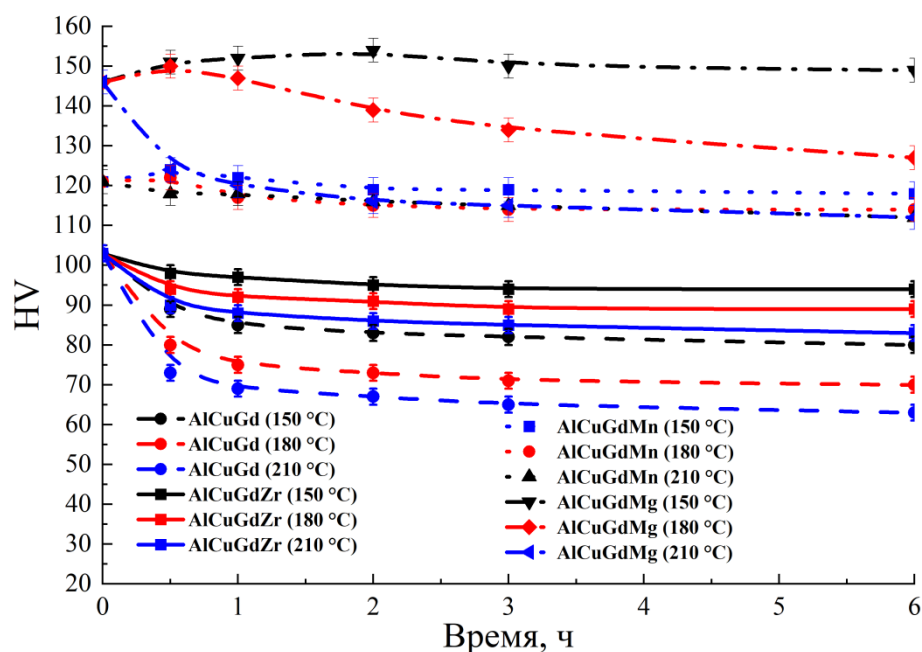
5.3 Низкотемпературный отжиг листов

В деформированном состоянии сплавы имеют высокую прочность при малой пластичности. Обычно низкотемпературный отжиг после прокатки направлен на повышение пластичности без существенных потерь в прочностных характеристиках. На

рисунке 5.8 представлены зависимости твердости от времени отжига листов сплавов на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при температурах 150-210 °С. В сплавах без магния можно отметить закономерное ускорение разупрочнения при повышении температуры и времени отжига, обусловленное протеканием возврата и полигонизации. Легирование цирконием (сплошные линии) приводит к повышению твердости и снижению скорости разупрочнения сплавов при отжиге за счет наличия в структуре L_{12} - $Al_3(Zr, Yb)$ и L_{12} - $Al_3(Zr, Gd)$ дисперсоидов. Аналогичный эффект отмечен при дополнительном легировании марганцем (точечные зависимости). В сплавах же с магнием заметна конкуренция старения с полигонизацией, которая отмечена ранее. При этом с увеличением времени отжига при 180 °С уже через 0,5 часа наблюдается понижение твердости. В целом низкотемпературный отжиг не приводит к существенному разупрочнению, сохраняя высокую твердость листов.



а



б

Рисунок 5.8 - Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов на основе систем Al-Cu-Yb (а) и Al-Cu-Gd (б) при температурах 150-210 °C

В таблице 5.2 сведены результаты испытаний на растяжение листов исследованных сплавов в деформированном и отожженном при 150 и 210 °C состояниях. Предел текучести на растяжение и твердость достаточно хорошо коррелируют. При этом предел текучести закономерно повышается при легировании с 202-303 до 328-422 МПа, а относительное удлинение снижается с 2,1-6,7% до 0,5-3,2%.

Наиболее близкими по составу промышленными деформируемыми сплавами являются Д16 и АК4-1 [ГОСТ 4784-97]. Новые сплавы по характеристикам прочности находятся на уровне нагартованного и отожженного листа Д16 ($\sigma_{0,2}$ =230-260МПа, σ_b = 365-475 МПа [ГОСТ 21631-76]), естественно уступая в пластичности (δ =8-13%) из-за наличия избыточных фаз. Более похожий по структуре сплав АК4-1 в виде прутков имеет близкий уровень свойств ($\sigma_{0,2}$ =335МПа, σ_b = 390 МПа, δ =6% [ГОСТ Р-51834-2001]).

Таблица 5.2 - Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
AlCuYb			
Деформированное	303±2	327±2	3,2±0,8
150°C, 3 ч	272±2	294±3	5,6±0,2
210°C, 1 ч	238±2	253±1	5,9±0,1
AlCuGd			
Деформированное	290±1	315±2	2,1±0,1
150°C, 3 ч	227±2	244±2	4,0±1,0
210°C, 1 ч	202±1	210±1	6,7±0,7
AlCuYbZr			

Деформированное	288±2	325±2	2,5±0,5
150°C, 1 ч	265±1	295±1	4,1±1,3
210°C, 1 ч	252±2	272±2	1,9±0,4
AlCuGdZr			
Деформированное	279±1	309±3	4,8±0,4
150°C, 1 ч	255±2	284±3	3,8±0,5
210°C, 1 ч	237±1	260±2	3,7±1,2
AlCuYbMn			
Деформированное	333±2	376±2	3,2±0,5
150°C, 1 ч	322±2	372±3	3,8±0,6
210°C, 1 ч	298±4	352±3	3,5±0,6
AlCuGdMn			
Деформированное	316±8	361±2	2,4±0,4
150°C, 1 ч	320±8	362±3	3,0±0,6
210°C, 1 ч	294±1	343±2	3,2±0,6
AlCuYbMg			
Деформированное	422±2	425±2	0,2±0,1
150°C, 2 ч	417±3	449±1	2,7±0,2
210°C, 0,5 ч	328±3	352±15	0,5±0,3
AlCuGdMg			
Деформированное	417±3	438±5	1,0±0,8
150°C, 2 ч	412±4	441±2	3,2±0,2
210°C, 0,5 ч	334±2	368±2	1,5±0,1

5.4 Закалка и старение листов

Среди исследуемых сплавов к термически упрочняемым, или упрочняемым закалкой и старением можно отнести только сложнолегированные сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg.

Листы сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg подвергали рекристаллизационному отжигу при температурах 555 и 565 °C в течение 15 минут, закалке и последующему старению. Зеренная структура листов после закалки идентична отожженной в течение 1 часа при 550 °C (рисунки 5.7д,е).

На рисунке 5.9 представлены зависимости твердости от времени старения рекристаллизованных листов сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg. Существенных отличий в кинетике старения слитков и листов не отмечено, за исключением перестаривания при 210 °C в листах. После 2 часов старения при 210 °C твердость листов снижается (рисунок 5.9), чего не отмечено при старении слитков (рисунок 4.1 в,г). В данном случае основные отличия заключаются в размере зерна и распределении частиц фаз кристаллизационного происхождения, которые могли повлиять на кинетику старения.

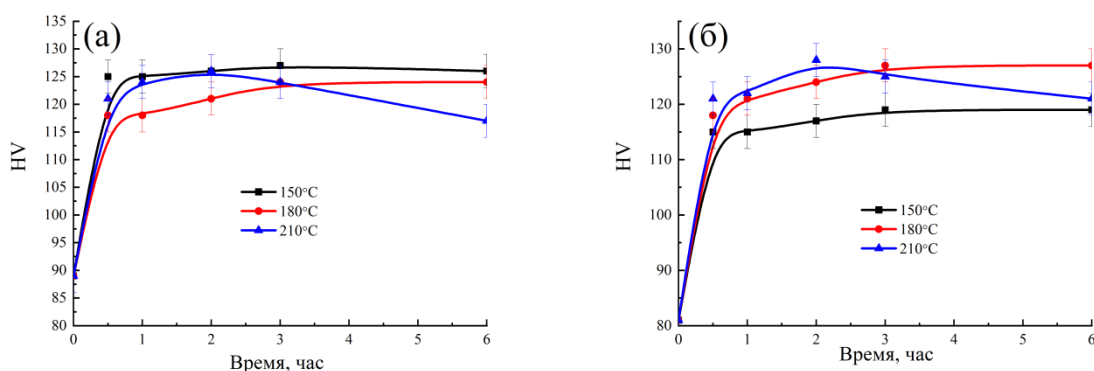


Рисунок 5.9 - Зависимости твердости от времени старения рекристаллизованных листов сплавов AlCuYbMg (а) и AlCuGdMg (б)

В таблице 5.3 представлены результаты испытаний на растяжение листов сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закаленном (рекристаллизованном) и состаренном состоянии в сравнение со свойствами сплава Д16. Новые сплавы имеют высокий предел текучести 300-306 МПа при хорошей пластичности 5,2-8 %.

Таблица 5.3 - Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
AlCuYbMg			
555°C, 15 мин + 210°C, 3ч	300±7	364±22	5,2±2,0
AlCuGdMg			
565°C, 15 мин + 210°C, 3ч	306±1	389±1	8,0±2,4
Д16 [ГОСТ 51834-2001]			
закалка и естественное старение	265	410	12

5.5 Сверхпластичность

В сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg (рисунок 5.8) размера зерна менее 10 мкм, стабилизированного дисперсными частицами, сплавы проявляют признаки сверхпластичности при подсолидусной температуре и скоростях $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Удлинения достигают 200-270 % при коэффициенте скоростной чувствительности около 0,3. При этом сплав AlCuGdMg демонстрирует более стабильное течение и большие удлинения до разрушения, в том числе при повышенных скоростях деформации (рисунок 5.10).

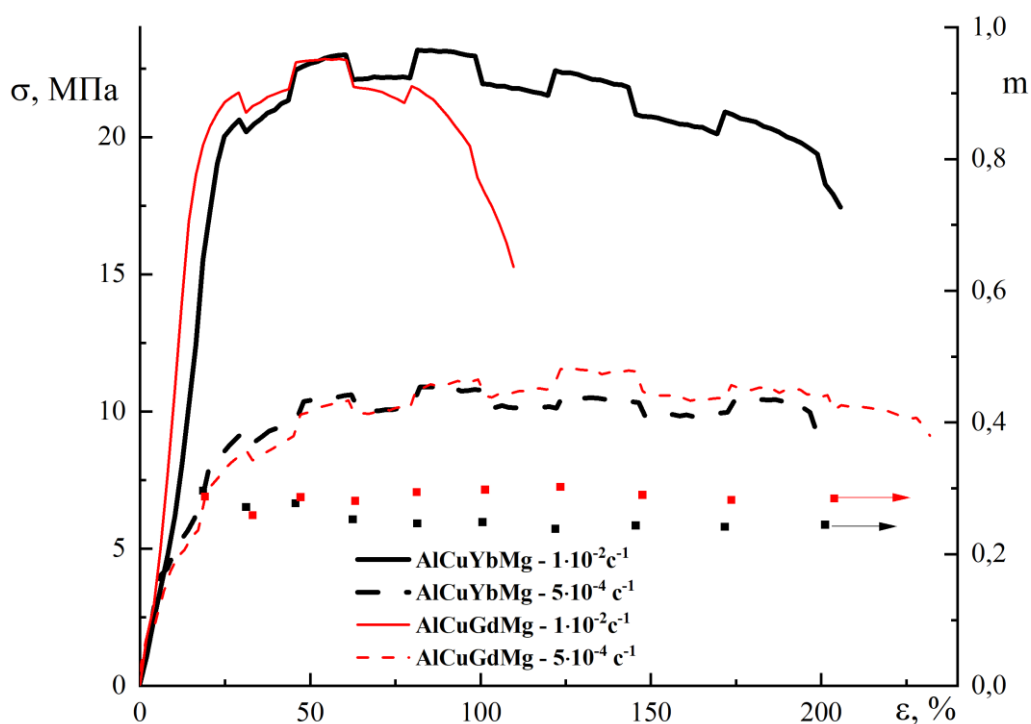


Рисунок 5.10. Зависимость напряжения и коэффициента скоростной чувствительности от деформации при температуре 540°C и номинальных скоростях деформации $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$

5.6 Выводы по главе 5

5.1 Построены 3D-карты пластической деформации комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в температурном интервале 400-540°C при скоростях деформации $0,01-10 \text{ c}^{-1}$. Для обоих сплавов температурный интервал 490-540°C и малые скорости деформации $0,01-1 \text{ c}^{-1}$ соответствуют максимальным значениям величины эффективности рассеяния энергии. При этом во всем диапазоне температур и скоростей новые сплавы имеют положительную величину критерия стабильности пластического течения ξ , т.е. высокую технологичность при обработке давлением.

5.2 Последовательное легирование цирконием и марганцем, т.е. присутствие в структуре деформированных листов эффективных антирекристаллизаторов в виде $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr}, \text{Yb})$ или $L1_2\text{-Al}_3(\text{Zr}, \text{Gd})$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ повышает температуру начала рекристаллизации с менее чем 350 до 450°C. В сплавах с магнием отжиг деформированных листов при 100-150°C приводит к небольшому приросту твердости, обусловленному старением, а повышение температуры отжига до 210°C приводит к превалированию полигонизации над старением и твердость снижается.

5.3 В деформированном и отожженном при 150-210°C состоянии сплавы имеют высокую прочность на уровне промышленных сплавов Д16 и АК4-1 при малой пластичности. Наилучшее сочетание прочностных свойств и пластичности в

комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg отмечено после 2 часов отжига при 150°C: $\sigma_{0,2}=412-417$ МПа, $\sigma_b=441-449$ МПа, $\delta=2,7-3,2\%$.

5.4 В закалённом (рекристаллизованном 565°C, 15 мин) и состаренном при 210°C в течение 3 часов состоянии 1 мм листы сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg имеют больший предел текучести (300-306 МПа) и меньшую пластичность (5,2-8%), чем сплав Д16 ($\sigma_{0,2}=265$ МПа, $\delta=10\%$).

5.5 Сформированная после гомогенизации, горячей и холодной прокатки структура, состоящая из однородно распределённых частиц фаз кристаллизационного происхождения размером порядка 1 мкм, дисперсоидов $L1_2$ размером 28-32 нм и $Al_{20}CuMn_3$ размером 100-200 нм является так же перспективной для проявления эффекта сверхпластичности. Удлинения достигают 200-270% при коэффициенте скоростной чувствительности около 0,3.

ВЫВОДЫ

Методами ОМ, РЭМ, ПЭМ и рентгенофазового анализа в сопоставлении с тройными фазовыми диаграммами проведен детальный анализ фазового состава в литом и гомогенизированном состояниях сплавов при последовательном легировании. Рассмотрены особенности упрочнения после закалки и старения при легировании, определен вклад разных механизмов в предел текучести сплавов. Определены комплекс характеристик механических свойств при комнатной и повышенных температурах, коррозионная стойкость, технологичность при литье и физические свойства.

1. Впервые исследованы фазовый состав и эволюция микроструктуры квазибинарных сплавов систем Al-Cu-Yb(Gd) с атомным соотношением концентраций Cu/Yb или Cu/Gd равным 4 при дополнительном легировании цирконием, марганцем, магнием в присутствие примесей железа и кремния. Показано, что примесь железа растворяется в фазах Al_8Cu_4Yb и Al_8Cu_4Gd , не изменяя ее решетки и не образуя собственных фаз. Примесь кремния приводит к кристаллизации фаз предположительного состава $Al_{80}Yb_6Cu_6Si_8$ и $Al_{80}Gd_5Cu_8Si_5$. Цирконий полностью входит в состав (Al). Марганец при кристаллизации распределяется между (Al) (0,5-0,6 %) и интерметаллидами примерного состава $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ и $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$.

2. Для всех исследованных сплавов вне зависимости от температуры гомогенизации (555-605 °C) после 1 часа формируется практически полностью равновесная структура: (Al) насыщен медью и магнием, а фазы кристаллизационного происхождения приобретают компактную форму близкую к сферической, особенно для сплавов без магния, когда температура гомогенизации более 590 °C.

3. Установлено, что в процессе гомогенизации параллельно происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсоидов $L1_2$ ($Al_3(Zr,Yb)$ или $Al_3(Zr,Gd)$) размером от 28 нм (555 °C) до 50 нм (605 °C) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ размером 100-250 нм. Старение после гомогенизации и закалки при 210 °C комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg протекает за счет образования $S'(Al_2CuMg)$ толщиной около 1,5 нм и диаметром 100-200 нм.

4. Основной вклад в предел текучести сплава вносят продукты распада твердого раствора при старении и гомогенизации. Для комплекснолегированных сплавов расчетное упрочнение от старения $\Delta\sigma_{S'} = 132,3-152,5$ МПа (28-33HV) несколько ниже экспериментально определенного $\Delta HV = 40-48$. Расчетный вклад в упрочнение от дисперсоидов $L1_2$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ составляет 32-60,2 МПа и 5,4-19,3 МПа.

5. Новые сплавы имеют узкий интервал кристаллизации 57-64°C, и, соответственно, низкую склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения (ПГ=12-14 мм) на уровне медистых силуминов. Сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg в сравнении с промышленным АМ5 показали меньшую потерю массы в условиях общей коррозии, меньшую или равную глубину проникновения межкристаллитной коррозии и меньший ток электрохимической коррозии, а также отличаются лучшей износостойкостью в сравнение с промышленным сплавом АК7ч.

6. Микроструктура, состоящая из (Al), упрочненного наноразмерными дисперсоидами и продуктами старения, и микронными частицами фаз кристаллизационного происхождения обеспечивает высокий уровень механических свойств при комнатной ($\sigma_{0,2} = 298-312$ МПа) и повышенных температурах ($\sigma_{0,2}$ при 250 °C составляет 206-235 МПа, а $\sigma_{100}^{250} = 111-113$ МПа).

7. В деформированном и отожженном при 150-210°C состоянии сплавы имеют высокую прочность на уровне промышленных сплавов Д16 и АК4-1 при малой пластичности. Наилучшее сочетание прочностных свойств и пластичности в комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg отмечено после 2 часов отжига при 150 °C: $\sigma_{0,2}=412-417$ МПа, $\sigma_B = 441-449$ МПа, $\delta=2,7-3,2$ %.

8. В закалённом (рекристаллизованном 565 °C, 15 мин) и состаренном при 210 °C в течение 3 часов состояниях 1 мм листы сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg имеют больший предел текучести (300-306 МПа) и меньшую пластичность (5,2-8 %), чем сплав Д16 ($\sigma_{0,2}=265$ МПа, $\delta=10$ %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. – М.: МИСиС, 2005
- 2 K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Criteria for developing castable, creepresistant aluminum-based alloys - a review, *Int. J. Mater. Res.* 97 (2006) 246–265
- 3 ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные ТУ – Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2000
- 4 Hailin Hea,b,c , Youping Yia,b,c,* , Shiquan Huang,a,b,c , Yuxun Zhanga,b,1//Effects of cold predeformation on dissolution of second-phase Al₂Cu particles during solution treatment of 2219 Al-Cu alloy forgings / *Materials Characterization* Volume 135, January 2018, Pages 18-24
- 5 ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V.2.The Materials Information Company, 2010
- 6 Алюминиевые сплавы. Плавка и литье алюминиевых сплавов. Справочное руководство. М.: Металлургия, 1970
- 7 L.Bacherud, G.Ghai, J.Tamminen. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys. V.2: Foundry Alloys, Des Plaines: AFS/ScanAluminum, 1990
- 8 Z. Chen, P. Chen, C. Ma, *Rare Met.* 31 (2012) 332–335.
- 9 Brian K.Milligan, ShibayanRoy, Charles S.Hawkins, Lawrence F.Allard, Amit Shyam Impact of microstructural stability on the creep behavior of cast Al–Cu alloys *Materials Science and Engineering: A* Volume 772, 20 January 2020
- 10 Hailin Hea, Youping Yia, Shiquan Huang,a, Wanfu Guo, Yuxun Zhang //Effects of thermomechanical treatment on grain refinement, second-phase particle dissolution, and mechanical properties of 2219 Al alloy /*Journal of Materials Processing Technology* Volume 278, April 2020, 116506
- 11 Chen, X.; Zhan, L.; Ma, Z.; Xu, Y.; Zheng, Q.; Cai, Y. Study on tensile/compressive asymmetry in creep ageing behavior of Al–Cu alloy under different stress levels. *J. Alloys Compd.* 2020, 843, 156157.
- 12 Дисс.к.т.н. Ж.Т. Бакиров «Влияние малых добавок на старение высокопрочных литейных сплавов системы алюминий-медь» М. МИСиС, 1981 г.
- 13 Г.Б. Строганов. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы М.: Металлургия 1985
- 14 Li M, Wang H, Wei Z and Zhu Z The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al-5 wt.% Cu based alloy *Mater. Des.* 2010, 31 2483–7

- 15 Belov, N.A.; Khvan, A.V.; Alabin, A.N. Microstructure and phase composition of Al-Ce-Cu alloys in the Al-rich corner. *Mater. Sci. Forum* 2006, 519, 395–400. [CrossRef]
- 16 Belov, N.A.; Khvan, A.V. The ternary Al-Ce-Cu phase diagram in the aluminum-rich corner. *Acta Mater.* 2007, 55, 5473–5482.
- 17 Pozdniakov, A.V.; Barkov, R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2018, 34, 1489–1496.
- 18 Amer, S.M.; Barkov, R.Y.; Yakovtseva, O.A.; Pozdniakov, A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 2020, 121, 476–482.
- 19 Pozdniakov, A.V.; Barkov, R.Y.; Amer, S.M.; Levchenko, V.S.; Kotov, A.D.; Mikhaylovskaya, A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 2019, 758, 28–35.
- 20 Pozdnyakov, A.V.; Barkov, R.Y.; Sarsenbaev, Z.; Amer, S.M.; Prosviryakov, A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy. *Phys. Met. Metallogr.* 2019, 120, 614–619.
- 21 Amer, S.M.; Barkov, R.Y.; Yakovtseva, O.A.; Loginova, I.S.; Pozdniakov, A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2020, 36, 453–459.
- 22 Amer, S.M.; Barkov, R.Y.; Prosviryakov, A.S.; Pozdniakov, A.V. Structure and Properties of New Heat-Resistant Cast Alloys Based on the Al–Cu–Y and Al–Cu–Er Systems. *Phys. Met. Metallogr.* 2021, 122, 908–914.
- 23 Amer, S.M.; Barkov, R.Y.; Prosviryakov, A.S.; Pozdniakov, A. V Structure and Properties of New Wrought Al–Cu–Y- and Al–Cu–Er-Based Alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 2021, 122, 915–922.
- 24 Amer, S.M.; Mikhaylovskaya, A.V.; Barkov, R.Y.; Kotov, A.D.; Mochugovskiy, A.G.; Yakovtseva, O.A.; Glavatskikh, M.V.; Loginova, I.S.; Medvedeva, S.V.; Pozdniakov, A.V. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al-Cu-Er-Zr Alloy. *JOM* 2021, 73, 3092–3101.
- 25 Thomas Dorin, Mahendra Ramajayam, Justin Lamb ,Timothy Langan /Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys/*Materials Science and Engineering: A*/Volume 707, 7 November 2017, Pages 58-64
- 26 S. Mondol, S. Kashyap, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Improvement of high temperature strength of 2219 alloy by Sc and Zr addition through a novel threestage heat treatment route, *Mater. Sci. Eng.* 732 (2018) 157–166,

- 27 S.P. Wen, K.Y. Gao, H. Huang, W. Wang, Z.R. Nie, J. Alloys Compd. (2013).
- 28 S.P. Wen, K.Y. Gao, Y. Li, H. Huang, Z.R. Nie, Scr. Mater. (2011).
- 29 A. V. Pozdniakov, R.Y. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.Y. Churyumov, I.S. Golovin, V.S. Zolotarevskiy, J. Alloys Compd. (2018).
- 30 Shiwei Pan, Xiaohua Chen, , Xianglin Zhou, Zidong Wang , Kaixuan Chen , Yudong Cao , Feng Lu , Shaohua Li Mater. Sci. A790 (2020)
- 31 L. Liu, J.T. Jiang, X.Y. Cui, B. Zhang, L. Zhen, S.P. Ringer, J. Mater. Sci. Technol. 99 (2022) 61–72.
- 32 Sayed M. Amer , Maria V. Glavatskikh , Ruslan Yu. Barkov , Irina S. Loginova and Andrey V. Pozdniakov// Effect of Cr on the Microstructure and Mechanical Properties of the Al-Cu-Y-Zr Alloy / Metals 2023, 13, 349. <https://doi.org/10.3390/met13020349>
- 33 Registration Record of Aluminum Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Aluminum Alloys in the Form of Castings and Ingot, 1989
- 34 Структура и свойства алюминиевых сплавов. Мондольфо Л.Ф. Пер.с англ. М., «Металлургия», 1979
- 35 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. 27 107–1]
- 36 Е. Ф. Чирков Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al-Cu-Mg И Al-Cu «Труды ВИАМ» №2, 2013
- 37 Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt%Zr-alloy. Acta Metall. 17 (1969) 269–278.
- 38 Izumi O., Oelschlägel D. Structural investigation of precipitation in an aluminum alloy containing 1.1 weight percent zirconium. Z. Met. 60 (1969) 845–851.
- 39 Nes E., Ryum N. On the formation of fan-shaped precipitates during the decomposition of a highly supersaturated Al-Zr solid solution. Scripta Metallurgica. 5 (1971) 987–989.
- 40 Ohashi T., Ichikawa R. A new metastable phase in rapidly solidified Al-Zr alloys. Metallurgical Transactions. .3 (1972) 2300–2302.
- 41 Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al-Zr solid solution. Acta Metallurgica. 25 (1977) 1039–1046.
- 42 E.A. Starke, J.T. Staley, Application of modern Aluminum alloys to aircraft, Prog. Aero. Sci. 32 (1996) 131–172.

- 43 Drits M.E., Dutkiewicz J., Toropova L.S., Salawa J. The effect of solution treatment on the ageing processes of Al—Sc alloys. *Crystal Research and Technology*. 19 (1984) 1325–1330.
- 44 Drits M.Ye., Ber L.B., Bykov Yu.G., Toropova L.S. and Anastaseva G.K. Aging of alloy Al-0.3 at. %Sc. *Phys. Met. Metall.* 57(6) (1984) 118–126.
- 45 Blake N., Hopkins M.A. Constitution and age hardening of Al-Sc alloys. *Journal of Materials Science*. 20 (1985) 2861–2867.
- 46 Torma T., Kovács-Csetényi E., Turmezey T., Ungár T., Kovács I. Hardening mechanisms in Al-Sc alloys. *Journal of Materials Science*. 24 (1989) 3924–3927.
- 47 Brodova I.G., Polents I.V., Korzhavina O.A., Popel P.S., Korshunov I.P., Esin V.O. Structural investigations of rapidly crystallized Al-Sc alloys. *Melts Moscow*. 4 (5) (1992) 392–397.
- 48 Nakayama M., Furuta A. and Y.M. Precipitation of Al₃Sc in Al-0.23 wt % Sc Alloy. *Met. Trans. JIM* 38(10) (1997) 852–857.
- 49 Norman A.F., Prangnell P.B., McEwen R.S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys. *Acta Materialia*. 46 (1998) 5715–5732.
- 50 Hyde K.B., A.F.N. and P.B.P. The Growth Morphology and Nucleation Mechanism of Primary L12 Al₃Sc Particles in Al-Sc Alloys. *Mater. Sci. Forum* 331-337 (2000) 1013-1018.
- 51 Davydov V., Rostova T., Zakharov V., Filatov Y., Yelagin V. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 280 (2000) 30–36.
- 52 Riddle Y.W., Sanders T.H.J. Contribution of Al₃Sc to Recrystallization Resistance in Wrought Al-Sc Alloys. *Materials Science Forum*. 331-337 (2000) 939–944.
- 53 Marquis E., Seidman D. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al(Sc) alloys. *Acta Materialia*. 49 (2001) 1909–1919.
- 54 Hyde K., Norman A., Prangnell P. The effect of cooling rate on the morphology of primary Al₃Sc intermetallic particles in Al–Sc alloys. *Acta Materialia*. 49 (2001) 1327–1337.
- 55 Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. *Acta Materialia*. 50 (2002) 4021–4035.
- 56 Robson J.D., Jones M.J., Prangnell P.B. Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys. *Acta Materialia*. 51 (2003) 1453–1468.
- 57 Jones M., Humphreys F. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium. *Acta Materialia*. 51 (2003) 2149–2159.

- 58 Iwamura S., Miura Y. Loss in coherency and coarsening behavior of Al₃Sc precipitates. *Acta Materialia*. 52 (2004) 591–600.
- 59 Sun Y., Song M., He Y. Effects of Sc content on the mechanical properties of Al-Sc alloys. *Rare Metals*. 29 (2010) 451–455.
- 60 Zakharov V.V. Kinetics of Decomposition of the Solid Solution of Scandium in Aluminum in Binary Al – Sc Alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 57 (2015) 410–414.
- 61 B.A. Chen, G. Liu, R.H. Wang, J.Y. Zhang, L. Jiang, J.J. Song, J. Sun, Effect of interfacial solute segregation on ductile fracture of Al-Cu-Sc alloys, *Acta Mater*. 61 (2013) 1676–1690,
- 62 Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta Materialia*. 51(16) (2003) 4803-4814.
- 63 Robson J.D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium. *Acta Materialia*. 52 (2004) 1409–1421.
- 64 Forbord B., Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Marthinsen K. Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al₃(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys. *Scripta Mater*. 51 (2004) 333.
- 65 Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskii V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys. *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 5890–5899.
- 66 Belov N.A., Alabin A.N. Promising aluminum alloys with zirconium and scandium additions. *Non-Ferrous Metals* 2 (2007) 99.
- 67 Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Materialia*. 58(15) (2010) 5184-5195.
- 68 Song M., He Y., Fang S. Effects of Zr Content on the Yield Strength of an Al-Sc Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 20 (2011) 377–381.
- 69 Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Leonova N.P. Study of decomposition of oversaturated solid solution in Al-Sc-Zr alloys at different ratio of scandium and zirconium. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2 (2011) 517–520.
- 70 McNamara C.T., Kampe S.L., Sanders P.G., Swenson D.J. The Effect of Cold Work on the Precipitation and Recrystallization Kinetics in Al-Sc-Zr Alloys. *Light Metals* 2013 pp 379-382.
- 71 Deane K., Kampe S.L., Swenson D.S., Sanders P.G. Precipitate Evolution and Strengthening in Supersaturated Rapidly Solidified Al-Sc-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 48 (2017) 2030–2039.

- 72 Na X., Wenqing L., Liu Z., Muthuramalingam T. Effect of Scandium in Al–Sc and Al–Sc–Zr Alloys Under Precipitation Strengthening Mechanism at 350°C Aging. *Metals and Materials International* (2020)
- 73 K. Yu, W. Li, S. Li, J. Zhao, Mechanical properties and microstructure of aluminum alloy 2618 with Al₃(Sc, Zr) phases, *Mater. Sci. Eng.* 368 (2004) 88–93,
- 74 Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nanoscale precipitation and mechanical properties of Al-0.06 at.% Sc alloys microalloyed with Yb or Gd. *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 7814–7823.
- 75 Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with ternary transition-metal additions. *Materials Science and Engineering: A*. 329–331 (2002) 686-695.
- 76 Karnesky R.A., van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of substituting rare-earth elements for scandium in a precipitation-strengthened Al–0.08at. %Sc alloy. *Scripta Materialia*. 55(5) (2006) 437-440.
- 77 Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Bochvar N.R., Lysova E.V., Tarytina I.E. Effect of yttrium and chromium on the recrystallization of Al-Sc alloys. *Russian Metallurgy (Metally)* 2007 (2007) 335–339.
- 78 Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with ternary transition-metal additions. *Intermetallics*. 17(1–2) (2009) 17-24.
- 79 Karnesky R.A., Dunand D.C., Seidman D.N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er. *Acta Materialia*. 57(14) (2009) 4022-4031.
- 80 Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Microstructural evolution and creep properties of precipitation-strengthened Al–0.06Sc–0.02Gd and Al–0.06Sc–0.02Yb (at.%) alloys. *Acta Materialia*. 59(13) (2011) 5224-5237.
- 81 Berezina A., Monastyrskaya T., Davydenko O., Molebnyom O., Polishchuk S. Effect of Severe Plastic Deformation on Structure and Properties of Al-Sc-Ta and Al-Sc-Ti Alloys. *Nanoscale Research Letters*. 12 (2017) 220.
- 82 Zhang C., Jiang Y., Guo X., Song K. Formation and Relative Stabilities of Core-Shelled L12-Phase Nano-structures in Dilute Al–Sc–Er Alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* (2020)
- 83 Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy. *Scripta Materialia*. 65(7) (2011) 592-595.
- 84 Li H., Bin J., Liu J., Gao Z., Lu X. Precipitation evolution and coarsening resistance at 400 °C of Al microalloyed with Zr and Er. *Scripta Materialia*. 67 (1) (2012) 73-76.

85 Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 574 (2013) 92-97.

86 Gao Z., Li H., Lai Y., Ou Y., Li D. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum. *Materials Science and Engineering: A*. 580 (2013) 92-98.

87 Li H., Gao Z., Yin H., Jiang H., Su X., Bin J. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum. *Scripta Materialia*. 68(1) (2013) 59-62.

88 Peng G., Chen K., Fang H., Chen. A study of nanoscale Al₃(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al–Zr–Yb alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 535 (2012) 311-315.

89 Zhang Y., Zhou W., Gao H., Han Y., Wang K., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Precipitation evolution of Al–Zr–Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia*. 69(6) (2013) 477-480.

90 Huang H., Wen S.P., Gao K.Y., Wang W., Nie Z.R. Age Hardening Behavior and Corresponding Microstructure of Dilute Al-Er-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 44 (2013) 2849–2856.

91 Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 599 (2014) 65-70.

92 Gao H., Feng W., Wang Y., Gu J., Zhang Y., Wang J., Sun B. Structural and compositional evolution of Al₃(Zr,Y) precipitates in Al-Zr-Y alloy. *Materials Characterization*. 121 (2016) 195-198.

93 Zhang C., Yin D., Jiang Y., Wang Y.. Precipitation of L1₂-phase nano-particles in dilute Al-Er-Zr alloys from the first-principles. *Computational Materials Science*. 162 (2019) 171-177.

94 . Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах. Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

95 Химический портал «HIMIKATUS» URL: <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1>

96 Nokhrin, A.V.; Gryaznov, M.Y.; Shotin, S.V.; Nagicheva, G.S.; Chegurov, M.K.; Bobrov, A.A.; Kopylov, V.I.; Chuvil'deev, V.N. Effect of Sc, Hf, and Yb Additions on Superplasticity of a Fine-Grained Al-0.4%Zr Alloy. *Metals* 2023, 13, 133

97 Tretyachenko L. Aluminum-Coper-Zirconium. MSIT New Series IV/11A2

98 Huang, G.; Liu, L.; Zhang, L.; Jin, Z. Thermodynamic description of the al-cu-yb ternary system supported by first-principles calculations. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* 2016, 52, 177–183.

99 L.G. Zhang et al. / CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 33 (2009) 664–672

100 *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 31 No. 6 2010

101 P.Sh Lantsman, M.M. Rutman, S.I. Dudkina, EFFECT OF ALLOYING WITH RARE EARTH METALS ON THE RECRYSTALLIZATION TEMPERATURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM AND AN ALLOY OF THE SYSTEM Al-Cu-Mn/ *Metal Sci. Heat Treatment* 32 (1990) 285–288.

102 Churyumov, A.Y.; Khomutov, M.G.; Tsar’Kov, A.A.; Pozdnyakov, A. V.; Solonin, A.N.; Efimov, V.M.; Mukhanov, E.L. Study of the structure and mechanical properties of corrosion-resistant steel with a high concentration of boron at elevated temperatures. *Phys. Met. Metallogr.* 2014, 115, 809–813, doi:10.1134/S0031918X14080031.]:

103 Wan, Z.; Hu, L.; Sun, Y.; Wang, T.; Li, Z. Hot deformation behavior and processing workability of a Ni-based alloy. *J. Alloys Compd.* 2018, 769, 367–375, doi:10.1016/j.jallcom.2018.08.010.]:

104 Ma, K.; Wen, H.; Hu, T.; Topping, T.D.; Isheim, D.; Seidman, D.N.; Lavernia, E.J.; Schoenung, J.M. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. *Acta Mater.* 2014, 62, 141–155. [CrossRef]

105 Weakley-Bollin, S.C.; Donlon, W.; Donlon, W.; Wolverton, C.; Allison, J.E.; Jones, J.W. Modeling the age-hardening behavior of Al-Si-Cu alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 2004, 35, 2407–2418. [CrossRef]:

106 Desch, P.B.; Schwarz, R.B.; Nash, P. Formation of metastable L12 phases in Al₃Zr and Al-12.5%X-25%Zr (X ≡ Li, Cr, Fe, Ni, Cu). *J. Less Common Metals* 1991, 168, 69–80. [CrossRef]

107 Buschow, K.H.J. Phase relations and intermetallic compounds in the systems neodymium-aluminium and gadolinium-aluminium. *J. Less Common Metals* 1965, 9, 452–456. [CrossRef]

108 Мочуговский А.Г., Барков Р.Ю., Михайловская А.В., Логинова И.С., Яковцева О.А., Поздняков А.В.// СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al-4.5Mg-0.15Zr С ДОБАВКОЙ Er, Y ИЛИ Yb/ФММ, 2022, том 123, вып.5

109 Properties of aluminum alloys: tensile, creep, and fatigue data at high and low temperatures/ edited by J.Gilbert Kaufman.1931-TA480.A6P69 -1999

110 Дисс.к.т.н. А.В. Поздняков «Расчет показателя горячеломкости и его использование при разработке новых литейных алюминиевых сплавов» М. МИСиС, 2013 г.

111 **O.I. Mamzurina**, S.M. Amer, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, A.G. Mochugovskiy, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Zr on Microstructure and Mechanical Properties of the Al–Cu–Yb and Al–Cu–Gd Alloys. *Metals* 2022, 12, 479. DOI:10.3390/met12030479

112 Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. структура и свойства сплава Al-Cu-Yb с примесями железа и кремния. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 77-85.

113 S.M. Amer, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn Addition on the Phase Composition and Strengthening Behavior of AlCuYbZr and AlCuGdZr Alloys. *JOM* 74(9) (2022) pp. 3646–3654. DOI: 10.1007/s11837-022-05398-7

114 **O.I. Mamzurina**, S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Heat Resistant Cast Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr Alloys. *Metals* 2022, 12, 2079. DOI: 10.3390/met12122079

115 **Мамзурина О.И.**, Амер С.М., М.В. Главатских, Барков Р.Ю., Хомутов; Поздняков А.В. Деформационное поведение, микроструктура и механические свойства новых сплавов системы Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr / О. И. Мамзурина, С. М. Амер, М. В. Главатских [и др.] // *Металлург.* – 2023. – № 8. – С. 48-56.

116 Zhong H., Li S., Wu J., Deng H., Chen J., Yan N., Chen Z., Duan L., Effects of retrogression and re-aging treatment on precipitation behavior, mechanical and corrosion properties of a Zr+Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy // *Materials Characterization*, 2022. V. 183, 111617.

117 Zhang Z., Li D., Li S., Deng H., Zhang S., Fang J., Yuan H., Deng B., Qi L. Effect of direct aging treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of a Si-Zr-Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by selective laser melting technology // *Materials Characterization*, 2022, V. 194, 112459.

118 Wang Y., Wu X., Cao L., Tong X., Couper M. J., Liu Q., Effect of trace Er on the microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloys during heat treatments // *Materials Science and Engineering: A*, 2020, V. 792, 139807.

119 Lu J.T., Huang H., Wu H., Wen S.P., Gao K.Y., Wu X. L., Nie Z. R. Mechanical properties and corrosion behavior of a new RRA-treated Al–Zn–Mg–Cu–Er–Zr alloy // *Rare Metals*, 2023, V.42, 672–679.

- 120 N.Yu. Zolotarevsky, A.N. Solonin, A.Yu. Churyumov, V.S. Zolotarevsky /Study of work hardening of quenched and naturally aged Al–Mg and Al–Cu alloys// Materials Science and Engineering A. 502 (2009) 111–117
- 121 R. W. Evans and P. J. Scharning, “Axisymmetric compression test and hot working properties of alloys,” Mater. Sci. Technol. 17, 995–1004 (2001)
- 122 Prasad, Y.V.R.K.; Gegel, H.L.; Doraivelu, S.M.; Malas, J.C.; Morgan, J.T.; Lark, K.A.; Barker, D.R. Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: Forging of Ti-6242. Metall. Trans. A 1984, 15, 1883–1892, doi:10.1007/BF02664902]
- 123 Ke, B.; Ye, L.; Tang, J.; Zhang, Y.; Liu, S.; Lin, H.; Dong, Y.; Liu, X. Hot deformation behavior and 3D processing maps of AA7020 aluminum alloy. J. Alloys Compd. 2020, 845, 156113, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156113]
- 124 Liu, Y.; Geng, C.; Lin, Q.; Xiao, Y.; Xu, J.; Kang, W. Study on hot deformation behavior and intrinsic workability of 6063 aluminum alloys using 3D processing map. J. Alloys Compd. 2017, 713, 212–221, doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.156.]
- 125 Narayana Murty, S.V.S.; Sarkar, A.; Narayanan, P.R.; Venkitakrishnan, P. V; Mukhopadhyay, J. Development of Processing Maps and Constitutive Relationship for Thermomechanical Processing of Aluminum Alloy AA2219. J. Mater. Eng. Perform. 26, doi:10.1007/s11665-017-2669-8].
- 126 Kim, Y.; Song, Y.B.; Lee, S.H.; Kwon, Y.S. Characterisation of the hot deformation behavior and microstructural evolution of Ti-6Al-4V sintered preforms using materials modeling techniques. J. Alloys Compd. **2016**, 676, 15–25, doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.146.],
- 127 Prasad, Y.V.R.K.; Rao, K.P.; Sasidhara, S. *Hot Working Guide: A Compendium of Processing Maps, Second Edition - ASM International*; 2015; ISBN 978-1-62708-091-0.].
- 128 Sun, Y.; Cao, Z.; Wan, Z.; Hu, L.; Ye, W.; Li, N.; Fan, C. 3D processing map and hot deformation behavior of 6A02 aluminum alloy. J. Alloys Compd. **2018**, 742, 356–368, doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.299
- 129 A.D. Kotov , A.G. Mochugovskiy , A.O. Mosleh , A.A. Kishchik , O.V. Rofman , A. V. Mikhaylovskaya// Microstructure, superplasticity, and mechanical properties of Al–Mg–Er–Zr alloys / / Materials Characterization Volume 186, April 2022, 111825
- 130 A.V. Pozdniakov , R. Yu. Barkov,, S.M. Amer , V.S. Levchenko , A.D. Kotov , A.V. Mikhaylovskaya //Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy / Materials Science and Engineering: A Volume 758, 5 June 2019, Pages 28-35