

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

---

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

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
к.т.н. Поздняков Андрей Владимирович

Москва - 2023

## ОБЩАЯ ХАРКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 обработок 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 ( $L1_2-Al_3(Zr, Y)$  и  $L1_2-Al_3(Zr, Er)$ ) 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  $Al_8Cu_4Yb$  и  $Al_8Cu_4Gd$ , не изменяя ее решетки и не образуя собственных фаз. Примесь кремния приводит к кристаллизации достаточно компактных частиц фаз предположительного состава  $Al_{80}Yb_6Cu_6Si_8$  и  $Al_{80}Gd_5Cu_8Si_5$ .

2. Определено, что 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  $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$ , подавляя образование фаз  $Al_8Cu_4Yb$  и  $Al_8Cu_4Gd$ . В результате алюминиевый твердый раствор в сплавах с марганцем после гомогенизации 590-605 °С 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 °С) 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 °С.

4. Показано, что параллельно с гомогенизацией происходит выделение из пересыщенного твердого раствора дисперсоидов  $L1_2$  ( $Al_3(Zr, Yb)$  или  $Al_3(Zr, Gd)$ ) размером от 28 нм (555 °С) до 50 нм (605 °С) и  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  размером 100-250 нм. Старение после гомогенизации и закалки при 210 °С комплекснолегированных сплавов  $AlCuYbMg$  и  $AlCuGdMg$  протекает за счет образования фазы  $S'(Al_2CuMg)$  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.

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

### **Апробация работы**

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на:

1. На Международной конференции "Физика и технология перспективных материалов", г. Уфа, 2- 6 октября 2023 г.

2. На VII-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2023», г. Пермь, 23 – 27 октября 2023 г.

**Публикации:**

Основные результаты диссертации представлены:

1. **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

2. M.V. Barkov, **O.I. Mamzurina**, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkova, A.V. Pozdniakov. The Effects of Impurities on the Phase Composition and the Properties of the Al–Cu–Gd Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 604–608. DOI: 10.1134/S0031918X22060035

(М.В. Барков, **O.I. Мамзурина**, М.В. Главатских, Р.Ю. Барков, А.В. Поздняков. Влияние примесей на фазовый состав и свойства сплава Al-Cu-Gd. *Физика металлов и металловедение*, 2022, том 123, №6)

3. 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

4. M.V. Barkov, **O.I. Mamzurina**, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Structure and Properties of Al–Cu–Yb Alloy with Iron and Silicon Impurities. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2022, Vol. 63, No. 4, pp. 434–440. DOI: 10.3103/S1067821222040034

(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.)

5. **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

6. 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.

На составы и режимы получения сплавов получен Патент РФ №2785402. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd (варианты)».

### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 130 наименований, изложена на 97 страницах, содержит 37 рисунков и 26 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В обзоре литературы** проведен анализ последних исследований в области легирования редкоземельными металлами (РЗМ) сплавов серии 2XXX (система Al-Cu).

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 промышленными сплавами серии 2XXX. Квазибинарные сплавы с атомным соотношением концентраций 4/1 (Cu/РЗМ) являются перспективными для разработки на их основе жаропрочных сплавов за счет кристаллизации дисперсной фазы  $Al_8Cu_4PZM$  в составе высокотемпературной эвтектики. Мелкозернистая эвтектика ((Al)+ $Al_8Cu_4PZM$ ) кристаллизуется в сплавах с 4-6,5 %Cu при температурах 600-630 °С. Частицы фазы  $Al_8Cu_4PZM$  проявляют высокую термическую устойчивость к росту при высоких температурах гомогенизации. Однако, тройные сплавы Al-Cu-РЗМ с атомным соотношением концентраций Cu/РЗМ 4/1 демонстрируют низкие механические свойства. С целью повышения механических свойств тройные сплавы Al-Cu-РЗМ легируют цирконием для выделения при высокотемпературной обработке фазы  $L1_2-Al_3(Zr,PZM)$  размером 30-50 нм.

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 концентраций 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  $Al_3Gd$  с решеткой, сходной с кристаллической структурой (Al) при дополнительном легировании цирконием должно обеспечить дисперсионное упрочнение при комнатной и повышенных температурах;

4 Малая растворимость Yb и Gd в алюминии даже при рабочих температурах (300-350 °C) и ограниченная диффузионная подвижность растворенных атомов Yb и Gd в Al должны обеспечить замедление объемного диффузионно-контролируемого укрупнения фаз.

**Во второй главе** объектами исследования являются сплавы на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd, составы которых представлены в Таблице 1. Базовые сплавы выплавлены на алюминии марки А99 (сплавы AlCuYb и AlCuGd). Дополнительно определено влияние примесей Fe и Si (сплавы AlCuYbFeSi и AlCuGdFeSi) на структуру и свойства тройных сплавов (выплавка на алюминии марки А7). 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 комплекснолегированные сплавы, содержащие магний (сплавы AlCuYbMg и AlCuGdMg). Сплавы выплавлены в печи сопротивления из алюминия марок А7 или А99, меди марки М0, магния марки Мг95 и 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 с диаметром основной части слитка 20 мм. 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<sup>-1</sup>. 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.

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 $\alpha$  излучением. Процессы распада твердого раствора исследованы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «JEOL 2000-EX» при ускоряющем напряжении 120 кВ. Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) «Labsys Setaram» использован для определения температур ликвидуса и солидуса. В диапазоне температур 400-750 °С скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °С/мин.

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Zwick/Roell Z250» серии «Allround» в

комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Скорость движения траверса при испытаниях составляла 4 мм/мин. Предел длительной прочности определяли при температурах 200 и 250 °С на машине «Instron Среер М3». 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.

Таблица 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.

Литейные свойства сплавов определяли по величине показателя горячеломкости (ПГ) по карандашной пробе. Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на высокотемпературном трибометре «CSM Instruments» по схеме «стержень—диск» с помощью шарика из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 6 мм при нагрузке 1 Н. Для определения шероховатости и исследования дорожек износа покрытий использовали оптический профилометр «WYKO NT 110».

Испытания в состоянии сверхпластичности проводили на испытательной машине «Walter Bai 100 N» при постоянной скорости деформации. Скорость деформации варьировали в интервале от  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Испытания проводили при температуре 540 °С по стандарту ASTM-E32448-11.

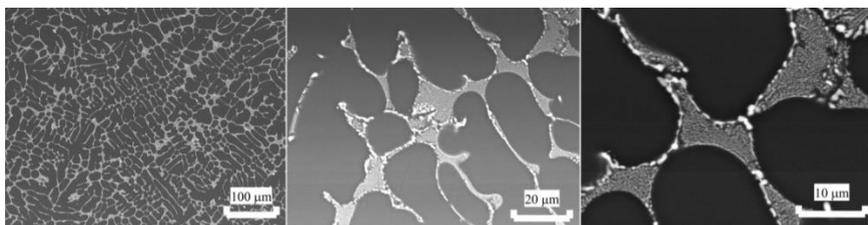
Средний линейный коэффициент термического расширения (КТР) определяли с использованием горизонтального dilatометра «Linseis L75» в температурном интервале 20-300 °С.

Испытания на общую коррозию проводили типа М для имитации условий морской атмосферы (ГОСТ 9.017-74). Испытания на межкристаллитную коррозию (МКК) проводили в растворе в соответствии с ГОСТ 9.021-74 в течение 24 ч. Состав раствора: 3%-ный раствор хлористого натрия NaCl плюс 1% соляной кислоты HCl. 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».

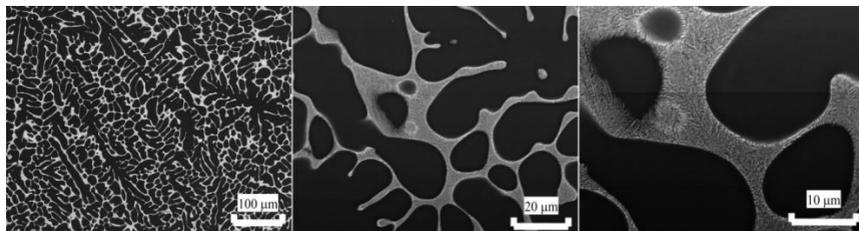
**В третьей главе** методами ОМ, РЭМ, ПЭМ и рентгенофазового анализа в сопоставлении с тройными фазовыми диаграммами проведен детальный анализ фазового состава в литом и гомогенизированном состояниях сплавов при последовательном легировании.

Микроструктура слитков тройных сплавов AlCuYb и AlCuGd (рисунок 1а,б) 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  $\text{Al}_3\text{Yb}$  или  $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Yb}_2$ .

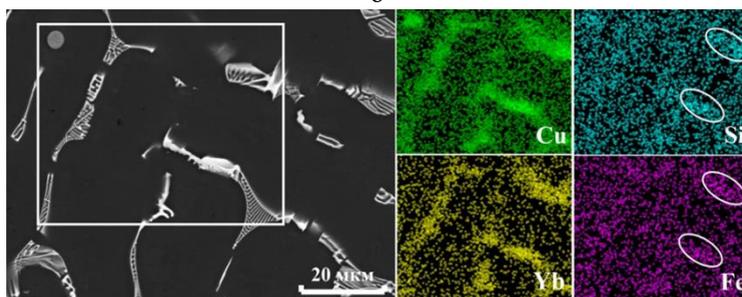
В сплаве с примесями AlCuYbFeSi основной эвтектической фазой остается  $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ , но при этом в частицах данной фазы растворяется железо, не изменяя ее решетки и не образуя собственных фаз (рисунок 1в,г). Примесь кремния приводит к кристаллизации фаз предположительного состава  $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$  и  $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$ . 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.



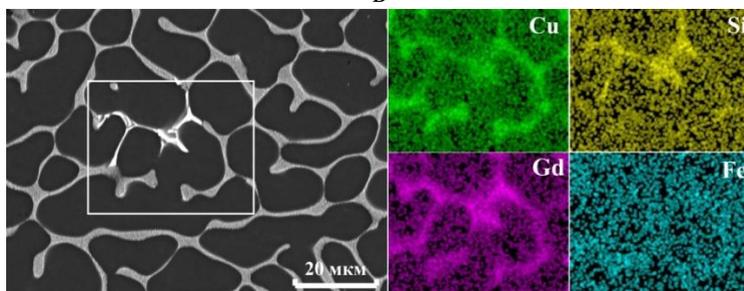
a



б



в



г

Рисунок 1 - Микроструктура (РЭМ) слитков сплавов AlCuYb (а), AlCuGd (б), AlCuYbFeSi (в) и AlCuGdFeSi (г)

Легирование тройных сплавов цирконием приводит к незначительному измельчению зеренной структуры слитков (230-260 мкм). 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). Комплексное легирование тройных сплавов модификаторами Zr и Ti приводит к существенному измельчению зерна с 300-500 мкм до  $(60\pm 12)$  и  $(100\pm 15)$  мкм для сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg соответственно. Иттербий в совокупности с цирконием и титаном является более эффективным модификатором, чем гадолиний. Легирование магнием приводит к образованию фазы  $Mg_2Si$ , снижает солидус сплавов с 600-615 °C до 568-575 °C, практически не влияя на температуру ликвидуса – 632-639 °C.

Марганец при кристаллизации распределяется между (Al) (0,5-0,6%) и интерметаллидами кристаллизационного происхождения. По результатам точечного анализа в РЭМ формулы новых фаз в первом приближении можно записать как  $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$  и  $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$ .

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

Структуры сплавов AlCuYbZr и AlCuGdZr и тройных (AlCuYb и AlCuGd) после гомогенизации в РЭМ не отличаются.

В процессе гетерогенизации по результатам термодинамических расчетов фазового состава из пересыщенного цирконием и марганцем твердого раствора должны выделяться дисперсоиды фаз  $L1_2-Al_3Zr$  и  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ . Иттербий и гадолиний должны растворяться в фазе  $Al_3Zr$  с образованием большего количества  $L1_2-Al_3(Zr, Yb)$  или  $L1_2-Al_3(Zr, Gd)$  дисперсоидов. Упрочнение при старении должно протекать за счет метастабильных модификаций фаз  $Al_2Cu$  и  $Al_2CuMg$ . Теоретические

представления о фазовом составе полностью подтверждены результатами исследования тонкой структуры сплавов после 3 ч гомогенизации, закалки и старения при 210 °С в течение 3 часов (рисунок 3).

Таблица 2 - Состав алюминиевого твердого раствора в литом состоянии / после 3 часов гомогенизации перед закалкой

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

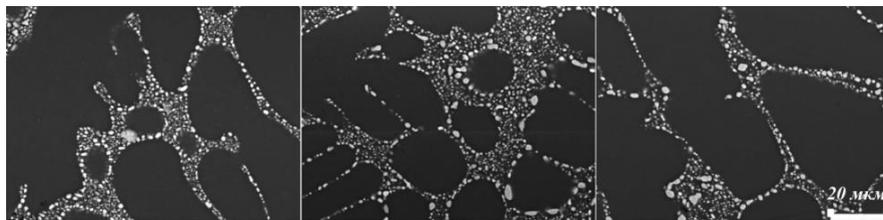
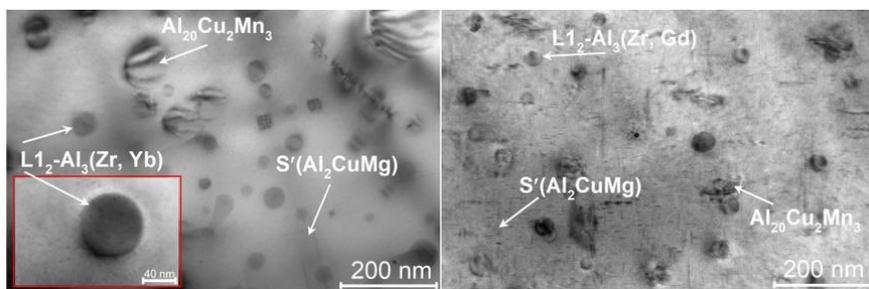


Рисунок 2 - Микроструктура (РЭМ) сплавов AlCuGd после 1 ч (а), 3 ч (б) и 6 ч (в) гомогенизации перед закалкой

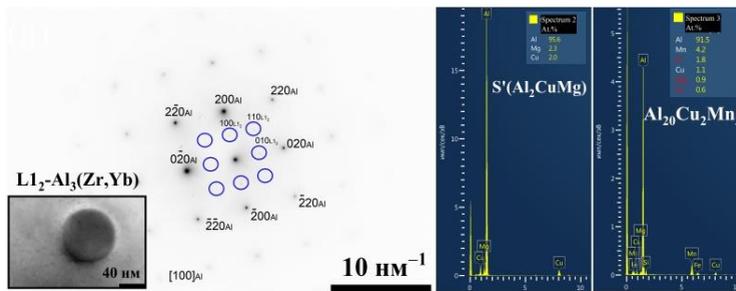
В сплавах AlCuYbZr и AlCuGdZr выявлено два типа выделений:  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Yb) и  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Gd) сферические дисперсоиды размером 42-50 нм, образованные в процессе гомогенизации; и  $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu) дискообразные продукты старения диаметром 80-180 нм и толщиной 3-5 нм. В сплавах AlCuYbMn и AlCuGdMn помимо  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Yb) и  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Gd) диаметром (38±10) нм и (45±16) нм в процессе гомогенизации образуются дисперсоиды Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> длиной (150-250) нм и шириной 100-150 нм. Продукт старения  $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu) имеет примерно те же размеры: до 300 нм в диаметре и 2-5 нм толщиной. При этом во всех четырех сплавах почти все продукты старения образуются на границе (Al)/L<sub>1\_2</sub>. Данная граница сохраняет практически полную когерентность с матрицей, т.е. обладает повышенной энергией и является предпочтительным местом для зарождения новой фазы.

В комплекснолегированных сплавах AlCuYbMg и AlCuGdMg дисперсоиды L<sub>1\_2</sub> и Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> имеют меньший размер, поскольку гомогенизацию этих сплавов проводили при меньшей температуре 555-565 °С. Дисперсоиды  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Yb) и  $L_{1_2}$ -Al<sub>3</sub>(Zr, Gd) имеют диаметр (28±6) нм и (32±4) нм, а размер выделений Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> составляет 100-200 нм (рисунок 3). При этом продукты старения в данном случае однородно распределены в матрице (Al) без привязки к границе (Al)/L<sub>1\_2</sub>.



а

б



В

Рисунок 3 - Микроструктура (ПЭМ) сплавов AlCuYbMg (а) и AlCuGdMg (б) после 3 часов гомогенизации перед закалкой и старения при 210 °С (в- электронограмма с области с L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>(Zr,Yb) и спектры с частиц S'(Al<sub>2</sub>CuMg) и Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>)

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

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

$$\sigma_y = \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{ppt} + \Delta\sigma_p,$$

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.

В таблице 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  $\rho_{dis} = 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Состав (Al) по меди 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 закаленном и состаренном состоянии составил 278,4 МПа и 248,5 МПа соответственно, что хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями 312 и 298 МПа соответственно.

По уровню предела текучести новые сплавы не уступают или превосходят промышленный низкотехнологичный при литье и прочный сплав AM5 (313-334 МПа) системы Al-Cu-Mn, жаропрочный сплав 242.0 (205-275 МПа) повышенной технологичности системы Al-Cu-Mg-Ni и поршневой силумин 336.0 (248 МПа), аналог сплава АК12ММгН.

Таблица 3 - Расчет предела текучести сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg в закаленном и состаренном состоянии

Параметр	Характеристики	AlCuYbMg	AlCuGdMg
$\Delta\sigma_{gb}$	$\sigma_0 = 10$ МПа, $k = 0,065 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ , $d_{Yb} = 60$ мкм, $d_{Gd} = 100$ 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
$\Delta\sigma_p$	$r = 750$ нм, $f = 0,08$	8,6	8,6
$\Delta\sigma_{ppt}$	L1 <sub>2</sub>	60,2	54,4
	Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	14	12
	S'(Al <sub>2</sub> CuMg)	152,5	132,3
<b><math>\sigma_{0,2}</math>, МПа</b>		<b>278,4</b>	<b>248,5</b>

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 (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики механических свойств на растяжение при повышенных температурах

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

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

При температуре испытания 200 °С предел текучести новых сплавов 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. В сплаве же AlCuGdMg предел текучести не снизился при увеличении температуры испытания с 200 до 250 °С. Этот же сплав имеет больший предел длительной прочности  $\sigma_{100}^{300} = 55$  МПа. 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 АМ5.

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

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, чем у сплава АМ5, в условиях общей коррозии, меньшую или равную глубину проникновения межкристаллитной коррозии. Пик зависимости потенциала для сплавов с иттербием или гадолинием

смещается в сторону меньшего тока и большего потенциала (рисунок 4). С использованием аппроксимации Тафеля определен ток коррозии, который для сплавов AlCuYbMg и AlCuGdMg существенно ниже ( $22$  и  $65$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

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  $2,0-4,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$  в сравнение с промышленным сплавом АК7ч, используемым, в том числе, для изготовления поршней. КТР новых сплавов в интервале  $20-200$   $^\circ\text{C}$  меньше или равен КТР сплава АК7ч.

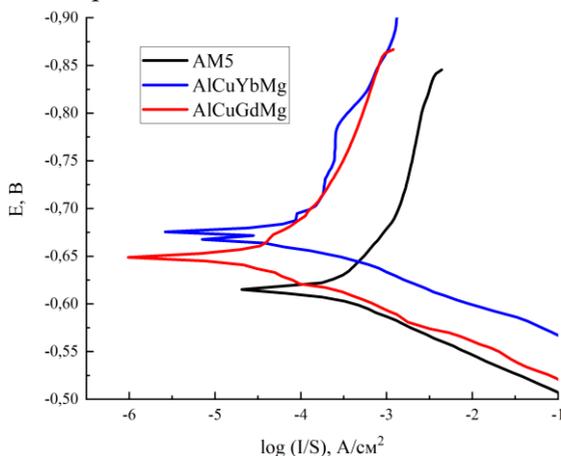


Рисунок 4 - Зависимости потенциала от логарифма плотности тока для сплавов

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

Построены 3D-карты деформации комплекснолегированных сплавов AlCuYbMg (рисунок 5) и AlCuGdMg в температурном интервале  $400-540$   $^\circ\text{C}$  при скоростях деформации  $0,01-10$   $\text{с}^{-1}$ . Для обоих сплавов температурный интервал  $490-540$   $^\circ\text{C}$  и малые скорости деформации  $0,01-1$   $\text{с}^{-1}$  соответствуют

максимальным значениям величины эффективности рассеяния энергии. При этом во всем диапазоне температур и скоростей новые сплавы имеют положительную величину критерия стабильности пластического течения  $\xi$ , т.е. высокую технологичность при обработке давлением.

Последовательное легирование цирконием и марганцем, т.е. присутствие в структуре деформированных листов эффективных антирекристаллизаторов в виде  $L1_2-Al_3(Zr,Yb)$  или  $L1_2-Al_3(Zr,Gd)$  и  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  повышает температуру начала рекристаллизации с менее чем 350 до 450 °С (рисунок 6). В сплавах с магнием отжиг деформированных листов при 100-150 °С приводит к небольшому приросту твердости, обусловленному старением, а повышение температуры отжига до 210 °С приводит к превалированию полигонизации над старением и снижению твердости.

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 после 2 часов отжига при 150 °С:  $\sigma_{0,2}=412-417$  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 1 мм листы сплавов  $AlCuYbMg$  и  $AlCuGdMg$  имеют больший предел текучести (300-306 МПа) и меньшую пластичность (5,2-8 %), чем сплав Д16 (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение

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

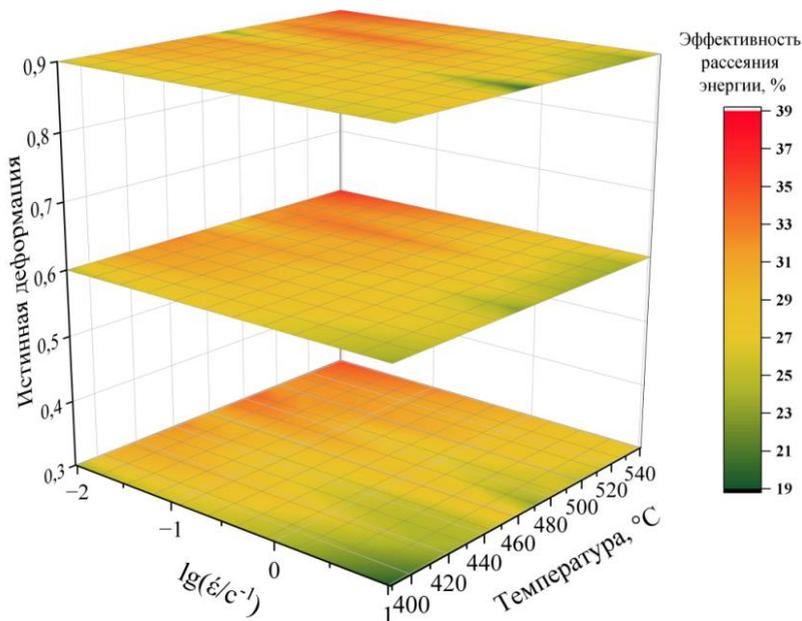
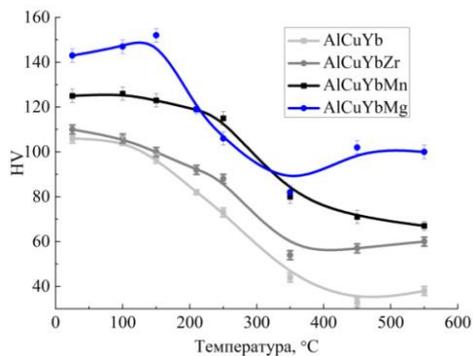
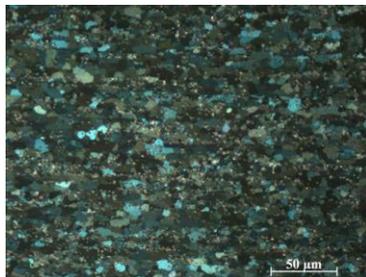


Рисунок 5 - Карта деформации сплава AlCuYbMg

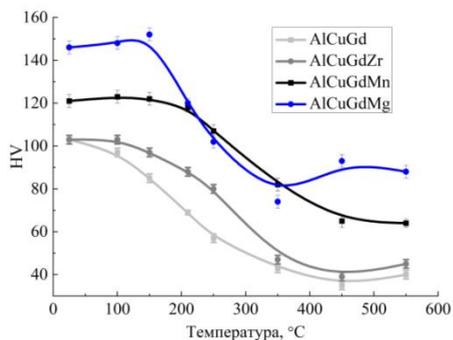
Сформированная после гомогенизации, горячей и холодной прокатки структура, состоящая из однородно распределённых частиц фаз кристаллизационного происхождения размером порядка 1 мкм, дисперсоидов  $L1_2$  размером 28-32 нм и  $Al_{20}CuMn_3$  размером 100-200 нм является так же перспективной для проявления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



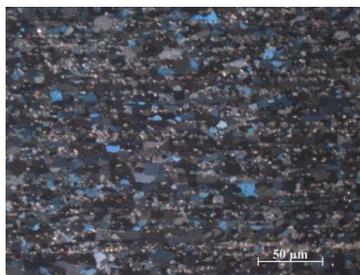
а



б



в



г

Рисунок 6 - Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов (а,в) и зеренная рекристаллизованная структура листов сплавов AlCuYbMg (в) и AlCuGdMg (г) после отжига при 450 °С в течение 1 часа

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 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 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 °С 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 °С:  $\sigma_{0,2}=412-417$  МПа,  $\sigma_B=441-449$  МПа,  $\delta=2,7-3,2$  %.

8. В закалённом (рекристаллизованном 565 °С, 15 мин) и состаренном при 210 °С 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,  $\delta=10$  %).