

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»

На правах рукописи

КОРОТКОВА Наталья Олеговна

**Обоснование состава и режима термообработки проводниковых
наноструктурных экономнолегированных алюминиевых сплавов с добавкой
циркония**

05.16.01. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
Профессор, доктор технических наук
Белов Н.А.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	9
1.1. Принципиальная схема воздушных линий электропередач и проводов.....	9
1.2. Обзор современных материалов на основе алюминия электротехнического назначения.....	11
1.2.1 Анализ двойной диаграммы состояния Al-Fe.....	16
1.2.2 Анализ двойной диаграммы состояния Al-Zr.....	19
1.2.3 Анализ тройной диаграммы состояния Al-Fe-Si	20
1.2.4 Анализ тройной диаграммы состояния Al – Fe –Zr	22
1.2.5 Анализ тройной диаграммы состояния Al- Si –Zr	23
1.2.6 Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Si-Zr.....	24
1.2.7. Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Cu-Zr.....	25
1.2.8 Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Cu-Si-Zr.....	26
1.2.9 Обзор многокомпонентных систем легирования и деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения на их основе.....	28
1.2.10 Выбор перспективных систем легирования для производства экономнолегированных проводниковых материалов.....	33
1.3. Обзор оборудования и технологии производства деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения.....	35
1.3.1 Общая схема технологического процесса получения деформированных полуфабрикатов.....	36
1.3.2 Технологические особенности плавки и литья сплавов с добавкой циркония.....	37
1.3.3. Технологические особенности деформационно-термической обработки сплавов с добавкой циркония.....	41
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	43
2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ.....	45
2.1 Объекты исследования.....	45
2.1.1 Объекты исследования системы легирования Al-1Fe-Si-Zr.....	45
2.1.2 Объекты исследования системы легирования Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr.....	46
2.1.3. Объекты исследования системы легирования Al-Fe-Si-Ca-Zr-Sc.....	46
2.2. Методика плавки и деформационно-термической обработки	47
2.3 Методики исследования физико-механических свойств образцов экспериментальных сплавов.....	52

2.3.1	Определение механических свойств.....	52
2.3.2	Определение величины удельного электросопротивления.....	55
2.4	Методики проведения структурного анализа.....	56
2.4.1.	Световая микроскопия.....	56
2.4.2.	Сканирующая электронная микроскопия.....	57
2.4.3.	Просвечивающая электронная микроскопия.....	59
2.5	Методика проведения химического анализа.....	62
2.6	Методика расчета фазового состава сплава.....	63
3. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФАЗОВОГО СОСТАВА		
ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....		
3.1.	Расчетный количественный анализ системы Al-Fe-Si-Zr.....	64
3.2.	Расчетный количественный анализ системы Al-Cu-Mn-Zr-Fe-Si.....	83
3.3.	Расчетный количественный анализ системы Al-Ca-Fe-Si-Zr.....	88
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....		92
4. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Fe-Si-Zr.....		
4.1.	Металлографические исследования сплавов системы Al-Fe-Si-Zr.....	93
4.2.	Микрорентгеноспектральный анализ состава твердого раствора алюминия.....	106
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....		114
ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА		
ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Fe-Si-Zr.....		
5.1	Влияние термической обработки на физико-механические свойства литых заготовок.....	115
5.1.1	Влияние термической обработки на удельное электросопротивление литых заготовок	116
5.1.2	Влияние термической обработки на твердость литых заготовок	122
5.2.	Влияние термической обработки на физико-механические свойства деформированных полуфабрикатов	126
5.2.1.	Влияние термической обработки на удельное электросопротивление деформированных полуфабрикатов.....	126
5.2.2.	Влияние термической обработки на твердость деформированных полуфабрикатов	132
5.3.	Оптимизация химического состава и режима термической обработки литых заготовок и деформированных полуфабрикатов	136
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....		143

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ СИСТЕМ AL-FE-SI-ZR, AL-CU-MN-FE-SI-ZR, AL-CA-FE-SI-ZR-SC И ВЫБОР ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРОВОДНИКОВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	144
6.1. Экспериментальное исследование характеристик сплавов систем Al-Fe-Si-Zr и выбор химического состава и технологических режимов производства проводниковой продукции.....	144
6.2. Экспериментальное исследование характеристик сплавов системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr, выбор химического состава и технологических режимов производства деформированных полуфабрикатов	164
6.3. Экспериментальное исследование характеристик сплава системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc и выбор технологических режимов производства деформированных полуфабрикатов	172
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6.....	182
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	183
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	185
Приложение 1.....	196
Приложение 2.....	197

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В связи с постоянным ростом потребления электроэнергии, связанным с увеличением доли применения автоматического оборудования и электронных устройств, в том числе в бытовых условиях, имеется потребность в увеличении пропускной способности воздушных линий электропередач (ВЛ). Повышение пропускной способности ВЛ осуществляется за счет увеличения доли, занятой алюминиевым сплавом в площади поперечного сечения кабеля, состоящего из проволоки алюминиевого сплава и стального (композитного) сердечника, либо за счет повышения рабочей температуры кабеля (термостойкость, т.к. он испытывает нагревы при увеличении силы тока).

На данный момент для повышения пропускной способности ВЛ используются низколегированные алюминиевые сплавы с добавкой циркония (ГОСТ Р МЭК 62004-2014), которые обладают более высокой термической стабильностью, чем традиционные марки проводниковых алюминиевых сплавов (А5Е, 8076, АВЕ, 6201 и др.). Назначение добавки циркония (0,1–0,4 мас. %) состоит в том, чтобы сформировать в конечной структуре наночастицы фазы Al_3Zr (L_{12}), которые позволяют резко повысить температуру рекристаллизации. При этом концентрация циркония в алюминиевом твердом растворе (далее (Al)) должна быть минимальной (это относится и ко всем другим элементам, которые входят в состав проводниковых сплавов), что достигается за счет оптимизации режима деформационно-термической обработки (ДТО).

Следует отметить, что проводниковые сплавы имеют существенные ограничения по примесям, что не позволяет использовать для их производства лом и отходы (вторичное сырье), за исключением лома и отходов по ГОСТ Р 54564-2011 групп А1, А2, А3, А4 (в виде строительных профилей и конструкций из сплавов 6063 и 6061). А поскольку вторичное сырье позволяет существенно снизить себестоимость готовой продукции, то изучение возможностей его использования для проводниковых Al-Zr сплавов представляется весьма актуальным. Ключевым вопросом при решении этой задачи является научное обоснование связывания примесей (в частности, Fe и Si) в фазы с благоприятной (не игольчатой) морфологией и минимизация их концентраций в (Al).

Другой проблемой применительно к проводниковым сплавам является повышение их прочностных свойств при сохранении достаточной электропроводности. Для решения этой задачи целесообразно рассмотреть более сложные системы легирования, что требует анализа соответствующих фазовых диаграмм. Однако при этом

необходимо принять во внимание, что чем больше элементов содержит сплав (в том числе с учетом повышенного содержания примесей), тем сложнее анализировать его фазовый состав с использованием традиционных графических методов. Поскольку в последнее время появились специализированные программные продукты, позволяющие проводить количественный анализ многокомпонентных сплавов, то их использование применительно к проблеме, рассмотренной выше, представляется наиболее целесообразным. Назначение такого анализа состоит в обосновании концентраций легирующих элементов и примесей и температур ДТО, при которых можно реализовать структуру, сочетающую минимально легированный (Al), благоприятную морфологию Fe- и Si-содержащих фаз и достаточно большое количество наночастиц Al_3Zr ($L1_2$).

Цель работы

Научное обоснование химического и фазового составов термически стабильных проводниковых алюминиево-циркониевых сплавов с повышенным содержанием примесей (прежде всего железа и кремния) и разработка технологических режимов их деформационно-термической обработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. С использованием расчетных и экспериментальных методов изучить фазовый состав сплавов следующих систем: Al-Zr-Fe-Si, Al-Zr-Cu-Mn-Fe-Si и Al-Zr-Sc-Ca-Fe-Si.
2. Изучить совместное влияние Zr и Si на структуру, фазовый состав, электропроводность и прочность сплава Al-1%Fe в литом состоянии и после различных режимов ДТО.
3. Обосновать возможность использования баночного лома для получения сплава повышенной прочности на базе системы Al-Cu-Mn-Zr (АЛТЭК).
4. Обосновать возможность использования добавки кальция для минимизации отрицательного влияния Fe и Si на электропроводность и механические свойства алюминиево-циркониевых сплавов.
5. Применительно к условиям кабельного завода ОАО «Цветлит» разработать проект технологического регламента на получение катанки из Al-Zr сплава с повышенным содержанием Fe и Si.

Научная новизна

1. Расчетным и экспериментальным путем проведен количественный анализ фазового состава сплавов систем Al-Zr-Fe-Si, Al-Zr-Cu-Mn-Fe-Si и Al-Zr-Sc-Ca-Fe-Si, в

том числе для условий неравновесной кристаллизации, что позволило выявить концентрации, при которых достигается минимальная легированность алюминиевого твердого раствора.

2. На примере модельных сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr экспериментальными методами установлена зависимость удельной электропроводности от концентраций Si и Zr. Обнаружено положительное влияние кремния в количестве 0,2-0,3 мас. % на сочетание электропроводности и прочности Al-Zr сплавов после термической обработки в интервале 400-450 °С после разных режимов деформационно-термической обработки.

3. Показано, что применение интенсивной пластической деформации позволяет достигнуть на сплавах типа АЛТЭК временного сопротивления на разрыв до 670 МПа без использования гомогенизации и закалки.

4. Показано, что добавка кальция позволяет связать железо и кремний в тройные соединения, эвтектические включения которых имеют благоприятную морфологию, а также существенно снизить растворимость кремния в алюминиевом твердом растворе.

Практическая значимость работы

1. Обоснованы технологические режимы литья и ДТО сплавов системы Al-Fe-Si-Zr, позволяющие изготавливать деформированные полуфабрикаты прокаткой и волочением со структурой, содержащей алюминиевую матрицу с содержанием кремния до 0,1 мас. % и равномерно распределенными частицами фазы Al_3Fe_2Si со средним поперечным размером не более 1 мкм и массовой долей от 0,5 до 2%.

2. Получен массив значений удельной электропроводности сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr, отвечающей концентрационному диапазону (0-1) мас. % кремния и (0-0,6) мас. % циркония после разных режимов ДТО. Этот массив может быть использован при выполнении опытно-технологических работ по внедрению разработанных сплавов в промышленном производстве кабельной продукции.

3. Применительно к условиям кабельного завода ОАО «Цветлит» разработан проект технологического регламента на получении катанки из Al-Zr сплава с повышенным содержанием Fe и Si.

4. Получен патент №2579861 «Способ получения деформированных полуфабрикатов из сплава на основе алюминия» от 21.09.2014.

Апробация работы

Основные материалы работы изложены и обсуждены на следующих конференциях: VIII-ой международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», 16 - 20 ноября 2015 г., Москва, НИТУ «МИСиС»; всероссийском конкурсе научно-технического творчества молодежи «НТТМ-2015», 15 -18 апреля 2015 г., Москва; научно-технической конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов», 18 мая 2016 г., Москва, ВИАМ.

Достоверность научных результатов

Достоверность результатов научного исследования подтверждается использованием современного программного обеспечения математического моделирования фазового состава и температур фазовых превращений Thermo-Calc и современного аналитического и испытательного оборудования (оптико-эмиссионный спектрометр марки ARL 4460, универсальная испытательная машина Zwick Z250, прибор по определению удельной электрической проводимости ВЭ-26НП, электронный сканирующий микроскоп Tescan Vega 3 SBH, универсальный твердомер Wilson Wolpert 930 M, просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 1400).

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 6 глав, общих выводов и 2 приложений. Работа изложена на 197 страницах формата А4, содержит 58 таблицы, 3 формулы, 93 рисунка. Библиографический список включает 123 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Постоянное развитие машиностроения, авиакосмической техники и систем распределения и передачи электроэнергии делает актуальным создание новых функциональных материалов, удовлетворяющих постоянно возрастающим требованиям к эксплуатационным свойствам, в частности, для алюминиевых сплавов, применяющихся для производства проводниково-кабельной продукции актуальна проблема повышения рабочих температур свыше 200-250 °С и прочностных характеристик при комнатной температуре.

1.1. Принципиальная схема воздушных линий электропередач и проводов

Воздушные линии электропередач (далее ВЛ) предназначены для передачи и распределения электроэнергии по проводам, расположенным на открытом воздухе и поддерживаемым с помощью опор и изоляторов. ВЛ сооружаются и эксплуатируются в самых разнообразных климатических условиях и географических районах, подвержены атмосферному воздействию (ветер, гололед, дождь, изменение температуры). В связи с этим ВЛ должны сооружаться с учетом атмосферных явлений, загрязнения воздуха, условий прокладки, в том числе в условиях слабозаселенной местности, территории города, предприятия) и др. Из анализа условий эксплуатации [1,2] ВЛ следует, что материалы и конструкции линий должны удовлетворять ряду требований: экономически приемлемая стоимость, хорошая электропроводность и достаточная механическая прочность материалов проводов и тросов, стойкость их к коррозии, химическим воздействиям; линии должны быть электрически и экологически безопасны, занимать минимальную территорию. Принципиальная схема конструкции ВЛ приведена на рисунке 1.1.

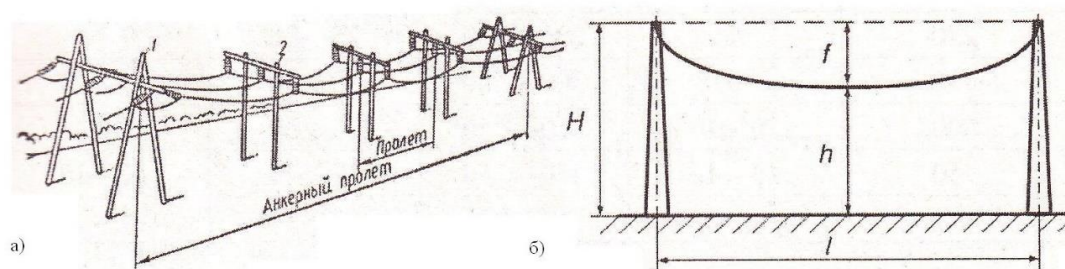


Рисунок 1.1. Конструкционная схема одноцепной воздушной линии: (а) 1 – анкерная опора, 2- промежуточная опора, (б) основные характеристики габаритного пролета ВЛ [2]

Провода, эксплуатирующиеся в ВЛ, преимущественно неизолированные, могут быть по конструктивному исполнению однопроволочными и многопроволочными. Принципиальная схема конструкционного исполнения неизолированных проводов приведена на рисунке 1.2. Для каждого класса напряжения ВЛ соответствует определенный тип провода. Так, ВЛ с напряжением выше 35 кВ допускает эксплуатацию исключительно сталеалюминиевых проводов (рисунок 2 (в), (г)), где стальной сердечник, состоящий из нескольких проводов, обеспечивает прежде всего механическую прочность, а повитые вокруг сердечника алюминиевые провода – пропускную способность. Стоит отметить, что распространение получили также самонесущие изолированные провода (СИП, напряжение 0,38-10 кВ), принципиальное исполнение которого состоит из самонесущего сталеалюминиевого провода и алюминиевых фазных проводов [2,3].

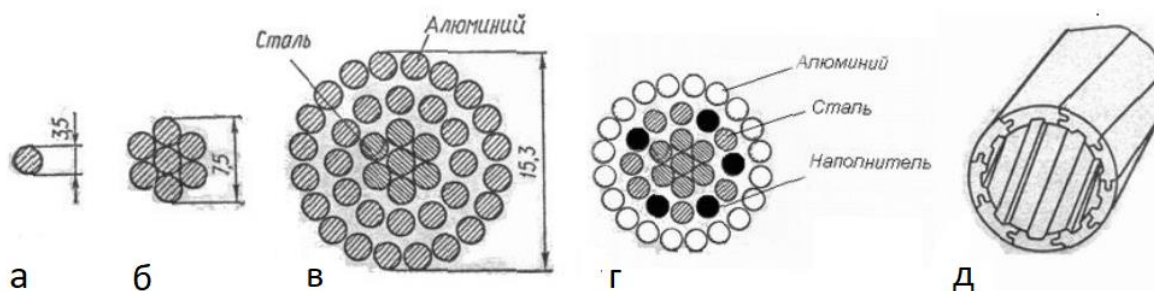


Рисунок 1.2 - Конструкции неизолированных проводов ВЛ: (а) однопроволочный, (б) многопроволочный, (в) сталеалюминиевый, (г) многопроволочный с наполнителем, (д) полый [2].

Конструкционное исполнение неизолированных проводов ВЛ регламентируется ГОСТ 839-80, где обозначено соотношение алюминиевой части провода и стального сердечника. Помимо механической прочности и пропускной способности важным свойством, определяющим возможность эксплуатации провода в ВЛ, является его термостойкость, которая определяет максимальную рабочую температуру. В таблице 1.1. отображены рабочие температуры и марки используемых в промышленности проводов из сплавов на основе алюминия для ВЛ.

Исходя из данных, представленных в таблице 1.1. можно сделать вывод, что алюминиевые сплавы с добавкой циркония имеют наиболее высокую температуру эксплуатации и представляют особый интерес, поскольку благодаря этому свойству могут обеспечить повышенную пропускную способность линии ВЛ. По совокупности

представленных данных практический интерес также представляет анализ существующих проводниковых материалов на основе алюминия и их физико-механических свойств с целью выявления возможности повышения их пропускной способности за счет повышения термостойкости и механических свойств при сохранении электропроводности.

Таблица 1.1. Рабочая температура используемых в промышленности проводов из сплавов на основе алюминия для воздушных линий электропередач [4,5,6].

Марка провода	Материал сердечника	Материал провода	Максимальная температура
АААС, Аеро-Z	-	Алюминиевый сплав проволоки с Z-образным сечением	90
ААС (А)	-	Алюминий	90
АС, АW, ТW	Стальная проволока	Алюминий	90
ААСR	Стальная проволока	Алюминиевый сплав	90
АСAR	Алюминиевый сплав	Алюминий	90
АССS, АW, ТW	Высокопрочная стальная проволока с покрытием Al-Zn-La-Ce	Отожженный алюминий, круглые или трапецидальные проволоки	200
ТАСR	Стальная проволока	Термостойкий сплав TAL	150
Z	-	Сплав Al-Zr, ZTAL	210
АСFR	Пластик армированный стекловолокном	Алюминий	100
T	То же	Термостойкий сплав TAL	150
Z	То же	Сплав Al-Zr, ZTAL	210
АССР, ТW	Пластик, армированный волокнами углерода	Сплав Al-Zr, ZTAL	210
АССС, ТW	Пластик, армированный волокнами углерода, в трубке из стекловолокна	Отожженный алюминий, трапецидальные жилы	175
ТАСIR	Высокопрочный инвар	Термостойкий сплав TAL	150
Z	Fe – 36%Ni	Сплав Al-Zr, ZTAL	210
GTACSR	С зазором, стальная проволока	Термостойкий сплав TAL	150
Z	То же	Сплав Al-Zr, ZTAL	210

1.2. Обзор современных материалов на основе алюминия электротехнического назначения.

В настоящее время для изготовления проволоки, применяющейся в производстве проводов воздушных линий электропередач (ВЛ) применяются технический алюминий марок А5Е и А7Е (ГОСТ 11069-2001) [7], низколегированные алюминиевые сплавы

(например, АА1120 [8]), алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si (например АВЕ по ГОСТ 20967-75 [9], 6101 по ГОСТ 4784-97 [10] и 6201 по ASTM В398 [11]), алюминиевые сплавы 8XXX серии по ASTM В 800 (8017, 8030, 8076, 8130, 8176, 8177) [12], химический состав которых отображен в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Химический состав низколегированных деформируемых алюминиевых сплавов

Сплав	Химический состав сплава, %масс.											Al	Остальное
	Fe	Si	Ti	Cu	Mg	Zn	Ga	Mn	Cr	Zr			
А5Е	0,18-0,35	0,1	0,015	0,02	0,03	0,04	0,03	-	-	-		-	
А7Е	0,2	0,08	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	-	-	-		-	
АВЕ	0,35-0,7	0,45-0,6	0,015	0,05	0,45-0,6	0,05	-	0,015	0,015	-		-	
1050	0,40	0,25	0,03	0,05	0,05		-	0,05	-	-		Ca	
1080	0,15	0,15	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	-	-		0,05 V	
1100	0,95 (Fe+Si)		-	0,05-0,2	-	0,1	-	0,05	-	-		-	
1180	0,09	0,09	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	-	-		0,05 V	
1188	0,06	0,06	0,01	0,005	0,01	0,03	-	0,01	-	-		-	
6063	0,35	0,2-0,6	0,1	0,1	0,45-0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	-		-	
6101	0,5	0,3-0,7	-	0,1	0,35-0,8	0,1	-	0,03	0,03	-	Основа	0,06 В	
6201	0,5	0,5-0,9	-	0,1	0,6-0,9	0,1	-	0,03	0,03	-		0,06 В	
8017	0,55-0,8	0,1	-	0,1-0,2	0,01-0,05	0,05	-	-	-	-		0,04 В, 0,003 Li	
8030	0,3-0,8	До 0,1	-	0,15-0,3	0,005	0,05	-	-	-	-			
8076	0,6-0,9	До 0,1	-	До 0,04	0,08-0,22	0,05	-	-	-	-		0,04 В	
8130	0,4-1,0	0,15	-	0,05-0,15	-	0,1	-	-	-	-		-	
8176	0,4-1,0	0,03-0,15	-	-	-	0,1	-	-	-	-		Ga	
8177	0,25-0,45	0,1	-	0,04	0,04-0,12	-	-	-	-	-		0,04 В	

Характеристики проволоки из термостойких алюминиевых сплавов, представленные в таблице 1.3, регламентируются ГОСТ Р МЭК 62004-2014 (IEC 62004:2007), в котором представлены требования для четырех типов проволоки, и ASTM В 941-10, в котором представлены требования для катанки и проволоки из термостойкого алюминиевого сплава, при этом ни в одном из указанных стандартов не приведены

требования к химическому составу данных сплавов, однако есть указание, на то что сплавы должны содержать цирконий в качестве легирующего элемента [4,13].

Таблица 1.3. Характеристики проволоки и катанки из термостойких алюминиевых сплавов [4,13]

Нормативная документация		ГОСТ Р МЭК 62004-2014 (IEC 62004:2007)				ASTM B 941-16		
Тип проволоки		AT1	AT2	AT3	AT4	-	катанка	
Удельное электросопротивление при 20 °С, нОм*м, не более		28,735	31,347	28,735	29,726	28,73	28,5	
Электропроводность в соответствии с IACS, %		60,0	55,0	60,0	58,0	60,0	60,5	
Температурный коэффициент сопротивления при постоянной массе, °С ⁻¹		0,0040	0,0036	0,0040	0,0038	0,0036		
Минимальные значения временного сопротивления разрыву (σ_B , МПа) и удлинения после разрыва (δ , %) образца диаметром, мм	$\leq 2,60$	σ_B	169	248	176	169		
		δ	1,5	1,5	1,5	1,5		
	4,00-4,50	σ_B	159	225	159	159		
		δ	2,0	2,0	2,0	2,0		
	1,25-3,25	σ_B					165	
		δ					2	
	3,91-4,71	σ_B					159	
		δ					2	
	9,5	σ_B						120
		δ						8
Прочность при разрыве, измеренная при комнатной температуре после нагрева проволоки должна составлять не менее 90% значения, измеренного перед нагревом, проведенным при температуре выдержки, °С	Выдержка 1 час	230		280	400	280		
	Выдержка 400 часов	180		240	310			
Допустимая температура эксплуатации, °С в течение	40 лет	150	150	210	230			
	400 час	180	180	240	310			
Плотность при 20 °С, г/см ³		2,703	2,703	2,703	2,703	2,7	2,7	
Коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹		$23 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$			
Количество скручиваний вокруг оправки с диаметром, равным диаметру образца без появления трещин		8	8	8	8	6		

В информационных источниках [3, 14] приведены данные о марках сплавов, соответствующих типам проволок, указанным в ГОСТ Р МЭК 62004-2014 (IEC 62004:2007): проволока типа AT1 производится из сплава марки TAL (Thermal Resistant Aluminium Alloy), проволока типа AT2 производится из сплава марки KTAL (High Strength Thermal Resistant Aluminium Alloy), проволока типа AT3 производится из сплава марки ZTAL (Ultra Thermal Resistant Aluminium Alloy), проволока типа AT4 производится из сплава марки XTAL (Extra Thermal Resistant Aluminium Alloy). В работе [15] приведены данные о химическом составе сплава марки KTAL (Al-(0,33)% Zr-(0,3)% Si-(0,2)% Fe-(0,2)% Cu) и свойствах проволоки изготовленной из него (временное сопротивление разрыву 26,5 кгс/мм² (259,9 МПа), проводимость в соответствии с IACS 56,2%). Приведенные в работе [15] данные о принадлежности сплава KTAL диапазону концентраций (Al-(0,25-0,7)% Zr-(0,1-0,4)% Si-(0,1-1,0)% Fe-(0,1-0,4)% Cu) представляются спорными, так как в работе [16], на которую ссылается автор работы [15], приведены таблицы с химическим составом исследованных сплавов и свойствами изготовленных из них проволок для концентрационного диапазона (Al-(0,20-0,70)% Zr-(0,10-0,40)% Si-(0,1-0,35)% Fe-(0,10-0,40)% Cu). В результате анализа информационных источников [15-24] установлено, что для создания алюминиевых сплавов электротехнического назначения исследованы системы легирования Al-Zr [18-19], Al-Zr-B [20], Al-Zr-Sb [20], Al-Zr-Ni [20], Al-Zr-Ag [20], Al-Zr-Mg-PЗМ [20], Al-Zr-Fe [21,22], Al-Zr-Fe-Cu [23], Al-Zr-Si-Fe [25, 27], Al-Zr-Si-Fe-Cu [16], Al-Zr-Cu-(Mg) [17], Al-Zr-Si-Fe-Ce [24], Al-Zr-Si-Fe-Ti-V-Zn [27], Al-Zr-Cu-Si-(Mn)-(V)-(Cr)-(Mo)-(Co) [15], Al-Zr-Fe-Si-Mg-Cu-Zn-B [26]. На рисунке 1.3 представлено влияние различных легирующих элементов на электропроводность сплава на основе алюминия, содержащего один из указанных компонентов.

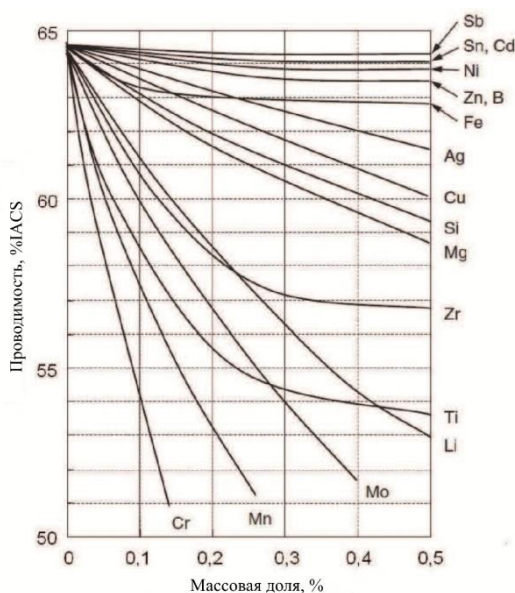


Рисунок 1.3. Влияние различных легирующих элементов на электропроводность сплава на основе алюминия, содержащего один из указанных компонентов [27]

В работе [27] указано, что при образовании фаз, содержащих Fe, Si, Zr (минимизации содержания указанных элементов в твердом растворе на основе алюминия), при одинаковой концентрации циркония, железа и кремния в сплавах Al-Zr, Al-Fe и Al-Si электропроводность сплава Al-Fe будет ниже, чем у сплава Al-Zr, но выше, чем у сплава Al-Si.

Интерес к легированию цирконием алюминиевых сплавов электротехнического назначения объясняется прежде всего способностью сохранять деформационное упрочнение вследствие повышенной температуры рекристаллизации структуры деформированного полуфабриката за счет образования наноразмерных вторичных выделений Al_3Zr ($L1_2$), обеспечивающих термическую устойчивость сплава при сохранении характеристики удельной электропроводности на уровне, сопоставимом с техническим алюминием. В работе [28] авторы приводят схему конструирования термостойких проводниковых сплавов, которая отображена на рисунке 1.4. и отвечает двум требованиям:

1) в структуре деформированного полуфабриката должны присутствовать нерекристаллизованные зерна алюминиевого твердого раствора максимально свободного от примесей и добавок, что определяет в большей степени уровень электропроводности материала;

2) необходима легирующая добавка, обеспечивающая термическую стабильность, за счет наличия равномерно распределенных выделений фазы β в твердом растворе алюминия (Al). При этом расстояние между частицами λ определяет прочность сплава (для частиц Al_3Zr значение λ составляет 100 нм, в то время как в сплавах электротехнического назначения Al-PЗМ (например, 01417) – 400 нм).

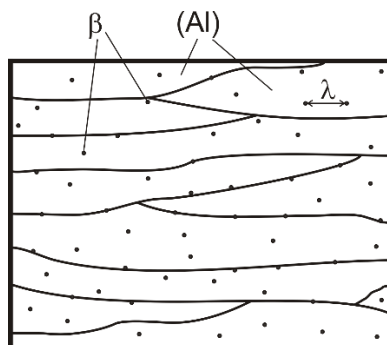


Рисунок 1.4. Схема оптимальной структуры термостойкого проводникового алюминиевого сплава (проволока) [28]

Описанные аспекты выявили потребность в более детальном анализе систем легирования сплавов электротехнического назначения, в частности фазовых диаграмм, а также физико-механических свойств деформированных полуфабрикатов, получаемых из них.

1.2.1. Анализ двойной диаграммы состояния Al-Fe

Поскольку в настоящей работе рассматриваются проводниковые алюминиевые сплавы, которые являются низколегированными алюминиевыми сплавами, то практический интерес имеет анализ диаграмм состояния со стороны алюминиевого угла. Стоит отметить, что настоящей диаграмме состояния посвящено достаточное количество исследований [29-33], ввиду того, что железо является неизбежной примесью в алюминии.

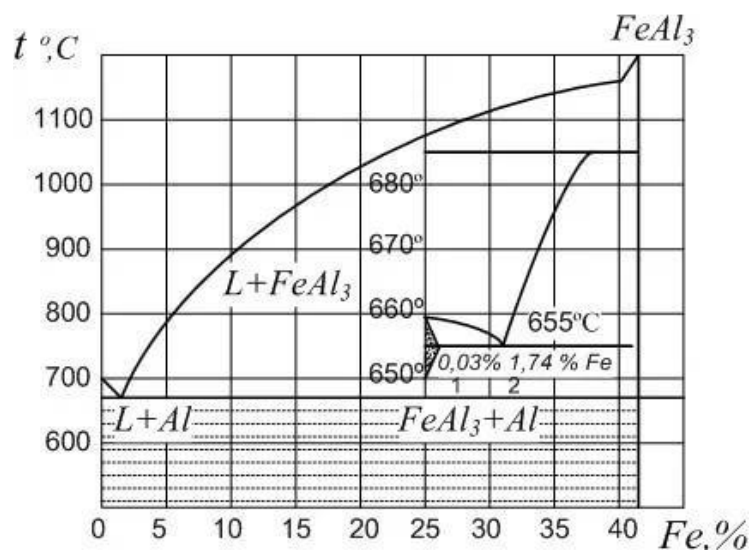


Рисунок 1.5. Диаграмма состояния Al-Fe [29]

Система Al-Fe характеризуется наличием эвтектического равновесия $L \rightarrow (Al) + FeAl_3$ при температуре, близкой к температуре плавления алюминия и незначительной растворимостью железа в твердом растворе алюминия, которая уменьшается с понижением температуры. По данным литературного источника [29], температура эвтектики находится в диапазоне $646\text{--}655^\circ\text{C}$ (рисунок 1.5), концентрации точки эвтектики лежат в интервале $1,7\text{--}2,5$ мас. % Fe. Неопределенность расположения эвтектической точки объясняется трудностью образования зародышей фазы $FeAl_3$, что способствует появлению вырожденной эвтектики [30]. Максимальная растворимость железа в твердом алюминии составляет порядка $0,03$ ат. % ($0,062$ мас. %) при 652°C [32].

Ведущей фазой при кристаллизации эвтектики является соединение $FeAl_3$ ($40,7\% \text{ Fe}$). Данное соединение образуется непосредственно из расплава при 1147°C . Имеет моноклинную решетку (пространственная группа $C 2/m$, 100 атомов в элементарной ячейке) с параметрами: $a=15,487 \text{ \AA}$, $b=8,0831 \text{ \AA}$, $c=12,476 \text{ \AA}$; $\beta=107^\circ 43'$ [29].

Однако в данной системе, согласно литературным источникам [30,31], возможно образование метастабильного соединения $FeAl_6$ вместо $FeAl_3$ за счет более высокой степени переохлаждения (скорости кристаллизации $V_c \geq 10^\circ\text{C}/\text{с}$). Метастабильная фаза $FeAl_6$ ($25,6\% \text{ Fe}$) имеет орторомбическую решетку (пространственная группа $C mcm$, 28 атомов в элементарной ячейке) с параметрами: $a=6,492 \text{ \AA}$, $b=7,437 \text{ \AA}$, $c=8,788 \text{ \AA}$; изоморфна соединению $MnAl_6$.

Удельное электросопротивление увеличивается приблизительно до $27,5 \text{ мкОм}\cdot\text{мм}$ ($2,75 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) при концентрации $0,05\% \text{ Fe}$ и до $29,0 \text{ мкОм}\cdot\text{мм}$ ($2,9 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) при $1\% \text{ Fe}$,

у сплава в отожженном состоянии изменение электросопротивления от введения небольших присадок железа менее заметно [29].

Влияние добавки железа на механические свойства неблагоприятно за счет образования фаз кристаллизационного происхождения грубой морфологии, повышающих твердость, но снижающих пластичность [30-33]. В состоянии после деформации дисперсные частицы железа оказываются распределенными более равномерно, и сплавы на основе системы Al-Fe имеют следующие механические свойства, приведенные в таблице 1.4 [29].

Несмотря на негативное влияние железа на механические свойства, его добавка способна уменьшить размер зерна и повысить температуру рекристаллизации – чем больше концентрация железа, тем выше температура рекристаллизации. Такой эффект, согласно литературным данным, связывают с закреплением дислокаций у частиц $FeAl_3$, препятствующим росту зерна [29, 31].

Таблица 1.4. Механические свойства сплавов системы Al-Fe

Механические свойства	Al 99,99		Al + 1% Fe		Al + 1.7% Fe		Al+2.5% Fe	Al + 10% Fe
	О	Н	О	Н	О	Н	О	О
$\sigma_B, \text{МН/м}^2$	45	130	110	160	120	190	110	100
$\sigma_{0,2} \text{МН/м}^2$	24	120	-	-	80	170	-	-
$\delta, \%$	49	6	38,3	12,6	30	7,5	24	5
HV, МН/м ²	140	320	-	-	300	440	-	350

Примечание. О – отожженное состояние, Н – нагартованное состояние.

Выделение фазы $FeAl_3$ из твердого раствора в сплавах, содержащих равновесное количество железа (~0,04%) в растворе происходит очень медленно и требует нагрева до 227-327 °С или интенсивного наклепа для обеспечения распада за приемлемое на практике время [29,30]. По данным источника [32] эффект упрочнения в двойных сплавах Al-Fe распад при низких температурах начинается с образования зон Гинье –Престона (ГП) ГП1, когерентных, неупорядоченных, диаметром примерно 5-10 Å. Затем возникают зоны типа ГП2, упорядоченные, еще когерентные, ориентированные в направлении плоскости (100), примерно длиной ~10Å. Промежуточная Θ' -фаза, частично когерентная с матрицей, имеет, по-видимому, тетрагональную решетку с параметром $a=8,08 \text{ \AA}$. Ее ориентационное соотношение с матрицей [29]: $(001)_{\Theta'} \parallel (110)_{Al}$; $[110]_{\Theta'} \parallel [001]_{Al}$, но при высоких

температурах ориентационное соотношение не обнаруживается, а выделившиеся частицы имеют сферическую форму. В процессе старения также выделяются частицы FeAl₆. Конечная Θ -фаза (FeAl₃), некогерентная, имеет моноклинную решетку.

1.2.2. Анализ двойной диаграммы состояния Al-Zr

Диаграмма Al-Zr в интересующей области алюминиевого угла является диаграммой перитектического типа, как видно из рисунка 1.6. Из литературных источников [34-41] известно, что растворимость циркония в алюминиевом твердом растворе составляет 0,28 мас. % при температуре перитектической горизонтали 660,5 °С.

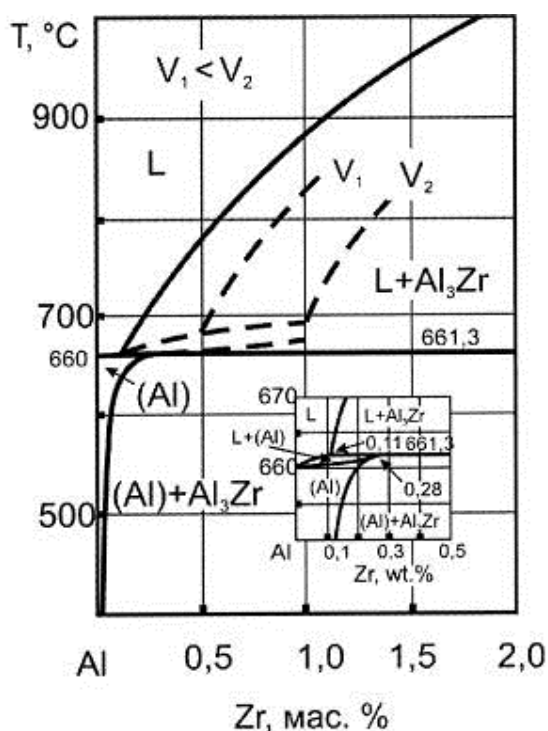


Рисунок 1.6 - Алюминиевый угол фазовой диаграммы состояния Al-Zr [36]

В условиях фазового равновесия с алюминием происходит образование соединения Al₃Zr (53% Zr). Данная структурная составляющая обладает игольчатой морфологией на фоне алюминиевой матрицы. Однако при повышенных скоростях охлаждения ($V_c \geq 10$ °С/с) возможен вариант реализации метастабильного варианта диаграммы состояния с подавлением перитектической реакции и расширения концентрационного диапазона растворимости циркония в алюминиевом твердом растворе без образования первичных кристаллов фазы Al₃Zr [34,39,40]. Это приводит к образованию области, затвердевание в

которой происходит по типу твердых растворов, и в результате наблюдается переход области первичной кристаллизации фазы Al_3Zr в область кристаллизации алюминиевого твердого раствора [29,37].

Равновесное соединение фазы Al_3Zr имеет точку плавления $1577\text{ }^\circ\text{C}$ [29], тетрагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $I4/mmm$, 16 атомов на элементарную ячейку) с параметрами $a = 4,014\text{ \AA}$, $c = 17,34\text{ \AA}$. Удельное электросопротивление быстро растет до $3 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ для сплава с $0,28\%Zr$ и до $18 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ для сплава с $2,2\% Zr$ в растворенном состоянии [20,29].

При выделении метастабильной фазы Al_3Zr из пересыщенного твердого раствора (Al) данное соединение имеет кубическую решетку (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, 4 атома в элементарной ячейке) с параметром $a=4,05\text{ \AA}$ и размерностью 10 нм . Согласно литературным источникам [34-41] соединение является полностью когерентным алюминиевой матрице.

1.2.3. Анализ тройной диаграммы состояния Al-Fe-Si

Железо и кремний являются неизбежными примесями в алюминии, содержание которых строго ограничено в сплавах электротехнического назначения ввиду их отрицательного влияния, прежде всего, на удельное электросопротивление [30, 32, 42-44]. Поэтому анализ тройной диаграммы состояния Al-Fe-Si заслуживает особого внимания.

Согласно литературным источникам в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы (Si), Al_3Fe , Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi . Общий вид диаграммы Al-Fe-Si, проекция поверхностей ликвидуса и солидуса в алюминиевом углу диаграммы приведены на рисунке 1.3. Растворимость кремния и железа при различных температурах приведена в таблице 1.7.

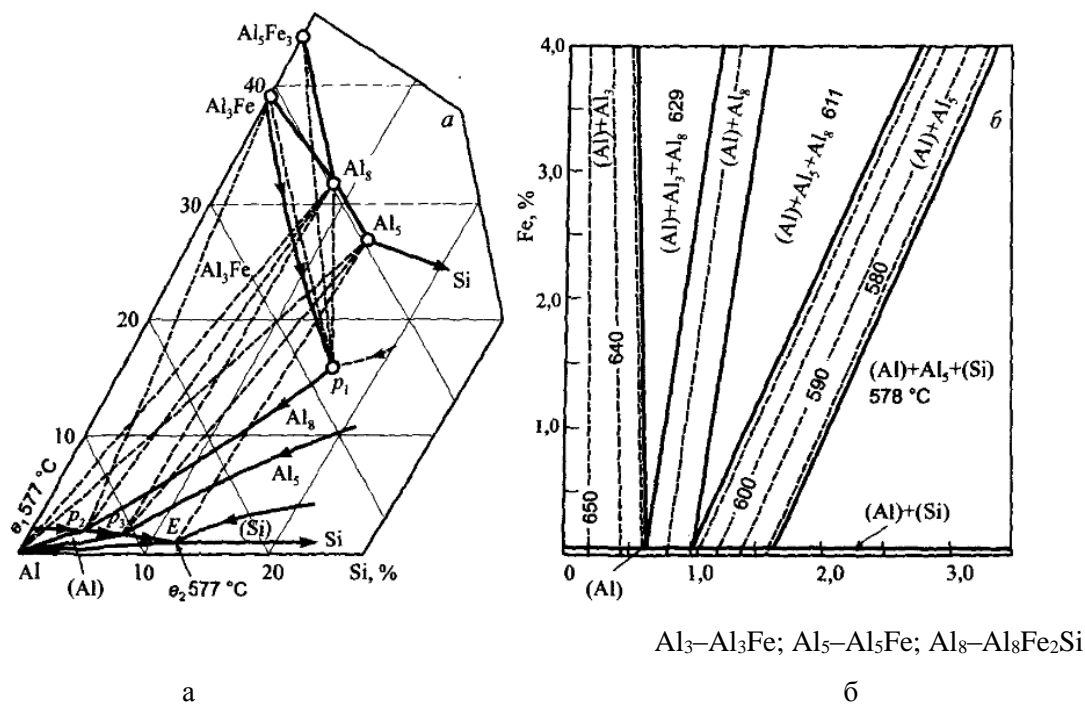


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния Al-Fe-Si: (а) проекция ликвидуса, (б) проекция солидуса [30].

Таблица 1.5. Растворимость железа и кремния, мас. %, в твердом растворе алюминия [32].

T, °C	(Al)+Al ₃ Fe+Al ₈ Fe ₂ Si		(Al)+Al ₈ Fe ₂ Si+ Al ₅ FeSi		(Al)+Al ₅ FeSi+(Si)	
	Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si
629	0,052	0,64	-	-	-	-
611	-	-	0,040	0,82	-	-
600	0,033	0,40	0,033	0,82	-	-
578	-	-	-	-	0,010	1,65
550	0,016	0,20	0,016	0,42	0,008	1,30
500	0,009	0,11	0,008	0,22	0,005	0,80
450	0,004	0,06	0,004	0,11	0,003	0,44
400	0,002	0,03	0,002	0,06	0,002	0,30

Растворимость железа в кремнии незначительна. Растворимость кремния в Al₃Fe составляет от 0,2 до 6% [32]. Соединение Al₈Fe₂Si (31,6% Fe, 7,8% Si) существует в области гомогенности 30-33% Fe, 6-12% Si и имеет гексагональную решетку (пространственная группа *P6₃/mmc*) с параметрами $a=1,23-1,24$ нм, $c=2,62-2,63$ нм. Соединение Al₅FeSi существует в области гомогенности 25-30% Fe, 12-15% Si и имеет моноклинную решетку с параметрами $a=b=0,612$ нм, $c= 4,148-4,150$ нм, $\beta=91^\circ$. 1-часовая микротвердость при 300 °C, составляющая 7,85 ГПа, говорит о высокой жаропрочности

соединения. Соединение Al_4FeSi (25,4% Fe, 25,5% Si) обладает более узкой областью гомогенности, чем фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и Al_5FeSi , и имеет тетрагональную решетку типа PdGa_5 с параметрами $a=0,607-0,63$ нм, $c=0,941-0,953$ нм. Данное соединение также является жаропрочным – 1-часовая микротвердость при 300 °C составляет 5,18 ГПа. Фаза Al_3FeSi (33,9% Fe, 16,9% Si) имеет моноклинную структуру моноклинную решетку с параметрами $a=1,78$ нм, $b=1,025$ нм, $c=0,890$ нм, $\beta =132^\circ$ [29-31].

Согласно литературным источникам, в фактической структуре сплавов данной системы, полученных при промышленных скоростях охлаждения могут присутствовать фазы Al_3Fe , Al_6Fe , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, Al_5FeSi и Al_4FeSi [29]. Также в условиях неравновесной кристаллизации ожидается сдвиг полей первичной кристаллизации в сторону меньших концентраций кремния при увеличении скорости охлаждения. При ускоренном затвердевании ($V_c \geq 10$ °C/c) смещение границ ликвидуса приводит к сдвигу границ промежуточных реакций и фазовых областей [31,33,40-43]. Также из литературных источников [31,33] известно, что при определенном соотношении железа и кремния (Fe:Si=2:4) в сплаве имеет место подавление эвтектических реакций $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$ и $L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$, вследствие чего в структуре сплава присутствуют фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и (Si) и отсутствует фаза Al_5FeSi . Данный аспект является ключевым, поскольку морфология фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ является наиболее благоприятной по сравнению с другими возможными железосодержащими структурными составляющими.

1.2.4. Сплавы системы Al – Fe – Zr

Из литературных данных [29,45] известно, что в данной системе находится несколько тройных соединений, но в области богатой алюминием при температуре 927 °C в равновесии с алюминиевым твердым раствором существуют фазы Al_3Fe , Al_3Zr . При отсутствии тройных соединений ниже этой температуры фазовый состав ограничивается перечисленными структурными составляющими. Параметры диффузии циркония в присутствии 0,12% Fe не меняются и составляют $D_0=34.3$ см²/с; $Q = 2.27$ эВ [29].

При реализации повышенной скорости кристаллизации ($V_c \geq 10$ °C/c) ожидается образование метастабильной фазы Al_6Fe [33], а также расширение концентрационного диапазона по цирконию согласно диаграмме Al-Zr [46,47].

В таблице 1.6. приведены основные характеристики катанки из сплавов системы Al-Zr.

Таблица 1.6. Характеристики катанки из сплавов Al-0,20% Zr, Al-0,24% Zr, Al-0,27% Zr, легированных железом [48].

Показатель	Временное сопротивление разрыву, МПа			Относительное удлинение после разрыва, %			Удельное сопротивление при 20 °С, нОм*м		
	0,20	0,24	0,27	0,20	0,24	0,27	0,20	0,24	0,27
Концентрация Zr, %	0,20	0,24	0,27	0,20	0,24	0,27	0,20	0,24	0,27
Деформированное	141	142	142	12	9	7	31,78	32,72	32,97
Отжиг 300 °С, 36 часов	127	131	134	20	18	18	29,58	31,10	30,34
Отжиг 350 °С, 24 часа	121	134	136	25	22	22	31,86	31,68	32,75
Отжиг 350 °С, 48 часов	118	131	135	25	23	19	30,73	31,94	30,24
Отжиг 400 °С, 48 часов	117	123	131	29	24	24	30,19	31,00	30,66
Отжиг 450 °С, 48 часов	86	112	115	32	27	26	30,59	30,37	30,16
Отжиг 300 °С, 36 часов+2 ступень (температура и время в работе не указаны)			127			25			27,79
Отжиг 350 °С, 48 часов+2 ступень (температура и время в работе не указаны)			134			23			28,03

Как видно из таблицы 1.6. использование двухступенчатого отжига катанки из сплава Al-0,27% Zr позволяет обеспечить выполнение требований ASTM В 941-16 по показателям «Временное сопротивление разрыву», «Относительное удлинение после разрыва» и «Удельное сопротивление при 20 °С».

1.2.5. Сплавы системы Al- Si –Zr

Согласно литературным данным [29-33] низколегированные сплавы данной системы могут содержать кроме (Al) только фазы из двойных систем (Al₃Zr и (Si)) и при рассмотрении фазового состава проводниковых сплавов имеет смысл ориентироваться на содержание в структуре обозначенных выше структурных составляющих.

Растворимость кремния и циркония в твердом растворе алюминия в тройных сплавах ниже, чем в двойных: область: высшая точка области (Al)+(Si)+Al₃Zr отвечает концентрациям 0,95% Si, 0,01%Zr при 527 °С и 0,3%Si, <0,01% Zr при 427 °С [29,49].

Из источника [50] известно негативное влияние кремния на характеристику электросопротивления по причине его высокой растворимости в твердом растворе. Также в источнике [20] приведены данные о повышении кремнием механических свойств сплавов системы Al-Zr и повышении температуры рекристаллизации. В работах [18,51] обозначено положительное влияние кремния, которое заключается в ускорении распада

твердого раствора по цирконию при проведении отжига, что позволяет получить эффект упрочнения на более ранних стадиях отжига. Диффузия циркония в присутствии 0,2% Si имеет константы $D_0 = 5.48 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$, $Q = 3 \text{ эВ}$ [29].

1.2.6. Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Si-Zr

Анализ литературных источников выявил сведения о производстве деформированных полуфабрикатов в виде катанки и проволоки электротехнического назначения на основе системы легирования Al-Fe-Si-Zr следующего состава, приведенного в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Характеристики катанки из сплавов Al-Zr-Fe-Si [52].

№ п/п	Массовая доля, %			Временное сопротивление разрыву, Мпа	Удельное сопротивление при 20 °С, нОм*м	Термостойкость при 150 °С
	Zr	Fe	Si			
1	0,05	0,10	0,16	90-110	28,5	неудовлетворительная
2	0,10	0,15	0,11	110-120	28,5	удовлетворительная
3	0,20	0,2	0,11	140-150	29,0	удовлетворительная
4	0,30	0,30	0,11	150-160	29,5	хорошая
5	0,40	0,40	0,11	160-180	29,5	хорошая
6	0,55	0,40	0,11	180-200	29,1	хорошая
7	0,60	0,50	0,10	190-210	29,3	хорошая
8	0,10	0,21	0,11	130-140	28,5	высокая
9	0,15	0,30	0,12	140-150	29,0	высокая
10	0,19	0,35	0,15	150-160	29,5	высокая

Также в работе [27] показано, что удельное сопротивление при 20 °С проволоки из сплава Al-0,26%Zr-0,225%Fe-0,055%Si в деформированном состоянии составляет 32,78 нОм·м и снижается после выдержки при температуре 385 °С до 30,11 нОм·м (выдержка 24 часа), 29,56 нОм·м (выдержка 48 часов), 28,56 нОм·м (выдержка 144 часа). При выдержке проволоки из указанного сплава при температуре 500 °С удельное сопротивление при 20 °С снижается до 28,92 нОм·м (выдержка 24 часа), 28,73 нОм·м (выдержка 48 часов). Также в работе [27] исследовалось влияние режима отжига на временное сопротивление разрыву катанки из сплава Al-(0,20-0,25)% Zr-(0,04-0,08)% Si-(0,1-0,2)% Fe-(0,001-0,005)% Ti-(0,001-0,005)% V-(0,006-0,012)% Zn в результате которого установлено, что выдержка в течение 24 часов при температуре 400 °С приводит к снижению временного сопротивления разрыву с 140 МПа до 114 МПа. При образовании

фаз, содержащих Fe, Si, Zr (минимизации содержания указанных элементов в твердом растворе на основе алюминия), при одинаковой концентрации циркония, железа и кремния в сплавах Al-Zr, Al-Fe и Al-Si электропроводность сплава Al-Fe будет ниже, чем у сплава Al-Zr, но выше, чем у сплава Al-Si.

1.2.7. Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Cu-Zr

Согласно литературным данным [53-57], медь относится к легирующим элементам, мало снижающим удельное электросопротивление, а также хорошо растворимым в твердом растворе алюминия, вследствие чего применение в электротехнической области нашла четверная диаграмма Al-Fe-Cu-Zr, проволока, химический состав и приведенные физико-механические свойства в таблице 1.8 которой, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014.

Железо и кремний, являясь основными примесями, при одинаковом суммарном содержании (Fe+Si) имеют наименьшее значение электрического сопротивления при соотношении Fe/Si (по массе) от 1,3 до 4. Однако даже тысячные доли элементов второй группы: Ti, V, Cr, Mn – снижают электропроводность значительно больше, чем железо и кремний, находящиеся в десятых долях процента [20,27,58]. Для нейтрализации вредного влияния данных добавок вводят сотые или тысячные проценты бора. Считается, что небольшие по размерности атомы бора ($0,9\text{\AA}$) образуют нерастворимые бориды, выводя указанные выше вредные примеси из твердого раствора алюминия. Учитывая модифицирующую роль боридов, введение бора следует признать полезным так как при этом происходит одновременно повышение прочностных характеристик.

В таблице 1.8. представлены сведения о свойствах проволок из сплавов системы Al-Zr-Fe-Cu, содержащие неизбежные примеси Ag, Cd, Cr, Mg, Mn, Pb, Si, Ti, V, Ni, S, суммарная массовая доля которых не превышает 0,08%, при этом суммарное содержание примесей Mn и Si не превышает 0,05%.

Таблица 1.8. Характеристики проволок из сплавов системы Al-Zr-Fe-Cu [59].

№ п/п	Массовая доля, %			Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Снижение временного сопротивления разрыву после выдержки в течение 1 часа при 230 °С, %
	Zr	Cu	Fe			
1	0,568	0,17	0,27	220,4	59,4	9,3
2	0,487	0,17	0,27	225,3	59,3	6,7
3	0,426	0,17	0,27	207,1	59,1	7,0
4	0,349	0,17	0,27	221,8	59,5	8,6

1.2.8 Обзор деформированных полуфабрикатов на базе системы Al-Fe-Cu-Si-Zr

Данные патентной литературы, представленные в таблице 1.9, отражают химический состав и данные об удельной электрической проводимости и временном сопротивлении разрыву сплавов Al-(0,20-0,70)% Zr-(0,10-0,40)% Si-(0,1-0,35)% Fe-(0,10-0,40)% Cu, подвергнутых термической обработке по различным режимам. В таблице 1.10. представлены свойства катанки и проволоки из сплава Al-0,33% Zr-0,3% Si-0,2% Fe-0,2% Cu.

Таблица 1.9. Характеристики сплавов системы Al-Zr-Si-Fe-Cu [16].

№ п/п	Массовая доля, %				Режим литья		Режим отжига		Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %
	Zr	Si	Fe	Cu	T, °C	Скорость охлаждения, °C/с	T, °C	Время, час		
1	0,29	0,10	0,10	0,10	760	8	330	120	245,2	56,4
2	0,35	0,18	0,17	0,18	780	8	360	70	253,0	56,0
3	0,35	0,20	0,18	0,14	780	10	375	30	256,9	56,8
4	0,35	0,21	0,26	0,20	780	10	390	24	245,2	55,8
5	0,38	0,22	0,18	0,15	800	8	380	24	267,7	56,0
6	0,40	0,20	0,27	0,15	805	10	390	20	271,6	56,0
7	0,42	0,22	0,23	0,17	810	10	375	50	254	55,9
8	0,45	0,30	0,21	0,15	820	8	400	15	269,7	56,5
9	0,50	0,35	0,18	0,40	830	8	400	18	255	56,2
10	0,55	0,40	0,35	0,25	830	8	400	15	266,7	56,1
11	0,70	0,40	0,25	0,20	880	10	440	12	265,8	56,3
12	0,30	0,15	0,18	0,14	760	8	280	50	205,9	52,3
13	0,35	0,26	0,26	0,05	780	10	380	50	220,6	56,5
14	0,40	0,20	0,18	0,15	805	8	390	50	218,7	56,1
15	0,37	0,25	0,20	0,18	800	8	370	5	217,7	53,0
16	0,20	0,15	0,18	0,14	760	8	385	24	208,9	56,3
17	0,35	0,05	0,15	0,15	780	8	385	24	207,9	56,3
18	0,40	0,15	0,05	0,15	780	8	385	24	210,8	56,2
19	0,40	0,15	0,13	0,05	780	8	385	24	205	56,2

Таблица 1.10. Характеристики катанки и проволоки из сплава Al-0,33%Zr-0,3%Si-0,2%%Fe-0,2%Cu [15].

Тип полуфабриката	Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Отношение значения временного сопротивления разрыву после выдержки в течение 400 часов при температуре 180 °C к временному сопротивлению до термической обработки
Катанка	260,9	56,1	0,920
Проволока	259,9	56,2	0,919

В таблице 1.11. представлены характеристики проволок диаметром 4 мм из сплавов системы Al-Zr-Si-Cu-(Mg), которые изготавливались с использованием первичного

алюминия, предназначенного для электротехнических целей (стандарт JIS H 2110-1968), лигатур Al-5%Zr и Al-5%Cu.

Таблица 1.11. Характеристики проволок диаметром 4 мм из сплавов системы Al-Zr-Si-Cu-(Mg) [17].

№ п/п	Массовая доля, %				Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Температура, при которой сохраняется 90% от временного сопротивления материала до нагрева за 1 час выдержки
	Zr	Si	Cu	Mg			
1	0,24	0,05			168,0	59,8	415
2	0,27	0,03			169,0	59,7	420
3	0,29	0,03			171,0	60,0	435
4	0,33	0,04			161,0	60,1	405
5	0,27	0,03	0,05		175,0	59,9	425
6	0,29	0,03	0,14		178,0	59,3	430
7	0,25	0,03		0,04	172,0	59,8	425
8	0,27	0,03		0,13	175,0	59,4	425
9	0,27	0,03		0,24	178,0	58,7	425
10	0,27	0,03	0,09	0,07	180,0	58,9	425
11	0,26	0,03	0,04	0,03	176,0	59,5	420
12	0,27	0,03			169,0	59,7	420
13	0,23	0,07			171,0	60,0	405
14	0,27	0,11			172,0	60,0	395
15	0,27	0,15			170,0	59,6	370

1.2.9. Обзор многокомпонентных систем легирования и деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения на их основе

Согласно литературным данным введение добавок церия способно повысить временное сопротивление разрыву и коррозионную стойкость с незначительным изменением электросопротивления [60]. Также согласно источникам, аналогичное влияние оказывает добавка скандия, который вместе с повышением прочностных свойств, повышает температуру рекристаллизации со 150 °С (без скандия) до 600 °С (1 мас. % скандия). В таблице 1.12 приведены характеристики деформированных полуфабрикатов (проволоки) Al-Fe-Si-Zr с добавкой церия.

Таблица 1.12. Характеристики проволок диаметром 3 мм из сплавов системы Al-Zr-Si-Fe-Ce [61].

№ п/п	Массовая доля, %				Характеристики проволоки*							
	Zr	Fe	Si	Ce	В деформированном состоянии				После выдержки в течение 100 часов при 300 °С			
					σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	ρ	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ρ
1	0,2	0,05	0,01	0,001	160	150	7	29,2	115	105	16	28,5
2	0,3	0,1	0,06	0,005	165	155	6	28,8	155	130	12	28,6
3	0,5	0,4	0,1	0,01	190	180	5	29,0	170	155	11	28,9
4	0,7	0,6	0,2	0,2	210	195	5	29,0	180	165	10	28,9
5	0,8	0,8	0,3	0,3	165	155	4	29,5	140	115	7	29,2
6	0,3	<0,01	<0,01	0	165	150	7	29,6	150	135	14	29,3

*- временное сопротивление при разрыве (σ_B) в МПа, предел текучести при разрыве ($\sigma_{0,2}$) в МПа, относительное удлинение после разрыва (δ) в %, удельное сопротивление при 20 °С (ρ) в нОм*м.

В таблице 1.13 приведены свойства проволоки из сплавов на базе Al-Zr-Cu-Si с добавками элементов 2-ой группы периодической системы. Значение удельной электропроводности сплавов с добавками элементов Mn, V, Cr не согласуются с литературными данными о повышении этими элементами удельного электросопротивления, приведенными в разделе 1.2.7.

Таблица 1.13. Характеристики проволок из сплавов системы Al-Zr-Cu-Si-(Mn)-(V)-(Cr)-(Mo)-(Co) [15].

№ п/п	Массовая доля, %								Температура заливки, °С	Режим термической обработки		Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Снижение временного сопротивления разрыву после выдержки в течение 400 часов при 180 °С, %
	Zr	Si	Cu	Mn	Cr	V	Co	Mo		T, °С	Время выдержки, час			
1	0,49	0,28	0,40	0,79					800	320	30	344,0	50,2	7,8
2	0,48	0,18	0,38	0,80					800	320	100	338,0	50,8	7,9
3	0,49	0,29	0,10	0,77					800	350	30	298,0	51,1	6,0
4	0,49	0,27	0,40	0,13					800	320	30	318,0	53,5	7,2
5	0,29	0,27	0,39	0,79					760	350	100	340,0	51,2	9,2
6	0,28	0,29	0,39	0,11					760	340	100	312,0	53,9	9,8
7	0,28	0,28	0,11	0,79					760	370	70	283,0	51,3	7,0
8	0,47	0,30	0,11	0,10					795	390	100	277,0	54,8	6,0
9	0,29	0,18	0,39	0,80					760	360	70	329,0	51,5	9,1
10	0,50	0,17	0,38	0,17					800	320	70	319,0	54,6	8,9
11	0,48	0,16	0,13	0,76					800	370	100	285,0	51,3	6,8
12	0,48	0,16	0,12	0,14					800	330	100	278,0	56,1	7,9
13	0,30	0,17	0,11	0,74					760	390	300	279,0	52,5	5,8

№ п/п	Массовая доля, %								Температура заливки, °С	Режим термической обработки		Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Снижение временного сопротивления разрыву после выдержки в течение 400 часов при 180 °С, %
	Zr	Si	Cu	Mn	Cr	V	Co	Mo		T, °С	Время выдержки, час			
14	0,28	0,17	0,38	0,13					760	330	100	307,0	55,4	9,7
15	0,28	0,30	0,11	0,11					760	350	100	278,0	55,1	4,6
16	0,28	0,18	0,12	0,11					760	340	70	278,0	56,5	4,7
17	0,40	0,19	0,30	0,38					780	370	70	311,0	53,2	9,1
18	0,40	0,29	0,30	0,38					780	370	30	314,0	52,9	8,7
19	0,40	0,22	0,30		0,27				780	360	70	301,0	50,2	8,6
20	0,39	0,21	0,29			0,28			780	360	70	286,0	51,2	9,2
21	0,38	0,23	0,28				0,29		780	350	70	301,0	50,9	8,8
22	0,42	0,19	0,28					0,19	780	360	70	284,0	50,3	9,1
23	0,40	0,22	0,19	0,12	0,12		0,11		780	370	70	303,0	50,3	8,6
24	0,22	0,20	0,10	0,07					740	310	700	244,0	57,3	5,8
25	0,50	0,21	0,09	0,05					800	410	300	255,0	56,4	5,6
26	0,28	0,16	0,11	0,59					760	410	100	259,0	52,2	4,5
27	0,55	0,18	0,05	0,60					820	420	100	266,0	53,3	3,9
28	0,28	0,11	0,45	0,05					760	320	10	325,0	56,4	14,0

№ п/п	Массовая доля, %								Температура заливки, °С	Режим термической обработки		Временное сопротивление разрыву, МПа	Проводимость в соответствии с IACS, %	Снижение временного сопротивления разрыву после выдержки в течение 400 часов при 180 °С, %
	Zr	Si	Cu	Mn	Cr	V	Co	Mo		T, °С	Время выдержки, час			
29	0,52	0,25	0,44	0,05					820	340	10	314,0	56,1	12,7
30	0,25	0,12	0,42	0,85					750	400	70	325,0	48,8	9,2
31	0,52	0,27	0,43	0,86					820	340	70	328,0	48,9	7,9
32	0,83	0,20	0,18	0,34					870	390	100	315,0	49,7	7,0
33	0,37	0,26	0,30	0,82					775	410	100	313,0	49,1	7,7
34	0,34	0,12	0,47	0,52					765	410	300	331,0	53,2	2,0
35	0,39	0,35	0,30	0,42					776	370	10	306,0	49,8	8,5
36	0,40	0,25	0,31		0,33				780	370	70	306,0	48,2	8,1
37	0,39	0,26	0,31		0,07				777	370	100	296,0	51,3	13,3
38	0,41	0,24	0,31			0,35			780	360	100	293,0	49,2	9,4
39	0,38	0,26	0,31			0,06			775	370	70	287,0	52,0	13,0
40	0,40	0,25	0,30				0,34		780	370	70	306,0	48,6	8,6
41	0,39	0,24	0,30				0,08		775	370	70	299,0	52,1	12,8
42	0,42	0,25	0,31					0,33	785	370	70	308,0	48,7	9,0
43	0,41	0,25	0,31					0,06	780	370	70	295,0	52,3	12,0

В таблице 1.14 приведены сведения о свойствах и химическом составе катанки из сплавов системы Al-Zr-Fe-Si-(Mg)-Cu-Zn.

Таблица 1.14. Характеристика катанки из сплавов Al-Zr-Fe-Si-Mg-Cu-Zn-B [62].

№ п/п	Массовая доля, %								Временное сопротивление разрыву, МПа	Удельное сопротивление при 20 °С, нОм*м	Термостой кость при 150 °С
	Zr	Fe	Mg	Si	Cu	Zn	B	∑ Ti, V, Cr, Mn			
1	0,15	0,30	-	0,12	-	-	-	0,015	140-150	29,0	Неудовлетв орительная
2	0,9	0,35	-	0,15	-	-	-	0,015	150-160	29,5	Неудовлетв орительная
3	0,15	0,35	0,01	0,15	0,01	0,02	0,003	0,03	160-170	28,6	Хорошая
4	0,25	0,25	0,01	0,15	0,01	0,02	0,003	0,03	170-190	28,7	Хорошая
5	0,40	0,15	0,01	0,15	0,01	0,02	0,003	0,03	180-210	29,7	Высокая
6	0,20	0,30	0,30	0,15	0,01	0,02	0,003	0,03	190-210	31,1	Хорошая
7	0,15	0,30	0,60	0,15	0,01	0,02	0,003	0,03	210-230	31,3	Хорошая

1.2.10. Выбор перспективных систем легирования для производства экономнолегированных проводниковых материалов

Поскольку цирконий является относительно дорогостоящей добавкой и его введение оправдано критерием термостойкости, то проблема снижения себестоимости производства термостойкой проволоки является актуальной. Решением данной проблемы является расширение диапазона возможных шихтовых материалов более низкой стоимости для производства электротехнических сплавов за счет использования вторичного сырья, т.е. лома и отходов производства. Поскольку одной из основных характеристик проводникового материала является электропроводность, которую по литературным данным [63-71], резко снижают примесные элементы, актуальной является задача оптимизация фазового состава для минимизации вредного эффекта примесей при использовании вторичного сырья. Исходя из проведенного литературного анализа о химическом составе, свойствах низколегированных деформируемых сплавов, используемых в электротехнической области в вышеприведенных разделах, а также химическом составе ломов и отходов по ГОСТ Р 54564-2011 перспективной системой легирования представляется четверная система Al-Fe-Si-Zr, за счет образования фазового состава благоприятной морфологии, содержащего в структуре фазы Al_8Fe_2Si ,

связывающей примесные элементы железа и кремния и нейтрализующей вредное влияние, в основном, кремния на электропроводность сплава. Расширение концентрационного диапазона по содержанию основных примесных элементов в алюминии – кремния и железа позволит использовать лом и отходы по ГОСТ Р 54564-2011 групп А1, А2, А3, А4 (в виде строительных профилей и конструкций из сплавов 6063 и 6061) и снизить себестоимость термостойких проводниковых алюминиевых сплавов с добавкой циркония.

Кальций, как и железо, практически не растворяется в алюминии [72-79], что позволяет рассматривать его в качестве добавки, нейтрализующей вредное влияние кремния на электропроводность при использовании вторичного сырья при производстве сплавов электротехнического назначения. В работах [72,74,77,78] были изучены системы легирования Al-Ca-Fe и Al-Ca-Si, Al-Ca-Si-Sc и рассчитан их фазовый состав в области алюминиевого угла. Согласно произведенным расчетам при совместном введении кальция и кремния в системе Al-Ca-Si можно добиться структуры, содержащей твердый раствор алюминия (Al) и мелкодисперсную эвтектику (Al)+Al₄Ca+Al₂CaSi₂[72,77], также при совместном введении кальция и железа в системе Al-Ca-Fe можно добиться структуры, содержащей твердый раствор алюминия (Al) и мелкодисперсную эвтектику (Al)+Al₄Ca+Al₁₀CaFe₂ [72,74]. Дисперсная структура эвтектики предполагает возможность получения глобулярных частиц интерметаллидных фаз при отжиге, поэтому чем дисперснее структура, тем ниже температура начала процессов формоизменения [80-86]. Исходя из данных о фазовом составе изученных систем Al-Fe-Si, Al-Ca-Si-Sc, Al-Ca-Fe в системе Al-Ca-Fe-Si возможно существование фазовой области, содержащей твердый раствор алюминия (Al) и мелкодисперсную эвтектику (Al)+Al₄Ca+Al₂CaSi₂+ Al₁₀CaFe₂, при котором содержание кремния в твердом растворе на основе алюминия будет минимальным, и доля фазы Al₄Ca в структуре также будет минимальной. Поскольку современные материалы, предназначенные для производства проволоки, испытывающей постоянные нагревы вплоть до 230 °С, выполняются из термостойких сплавов, легированных цирконием [4,18-21,64,88], целесообразным представляется дополнительное легирование проводниковых сплавов системы Al-Ca-Fe-Si добавками данного элемента. В то же время из работ [51,89-95] известно, что при легировании сплавов скандием можно добиться эффекта упрочнения уже при отжиге в 300 °С, хотя их термическая стабильность теряется уже при 350 °С. Анализ литературных данных [89, 92-95] выявил, что для достижения оптимальной термостойкости и упрочнения эффективно легирование сплавов цирконием и скандием в количестве около 0,2 и 0,1 мас. %.

В качестве легирующего элемента также возможно использование марганца, так как в работе [15] представлены данные о свойствах проволок из сплавов системы Al-Zr-Cu-Si-Mn (таблица 1.13), обладающих удовлетворительными механическими свойствами, проводимостью, и термостойкостью, но в изученных сплавах железо не рассматривается в качестве легирующего элемента. В то же время в работах [54,97] приведены сведения о сплаве ALTEK жаропрочной системы Al-Cu-Mn-Zr состава 1-2% Cu, 1-2% Mn, 0,2-0,4% Zr возможно получить структуру, которая состоит только из вторичных выделений фаз $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и $L1_2 (Al_3Zr)$, имеет повышенные прочностные характеристики ($\sigma_B > 300$ МПа, $\sigma_{0,2} > 260$ МПа) и обладают удовлетворительной электропроводностью, что позволяет рассмотреть данный материал в электротехнической области применения, как замену существующим проводам марки АВЕ ГОСТ 20967-75, а также рассмотреть возможность получения данного сплава на основе вторичного сырья с повышенным содержанием кремния и железа с сохранением высоких технологических свойств.

1.3. Обзор оборудования и технологии производства деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения

Наибольшее распространение в производстве деформированных полуфабрикатов: катанки и проволоки – получили установки непрерывного (совмещенного) литья и прокатки (СЛИП), которые позволяют получать деформированные полуфабрикаты высокого качества с повышенной (относительно способа полунепрерывной прокатки слитков) производительностью при высокой степени автоматизации рабочей линии [19,98-100].

Основным производителем, на долю которого приходится 80 % производимой катанки в мире, является итальянская компания Continus-Propenzi. Помимо нее мировыми лидерами по производству литейно-прокатных установок являются компания Southwire (США), которая охватывает весь цикл производства до волочения проволоки, и компания SMS-Group (Германия) [18].

1.3.1. Общая схема технологического процесса получения деформированных полуфабрикатов

Согласно литературным источникам [18,19,98-99], схемы установок совмещенного литья и прокатки алюминиевых деформированных полуфабрикатов обозначенных фирм-производителей имеют принципиально одинаковые технологические узлы, отображенные на рисунке 1.8. Технологический процесс изготовления проволоки — это ряд последовательных операций, при осуществлении которых происходит уменьшение сечения заготовки и достигаются необходимые свойства проволоки.

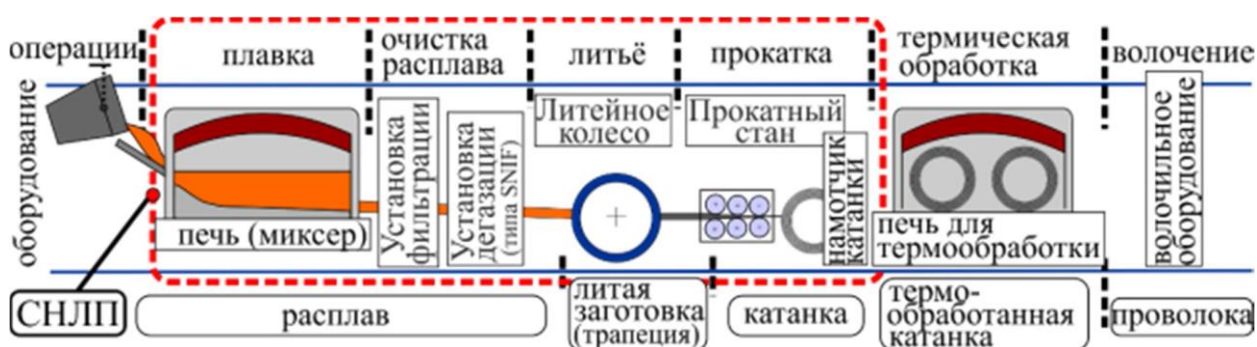


Рисунок 1.8. Принципиальная схема основных технологических этапов получения проволоки [98].

В технологическую линию (схему), приведенную на рисунке 1.8, входят печной участок, литейная машина, линия транспортировки литой заготовки к прокатному стану, прокатный стан, моталка – намотчик катанки, печи для термической обработки катанки и волочильное оборудование устанавливаются опционально, в зависимости от назначения и производителя линии. Назначение печного участка – подготовка к литью, его основная функция - обеспечение непрерывной подачи расплава в количестве, соответствующем мощности литейной машины. Данную задачу реализует стационарный отражательный миксер сопротивления, предназначенный для приёма, подготовки, выдержки и разлива расплава. Конструктивно миксер представляет собой корпус прямоугольной формы (кожух) выполненный из профильной и листовой стали, футерованный внутри огнеупорными материалами. Принцип его действия заключается в следующем: в рабочую зону миксера, в которой постоянно поддерживается заданная температура, из

разливочных ковшей через заливочный карман заливается жидкий расплав определённого химического состава, уровень расплава в миксере контролируется через форкамеру. После перемешивания расплава и снятия шлака, отбирается проба на химический анализ. После готовности расплава открывается рабочая лётка и расплав подаётся на кристаллизатор – литейную машину, предназначенную для получения исходной заготовки из жидкого алюминия – бесконечная алюминиевая лента трапецеидального сечения. При этом расплавленный металл может поступать по принципу вертикальной заливки, если в линии присутствует прокатный стан, или горизонтальной. После охлаждения и затвердевания металл в виде прутка поступает к правильному устройству через экстрактор и тянущие ролики, и с помощью намоточного устройства корзинного типа или в виде двойной моталки на выходе имеется бухта катанки. Данный метод используется при производстве в кабельной промышленности и имеющееся режущее устройство в виде летучих ножниц отрезают катанку для формирования бухты. Современные линии СЛИП оборудованы системами термической обработки заготовок, позволяющих проводить операции отжига и закалки для получения требуемых технологических и эксплуатационных характеристик деформированного полуфабриката. Для обеспечения надежной фильтрации металла в разливочной коробке предусмотрен фильтр из стекловолокна. В настоящее время используют установки, на которых получают катанку диаметром 9,5 мм или 7,6 мм [19].

1.3.2. Технологические особенности плавки и литья сплавов с добавкой циркония

Металлургические процессы в плавильной печи, связанные с нагревом и плавлением шихтовых материалов, растворением легирующих элементов и выравниванием химического состава плавки, нагревом расплава до заданной температуры, в основе своей включает перенос тепла и вещества. Этим процессам, происходящим в плавильной печи, сопутствует ряд других, объясняющихся взаимодействием металла с атмосферой и футеровкой печи, его насыщением водородом и загрязнениями твердыми неметаллическими включениями. Первые процессы относят к теплофизическим, а вторые классифицируют как физико-химические [82,102].

В ходе плавки сплавов на основе алюминия в атмосфере печи шихта, составленная из первичных материалов, отходов, лигатур, под действием подводимого к поверхности тепла, нагревается и при достижении температуры ликвидус начинает оплаваться, стекая в виде отдельных капель. В то же время тепло с поверхности шихтовых материалов проникает внутрь и с определенной скоростью прогревает шихту

по толщине. Когда температура внутренних слоев достигает температуры плавления, вся шихта расплавляется и заполняет объем ванны печи. При плавке алюминиевых сплавов с погружением шихтовых материалов в расплав одновременно с прогревом шихты осуществляется ее растворение в металле. Если температура плавления шихты ниже температуры расплава, то скорость плавления определяется скоростью подвода тепла к ее поверхности; в случае, если температура плавления шихтовых материалов выше температуры расплава, скорость растворения играет решающую роль.

Существенным фактором в ходе плавки, оказывающим влияние на технологию процесса, является процесс растворения легирующих элементов в алюминии. Здесь прослеживается тесная связь между типом диаграммы состояния и поведением металла при растворении. Так, по данным работ [29-31], взаимное растворение должно происходить без затруднений в системах алюминия с магнием, цинком, медью, которые относятся к системам эвтектического типа с относительно близкими точками плавления компонентов. Растворение элементов в алюминии для систем с перитектическим превращением особенно при больших разностях температур плавления, в частности для системы алюминий – цирконий, требует медленного проведения процесса плавки. Это объясняется большой величиной энергии связи в металлах [18,33,44]. Анализ экспериментальных данных позволил автору работы [103] сделать вывод о том, что разрушение кристаллической решетки твердых металлов и формирование новых связей с алюминием происходит быстрее, чем быстрее перенос частиц внутри расплава. Скорость растворения в этом случае лимитируется массопереносом вещества в расплаве и процесс растворения протекает в диффузионном режиме. Таким образом, при растворении тугоплавких элементов, к которым относится цирконий, в алюминии контролирующим фактором является коэффициент диффузии [20,29,103].

Согласно литературным источникам [18,102,104] в плавке Al-Zr сплавов на базе первичного алюминия марки А99 и технического алюминия марок А5Е и А7Е основным контролирующим фактором выступает температура ведения плавки, которая должна обеспечить растворение циркония, которое зависит от вида шихтовых материалов и способа введения легирующего элемента. В работе [18] проводился эксперимент по введению циркония в расплав различными лигатурами: йодидный цирконий, AlZr15 ГОСТ Р 53777-2010 и таблетированная лигатура 80% Zr (производства компании «НОЕСН», Германия). В ходе данного эксперимента наилучшим образом себя зарекомендовала лигатура AlZr15 ГОСТ Р 53777-2010, усвоение циркония из которой происходило быстрее, чем при введении других лигатур. Для обеспечения растворения

легирующего элемента при выборе температуры плавки в источнике [103] предлагается воспользоваться формулой $T_m = T_L + 30$, где $30\text{ }^\circ\text{C}$ – величина температурного запаса. В работе [18] для реализации заданной структуры в промышленных условиях предприятия ИрКАЗ на установке Continus-Properti предлагается формула для сплавов с содержанием циркония в концентрационном диапазоне 0,2-0,5 мас. %:

$$T_{\text{печи}} = 660 + 300 * C_{Zr} + \Delta T_1 + \Delta T_2 \quad (1.1)$$

где C_{Zr} - концентрация циркония в сплаве, ΔT_1 - падение температуры в металлопроводе на пути к кристаллизатору, ΔT_2 - минимальный запас.

При этом ΔT_1 величина постоянная и составляет $50\text{ }^\circ\text{C}$, ΔT_2 составляет $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Основным материалом для производства катанки на предприятии ИрКАЗ является жидкий алюминий-сырец, поступающий в разливочных ковшах из корпусов электролизного производства, который должен по химическому составу соответствовать предъявляемым требованиям [18,19].

Согласно проведенным исследованиям в работах [18,34,55,88,105], направленным на изучение формирования структурных составляющих термостойкого проводникового сплава в процессе кристаллизации и охлаждения от температуры солидуса до $20 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, при производстве катанки на установке непрерывного литья и прокатки на предприятии ИрКАЗ, в том числе с использованием моделирования указанных процессов в лабораторных условиях (на основании расчета среднего размера дендритной ячейки образца литой заготовки в виде трапеции и реализации данной размерности в условиях лаборатории), разработана температурно-технологическая схема производства катанки из термостойких проводниковых сплавов приведена на рисунках 1.9 и 1.10

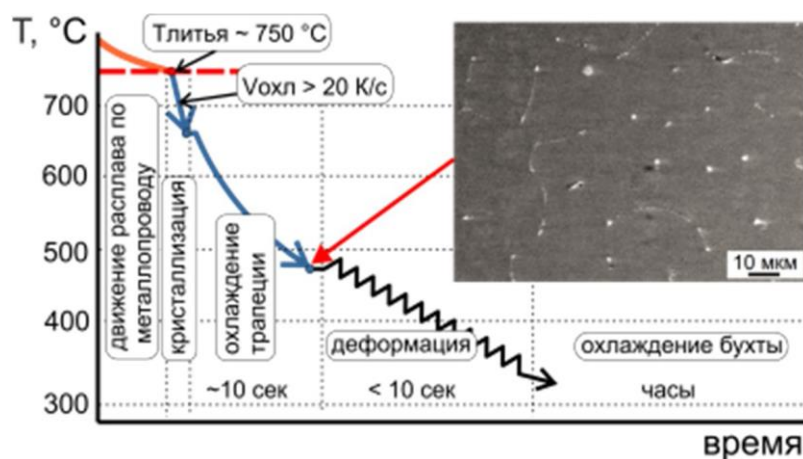


Рисунок 1.9. Температурно-технологическая схема получения катанки в условиях предприятия ИрКАЗ [18]

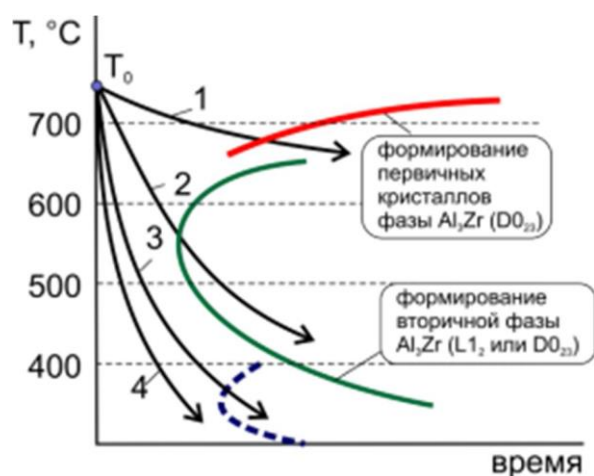


Рисунок 1.10. Схема влияния скорости охлаждения алюминиевого сплава, содержащего 0,2–0,3%Zr, на формирование литой структуры [18]

Литая заготовка в форме трапеции (рисунок 1.9), после формирования на колесе-кристаллизаторе, претерпевает охлаждение до 400-450 °С, после чего поступает в прокатные валки. Процесс деформации занимает менее 10 секунд и на выходе из прокатного стана температура катанки составляет около 300 °С, что говорит о том, что охлаждение в интервале температур 450-300 °С происходит со скоростью 15 °С/с, которая обеспечивает вхождение циркония в твердый раствор на основе алюминия при его содержании не более 0,3 мас. % в сплаве.

Представленные на рисунке 1.10 кривые охлаждения цирконий-содержащего сплава демонстрируют возможные варианты изменений фазового состава в процессе

охлаждения, при этом в промышленности может реализовываться вариант по кривой 3, которая демонстрирует вариант образования зон Гинье-Престона, которая отвечает более низким температурам. как известно из источников [18,95,103], а в лабораторных условиях предполагается реализация варианта по кривой 4, при котором при котором в процессе охлаждения катанки не происходит процесс выделения циркония из твердого раствора и не происходит образование зон Гинье-Престона. Указанные на рисунке 1.3.3 кривые охлаждения 1 и 2 принципиально возможны в лабораторных условиях, но в условиях промышленного производства скорости охлаждения, соответствующие данным кривым не реализуются. Указанные на рисунках 5 и 6 закономерности также соответствуют процессам кристаллизации термостойких проводниковых сплавов, содержащих цирконий и скандий [88-89,99].

1.3.3. Технологические особенности деформационно-термической обработки сплавов с добавкой циркония.

Одним из важнейших технологических этапов получения деформированных полуфабрикатов, обеспечивающих заданный комплекс физико-механических свойств конечного продукта, является деформационно-термическая обработка.

Согласно литературным источникам [19,22,24,34,39-40] именно на этой стадии происходит формирование структуры, обеспечивающей термостойкость сплавов за счет выделения в процессе термической обработки катанки метастабильных частиц фаз Al_3Zr . Также в процессе отжига происходит повышение удельной электрической проводимости за счет выделения циркония из твердого раствора алюминия [34-36,40,64,67].

Не менее важным этапом является деформационная обработка, ее режим. Как известно из [47,63,88], термическая обработка по указанным режимам приводит к снижению прочностных характеристик, определяющими расстояние между опорами линий электропередач, а высокая степень деформации ускоряет распад твердого раствора по цирконию. Поэтому задача заключается в оптимизации режимов термической и деформационной обработки, позволяющей достичь наилучшего сочетания свойств.

Результаты исследования совместного влияния концентрации Zr и режимов отжига на свойства алюминиевых полуфабрикатов, приведенные в научно-технической литературе [18,27,34,47,64,103], позволяют сделать следующие выводы: отжиг катанки с содержанием циркония в сплаве до 0,2% при температурах 300 - 450 °C приводит к сильному ее разупрочнению из-за полной рекристаллизации структуры; для сохранения

деформационного упрочнения после отжига при 300 °С достаточно 0,3% Zr, а разупрочнение такого сплава начинается с 350-400 °С; содержание Zr в пределах 0,4–0,6 % позволяет сохранять нерекристаллизованную структуру и деформационное упрочнение вплоть до 450 °С; удельное электросопротивление с ростом концентрации изменяется с 0,0280 Ом·мм²/м для сплава без Zr до 0,0375 Ом·мм²/м для сплава с 0,6% Zr, однако отжиг при температурах 300-450 °С позволяет нивелировать эти различия; отжиг сплава с 0,6% Zr при температуре свыше 450 °С нецелесообразен, так как приводит к одновременному снижению электропроводности и прочности. Таким образом, выбор концентрации циркония зависит от требуемой температуры эксплуатации проводов, регламентированной ИЕС 62004, ГОСТ Р МЭК 62004-2014 [4], например, если последняя составляет 200 °С, то достаточно 0,2% Zr.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Исходя из анализа литературных источников, в частности, задействованных концентрационных диапазонов термостойких проводниковых сплавов с добавкой циркония, для обеспечения термостойкости, удовлетворяющей требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014, целесообразно легирование сплавов добавкой циркония. С другой стороны, для снижения себестоимости производимой продукции внимания заслуживает оценка возможности расширения концентрационных диапазонов по железу и кремнию, как неизбежных примесей в алюминии, что позволит использовать для производства кабельной продукции вторичного сырья: лома и отходов групп А1, А2, А3 и А4 по ГОСТ Р 54564-2011.

2. Для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения с расширенным диапазоном концентраций по железу и кремнию ключевой стадией является деформационно-термическая обработка (ДТО), в процессе которой происходит формирование требуемого фазового состава и структуры. Поскольку эти параметры и их режим, в частности термической обработки, сильно зависят от концентраций вводимых легирующих элементов, данный аспект требует дополнительного исследования для нахождения оптимального соотношения, как концентраций (Fe, Si и Zr), так и параметров ДТО.

3. Наиболее благоприятным фазовыми составляющими для деформируемых низколегированных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr является полное связывание железа в эвтектические включения фазы Al_8Fe_2Si , а циркония в наночастицы метастабильной фазы Al_3Zr ($L1_2$). Для обеспечения данного фазового состава ключевыми факторами является обязательное условие растворения циркония в процессе плавки, избежание образования первичных кристаллов циркония в процессе литья и кристаллизации, что, в свою очередь, регулируется температурой литья и скоростью охлаждения.

4. При рассмотрении системы легирования Al-Cu-Mn-Zr-Si и физико-механических свойств деформированных полуфабрикатов из сплавов данной системы, можно сделать вывод о возможности дополнительного легирования железом и кремнием сплава повышенной прочности ALTEK с целью достижения возможности использования вторичного сырья для производства проводов электротехнического назначения повышенной прочности.

5. Перспективной добавкой для создания термостойких проводниковых алюминиевых сплавов представляется добавка кальция, который так же, как и железо практически не растворяется в твердом растворе алюминия, т.е. оказывает незначительное влияние на удельное электрическое сопротивление в малых количествах. В то же время данный элемент в присутствии железа и кремния ведет к образованию мелкодисперсной эвтектики, не снижающей технологичности при деформационной обработке, что заслуживает изучения вопроса оптимизации химического, фазового состава и режима деформационно-термической обработки сплавов системы Al-Fe-Si-Ca-Zr-Sc.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в настоящей работе являлись сплавы трех многокомпонентных систем Al-Fe-Si-Zr, Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr, Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc, ввиду чего целесообразным представляется раздельное рассмотрение в соответствующих разделах.

2.1.1 Объекты исследования системы легирования Al-1Fe-Si-Zr

Объектами исследования являлись экспериментальные алюминиевые сплавы системы Al-Fe-Si-Zr, содержащие 1 мас. % Fe, в виде литых заготовок (слитков), и деформированных полуфабрикатов (листы), полученные в лабораторных условиях. Химический расчетный состав экспериментальных сплавов рассматриваемой системы легирования приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Расчетный химический состав сплавов системы Al-Fe-Zr-Si

Обозначение	Содержание компонента в сплаве, мас. %			
	Zr	Si	Fe	Al
1Fe	0,00	0,00	1,00	Основа
1Fe0.6Zr	0,60	0,00	1,00	Основа
1Fe1Si	0,00	1,00	1,00	Основа
1Fe0.3Zr	0,30	0,00	1,00	Основа
1Fe0.5Si	0,00	0,50	1,00	Основа
1Fe0.3Zr0.5Si	0,30	0,50	1,00	Основа
1Fe0.15Zr	0,15	0,00	1,00	Основа
1Fe0.45Zr	0,45	0,00	1,00	Основа
1Fe0.25Si	0,00	0,25	1,00	Основа
1Fe0.75Si	0,00	0,75	1,00	Основа
1Fe0.45Zr0.25Si	0,45	0,25	1,00	Основа
1Fe0.15Zr0.75Si	0,15	0,75	1,00	Основа
1Fe0.15Zr0.25Si	0,15	0,25	1,00	Основа
1Fe0.3Zr0.25Si	0,30	0,25	1,00	Основа
1Fe0.15Zr0.5Si	0,15	0,50	1,00	Основа
1Fe0.6Zr1Si	0,60	1,00	1,00	Основа
1Fe0.45Zr1Si	0,45	1,00	1,00	Основа
1Fe0.3Zr1Si	0,30	1,00	1,00	Основа
1Fe0.45Zr0.75Si	0,45	0,75	1,00	Основа
1Fe0.6Zr0.5Si	0,60	0,50	1,00	Основа

Фактический химический состав приведен в соответствующем разделе экспериментальных исследований в главе 4.

2.1.2 Объекты исследования системы легирования Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr

Объектами исследования рассматриваемой системы легирования являлись экспериментальные алюминиевые сплавы в виде литых заготовок (слитков), и деформированных полуфабрикатов (прутки), полученные в лабораторных условиях.

Химический состав экспериментальных сплавов рассматриваемой системы легирования приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Химический состав сплавов системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr

Обозначение	Содержание, мас. %					
	Cu	Mn	Fe	Zr	Si	Al
ALTEK-Fe	1,2	1,3	0,5	0,4	0,2	Основа
ALTEK-BL	1,0	1,0	0,4	0,4	0,4	
ALTEK-CL	2,0	1,7	0,3	0,3	0,1	

2.1.3. Объекты исследования системы легирования Al-Fe-Si-Ca-Zr-Sc

Объектом исследования рассматриваемой системы легирования являлся экспериментальный алюминиевый сплав в виде литых заготовок (слитков), и деформированных полуфабрикатов (листы), полученных в лабораторных условиях. Химический состав экспериментального сплава рассматриваемой системы легирования приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Химический состав сплавов системы Al-Fe-Si-Ca-Zr-Sc

Обозначение	Содержание, мас. %					
	Fe	Si	Ca	Zr	Sc	Al
АЖК	0,5	0,2	0,5	0,2	0,1	Основа

2.2. Методика плавки и деформационно-термической обработки

Образцы экспериментальных сплавов систем легирования Al-Fe-Zr-Si, Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr, Al-Fe-Si-Ca-Zr-Sc приготавливались в печи сопротивления РТ 90/13 (фирма LAC), приведенной на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1. Плавильная печь сопротивления LAC РТ 90/13

Порядок формирования плавки экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr приведен в таблице 2.4.

Выплавка и литье двадцати экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr происходила в температурном диапазоне 750-950 °С. Нижняя граница температурного диапазона отвечает химическим составам сплавов без добавки циркония, верхняя – сплавам с максимальной концентрацией циркония в сплаве (0,6 мас. %).

Порядок формирования плавки сплавов системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr ALTEK-Fe и ALTEK-CL приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.4. Порядок проведения плавки экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

№	Наименование операции	Наименование сырья, содержащего легирующий компонент	Время выдержки
1	Плавка		
1.1	Расплавление алюминия и алюминиевого сплава	Алюминий марки не ниже А85 по ГОСТ 11069-2001, Сплав АК12пч по ГОСТ 1583-93	-
1.2	Ввод лигатур	Лигатура AlFe10(A) по ГОСТ Р 53777-2010, Лигатура AlZr15 по ГОСТ Р 53777-2010	До полного растворения
2	Рафинирование	Введение гексахлорэтана с помощью «колокольчика»	5 минут после прекращения выделения газов из расплава

Таблица 2.5. Порядок формирования плавки экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr

№	Наименование операции	Наименование сырья, содержащего легирующий компонент	Время выдержки	Температура расплава, °С
1	Плавка			
1.1	Расплавление алюминия и алюминиевого сплава	Алюминий марки не ниже А85 по ГОСТ 11069-2001, Сплав АК12пч по ГОСТ 1583-93	-	800 ±10
1.2	Ввод лигатур	Медь катодная марки М0 Лигатура AlMn10(А) по ГОСТ Р 53777-2010, Лигатура AlFe10(А) по ГОСТ Р 53777-2010, Лигатура AlZr15 по ГОСТ Р 53777-2010.	До полного растворения	800 ±10
2	Рафинирование	Введение гексахлорэтана с помощью «колокольчика»	5 минут после прекращения выделения газов из расплава	800 ±10

Выплавка экспериментального сплава ALTEK-BL Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr системы происходила на основе баночного лома, полученного на предприятии ОАО «ЗАС».

Порядок формирования плавки экспериментального сплава системы Al-Fe-Ca-Si-Zr-Sc отобран в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Порядок проведения плавки экспериментального сплава системы Al-Fe-Ca-Si-Zr-Sc.

№	Наименование операции	Наименование сырья, содержащего легирующий компонент	Время выдержки	Температура расплава, °С
1	Плавка			
1.1	Расплавление алюминия и алюминиевого сплава	Алюминий марки не ниже А85 по ГОСТ 11069-2001, Сплав АК12пч по ГОСТ 1583-93	-	790 ±10
1.2	Ввод лигатур	Лигатура AlFe10(A) по ГОСТ Р 53777-2010, Лигатура AlZr15 по ГОСТ Р 53777-2010, Лигатура AlSc2 (A) по ГОСТ Р 53777-2010	До полного растворения	790 ±10
1.3	Введение первичных материалов	Кальций металлический по ТУ 083.5.314-94	До полного растворения	790 ±10
2	Рафинирование	Введение гексахлорэтана с помощью «колокольчика»	5 минут после прекращения выделения газов из расплава	790 ±10

Литье экспериментальных сплавов в лабораторных условиях обозначенных систем легирования осуществлялось в графитовые изложницы различного сечения (10x40 мм, 15x60 мм) при температуре формы 30±10 °С, что обеспечило размер дендритной ячейки, соответствующий размеру дендритной ячейки литой заготовки, получаемой при скорости охлаждения при литье на промышленной установке [18,34]. Внешний вид форм приведен на рисунке 2.2. Также отливались цилиндрические слитки диаметром 60 мм, полученные литьем в алюминиевый кокиль при температуре формы 30±10 °С, что обеспечило скорость охлаждения в интервале кристаллизации не менее 15 °С/с.

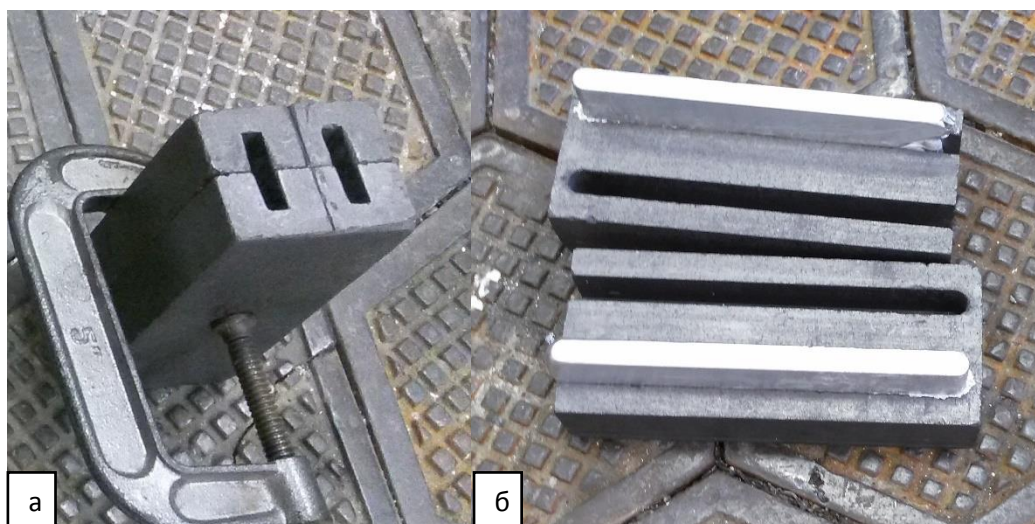


Рисунок 2.2. Внешний вид графитовой формы: (а) 10x40x200 мм, (б) 15x60x200 мм.

Деформированные полуфабрикаты (листы) получали из вырезанных донных частей плоских слитков на лабораторных вальцах ВЭМ-3СМ, внешний вид которых приведен на рисунке 2.3. Линейная скорость прокатки составляла 3,85 м/мин. Степень обжатия составляла от 87% до 93% для плоских деформированных экспериментальных образцов с начальной толщиной от 15 мм и 10 мм. Помимо холодной прокатки слитков использовалась прокатка с предварительным нагревом на прокатном стане ДУО210 при следующих технологических условиях: температура нагрева 350 °С в течение 1 часа, линейная скорость деформации – 6м/мин, скорость вращения валков 20 об/мин, относительная степень обжатия 87% для слитков сечение 15x30 мм.



Рисунок 2.3. Вальцы ВЭМ-3СМ (напольные)

Деформированные полуфабрикаты (прутки диаметром 12 и 9 мм) получали радиально-сдвиговой прокаткой (РСП) на прокатном стане РСП1030 из полученных литых заготовок (цилиндров диаметром 60 мм) при следующих технологических условиях: температура прокатки составляла 350 °С с выдержкой в течение 1 часа, скорость вращения валков - 90 об/мин, относительная степень деформации 80%. Дальнейшее волочение проволоки производилось с помощью фильеры до диаметра 1 мм при исходной площади поперечного сечения проволоки 4 мм².

Полученные литые и плоские холоднодеформированные экспериментальные образцы подвергались термической обработке в муфельной печи с электронным терморегулятором SNOL 8,2/1100 с точностью поддержания температуры 5 К по технологическим режимам, приведенным в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Режимы термической обработки (отжига) экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr и Al-Fe-Ca-Si-Zr-Sc

№ п/п	Обозначение	Режим отжига
1	T200	200 °С, 3 ч
2	T250	T200 + 250 °С, 3 ч
3	T300	T250 + 300 °С, 3 ч
4	T350	T300 + 350 °С, 3 ч
5	T400	T350 + 400 °С, 3 ч
6	T450	T400 + 450 °С, 3 ч
7	T500	T450 + 500 °С, 3 ч
8	T550	T500 + 550 °С, 3 ч
9	T600	T550 + 600 °С, 3 ч

2.3. Методики исследования физико-механических свойств образцов экспериментальных сплавов

2.3.1. Определение механических свойств

Наибольшее распространение получило измерение твердости вдавливанием. В результате вдавливания с достаточно большой нагрузкой поверхностные слои металла, находящиеся под наконечником и вблизи него, пластически деформируются. После снятия нагрузки остается отпечаток. Особенность происходящей при этом деформации

заключается в том, что она протекает только в небольшом объеме, окруженном недеформированным металлом. В таких условиях испытания, близких к всестороннему неравномерному сжатию, возникают главным образом касательные напряжения, а доля растягивающих напряжений незначительна по сравнению с получаемыми при других видах механических испытаний (на растяжение, изгиб, кручение, сжатие).

Преимущества измерения твердости следующие [107]:

1. Между твердостью пластичных металлов, определяемой способом вдавливания, и другими механическими свойствами (главным образом пределом прочности), существует количественная зависимость.

2. Измерение твердости по технике выполнения значительно проще, чем определение прочности, пластичности и вязкости. Испытания твердости не требуют изготовления специальных образцов и выполняются непосредственно на проверяемых деталях после зачистки на поверхности ровной горизонтальной площадки.

3. Измерение твердости обычно не влечет за собой разрушения проверяемого образца и после измерения его можно использовать в дальнейших исследованиях.

Измерение твердости экспериментальных образцов в настоящей работе происходило методами Виккерса и Бринелля. Измерение твердости по методу Бринелля основано на вдавливании в испытуемое изделие стального закаленного шарика определенного диаметра, под действием заданной нагрузки в течение определенного времени. Проведение испытаний, методику измерений диаметра отпечатка, а также погрешность измерений диаметра отпечатка регламентирует ГОСТ 9012-59 [108]. Измерение твердости по методу Виккерса основано на вдавливании четырехгранной алмазной пирамиды с углом между гранями 136° под действием определенной нагрузки, поддержании постоянства приложенной нагрузки в течение установленного времени и измерении диагоналей отпечатка, оставшихся на поверхности образца после снятия нагрузки. Расстояние между центрами отпечатка и краем образца или краем соседнего отпечатка должно быть не менее 2,5 длины диагонали отпечатка [109]. Проведение испытаний, обработку результатов измерений, а также погрешность измерений диагоналей отпечатка регламентирует ГОСТ 2999-75.

Основные требования, предъявляемые к измерению твердости по методу Бринелля, Виккерса [108,109]:

1. температура измеряемого металла (20 ± 10) °С;
2. при измерении твердости должна быть обеспечена перпендикулярность приложения действующего усилия к поверхности образца или детали;

3. поверхность испытуемого образца должна быть свободна от окалины, масла, краски, окисных пленок и других посторонних веществ;

4. поверхность испытуемого образца обрабатывается в виде плоскости так, чтобы края отпечатка были достаточно отчётливы для измерения его размера с требуемой точностью;

5. при подготовке поверхности испытуемого образца необходимо принять меры предосторожности против возможного изменения твёрдости испытываемого образца вследствие нагрева или наклепа поверхности в результате механической обработки;

6. толщина испытуемого образца должна быть не меньше восьмикратной глубины отпечатка по методу Бринелля, и превышать диагональ отпечатка в полтора раза при проведении испытаний по методу Виккерса.

Существуют требования к шероховатости поверхности испытуемого образца, которые должны быть не более 2,5 мкм при контроле по методу Бринелля и не более 0,16 мкм при контроле по методу Виккерса.

Для проведения испытаний образцов в виде плоских слитков с размерами 10x40x200 мм был выбран метод измерения твердости по Бринеллю. Данный метод наиболее удобен при проведении испытаний и не требует специальной подготовки литых образцов, кроме зачистки поверхности. Материал образцов не является высокопрочным, что, в свою очередь, не обязывает к использованию метода Роквелла, дающим сравнительную твердость. Метод Виккерса был применен для тонколистовых материалов толщиной до 2 мм.

Измерения проводились на универсальном стационарном твердомере Wilson Wolpert 930 M, изображенном на рисунке 2.4 (а). При проведении измерений по методу Бринелля заданы следующие параметры: шарик стальной – 2,5 мм, нагрузка – 31,25 Н, время выдержки – 15 с. При проведении испытаний по методу Виккерса нагрузка составляет 5кгс, что эквивалентно 49 Н, при времени выдержки 15 с. Поверхность каждого образца предварительно зачищалась: шероховатость Ra не более 2.5 мкм по методу Бринелля, и не более 0,16 мкм по ГОСТ 2789-73 по методу Виккерса. Экспериментальные образцы имели плоскопараллельные грани, для устойчивого положения на опорном столике и соблюдении методики проведения испытаний.



Рисунок 2.4. Оборудование для проведения механических испытаний: (а) универсальный стационарный твердомер Wilson Wolpert 930 M, (б) универсальная испытательная машина ZwickZ250

Для определения механических свойств деформированных полуфабрикатов (листов, катанки, проволоки): временного сопротивления (σ_b), относительного удлинения (δ), предела текучести ($\sigma_{0,2}$), модуля Юнга (E) – применялись методики испытаний на одноосное растяжение, регламентированные ГОСТ 1497-84, ГОСТ 11701-84, ГОСТ 10446-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Zwick Z250, внешний вид которой приведен на рисунке 2.4 (б).

2.3.2. Определение величины удельного электросопротивления

В качестве метода измерения удельного электросопротивления (УЭС) был выбран метод вихревых токов (электромагнитный контроль). Данный метод был выбран в силу простоты методики измерений и более высокой точности результатов по сравнению с прямым методом.

Значения электрической проводимости определялись на исследуемых образцах методом вихревых токов на структуроскопе ВЭ-26НП, изображенном на рисунке 2.5., а

затем полученные результаты пересчитывались в удельное электросопротивление, поскольку удельное электросопротивление представляет собой величину, обратную удельной электропроводности.



Рисунок 2.5. Структуроскоп ВЭ-26НП

Параметр шероховатости контролируемой поверхности R_z составлял не более 40 мкм по ГОСТ 2789-73. Калибровка прибора происходила по встроенным эталонам и температурному коэффициенту удельной электрической проводимости. Кроме этого в качестве эталона использовались образцы алюминия марок А99 и А5Е. Методика проведения эксперимента регламентируется по ГОСТ 27333-87 [110].

2.4. Методики проведения структурного анализа

Для проведения структурного анализа были выбраны следующие виды анализа: световая микроскопия (СМ), электронная сканирующая микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Данные методы позволили исследовать закономерности образования структурных составляющих и проанализировать химический состав в микрообъемах экспериментальных образцов исследуемых систем легирования.

2.4.1. Световая микроскопия.

Данная методика исследования структуры применялась в целях первичного анализа полученных образцов литых заготовок (слитков различного сечения) на отсутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr ($D0_{23}$). Микроструктура изучалась на

металлографическом микроскопе Axio Observer MAT, изображение которого приведено на рисунке 2.6. Принцип работы такого прибора основан системе работы в отраженном электрическом свете, и общая схема устройства состоит из осветительной, оптической и механической систем. Отдельного внимания заслуживает разрешающая способность световых микроскопов, поскольку металлографические микроскопы имеют максимальное увеличение при визуальном наблюдении не более 1500 крат, что определяется разрешающей способностью человеческого глаза.



Рисунок 2.6. Световой микроскоп Axio Observer MAT

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия.

Сущность метода сканирующей (растровой) электронной микроскопии заключается в зондировании поверхности анализируемого образца электронным зондом – тонко сфокусированным с диаметром до 5-10 нм пучком электронов [111]. В результате взаимодействия электронов зонда с участком поверхности образца возникают потоки электронов. Для получения изображения поверхности образца в сканирующей электронной микроскопии используют следующие потоки электронов: отраженные, вторичные, поглощенные. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является возможность формирования композиционного контраста, поскольку она зависит от атомного номера [112]. Если атомный номер в точке взаимодействия материала и первичного пучка электронов мал, то в результате образуется меньшее количество отраженных электронов с меньшим запасом энергии. Если первичный пучок попадает в область, содержащую концентрацию элементов с большим атомным номером, то большее число электронов отражается от тяжелых атомов, и потеря энергии при их движении к

поверхности меньше [112]. Данные закономерности позволили использовать сканирующую электронную микроскопию для выявления в структуре первичных кристаллов фазы Al_3Zr , поскольку цирконий обладает большой атомной разницей по сравнению с матричным раствором алюминия, а также идентификации железосодержащих включений.

Отличительной особенностью рассматриваемого метода микроскопии является возможность микроанализа химического состава, позволяющего идентифицировать структурные составляющие в микро масштабе, проводить оценку распределения примесей и легирующих элементов в литом и деформированном состоянии, проводить локальный элементный анализ в объемах различных фаз. Принцип, на котором основан микрозондовый анализ, состоит в использовании спектра характеристических рентгеновских лучей, которые возбуждаются в изучаемых образцах при бомбардировке сфокусированным и ускоренным электрическим полем электронов. Фокусировка пучка электронов осуществляется электронно-оптической системой микроскопа, которая состоит из электронной пушки триодного типа с вольфрамовой нитью (катода) - источника электронов; электромагнитных линз, предназначенных для управления электронным пучком; системы диафрагм для уменьшения диаметра электронного пучка до 0,1 мкм. При этом ускоряющее напряжение может плавно или ступенчато изменяться от 5 до 50 кВ [111]. Характеристический рентгеновский спектр возникает при резонансном поглощении энергии излучения, идущей на удаление электронов с электронных уровней. Точность количественного микроанализа определяется точностью расчёта поправок, инструментальных ошибок. Точность расчёта поправок для большинства определяемых элементов, за исключением лёгких, составляет 2-5% [112]. Данный метод позволил проанализировать состав твердого раствора (Al), идентифицировать структурные составляющие.

Микроструктура литых образцов и образцов после термической обработки изучалась на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 150¹³ X-act производства Oxford Instruments с детектором X-act ADD активной площадью 10 мм², и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава и карт распределения элементов. Внешний вид микроскопа приведен на рисунке 2.7. Разрешение микроскопа в режиме высокого вакуума для отраженных электронов составляет 3,5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ.



Рисунок 2.7. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH

Объектами исследования для световой и электронной сканирующей микроскопии служили шлифы, вырезанные из центральной части литых и деформированных образцов. Для приготовления шлифов использовалась как механическая, так и электролитическая полировка. Для электролитической полировки использовался электролит, содержащий: 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина при постоянном напряжении 12,5 В. Очистку образцов от загрязнений осуществляли с помощью различных растворителей в ультразвуковой камере в сочетании с осторожной механической очисткой.

2.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет проводить исследования микроструктуры при высоком разрешении как в объеме образца, так и в его приповерхностном слое, анализировать элементарные дефекты кристаллографического строения (дислокации, дефекты упаковки), дефекты объемного строения (границы зерен и субзерен), а также образования микро- и наночастиц (поры и выделения в гетерогенных сплавах). Важной особенностью данного метода является возможность сопоставления полученного изображения микроструктуры анализируемого образца с картиной дифракции электронов.

Просвечивающие микроскопы, обладая энергией зонда (пучка электронов) в диапазоне от 100 до 400 кэВ [112], представляют собой класс приборов, изображение в которых формируется проходящим электронным пучком за счет его взаимодействия с атомами твердого тела. Для металлофизических исследований используют микроскопы с

ускоряющим напряжением 100-200 кэВ, позволяющие анализировать объекты толщиной 0,1-0,4 мм, при этом предельная толщина зависит от атомной массы материала. Просвечивающий электронный микроскоп имеет сложную оптическую систему, которая состоит из четырех парных электромагнитных линз: конденсорные, объективные, промежуточные и проекционные. Конденсорные линзы отвечают за формирование первичного параллельного пучка электронов, который попадает на образец. Прошедшие через образец электроны попадают на объективную линзу, отвечающую за формирование первичного изображения с небольшим (около 50 крат) увеличением. При этом часть рассеянных электронов, прошедших сквозь образец фокусируется объективной линзой в ее задней фокальной плоскости в виде картины дифракции. Промежуточная линза обеспечивает два режима работы микроскопа в зависимости от тока линзы: получение изображения и формирование дифракционной картины. Проекционные линзы используются для вывода изображения на сторонние мультимедийные устройства. Различают два режима изображения, получение которых регулирует апертурная диафрагма: светлопольное, которое формируется прямым пучком электронов, и темнопольное, которое формируется дифрагированным пучком. Дифракционная картина (электронограмма) представляет собой совокупность упорядоченно расположенных дифракционных пятен (рефлексов), которые определяются расположением атомов в анализируемом образце. По величинам и по расположению рефлексов определяют элементарную ячейку кристалла [113].

Линзы характеризуются предельной разрешающей способностью, которая определяется их дифракционными свойствами – наименьшим расстоянием между двумя точками объекта, при котором в изображении они разрешаются как две отдельные, и глубиной резкости, которая характеризует величину смещения анализируемого образца вдоль оптической оси. Помимо дифракционных ограничений разрешающую способность линз ограничивают оптические aberrации, среди которых в просвечивающей электронной микроскопии выделяют сферическую aberrацию и астигматизм. Сферическая aberrация - главный дефект объективных линз, обусловлена тем, что пучки электронов, проходящие через участки линзы, расположенных на различных расстояниях от оптической оси, фокусируются на различных расстояниях от центра линзы (отличия в фокусном расстоянии). Астигматизм обусловлен нарушением осевой симметрии линзы, что связано со сложностью ее изготовления [112,113].

Анализ тонкой структуры образцов экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 в

аналитической конфигурации с ускоряющим напряжением 120 кВ, разрешением по точкам $3,8 \text{ \AA}$ и по линиям 2 \AA . В качестве источника электронов в данном приборе задействован катод из гексаборида лантана (LaB_6). Минимальный диаметр электронного пучка составляет 50 нм, что позволяет в микролучевом режиме получать дифракционную картину с области примерно такого же диаметра. Наклон гониометрического столика позволяет наклонять образец по оси X $\pm 25^\circ$. Внешний вид микроскопа приведен на рисунке 2.8. Получение светлопольных и темнопольных изображений позволило проводить морфологический анализ, определять качественные характеристики структуры. Получение картины дифракции позволило идентифицировать наличие в структуре включений наноразмерной фазы Al_3Zr модификации L1₂.



Рисунок 2.8. Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 1400

Объектами исследования в просвечивающей электронной микроскопии являлись фольги, изготовленные из образцов экспериментальных сплавов, механическим утонением до толщины 100-200 мкм. Из фольг вырезались диски диаметром 3 мм, после чего происходило окончательное утонение полученной пластинки электролитическим

полированием в 30%-ном растворе HNO_3 в метаноле при температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$ и напряжении 17-19 В.

2.5. Методика проведения химического анализа

Методы эмиссионного спектрального анализа общего химического состава основаны на анализе видимой и ультрафиолетовой части спектра электромагнитного излучения, возбуждаемого атомами контролируемого сплава. При количественном анализе определяется, собственно, концентрация элемента; такой метод обеспечивает наибольшую точность. Анализ проводился на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460, изображенном на рисунке 2.9.

Методика проведения анализа регламентируется ГОСТ 7727-81. Для анализа использовались образцы после заточки: прутки круглого или кварцевого сечения диаметром от 5 до 50 мм, длиной 30-100 мм, толщиной не менее 5 мм. Обыскиваемая поверхность образцов затачивалась на плоскость механической обработкой [114]. Параметр шероховатости R_z составлял не более 20 мкм по ГОСТ 2789-73.



Рисунок 2.9. Оптико-эмиссионный спектрометр ARL 4460

2.6. Методика расчета фазового состава сплава

Метод CALPHAD объединяет всю экспериментальную информацию о фазовых равновесиях в системе и всю термодинамическую информацию, полученную при проведении термохимических и теплофизических исследований [115]. Затем набор термодинамических свойств каждой фазы описывается математической моделью, содержащей настраиваемые параметры. Параметры вычисляются оптимизацией - подгонкой модели под всю информацию, включая сосуществующие фазы. После этого возможен пересчёт фазовой диаграммы и термодинамических свойств составляющих систему фаз. Концепция метода CALPHAD состоит как в получении непротиворечивого описания фазовой диаграммы, так и в достоверном предсказании множества стабильных фаз и их термодинамических свойств в тех областях фазовой диаграммы, где отсутствует экспериментальная информация, а также метастабильных состояний путём моделирования фазовых превращений. Задача сводится к поиску наименьшего интервала кристаллизации путём изменения химического состава сплава в заданных пределах.

Расчет и оптимизация состава производилось при помощи программного продукта Thermo-Calc. Программа Thermo-Calc строит диаграммы состояния на основании зависимости химических потенциалов от температуры. Решается уравнение минимума свободной энергии для всех фаз с учётом энергии смешения. Основа расчетов - это термодинамические потенциалы имеющихся в базе фаз. Фазы можно включать и исключать из расчёта. Далее составляется система уравнений всех фаз, но поскольку это уже смесь, то имеется энергия их смешения. Такой подход часто называют методом CALPHAD.

Для проведения расчетов фазового состава, состава фаз и растворимости элементов в структурных составляющих были задействованы база данных TTAL5.

3. АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

Из анализа литературных источников (см. в главе 1) выявлена возможность расширения концентрационного предела по основным примесям алюминия - железа и кремния, в проводниковых термостойких алюмо-циркониевых сплавах с целью расширения перечня типов шихтовых материалов, что позволит использовать в промышленных условиях для получения деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения лом и отходы ГОСТ Р 54564-2011 групп А1, А2, А3, А4 (в виде строительных профилей и конструкций из сплавов 6063 и 6061) при сохранении технологических и эксплуатационных свойств материалов.

Для получения в структуре сплавов фазового состава, обеспечивающего заданный комплекс условий и характеристик, необходимо моделирование фазового состава и расчет основных количественных характеристик, позволяющих оценить влияние легирующих элементов и температурного параметра на фазовый состав и, частично, на структуру [65,73,103,104].

Для материалов повышенной прочности, согласно данным, приведенным в литературном обзоре, перспективной представляется система Al-Cu-Mn-Zr (АЛТЭК) [54,97], дополнительно легированная добавками железа и кремния. Легирующие компоненты данной системы также позволят использовать в качестве шихтовых материалов для производства проводниковых деформированных полуфабрикатов вторичное сырье. Однако обеспечение благоприятного фазового состава также требует предварительного моделирования.

Обоснование возможности использования добавки кальция в проводниковых сплавах (в частности, для минимизации легированности (Al) и связывания железа в фазу с благоприятной морфологией) также требует предварительного моделирования.

Результаты количественного и качественного анализа по каждой системе приведены в соответствующих разделах.

3.1. Расчетный количественный анализ системы Al-Fe-Si-Zr

Согласно литературным источникам [33,44] цирконий в низколегированных алюминиевых сплавах не образует соединений ни с кремнием, ни с железом. С другой стороны, анализ системы Al-Fe-Si показал, что данная тройная система, несмотря на

большое количество исследований, остается сложной, ввиду высокой степени зависимости изменения фазового состава от скорости кристаллизации за счет сдвига полей первичной кристаллизации фаз [30]. В наибольшей степени это относится к области низколегированных сплавов, которые и являются объектом изучения.

Исходя из анализа литературных данных установлено, что максимальное содержание железа в промышленных проводниковых сплавах составляет 1 мас. % в сплаве 8176 по ASTM В 800 [116]. Максимальное содержание кремния, исходя из предельной концентрации кремния в сплаве 6201, составляет также около 1 мас. % [33]. Следует отметить, что при таких концентрациях Fe и Si невозможно получение структуры без фаз кристаллизационного происхождения [30]. Концентрационный диапазон по цирконию был выбран исходя из данных в литературных источниках [18], в которых указано, что при концентрации Zr свыше 0,6 мас. % температура плавки и литья должна быть выше 900 °С, что является пределом возможностей для производства проводниковых сплавов как в виде катанки, так и в виде слитков при существующем уровне технологического оборудования. Основываясь на описанных аспектах о химическом составе проводниковых алюминиевых сплавов для оптимизации фазового состава термически стабильных алюминиевых сплавов был выбран концентрационный диапазон химических элементов, отвечающий следующим условиям, приведенным в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Диапазон концентраций химических элементов известных проводниковых сплавов

Массовая доля, %	Химический элемент компонент сплава			
	Алюминий	Железо	Кремний	Цирконий
Максимум	Основа	1,00	1,00	0,60
Минимум	Основа	0,08	0,06	0,00

Исходя из данных литературного анализа в главе 1 установлено, что благоприятная морфология тройного соединения Al_3Fe_2Si образуется при определенном соотношении железа к кремнию ($Fe > Si$). Поэтому для практической реализации была выбрана следующая последовательность моделирования фазового состава перспективных проводниковых сплавов:

- моделирование фазового состава с шагом 0,25 мас. % по кремнию и 0,15 мас. % по цирконию для обеспечения возможности использования полученных результатов в производстве;

- моделирование осуществляется во всем температурном диапазоне для последующего обоснования режимов деформационно-термической обработки.

Одной из задач моделирования являлось обнаружение областей концентраций химических элементов, при которой в структуре образуется фаза Al_8Fe_2Si , и не образуются фазы $Al_3Fe(Al_6Fe)$, Al_5FeSi , (Si).

При моделировании при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ исходили из того, что в процессе отжига образуется метастабильная фаза $Al_3Zr(L1_2)$ (т.е. фаза $Al_3Zr(D0_{23})$ стабильной модификации исключается из расчета).

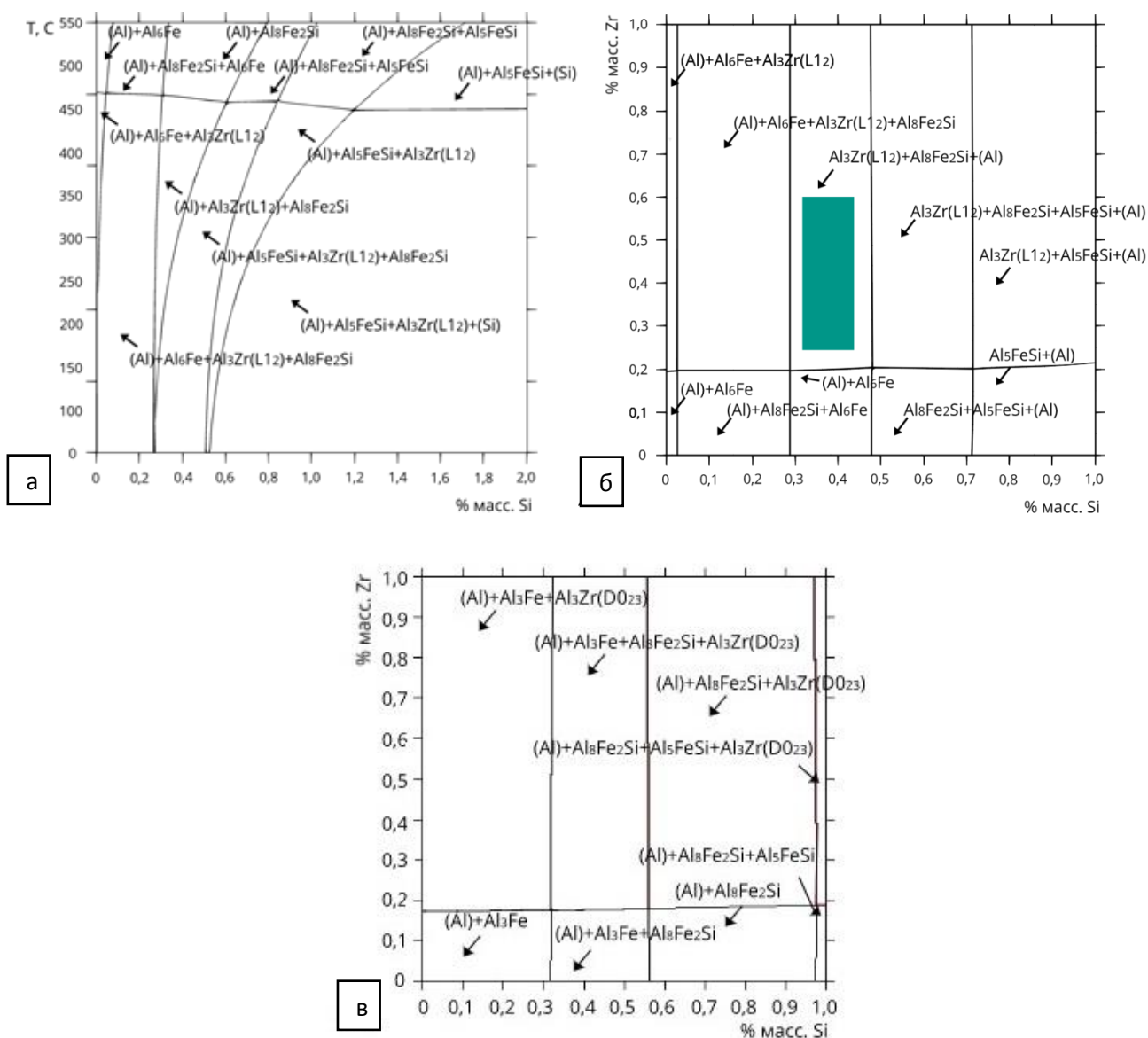


Рисунок 3.1. Система Al-1%Fe-Si-Zr:

- (а) политермическое сечение при 0,3% Zr с переменным содержанием кремния,
- (б) изотермическое сечение при $450\text{ }^\circ\text{C}$, (в) изотермическое сечение при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Анализ политермического разреза, приведенного на рисунке 3.1 (а) показывает, что наиболее благоприятная структура в сплавах системы Al-Fe-Si-Zr при 1% Fe и 0,3% Zr реализуется при концентрации кремния около 0,25%. В этом случае при эксплуатации проволоки при температуре свыше 230 °С в структуре сплава должны отсутствовать частицы фаз $Al_3Fe(Al_6Fe)$, Al_5FeSi , (Si), так как все количество железа должно быть связано в фазу Al_8Fe_2Si . Оптимальная область концентраций Si и Zr при 450 °С (эта температура отвечает пределу температуры отжига катанки [18,64]) показана на рисунке 3.1 (б). В сплавах данной области предполагается присутствие циркония в виде фазы Al_3Zr ($L1_2$), а железа – Al_8Fe_2Si . При более низких температурах происходит сдвиг фазовых областей в сторону меньших концентраций кремния. При более высоких температурах, когда диффузия элементов рассматриваемой четверной системой становится достаточной для достижения равновесия [30,33,103], следует ожидать появления стабильных фаз Al_3Fe и Al_3Zr ($D0_{23}$), что отражено на рисунке 3.1 (в).

В целях проверки результатов моделирования фазового состава для экспериментального изучения было выбрано 20 сплавов, химический состав которых приведен на рисунке 3.2. При выборе сплавов 1-15 исходили из дальнейшего построения модели методом симплекс-планирования (модель полной четвертой степени).

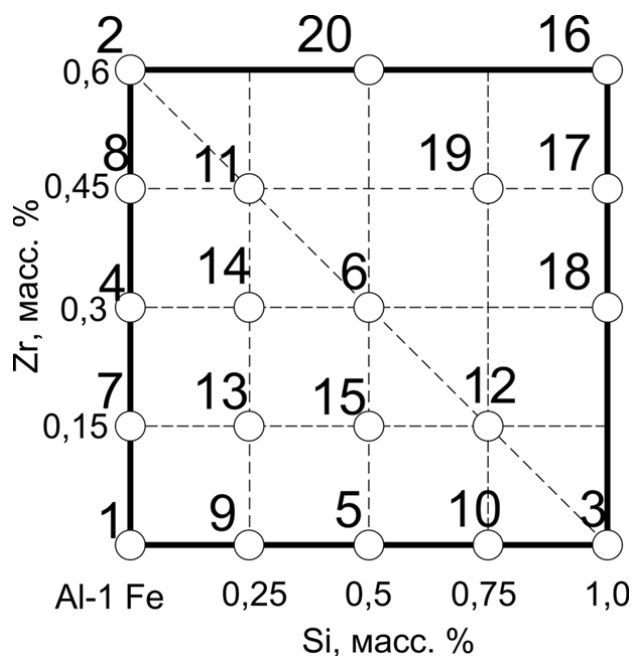


Рисунок 3.2. Химический состав экспериментальных сплавов

Как известно, основными характеристиками проводниковых материалов являются электрическое сопротивление, механическая прочность, пластичность и технологичность

при обработке давлением. Механические характеристики литых заготовок и деформированных полуфабрикатов будут рассмотрены в главе 5 настоящей работы. Электропроводность же зависит от искажения кристаллической решетки проводникового сплава, которая в свою очередь зависит как от структурных изменений в сплавах, наличия дефектов в структуре (вакансий, дислокаций), движения атомов вследствие тепловых колебаний, так и от внедрения инородных атомов, то есть во многом зависит от степени легированности матричного твердого раствора [20,27]. Такой механизм зависимости объясняется связью межатомных расстояний легирующих элементов и матрицы, видом межфазной связи.

В целях количественной оценки концентраций элементов, входящих в состав твердого раствора, был произведен расчет с помощью программного обеспечения Thermo-Calc в термодинамической базе данных TTAL5. Расчет произведен в условиях образования метастабильной фазы Al_3Zr ($L1_2$) для сплавов, в состав которых входил цирконий. Для температурных режимов 550 °C и 600 °C по результатам литературного анализа о реализации в структуре при термической обработке при температуре свыше 500 °C выбраны условия образования стабильных модификаций железосодержащей и цирконий содержащих фаз – Al_3Fe и $Al_3Zr(D0_{23})$. Результаты расчета представлены в таблицах 3.2-3.6.

Таблица 3.2. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) при разных температурах для сплава Al-1%Fe с переменной концентрацией кремния

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %			$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Fe	Si	
1Fe	200	>99,999	<0,001	<0,001	96,101
	250	99,999	<0,001	<0,001	96,102
	300	99,999	<0,001	<0,001	96,103
	350	99,999	<0,001	<0,001	96,105
	400	99,997	0,003	<0,001	96,112
	450	99,993	0,007	<0,001	96,126
	500	99,986	0,013	<0,001	96,151
	550	99,984	0,016	<0,001	97,588
	600	99,972	0,029	<0,001	97,617
1Fe0.25Si	200	>99,999	<0,001	<0,001	96,830
	250	99,999	<0,001	0,001	96,830
	300	99,997	<0,001	0,003	96,823
	350	99,991	<0,001	0,008	96,804
	400	99,981	<0,001	0,017	96,766
	450	99,963	0,006	0,031	96,715
	500	99,943	0,014	0,044	96,724
	550	99,790	0,016	0,194	97,466
	600	99,727	0,028	0,245	97,618
1Fe0.5Si	200	99,999	<0,001	<0,001	96,335
	250	99,996	<0,001	0,004	96,344
	300	99,983	<0,001	0,017	96,376
	350	99,950	<0,001	0,050	96,457
	400	99,884	0,001	0,115	96,617
	450	99,778	0,002	0,220	96,880
	500	99,750	0,006	0,244	96,947
	550	99,739	0,014	0,246	96,972
	600	99,660	0,028	0,311	97,163
1Fe0.75Si	200	99,993	<0,001	0,007	96,087
	250	99,978	<0,001	0,022	96,101
	300	99,941	<0,001	0,059	96,136
	350	99,868	<0,001	0,132	96,207
	400	99,743	<0,001	0,257	96,328
	450	99,741	0,002	0,257	96,333
	500	99,629	0,005	0,366	96,607
	550	99,487	0,010	0,503	96,960
	600	99,471	0,023	0,506	96,997
1Fe1Si	200	99,993	<0,001	0,007	95,836
	250	99,998	<0,001	0,022	95,851
	300	99,941	<0,001	0,059	95,886
	350	99,868	<0,001	0,132	95,956
	400	99,736	<0,001	0,264	96,083

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %			Qm _(Al) , %
		450	99,523	0,001	
500	99,479	0,003	0,518	96,338	
550	99,447	0,010	0,543	96,415	
600	99,245	0,019	0,736	96,917	

По результатам количественного расчета состава твердого раствора и его доли в сплаве Al-1%Fe с различным содержанием кремния из таблицы 3.2 видно, что массовая доля твердого раствора растет с увеличением температуры, при этом, чем больше кремния в сплаве, тем больше эта разница. Данную тенденцию можно объяснить высокой растворимостью кремния в твердом растворе (Al) с повышением температуры, согласно диаграмме состояния Al-Fe-Si [29,33]. Также согласно данным литературного обзора и произведенным расчетам в программе Thermo-Calc, при 1 мас. % кремния в сплаве следует ожидать появления фазы (Si), что является крайне нежелательным. Однако в литературных источниках [30] обозначено смещение полей первичной кристаллизации под влиянием скорости охлаждения, что показывает необходимость экспериментальной проверки полученных расчетных данных.

Поскольку электропроводность в большей мере определяется степенью легированности твердого раствора, а по результатам расчета в сплавах при температурах выше 300 °С, содержащих кремний, его растворимость в твердом растворе повышается и пропорционально растет содержанию кремния в сплаве, то при проведении термической обработки при данных температурах стоит ожидать снижения показателя электропроводности. Далее приведен количественный расчет состава твердого раствора для сплавов, содержащих в своем составе добавку циркония.

Таблица 3.3. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) от температуры для сплава Al-1%Fe-0,15%Zr с переменной концентрацией кремния

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %				$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Fe	Si	Zr	
1Fe0.15Zr	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,830
	250	99,982	<0,001	<0,001	0,017	95,849
	300	99,962	<0,001	<0,001	0,037	95,887
	350	99,927	0,001	<0,001	0,072	95,953
	400	99,871	0,003	<0,001	0,126	96,057
	450	99,837	0,007	<0,001	0,156	96,126
	500	99,831	0,013	<0,001	0,156	96,151
	550	99,871	0,016	<0,001	0,113	97,513
	600	99,819	0,028	<0,001	0,154	97,617
1Fe0.15Zr0.25Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	96,559
	250	99,982	<0,001	0,001	0,017	96,578
	300	99,959	<0,001	0,003	0,037	96,608
	350	99,919	<0,001	0,008	0,072	96,653
	400	99,855	0,002	0,017	0,126	96,713
	450	99,808	0,006	0,031	0,155	96,715
	500	99,789	0,014	0,044	0,155	96,724
	550	99,673	0,016	0,195	0,116	97,397
	600	99,573	0,028	0,245	0,154	97,617
1Fe0.15Zr0.5Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	96,064
	250	99,979	<0,001	0,004	0,017	96,092
	300	99,945	<0,001	0,017	0,037	96,161
	350	99,877	<0,001	0,050	0,073	96,306
	400	99,755	<0,001	0,116	0,128	96,569
	450	99,621	0,002	0,222	0,155	96,882
	500	99,595	0,005	0,244	0,155	96,947
	550	99,622	0,014	0,247	0,117	96,902
	600	99,505	0,028	0,313	0,154	97,166
1Fe0.15Zr0.75Si	200	99,986	<0,001	0,007	0,007	95,815
	250	99,960	<0,001	0,022	0,017	95,848
	300	99,903	<0,001	0,059	0,038	95,921
	350	99,794	<0,001	0,133	0,074	96,057
	400	99,612	<0,001	0,257	0,131	96,282
	450	99,585	0,002	0,257	0,156	96,333
	500	99,472	0,005	0,368	0,155	96,611
	550	99,365	0,010	0,504	0,121	96,897
	600	99,317	0,023	0,506	0,155	96,997

Таблица 3.4. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) от температуры для сплава Al-1%Fe-0,3%Zr с переменной концентрацией кремния

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %				$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Fe	Si	Zr	
1Fe0.3Zr	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,547
	250	99,983	<0,001	<0,001	0,017	95,566
	300	99,962	<0,001	<0,001	0,037	95,604
	350	99,927	0,001	<0,001	0,072	95,669
	400	99,871	0,003	<0,001	0,126	95,773
	450	99,790	0,007	<0,001	0,203	95,928
	500	99,678	0,013	<0,001	0,309	96,145
	550	99,871	0,016	<0,001	0,113	97,229
	600	99,794	0,027	<0,001	0,178	97,378
1Fe0.3Zr0.25Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	96,276
	250	99,982	<0,001	0,001	0,017	96,295
	300	99,959	<0,001	0,003	0,037	96,325
	350	99,919	<0,001	0,008	0,072	96,369
	400	99,854	0,002	0,017	0,126	96,430
	450	99,759	0,006	0,031	0,204	96,521
	500	99,633	0,014	0,044	0,310	96,724
	550	99,673	0,016	0,195	0,116	97,112
	600	99,543	0,028	0,246	0,183	97,388
1Fe0.3Zr0.5Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,781
	250	99,987	<0,001	0,004	0,017	95,809
	300	99,945	<0,001	0,017	0,037	95,877
	350	99,876	<0,001	0,050	0,073	96,022
	400	99,755	<0,001	0,116	0,128	96,284
	450	99,566	0,002	0,222	0,210	96,670
	500	99,441	0,006	0,244	0,309	96,947
	550	99,622	0,014	0,247	0,117	96,618
	600	99,474	0,028	0,313	0,185	96,937
1Fe0.3Zr1Si	200	99,986	<0,001	0,007	0,007	95,281
	250	99,960	<0,001	0,022	0,017	95,315
	300	99,903	<0,001	0,059	0,038	95,987
	350	99,794	<0,001	0,133	0,074	95,523
	400	99,604	<0,001	0,264	0,131	95,754
	450	99,302	0,001	0,479	0,218	96,122
	500	99,167	0,003	0,518	0,311	96,338
	550	99,324	0,010	0,545	0,121	96,069
	600	99,047	0,019	0,739	0,195	96,713

Таблица 3.5. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) от температуры для сплава Al-1%Fe-0,45%Zr с переменной концентрацией кремния

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %				$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Fe	Si	Zr	
1Fe0.45Zr	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,264
	250	99,982	<0,001	<0,001	0,017	95,283
	300	99,962	<0,001	<0,001	0,037	95,321
	350	99,927	0,001	<0,001	0,072	95,386
	400	99,871	0,003	<0,001	0,126	95,490
	450	99,790	0,007	<0,001	0,204	95,644
	500	99,680	0,013	<0,001	0,309	95,860
	550	99,871	0,016	<0,001	0,113	96,946
	600	99,794	0,028	<0,001	0,178	97,094
1Fe0.45Zr0.25Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,993
	250	99,981	<0,001	0,001	0,017	96,012
	300	99,959	<0,001	0,003	0,037	96,042
	350	99,919	<0,001	0,007	0,072	96,086
	400	99,855	0,002	0,017	0,126	96,146
	450	99,759	0,006	0,031	0,204	96,237
	500	99,632	0,014	0,043	0,310	96,440
	550	99,673	0,016	0,195	0,116	96,827
	600	99,542	0,028	0,246	0,183	97,104
1Fe0.45Zr0.75Si	200	99,986	<0,001	0,007	0,007	95,248
	250	99,960	<0,001	0,022	0,017	95,282
	300	99,903	<0,001	0,059	0,038	95,354
	350	99,794	<0,001	0,133	0,074	95,489
	400	99,610	<0,001	0,258	0,131	95,715
	450	99,528	0,002	0,259	0,211	95,865
	500	99,301	0,005	0,370	0,324	96,354
	550	99,023	0,010	0,503	0,464	96,960
	600	99,007	0,023	0,506	0,464	96,977
1Fe0.45Zr1Si	200	99,986	<0,001	0,007	0,007	94,998
	250	99,960	<0,001	0,022	0,017	95,032
	300	99,903	<0,001	0,059	0,038	95,104
	350	99,794	<0,001	0,133	0,074	95,239
	400	99,604	<0,001	0,264	0,131	95,470
	450	99,302	0,001	0,479	0,218	95,836
	500	99,147	0,003	0,519	0,331	96,089
	550	99,363	0,010	0,506	0,121	96,330
	600	99,279	0,022	0,509	0,190	96,940

Таблица 3.6. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) от температуры для сплава Al-1%Fe-0,6%Zr с переменной концентрацией кремния

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %				$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Fe	Si	Zr	
1Fe0.6Zr	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	94,981
	250	99,983	<0,001	<0,001	0,017	95,000
	300	99,962	<0,001	<0,001	0,037	95,037
	350	99,927	0,001	<0,001	0,072	95,102
	400	99,871	0,003	<0,001	0,126	95,206
	450	99,790	0,007	<0,001	0,204	95,359
	500	99,678	0,013	<0,001	0,309	95,575
	550	99,871	0,016	<0,001	0,113	96,662
	600	99,794	0,028	<0,001	0,178	96,809
1Fe0.6Zr0.5Si	200	99,993	<0,001	<0,001	0,007	95,215
	250	99,997	<0,001	0,004	0,017	95,242
	300	99,945	<0,001	0,017	0,037	95,310
	350	99,877	<0,001	0,050	0,073	95,454
	400	99,755	<0,001	0,116	0,128	95,715
	450	99,566	0,002	0,222	0,210	96,128
	500	99,430	0,006	0,246	0,319	96,395
	550	99,621	0,014	0,249	0,117	96,051
	600	99,474	0,028	0,313	0,185	96,364
1Fe0.6Zr1Si	200	99,986	<0,001	0,007	0,007	94,715
	250	99,960	<0,001	0,017	0,022	94,749
	300	99,903	<0,001	0,059	0,038	94,820
	350	99,794	<0,001	0,133	0,074	94,955
	400	99,604	<0,001	0,264	0,131	95,185
	450	99,302	0,001	0,479	0,218	95,551
	500	99,145	0,003	0,521	0,331	95,804
	550	99,324	0,010	0,545	0,121	95,493
	600	99,047	0,019	0,739	0,195	96,133

Из приведенных выше таблиц видно, что при реализации диаграммы Al-Fe-Si-Zr для метастабильной модификации фазы Al_3Zr цирконий полностью входит в состав твердого раствора, что согласуется с данными литературного обзора, кремний обладает значительной растворимостью, а концентрация железа в силу своей низкой растворимости в твердом растворе не превышает сотых долей при максимальной температуре расчета 600 °С.

Согласно анализу сведений из литературы, цирконий, входящий в состав твердого раствора в процессе термического воздействия – отжига, выделяется в виде метастабильных частиц. Это означает уменьшение концентрации данного элемента в

составе (Al) и, следовательно, повышение величины удельной электропроводности. Кремний оказывает более сложное воздействие на электропроводность, в том числе способствуя ускорению распада твердого раствора по цирконию [18], поэтому представляется целесообразным проследить зависимость растворимости кремния от температуры в процессе многоступенчатой термической обработки, методика проведения которой описана в главе 2 соответствующего раздела. Также по результатам произведенного расчета, отображенного в таблицах 3.2. – 3.6., на рисунке 3.3. отображено изменение растворимости кремния в твердом растворе алюминия (Al) в зависимости от температуры для выбранных химических составов экспериментальных сплавов.

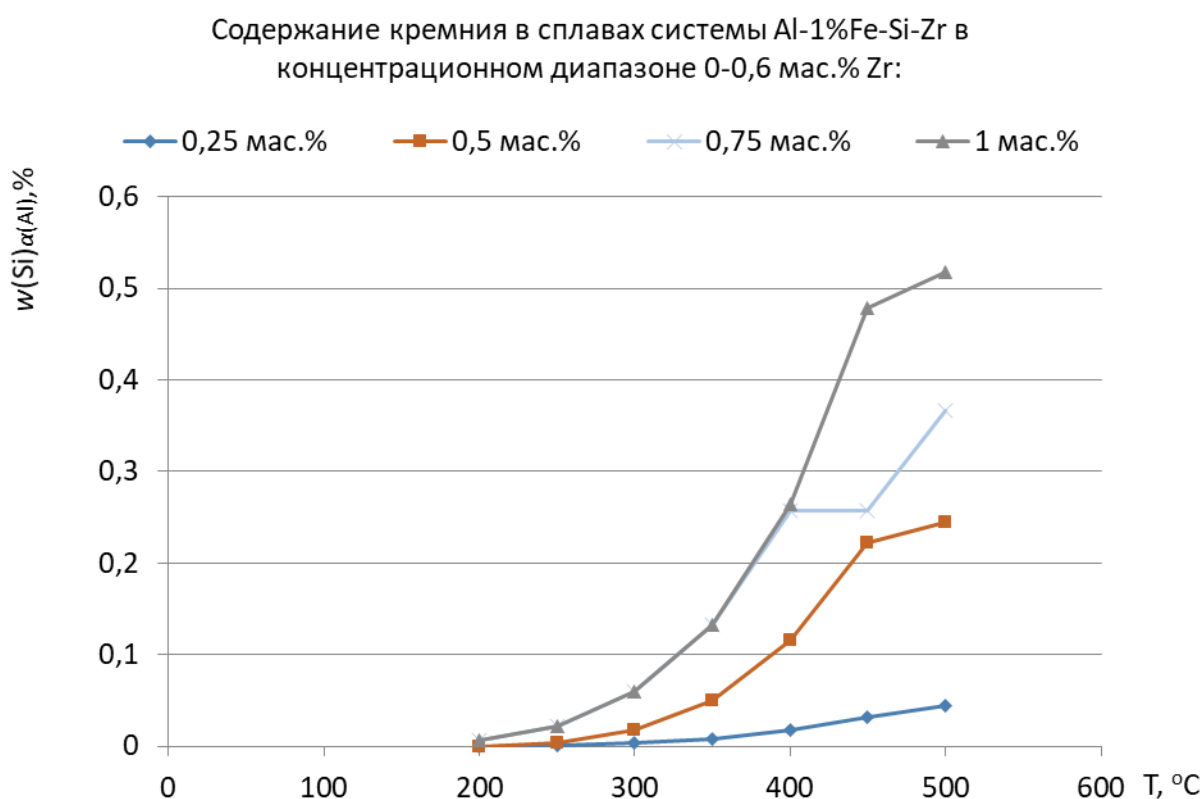


Рисунок 3.3. Рассчитанные значения растворимости кремния в твердом растворе алюминия ($w(\text{Si})_{\alpha(\text{Al})}$) в температурном диапазоне 200 °C- 500 °C.

Согласно результатам расчета, содержание циркония в сплаве не оказывает влияния на растворимость кремния в (Al). Влияние железа (а именно соотношения Fe и Si), напротив, велико, поскольку этот элемент образует соединения с Si (рисунок 3.1). Наиболее предпочтительными представляются сплавы с концентрацией 0,25 мас. % Si,

поскольку только в интервале температур 550-600 °С (за пределами диапазона, показанного на рисунке 3.3.) кривые этих сплавов пересекают порог 0,1 мас. % - наиболее низкую концентрацию кремния в (Al). Это значение сопоставимо с концентрацией кремния в электротехническом алюминии марки А5Е, удельное электросопротивление которого составляет 28,0 мкОм·мм [12,20]. Сплавы, содержащие добавку 0,5 мас. % кремния в сплаве по расчетным данным содержат в твердом растворе более 0,1 мас. % кремния, что может снизить значение электропроводности и требует экспериментальной проверки полученных результатов.

Поскольку высокое значение электропроводности материала определяется, в первую очередь, долей матричного раствора, и, во-вторых, показатель удельной электропроводности тем выше, выше, чем чище твердый раствор от примесей, то в процессе оценки результатов проведенного моделирования количественного расчета состава твердого раствора, приведенных в таблицах 3.3 - 3.7, целесообразным представляется введение коэффициента электропроводности (K_3). Данный коэффициент учитывает концентрацию алюминия в твердом растворе (Al) ($w_{(Al)_{\alpha(Al)}}$,%) и массовую долю твердого раствора (Al) ($Q_{m(Al)}$,%), и его значение тем больше, чем выше значения обоих показателей. Результаты произведенного расчета коэффициента K_3 в зависимости от температуры отображены на рисунке 3.4. Как видно из этого рисунка, значения коэффициента K_3 тем больше, чем меньше концентрация циркония. Наилучшим показателем среди сплавов с цирконием обладает сплав 1Fe0.3Zr0.25Si, сохраняя до 450 °С практически линейную зависимость. У сплава 1Fe0.15Zr0.25Si величина K_3 несколько выше, что объясняется меньшей концентрацией циркония в сплаве и, следовательно, в растворе при повышенных температурах. Ожидаемо, что сплавы с максимальной легированностью твердого раствора кремнием и цирконием имеют наиболее низкие значения коэффициента K_3 , к каким относятся 1Fe0.6Zr1Si, 1Fe0.45Zr1Si.

В таблице 3.7. приведены значения концентрации алюминия в твердом растворе (Al) ($w_{(Al)_{\alpha(Al)}}$), а также значения массовой доли твердого раствора (Al) и рассчитанные значения коэффициента K_3 для первичного алюминия высокой чистоты марки А99 по ГОСТ 11069-2001, алюминия технической чистоты марки А5Е ГОСТ 11069-2001, обладающего удельной электропроводностью – 35,7 МСм/мм, а также сравнительные значения экспериментальных сплавов.

добавки циркония на величину удельной электропроводности, которая, как описано выше, определяется двумя факторами: долей матричного раствора и концентрацией в нем примесных и легирующих элементов, на рисунке 3.5. и 3.6. приведены графики, отражающие характер этой зависимости для диапазона концентраций кремния 0-1 мас. % для двух сплавов Al-1%Fe и Al-1%Fe-0,3%Zr. Анализируемая концентрация циркония в сплаве выбрана на основании данных литературного анализа [65,99,105] об оптимальном содержании данного элемента в сплаве.

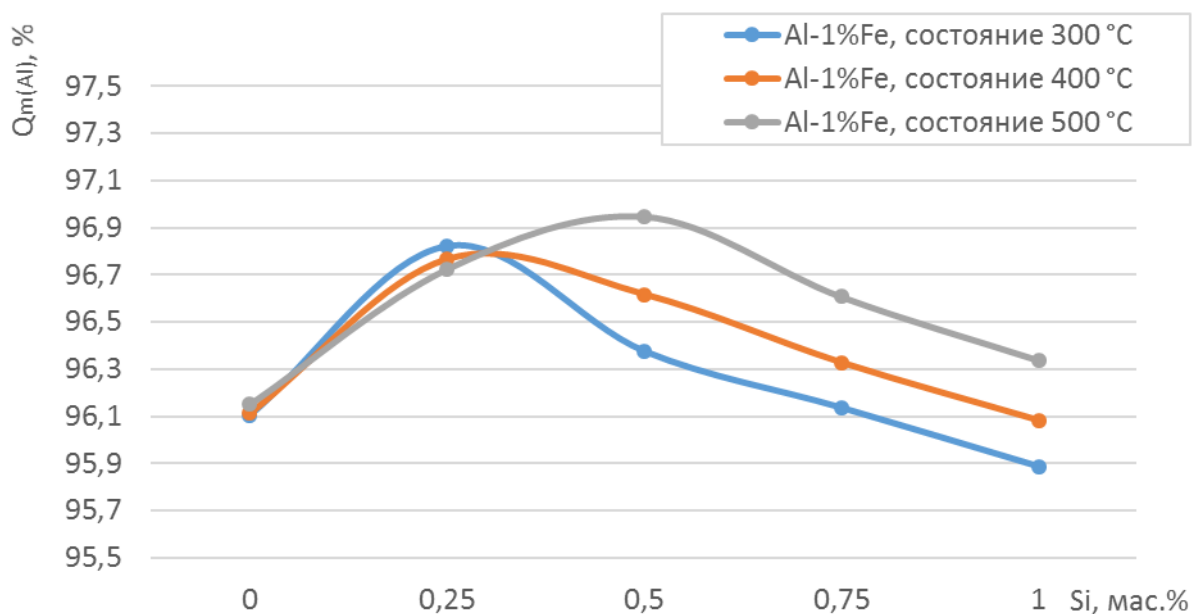


Рисунок 3.5. Зависимость доли твердого раствора (Al) ($Q_{m(Al)}$) от концентрации кремния в сплаве Al-1%Fe

Анализируя полученные зависимости, приведенные на рисунках 3.5. можно сделать вывод о том, что в условиях нагрева при температурах 300 °C и 400 °C предпочтительной является концентрация кремния около 0,25 мас. %, поскольку при такой концентрации достигается максимальное значение доли твердого раствора (Al). Стоит отметить, что в работе рассматривается возможность использования вторичного сырья, что влечет за собой повышенные концентрации железа и кремния, а диапазон концентраций до 0,25 мас. % близок к маркам первичного алюминия технической чистоты по содержанию примесей кремния и железа, в частности алюминий марки А5Е содержит до 0,1 мас. % кремния. Кривая при температуре 500 °C отображает максимальную долю твердого раствора (Al) при концентрации кремния 0,5 мас. %, которая возрастает при

повышении температуры от 300 °С до 500 °С в связи с повышением растворимости кремния в твердом растворе. Наименьший разброс значений при изменении температуры наблюдаются при концентрации 0,25 мас. %, что говорит о термической стабильности фазовых составляющих, присутствующих в данном концентрационном диапазоне, которой согласно политермическому разрезу на рисунке 3.1, является фаза $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$.

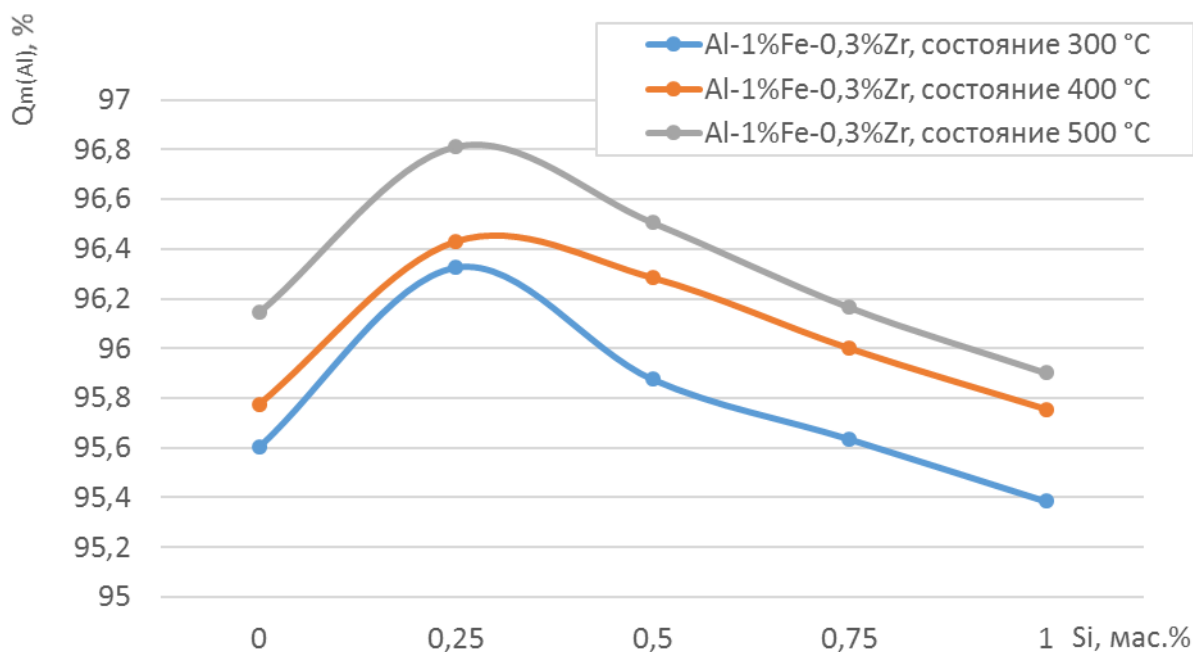


Рисунок 3.6. Зависимость доли твердого раствора (Al) от концентрации кремния в сплаве Al-1%Fe-0,3%Zr

Анализируя полученные зависимости, приведенные на рисунках 3.5 и 3.6., можно сделать вывод о незначительном влиянии добавки циркония. Поскольку эта добавка содержится преимущественно в частицах фазы Al_3Zr , доля (Al) несколько снижается. В частности, при температуре 300 °С для концентрации 0,25 мас. % разница значений $Q_{m(\text{Al})}$ для сплавов Al-1%Fe и Al-1%Fe-0,3%Zr составляет 0,5%. Поскольку величина удельной электропроводности определяется не только долей (Al), а также его легированностью, то есть чистотой от примесных элементов, то для более детального анализа влияния концентрация кремния ниже приведены рисунки 3.7 и 3.8.

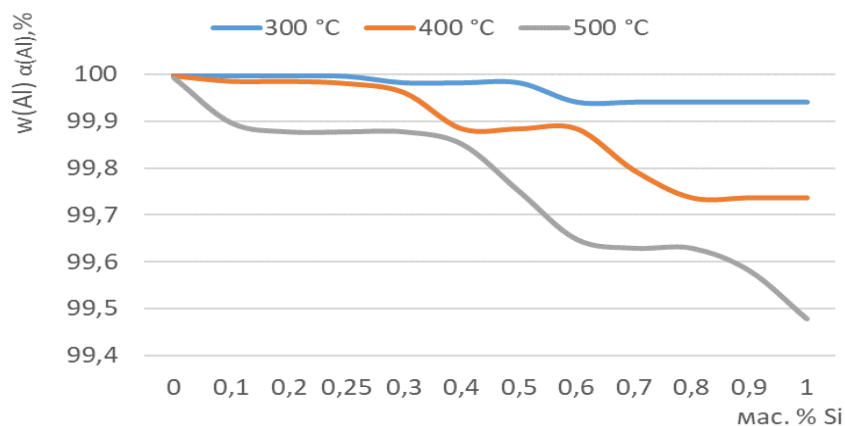


Рисунок 3.7. Зависимости концентрации алюминия в алюминиевом твердом растворе от концентрации кремния в сплаве Al-1%Fe при критических температурах

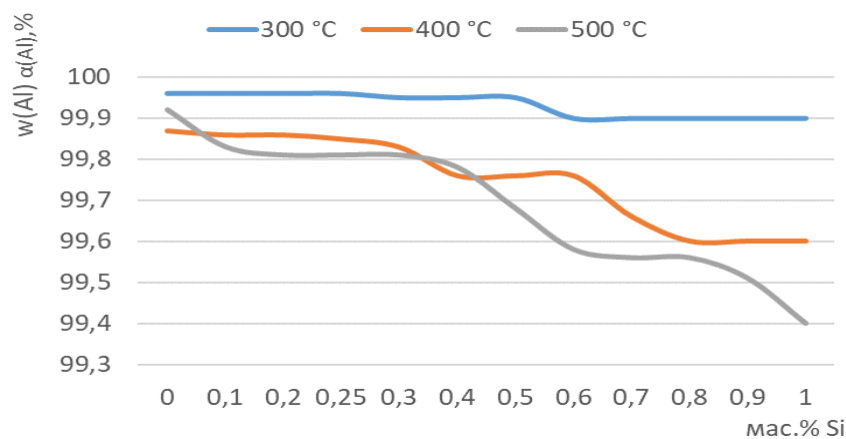


Рисунок 3.8. Зависимости концентрации алюминия в алюминиевом твердом растворе от концентрации кремния в сплаве Al-1%Fe-0,3%Zr при критических температурах

Описывая зависимости, приведенные на рисунке 3.7, следует отметить, что в данном случае рассматривается трехкомпонентная система легирования Al-Fe-Si с переменной концентрацией кремния. Общая тенденция к снижению концентрации алюминия в (Al) с повышением концентрации кремния в сплаве вызвана, прежде всего, увеличением концентрации Si в (Al), что следует из таблицы 3.2. С повышением температуры эта концентрация также возрастает, поэтому зависимость при 500 °C располагается ниже остальных. Неизменные значения доли Al в (Al) в диапазоне концентраций 0,6-1 мас. % и 0,8-1 мас. % для состояний 300 °C и 400 °C, соответственно, обусловлены попаданием в фазовую область (Al)+Al₅FeSi+(Si).

Особо следует отметить, что при 300 °С и 400 °С добавка кремния в количестве до примерно 0,3 мас. % практически не снижает долю чистого алюминия в твердом растворе (Al) (рисунок 3.7). Из этого вытекает принципиальная возможность сохранения электропроводности по сравнению с базовым сплавом Al–1%Fe.

Зависимости, приведенные на рисунке 3.8., в свою очередь, отображают и влияние циркония, растворимость которого в (Al), как и кремния, зависит от температуры. При 300 °С, когда эта растворимость незначительна, зависимости концентрации Al в (Al) от концентрации Si в сплаве примерно такая же, как тройных сплавах (рисунок 3.7). При 400 °С из-за ощутимого повышения растворимости Zr в (Al) для метастабильного равновесия между (Al) и фазой Al₃Zr (L₁₂) отмечается снижение концентрации Al в (Al). А при 500 °С, когда следует ожидать стабильного равновесия между (Al) и фазой Al₃Zr (D₀₂₃) растворимость Zr в (Al) может быть даже меньше, чем при 400 °С.

В таблице 3.8 приведены рассчитанные температуры ликвидуса и солидуса экспериментальных химических составов сплавов системы Al-Fe-Si-Zr, являющихся определяющими характеристиками в выборе температур плавки, литья и максимально допустимого нагрева при термической обработке, методика проведения которой описана в главе 2.

Приведенные рассчитанные температуры ликвидуса сплавов выбранного расчетного химического состава, вариативный диапазон которых составляет 177 °С. При этом расчетная температура ликвидуса растет пропорционально увеличению концентрации циркония и максимальна у сплава 1Fe0.6Zr, не содержащего кремний, который, в свою очередь, незначительно, но снижает температуру ликвидуса (в большей степени снижает у сплавов с максимальным его содержанием в сплаве). По совокупности проанализированных полученных данных плавку и литье экспериментальных сплавов данной системы целесообразно производить при следующих параметрах, приведенных на рисунке 3.5 (зеленый цвет) согласно полученным экспериментальным данным. По анализу температуры солидуса сплавов системы Al-Fe-Si-Zr предельная температура нагрева при термической обработке составляет 600 °С во избежание оплавления образцов с максимальным содержанием кремния, в частности сплава 1Fe1Si.

Таким образом, из результатов расчета следует сложное влияние циркония и кремния и фазовый состав и, как следствие, прочность и электропроводность

Таблица 3.8. Расчетные значения температур ликвидуса и температур солидуса экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

№ п/п	Обозначение	Температура ликвидуса (T_L), °C	Температура солидуса (T_s), °C
1	1Fe	657	654
2	1Fe0.25Si	656	640
3	1Fe0.5Si	654	631
4	1Fe0.75Si	653	626
5	1Fe1Si	651	613
6	1Fe0.15Zr	696	654
7	1Fe0.15Zr0.25Si	692	640
8	1Fe0.15Zr0.5Si	689	631
9	1Fe0.15Zr0.75Si	686	626
10	1Fe0.3Zr	758	654
11	1Fe0.3Zr0.25Si	754	640
12	1Fe0.3Zr0.5Si	750	631
13	1Fe0.3Zr1Si	743	613
14	1Fe0.45Zr	798	654
15	1Fe0.45Zr0.25Si	794	640
16	1Fe0.45Zr0.75Si	786	626
17	1Fe0.45Zr1Si	782	613
18	1Fe0.6Zr	828	654
19	1Fe0.6Zr0.5Si	820	631
20	1Fe0.6Zr1Si	812	613

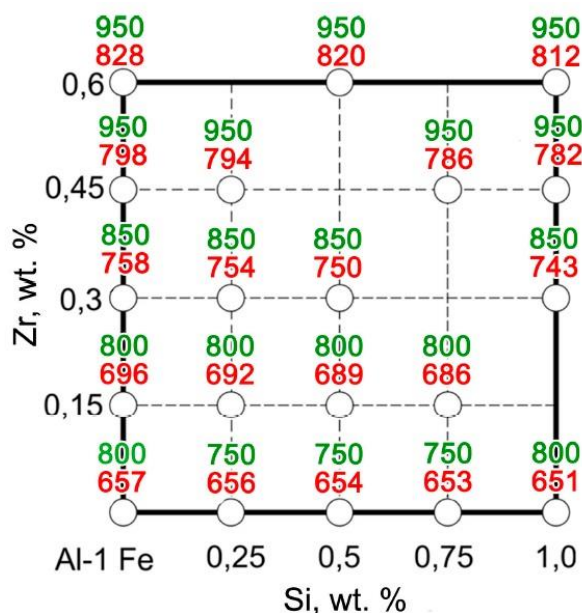


Рисунок 3.5. Расчетные температуры ликвидуса сплавов системы Al-Fe-Si-Zr и температуры плавки и литья экспериментальных сплавов

3.2. Расчетный количественный анализ системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr

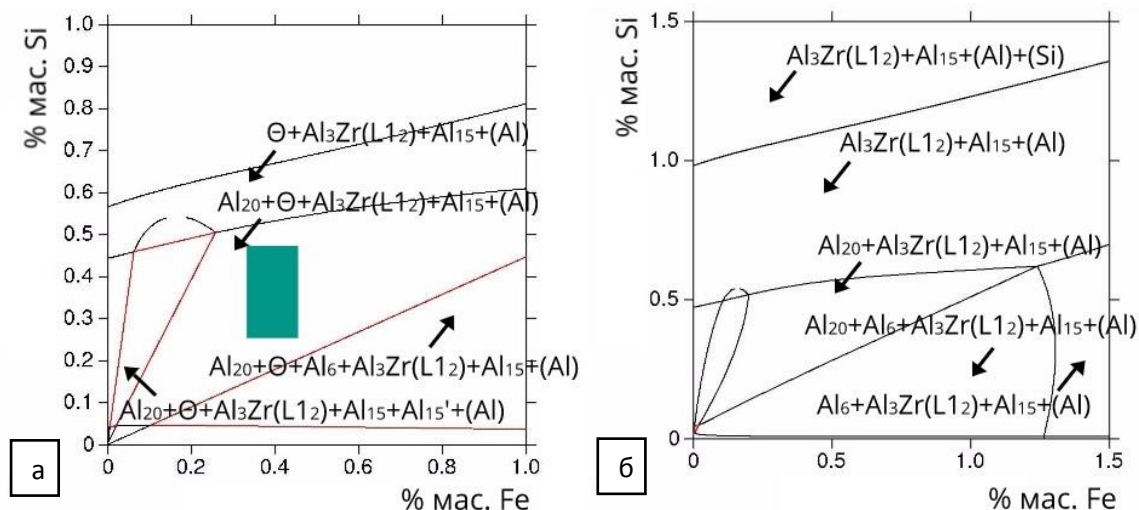
Поскольку данная система легирования является расширенным вариантом (по содержанию примесных элементов - железа и кремния) базовой системы жаропрочного сплава АЛТЭК, и данный сплав, обладающий повышенными прочностными характеристиками, предполагается для эксплуатации в электротехнических целях, то основной целью моделирования являлся качественный анализ фазового состава при температуре, превышающей максимально допустимую температуру эксплуатации проволоки согласно ГОСТ Р МЭК 62004-2014 для типов АТ1-АТ4, которая составила 300 °С. Особенностью данного сплава является наличие вторичных выделений фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$, обеспечивающих повышенную прочность и термостойкость. Для получения благоприятной структуры были сформулированы следующие требования к литой структуре:

- пересыщенный по цирконию и марганцу твердый раствор на основе алюминия (Al);

- минимальное содержание эвтектических включений фазы Al_2Cu ;

- связывание железа в фазу $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si$, обладающей наиболее благоприятной морфологией.

С учетом обозначенных аспектов, принимая во внимание данные литературных источников [54-56, 97] о концентрационных диапазонах меди и марганца в сплавах системы Al-Cu-Mn-Zr, обеспечивающих наличие в структуре минимальное содержание фазы Al_2Cu , а также образование выделений фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ при нагреве и упрочняющих дисперсоидов фазы $Al_3Zr(L1_2)$, качественный анализ сводился к поиску оптимальных концентраций примесей железа и кремния, позволяющих получить фазу благоприятной морфологии. На рисунке 3.6. приведены изотермические сечения с указанием наиболее благоприятной области фазового состава. Расчет производился в условиях образования фазы $Al_3Zr(L1_2)$. Из рисунка 3.6. (а) видно, что область заданного фазового состава согласно расчету, реализуется при содержании кремния 0,2-0,4 мас. % и железа около 0,4 мас.%. Изотермическое сечение при 450 °С (рисунок 3.6 (б)), показывает при данных концентрациях фазовую область, не содержащую фазу Θ , что связано с повышением растворимости меди в (Al).



$Al_6 - Al_6Mn$, $Al_{15} - Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, $Al_{20} - Al_{20}Cu_2Mn_3$, $\Theta - Al_2Cu$

Рисунок 3.6. Изотермические сечения сплавов Al-1,5%Cu-1,5%Mn-0,4%Zr-Fe-Si при 300 °C (а) и 450 °C (б)

В целях количественной оценки влияния легирующих элементов, входящих в состав твердого раствора (Al) для сплавов выбранного химического состава был произведен расчет в программе Thermo-Calc в базе термодинамических данных TTAL5. Для температурных режимов 550 °C и 600 °C по результатам литературного анализа о фазовом составе при термической обработке при температуре свыше 500 °C выбраны условия образования стабильной модификации Zr-содержащей фазы $Al_3Zr(D0_{23})$. Результат расчета приведен в таблицах 3.9-3.11.

Таблица 3.9. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) от температуры для сплава ALTEK-Fe (Al-1,2 %Cu-1,3% Mn-0,5% Fe-0,2% Si-0,4% Zr)

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %						$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Cu	Mn	Fe	Si	Zr	
ALTEK-Fe	200	99,910	0,078	0,002	<0,001	0,004	0,007	90,706
	250	99,808	0,157	0,006	<0,001	0,012	0,017	90,832
	300	99,622	0,294	0,015	<0,001	0,032	0,037	91,056
	350	99,307	0,512	0,038	<0,001	0,075	0,071	91,417
	400	98,822	0,826	0,068	<0,001	0,159	0,125	91,947
	450	98,348	1,099	0,135	0,001	0,216	0,201	92,657
	500	98,000	1,239	0,242	0,003	0,214	0,302	93,451
	550	98,196	1,246	0,398	0,005	0,048	0,107	94,144
	600	97,941	1,236	0,553	0,011	0,090	0,169	94,760

Таблица 3.10. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) при разных температурах для сплава ALTEK-BL (Al-1,0% Cu-1,0% Mn-0,4% Fe-0,4% Si-0,4% Zr)

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %						$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Cu	Mn	Fe	Si	Zr	
ALTEK-BL	200	99,883	0,103	0,001	<0,001	0,007	0,007	92,305
	250	99,735	0,221	0,004	<0,001	0,023	0,017	92,560
	300	99,628	0,259	0,016	<0,001	0,060	0,037	92,728
	350	99,363	0,389	0,041	<0,001	0,134	0,072	93,101
	400	98,918	0,606	0,084	<0,001	0,264	0,127	93,721
	450	98,255	1,003	0,147	0,001	0,388	0,206	94,547
	500	98,006	1,020	0,238	0,003	0,421	0,312	95,100
	550	98,450	1,024	0,298	0,003	0,116	0,110	95,677
	600	98,203	1,023	0,435	0,008	0,159	0,173	96,273

Таблица 3.11. Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава алюминиевого твердого раствора (Al) при разных температурах для сплава ALTEK-CL (Al-2,0% Cu-1,7% Mn-0,3% Fe-0,1% Si-0,3% Zr)

Сплав	Состояние	Концентрация, мас. %						$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Cu	Mn	Fe	Si	Zr	
ALTEK-CL	200	99,883	0,103	0,001	<0,001	0,006	0,007	88,800
	250	99,735	0,221	0,004	<0,001	0,023	0,017	89,115
	300	99,572	0,336	0,014	<0,001	0,416	0,037	89,357
	350	99,307	0,512	0,034	<0,001	0,075	0,071	89,684
	400	98,855	0,843	0,070	<0,001	0,111	0,124	90,243
	450	98,346	1,221	0,125	0,002	0,110	0,197	91,004
	500	97,934	1,421	0,237	0,003	0,109	0,296	91,887
	550	97,801	1,619	0,418	0,004	0,051	0,106	92,658
	600	97,141	1,916	0,671	0,007	0,100	0,166	94,043

Согласно произведенным количественным расчетам по содержанию элементов в (Al), можно сделать вывод, что при имеющихся концентрациях кремния, меди и циркония во всех трех экспериментальных сплавах в интервале температур 350-400 °C растворимость кремния в твердом растворе превышает 0,1 мас. %, что одной стороны может снизить удельное электросопротивление, а с другой требует экспериментальной проверки. Для оценки влияния легирующих элементов и примесей на состав твердого раствора, а также долю матричной фазы – твердого раствора (Al) в зависимости от температуры термической обработки был рассчитан коэффициент электропроводности K_{Σ} , учитывающий эти факторы. Результат расчета представлен в виде графика, приведенного на рисунке 3.7., в качестве объекта сравнения выступал сплав 1Fe0.15Zr.25Si, показавший в пункте 3.1. наиболее высокие значения по сравнению с расчетными составами сплавов системы Al-Fe-Si-Zr.

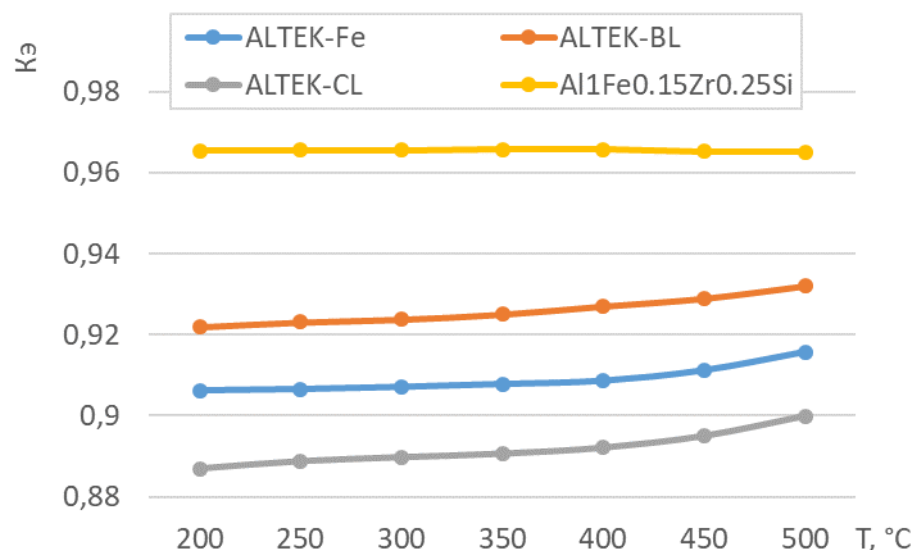


Рисунок 3.7. Зависимость значений коэффициента K_e для расчетных составов сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Fe-Si от температуры (см. таблицы 3.3, 3.9-3.11)

Как видно из рисунка 3.7 среди сплавов группы ALTEK, наилучшей расчетной электропроводностью должен обладать сплав ALTEK-BL с наименьшей концентрацией элементов в твердом растворе и в сплаве. Кривая сплава $Al1Fe0.15Zr0.25Si$, показавшая наилучший результат по расчетам, приведенным на рисунке 3.4, среди сплавов системы Al-Fe-Si-Zr, в сравнении со сплавами на базе системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr показывает наиболее высокое значение. При этом, если для сплава $Al1Fe0.15Zr0.25Si$ характерна линейная зависимость K_e от температуры, то для сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Fe-Si следует ожидать повышение значений коэффициента электропроводности K_e при температурах свыше 300 °C.

Для обеспечения реализации в процессе плавки, литья и термической обработки выше обозначенных благоприятных структурных составляющих требуется соблюдение технологии плавки и литья, в частности температурного параметра, для чего был произведен расчет температур ликвидуса и солидуса сплавов рассматриваемой системы легирования для каждого химического состава экспериментальных сплавов, представленный в таблице 3.12.

Таблица 3.12. Расчетные значения температур ликвидуса и температур солидуса экспериментальных сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Fe-Si

№ п/п	Сплав	Температура ликвидуса (T _L), °C	Температура солидуса (T _S), °C
1	ALTEK-Fe	788	620
2	ALTEK-BL	784	622
3	ALTEK-CL	763	605

Как видно из таблицы 3.12, плавку и литье сплавов группы ALTEK следует проводить при температурах в интервале 850-900 °C (не менее 800 °C), что обосновывается концентрацией циркония в сплаве, который полностью должен войти в состав твердого раствора. Предельная температура термической обработки экспериментального сплава ALTEK-CL согласно расчету, составляет 550 °C во избежание оплавления. Поскольку образцы экспериментальных сплавов анализируются по одной методике эксперимента, для сплавов ALTEK-BL и ALTEK-Fe максимальная температура отжига составляет 550 °C.

3.3. Расчетный количественный анализ системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc

Согласно проведенному анализу литературных данных кальций, образуя с железом и кремнием высокодисперсную эвтектику в литом состоянии, имеет потенциал применения в проводниковых материалах на основе алюминия, получаемых в том числе из вторичного сырья.

Для обеспечения показателей удельной электропроводности и механической прочности разрабатываемого сплава, удовлетворяющим требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014, фазовый состав базовой системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc должен содержать в литом состоянии:

- пересыщенный по цирконию и скандию твердый раствор алюминия (Al);
- мелкодисперсная четверная эвтектика (Al)+Al₄Ca+Al₂CaSi₂+Al₁₀CaFe₂.

Выбор химического состава сплава, обеспечивающего обозначенный выше фазовый состав, производился из расчета стехиометрического состава кремний- и железосодержащей фазы и составил, соответственно, 0,5 мас. % Fe и 0,2 мас. % Si, что позволит максимально снизить концентрацию кремния в твердом растворе алюминия (Al). Концентрация кальция в сплаве выбрана таким образом, чтобы суммарное количество

эвтектических фаз было примерно таким, как и в сплаве Al–1%Fe–0,25%Si (см. таблицу 3.2).

Концентрации циркония и скандия, как элементов, не взаимодействующих с другими компонентами сплава, но образующих в процессе отжига дисперсоиды $Al_3(Zr,Sc)$, были выбраны на основании данных литературного обзора в главе 1 и максимально возможной и эффективной концентрации этих элементов с учетом возможностей промышленного производства. Для химического состава обозначенного сплава были построены политермические сечение диаграммы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc в условиях реализации метастабильной фазы $Al_3(Zr,Sc)$. Как видно из политермического разреза, представленного на рисунке 3.8 (а), фазовая область (Al)+ Al_4Ca + Al_2CaSi_2 + $Al_{10}CaFe_2$ с частицами $Al_3(Zr,Sc)(L1_2)$ имеет широкий интервал, что обеспечит получение заданного фазового состава в промышленном производстве (допуск 0,25 мас. %). Следует отметить, что по результатам работ [72,74] при проведении расчета фазе A_3Fe соответствует соединение $Al_{10}CaFe_2$. Изотермические сечения при максимальной температуре эксплуатации проволоки по ГОСТ Р МЭК 62004-2014 при 230 °С и температуре максимального распада по цирконию 450 °С, также показывают широкий интервал благоприятного фазового состава (рисунок 3.8.).

С целью количественной оценки возможности применения разрабатываемого низколегированного сплава в электротехнической области произведен количественный расчет твердого раствора, результаты которого приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Расчетные значения массовой доли ($Q_{m(Al)}$) и состава твердого раствора (Al) от степени отжига для сплава АЖК.

Сплав	Состояние	Концентрация, мас.%						$Q_{m(Al)}$, %
		Al	Ca	Fe	Si	Zr	Sc	
АЖК	200	99,995	0,002	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	96,276
	250	99,985	0,006	<0,001	<0,001	0,008	<0,001	96,300
	300	99,964	0,015	<0,001	<0,001	0,017	0,002	96,357
	350	99,923	0,036	<0,001	0,001	0,033	0,006	96,469
	400	99,852	0,074	0,002	0,003	0,073	0,013	96,668
	450	99,739	0,137	0,004	0,008	0,087	0,026	96,991
	500	99,569	0,233	0,008	0,018	0,125	0,047	97,480
	550	99,422	0,371	0,016	0,035	0,076	0,077	98,003
	600	99,253	0,419	0,027	0,076	0,133	0,092	98,354

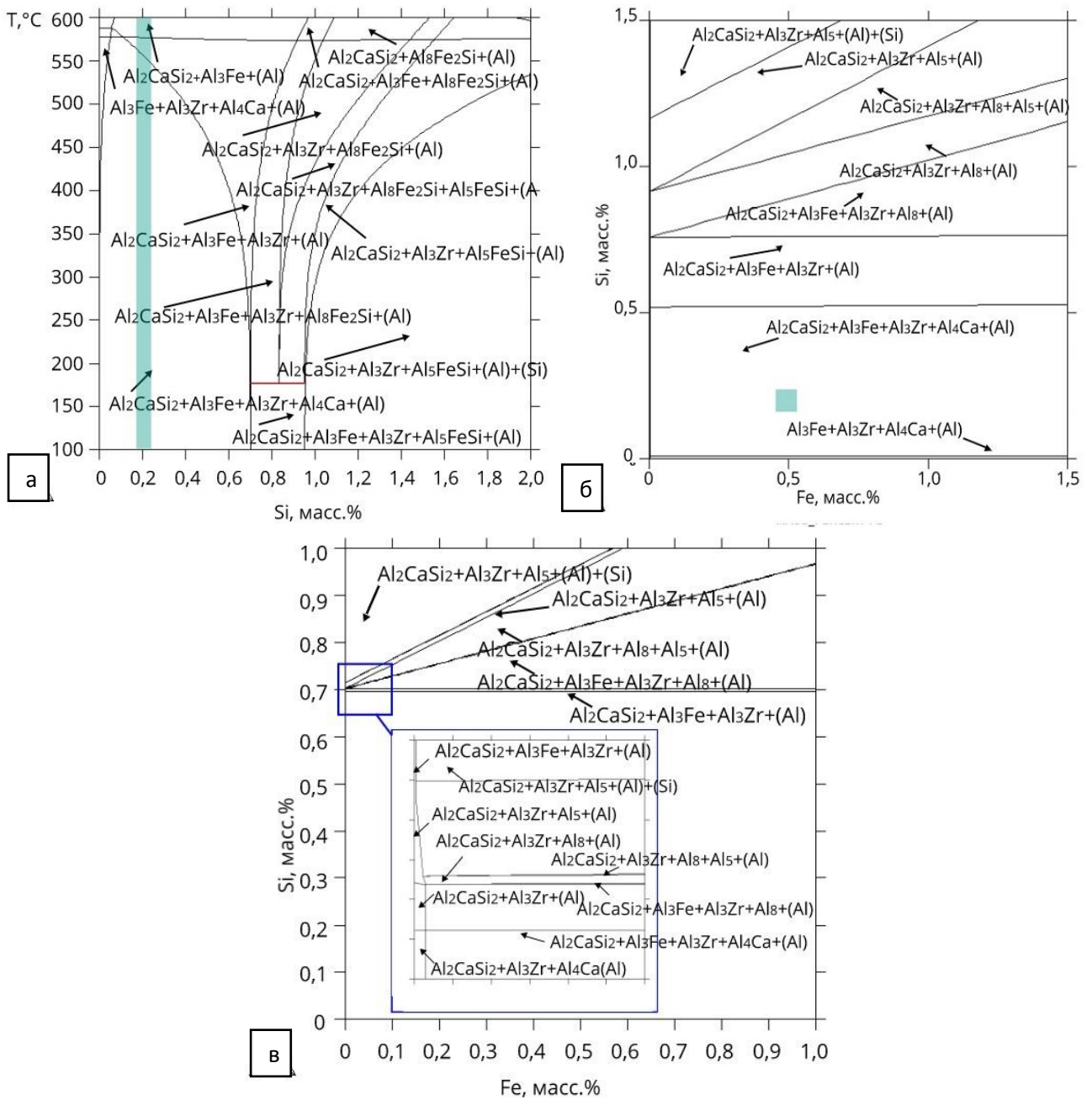


Рисунок 3.8. Политермическое (а) и изотермические сечения диаграммы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc при 450 °C (б) и 230 °C (в)

Расчет показывает очень низкую растворимость кремния в (Al) при температурах до 400 °С (таблица 3.13), что должно благоприятно сказаться на электропроводности. По результатам расчета растворимость кальция в (Al) также ничтожно мала, что согласуется с данными литературных источников [72,76,78], которые свидетельствуют о низкой растворимости кальция в (Al). По результатам расчета состава (Al) и его доли для кальций-содержащего сплава и для двух сплавов, рассмотренных в пунктах 3.1 и п.3.2., построены зависимости коэффициента электропроводности K_3 от температуры (рисунок 3.9), которые позволяют провести сравнение данных сплавов.

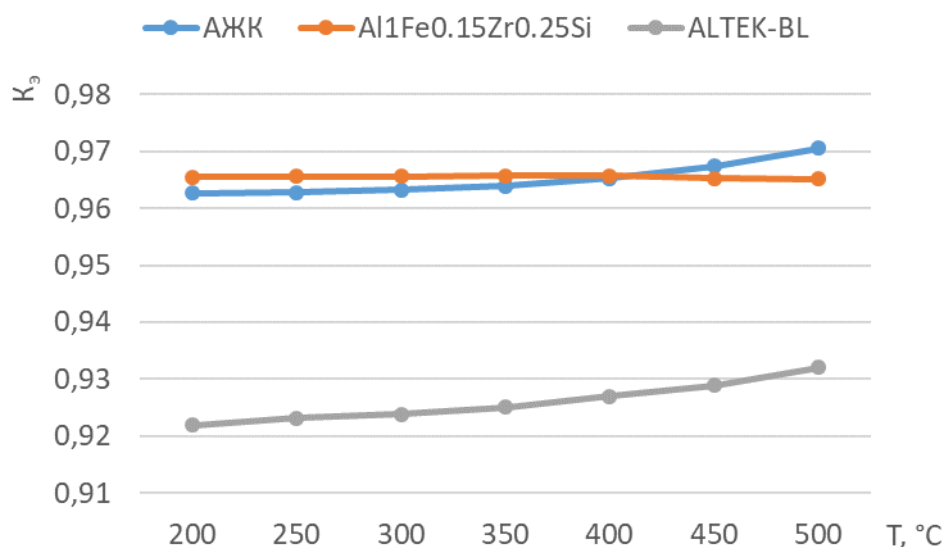


Рисунок 3.9. Зависимость концентрация чистого алюминия в твердом растворе от температуры

Как видно из рисунка 3.9 разрабатываемый сплав не должен уступать по электропроводности сплаву четверной системы Al-Fe-Si-Zr. При температуре 400 °С по результатам моделирования и расчета можно ожидать сопоставимых значений.

Рассчитанные значения температур ликвидуса и солидуса этого сплава составляют 726 °С и 619 °С, соответственно. В связи с этим для обеспечения вхождения циркония и скандия в состав твердого раствора (Al) плавку и литье необходимо проводить заведомо выше температуры ликвидуса при температуре, составляющей не менее 750 °С.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Проведен качественный и количественный расчет фазового состава системы Al-Fe-Si-Zr в области низколегированных алюминиевых сплавов, содержащих 1%Fe. В зависимости от состава, условий кристаллизации и температуры отжига в четверных сплавах рассматриваемой системы возможно наличие следующих фаз: Al_3Fe , Al_6Fe , Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi , (Si), Al_3Zr ($L1_2$) и Al_3Zr (DO_{23}).

2. На основе расчета и ограничений промышленного производства алюминиевой катанки обоснован выбор экспериментальных сплавов, содержащих до 1% Si и до 0,6% Zr.

3. Рассчитаны зависимости доли алюминиевого твердого раствора и концентрации в нем алюминия от содержания кремния в сплаве для разных температур. На основе этих зависимостей показано, что при 0,2-0,3% Si может быть реализована наиболее благоприятная структура, которой отвечает полное связывание железа в фазу Al_8Fe_2Si и минимальная концентрация кремния в алюминиевом твердом растворе при отжиге до 400 °C.

3. Проведен качественный и количественный расчет фазового состава системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr. Показана возможность получения благоприятного фазового состава за счет образования фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ при концентрационном диапазоне железа и кремния 0,3-0,5% и 0,1-0,3%, соответственно. На основе расчетных данных обоснована возможность использования лома алюминиевых банок в качестве основы для выплавки термостойких проводниковых сплавов с повышенной прочностью (типа АЛТЭК).

4. На основе качественного и количественного расчета фазового состава системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc выбран состав перспективного проводникового кальций-содержащего сплава: Al-0,5%Ca-0,5%Fe-0,2%Zr-0,2%Si-0,1%Sc. Согласно расчету железо и кремний в сплаве данного состава должны быть связаны в тройные соединения ($Al_{10}CaFe_2$ и Al_2CaSi_2), а их растворимости в алюминиевом твердом растворе должны быть минимальны. Удельная электропроводность этого сплава согласно проведенным расчетам должна быть сопоставима со сплавами системы Al-Fe-Si-Zr.

4. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Fe-Si-Zr

4.1. Металлографические исследования сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Согласно произведенному в главе 3 п. 3.1 качественному анализу системы Al-Fe-Si-Zr фазовый состав выбранного концентрационного диапазона экспериментальных сплавов можно разделить на четыре группы в зависимости от концентрации кремния в сплаве, для каждого из фазовых составов цирконий в литом исходном состоянии находится в составе твердого раствора:

- (Al), Al₆Fe;
- (Al), Al₆Fe, Al₈Fe₂Si;
- (Al), Al₅FeSi, Al₈Fe₂S;
- (Al), Al₅FeSi,

Проведенный литературный анализ [30-33] показал, что в условиях реализации промышленных скоростей охлаждения ($V_c > 10$ °C/с) слитков деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения кристаллизация протекает неравновесно. Это ведет не только к образованию метастабильных соединений, но и к сдвигу областей фазовых превращений в процессе кристаллизации (в частности, по сравнению с равновесной диаграммой Al-Fe-Si), поэтому реальная структура может значительно отличаться от результатов моделирования фазового состава, произведенного в главе 3. Для анализа реальной структуры ниже приведены фотографии микроструктур образцов экспериментальных сплавов, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH согласно методике, описанной в главе 2.

Используя методику, описанную в пункте 2.5 главы 2, был определен фактический химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr, приведенный в таблице 4.1.

Для выявления закономерностей формирования фазового состава сплавов системы Al-Fe-Si-Zr первоначально анализировали микроструктуру сплавов системы Al-Fe-Si (т.е. без добавки циркония) с целью установления закономерностей образования железо-содержащих соединений. Анализ микроструктуры тройных сплавов, приведенных на рисунке 4.1, с учетом данных литературного обзора в главе 1 показывает, что во всех сплавах с добавкой кремния (то есть 1Fe0.25Si, 1Fe0.5Si, 1Fe0.75Si и 1Fe1Si (см. таблицу 4.1)) в структуре присутствует фаза Al₈Fe₂Si. Стоит отметить, что для сплава 1Fe0.25Si характерно также наличие в структуре незначительное количество включений Al₃Fe,

массовая доля которого ($Q_{m(FeAl_3)}$) при температуре 300 °С составляет 0,2 %. При этом с увеличением концентрации кремния в сплаве растет объемная доля эвтектической составляющей $(Al)+Al_8Fe_2Si$, что отражают рисунки 4.1(в), 4.1(д), 4.1(ж), 4.1(и). Данная эвтектика имеет достаточно дисперсное строение во всех рассмотренных сплавах, что предполагает достаточно высокую деформационную технологичность.

Таблица 4.1. Фактический химический состав сплавов системы Al-Fe-Zr-Si

Обозначение сплава	Концентрация, мас.%			
	Zr	Si	Fe	Al
1Fe	0,00	0,01	1,01	Основа
1Fe0.6Zr	0,84	0,01	0,84	Основа
1Fe1Si	0,00	0,84	1,01	Основа
1Fe0.3Zr	0,41	0,01	0,83	Основа
1Fe0.5Si	0,00	0,47	1,00	Основа
1Fe0.3Zr0.5Si	0,40	0,42	0,91	Основа
1Fe0.15Zr	0,19	0,14	0,91	Основа
1Fe0.45Zr	0,62	0,02	0,81	Основа
1Fe0.25Si	0,00	0,25	1,01	Основа
1Fe0.75Si	0,00	0,71	0,97	Основа
1Fe0.45Zr0.25Si	0,60	0,21	0,87	Основа
1Fe0.15Zr0.75Si	0,19	0,66	0,93	Основа
1Fe0.15Zr0.25Si	0,20	0,22	0,91	Основа
1Fe0.3Zr0.25Si	0,41	0,21	0,87	Основа
1Fe0.15Zr0.5Si	0,19	0,44	0,94	Основа
1Fe0.6Zr1Si	0,66	0,70	0,97	Основа
1Fe0.45Zr1Si	0,49	0,71	0,93	Основа
1Fe0.3Zr1Si	0,32	0,75	0,93	Основа
1Fe0.45Zr0.75Si	0,52	0,60	0,91	Основа
1Fe0.6Zr0.5Si	0,71	0,42	0,88	Основа

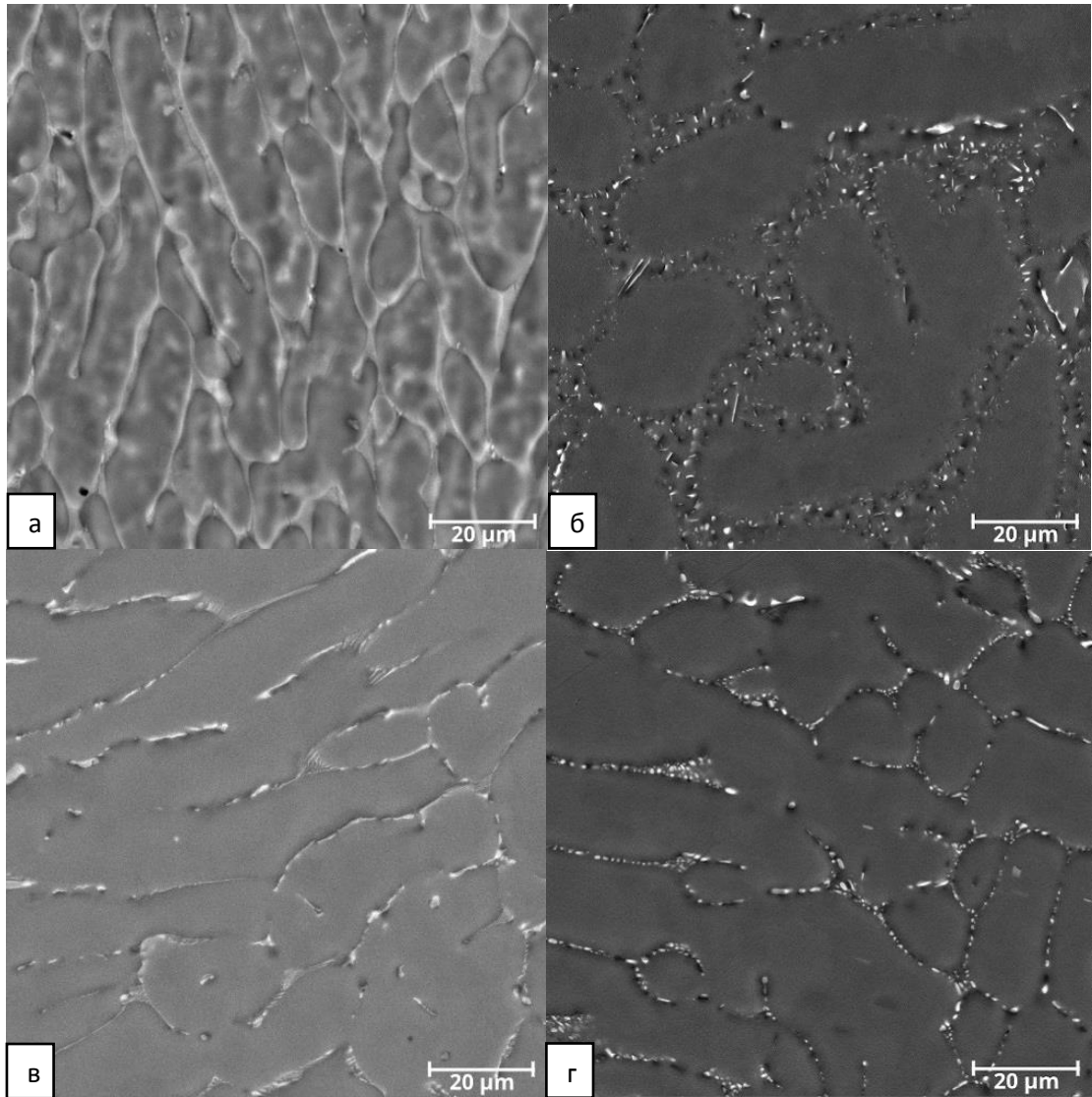
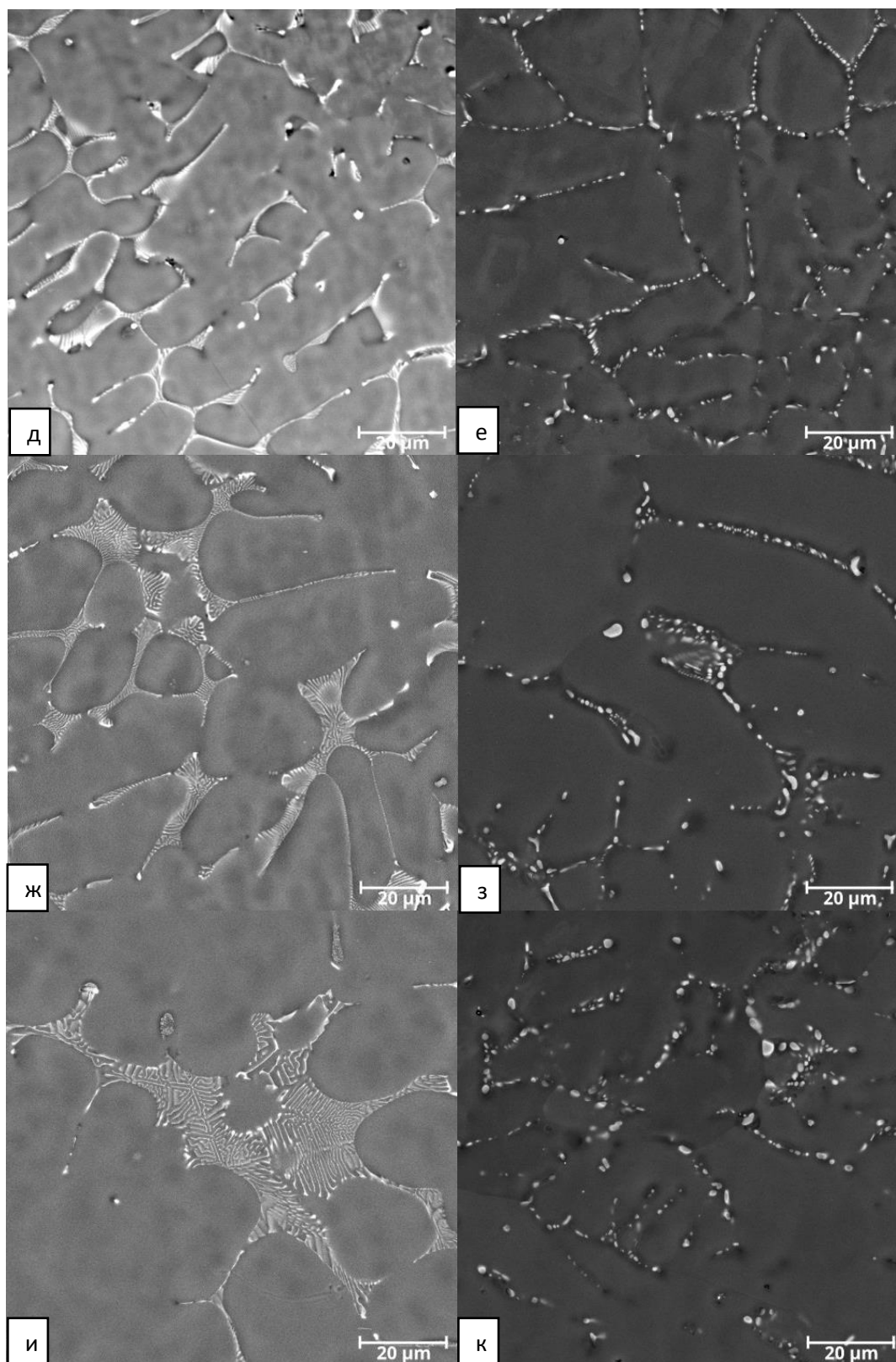


Рисунок 4.1. Микроструктура сплава Al-1%Fe с переменной концентрацией кремния (мас. % по расчетному составу) в исходном состоянии (слева) и в состоянии T600 (справа): (а,б) –0%; (в,г) – 0,25%.



Продолжение рисунка 4.1. - Микроструктура сплава Al-1%Fe с переменной концентрацией кремния (мас. % по расчетному составу) в исходном состоянии (слева) и в состоянии T600 (справа): (д,е) – 0,5%; (ж,з) – 0,75%; (и,к) – 1%.

Структура сплава 1Fe (без добавки кремния, рисунок 4.1 (а)) представляет собой первичные кристаллы (Al) и колонии эвтектики (Al)+Al₆Fe, расположенных в виде прожилок по границам дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора. Формирование этой эвтектики обусловлено достаточной высокой скоростью охлаждения, что согласуется с литературными данными [30-33, 82]. Эта эвтектика имеет достаточно дисперсное строение, что благоприятно с точки зрения деформационной пластичности и механических свойств. Однако, поскольку соединение Al₆Fe является метастабильным, при отжиге свыше 500 °С [32,33] оно переходит в стабильную фазу Al₃Fe игольчатой морфологии, что отражает рисунок 4.1 (б). Структура сплавов, содержащих в своем составе кремний, после отжига по режиму T600, содержит в своем составе фрагментированные выделения фазы Al₈Fe₂Si. С учетом того, что провода в составе ВЛ эксплуатируются десятки лет, то нестабильность структуры можно рассматривать как отрицательный фактор (особенно для высокотемпературного применения). В этой связи фаза Al₈Fe₂Si, для образования которой неизбежно требуется добавка кремния, представляется более предпочтительной по сравнению с фазой Al₆Fe.

Стоит отметить, что появление в структуре фазы Al₈Fe₂Si в сплавах с кремнием в концентрационном диапазоне 0,5-1,0 мас. % не согласуется с данными качественного моделирования фазового состава для сплавов данной системы, приведенного в главе 3 раздела 3.1. В связи с чем, можно говорить о расширении концентрационного диапазона, который позволяет реализовать в структуре фазовую область (Al)+Al₈Fe₂Si. Это свидетельствует о протекании эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$ в результате сдвига фазовых превращений по сравнению с теми, которые вытекают из равновесной диаграммы Al-Fe-Si. В этом случае происходит подавление эвтектических и перитектических реакций, которые могут привести к появлению нежелательных иглообразных фаз Al₃Fe и Al₅FeSi [30,42]. В процессе отжига сплавов, в которых при литье образовались эвтектические колонии (Al)+Al₈Fe₂Si, формируются глобулярные включения фазы Al₈Fe₂Si, что является принципиальным отличием этой фазы от фаз Al₃Fe и Al₅FeSi. Известно, что последние практически не меняют своей игольчатой морфологии даже после длительного отжига [42].

В связи имеющимися литературными данными о том, что в алюминиевых сплавах цирконий не образует соединений с железом, но образует с кремнием [29-33,117], дальнейшее металлографическое исследование сводится к оценке, в первую очередь, литой микроструктуры на наличие первичных кристаллов Zr-содержащей фазы. Присутствие последних в структуре является неисправимым браком на этапе получения

литой заготовки для последующей деформации [18,103]. Для формирования в процессе термической обработки метастабильной модификации L_{12} (фазы Al_3Zr) в виде наночастиц весь цирконий должен входить в состав твердого раствора. Поскольку по результатам моделирования фазового состава была выбрана постоянная концентрация железа (1 мас. %), то анализ микроструктур построен, исходя из переменных концентраций кремния и циркония в сплавах.

Фотографии микроструктур сплавов в литом исходном состоянии с максимальным содержанием циркония в сплаве (0,66-0,81 мас. % Zr), приведены на рисунке 4.2., из которых видно, что длина первичных кристаллов фазы Al_3Zr может превышать линейный размер дендритной ячейки. Появление фаз кристаллизационного происхождения в структуре сплавов при моделировании промышленных скоростей охлаждения говорит о недостаточной высокой температуре литья и скорости охлаждения, что согласуется с литературными данными [18,103,104]. Сплав 1Fe0,6Zr содержит более дисперсную эвтектику (Al)+ Al_6Fe , по сравнению со структурой сплава 1Fe (рисунок 4.2 (а)). Также для химических составов сплавов, микроструктуры которых приведены на рисунке 4.2, исходя из данных литературных источников о морфологии железосодержащих фаз в алюминиевых сплавах [32,86,118], характерно выделение фазы Al_8Fe_2Si .

Анализируя микроструктуры сплавов, содержащих 0,45 мас. % циркония, представленные на рисунке 4.3. можно сделать вывод о том, что в сплавах с добавкой кремния выявляются первичные кристаллы фазы Al_3Zr (рисунок 4.3 (б), 4.3 (в), 4.3 (г)) и их доля растет с увеличением концентрации кремния. Анализ структуры сплава 1Fe0.45Zr (рисунок 4.3 (а)) не выявляет наличие данного соединения и фазовый состав сплава представлен матричным твердым раствором (Al) и двойной эвтектикой, в состав которой входит метастабильное соединение Al_6Fe . Полученные результаты, по всей вероятности, вызваны влиянием кремния, влияющим на процесс диффузии циркония в алюминиевом твердом растворе (Al), и снижающим концентрацию циркония, при которой образуются первичные кристаллы фазы Al_3Zr .

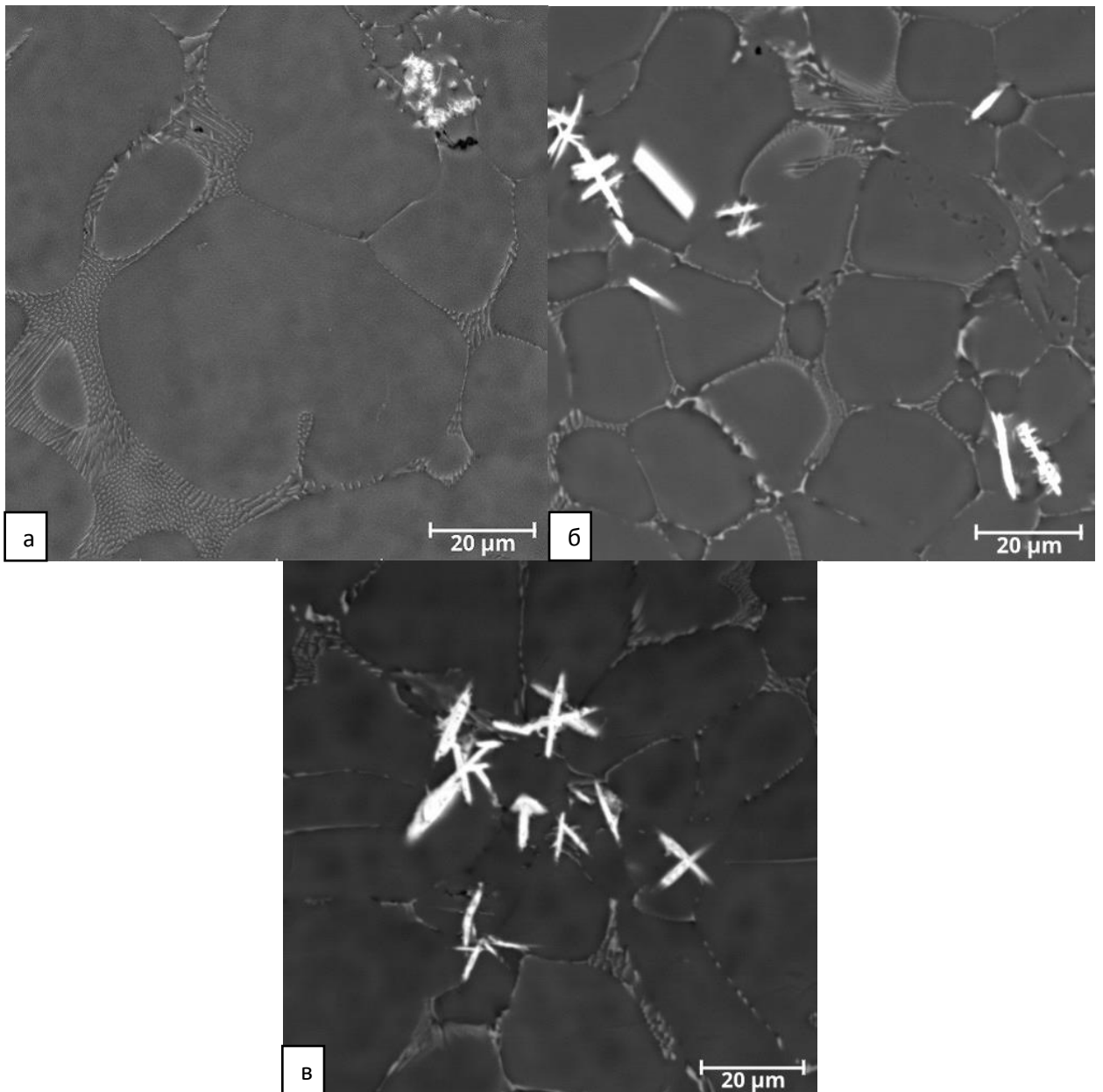


Рисунок 4.2. Микроструктуры сплавов Al-1Fe-0,6Zr в литом состоянии исходном состоянии с переменной концентрацией кремния (мас. % по расчетному составу):

(а) – 0Si; (б) – 0,5Si; (в) – 1Si%

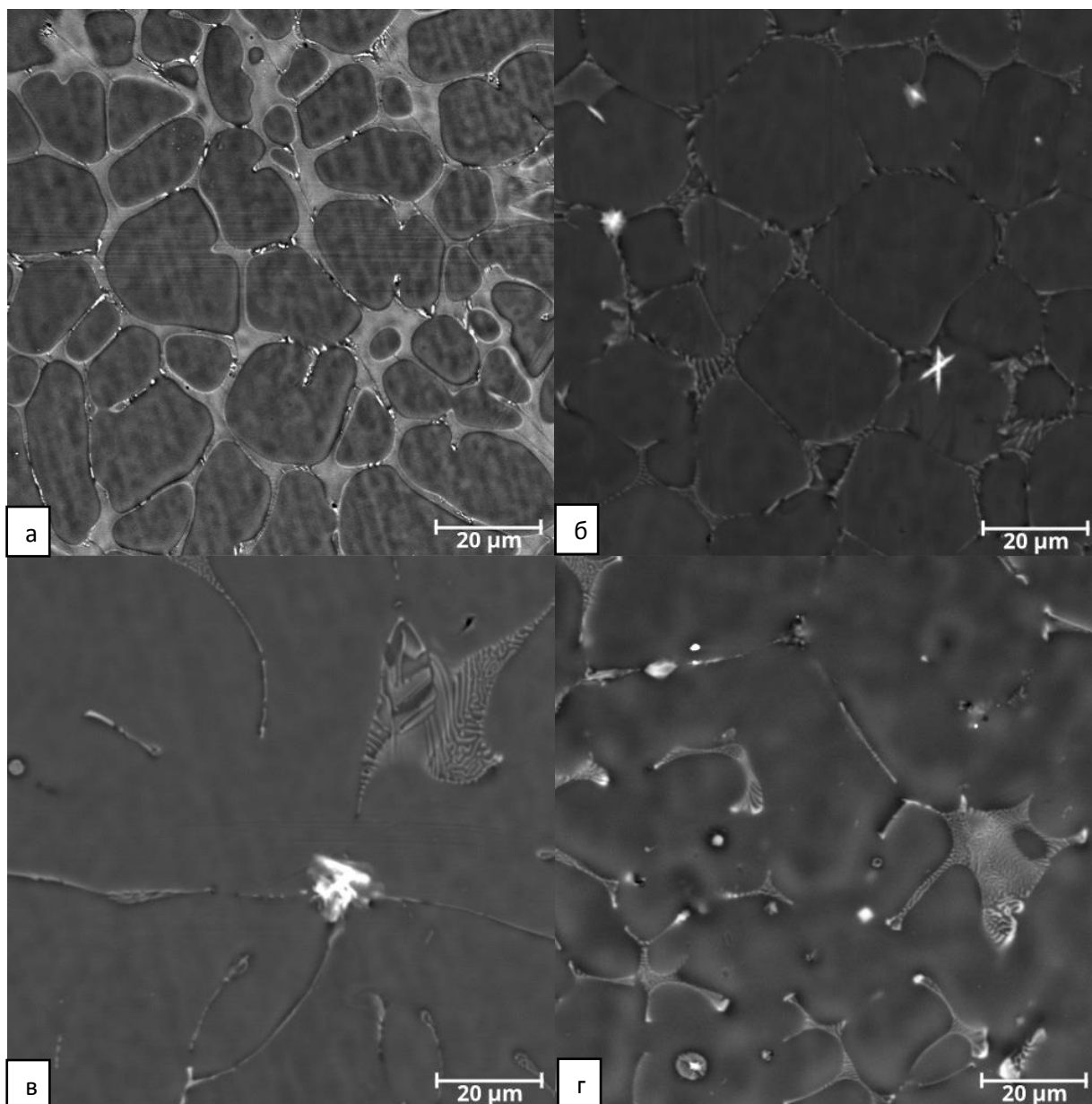


Рисунок 4.3. Микроструктуры сплава Al-1%Fe-0,45%Zr в литом исходном состоянии с переменной концентрацией кремния (масс.% по расчетному составу): (а) –0%; (б) – 0,25%; (в) – 0,75%; (г) – 1%.

В сплавах $1\text{Fe}0.3\text{Zr}$, $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.25\text{Si}$, $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.5\text{Si}$ и $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.75\text{Si}$ (рисунок 4.4.), диапазон концентраций циркония в котором составил 0,32-0,41 мас.% (см. таблицу 4.1), анализ литой микроструктуры не выявил присутствие первичных кристаллов Zr-содержащей фазы, что говорит о полном вхождении циркония в состав твердого раствора. Железосодержащие фазы, располагающиеся по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al), представлены метастабильным соединением Al_6Fe для сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}$

(рисунок 4.4 (а)) и фазой Al_8Fe_2Si для сплавов с добавкой кремния (рисунок 4.4 (в), 4.4 (д), 4.4 (ж)).

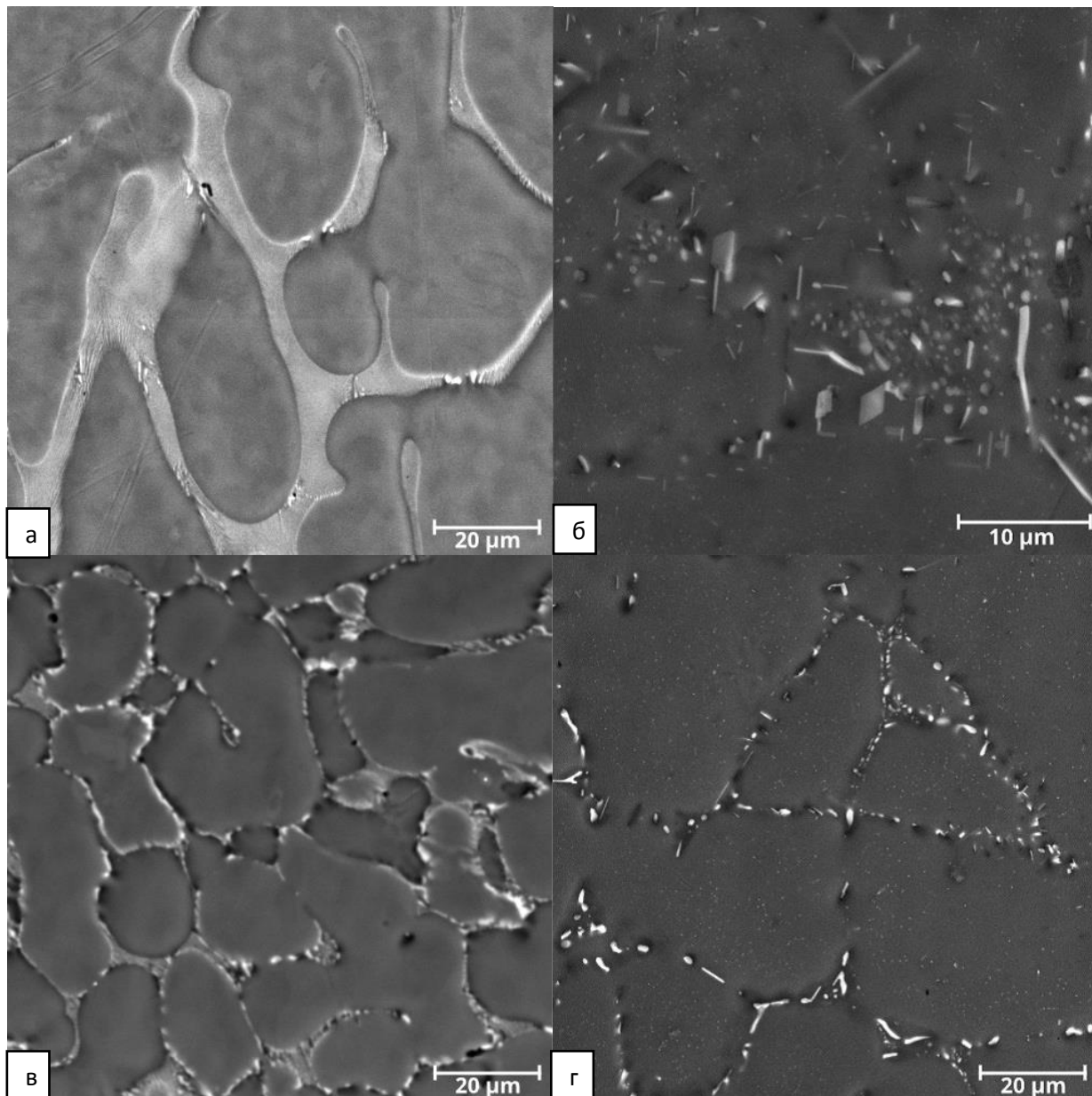
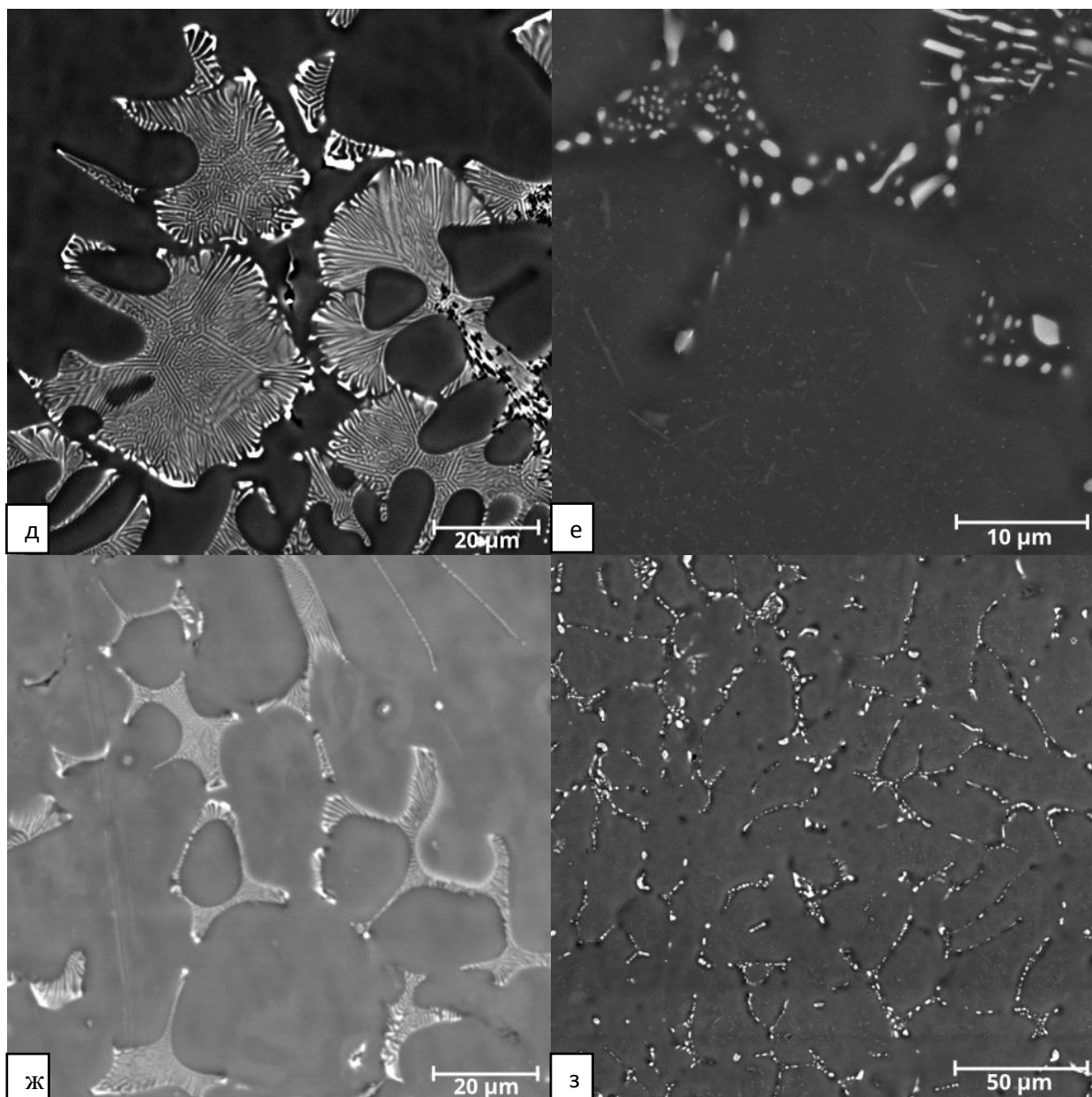


Рисунок 4.4. Микроструктуры сплава Al-1%Fe-0,3%Zr с переменной концентрацией кремния (мас. % по расчетному составу) в исходном состоянии (слева) и в состоянии T600 (справа): (а, б) – 0%; (в, г) – 0,25%.



Продолжение рисунка 4.4. Микроструктура сплава Al-1%Fe-0,3%Zr с переменной концентрацией кремния (мас. % по расчетному составу) в исходном состоянии (слева) и в состоянии T600 (справа): (д, е) – 0,5%; (ж, з) – 1%.

Структура сплава 1Fe0.3Zr после термической обработки по режиму T600 (рисунок 4.4 (б)) выявляет наличие стабильной фазы Al_3Fe иглообразной морфологии, а также вторичные выделения фазы Al_3Zr стабильной модификации $D0_{23}$, которые выявляются в центре дендритных ячеек, что характерно для всех сплавов в данном состоянии, содержащих цирконий. В структуре сплавов 1Fe0.3Zr0.25Si и 1Fe0.3Zr0.5Si в состоянии T600 (рисунки 4.4 (г) и 4.4 (е)) выявляется частичная трансформация фазы

$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в Al_3Fe , что не согласуется с полученными микроструктурами экспериментальными сплавов системы Al-Fe-Si, приведенными на рисунке 4.2. Такая зависимость объясняется влиянием кремния, ускоряющим диффузию циркония в твердом растворе алюминия, о чем свидетельствуют микроструктуры на рисунке 4.3. и, согласно полученным результатам, влияющим на стабильность железокремнистого соединения $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ при высокотемпературной обработке. Также полученные результаты согласуются с литературными данными [32,42] о возможности частичной трансформации фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в фазу Al_3Fe при попадании в фазовую $(\text{Al})+\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}+\text{Al}_3\text{Fe}$. Такая трансформация при отжиге возможна в приповерхностном слое толщиной несколько нанометров, где диффузия железа наиболее высока. При этом в структуре сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}1\text{Si}$ из возможных железосодержащих фаз наблюдаются только фрагментированные выделения фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$.

Анализ микроструктур сплавов состава Al-1%Fe-0,15%Zr с переменным содержанием кремния от 0 до 0,75 мас. %, приведенных на рисунке 4.5. не выявил присутствие первичных кристаллов циркония, что говорит об оптимальных технологических режимах плавки и литья для сплавов данной группы. По аналогии со сплавами, анализ которых приведен выше, сплав $1\text{Fe}0.15\text{Zr}$ содержит двойную эвтектику, в состав которой входит метастабильное соединение Al_6Fe . Сплавы с добавкой кремния содержат в структуре двойную эвтектику $(\text{Al})+\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, доля которой растет пропорционально повышению концентрации кремния в сплаве, что согласуется с полученными данными на рисунках 4.2 и 4.4.

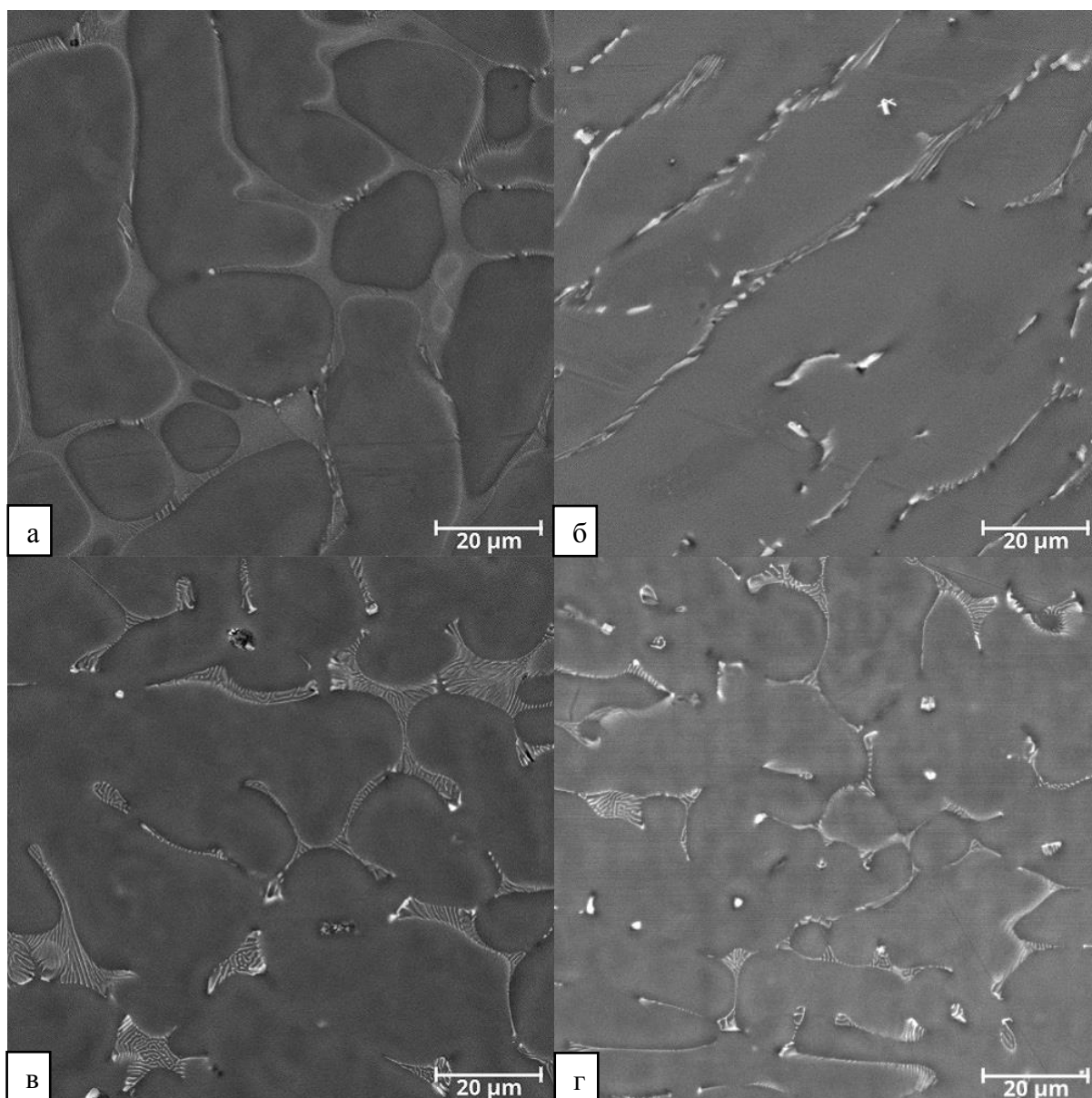


Рисунок 4.5. Микроструктуры сплава Al-1%Fe-0,15%Zr в литом исходном состоянии с переменной концентрацией кремния (масс. % по расчетному составу): (а) – 0%; (б) – 0,25%; (в) – 0,5%; (г) – 1%.

При моделировании в лабораторных условиях промышленных технологических процессов плавки и литья с целью получения литой заготовки для последующей деформации (см. рисунок 1.8), в первую очередь анализировали литую структуру образцов экспериментальных сплавов. Было установлено, что методика плавки и литья, рассмотренная в главе 2 в соответствующем разделе, обеспечивает полное вхождение циркония в состав твердого раствора в сплавах, содержащих до 0,41 мас. % включительно.

Это позволяет обеспечить выделение наноразмерных дисперсоидов $L1_2$ из твердого раствора в процессе термической обработки. Более высокие концентрации циркония в сплаве приводят к неисправимому браку – появлению нежелательных фаз кристаллизационного происхождения.

Анализ полученных данных фактического состава экспериментальных сплавов, приведенных в таблице 4.1 и анализ литых микроструктур выявил, что добавка кремния снижает концентрацию циркония, при которой образуются первичные кристаллы фазы Zr-содержащей фазы. Фактические химические составы, при которых выявляются данные кристаллы, отмечены красными точками на рисунке 4.6. Синими точками отмечены сплавы, в структуре которых они не выявлены. Из этого рисунка видно, что при введении добавки циркония в количестве около 0,4 мас. % допустимой, с точки зрения получения структуры без первичных кристаллов фазы Al_3Zr , в сплаве является концентрация кремния до 0,4-0,5 мас. %. Также из рисунка 4.6 вытекает закономерность, что при увеличении концентрации циркония в сплаве, концентрация кремния должна снижаться во избежание появления фазы Al_3Zr (DO_{23}). Так, сплав с добавкой циркония в количестве 0,62 мас. % и кремния 0,02 мас. % реализует благоприятный вариант структуры по цирконию, в то время как сплав с добавкой циркония в количестве 0,6 мас. % и добавкой кремния 0,21 мас. % выявляет первичные кристаллы Al_3Zr (рисунок 4.3.).

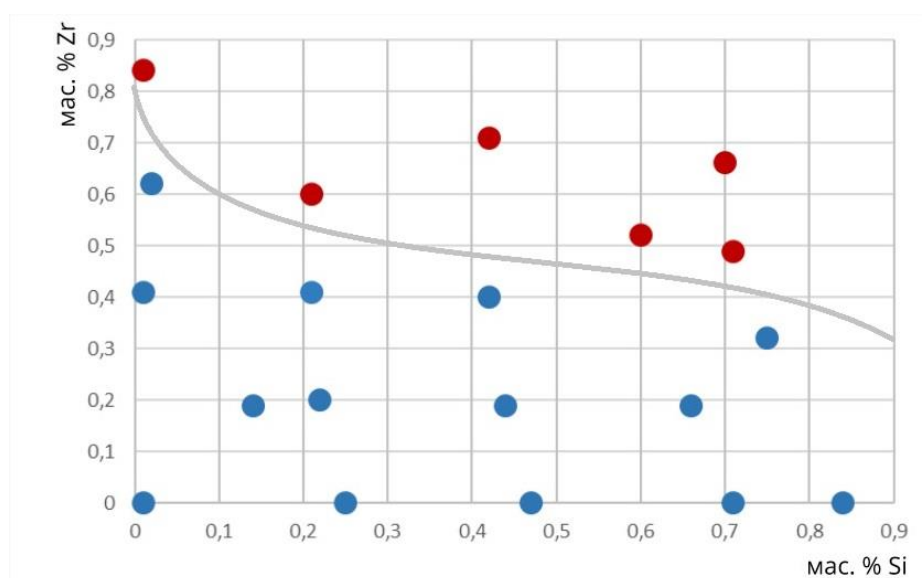


Рисунок 4.6. Распределение сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr в зависимости от концентрации кремния и циркония в сплаве

4.2. Микрорентгеноспектральный анализ состава твердого раствора алюминия.

Поскольку определяющим фактором, влияющим на удельную электропроводность является легированность твердого раствора, то для ее экспериментального определения использовали результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), методика проведения которого рассмотрена в пункте 2.4. главы 2. Поскольку в главе 3 раздела 3.1. наибольшим коэффициентом электропроводности K_3 обладают сплавы $1\text{Fe}0.25\text{Si}$ и $1\text{Fe}0.5\text{Si}$, не содержащие цирконий, то целесообразным представляется проанализировать фактический состав твердого раствора для сплавов этих химических составов.

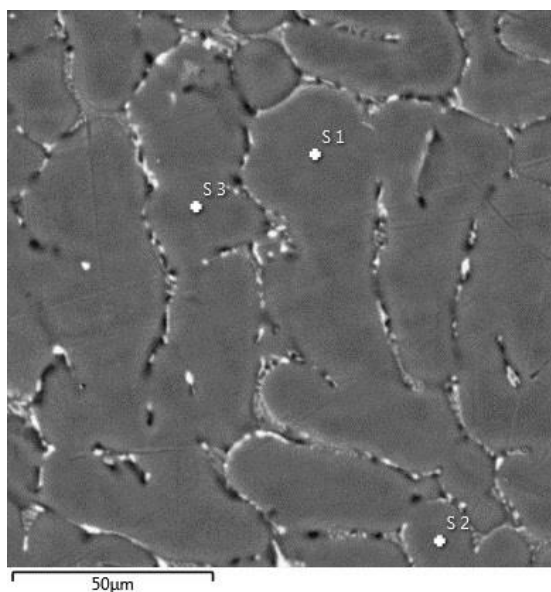


Рисунок 4.6. Области микроанализа в микроструктуре сплава $1\text{Fe}0.25\text{Si}$
(к таблице 4.2.)

Учитывая литературные данные о растворимости железа в алюминии, из которых следует, что растворимость при эвтектической температуре $655\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0,05\text{ мас. \%}$, и расчетные данные, полученные в пункте 3.1. (таблица 3.2.) можно сделать вывод, что железо практически отсутствует в (Al). Как видно из рисунка 4.6. и таблицы 4.2., отражающей химический состав анализируемых областей, содержание кремния в твердом растворе по среднему арифметическому трех спектров S1-S3 составляет $0,11\text{ мас. \%}$. Данное значение что, как обозначено в пункте 3.1, сопоставимо с содержанием кремния в (Al) для технического алюминия марки А5Е ГОСТ 11069 – 2001. При этом, обращая внимание на полученные экспериментальные данные по концентрации железа, можно

сделать вывод, что реальная концентрация кремния меньше полученной средней величины с учетом погрешности измерения прибора.

Таблица 4.2. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре образца сплава 1Fe0.25Si (см. таблицу 4.1. и рисунок 4.6.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%		
	Al	Si	Fe
S 1	99,71	0,16	0,12
S 2	99,85	0,08	0,08
S 3	99,73	0,10	0,16

Для сплава 1Fe0.5Si, согласно рассчитанному коэффициенту электропроводности (K_3), который показал высокие значения, также представляется целесообразным проанализировать состав твердого раствора (Al), в частности, по содержанию кремния. Результаты анализа МРСА приведены в таблице 4.3. по областям анализа, отображенным на рисунке 4.7.

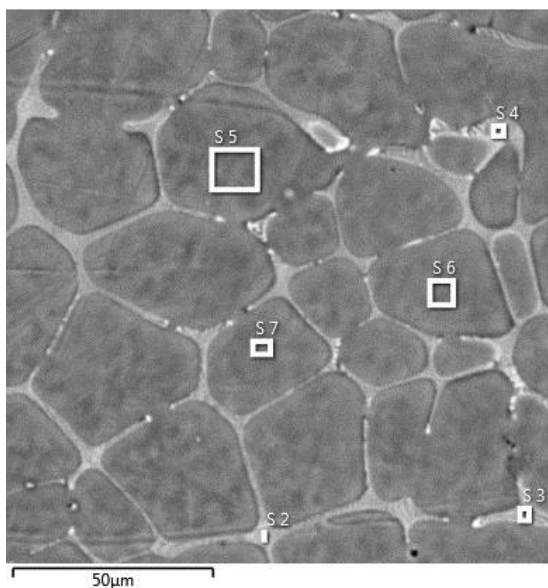


Рисунок 4.7. Области микроанализа в микроструктуре сплава 1Fe0.5Si (к таблице 4.3.)

Как видно из таблицы 4.3., спектры S5-S7, отвечающие области состава твердого раствора (Al), в центре дендритной ячейки показывают среднее арифметическое по содержанию кремния 0,01 мас. %, что говорит с учетом погрешности измерения о том, что экспериментальное исследование не выявило присутствие кремния в твердом растворе,

что можно сказать и о железе. Полученные данные не согласуются с расчетными, что можно объяснить достаточно сильным отклонением фактического фазового состава от равновесного. При этом анализ второй фазы (спектры S2-S3) по соотношению железа и кремния в эвтектике определяет наличие фазы Al_8Fe_2Si .

Таблица 4.3. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 1Fe0.5Si (см. таблицу 4.1. и рисунок 4.7.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%		
	Al	Si	Fe
S 2	91,45	1,42	7,13
S 3	92,36	1,30	6,34
S 4	93,29	1,19	5,52
S 5	99,93	0,00	0,07
S 6	99,89	0,02	0,08
S 7	99,91	0,01	0,08

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ химического состава первичных кристаллов Zr-содержащей фазы, в сплавах, содержащих данную структурную составляющую, не выявил заметного количества кремния, что позволяет их идентифицировать как двойное соединение Al_3Zr ($D0_{23}$).

Особенности фазовых переходов железокремнистых включений в литой микроструктуре сплавов с добавкой циркония при содержании кремния (1Fe0.3Zr0.25Si, 1Fe0.3Zr0.5Si) и без него (1Fe0.25Si, 1Fe0.5Si) выявили необходимость анализа состава твердого раствора, в том числе, в сплавах с добавкой циркония.

Из данных, приведенных в таблице 4.8. видно, что спектры S1-S2, отображают состав твердого раствора в центре дендритной ячейки, в которой содержится около 0,1 мас. % кремния (спектр S3 исключен из расчета поскольку находится вблизи эвтектической составляющей). При этом цирконий, входящий в состав дендритной показывает завышенные концентрации (0,63 и 0.44 мас. %), что говорит о максимальной его концентрации в анализируемой области. Железо входит в приграничные области ячейки, где находится эвтектическая составляющая. Исходя из данных спектров S4 и S5 и данных литературного анализа о стехиометрическом составе железокремнистых включений можно сделать вывод о наличии в структуре фазы Al_8Fe_2Si .

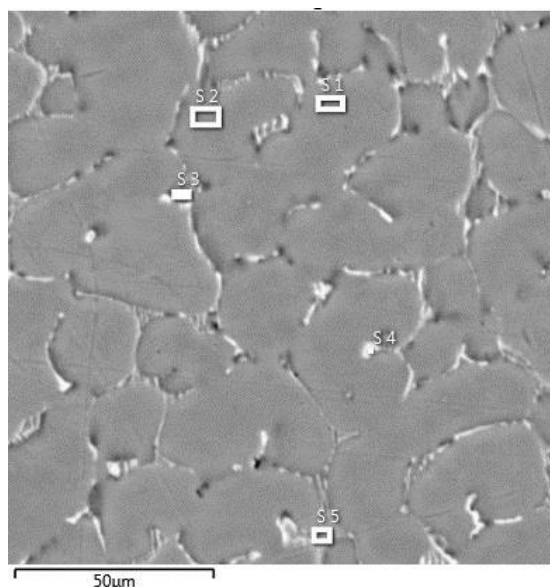


Рисунок 4.8. Области микроанализа в микроструктуре сплава 1Fe0.3Zr0.25Si (к таблице 4.4.)

Таблица 4.4. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 1Fe0.3Zr0.25Si (см. таблицу 4.1. и рисунок 4.8.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	99,00	0,17	0,21	0,63
S 2	99,48	0,09	0,00	0,44
S 3	95,05	0,33	4,51	0,12
S 4	81,51	2,29	16,20	0,00
S 5	95,07	0,13	4,68	0,13

Полагая, что цирконий обладает низким коэффициентом диффузии в алюминии и помимо образования пересыщенного твердого раствора имеет место сильная ликвация по составу [103,119], а также данных работы [18] об увеличении эффекта упрочнения алюмоциркониевых сплавов в присутствии добавки кремния, актуальным представляется проведение рентгеноспектрального анализа по профилю сечения дендритной ячейки алюминиевого твердого раствора (Al) в сплаве того же состава (1Fe0.3Zr0.25Si). Результаты анализа, приведены на рисунке 4.9., из которого видно, что эвтектическая составляющая обеднена алюминием и обогащена железом. При этом концентрация циркония в приграничных областях минимальна и ее пик приходится ближе к центру, что подтверждает данные работы [103]. Кремний также распределен неоднородно по анализируемой области.

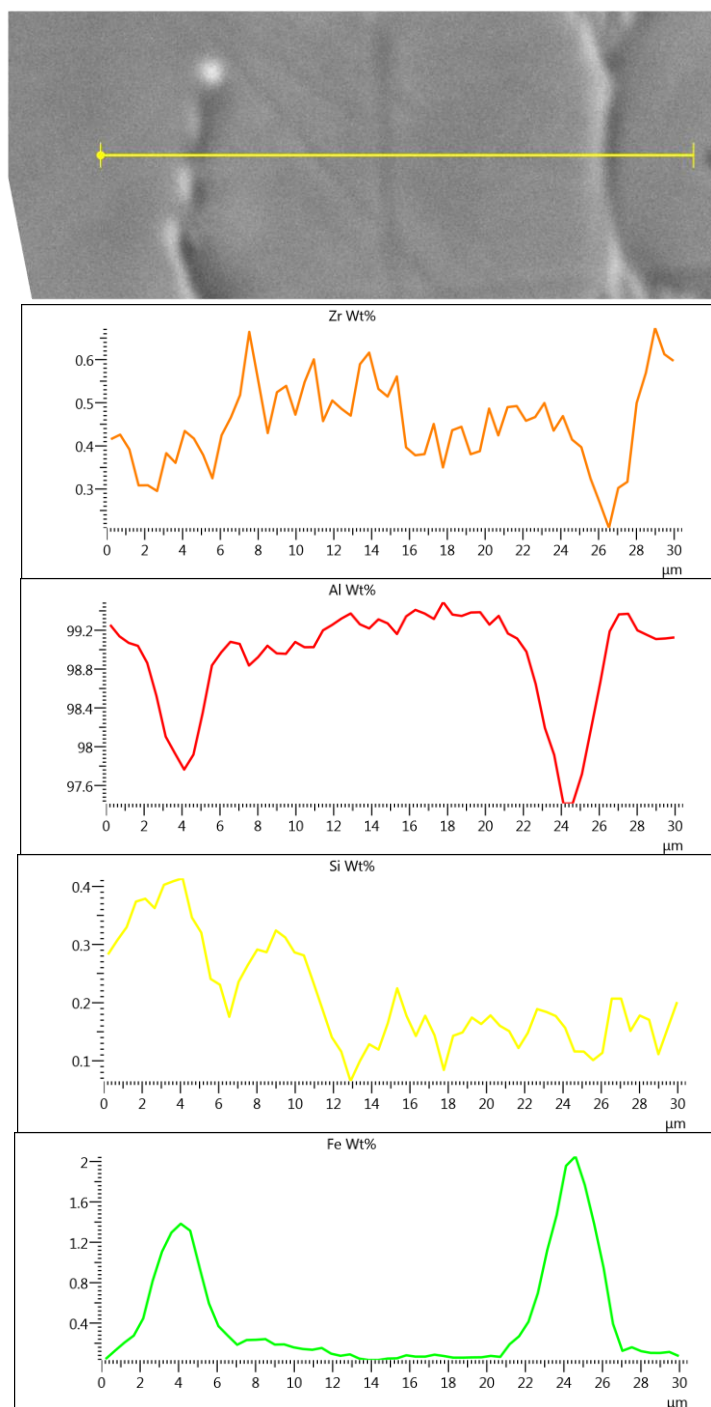


Рисунок 4.9. Область микроанализа по сечению дендритной ячейки (Al) в микроструктуре сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.25\text{Si}$ (см. таблицу 4.1.)

Поскольку литая микроструктура сплавов с добавкой циркония 0,3 мас. % и кремния 0,5 мас. % отображает в структуре визуально определяемую фазу $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, образующую дисперсную эвтектику, и не содержит первичных кристаллов фазы Al_3Zr , то

актуальным представляется анализ состава твердого раствора (Al) в центре дендритной ячейки с целью определения концентрации в ней кремния и циркония, результат которого отображен на рисунке 4.10 и в таблице 4.5.

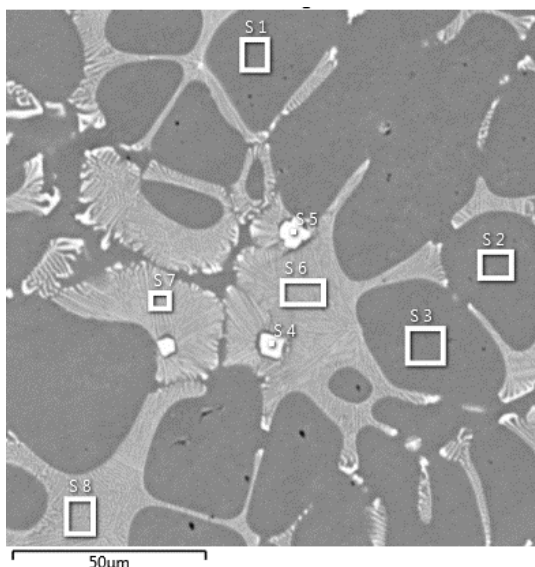


Рисунок 4.10. Области микроанализа в микроструктуре сплава 1Fe0.3Zr0.5Si (к таблице 4.5.)

Полученные экспериментальные данные о содержании химических элементов в твердом растворе (Al) по концентрации кремния показывают в спектрах S1-S3 среднее значение состав 0,19 мас. %, что практически в два раза превышает концентрацию кремния в (Al) для сплава 1Fe0.3Zr0.25Si. При этом средняя величина концентрации циркония показывает заниженные значения в спектрах S1-S3, а наибольшее (0,46 мас. %) – в составе эвтектики. Имеющиеся включения в эвтектике, составом которых отвечают спектры S4 и S5, не являются первичными кристаллами фазы Al_3Zr . По стехиометрическому составу данные включения отвечают соединению Al_3Fe . При этом состав эвтектической области определяется фазой Al_8Fe_2Si .

Таблица 4.5. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.25\text{Si}$ (см. таблицу 4.1. и рисунок 4.10.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	99,54	0,18	0,19	0,09
S 2	99,33	0,18	0,15	0,33
S 3	99,60	0,20	0,10	0,10
S 4	66,67	4,36	28,90	0,04
S 5	65,92	3,98	30,1	0,00
S 6	92,29	1,08	6,17	0,46
S 7	92,59	1,17	6,11	0,14
S 8	93,02	1,02	5,81	0,15

Анализ профиля по сечению дендритной ячейки структуры сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.5\text{Si}$ (рисунок 4.11) показывает неоднородность распределения циркония, максимум концентрации которого приходится ближе к центру, как и в случае анализа сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.25\text{Si}$ (рисунок 4.9.). При этом распределение кремния в области дендритной ячейки более равномерное

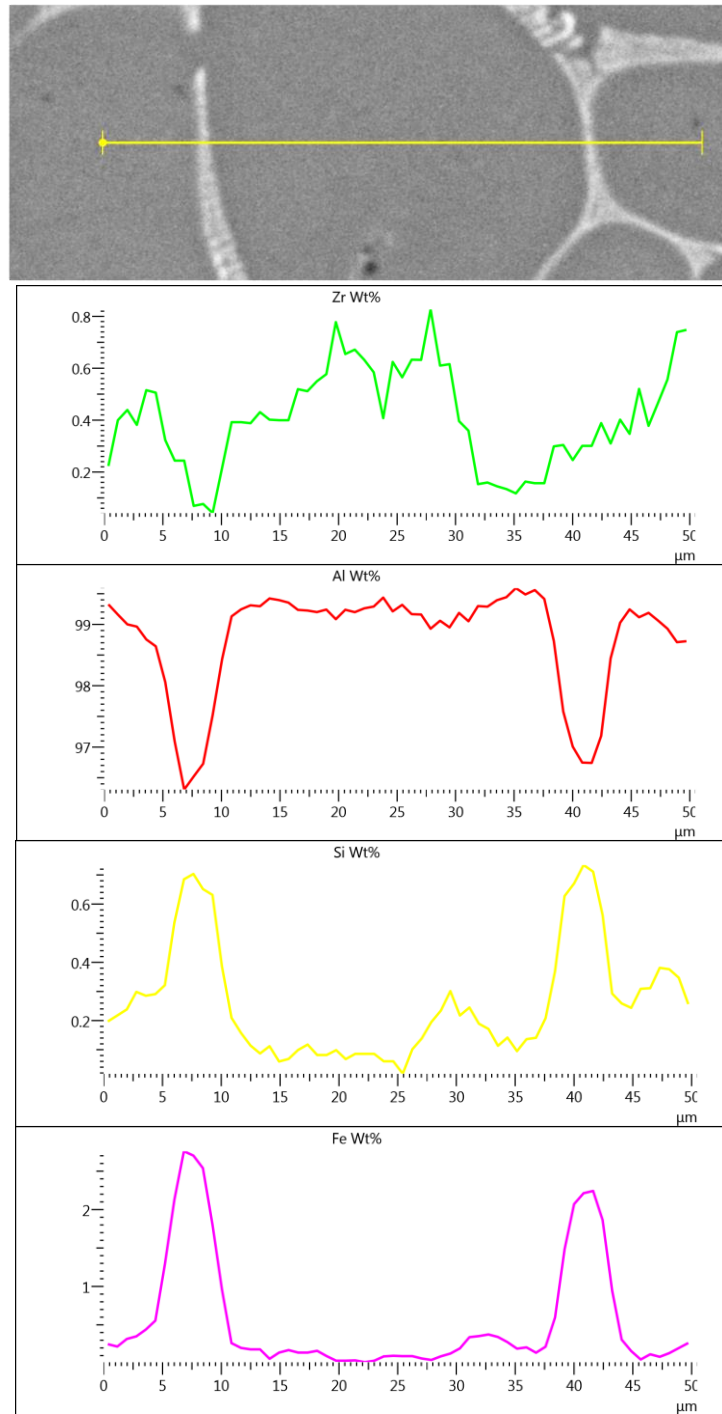


Рисунок 4.11. Область микроанализа по сечению дендритной ячейки (Al) в микроструктуре сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.5\text{Si}$ (см. таблица 4.1.)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Методом сканирующей электронной микроскопии проведено исследование структуры низколегированных сплавов системы Al-Fe-Si-Zr, содержащих 1%Fe, в виде литых и отожженных слитков. Установлено, что при выбранной скорости охлаждения слитка (15 °C/c) при содержании кремния в диапазоне от 0,25 до 1 мас. % Si практически все количество железа кристаллизуется в виде фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (т.е. другие Fe-содержащие фазы не образуются). Это свидетельствует о протекании эвтектической реакции $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в результате сдвига фазовых превращений по сравнению с теми, которые вытекают из равновесной диаграммы Al-Fe-Si. В процессе отжига формируются глобулярные включения этой фазы.

2. Установлено, что в сплавах без кремния независимо от концентрации циркония формируется метастабильное соединение Al_6Fe в составе высокодисперсной эвтектики $(\text{Al}) + \text{Al}_6\text{Fe}$. При отжиге при температурах свыше 500 °C это соединение трансформируется в стабильную фазу Al_3Fe , частицы которой имеют иглообразную форму.

3. Определена граница появления первичных кристаллов Zr-содержащей фазы в зависимости от концентраций циркония и кремния. Показано, что кремний практически отсутствует в составе первичных кристаллов Zr-содержащей фазы, что позволяет их идентифицировать как двойное соединение Al_3Zr . Из полученных результатов следует, что при 0,25% Si предельно допустимая концентрация циркония составляет около 0,4% Zr.

4. Методом микрорентгеноспектрального анализа изучена внутридендритная ликвация элементов в экспериментальных сплавах. Наибольшая ликвация отмечена для циркония, концентрация которого в центре дендритных ячеек заметно превышает его среднюю концентрацию в сплаве.

5. Анализ состава алюминиевого твердого раствора экспериментальных сплавов выявил, что наиболее благоприятная концентрация кремния в сплавах с 1% Fe, составляет около 0,25%, так как она обеспечивает низкую концентрацию кремния в (Al) и полное связывание железа в фазу $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$.

ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основными контролируруемыми параметрами для производства проволоки из алюминиевого сплава согласно ГОСТ Р МЭК 62004-2014 и стандартам ASTM B 941-10 являются [4,13]:

- удельное электрическое сопротивление,
- комплекс механических свойств (временное сопротивление разрыву, удлинение, и термостойкость (сохранение прочностных свойств при комнатной температуре после нагревов)).

Как показал анализ литературных источников в главе 1, электросопротивление и прочность, как правило, величины обратно пропорциональные. Такой механизм зависимости объясняется тем, что при легировании сплавов элементами, задача которых повысить прочностные характеристики, значение электропроводности снижается, ввиду искажения решетки матричного раствора инородными атомами, что приводит к ухудшению пропускной способности. В связи с чем, в данной главе стоит задача анализа и оптимизации химического состава и режима деформационно-термической обработки сплавов электротехнического назначения.

5.1 Влияние термической обработки на физико-механические свойства литых заготовок сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Как показал анализ литой микроструктуры сплавов рассматриваемой системы, для сплавов, концентрация циркония в которых превышает 0,41 мас.%, в структуре образуются первичные кристаллы фазы Al_3Zr . Однако физико-механические свойства данных сплавов представляется целесообразным исследовать с целью оценки изменения характеристик удельного электросопротивления и прочности в процессе отжига по методике, описанной в пункте 2.2. главы 2.

Для анализа влияния легирующих элементов на удельное электросопротивление и упрочнение в процессе термической обработки рассматривались слитки экспериментальных сплавов, расчетный и фактический составы которых приведены в таблицах 2.1. и 4.1., соответственно. Поскольку температура отжига оказывает

существенное влияние на фазовый состав сплавов этой серии (см. главы 3 и 4), то следует ожидать и заметного изменения значений удельного электросопротивления и механических свойств. Следует отметить, что именно свойства литой заготовки (трапеции, в случае реализации технологии непрерывного литья и прокатки для получения катанки) определяют свойства конечного продукта (проволоки). В качестве параметра прочности выступал коррелируемый параметр твердости.

5.1.1 Влияние термической обработки на удельное электросопротивление литых заготовок из сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Полученные экспериментальные данные представлены в виде графиков зависимостей удельного электросопротивления (УЭС) от температуры последней ступени отжига (см. таблицу 2.7).

Прежде всего, внимания заслуживает оценка влияния кремния на удельное электросопротивление базового сплава 1Fe. Поскольку система Al-Fe-Si является одной из базовых систем для алюминия электротехнического назначения, то анализ влияния концентраций кремния в диапазоне 0,01-0,84 мас. % при содержании железа около 1% (см. таблицу 4.1. в главе 4) в зависимости от температуры отжига представляет практический интерес. Полученные экспериментальные данные отражены на рисунке 5.1.

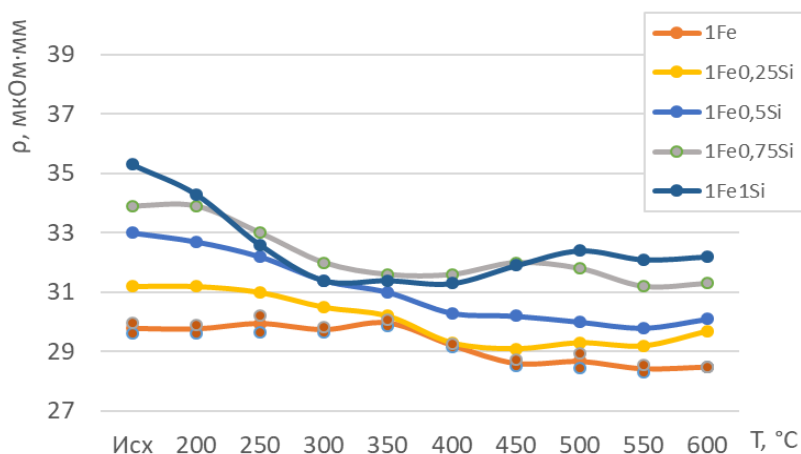


Рисунок 5.1. Влияние кремния на удельное электросопротивление сплава 1Fe в зависимости от режима отжига

Сплав 1Fe, кривая зависимости которого приведена на рисунке 5.1., показывает стабильные значения (изменения сопоставимы с погрешностью измерения) до

температуры 350 °С, далее при температуре 450 °С и выше наблюдается снижение удельного электросопротивления, что объясняется коагуляцией железосодержащих включений. При этом более низкие значения УЭС наблюдаются при температурах выше 500 °С, когда происходит сильные структурные изменения. В частности, метастабильная фаза Al_6Fe трансформируется в стабильную Al_3Fe (см. рисунок 4.1 (а,б)).

Поскольку анализ микроструктур, проведенный в главе 4, показал, что для сплавов с цирконием добавка кремния снижает концентрационную границу появления первичных кристаллов фазы Al_3Zr , то целесообразным представляется проанализировать влияние циркония на удельное электросопротивление сплава 1Fe, содержащего 0,01 мас. % Si (см. таблицу 4.1.). Как видно из рисунка 5.2. все экспериментальные сплавы, кроме 1Fe и 1Fe0.6Zr, сохраняют почти линейную зависимость до 350 °С включительно, что говорит о постоянстве концентрации циркония в составе (Al), т.е. практически отсутствует процесс формирования наночастиц фазы $L1_2$. Это следует из того, что именно легированность твердого раствора определяет, в первую очередь, величину УЭС.

Сплав 1Fe0.6Zr испытывает колебания значений, что объясняется наличием в структуре первичных кристаллов Al_3Zr , как показал анализ микроструктур в главе 4. При температуре 400 °С имеет место снижение УЭС для сплавов с добавкой циркония, которое достигает минимума при 500 °С. Наиболее выражена эта зависимость для сплава 1Fe0.6Zr, поскольку он содержит наибольшую добавку циркония – падение значений УЭС после режима T350 до T500 составляет 10,9 мкОм·мм. Снижение УЭС при распаде (Al) по цирконию наименее выражено для сплава с меньшей концентрацией, тем не менее минимальное значение при температуре T500 показал сплав 1Fe0.3Zr, которое составило 30,6 мкОм·мм. Примечательно, что вне зависимости от содержания циркония в сплаве, УЭС при температуре максимального распада твердого раствора по цирконию (T500) все сплавы, содержащий его, обладают сопоставимыми значениями, что свидетельствует о том, что влияние количества Zr-содержащих вторичных выделений на УЭС минимально. Сплав 1Fe, не содержащий цирконий, также испытывает незначительное снижение значений УЭС, что объясняется коагуляцией железосодержащих включений. Незначительное повышение УЭС для сплавов с добавкой циркония после отжига по режиму T500 можно объяснить повышением растворимости Zr в (Al).

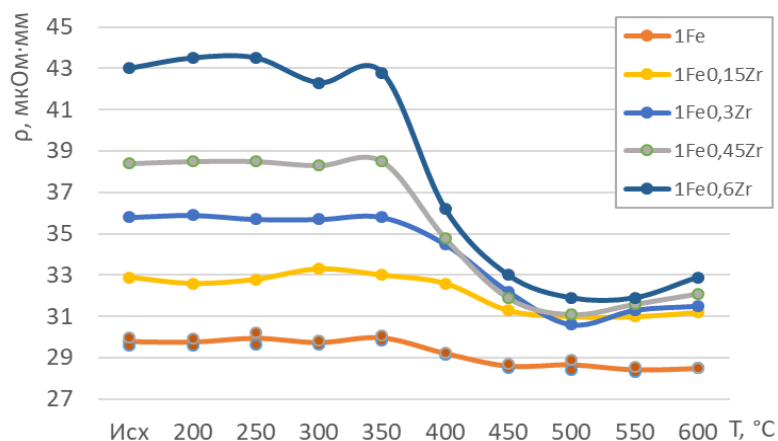


Рисунок 5.2. Влияние циркония на удельное электросопротивление сплава 1Fe в зависимости от режима отжига

Анализируя кривые зависимости УЭС от температуры отжига для сплавов, содержащих 1 мас. % железа и 0,15 мас. % циркония, отображенные на рисунке 5.3., можно сделать вывод, что добавка кремния свыше 0,5 мас. % приводит к заметному повышению УЭС, что видно из сравнения кривых сплавов 1Fe0.15Zr0.25Si и 1Fe0.15Zr0.5Si. В исходном литом состоянии разница значений между ними составляет 2,8 мкОм·мм, что объясняется концентрацией кремния в составе твердого раствора (Al), которая по результатам микрорентгеноспектрального анализа, приведенного в пункте 4.2. главы 4, составила около 0,1 мас. % при введении 0,25 мас. % кремния в сплав, и 0,2 мас. % при введении 0,5 мас. % кремния. При этом снижение значений УЭС для сплавов 1Fe0.15Zr0.5Si и 1Fe0.15Zr0.75Si происходит уже при температуре 250 °C, и имеет более выраженный характер, чем у сплава 1Fe0.15Zr0.25Si, который достигает минимального значения (30,9 мкОм·мм) при режиме T500. Описанный характер зависимостей объясняется, прежде всего, влиянием кремния, растворимость которого в твердом растворе (Al) при температурах выше 300 °C повышается (см. таблицу 3.3).

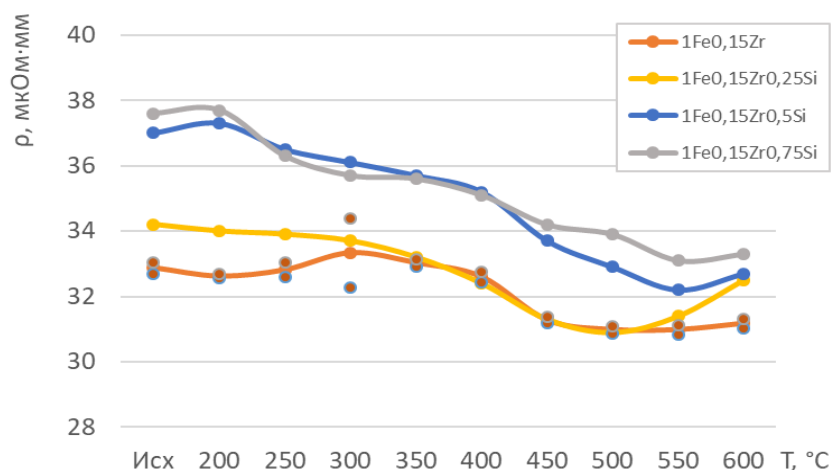


Рисунок 5.3. Влияние кремния на удельное электросопротивление сплава 1Fe0.15Zr с переменным содержанием кремния в зависимости от температуры отжига

Зависимость удельного электросопротивления от температуры отжига для сплавов серии 1Fe0.3Zr с переменным содержанием кремния имеет сложный характер, как это отражает рисунок 5.4. Можно сказать, что наиболее высокие значения УЭС фиксируются у сплавов в исходном состоянии, что объясняется максимальной легированностью твердого раствора (Al). У кривой сплава 1Fe0.3Zr величина УЭС неизменна (изменения сопоставимы с погрешностью прибора) до температуры 350 °C. Такой характер зависимости можно объяснить присутствием в твердом растворе (Al) циркония, не оказывающего влияния на изменение УЭС до этой температуры (см. рисунок 5.2.). Снижение УЭС для сплавов, в состав которых входит кремний, на ступени T300 также объясняется началом выделения из твердого раствора (Al) метастабильных частиц $Al_3Zr(L1_2)$. В свою очередь, из анализа зависимостей УЭС от ступени отжига можно сделать вывод об ускорении кремнием распада твердого раствора по цирконию, что согласуется с литературными данными [18]. Так, для сплавов, содержащих 0,25 и 1 мас.% Si, разница в значениях УЭС между ступенями отжига T350 и T400 составляет 3,0 мкОм·мм для каждого, а для образца 1Fe0.3Zr – 1,3 мкОм·мм. При этом сплав 1Fe0.3Zr0.25Si имеет более низкое значение УЭС на ступени отжига при 400 °C (32,8 мкОм·мм) по сравнению с 1Fe0.3Zr (34,5 мкОм·мм).

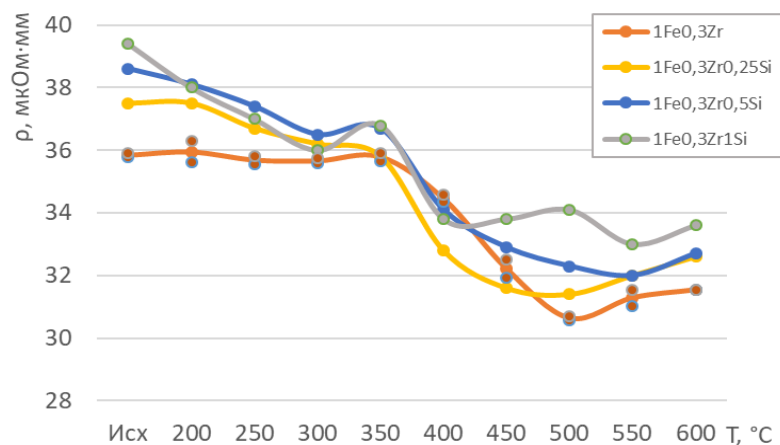


Рисунок 5.4. Влияние кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}$ с переменным содержанием кремния в зависимости от температуры отжига

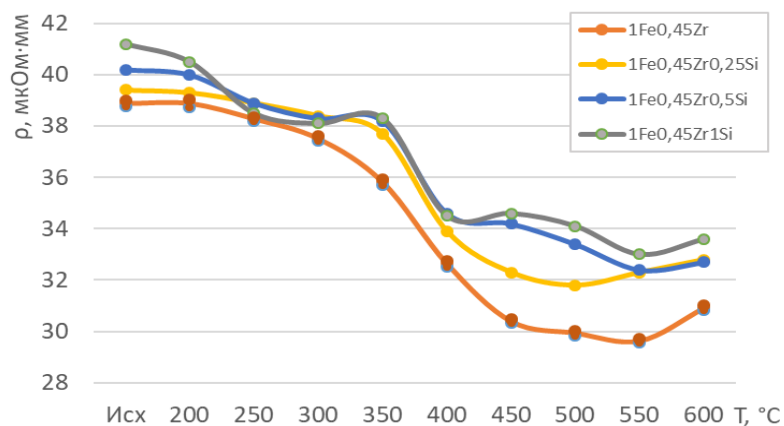


Рисунок 5.5. Влияние кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$ с переменным содержанием кремния в зависимости от температуры отжига

Для сплавов, содержащих 0,45 мас. % Zr (по расчету) циркония, характерно резкое снижение значений УЭС после отжига по режиму T350, как показывает рисунок 5.5., при этом минимальное значение УЭС достигается при температуре 500 °C у сплава $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$ и составляет 31,1 мкОм·мм. Сплав $1\text{Fe}0.45\text{Zr}1\text{Si}$ показывает снижение значений до 300 °C, что объясняется сложным влиянием кремния: с одной стороны, его равновесная растворимость в твердом растворе (Al) с повышением температуры растет [29-33]. С другой стороны, при нагреве должен происходить распад пересыщенного твердого раствора (Al), поскольку равновесная растворимость кремния в твердом растворе (Al) при температурах ниже 300 °C существенно ниже, чем концентрация кремния в сплавах (см. пункт 3.1 главы 3).

Анализ влияния кремния на удельное электросопротивление сплавов $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ с переменным содержанием кремния в сплаве (зависимости УЭС от температуры приведены на рисунке 5.6) также отображают сложное влияние кремния. Критической температурой для сплавов этой серии является $350\text{ }^\circ\text{C}$, что отвечает температуре распада твердого раствора (Al) по цирконию [27,39,47,54]. Наибольшим значением УЭС в исходном состоянии обладает сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$. При этом наименьшее значение фиксируется у сплава $1\text{Fe}0.6\text{Zr}0.5\text{Si}$. Поскольку литые микроструктуры данных сплавов, приведенные в главе 4, содержат первичные кристаллы фазы Al_3Zr , то такой характер зависимости можно объяснить количеством циркония, находящимся в составе твердого раствора (Al). При этом у сплава $1\text{Fe}0.6\text{Zr}1\text{Si}$ снижение значений до температуры $350\text{ }^\circ\text{C}$ происходит интенсивнее, чем у сплава $1\text{Fe}0.6\text{Zr}0.5\text{Si}$, что говорит, о влиянии кремния при данных температурах обработки.

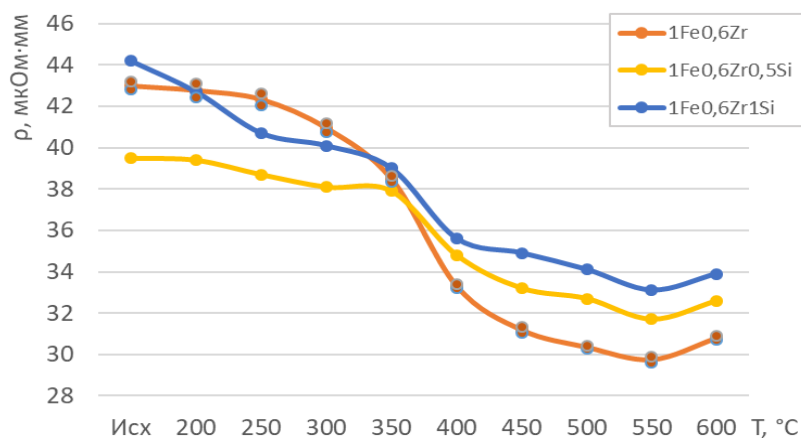


Рисунок 5.6. Влияние кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ с переменным содержанием кремния в зависимости от температуры отжига

5.1.2. Влияние термической обработки на твердость литых заготовок сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Поскольку метод механических испытаний на твердость, методика которого описана в пункте 2.3. главы 2, не требует трудоемкой подготовки образцов и позволяет оценить эффект упрочнения, то для оценки изменения данного параметра в сплавах системы Al-Fe-Si-Zr были проведены измерения твердости по Бринеллю. Результаты испытаний в виде зависимостей твердости от температуры отжига приведены на рисунках 5.7–5.12.

Как показывает рисунок 5.7., описывающий зависимости изменения твердости тройных сплавов системы Al-Fe-Si, добавка кремния около 1 мас. % (сплав 1Fe1Si) позволяет повысить твердость в исходном состоянии на 12 НВ. Сплав 1Fe0.25Si показывает плавное снижение значений, при этом для сплавов 1Fe0.5Si, 1Fe0.75Si и 1Fe1Si характерно небольшое повышение значений в интервале температур 250-400 °С. Это можно объяснить, прежде всего, влиянием кремния, входящего в состав твердого раствора (Al), поскольку микроstructures данных сплавов, приведенные в главе 4, отображают наличие в структуре эвтектики (Al)+Al₈Fe₂Si.

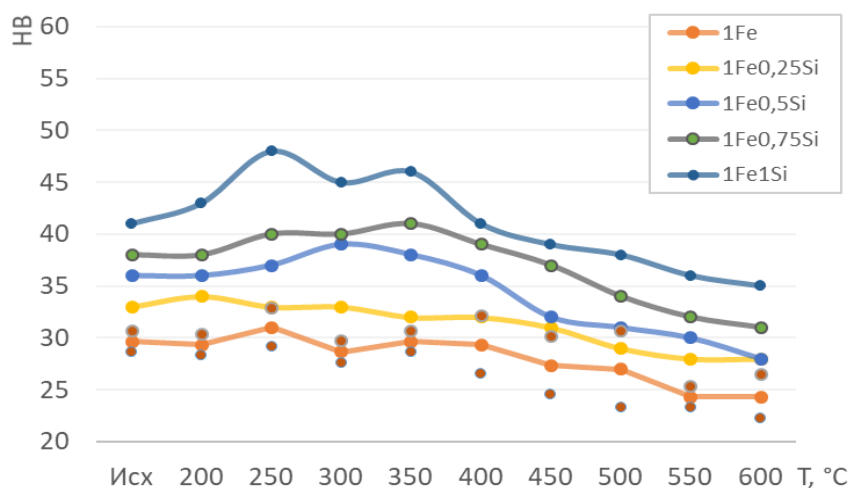


Рисунок 5.7. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Влияние циркония на твердость сплавов, кривые зависимостей которых от температуры отображены на рисунке 5.8., согласуются с данными литературного обзора в

главе 1 о максимальной температуре распада твердого раствора по цирконию при 450 °С [103,104]. Повышение твердости прямо пропорционально содержанию циркония в сплаве, и до температуры 350 °С можно говорить о стабильности концентрации циркония в составе твердого раствора (Al).

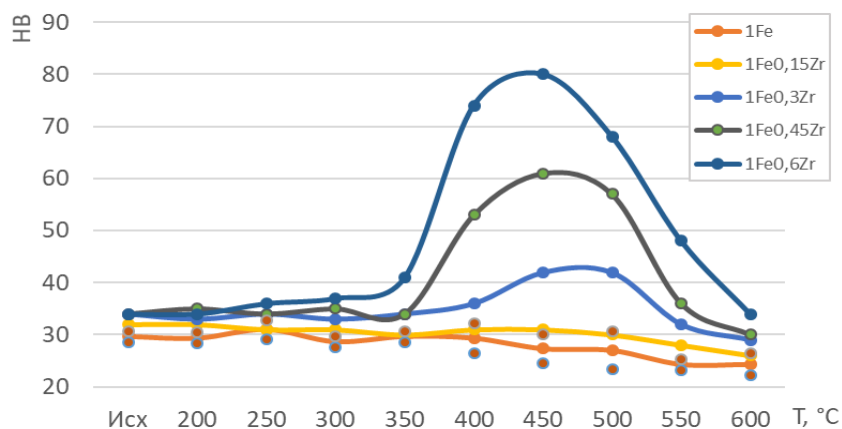


Рисунок 5.8. Влияние добавки циркония на твердость сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Рисунок 5.9. отображает изменение твердости для сплавов с расчетным содержанием циркония 0,15 мас. %. Анализ кривых не выявляет максимумов твердости, хотя по результатам микрорентгеномспектрального анализа, приведенного в пункте 4.2. главы 4, весь цирконий находится в составе твердого раствора (Al). Стоит отметить, что фактическая концентрация циркония в экспериментальных сплавах не превысила 0,2 мас. % (фактический состав приведен в таблице 4.1. главы 4). В связи с чем можно сделать вывод о том, что при температуре максимального распада твердого раствора (Al) количество выделившихся упрочняющих наночастиц Al_3Zr ($L1_2$) недостаточно для заметного упрочнения. В то же время небольшое повышение значений наблюдается у сплавов 1Fe0.15Zr0.5Si и 1Fe0.15Zr0.75Si, содержащих добавку кремния.

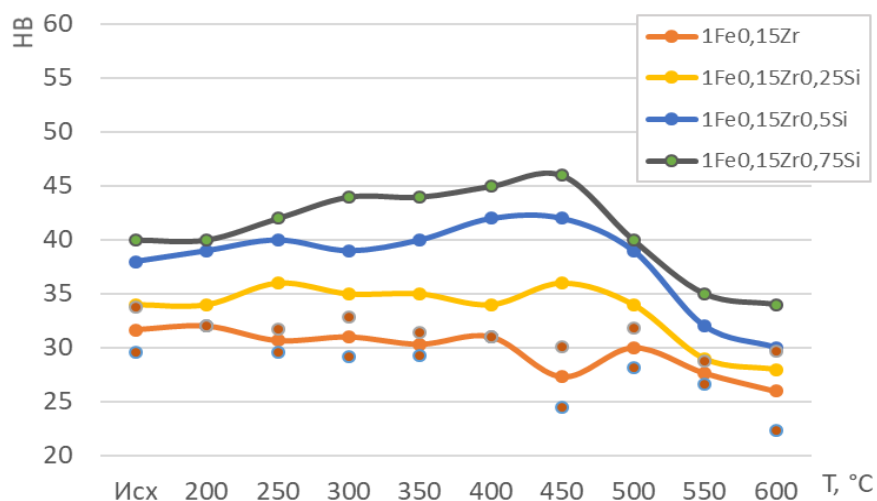


Рисунок 5.9. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.15Zr в зависимости от температуры отжига

Сплавы с добавкой кремния, кривые зависимостей которых приведены на рисунке 5.9., характеризуются более высокой твердостью в исходном литом состоянии, чем кривая сплава 1Fe0.3Zr, поскольку кремний частично находится в составе твердого раствора и вносит вклад в растворное упрочнение. При этом наибольшее значение твердости фиксируется у сплава с максимальной концентрацией кремния (1 мас. %) – 59 НВ при отжиге 400 °С. Образцы с добавкой 0,5 и 0,25 мас. % Si, достигая максимума при 400 °С (57 и 54 НВ соответственно), сохраняют этот показатель и при 450 °С, в то время как сплав с 1 мас. % Si испытывает разупрочнение до 54 НВ. Такой характер зависимости можно объяснить повышением растворимости кремния в твердом растворе (Al) с ростом температуры и его количеством, перешедшим в состав (Al) за счет эвтектических включений, преимущественно у образца 1Fe0.3Zr1Si. Далее сплавы 1Fe0.3Zr0.25Si и 1Fe0.3Zr0.5Si после отжига при 450 °С испытывают разупрочнение – сказывается влияние Si в (Al).

Снижение твердости у сплавов с добавкой циркония после 500 °С объясняется трансформацией частиц фазы Al₃Zr из метастабильной модификации L1₂ в стабильную D0₂₃. Сравнивая образцы 1Fe0.3Zr и 1Fe0.3Zr0.25Si, можно сделать вывод что при температуре максимального распада твердого раствора (Al) по цирконию (450 °С), добавка кремния в количестве 0,25 мас. % приводит к повышению твердости на 13 НВ. Отжиг по режиму T400 позволяет повысить твердость на 10 НВ у сплава 1Fe0.3Zr0.25Si и на 16 НВ у 1Fe0.3Zr0.5Si по сравнению с образцом 1Fe0.3Zr, что говорит о

положительном влиянии кремния и согласуется с литературными данными в главе 1 об ускорении им распада твердого раствора по цирконию.

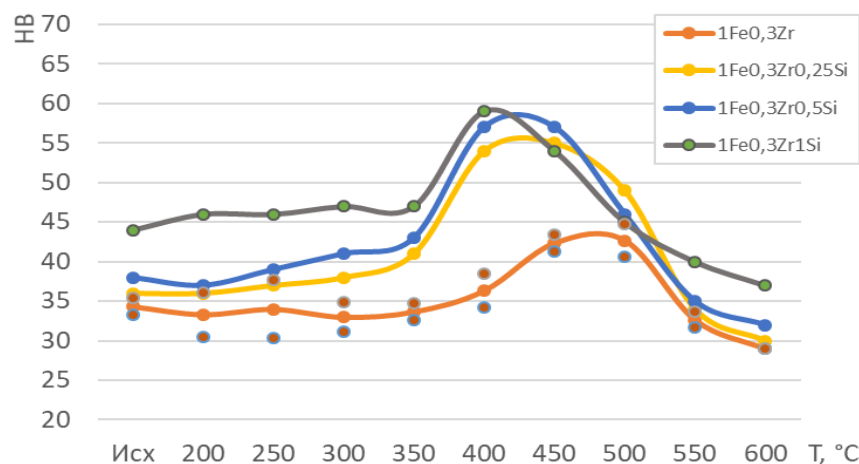


Рисунок 5.10. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.3Zr в зависимости от температуры отжига

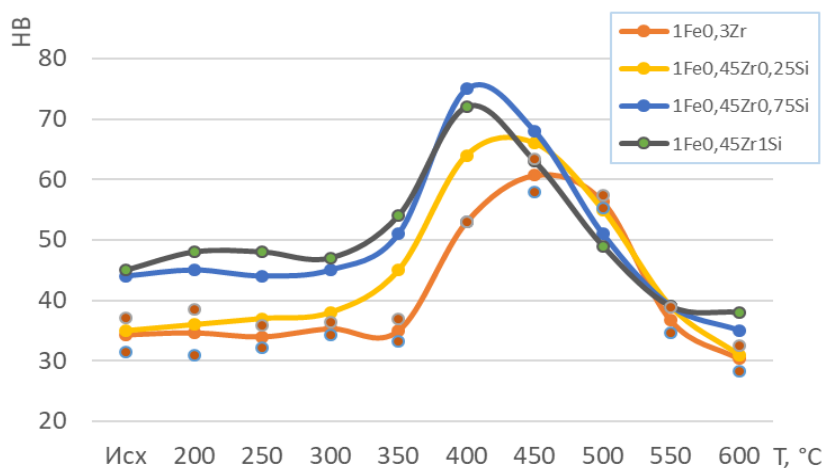


Рисунок 5.11. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.45Zr в зависимости от температуры отжига

Как показывает рисунок 5.12, в исходном литом состоянии кремний частично находится в твердом растворе (Al), что и определяет повышенную твердость у сплава 1Fe0.6Zr1Si, которая сохраняется до 400 °C. Затем сплав с кремнием сильнее разупрочняется в связи с влиянием кремния, входящего в состав твердого раствора (Al). Наибольшая разница в значениях достигается при 500 °C. При более высоких температурах разница нивелируется из-за сильного укрупнения вторичных выделений Al₃Zr. При этом сплав 1Fe0.6Zr0.5Si имеет более низкие значения по сравнению с кривой

сплава 1Fe0.6Zr, в связи с меньшей растворимостью циркония в твердом растворе (Al), что вытекает из анализа микроструктур, приведенных в главе 4.

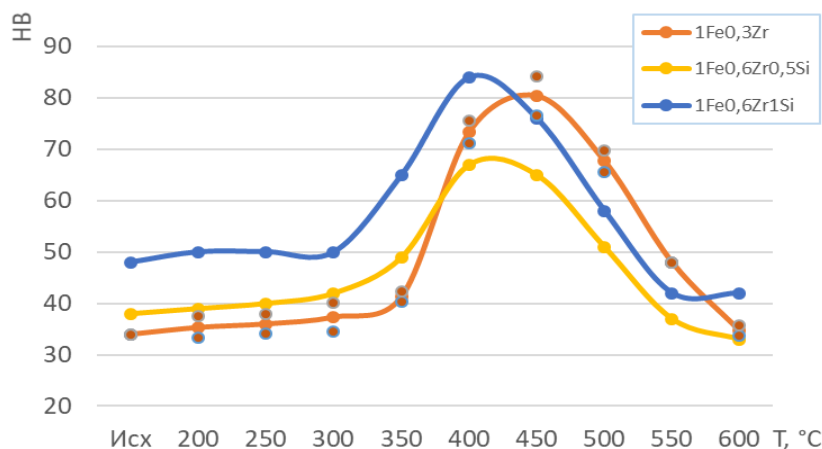


Рисунок 5.12. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.6Zr в зависимости от температуры отжига

5.2. Влияние термической обработки на физико-механические свойства деформированных полуфабрикатов сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Как было показано в пункте 2.2 главы 2, из образцов экспериментальных слитков, расчетный и фактический химический состав которых приведены в таблице 2.1. главы 2 и в таблице 4.1. главы 4, были получены листы толщиной 1 мм, относительная степень деформации составила 90 % с целью оценки технологичности литых заготовок при обработке давлением с высокой степенью деформации. Стоит отметить, что все двадцать сплавов показали хорошую технологичность. Из полученных листов были изготовлены образцы с требуемой шероховатостью поверхности, необходимой для проведения испытаний на определение величины удельного электрического сопротивления и твердости по методикам, описанным в пункте 2.3. главы 2.

5.2.1. Влияние термической обработки на удельное электросопротивление деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

В пункте 5.1.1. были описано влияние термической обработки в диапазоне 200-600 °C на удельное электросопротивление литых заготовок из сплавов системы Al-Fe-Si-

Zr. В данном разделе описывается поведение характеристики удельного электросопротивления на структуру после деформации в зависимости от температуры обработки, которая производилась по многоступенчатому режиму, методика проведения которых описана в пункте 2.2 главы 2.

Как показывает рисунок 5.13, исходные значения УЭС сплавов системы Al-Fe-Si остаются неизменными по сравнению с литым исходным состоянием (рисунок 5.1.) для образцов состава 1Fe и 1Fe0.25Si, составы 1Fe0.5Si, 1Fe0.75Si и 1Fe1Si имеют более низкие значения УЭС по сравнению с литым исходным, максимальная разница составляет 1,2 мкОм·мм у состава 1Fe1Si. Такой характер зависимости говорит о фрагментации кремний-содержащих включений, доля которых с ростом содержания кремния в сплаве растет. Внимания заслуживает сплав 1Fe, который испытывает плавное снижение значений УЭС уже после отжига по режиму T250, что объясняется уменьшением плотности дислокаций, сформировавшихся в процессе нагартовки. Кривая сплава 1Fe0.25Si испытывает снижение значений УЭС на протяжении всего процесса многоступенчатого отжига, с интенсивным снижением значением до температуры 350 °С по причине уменьшения плотности дислокаций, образовавшихся в процессе деформации. Такой характер зависимости наблюдается у всех сплавов, содержащих кремний. У сплава 1Fe этот процесс протекает менее выражено ввиду отсутствия добавки кремния. При этом у сплавов с расчетным содержанием кремния свыше 0,5 мас. % наблюдается повышение значений после отжигов по режимам T350-T400, что говорит о повышении растворимости кремния в твердом растворе (Al), поскольку протекающий процесс рекристаллизации должен способствовать снижению величины электросопротивления.

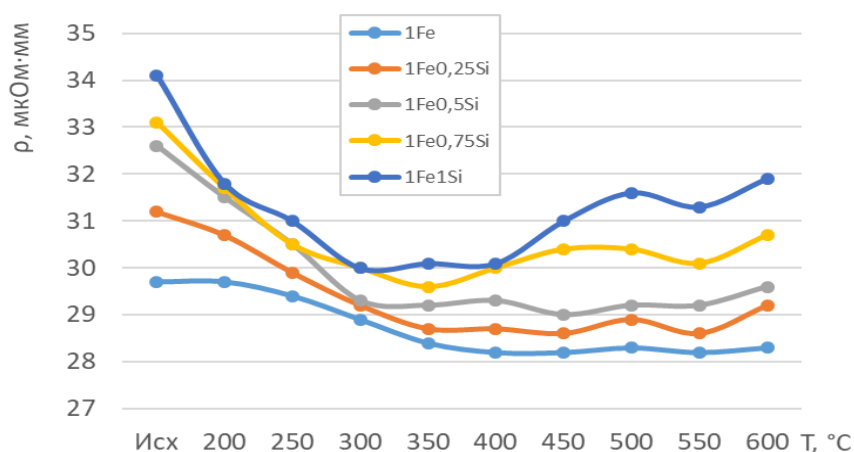


Рисунок 5.13. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Как показывает рисунок 5.14, описывающий изменение УЭС в зависимости от температуры для сплавов с добавкой циркония, сплавы 1Fe0.3Zr, 1Fe0.45Zr и 1Fe0.6Zr наиболее ярко описывают снижение значений УЭС в деформированном состоянии уже при отжиге по режиму T250, что также вызвано уменьшением плотности дислокаций вследствие нагрева, в то время как УЭС литых заготовок идентичного состава (рисунок 5.2.) сохраняет исходное УЭС до 350 °С. Протекающие процессы возврата и рекристаллизации, вместе с выделением циркония из твердого раствора (Al) в виде наноразмерных выделений метастабильной фазы Al₃Zr (L1₂), которые, в свою очередь, тормозят процесс рекристаллизации за счет торможения движения дислокаций, позволяют достигнуть минимума значений для сплавов с расчетным значением по цирконию при отжиге по режиму T550. При этом значения УЭС для сплавов с добавкой циркония при данной температуре, как видно из рисунка, являются сопоставимыми, что говорит об определяющем влиянии на величину УЭС концентрации циркония в твердом растворе, а не количества наноразмерных включений фазы Al₃Zr.

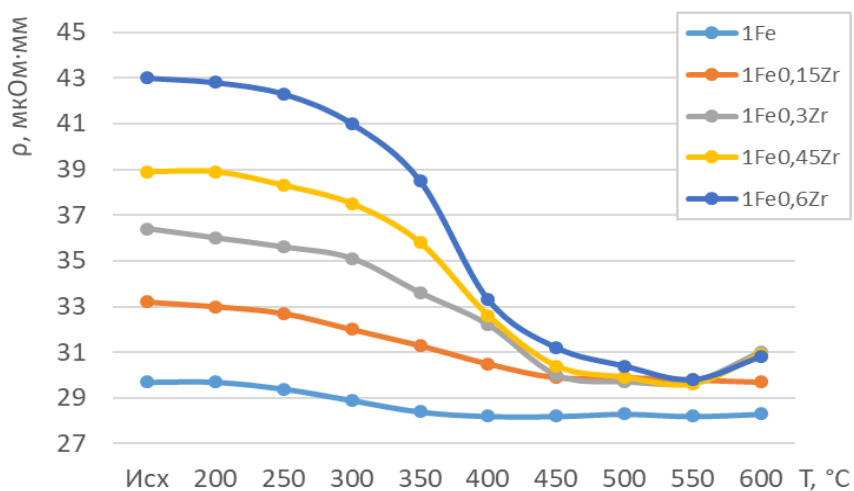


Рисунок 5.14. Влияние добавки циркония на удельное электросопротивление сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Описывая зависимости, приведенные на рисунке 5.15, можно сделать вывод, что в сплавах составов 1Fe0.15Zr0.5Si и 1Fe0.15Zr0.75Si в нагартванном состоянии, имеющих более низкие значения в исходном состоянии по сравнению с литыми заготовками (рисунок 5.3), достигают минимальных значений УЭС уже при режиме отжига T450 (для сплава 1Fe0.15Zr0.75Si). Далее повышение значений УЭС происходит более интенсивно

по сравнению с литой структурой, вероятно, из-за большей интенсивности диффузионных процессов. Сравнивая значения УЭС сплавов $1\text{Fe}0.15\text{Zr}$ и $1\text{Fe}0.15\text{Zr}0.25\text{Si}$ при температурах 350-450 °С (температуре распада твердого раствора (Al) по цирконию, можно сделать вывод, что добавка кремния в количестве 0,25 мас. % не оказывает влияния. При этом при температурах свыше 500 °С у этих сплавов значения сильно различаются - сказывается влияние кремния, растворимость которого высока при этих температурах. Примечательно, что значения для сплавов $1\text{Fe}0.15\text{Zr}0.25\text{Si}$ и $1\text{Fe}0.15\text{Zr}0.5\text{Si}$ при температурах выше 500 °С сопоставимы, что говорит о сопоставимой концентрации кремния в твердом растворе (Al).

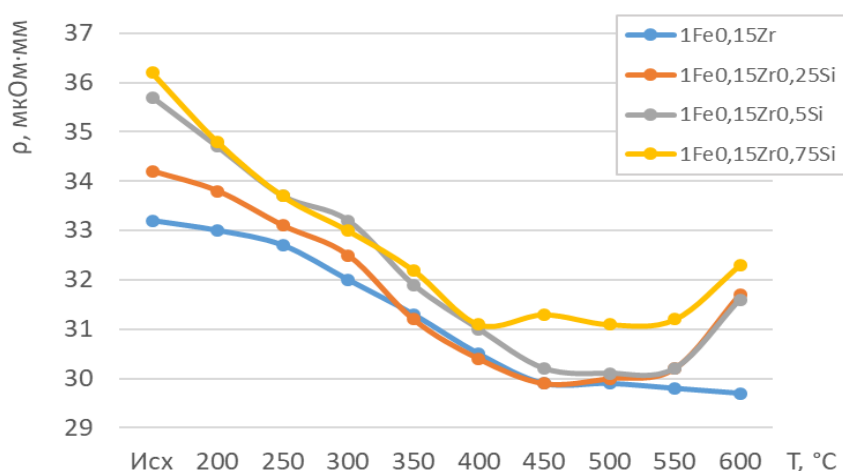


Рисунок 5.15. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.15\text{Zr}$ в зависимости от температуры отжига

Зависимость изменения удельного электросопротивления для сплавов $1\text{Fe}0.3\text{Zr}$ с переменным содержанием кремния, которая представлена на рисунке 5.16, имеет более резкий характер снижения, чем у кривых на рисунке 5.15. Это объясняется большей концентрацией циркония в сплавах, который в исходном состоянии находится в составе твердого раствора (Al). При этом снижение происходит до значений 29,8 мкОм·мм для сплавов $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.25\text{Si}$ и $1\text{Fe}0.3\text{Zr}0.5\text{Si}$, а для сплава $1\text{Fe}0.3\text{Zr}$ до 30,0 мкОм·мм. Стоит отметить, что сплавы с добавкой кремния имеют более низкие значения при температуре отжига 400 °С. Данный факт заслуживает внимания, так согласно количественным данным растворимость кремния в твердом растворе (Al) при этой температуре значительна, из чего можно сделать вывод, что присутствие кремния может ускорять распад твердого раствора (Al) по цирконию. Сплав $1\text{Fe}0.3\text{Zr}1\text{Si}$ показывает наибольший прирост УЭС после отжига по режиму T400, что объясняется, с одной стороны,

наибольшей легированностью (Al) в исходном состоянии, а с другой стороны, наиболее интенсивным распадом (Al) при 400 °С.

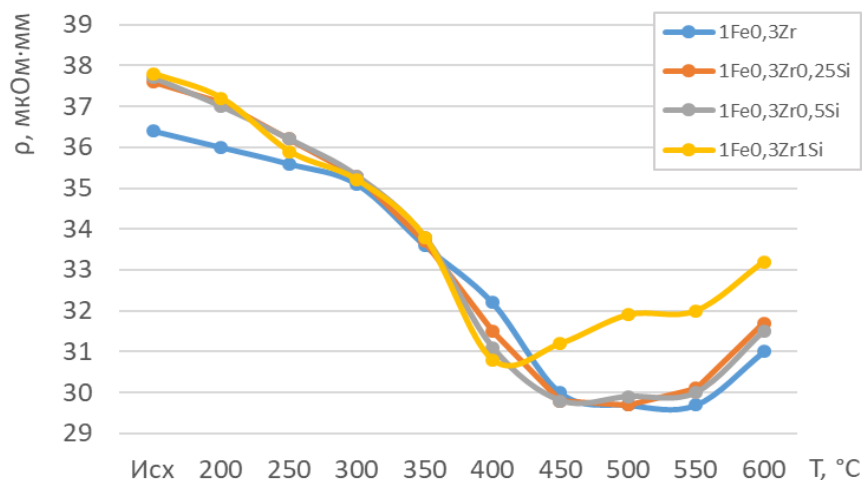


Рисунок 5.16. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление сплава 1Fe0.3Zr в зависимости от температуры отжига

Деформированные образцы с расчетным содержанием циркония в сплаве в количестве 0,45 мас. % (рисунок 5.17) в диапазоне температур 200-400 °С показывают сопоставимые значения УЭС, что можно сказать и о образцах в литом состоянии (рисунок 5.5.). Такой характер зависимости объясняется концентрациями циркония и кремния в твердом растворе (Al), которые по данным измерений УЭС составляют сопоставимые концентрации в сплавах. При этом сплав с максимальной концентрацией кремния после температуры максимального распада твердого раствора (Al) по цирконию (400 °С), как в сплавах 1Fe0.15Zr0.75Si и 1Fe0.3Zr1Si резко повышает значения УЭС. Поскольку по анализу изменения УЭС от режима отжига для сплавов 1Fe с добавкой циркония (рисунок 5.14) при температурах выше 500 °С имеет незначительное повышение, то в данном случае такой характер зависимости объясняется повышением растворимости кремния в твердом растворе (Al). При этом сплав 1Fe0.45Zr0.25Si имеет более низкие значения УЭС при температурах 400-450 °С, при которых согласно литературным данным [34-36,47,64] происходит максимальное выделение циркония из твердого раствора. Данная зависимость выявлена для сплавов с расчетными концентрациями циркония в сплаве 0,3 мас. % и 0,45 мас. %, что позволяет говорить об ускорении кремнием распада твердого раствора (Al) за счет ускорения процесса диффузии циркония.

Графики, представленные на рисунке 5.18, описывают характер изменения УЭС для сплавов с наибольшей концентрацией циркония в сплаве. Сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}0.5\text{Si}$ показывает наименьшие значения УЭС, а сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}1\text{Si}$ сохраняет меньшие значения, чем сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ до $450\text{ }^\circ\text{C}$. Снижение значений УЭС объясняется как уменьшением плотности дислокаций и процессами возврата и рекристаллизации структуры, так и происходящим распадом твердого раствора (Al) по цирконию. Стоит отметить, что анализ микроструктур, приведенный в пункте 4.1 главы 4, выявил наличие первичных кристаллов фазы Al_3Zr .

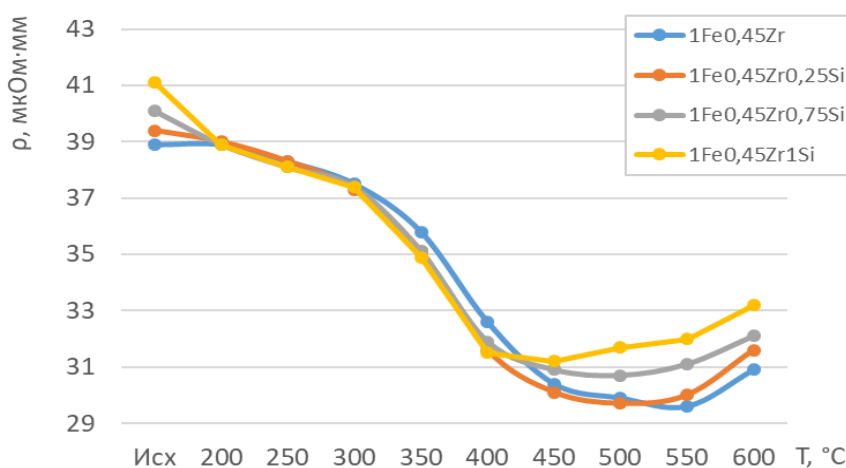


Рисунок 5.17. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$ в зависимости от температуры отжига

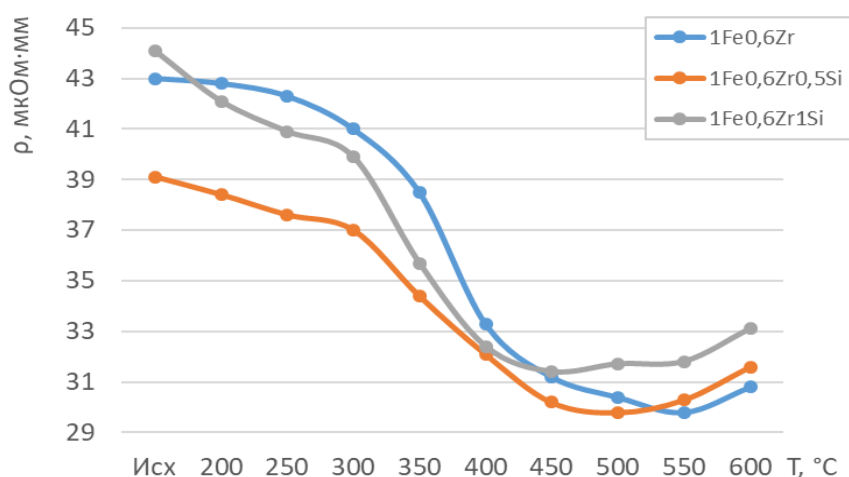


Рисунок 5.18. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление сплава $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ в зависимости от температуры отжига

5.2.2. Влияние термической обработки на твердость деформированных полуфабрикатов сплавов системы Al-Fe-Si-Zr

Высокая степень обжатия, которая составила 90 % в эксперименте, проведенном по методике, описанной в пункте 2.2. главы 2, ведет к повышенной плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки, которые образуют структуру в состоянии нагартовки, характеризующуюся повышенным пределом прочности на растяжение и пределом текучести, а также резким снижением показателя пластичности [18,21,31]. Механические испытания на твердость методом вдавливания, как было описано в пункте 5.1.2. является наиболее оптимальным способом первичной оценки упрочнения.

Как показывает рисунок 5.19, добавка кремния в расчетном количестве 1 мас. % повышает твердость в исходном состоянии на 19 HV, при этом деформационное упрочнение при многоступенчатом отжиге, методика проведения которого описана в пункте 2.2. главы 2, сохраняется до температуры 200 °С. Минимальное значение твердости достигается при температуре 350 °С, что объясняется началом процесса рекристаллизации. Более высокие значения сплавов с добавкой кремния прямо пропорциональны его содержанию в сплаве при температурах выше 400 °С связаны с повышением растворимости кремния в твердом растворе (Al).

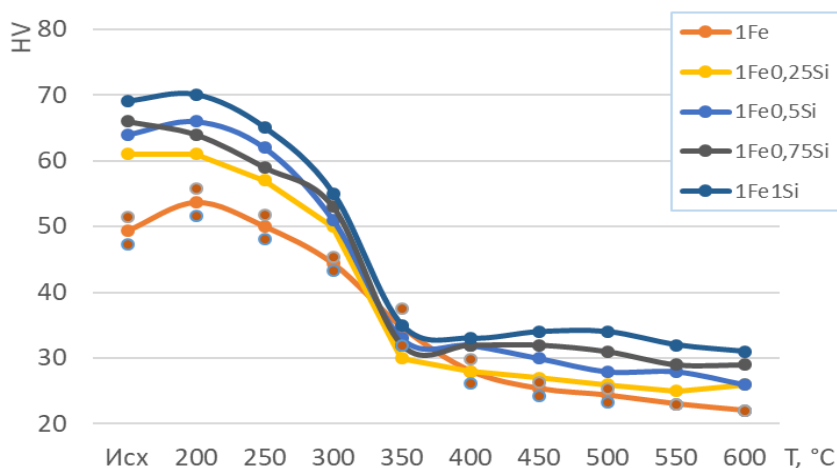


Рисунок 5.19. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Из анализа литературы выявлена функция циркония, выполняющего роль антирекристаллизатора, препятствующего переползанию дислокаций из-за выделений наноразмерных метастабильных выделений фазы Al_3Zr , которые когерентны матричной

фазе. График, представленный на рисунке 5.20, показывает, что деформационное упрочнение, полученное в результате холодной деформации без предварительного нагрева литых заготовок, в присутствии добавки циркония растет тем выше, чем больше концентрация циркония в сплаве. Максимальное значение достигается у сплава 1Fe0.6Zr после отжига по режиму T400 и составляет с исходным значением разницу 30 HV. Кривая сплава 1Fe0.45Zr также показывает максимум функции при режиме отжига T400, а вот кривая 1Fe0.3Zr достигает максимального значения при отжиге по режиму T450. Такой характер зависимости можно объяснить количеством упрочняющих метастабильных включений Al_3Zr ($L1_2$), формирующихся в процессе отжига, и при содержании циркония в сплаве до 0,41 мас. % (см. таблицу 4.1. главы 4) необходима более длительная выдержка при более высокой температуре [18,103]. Кривая сплава 1Fe0.15Zr не обнаруживает максимума функции и по снижению твердости после отжига по режиму T300 можно сказать, что добавка в расчетном количестве 0,15 мас. % не обеспечивает сохранения твердости до этой температуры.

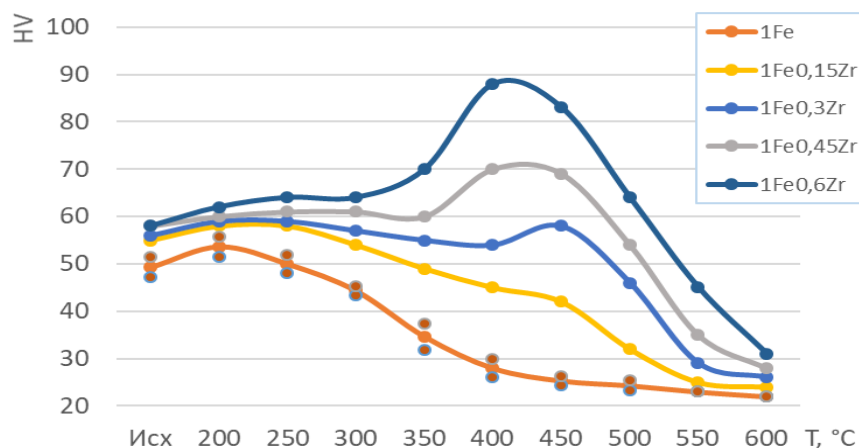


Рисунок 5.20. Влияние добавки циркония на твердость сплава 1Fe в зависимости от температуры отжига

Анализ влияния кремния на характеристику твердости для сплавов, содержащих расчетное значение кремния 0,15 мас. % показало (рисунок 5.21), что добавка кремния способствует снижению показателя твердости сплавов - сплав 1Fe0.15Zr0.75Si испытывает резкое падение значений при обработке по режиму T400, а сплавы 1Fe0.15Zr0.25Si и 1Fe0.15Zr0.5Si - при температуре 450 °C. Сплав 1Fe0.15Zr достигает минимума значений при температуре 500 °C.

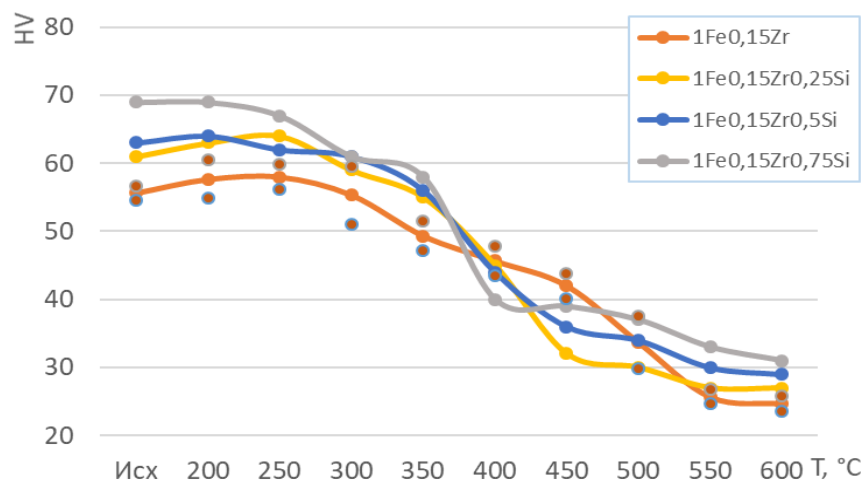


Рисунок 5.21. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.15Zr в зависимости от температуры отжига

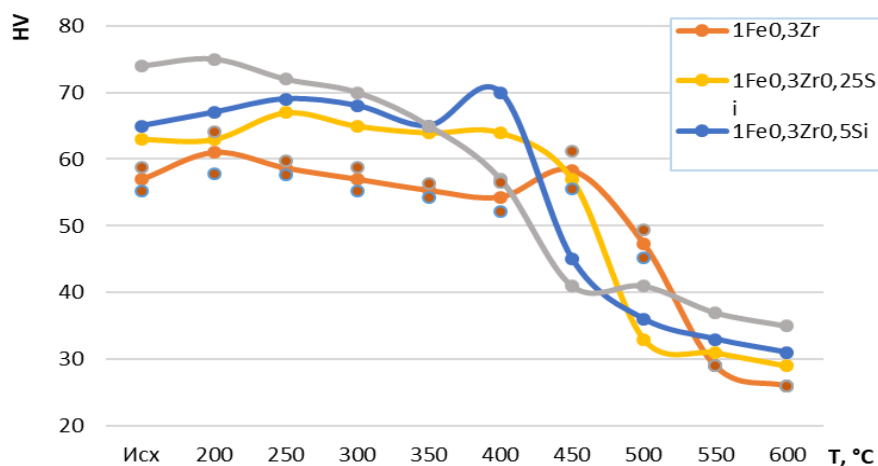


Рисунок 5.22. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.3Zr в зависимости от температуры отжига

Анализируя зависимости, приведенные на рисунке 5.22, видно, что для сплавов 1Fe0.3Zr, 1Fe0.3Zr0.25Si характерно сохранение деформационного упрочнения до 300 °С. При этом у сплава 1Fe0.3Zr выявляется повышение значений твердости при температуре 450 °С, отвечающей температуре максимального распада твердого раствора по цирконию. Анализируя кривую сплава 1Fe0.3Zr0.5Si рост значений твердости фиксируется при температуре отжига 400 °С. Добавка кремния в расчетном количестве 1 мас. %, обеспечивая максимальное значение твердости в нагартованном состоянии по сравнению с другими сплава на рисунке 5.22, испытывает разупрочнение в процессе термической обработки, не образуя максимумов твердости.

Кривые сплавов, отображенные на рисунке 5.23, описывают другой характер зависимости твердости от степени отжига для данных химических составов. Так, сплав $1\text{Fe}0.45\text{Zr}1\text{Si}$ по сравнению с кривой $1\text{Fe}0.3\text{Zr}1\text{Si}$ сохраняет показатель твердости до температуры обработки $400\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время кривые сплавов $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$ и $1\text{Fe}0.45\text{Zr}0.25\text{Si}$ при отжиге по режиму T400 образуют максимум функции, что говорит о распаде твердого раствора (Al) по цирконию. Кривая $1\text{Fe}0.45\text{Zr}0.5\text{Si}$ достигает наибольшего значения по сравнению с остальными сплавами. Анализ кривых после отжига при температурах свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$ показывает, что наибольшая потеря твердости происходит у сплава $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$. В то же время сплав $1\text{Fe}0.45\text{Zr}1\text{Si}$ теряет в значениях в диапазоне температур $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ 16 HV . Таким образом, можно сделать вывод о том, что кремний положительно влияет на твердость сплавов с добавкой циркония, способствуя повышению значений при более низких температурах отжига. Однако его концентрация в сплаве ограничивается тем, фактором, что, ускоряя процесс начала распада твердого раствора (Al) по цирконию, может привести к более раннему разупрочнению.

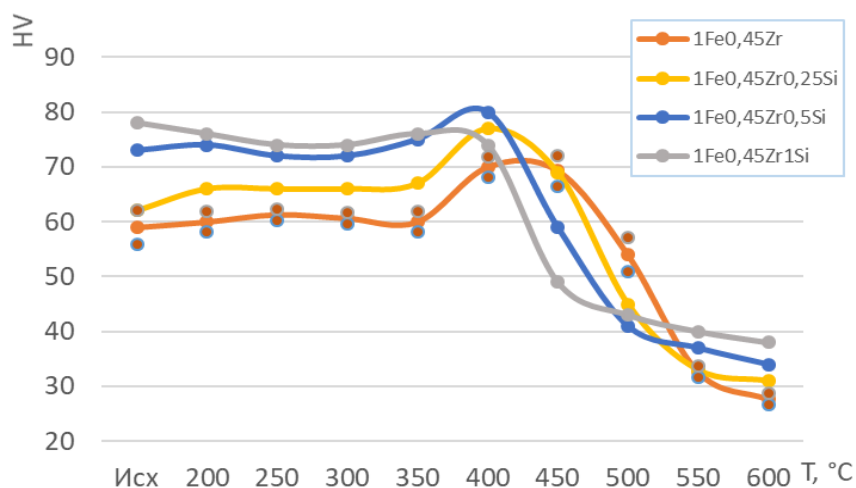


Рисунок 5.23. Влияние добавки кремния на твердость сплава $1\text{Fe}0.45\text{Zr}$ в зависимости от температуры отжига

Кривые зависимостей, приведенные на рисунке 5.24, показывают, что содержание кремния в сплаве $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ в расчетном количестве $0,5\text{ мас. } \%$ оказывает слабый упрочняющий эффект. В то же время сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}1\text{Si}$ фиксирует максимум значений при температуре отжига $350\text{ }^\circ\text{C}$, а сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}$ – при $400\text{ }^\circ\text{C}$, что говорит о влиянии кремния в твердом растворе (Al). Но, показывая максимальные значения твердости при меньших температурах, сплав $1\text{Fe}0.6\text{Zr}1\text{Si}$ уже при отжиге по режиму T450 достигает

значений 63 HV, что сопоставимо со значением твердости для сплава 1Fe0.6Zr в состоянии T500.

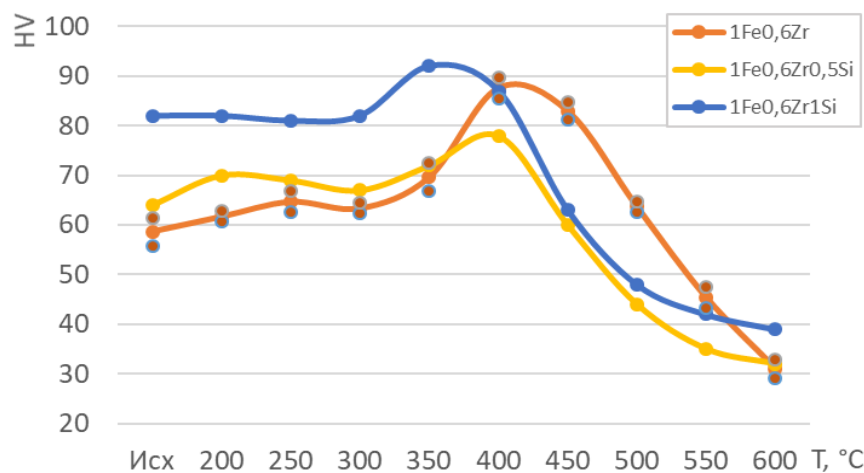


Рисунок 5.24. Влияние добавки кремния на твердость сплава 1Fe0.6Zr в зависимости от температуры отжига

5.3. Оптимизация химического состава и режима термической обработки литых заготовок сплавов системы

Как следует из результатов, приведенных выше, значения УЭС и твердости в сплавах рассматриваемой системы могут меняться в широком диапазоне в зависимости от концентраций циркония и кремния, а также режима деформационно-термической обработки.

По результатам полученных экспериментальных данных в настоящей главе, а также главе 4 для выявления наилучшего состава термостойкого сплава электротехнического назначения, допускающего использование в качестве шихтовых материалов вторичного сырья, а именно лома и отходов по ГОСТ Р 54564-2011 групп А1, А2, А3, А4 (в виде строительных профилей и конструкций из сплавов 6063 и 6061) по результатам полученных значений физико-механических свойств, а именно удельного электросопротивления и твердости, в зависимости от режима термической обработки с помощью функции оптимизации Харрингтона выполнен расчет функции желательности.

Для расчета были выбраны сплавы с максимально допустимой концентрацией циркония в сплаве, структурное исследование которых не выявило в структуре наличие первичных кристаллов фазы Al_3Zr . С учетом требования по расширенному концентрационному диапазону примесей железа и кремния в химическом составе сплаве,

из расчета был исключен сплав 1Fe0.45Zr. По результатам физико-механических испытаний из расчета были исключены сплавы с расчетным содержанием циркония 0,15 мас. %, поскольку по результатам механических испытаний на твердость при проведении многоступенчатой термообработки деформированных полуфабрикатов данные составы не обеспечивают стабильность свойства до температуры 300 °С. Для оптимизации химического состава и режима термической обработки были выбраны сплавы с расчетным содержанием циркония 0,3 мас. % и переменной концентрацией кремния. Расчет производился для физико-механических свойств литых заготовок в температурных интервалах термообработки, обеспечивающей максимальный распад твердого раствора (Al) по цирконию. Результат расчета приведен на рисунке 5.24. и в таблице 5.1.

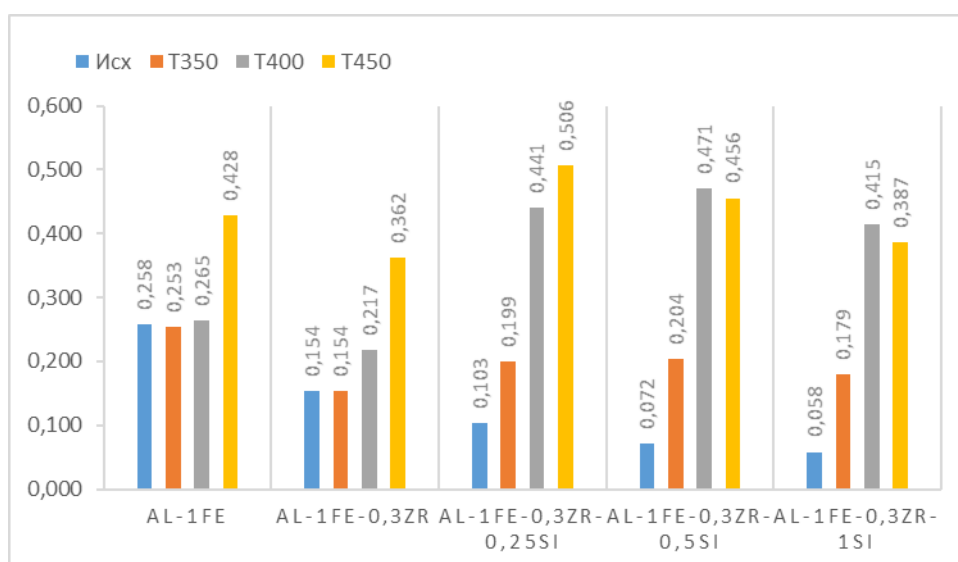


Рисунок 5.25. Обобщенная функция желательности Харрингтона (метод оптимизации)

Таблица 5.1. Результат расчета функции желательности Харрингтона (D)

Сплав	Состояние	УЭС, мкОм·мм	НВ	D
1Fe	Исх	29,7	29	0,258
	T350	30,0	29	0,253
	T400	29,2	29	0,265
	T450	28,6	27	0,428
1Fe0.3Zr	Исх	35,8	34	0,154
	T350	35,8	34	0,154
	T400	34,5	36	0,217
	T450	32,2	42	0,362
1Fe0.3Zr0.25Si	Исх	37,5	36	0,103
	T350	35,8	41	0,199
	T400	32,8	54	0,441
	T450	31,6	55	0,506
1Fe0.3Zr0.5Si	Исх	38,6	38	0,072
	T350	36,7	43	0,204
	T400	34,1	57	0,471
	T450	32,9	57	0,456
1Fe0.3Zr1Si	Исх	39,4	44	0,058
	T350	36,8	47	0,179
	T400	33,8	59	0,415
	T450	33,8	54	0,387
Удовлетворительный уровень		32,8	45	0,37
Хороший уровень		28,5	65	0,7

Как видно из рисунка 5.24. по совокупности полученных экспериментальных данных наилучшее сочетание основных контролируемых свойств проводниковых сплавов – УЭС и прочности, наилучшей характеристикой обладает сплав с добавкой кремния 0,25 мас. % после ступенчатого отжига по режиму T450.

Выбор данных концентраций циркония и кремния, а также режима отжига для образцов экспериментальных сплавов в холоднодеформированном состоянии также иллюстрируется зависимостями функции желательности от состава, рассчитанными методом симплекс-планирования. Полученные значения функции желательности для пятнадцати холоднокатаных образцов в четырех состояниях (исходном, состояния обработки T300, T400, T500) отображены в таблице 5.2. Исходя из количества расчетных экспериментальных составов сплавов, в структуре которых при реализации плавки и литья по технологии, описанной в пункте 2.1. главы 2 на основании проведенного

литературного обзора в главе 1, не ожидается появления первичных кристаллов фазы Al_3Zr , была выбрана модель симплекса четвертой полной степени.

Таблица 5.2. Результат расчета функции желательности Харрингтона (D)

Сплав	Состояние	УЭС, мкОм·мм	НВ	D
1Fe	Исх	29,7	50	0,533
	T300	28,9	45	0,496
	T400	28,2	28	0,261
	T500	28,3	24	0,201
1Fe0.6Zr	Исх	43,0	58	0,008
	T300	41,0	64	0,043
	T400	33,3	88	0,553
	T500	30,4	64	0,623
1Fe1Si	Исх	34,1	69	0,454
	T300	30,0	55	0,571
	T400	30,1	33	0,309
	T500	31,6	34	0,291
1Fe0.3Zr	Исх	36,4	56	0,258
	T300	35,1	57	0,342
	T400	32,2	54	0,478
	T500	29,7	46	0,489
1Fe0.5Si	Исх	32,6	64	0,522
	T300	29,3	51	0,554
	T400	29,3	32	0,308
	T500	29,2	28	0,250
1Fe0.3Zr0.5Si	Исх	37,7	65	0,201
	T300	35,3	68	0,371
	T400	31,1	70	0,624
	T500	29,9	36	0,355
1Fe0.15Zr	Исх	33,2	55	0,438
	T300	32,0	54	0,487
	T400	30,5	45	0,455
	T500	29,8	32	0,300
1Fe0.45Zr	Исх	38,9	58	0,120
	T300	37,5	61	0,205
	T400	32,6	70	0,548
	T500	29,9	54	0,566
1Fe0.25Si	Исх	31,2	61	0,571
	T300	29,2	50	0,546
	T400	28,7	28	0,256

Сплав	Состояние	УЭС, мкОм·мм	НВ	D
	T500	28,9	26	0,224
1Fe0.75Si	Исх	33,1	66	0,503
	T300	30,0	53	0,553
	T400	30,0	32	0,297
	T500	30,4	31	0,276
1Fe0.45Zr0.25Si	Исх	39,4	62	0,102
	T300	37,3	66	0,229
	T400	31,6	77	0,627
	T500	29,7	45	0,477
1Fe0.15Zr0.75Si	Исх	36,2	69	0,311
	T300	33,0	61	0,484
	T400	31,1	40	0,379
	T500	31,1	37	0,342
1Fe0.15Zr0.25Si	Исх	34,2	61	0,416
	T300	32,5	59	0,499
	T400	30,4	45	0,458
	T500	30,0	30	0,268
1Fe0.3Zr0.25Si	Исх	37,6	63	0,203
	T300	35,3	65	0,361
	T400	31,5	64	0,576
	T500	29,7	33	0,316
1Fe0.15Zr0.5Si	Исх	35,7	63	0,328
	T300	33,2	61	0,474
	T400	31,0	44	0,429
	T500	30,1	34	0,323
Удовлетворительный уровень		33,0	45	0,37
Хороший уровень		28,5	65	0,7

Далее была составлена матрица планирования для выбранных состояний термической обработки экспериментальных образцов, которая отображена в таблице 5.3.

Для определения параметра оптимизации (Y) в зависимости от состава сплава для выбранной полной четвертой модели симплекса использовалось уравнение:

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \gamma_1 \cdot X_1^2 \cdot X_2 \cdot X_3 + \gamma_2 \cdot X_2^2 \cdot \\
 & \cdot X_1 \cdot X_3 + \gamma_3 \cdot X_3^2 \cdot X_1 \cdot X_2 + \delta_{12} \cdot X_2 \cdot X_1 \cdot (X_1 - X_2) + \delta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + \delta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + \\
 & + \varepsilon_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2)^2 + \varepsilon_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3)^2 + \varepsilon_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3)^2
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

где X_{Al} , X_{Zr} , X_{Si} - концентрации компонентов Al, Zr, Si в долях от единицы ($X_{Al} + X_{Zr} + X_{Si} = 1$, в доле X_{Al} учтена концентрация железа в сплаве в силу своей неизменности),

β_1 , γ_1 , δ_{12} , ϵ_{12} – коэффициенты модели, рассчитанные модели которых отображены в таблице 5.4.

Таблица 5.3. Матрица планирования эксперимента

№ п/п N (Y)	Концентрация элемента в сплаве, мас. %			Элемент матрицы			ρ , мкОм·мм
	Al+Fe	Zr	Si	X1	X2	X3	
1	100,00	0,00	0,00	1	0	0	28,9
2	99,40	0,60	0,00	0	1	0	41,0
3	99,00	0,00	1,00	0	0	1	30,0
4	99,70	0,30	0,00	0,5	0,5	0	35,1
5	99,50	0,00	0,50	0,5	0	0,5	29,3
6	99,20	0,30	0,50	0	0,5	0,5	35,3
7	99,85	0,15	0,00	0,75	0,25	0	32,0
8	99,55	0,45	0,00	0,25	0,75	0	37,5
9	99,75	0,00	0,25	0	0,75	0,25	29,2
10	99,25	0,00	0,75	0	0,25	0,75	30,0
11	99,30	0,45	0,25	0,75	0	0,25	37,3
12	99,10	0,15	0,75	0,25	0	0,75	33,0
13	99,60	0,15	0,25	0,5	0,25	0,25	32,5
14	99,45	0,30	0,25	0,25	0,5	0,25	35,3
15	99,35	0,15	0,50	0,25	0,25	0,5	33,2

Таблица 5.4. Коэффициенты модели симплекса полной четвертой степени для исходного состояния

Коэффициент модели	Рассчитанное значение коэффициента для состояния:			
	Исходное	T300	T400	T500
β_1	29,700	28,900	28,200	28,300
β_2	43,000	41,000	33,300	30,400
β_3	34,100	30,000	30,100	31,600
β_{12}	0,200	0,600	5,800	1,400
β_{13}	2,800	-0,600	0,600	-3,000
β_{23}	-3,400	-0,800	-2,400	-4,400
γ_1	-58,933	-6,400	-26,133	35,200
γ_2	70,400	20,000	10,400	2,400
γ_3	22,667	32,267	18,400	-1,333
δ_{12}	5,067	2,933	2,400	5,067
δ_{13}	1,600	-1,333	-1,867	0,800
δ_{23}	-6,667	-6,400	-5,867	-4,267
ε_{12}	-7,200	-6,667	-6,133	5,067
ε_{13}	-5,867	5,600	1,867	5,600
ε_{23}	-2,400	-4,267	2,133	4,800

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Описаны зависимости удельного электросопротивления и твердости от режима термической обработки сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr в виде литых заготовок и холоднокатаных листов.

2. На примере сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr экспериментальными методами установлена нелинейная зависимость удельной электропроводности от концентраций Si и Zr после разных режимов деформационно-термической обработки (ДТО).

3. Получен массив значений удельной электропроводности сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr, отвечающей концентрационному диапазону (0-1) мас. % кремния и (0-0,6) мас. % циркония после разных режимов ДТО. Этот массив может быть использован при выполнении опытно-технологических работ по внедрению разработанных сплавов в промышленном производстве кабельной продукции.

4. С использованием функции желательности показано, что наилучшим сочетанием прочности, электропроводности и термостойкости обладает сплав с 0,3% Zr и 0,25% Si.

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ СИСТЕМ AL-FE-SI-ZR, AL-CU-MN-FE-SI-ZR, AL-CA-FE-SI-ZR-SC И ВЫБОР ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРОВОДНИКОВОЙ ПРОДУКЦИИ

6.1. Экспериментальное исследование характеристик сплавов систем Al-Fe-Si-Zr и выбор химического состава и технологических режимов производства проводниковой продукции

Проведенные исследования экспериментальных образцов сплавов на базе системы Al-Fe-Si-Zr в концентрационном диапазоне содержания железа (0,81-1,01) мас. %, кремния (0,01-0,84) мас. % и циркония (0-0,84) мас. % и анализ полученных экспериментальных данных, приведенных в главах 4 и 5, показали принципиальную возможность применения сплавов данной системы легирования для получения из них деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения (проволоки).

В результате проведенных экспериментальных исследований структуры и физико-механических свойств сплавов системы Al-Fe-Si-Zr установлены химический состав перспективных сплавов и технологические режимы изготовления из литой заготовки для производства деформированных полуфабрикатов:

- химический состав Al-(0,2-0,4)% Zr-(0,1-1,0)% Si-(0,8-1,0)% Fe;
- температура литья не ниже 800 °С, скорость литья не ниже 15 °С/с.

Выбор химического состава и технологических режимов изготовления литой заготовки происходил с учетом следующих критериев:

- отсутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr , наличие которых в структуре является неисправимым браком,
- показатели механических свойств и термостойкости,
- показатель удельного электросопротивления.

По результатам произведенных в главе 5 измерений удельного электросопротивления и твердости, как величины, характеризующей степень упрочнения, а также согласно анализу литературных источников в главе 1 об оптимальной концентрации циркония в сплаве с целью получения в структуре максимального количества упрочняющих наноразмерных дисперсоидов $Al_3Zr(L1_2)$, при условии реализуемости технологии получения литых заготовок в производственных условиях без

переоснащения существующего оборудования, были выбраны сплавы с добавкой циркония с расчетной концентрацией 0,3 мас. %. Экспериментальные образцы четырех сплавов вышеприведенного химического состава были получены по технологии плавки и литья, описанных в главе 2 п.1, фактический химический состав экспериментальных сплавов приведен в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Фактический химический состав экспериментальных сплавов Al-Fe-Si-Zr

№ п/п	Обозначение	Zr	Si	Fe	Al
1	103000	0,28	0,11	0,87	Основа
2	103025	0,18	0,28	1,06	
3	103050	0,18	0,52	1,05	
4	103100	0,37	1,11	1,13	

Для оценки влияния технологических параметров плавки и литья проводился анализ литой структуры прежде всего на отсутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr . Фотографии микроструктуры приведены на рисунке 6.1. Анализ литой структуры выявил наличие цирконий-содержащих кристаллов в образце сплава 103100, что говорит о невозможности реализации рассматриваемого химического состава сплава, в частности добавки циркония в количестве 0,37 мас. % (при ~1 мас.% Si), в производственных условиях для получения литой заготовки. Сплавы 103000, 103025 и 103050 содержат в своей структуре две составляющие фазового состава: твердый раствор алюминия (Al) и эвтектику. Для сплава 103000 в состав эвтектики входит соединение Al_3Fe , при первичной визуальной оценке выявляемое по морфологии соединения [30-33,42]. Сплав состава 103025 выявляет присутствие эвтектики (Al)+ Al_8Fe_2Si , и, по результатам анализа литых микроструктур и микрорентгеноспектрального анализа сплава идентичного состава 1Fe0.3Zr0.25Si в разделах 4.1, 4.2. главы 4, наличие включений фазы Al_3Fe . Сплавы 103050 и 103100 выявляют в структуре наличие дисперсной эвтектики (Al)+ Al_8Fe_2Si .

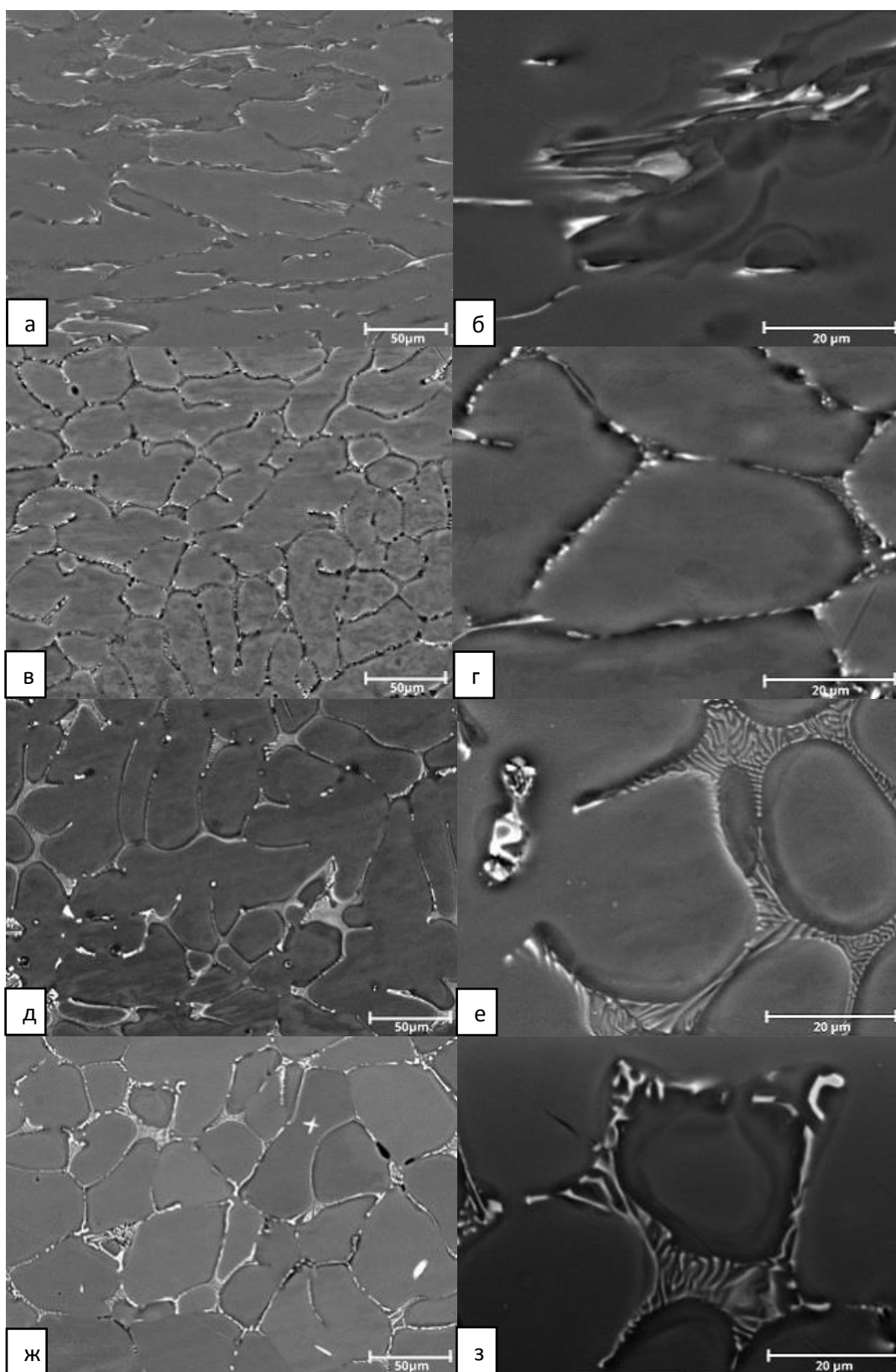


Рисунок 6.1. Литая микроструктура сплавов: (а), (б) – сплав 103000, (в), (г) – сплав 103025, (д), (е) – сплав 103050, (ж), (з) – сплав 103100.

Также для экспериментальных образцов с помощью микрорентгеноспектрального анализа был определен состав твердого раствора, результаты анализа приведены на рисунках 6.2-6.4 и в таблицах 6.2-6.4.

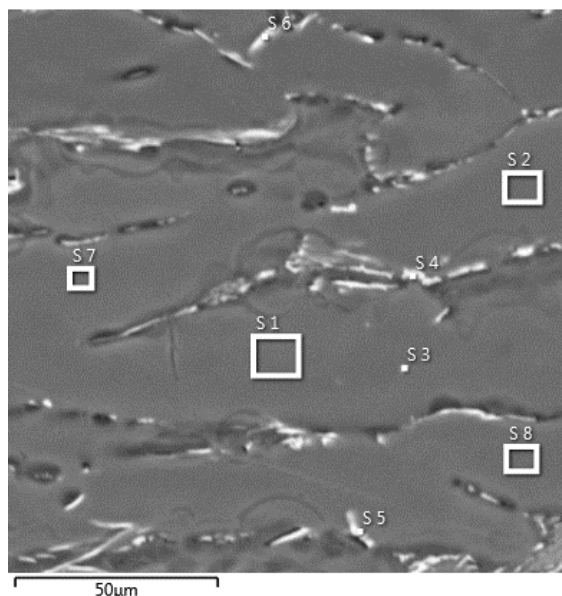


Рисунок 6.2. Области микроанализа в структуре образца сплава 103000

Таблица 6.2. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 103000 (к рисунку 6.2., см. таблицу 6.1.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	99,70	0,00	0,05	0,25
S 2	99,60	0,00	0,18	0,21
S 3	89,30	3,23	7,48	0,00
S 4	83,70	1,02	15,20	0,00
S 5	95,60	0,55	3,79	0,02
S 6	88,30	0,69	10,70	0,20
S 7	99,70	0,00	0,00	0,27
S 8	99,40	0,00	0,09	0,47

Как видно, из таблицы 6.2. кремний отсутствует в составе (Al), образуя, поскольку входит в состав фазы Al_8Fe_2Si . Значительная часть железа кроме этой фазы содержится в соединении Al_3Fe . Это вытекает из данных микрорентгеноспектрального анализа (спектры S4 и S6). Из анализа концентраций циркония в твердом растворе (Al) можно сделать вывод, что весь цирконий находится в его составе. Однако его концентрация из внутридендритной ликвации достаточно сильно различается между разными участками

(Al). Учитывая литературные данные по растворимости железа в твердом растворе и данными количественного расчета состава твердого раствора для сплавов системы Al-Fe-Si-Zr с содержанием железа 1 мас. % (см. главу 3), результатами микрорентгеноспектрального анализа по содержанию железа, вероятно, следует пренебречь.

Анализ состава сплава 103025, приведенный в таблице 6.3. на участках, показанных на рисунке 6.3., показывает, что концентрация кремния в твердом растворе составляет менее 0,1 мас. %, что должно обеспечить высокое значение удельной электропроводности по кремнию, поскольку основная его часть вошла в состав эвтектики. Спектры S3-S7 выявляют наличие в эвтектике соединения Al_3Fe , опираясь на полученные данные в главе 4 и составы анализируемых спектров можно сделать вывод о присутствии в структуре двух железистых фаз (Al_3Fe и Al_8Fe_2Si). Результаты анализа по содержанию циркония в твердом растворе (Al) показывают, что он входит в состав твердого раствора (Al) (спектры S1-S2). При этом результатами спектров S3-S7, показывающих также высокие значения концентрации циркония следует пренебречь, поскольку области эвтектической составляющей представлены тонкими прожилками около 2 мкм, что вносит существенные искажения в результат микроанализа.

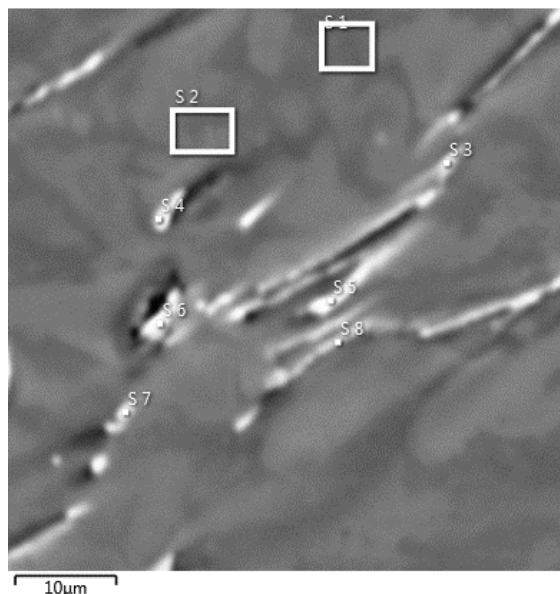


Рисунок 6.3. Области микроанализа в структуре образца сплава 103025

Результаты анализа состава фазовых составляющих сплава 103050, приведенные на рисунке 6.4 и в таблице 6.4, выявляют присутствие фазы Al_8Fe_2Si (спектры S1-S7), исходя из стехиометрического состава данного соединения. При этом по результатам анализа в

состав твердого раствора входит около 0,15 мас. % кремния, что предполагает повышение удельного электросопротивления по сравнению со сплавом 103025. Согласно приведенным данным (спектры S8-S10) весь цирконий находится в составе твердого раствора (Al).

Таблица 6.3. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 103025 (к рисунку 6.3., см. таблицу 6.1.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	99,7	0,02	0,04	0,21
S 2	99,8	0,02	0,01	0,15
S 3	90,5	0,03	9,16	0,29
S 4	91,8	0,12	7,46	0,19
S 5	89,9	0,11	9,61	0,24
S 6	82,4	0,84	13,60	0,08
S 7	90,4	0,18	9,22	0,19
S 8	94,5	0,06	5,20	0,29

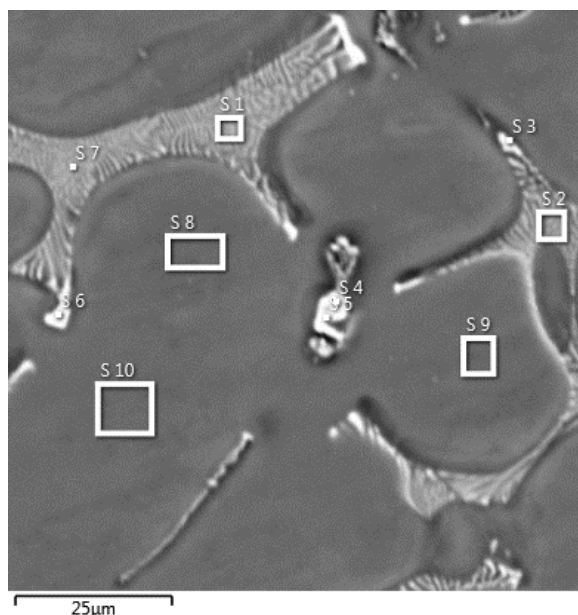


Рисунок 6.4. Области микроанализа в структуре образца сплава 103050

В таблице 6.5 приведенные значения концентраций химических элементов в спектрах S3-S4 обнаруживают фазу Al_3Fe_2Si . Спектры S5 и S8 идентифицируют в структуре сплава первичные кристаллы Al_3Zr , что является неисправимым браком на

этапе получения литой заготовки в процессе производства проволоки. Тем не менее, анализ твердого раствора по содержанию в нем кремния показывает хорошие результаты для содержащейся в сплаве добавки кремния – спектры S1-S2. Цирконий, помимо образовавшихся первичных кристаллов, также присутствует в составе твердого раствора (Al).

Таблица 6.4. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 103050 (к рисунку 6.4., см. таблицу 6.1.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	92,10	1,56	6,26	0,06
S 2	93,00	1,52	5,46	0,00
S 3	85,50	3,82	10,54	0,10
S 4	70,00	8,38	21,4	0,00
S 5	75,50	7,54	17,10	0,00
S 6	71,60	7,32	20,67	0,01
S 7	92,30	1,49	6,17	0,00
S 8	99,50	0,13	0,11	0,26
S 9	99,50	0,11	0,16	0,23
S 10	99,70	0,21	0,12	0,33

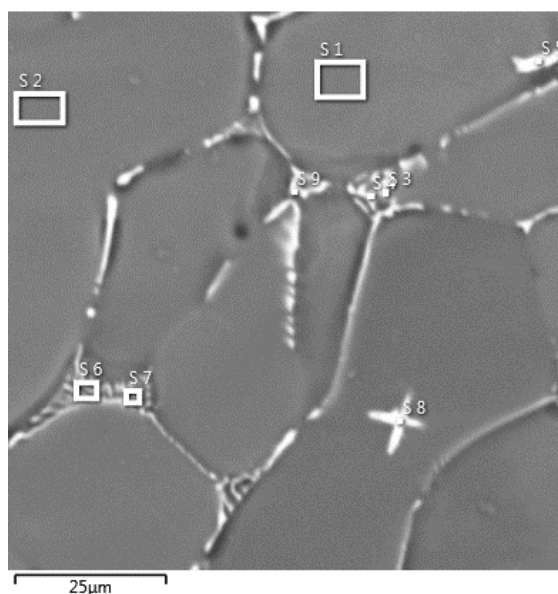


Рисунок 6.5. – Области микроанализа в структуре образца сплава 103100

Таблица 6.5. Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава 103100 (к рисунку 6.5., см. таблицу 6.1.)

Наименование спектра	Концентрация химического элемента в спектре, мас.%			
	Al	Si	Fe	Zr
S 1	99,30	0,15	0,09	0,48
S 2	99,20	0,20	0,01	0,62
S 3	89,40	2,38	8,10	0,15
S 4	83,80	4,52	11,3	0,39
S 5	76,10	0,10	0,15	23,69
S 6	93,00	1,38	5,35	0,32
S 7	92,60	1,38	5,89	0,09
S 8	67,80	2,64	2,38	26,92
S 9	88,00	3,58	8,35	0,07

Таким образом, анализ литой микроструктуры и состава твердого раствора четырех экспериментальных сплавов системы показал, что наиболее благоприятной структурой обладают сплавы 103000 и 103025, в которых концентрация кремния в (Al) наименьшая. При этом сплав, содержащий около 0,5 мас. % кремния также заслуживает внимания, поскольку он, хотя и содержит около 0,15 мас. % кремния в составе твердого раствора, но обладает наилучшей структурой.

В лабораторном технологическом эксперименте участвовали образцы в трех состояниях – литое, образцы после горячей деформации и образцы, последовательно прошедшие горячую и холодную деформацию. Все три состояния моделируют каждое в отдельности: литую заготовку трапецеидального сечения, катанку и, собственно, проволоку. Целью эксперимента являлось моделирование производственного процесса получения проволоки в лабораторных условиях и изучение влияния температурного и деформационного параметров на физико-механические свойства литых и деформированных полуфабрикатов.

Полученные слитки сечением 15x30 мм, изготовленные по методике плавки и литья, описанных в пункте 2.2. главы 2, подвергались деформации с предварительным нагревом при температуре 350 °С со относительной степенью обжатия $\epsilon=87\%$, что по анализу литературных источников [18,99], позволяет получить структуру, идентичную структуре катанки. Далее полученные листы толщиной 2 мм, подвергались холодной деформации со общей относительной степенью обжатия $\epsilon=93\%$. Ниже на рисунках 6.6 и 6.7 приведены результаты экспериментальных данных, полученных в результате проведения измерений удельного электрического сопротивления и твердости образцов

трех исследуемых состояний в процессе многоступенчатого отжига по методике, описанной в пункте 2.2. главы 2.

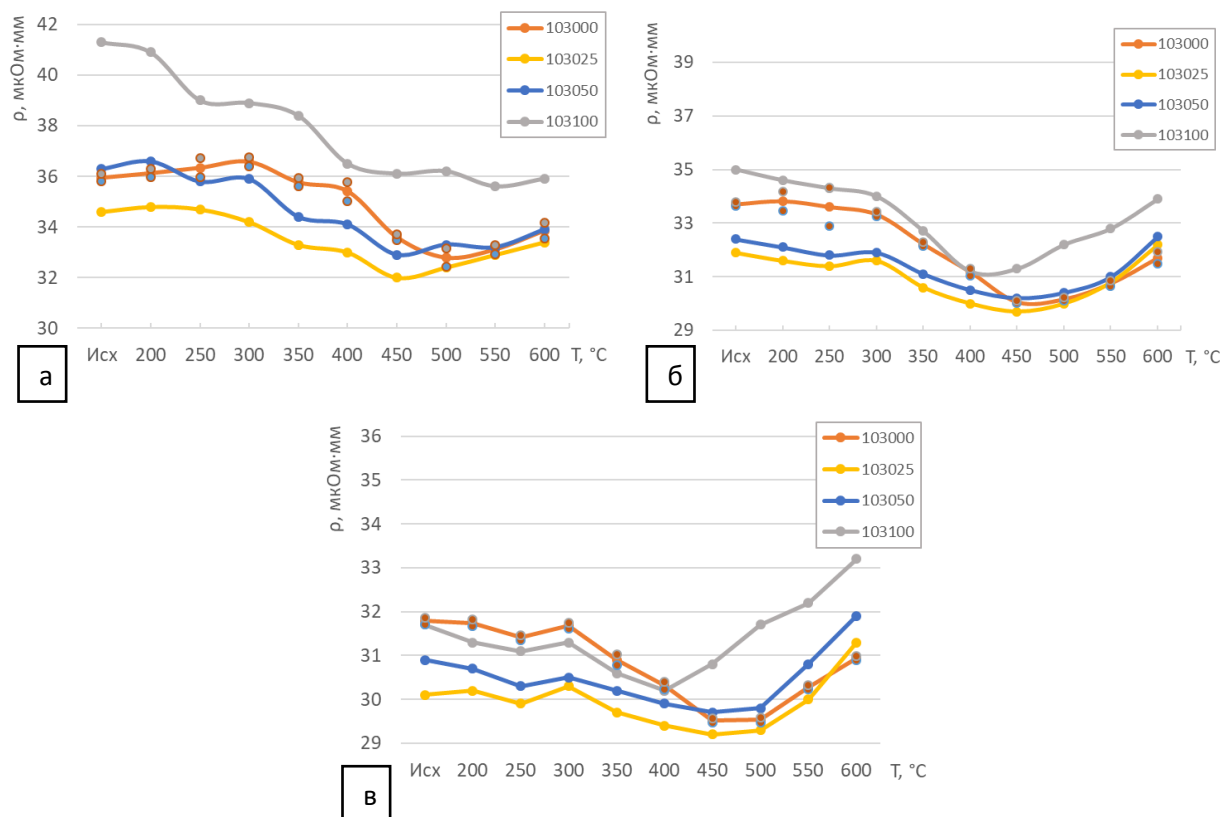


Рисунок 6.6 – Зависимость УЭС от степени отжига: (а) литое состояние, (б) состояние после горячей прокатки, (в) после холодной деформации

Прежде всего, при анализе зависимостей, приведенных на рисунке 6.6 (а), целесообразным представляется в первую очередь описать кривую сплава 103000, поскольку в состав данного сплава входят железо, растворимость которого в твердом растворе алюминия составляет тысячные доли, и цирконий, концентрация которого в сплаве в количестве 0,3 мас. % изучена в источниках [18,99,103-105]. Кривая сплава 103000 показывает снижение УЭС после отжига при температуре 300 °С, достигая минимальных значений при температуре 500 °С. При этом незначительное повышение значений УЭС до 300 °С объясняется влиянием кремния, концентрация которого в сплаве составляет 0,11 мас. % и должна быть полностью входить в состав твердого раствора. Описывая зависимость сплава 103025, содержащего 0,28 мас. % кремния и 0,18 мас. % циркония, в первую очередь, можно сделать вывод о том, что данное соотношение компонентов в сплаве приводит к снижению УЭС в исходном состоянии на 1,4 мкОм·мм меньше по сравнению со сплавом 103000 с сохранением тренда по мере изменения

температуры отжига. Стоит отметить, что у сплава 103025 снижение УЭС происходит уже при ступени отжига T200 и минимальное значение УЭС фиксируется при режиме T450. Минимум функции при режиме отжига T450 показывает график зависимости сплава 103050, что связано, как и для сплава 103025, с влиянием кремния, ускоряющим распад твердого раствора по цирконию. Примечательно, что значения УЭС сплавов 103050 в состоянии T450 и сплава 103000 в состоянии T500 также составляют разницу в пределах погрешности измерения. Кривая сплава 103100 характеризуется наиболее высокими значениями УЭС в исходном состоянии, что объясняется максимальной концентрацией кремния в сплаве, падение значений после 300 °С также, как и в случае сплава 103000, объясняется началом выделения циркония из твердого раствора (Al). При этом отсутствие четко выраженного минимума функции объясняется увеличением растворимости кремния в твердом растворе (Al) с повышением температуры.

Анализируя зависимости, изображенные на рисунке 6.6 (б) (образцы после горячей прокатки при температуре частичного распада твердого раствора по цирконию) можно сказать, у всех образцов экспериментальных образцов произошел частичный распад твердого раствора (Al) по цирконию, о чем свидетельствуют более низкие значения удельного электросопротивления, чем для сплавов литой серии, поскольку удельное электросопротивление растет с увеличением степени деформации кристаллической решетки и увеличением количества дефектов решетки. Кривые сплавов 103025 и 103050, различающихся только содержанием кремния в сплаве и обладающие минимальной концентрацией, имеют площадку на ступенях отжига T250-T300. При этом у сплава 103000 имеющего более высокие значения УЭС, по сравнению со сплавом 103050, наблюдается резкое снижение электросопротивления после отжига по режиму T300, что объясняется распадом твердого раствора (Al) по цирконию, так же, как и для сплавов 103025 и 103050, минимум значений для всех трех сплавов достигается при температуре отжига 450 °С, что соответствует температуре максимального распада по цирконию. При этом сплав 103100 достигает минимума значений УЭС при температуре 400°С. Дальнейшее повышение значений УЭС связано как с повышением растворимости кремния в твердом растворе, трансформацией метастабильных выделений в стабильную модификацию DO_{23} , так и процессом рекристаллизации.

Поскольку анализ зависимостей, приведенных на рисунке 6.6 (в), производится по образцам, прошедшим холодную деформацию, после обработки давлением с приложением температуры 350 °С и промежуточным смягчающим отжигом при температуре 400 °С в течение 1 часа, то в данном случае снижение показателя УЭС для

сплавов данной серии закономерно в связи с выделением циркония из твердого раствора (Al), а поскольку согласно некоторым данным кремний ускоряет распад твердого раствора по цирконию [18], то вероятно прохождение полного процесса распада раствора. Наиболее ярко это проявляется в сплаве 103100, электросопротивление которого после достижения минимального значения при температуре T400, стремительно повышается до значений сопоставимых с горячекатаным состоянием сплава того же состава в состоянии T600, что говорит, во-первых, о повышении растворимости кремния в твердом растворе, во-вторых о трансформации фазы Al_3Zr из метастабильной $L1_2$ модификации в стабильную $D0_{23}$.

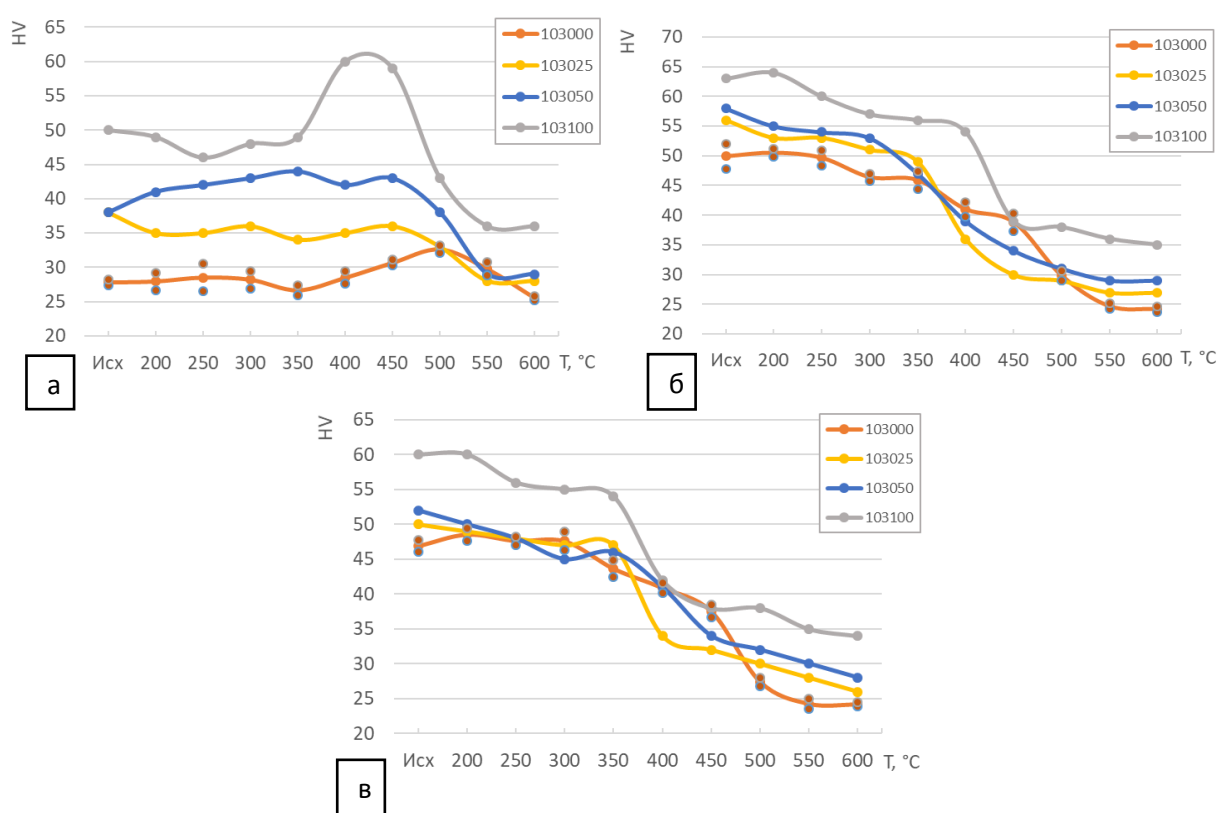


Рисунок 6.7 – Зависимость твердости (HV) от степени отжига: (а) литое состояние, (б) состояние после горячей прокатки, (в) после холодной деформации

Анализируя зависимости величины твердости от степени отжига образцов сплавов, прошедших различные виды и степени деформации (рисунок 6.7), можно сделать вывод о том, что для сплавов после горячей прокатки с меньшей концентрацией циркония в сплаве (0,18 мас. %) сохраняется разница в значениях с холоднокатаным состоянием около ~ 5 HV вне зависимости от содержания кремния в сплаве В то же время у сплавов 103000

и 103100 эта разница составляет 3 единицы для каждого. Такая зависимость может говорить об определяющем значении метастабильных выделений Al_3Zr , которые согласно литературным данным [55,63,91,96,104] и экспериментальным данным в главе 5, тормозят процесс рекристаллизации. После проведения при температуре $400^{\circ}C$ смягчающего отжига сплавы с большей концентрацией циркония лучше сохраняют деформационное упрочнение за счет некоторого количества выделений фазы Al_3Zr . Анализируя графики в литом состоянии, видно, что максимального упрочнения достигает сплав с максимальной концентрацией циркония и кремния в сплаве, показывая наибольшие значения в интервалах температур $400-450^{\circ}C$, что соответствует максимальному распаду (Al) по цирконию. Снижение значений при режиме T250 для сплава 103100 можно объяснить неоднозначным влиянием кремния, которое связано с равновесной растворимостью, при температурах ниже $300^{\circ}C$ составляющей $0,06\%$ [29], необходимостью распада (Al) с выделением вторичных кремний-содержащих фаз. Также с повышением температуры возрастает равновесная растворимость кремния и повышение концентрации кремния в твердом растворе. Кривые сплавов 103025 и 103050 показывают более выраженный эффект упрочнения пропорционально повышению содержания кремния в сплаве. Сплав 10300, содержащий большее количество циркония ($0,28$ мас. % против $0,18$ мас. % для сплавов 103050 и 103025) обладает меньшей твердостью, что согласуется с литературными данными об эффекте кремния, ускоряющем распад твердого раствора по цирконию. Также можно заметить, что сплав 103000 достигает максимума при режиме отжига T500 (33 HV), в то время как сплав 103100 имеет максимальное значение твердости при режиме T400 (60 HV). Отсутствие ярко выраженных максимумов функции для сплавов 103025 и 103050 объясняется величиной добавки циркония, и количеством выделившихся упрочняющих дисперсоидов при распаде (Al). При этом сплав 103050 имеет более высокие значения твердости по сравнению со сплавами 103025, что объясняется положительным влиянием кремния. Разупрочнение после $450^{\circ}C$ связано повышением растворимости кремния в (Al), снижение твердости после $500^{\circ}C$, помимо влияния кремния, связано с трансформацией метастабильной модификации циркониевой фазы в стабильную.

Сплавы, подвергшиеся горячей деформации, сохраняют распределение кривых в зависимости от содержания кремния в сплаве (большей концентрации соответствует большее значение HV). При этом для наиболее легированного сплава 103100 характерно резкое снижение твердости с $400^{\circ}C$ до $450^{\circ}C$ отжига, что говорит о начале процесса рекристаллизации, при этом для сплава 103025 снижение твердости происходит при 350

°С, для сплава 103050 при 300 °С, а для сплава с минимальным содержанием кремния – 103000 при 450 °С. Такой характер зависимости можно объяснить влиянием метастабильных частиц циркония, тормозящих начало процесса рекристаллизации, эффект которого тем ярче выражен, чем больше концентрация циркония в сплаве. Разупрочнение сплава 103050 происходит уже при режиме Т300, что говорит о влиянии кремния на этот процесс. Плавное снижение значений твердости для всех сплавов в горячедеформированном состоянии объясняется некоторой перестройкой субструктуры, сопровождающейся снижением плотности внутризеренных дислокаций [80,81].

Зависимости значений твердости от режимов отжига в холоднодеформированном состоянии с предварительным смягчающим отжигом при температуре 400 °С показывают сопоставимый уровень значений твердости в исходном состоянии с горячекатаным состоянием за счет двух процессов: термическим возвратом и процессом нагартовки материала. Тем не менее, сплавы 103025 и 103050 отличаются относительно стабильными показаниями твердости до температуры 350 °С, сплав 103000 испытывает постепенное разупрочнение уже при 300 °С и в интервале температур 450-500 °С по изменению твердости выявляется процесс начала рекристаллизации. Резкое снижение твердости сплава 103025 после температуры 350 °С объясняется процессом возврата.

Также в ходе проведения эксперимента с данной группой сплавов помимо измерения величины твердости проводились механические испытания на одноосное растяжение образцов, подвергшихся деформации. Цель данного эксперимента состояла в определении временного сопротивления разрыву и относительного удлинения, как характеристик, регламентируемых стандартами по производству деформированных полуфабрикатов. Результаты испытаний приведены в таблицах 6.6.-6.8 и на рисунках 6.8.-6.10 для пяти состояний: образцы после горячей деформации моделируют катанку; образцы после горячей деформации и отжига при температуре 400 °С и выдержке в течение 1 часа моделируют отожженную катанку; состояние холодной деформации моделирует проволоку; состояния отожженных деформированных полуфабрикатов при одноступенчатом отжиге при 300 °С и при двухступенчатом отжиге 300°С в течение 3 часов и последующей выдержкой при температуре 400 °С в течение 3 часов отображают значения термостойкости сплава.

Из рисунка 6.8 следует, что максимальные значения предела текучести достигается у образца с максимальной концентрацией циркония в сплаве. При этом, анализируя результаты испытаний в состоянии горячей прокатки без проведения отжига, становится заметным влияние кремния – сплав с меньшей концентрацией циркония в сплаве

показывает значения на 13 и 23 МПа больше (для сплавов 103025 и 103050), чем у сплава 103000. Смягчающий отжиг горячекатаных листов экспериментальных сплавов приводит снижению показателя с 167 МПа для сплава 103025 и 177 МПа для сплава 103050 до значения 73 МПа, что выявляет определяющую роль объемной доли циркониевых метастабильных включений в упрочнении сплава. Сплавы 103000 и 103100 испытывают меньшее снижение значений, поскольку содержат большую концентрацию по цирконию и, следовательно, большую объемную долю метастабильных выделений фазы. При этом для сплава 103100, содержащий 1,11 мас. % кремния снижение показателя интенсивнее, чем сплав с минимальным содержанием кремния 103000.

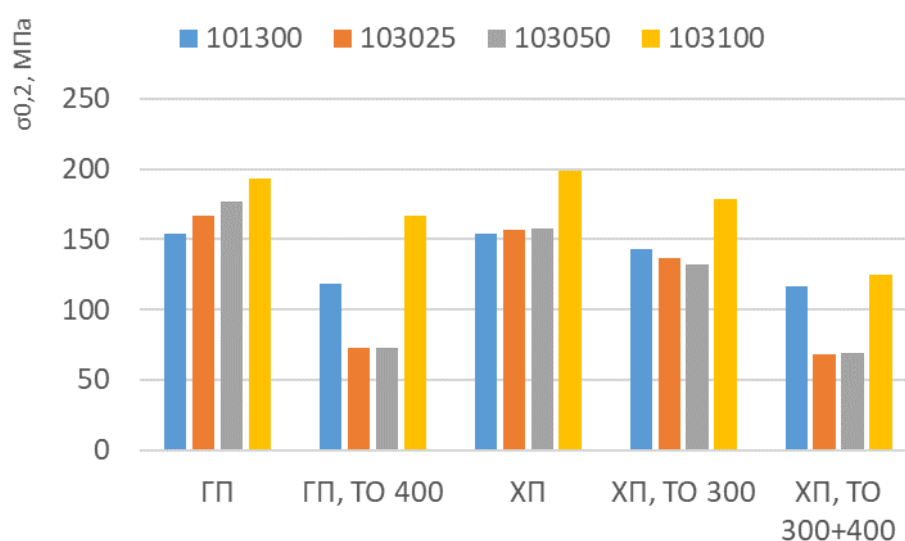


Рисунок 6.8. – Результаты механических испытаний по показателю условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$)

Таблица 6.6. Результаты механических испытаний по показателю условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), МПа (к рисунку 6.8.)

Состояние обработки	Сплав			
	103000	103025	103050	103100
ГП	154	167	177	193
ГП, ТО 400	118	73	73	167
ХП	154	157	158	199
ХП, ТО 300	143	137	132	179
ХП, ТО 300+400	117	68	69	125

Результаты испытаний образцов в холоднодеформированном состоянии без проведения термической обработки представляются весьма интересными: у сплавов 10300, 103025 и 103050 практически сопоставимые значения, из чего можно сделать вывод, что присутствие кремния в сплаве может снизить необходимое для необходимого упрочнения количество вводимого циркония. После отжига листов толщиной 1 мм при температуре 300 °С наблюдается обратная картина: у сплава 103050 больше разрыв значений, чем у сплава 103025, при этом сплав 103000 по сравнению с ранее перечисленными остается более стабильным.

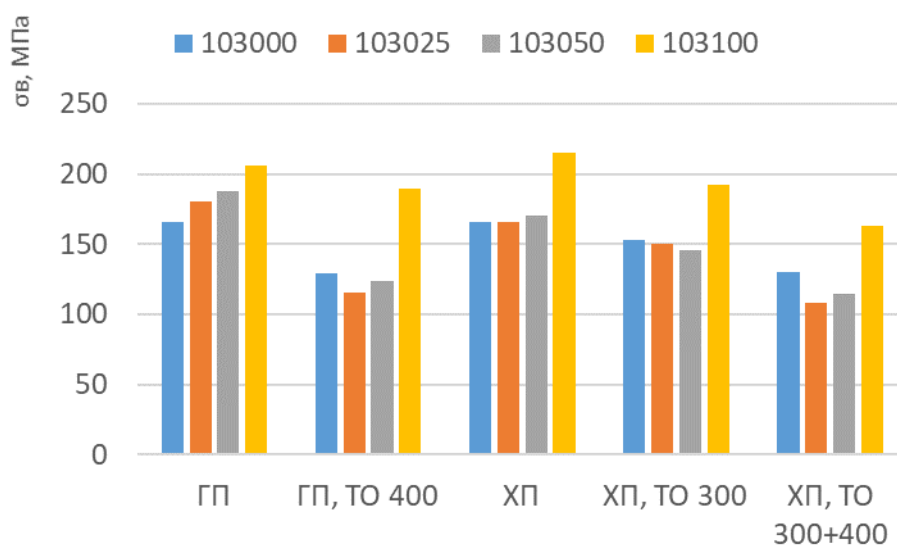


Рисунок 6.9. – Результаты механических испытаний по показателю временное сопротивление разрыву (σ_b)

Таблица 6.7. Результаты механических испытаний по показателю временное сопротивление разрыву (σ_b), МПа (к рисунку 6.9.)

Состояние обработки	Сплав			
	103000	103025	103050	103100
ГП	166	180	188	206
ГП, ТО 400	129	116	124	190
ХП	166	166	170	215
ХП, ТО 300	153	150	146	192
ХП, ТО 300+400	130	108	115	163

Основным механическим свойством, которое регламентирует ГОСТ Р МЭК 62004-2014 и по которому происходит оценка термостойкости проводникового материала,

является предел прочности на разрыв (σ_B). Результаты механических испытаний, проводившиеся для экспериментальных образцов в пяти состояниях, отображены на рисунке 6.9. По результатам испытаний горячекатаных листов видно, что максимальным упрочнением обладает наиболее легированный сплав 103100, при этом сплав 103050 при содержании циркония в сплаве в количестве 0,18 мас. % более чем на 20 МПа выигрывает у сплава 103000 с меньшей концентрацией кремния (0,11 мас. %), но большей по цирконию -0,28 мас. %. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка кремния 0,28-0,52 мас. % кремния вносит заметный вклад в эффект упрочнения сплавов с добавкой циркония. Однако в состоянии отжига горячекатаных образцов резко снижается прочность, в первую очередь, у сплавов с меньшей добавкой циркония – 103025 и 103050 (падение значений составляет более 60 МПа). При этом сплав 103000 испытывает в два раза меньшее разупрочнение, что говорит о решающей роли циркония в механизме сопротивления разупрочнению. В нагартованном состоянии сплавы 103000, 103025 и 103050 обладают сопоставимой величиной предела прочности. Значения временного сопротивления разрыву при 300 °С для холоднокатаных листов показывают, что сплавы 10300 и 103025 испытывают разупрочнение не более чем на 10% (7,83% для сплава 103000 и 9,64% для сплава 103025). Сплав 103050 разупрочняется на 14,11%, что не соответствует требованиям к термостойкости перспективных проводниковых сплавов, снижение предела прочности на разрыв для сплава 103100 составляет 10,70%, что также превышает требования ГОСТ Р МЭК 62004-2014. Состояние двухступенчатого отжига демонстрирует характер изменения значений временного сопротивления, сопоставимого с горячекатаным отожженным. Полученные значения выявили потребность в проведении анализа при помощи просвечивающей электронной микроскопии, методика которой описана в пункте 2.4. главы 2. По результатам анализа в структуре выявлены частицы фазы Al_3Zr , размер которых не превышает 10 нм (рисунок 6.10.)

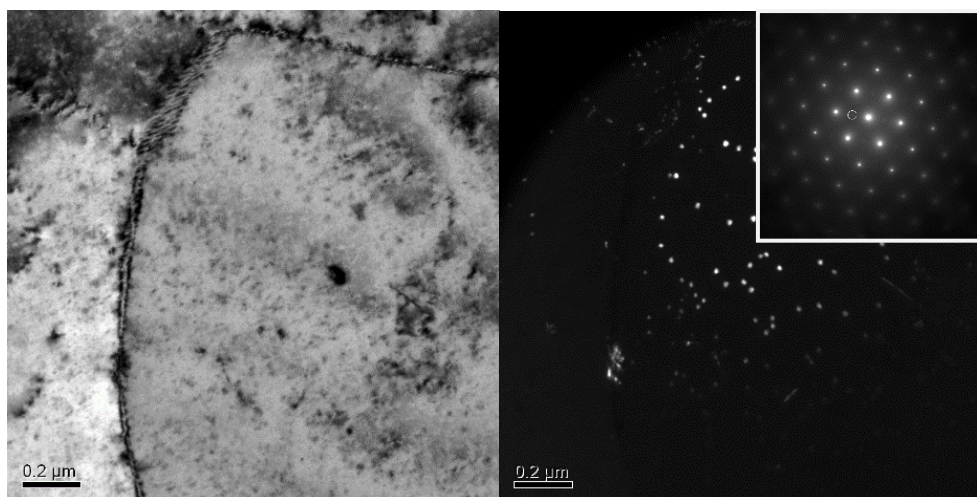


Рисунок 6.10. – Микроструктура сплава 103100 в состоянии горячей прокатки после отжига 400 °С, 1 час

Результаты механических испытаний по показателю относительное удлинение, представленные на рисунке 6.11. и в таблице 6.8 показывают, что все химические составы образцов экспериментальных сплавов в холоднокатаном состоянии, имитирующим проволоку, кроме сплава 103025 удовлетворяют требованию по минимальному удлинению проволоки, предъявляемым ГОСТ Р МЭК 62004-2014, при этом при отжиге холодного проката при температуре 300 °С удлинение сплава 103025 возрастает в три раза, в то время как для сплавов 103100, 103050, 103000, напротив, падает до сопоставимых значений (3%). Значения относительно удлинения для горячего проката объясняются содержанием циркония в сплавах – сплавы 103025 и 103050, содержащие около 0,2 мас. % циркония, имеют удлинение в два раза выше, чем сплавы 103100 и 103000, содержание циркония в которых составляет около 0,4 и 0,3 мас. %, соответственно.

Таблица 6.8. Результаты механических испытаний по показателю относительное удлинение (δ),% (к рисунку 6.11)

Состояние обработки	Сплав			
	103000	103025	103050	103100
ГП	4	8	8	4
ГП, ТО 400	13	11	11	12
ХП	2	1	5	10
ХП, ТО 300	3	6	3	3
ХП, ТО 300+400	11	14	13	10

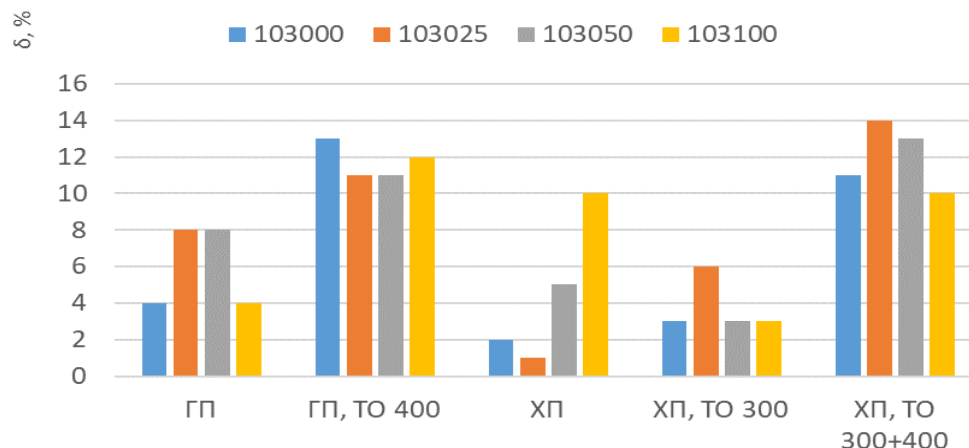


Рисунок 6.11. – Результаты механических испытаний по показателю относительное удлинение (δ , %)

По совокупности полученных экспериментальных данных о физико-механических свойствах можно сделать вывод о том, что в условиях реализации промышленной технологии производства деформированных полуфабрикатов добавка циркония в количестве 0,37 мас. % ведет к образованию в структуре первичных кристаллов Al_3Zr , что является неисправимым браком. Введение циркония в количестве около 0,2 мас. % при соотношении железа и кремния в сплаве 1:3 позволяет добиться упрочнения на уровне сплава с добавкой 0,3 мас. %, но приводит к недостаточной термостойкости, что ограничивает применение материала. Сплав 103050, обладая наилучшим сочетанием свойств по удельной электропроводности и механическим свойствам не обеспечивает термостойкость сплава, разупрочняясь при отжиге 300 °С более чем на 10 %.

По совокупности полученных экспериментальных данных о физико-механических свойствах, приведенных в главе 5 и настоящем пункте, а также фактического распределении областей фазового состава системы Al-Fe-Si-Zr, приведенного в главе 4, для получения деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения в виде термостойкой проволоки, допускающей в производстве использование в качестве шихтовых материалов лом и отходы ГОСТ Р 54564-2011 групп А1, А2, А3, А4 (в виде строительных профилей и конструкций из сплавов 6063 и 6061) был выбран сплав расчетного химического состава Al-1%Fe-0,35%Zr-0,25%Si (маркировка АЖ0,3ЦК).

Из сплава обозначенного расчетного химического состава был получен слиток диаметром 60 мм по технологии плавки и литья, реализуемых в промышленных условиях

на установках непрерывного литья и прокатки, методика проведения которых описана в пункте 2.2. главы 2. Полученный слиток подвергнулся радиально-сдвиговой прокатке (РСП) с предварительным нагревом при температуре 350 °С и последующей деформации до диаметра 9 мм (что соответствует диаметру выпускаемой катанки электротехнического назначения), на оборудовании и по методике, приведенной в пункте 2.3. главы 2. Из полученного прутка диаметром была получена проволока сечением 2x2 мм с помощью электромеханических напольных вальцов CHINETTI LM 120, скорость вращения валков составляла 18 об./мин. Далее проволока утонялась до диаметра 1 мм вручную с помощью фильеры с шагом 0,1 мм. Полученные деформированные полуфабрикаты отображены на рисунке 6.12. Результат химического анализа образца из слитка диаметром 60 мм, проводившийся по методике, описанной в пункте 2.5. главы 2, отображен в таблице 6.9. Металлографический анализ, проводившийся с помощью оптической микроскопии по методике, описанной в пункте 2.4. главы 2, не выявил наличие в структуре первичных кристаллов фазы Al_3Zr , что согласуется с данными, полученными в главе 4 (см. рисунок 4.6.).

Таблица 6.9. Фактический химический состав сплава АЖ0,3ЦК

Сплав	Содержание, мас. %			
	Fe	Si	Zr	Al
АЖ0,3ЦК	1,00	0,38	0,41	Основа



Рисунок 6.12. – Экспериментальные образцы из сплава АЖ0,3ЦК

Полученные экспериментальные образцы после различных режимов деформации и обработки подвергались испытаниям на одноосное растяжение с целью определения

механических свойств, прежде всего временного сопротивления разрыву и показателя пластичности. Результаты проведенных испытаний по методике, описанной в пункте 2.3. главы 2., приведены в таблице 6.10.

Таблица 6.10. Результаты механических испытаний деформированных полуфабрикатов из сплава АЖ0,3ЦК

№ п/п	Состояние обработки сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
1	Образец после РСП до 9 мм	115	147	23
2	Образец после РСП до 9 мм после отжига 400 °С, 1 ч	108	143	23
3	Проволока (2x2 мм)	211	238	4
4	Проволока \varnothing 1 мм	170	193	4,5
5	Проволока \varnothing 1 мм после отжига 300 °С, 1 ч	154	170	6,7

Как видно из таблицы 6.10., проволока сечением 2x2 мм, имеющая значение временного сопротивления в нагартованном состоянии 238 МПа и показатель пластичности 4%, согласно требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014 по показателю «Минимальное временное сопротивление разрыву» и «Минимальное удлинение» соответствует типам проволоки АТ1, АТ2 и АТ4.

Результаты, полученные по сплавам системы Al-Fe-Zr-Si, послужили основной НИР «Разработка экономнолегированного алюминиевого сплава и технологии его обработки для организации производства термостойкой кабельной продукции», которая выполняется в настоящее время в рамках проекта 218 (9 очередь). Для инициатора данного проекта (кабельное предприятие АО «Цветлит», г. Саранск) разработан проект технологического регламента на производство катанки на установке “CONTINUUS PROPERZI S.p.a.” методом непрерывной литья и прокатки (Приложение 1).

Задача повышения механической прочности проводниковых сплавов на основе алюминия остается актуальной. Данные литературно обзора (пункт 1.2.10 главы 1), а также моделирование количественного состава твердого раствора (Al) сплава ALTEK жаропрочной системы Al-Cu-Mn-Zr с расширенным содержанием примесей железа и кремния, выявили перспективность использования данного сплава повышенной прочности в электротехнических нуждах. Также на основании данных литературного анализа для получения проводов электротехнического назначения перспективной представляется система легирования Al-Ca-Fe-Si с добавкой циркония (пункт 1.2.10 главы 1). В разделе 6.3. на основании данных литературного обзора и проведенного

моделирования качественного анализа фазового состава, а также количественного анализа состава твердого раствора (Al) (пункт 3.3. главы 3) проведено экспериментальное исследование возможности получения деформированных полуфабрикатов из сплава с добавкой кальция с расширенным концентрационным диапазоном по содержанию примесей железа и кремния.

6.2. Экспериментальное исследование характеристик сплавов системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr, выбор химического состава и технологических режимов производства проводниковой продукции

Проведенное моделирование количественного состава твердого раствора, данные литературного обзора в главе 1, а также расчет коэффициента электросопротивления K_z , произведенные в пункте 3.2. раздела 3, показали, что в качестве проводниковых сплавов повышенной прочности перспективной представляется система легирования Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr. Для получения оптимального комплекса свойств, в структуре сплавов необходимо присутствие следующего фазового состава:

- пересыщенный по цирконию твердый раствор на основе алюминия (Al);
- наличие фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$, обеспечивающей механическую прочность;
- наличие фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$.

Для оценки адекватности проведенного моделирования в пункте 3.2. главы 3 были получены слитки сечением 15x60 мм трех экспериментальных сплавов (ALTEK-Fe, ALTEK-CL, ALTEK-BL) по методике и с химическим составом, приведенным в главе 2 п.2. Анализ литой микроструктуры сплава ALTEK-Fe, полученной при помощи метода сканирующей электронной микроскопии, выявил отсутствие первичных кристаллов циркония, что говорит о потенциале применения сплава данного состава в условиях промышленного производства для получения литой заготовки, поскольку методика плавки и литья сплавов моделирует производственные условия. Структура сплава приведена на рисунке 6.13 (а). Оптическая микроскопия с помощью которой проводился анализ сплавов ALTEK-BL и ALTEK-CL также не выявил кристаллов Al_3Zr (рисунок 6.13 (б) и 6.13 (в)).

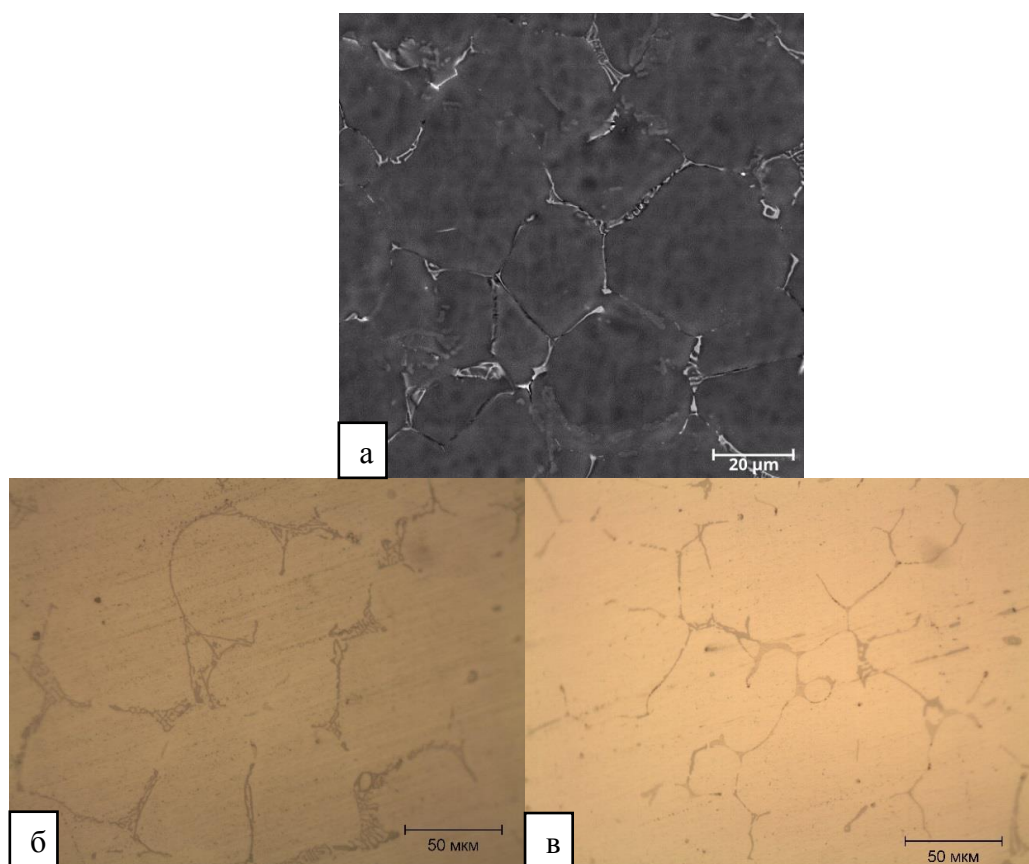


Рисунок 6.13 – Микроструктуры сплавов в литом состоянии:

(а) ALTEK-Fe, (б) ALTEK-BL, (в) ALTEK-CL

Анализ литых микроструктур сплавов, приведенных на рисунке 6.13 показал, что в сплавах ALTEK-Fe присутствует фаза эвтектического происхождения $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al) с небольшим количеством фазы Al_2Cu . Согласно литературным данным, фаза $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ оказывает положительный эффект на формирование конечной структуры, в том числе, на равномерное распределение частиц $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и метастабильные выделения $Al_3Zr(L1_2)$. Отсутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr говорит о том, что весь цирконий вошел в состав твердого раствора.

Для идентификации фазовых составляющих также был проведен микрорентгеноспектральный анализ образца сплава ALTEK-Fe, результат которого приведен на рисунке 6.14. и в таблице 6.11.

Как видно из таблицы 6.9., практически весь марганец находится в составе твердого раствора (спектры S7-10 отображают состав (Al)), также из результатов анализа, опираясь на стехиометрический состав фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, можно сделать вывод о ее наличии в структуре. Результат анализа по выбранной области (спектр S1 и S2) выявляют

присутствие включений фазы Al_2Cu при этом около 1 мас.% меди, по данным анализа находится в составе твердого раствора (спектры S7-S9).

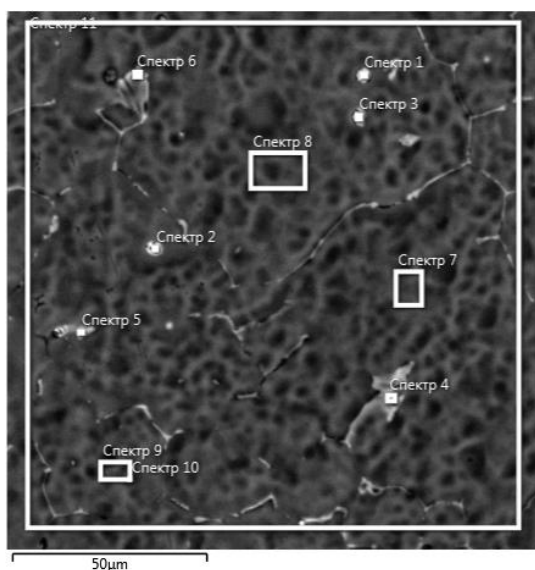


Рисунок 6.14 – Области микроанализа в структуре образца сплава ALTEK-Fe (литое состояние)

Таблица 6.11. – Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава ALTEK-Fe (к рисунку 6.14).

Наименование спектра	Концентрация химического элемента, мас.%					
	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zr
Спектр 1	61,71	2,01	1,07	1,86	32,87	0,49
Спектр 2	65,00	0,91	0,45	0,56	33,09	0,00
Спектр 3	86,14	0,84	1,02	1,34	10,15	0,52
Спектр 4	86,13	1,91	5,01	5,33	1,37	0,24
Спектр 5	88,42	0,65	0,94	0,20	9,57	0,21
Спектр 6	95,35	0,18	1,17	0,46	2,48	0,36
Спектр 7	97,48	0,11	1,14	0,19	0,54	0,53
Спектр 8	97,68	0,10	1,04	0,12	0,54	0,52
Спектр 9	96,54	0,24	0,83	0,11	1,88	0,40
Спектр 10	97,07	0,12	1,33	0,00	1,00	0,47
Спектр 11	96,19	0,25	1,28	0,39	1,43	0,46

По результатам металлографического анализа плоских слитков из сплава ALTEK-Fe, химический состав которого приведен в пункте 2.1. главы 2, был получен слиток диаметром 60 мм, по методике плавки и литья, приведенной в пункте 2.2. главы 2. Далее

донная часть цилиндрического слитка подвергалась поперечно-винтовой прокатке до диаметра 12 мм с предварительным нагревом при температуре 350 °С по методике и на оборудовании, описанном в пункте 2.2. главы 2. Дальнейший способ обработки полученных прутков заключался в применении интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), которое осуществляется за счет сил трения по поверхности дискового образца и позволяет получить структуру ультрамелкозернистого диапазона, а именно кручение под гидростатическим давлением. Поскольку электропроводность является чувствительной характеристикой по отношению к микроструктуре материала, и определяется рассеянием электронов в атомной кристаллической структуре, в которое входят и тепловые колебания, а также дефекты кристаллической решетки, данный эксперимент представляется значимым. Схема кручения под давлением, внешний вид установки и образца приведены на рисунке 6.15. Эксперимент проводился в Уфимском Государственном Авиационном Университете (УГАТУ) под руководством д.ф.м.н. профессора Валиева Р.З. и к.т.н. Мурашкина М.Ю.

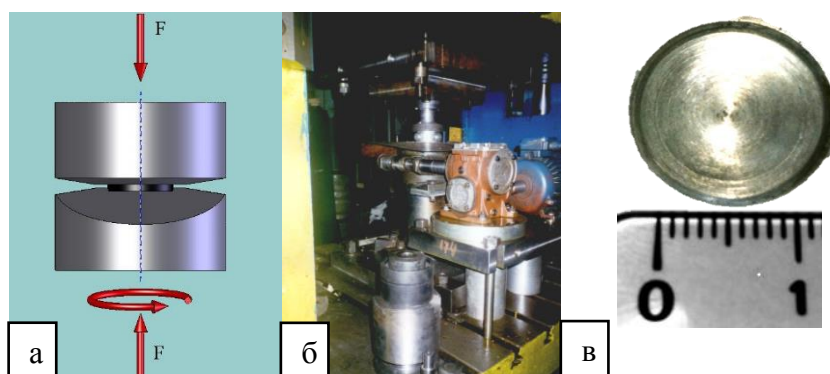


Рисунок 6.15. – Схема кручения под давлением (а),
внешний вид установки (б) и образца (в)

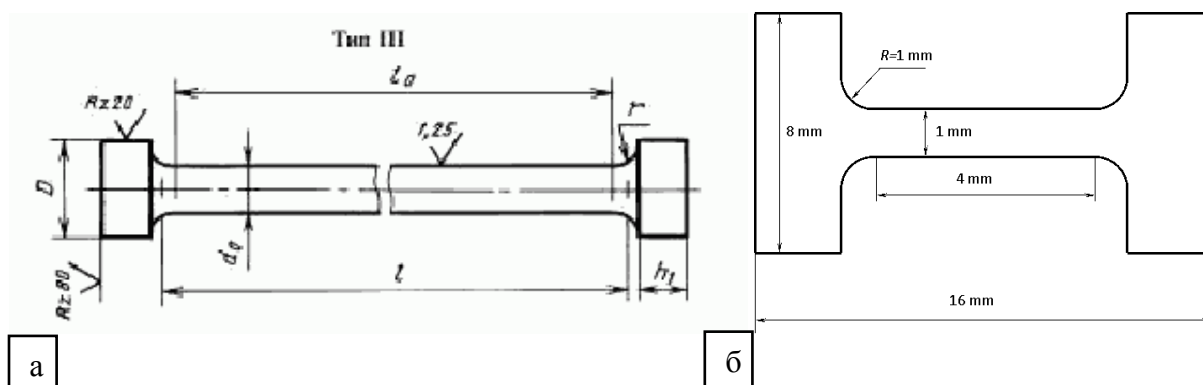


Рисунок 6.16 – Схема образцов для проведения испытаний на одноосное растяжение:

(а) - образец $\varnothing 3$ мм, $l_0 = 15$ мм, (б) – образец $\varnothing 1$ мм, $l_0 = 4$ мм

Результаты механических испытаний для образцов в исходном состоянии приведены на рисунках 6.17-6.18. Как видно из рисунка 6.17., отображающего зависимость предела прочности от состояния обработки, максимальное значение фиксируется в состоянии ИПД при комнатной температуре (КТ), при этом отжиг при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа снижает показатель на 58%. Состояние «ИПД при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ », тем не менее, позволяет добиться повышения прочности (по сравнению с исходными состояниями образцов) более чем на 15%.

Как видно из рисунка 6.18., образец в состоянии «ИПД КТ» обладает наименьшей пластичностью (около 5%), при этом состояние «ИПД при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ » выявляет интересную зависимость: среди всех анализируемых состояний, данный образец обладает максимальной пластичностью и максимальным пределом прочности на разрыв (рисунок 6.17) после состояния «ИПД КТ». При этом проведенные измерения удельного электросопротивления по методике, описанной в пункте 2.3. главы 2, на образцах исследуемых состояний показали, что смягчающий отжиг при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ понижает величину УЭС более чем на 40%, и в состоянии «ИПД при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ » составляет $43,0\text{ мкОм}\cdot\text{мм}$ (40,1 % IACS).

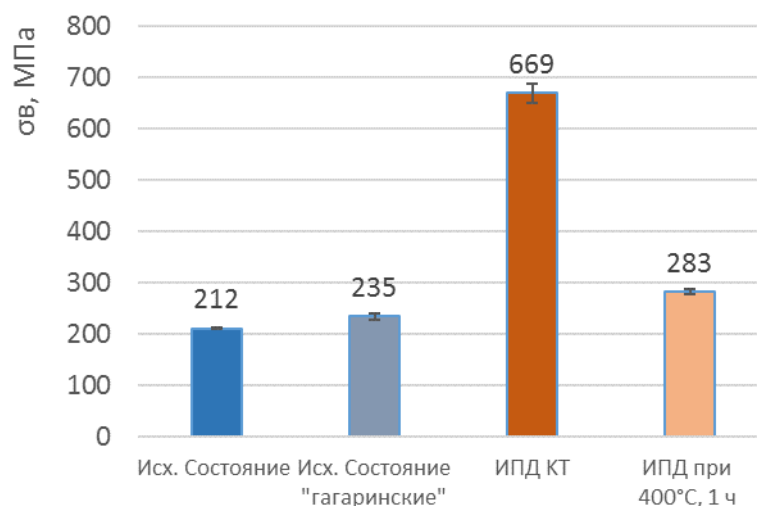


Рисунок 6.17. – Изменение временного сопротивления разрыву (σ_v) в зависимости от режима обработки (состояния) образца.

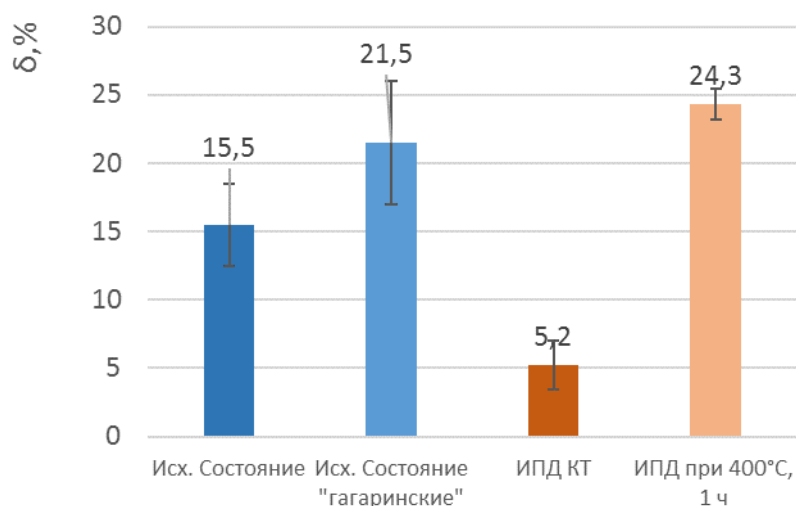


Рисунок 6.18. – Изменение показателя пластичности (δ , %) в зависимости от режима обработки (состояния) образца.

Поскольку фазовые составляющие, обеспечивающие данным сплавам повышенную термостойкость и прочность, образуются в процессе термической обработки (температура максимального распада твердого раствора по цирконию составляет 450 °С) и обладают субмикронными размерами, то для выявления их наличия в структуре необходим анализ тонкой структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии, результат которого приведен на рисунках 6.19. и 6.20. В качестве объектов исследования для просвечивающей электронной микроскопии выступали фольги, полученные из образцов в исходном состоянии (рисунок 6.16).

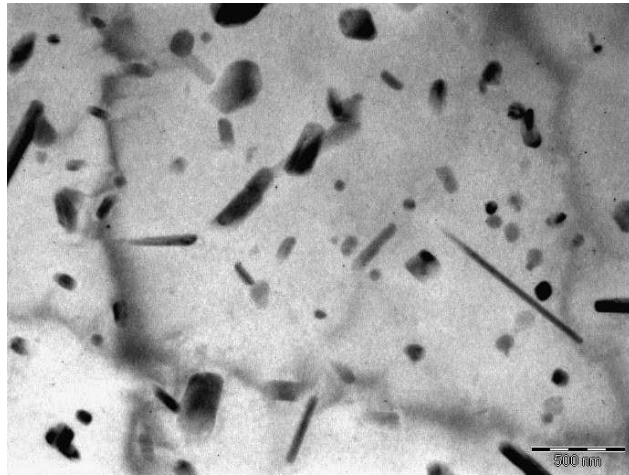


Рисунок 6.19. – Выделения фазы $Al_{20}Cu_3Mn_2$ иглообразной формы в микроструктуре сплава ALTEK-Fe после отжига 450 °C

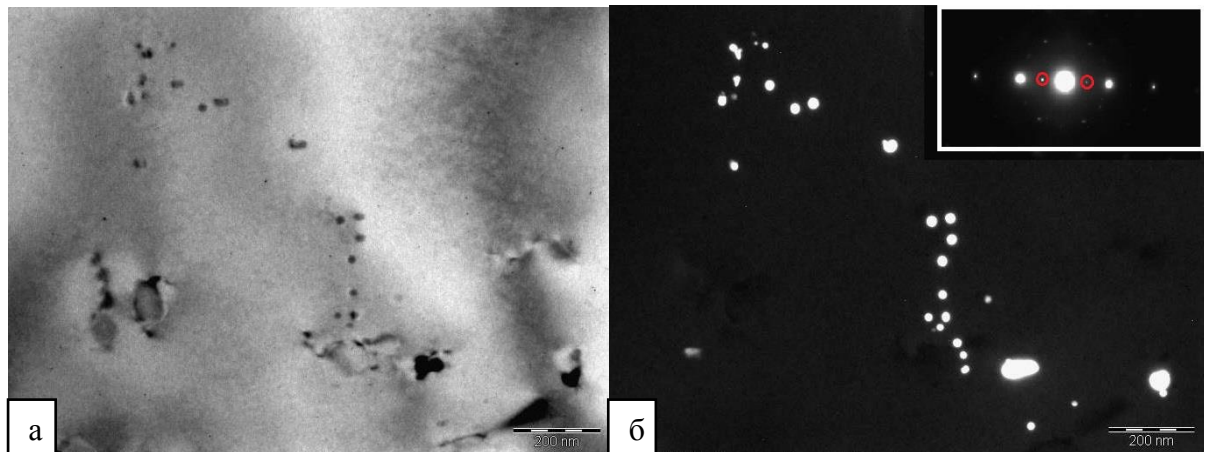


Рисунок 6.20. – Выделения метастабильной фазы Al_3Zr в светлом поле (а) и в темном поле (б) после отжига при 450 °C.

Учитывая полученные данные механических свойств, значение которых приведены на рисунках 6.17-6.18, и значения удельного электросопротивления, актуальным представляется анализ тонкой структуры сплавов в состоянии интенсивной пластической деформации при комнатной температуре и после смягчающего отжига при 400 °C в течение 1 часа. Результаты приведены на рисунках 6.21. и 6.22.

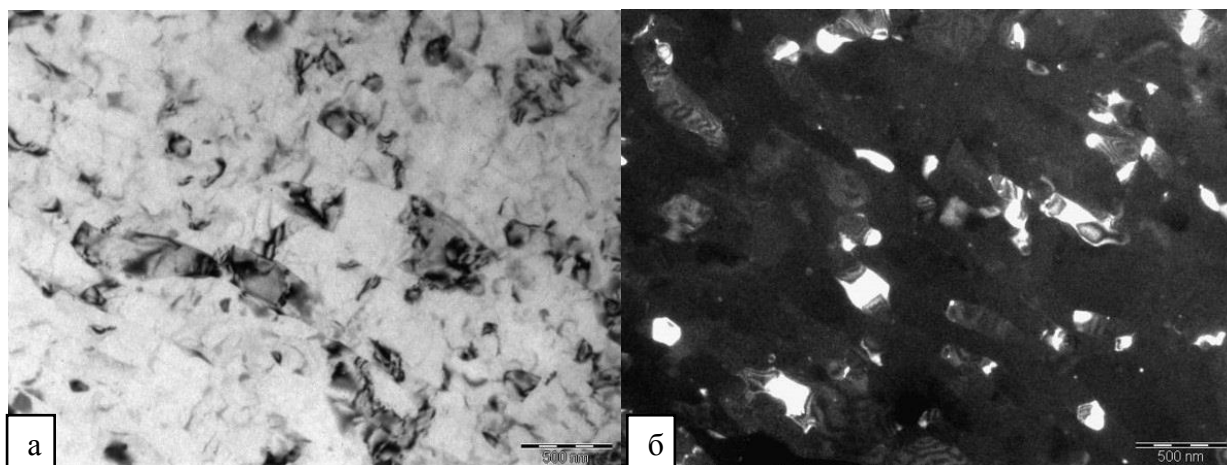


Рисунок 6.21. – Микроструктура сплава после интенсивной пластической деформации кручением при КТ в светлом (а) и в темном поле (б)

Из микроструктур, приведенных на рисунках 6.21 и 6.22 видно, что в результате ИПД при КТ в материале исследования сформирована структура зеренного типа с размером кристаллитов около 250 нм. Ее вид характерен для алюминиевых сплавов, подвергнутых обработке ИПД [120-123]. Отжиг в течение 1 часа при 400 °С приводит к значительному укрупнению зерен. После данной термической обработки их размер находится в диапазоне 500-1500 нм. Такое значимое укрупнение зерен матричной фазы, вероятно сопровождающееся также и снижением плотности дислокаций, приводит к заметному разупрочнению сплава

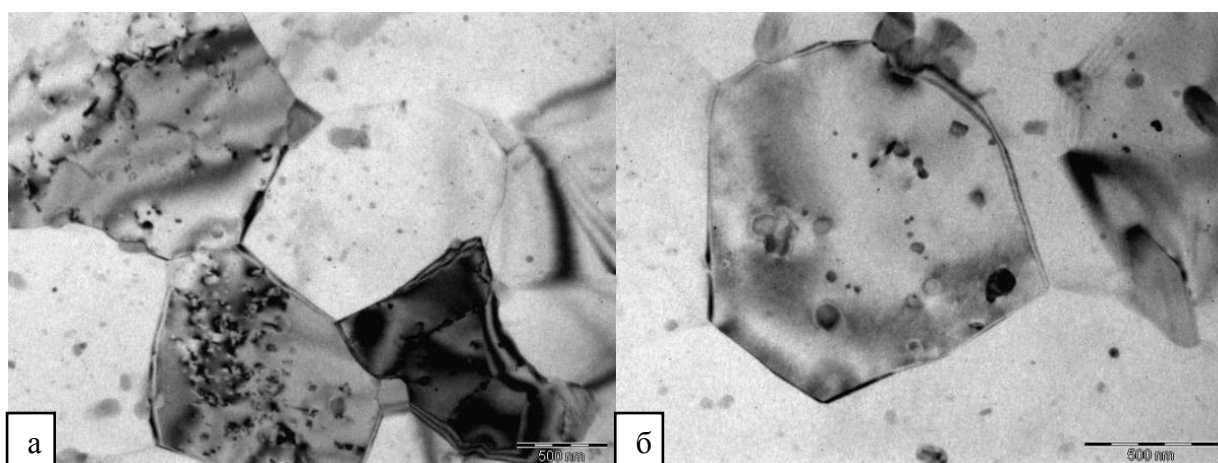


Рисунок 6.22. – Микроструктура сплава после интенсивной пластической деформации кручением при КТ и отжига 400 °С, 1 час (а) и (б)

Поскольку одним из основных компонентов сплава АЛТЭК является марганец была рассмотрена возможность его производства из баночного лома (основной сплав алюминиевых банок 3104 содержит около 1 мас. % Mn). На основании полученных результатов в пункте 6.1. и 6.2. в условиях предприятия ОАО «ЗАС» проведено опытно-промышленное опробование (под руководством ген.директора Цыденова А.Г.) и разработаны технологические рекомендации на получение из отходов алюминиевых банок слитков и деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава с добавкой циркония в количестве 0,3 мас. %. Полученный сплав в виде цилиндрических слитков диаметром 127 мм не выявил присутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr , что говорит о полном его вхождении в состав твердого раствора (Al) (см. приложение 2).

6.3. Экспериментальное исследование характеристик сплава системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc и выбор технологических режимов производства проводниковой продукции

Проведенный качественный и количественный анализ сплава с добавкой кальция показал, что наличие фазового состава, составляющей которого является мелкодисперсная эвтектика $(Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2+Al_{10}CaFe_2$, при массовой доле твердого раствора (Al) не менее 96 %, доля алюминия в котором составляет не менее 99,99 мас. %, обеспечит значение электрической проводимости разрабатываемого сплава, сопоставимого со сплавом системы Al-Fe-Si-Zr $1Fe0.15Zr0.25Si$ (пункт 3.3. главы 3). Для проверки адекватности моделирования фазового состава на начальном этапе были получены экспериментальные слитки сплава АЖК, химический состав и технология плавки и литья, реализуемым в производственных условиях на основании анализа литературных источников [18,19] (пункт 2.2. глава 2). Литая микроструктура экспериментального сплава приведена на рисунке 6.23.

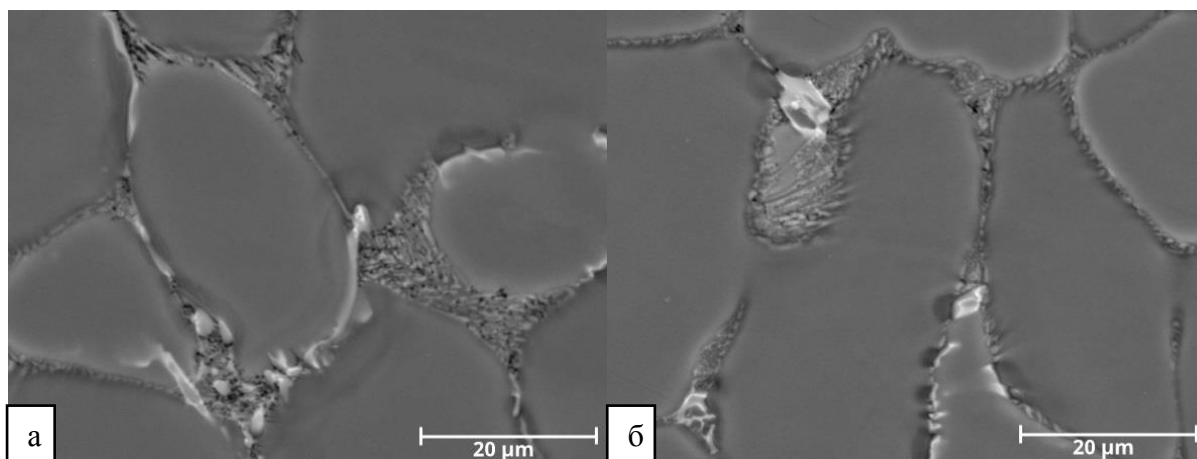


Рисунок 6.23. – Микроструктура сплава АЖК (Al-0,5% Ca-0,5% Fe-0,2% Si-0,2% Zr-0,1%Sc), литое состояние: (а) увеличение 4000, (б) увеличение 3000

На рисунке 6.23. по границам дендритных ячеек распределены выделения четверной эвтектики. Поскольку изображения, полученные в обратно рассеянных электронах, не позволяют получить полную информацию о распределении элементов в фазовых составляющих структуры по фазовому контрасту, определяемым атомным номером элемента, то для этой цели был проведен микрорентгеноспектральный анализ, результат которого приведен на рисунках 6.24, 6.25. и в таблице 6.12.

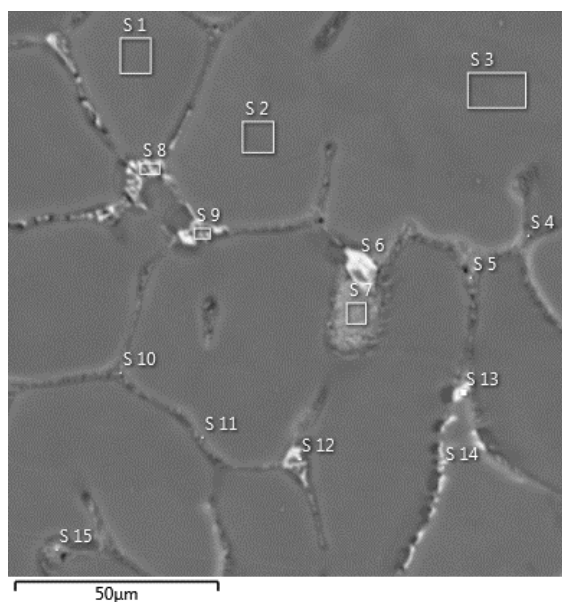


Рисунок 6.24. – Области микроанализа в структуре образца сплава АЖК

Таблица 6.12. – Концентрации химических элементов в выбранном анализируемом спектре анализируемом спектре образца сплава АЖК (к рисунку 6.24, см. таблицу 2.3.)

Наименование спектра	Концентрация компонента сплава в выбранном спектре, мас.%					
	Al	Fe	Ca	Si	Zr	Sc
S 1	99,6	0,00	0,00	0,00	0,42	0,03
S 2	99,3	0,04	0,06	0,04	0,54	0,00
S 3	99,6	0,00	0,00	0,09	0,25	0,02
S 4	95,5	0,23	3,84	0,33	0,00	0,11
S 5	90,3	2,36	6,71	0,46	0,12	0,04
S 6	69,7	28,56	1,50	0,08	0,08	0,05
S 7	89,1	1,60	8,55	0,57	0,00	0,18
S 8	80,9	15,53	3,14	0,35	0,04	0,04
S 9	88,4	10,23	0,74	0,11	0,52	0,04
S 10	88,5	1,50	9,20	0,59	0,00	0,17
S 11	96,0	0,46	2,97	0,19	0,28	0,10
S 12	85,8	13,92	0,08	0,00	0,10	0,06
S 13	82,5	16,34	0,97	0,11	0,00	0,10
S 14	89,5	8,81	1,47	0,04	0,10	0,06
S 15	89,8	0,99	8,29	0,73	0,00	0,17

Исходя из данных полученных в результате рентгеноспектрального анализа в области спектров, отображенных в таблице 6.12. можно сделать вывод, что содержание кремния твердом растворе (Al) не превышает 0,1 мас.%, также цирконий полностью входит в состав твердого раствора - спектры S1-S3. При этом распределение скандия вызывает потребность экспериментальной проверки полученных результатов, поскольку согласно спектрам S1-S3, которые соответствуют области твердого раствора, и спектрам S10 и S15, описывающие состав эвтектики, скандий входит в состав эвтектической составляющей, также внимание заслуживает близость атомного номера скандия и кальция в периодической таблице. Анализ спектров, отвечающих области эвтектики, выявляет наличие фаз $Al_{10}CaFe_2$ (спектр S 8 наиболее приближен к стехиометрическому составу фазы), спектры S7, S10 и S15 обогащены кальцием и в них также наблюдается концентрация кремния, исходя, из возможных фазовых составляющих данной системы, можно сделать заключение о присутствии фаз Al_2CaSi_2 . Спектры S6 и S12 по соотношению элементов отвечают стехиометрическому составу соединения Al_3Fe

Из рисунка 6.25, видно, что большая часть кальция и железа преимущественно сконцентрирована в области эвтектики, ввиду низкой растворимости этих элементов в алюминии. Полученные экспериментальные данные по распределению кальция в твердом

растворе алюминия в целом согласуются с расчетными значениями состава твердого раствора, приведенного в главе 3 раздела 3.3.

Расчетные значения состава твердого раствора и моделирование значений удельной электропроводности, приведенные в главе 3 раздела 3.3. и полученные экспериментальные данные по структуре литой заготовки позволили рассмотреть данный сплав в качестве перспективного проводникового сплава и провести физико-механические испытания сплава. Прежде всего, анализировали изменение удельного электросопротивления в процессе отжига по методике, описанной в главе 2, в трех состояниях: литом (моделирует литую заготовку), горячекатаное (моделирует катанку), холоднокатаное (моделирует конечный полуфабрикат – проволоку), полученные по технологии деформационной обработки, приведенной в главе 2. Для анализа упрочнения сплава и выявления оптимальной температуры отжига деформированного полуфабриката проводили испытания на твердость по методу Виккерса, методика проведения которых приведена в главе 2. Полученные экспериментальные данные отражены на рисунке 6.26.

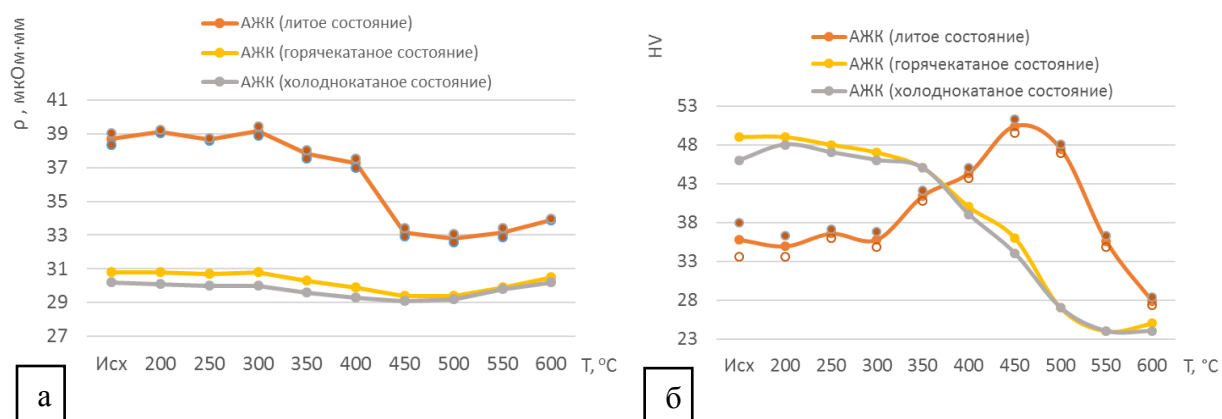


Рисунок 6.26. – Зависимости удельного электросопротивления (а) и твердости (б) от степени отжига

Анализ кривых зависимостей удельного электросопротивления для литого состояния сплава, имитирующего литую заготовку трапецеидального сечения, фиксирует резкое снижение значений УЭС при температуре отжига 400 °С, что с учетом полученных экспериментальных данных по составу твердого раствора (Al) говорит о выделении метастабильных частиц циркония. Здесь сказывается влияние добавки скандия, при введении которого распад раствора по цирконию происходит быстрее, о чем свидетельствуют полученные данные.

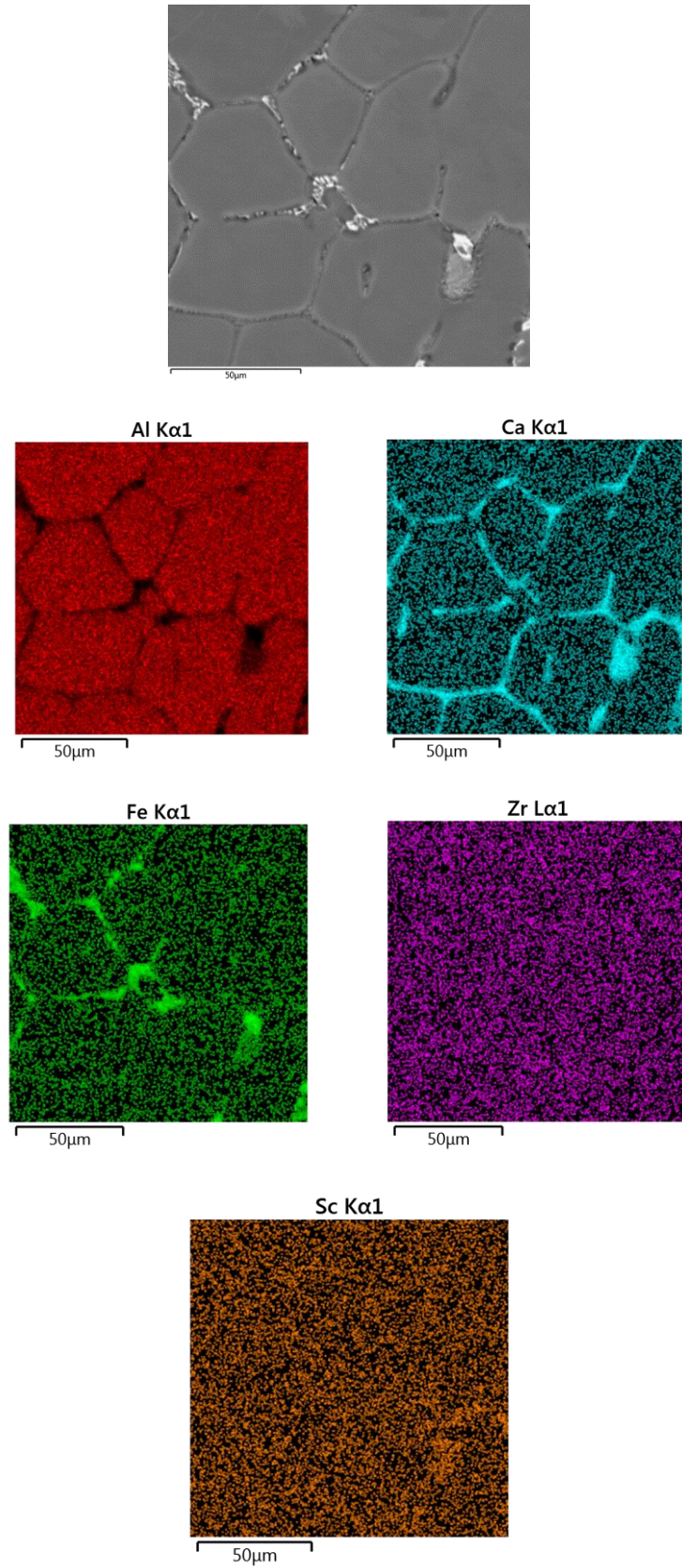


Рисунок 6.25. – Микроструктура (СЭМ) сплава АЖК и карты распределения элементов (метод МРСА)

Снижение значений начинается при температуре 300 °С, что может говорить о выделении скандия из твердого раствора, поскольку согласно литературным данным интервал 300-350 °С является критической температурой для данного химического элемента. Примечательно, что минимум значений УЭС 32,8 мкОм·мм достигается при температуре отжига 500 °С, при которой сплавы системы Al-Fe-Si-Zr, в частности 103025, 103050 испытывают значительный рост значений УЭС из-за повышения растворимости кремния в твердом растворе (Al). Анализ зависимостей в горячекатаном и холоднодеформированном состоянии показывает, что изменение значений в процессе отжига составляют $\pm 0,7$ мкОм·мм и $\pm 0,5$ мкОм·мм. Отсутствие ярко выраженных максимумов и минимумов у данных кривых говорит прежде всего о постоянстве количественного состава фаз в процессе термической обработки, а также фиксирует распад твердого раствора по скандию и цирконию с образованием метастабильных выделений фазы Al_3 (Zr,Sc) в процессе горячей прокатки, незначительное снижение величины УЭС при температуре 450 °С может говорить о выделении циркония из твердого раствора. Рост значений УЭС при температурах выше 500 °С определяется трансформацией метастабильной модификацией L_{12} фазы Al_3Zr в стабильную.

Кривые зависимостей твердости от температуры отжига, приведенные на рисунке 6.26. (б), представляют особый интерес. Пик твердости (50 HV) для литого состояния сплава объясняется максимальным распадом по цирконию, при этом прирост упрочнения по сравнению с исходным состоянием составил 14 HV. При этом значительный прирост твердости фиксируется уже при температуре 350°С, в то время как у сплавов системы Al-Fe-Si-Zr (рисунок 6.7) упрочнение идет менее выражено при данных температурах, что позволяет говорить о положительном эффекте добавки скандия. Разупрочнение литого образца при 500 °С и выше связано с трансформацией модификаций метастабильных выделений и коагуляцией эвтектических составляющих. Кривая, отвечающая горячекатаному состоянию, наибольшее значение твердости показывает в исходном состоянии (49 HV), что соответствует максимальному значению твердости литого образца в состоянии T450 °С. Такой характер зависимости объясняется процессом распада твердого раствора по цирконию в процессе горячей прокатки при температуре 350 °С, что подтверждают значения при 400°С, свидетельствующие о начале процесса рекристаллизации, как и в случае зависимостей УЭС при температурах выше 500 °С сказывается и трансформация цирконий-скандиевых выделений. Значения твердости в зависимости от ступени отжига для холоднодеформированного состояния сопоставимы с

горячекатаным состоянием в пределах погрешности измерения, что представляет особый интерес: можно говорить о том, что смягчающий отжиг при температуре 400 °С и выдержке в течение 1 часа слабо повлиял на характеристику прочности, что в полной мере впоследствии восполнил наклеп от холодной деформации образца. Потеря твердости обусловлена тремя причинами: уменьшением плотности дислокаций и началом процесса рекристаллизации, трансформацией циркониевых частиц, а также коагуляцией железо кремниевых структурных составляющих.

Проведенные испытания физико-механических свойств выявили потребность в дополнительных испытаниях на механические свойства с целью определения временного сопротивления разрыву, в том числе для определения характеристики термостойкости перспективного проводникового сплава, условного предела текучести, и показателя пластичности, результаты которых приведены на рисунках 6.27.-6.29. и в таблицах 6.13.-6.15. В качестве объектов сравнения были выбраны сплавы 103000 и 103025 пункта 6.1. настоящей главы.

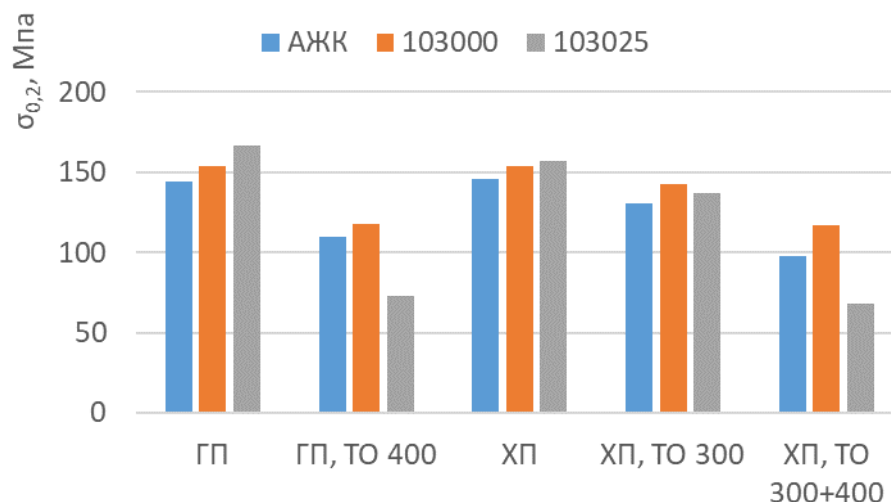


Рисунок 6.27. - Результаты механических испытаний по показателю условный предел текучести

Из данных испытаний по показателю условный предел текучести можно сделать вывод, что разрабатываемый сплав обладает сопоставимыми значениями по сравнению со сплавами 103000 и 103025 системы Al-Fe-Si-Zr. Внимания заслуживает горячедеформированное состояние после смягчающего отжига, в котором сплав АЖК сохраняет значения сопоставимые со сплавом 103000, содержащего минимальную концентрацию кремния в сплаве.

Таблица 6.13. - Результаты механических испытаний по показателю условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), МПа

Состояние обработки	Сплав		
	АЖК	103000	103025
ГП	144	154	167
ГП, ТО 400	110	118	73
ХП	146	154	157
ХП, ТО 300	131	143	137
ХП, ТО 300+400	98	117	68

Анализируя результаты испытаний на временное сопротивление разрыву, из рисунка 6.28. видно, что, обладая в состоянии горячей прокатки пределом прочности около 160 МПа, что на 20 МПа ниже, чем у сплава 103025 с добавкой кремния, сплав АЖК с добавкой кальция в состоянии холодной деформации, имитирующей свойства проволоки, показывает сопоставимые значения как со сплавом 103025, так и 103000. Такой эффект обеспечивается введением добавки циркония, поскольку микрорентгеноспектральный анализ не выявил присутствия добавки скандия в составе твердого раствора. Ожидаемые значения временного сопротивления при совместном введении скандия и циркония по данным литературного обзора должны превышать полученные значения. Фактический результат сопоставим с упрочнением при легировании сплава 0,3 мас. %. При этом обращая внимание на данные, приведенные в таблице 6.14. в состоянии холодной деформации и отжига при температуре 300 °С холоднодеформированного образца, видно, что падение упрочнения составляет менее 10% (9,2%), что соответствует требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014 по термостойкости.

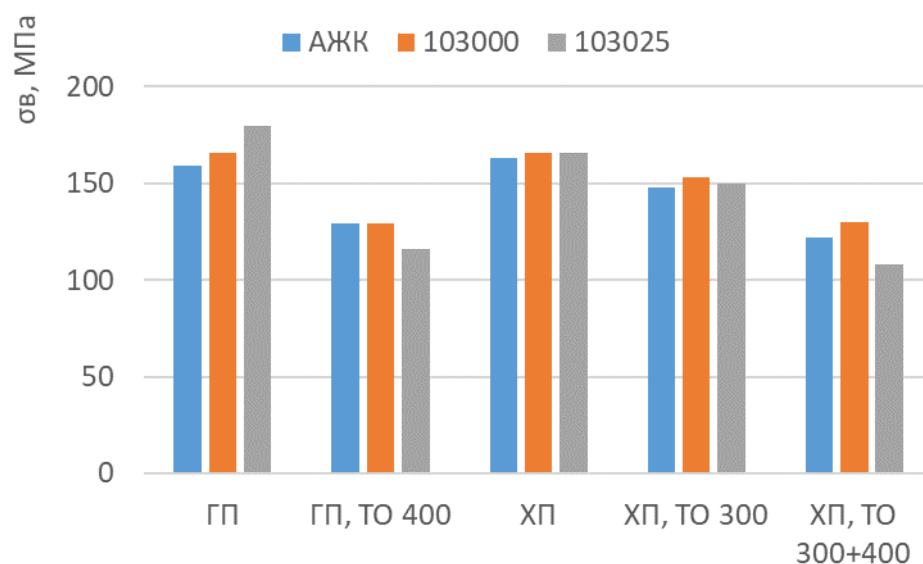


Рисунок 6.28. - Результаты механических испытаний по показателю временное сопротивление разрыву

Таблица 6.14. -- Результаты механических испытаний по показателю временное сопротивление разрыву (σ_b), МПа

Состояние обработки	Сплав		
	АЖК	103000	103025
ГП	159	166	180
ГП, ТО 400	129	129	116
ХП	163	166	166
ХП, ТО 300	148	153	150
ХП, ТО 300+400	122	130	108

Пластичность сплава АЖК (рисунок 6.29) закономерно повышается после смягчающего отжига горячекатаного образца в 5 раз, что сопоставимо со сплавами 103000 и 103025. При этом его пластичность остается высокой по сравнению со сплавом 103000 после холодной прокатки, превышающей значения в 2 раза (таблица 6.15).

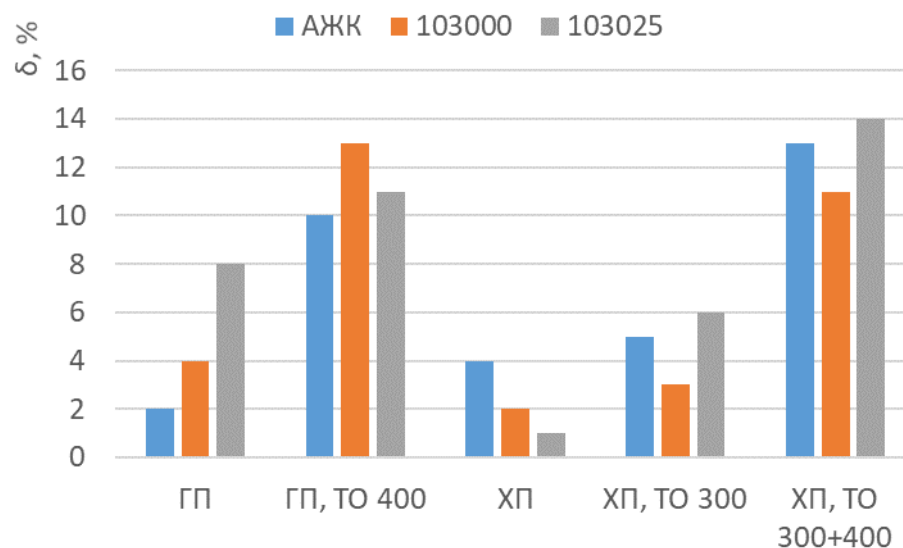


Рисунок 6.29. – Результаты механических испытаний по показателю относительное удлинение (δ , %)

Таблица 6.15. – Результаты механических испытаний по показателю относительное удлинение (δ),%

Состояние обработки	Сплав		
	АЖК	103000	103025
ГП	2	4	8
ГП, ТО 400	10	13	11
ХП	4	2	1
ХП, ТО 300	5	3	6
ХП, ТО 300+400	13	11	14

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Экспериментальное исследование физико-механических свойств сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr показало, что добавка циркония около 0,2 мас.% в присутствии кремния около 0,3 мас.% позволяет достичь эффекта упрочнения сопоставимого со сплавом, легированным 0,3 мас.% Zr, при этом потеря прочности при нагреве до 300 °C составляет менее 10% и величина удельного электросопротивления в нагартованном состоянии составляет 30,3 мкОм·мм.

2. Показано, что при введении кремния в количестве 0,28 мас.% возможно получить содержание кремния в (Al) менее 0,1 мас.% за счет образования фазы Al_8Fe_2Si . Добавка кремния около 0,5 мас.% приводит к большей легированности (Al), что приводит к снижению электропроводности. По совокупности полученных данных оптимальная концентрация кремния (при 1%Fe) составляет 0,2-0,3 мас.%

3. Показана возможность получения благоприятной структуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr. за счет образования фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ при концентрационном диапазоне железа и кремния 0,3-0,5% и 0,1-0,3% соответственно. На основе расчетных и экспериментальных данных обоснована возможность использования лома алюминиевых банок в качестве основы для выплавки термостойких проводниковых сплавов повышенной прочностью (типа АЛТЭК).

4. Показано, что применение интенсивной пластической деформации позволяет достигнуть на сплавах типа АЛТЭК временного сопротивления на разрыв до 670 МПа без использования гомогенизации и закалки.

5. В условиях предприятия ОАО «ЗАС» показана принципиальная возможность производства слитков сплава АЛТЭК из баночного лома.

6. Экспериментальное исследование физико-механических свойств сплава системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc выявило возможность использования новой системы легирования в электротехнических целях. Удельное электросопротивление холоднокатаных листов составляет 30,0 мкОм·мм, при временном сопротивлении разрыву около 150 МПа и потери прочности при нагреве до 300 °C менее 10%.

7. Применительно к условиям кабельного завода ОАО «Цветлит» разработан проект технологического регламента на получении катанки из Al-Zr сплава с повышенным содержанием Fe и Si.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведен качественный и количественный расчет фазового состава системы Al-Fe-Si-Zr в применительно к проводниковым алюминиевым сплавам, содержащим 1%Fe. В зависимости от состава, условий кристаллизации и температуры отжига в четверных сплавах рассматриваемой системы возможно наличие следующих фаз: Al_3Fe , Al_6Fe , Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi , (Si), Al_3Zr ($L1_2$) и Al_3Zr ($D0_{23}$).

2. Для сплавов данной системы рассчитаны зависимости доли алюминиевого твердого раствора и концентрации в нем алюминия от содержания кремния в сплаве для разных температур. На основе этих зависимостей показано, что при 0,2-0,3%Si может быть реализована наиболее благоприятная структура, которой отвечает полное связывание железа в фазу Al_8Fe_2Si и минимальная концентрация кремния в алюминиевом твердом растворе при отжиге до 400°C.

3. На примере сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr экспериментальными методами установлена нелинейная зависимость удельной электропроводности от концентраций Si и Zr после разных режимов деформационно-термической обработки (ДТО). С использованием функции желательности показано, что наилучшим сочетанием прочности, электропроводности и термостойкости обладает сплав с 0,3%Zr и 0,25%Si.

4. Получен массив значений удельной электропроводности сплавов системы Al-1%Fe-Si-Zr, отвечающей концентрационному диапазону (0-1) масс. % кремния и (0-0,6) масс. % циркония после разных режимов ДТО. Этот массив может быть использован при выполнении опытно-технологических работ по внедрению разработанных сплавов в промышленном производстве кабельной продукции.

5. Показана возможность получения благоприятной структуры в сплавах системы Al-Cu-Mn-Fe-Si-Zr. за счет образования фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ при 0,3-0,5 масс.% железа и 0,1-0,3 мас. % кремния. На основе расчетных и экспериментальных данных обоснована возможность использования лома алюминиевых банок в качестве основы для выплавки термостойких проводниковых сплавов повышенной прочностью (типа АЛТЭК).

6. Показано, что применение интенсивной пластической деформации позволяет достигнуть на сплавах типа АЛТЭК временного сопротивления на разрыв до 670 МПа без использования гомогенизации и закалки.

7. На основе расчетных и экспериментальных данных обоснована возможность создания проводниковых сплавов с добавкой кальция. Данный элемент позволяет связать

железо и кремний в тройные соединения, эвтектические включения которых имеют благоприятную морфологию, а также существенно снизить растворимость кремния в алюминиевом твердом растворе.

8. Применительно к условиям кабельного завода ОАО «Цветлит» разработан проект технологического регламента на получении катанки из Al-Zr сплава с повышенным содержанием Fe и Si.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ЛЭП – это проводная или кабельная линия передачи электроэнергии (аналитический обзор) // Онлайн электрик [Электронный ресурс]: сайт. URL: <http://onlineelektrik.ru/eprovodka/cabeli/lep-eto-provodnaya-ili-kabelnaya-liniya-peredachi-elektroenergii.html>
2. Принципы конструктивного исполнения линий электропередачи (аналитический обзор) // Studopedia [Электронный ресурс]: сайт. URL: https://studopedia.su/9_48994_vozdushnie-linii-elektrperedachi.html
3. Неизолированные провода воздушных линий электропередачи: проблема выбора (аналитический обзор) // RusCable. [Электронный ресурс]: сайт. URL: http://www.ruscable.ru/article/neizolirovanye_provoda_lep_problema_vybora/
4. ГОСТ Р МЭК 62004-2014. Проволока из термостойкого алюминиевого сплава для провода воздушной линии электропередачи. М.: Стандартинформ, 2015.
5. Термостойкие провода // StudFiles [Электронный ресурс]: сайт. URL: <https://studfiles.net/preview/6418322/page:3/>
6. Провода для высоковольтных воздушных линий электропередачи с композитным сердечником марки АССС™ // ООО НПК «Сим-Росс» Ламифил [Электронный ресурс]: сайт. URL: http://www.simross.ru/files/35863/Ламифил2014%20%20АССС_pr.pdf
7. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный. Марки. Минск. Издательство стандартов 2001
8. Провода для высоковольтных линий электропередач // ООО НПК «Сим-Росс» Ламифил [Электронный ресурс]: сайт. URL: http://k-treid.narod.ru/olderfiles/1/Katalog_Lamifil_2011.pdf
9. ГОСТ 20967-75 Катанка из алюминиевого сплава. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1975.
10. ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые марки. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2009.
11. К.Ш. Мангутов, Д.П. Пигарев Новые алюминиевые сплавы для токопроводящих жил, проводов и кабелей // Наука и техника [Электронный ресурс]: сайт. URL: http://www.kp-info.ru/images/File/2014%20issue/6/2014%206%2017_23.pdf
12. Алюминиевая проводка // Алюминиевый информационный портал [Электронный ресурс]: сайт. URL: <http://aluminium-guide.ru/>

13. ASTM B941-16, Standard Specification for Heat Resistant Aluminum-Zirconium Alloy Wire for Electrical Purposes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
14. Официальный сайт компании ООО НПК «Сим-Росс» [Электронный ресурс]: сайт. - URL: <http://www.simross.ru/catalog/844/2916/2951/item2960.phtml>
15. Patent EP 0 787 811 A1. Miyazaki, Kenji. High-strength heat-resistant aluminium alloy, conductive wire, overhead wire and method of preparing the aluminium alloy. Publication 06.08.1997. Bulletin 1997/32.
16. Patent JP 63 293146 A. Nishio Masanobu, Kishida Hitoshi, Kishikawa Yoshiki. Manufacture of high strength heat resistant aluminum alloy for electric conduction. Publication 30.11.1988.
17. Patent US 4402763. Kenichi S., Kazuhisa Y., Yasumasa H., Takasi K., Minoru Y. High conductive heat-resistant aluminum alloy. Publication 09.06.1983.
18. Матвеева И.А. Исследование и разработка технологии производства алюминиевой катанки с добавкой циркония способом непрерывного литья и прокатки с целью получения из нее термостойких проводов ЛЭП: дис. канд. техн. наук / Матвеева Ирина Артуровна – Москва, 2014. – 154 с.
19. Беспалов В.М. Исследование совмещенных процессов обработки сплавов системы Al-Zr для получения длинномерных деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения. дис. ... канд. техн. наук / Беспалов Вадим Михайлович- Красноярск, 2014, 180 с.
20. Л.А. Воронцова, В.В. Маслов, И.Б. Пешков Аллюминий и аллюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: «Энергия», 1971
21. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н. Исследование проволоки из сплавов системы Al-Zr на соответствие типам термостойкой проволоки АТ1-АТ4. [Электронный ресурс]: сайт. - URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/13334>
22. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н. Исследование влияние режимов термической обработки на структуру и свойства катанки из сплавов системы Al-Zr. [Электронный ресурс]: сайт. - URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/13334>
23. Patent US 20150279518 A1. Emilien Comoret, Rodrigue Sumera, Nicolas Masquelier. Electrical transport wire made of an aluminum alloy, having high electrical conductivity. Publication 01.10.2015. [Электронный ресурс]: сайт. URL: <https://www.google.ch/patents/US20150279518?hl=ru&cl=en>

24. Патент РФ 2441090 С2. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Проводниковый термостойкий сплав на основе алюминия. МПК С22С 21/00. Опубликовано: 27.01.2012 Бюл. № 3
25. Патент РФ 2458151 Российская Федерация, МПК С21С1/02. Алюминиевый сплав / Баранов В.Н., Биронт В.С., Довженко Н.Н., Падалка В.А., Сидельников С.Б. [и др.]; опубл. 10.08.2012.
26. Патент РФ 2544331 С1. Сидельников С.Б., Довженко Н.И., Баранов В.Н. Алюминиевый сплав. МПК С22С 21/00. Опубликовано 20.03.2015. Бюл. № 8.
27. Knych T., Piwowarska M., Uliasz P. Studies on the process of heat treatment of conductive AlZr alloys obtained in various productive processes. Archives of metallurgy and materials, 2011, vol. 56, 685-692.
28. Белов Н.А., Алабин А.Н. Сравнительный анализ легирующих добавок применительно к изготовлению термостойких проводов на основе алюминия // МиТОМ. 2011. №9. С. 54–58.
29. Мондольфо Л.Ф. «Структура и свойства алюминиевых сплавов». – М.: Металлургия, 1979
30. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. - М.: МИСиС, 2005
31. Беляев А.И., Бочвар О.С., Буйнов Н.Н. Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1983
32. Belov, N.A. Aksenov, A.A. Eskin, Dmitry G. «Iron in Aluminium Alloys». – London: Taylor&Francis , 2002
33. Белов Н.А. «Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов». – М.: МИСиС, 2010.
34. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. No 25. 2015. P. 2817-2826
35. Белов Н.А., Алабин А.Н. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатанных листов Al-Zr сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. No 2. 2006. 60-64.
36. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатанных алюминиевых листов. Известия вузов. Цветная металлургия. №4. 2009. С. 42-47.

37. Аристова С.П., Будберг П.Б. Диаграммы состояния металлических систем. – М.: ВINITI, 1975
38. Белов Н.А., Алабин А.Н., Карачарова Е.Г., Емелина Н.Б. О целесообразности легирования силуминов добавками титана и циркония. Известия вузов. Цветная металлургия. № 4. 2010. С. 46-52.
39. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А., Жереб В.П., Федорова О.В. Исследование влияния легирующих элементов на прочность и термостойкость алюминиевых сплавов электротехнического назначения. Журнал Сибирского Федерального Университета. Техника и технологии. №6. 2016. С. 872-879.
40. Падалка В.А., Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Биронт С.Б., Мамина Л.И., Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р., Трифоненков Л.П., Лопатина Е.С., Соколов Р.Е., Беспалов В.М. Исследование структуры и свойств литых и деформированных полуфабрикатов из сплавов системы Al-Zr, полученных совмещенными методами литья и прокатки-прессования. Литейщик России. №5. 2011. С. 33-36.
41. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. – Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2006
42. Kuijpers N.C.W. Kinetics of the β -AlFeSi to α -Al(FeMn)Si transformation in Al-Mg-Si alloys. Doctorate thesis. -Netherlands, 2004
43. Kaufman J. G. Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. – Ohio: ASM International, 2004.
44. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1975.
45. Alekseeva Z. Al-Fe-Zr (Aluminium – Iron – Zirconium). [электронный ресурс] Light Metal Systems. Part 3. P. 1-10. https://link.springer.com/chapter/10.1007/10915998_5
46. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам. Авиационные материалы и технологии. №2. 2010. С. 50-54.
47. Белов Н.А., Алабин А.Н., Яковлев А.А. Влияние температуры отжига на фазовый состав литого сплава Al-0.55% масс. Zr. Известия вузов. Цветная металлургия. №2. 2013. С. 50-56
48. Официальный сайт компании ОДО «Белтехнолит» [Электронный ресурс]: сайт. - URL: <https://promfilter.by/product/1/fms-3-flyus-pokrovno-rafiniruyushchii-dlya-udaleniya-magniya-iz-alyuminievykh-splavov.html>

49. Liu Ya., Tang M., Wu Ch., Wang J., Su X. Progress on phase equilibria of the Al-Si-Zr system at 700 and 900 °C. *Journal of Alloys and Compounds*. No 693. 2017. P. 357-365.
50. Серебряков А.С. Электротехническое материаловедение. Проводниковые, полупроводниковые и магнитные материалы. – М.: ГОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2008.
51. Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N. Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc,Zr) precipitates in dilute Al-Sc-Zr alloys. *Acta Materialia*. No 60. 2012. P. 4740–4752.
52. Патент РФ 2458151 Российская Федерация, МПК C21C1/02. Алюминиевый сплав / Баранов В.Н., Биронт В.С., Довженко Н.Н., Падалка В.А., Сидельников С.Б. [и др.]; опубл. 10.08.2012.
53. Гречников Ф.В., Демьяненко Е.Г., Попов И.П. Разработка технологии получения алюминиевых сплавов высокой прочности и электропроводности. *Литейное производство*. №6. 2014. С. 17-21.
54. Яковлев А.А.. Исследование и разработка технологии получения слитков алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mn-Zr-Sc с целью изготовления из них деформированных полуфабрикатов без использования операций гомогенизации и закалки: дис. канд. наук / Яковлев Александр Алексеевич – Москва. 2015. – 202 с.
55. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Optimization of phase composition of Al-Cu-Mn-Zr-Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching. *Journal of Alloys and Compounds* No. 583. 2014. P. 206–213.
56. Белов Н. А., Алабин А. Н., Яковлев А. А. Влияние меди на формирование литой микроструктуры алюминиевых сплавов, содержащих 1 % (мас.) Mn. *Металлообработка*. №7. 2014. С.66-71.
57. Белов Н.А., Белов В.Д., Алабин А.Н., Мишуров С.С. Экономнолегированные сплавы нового поколения. *Металлург*. №5. 2010. С. 62-66.
58. Абилхаир Б.Н., Адилханов М.М., Достоева А.М., Жолдубаева Ж.Д. Исследование фазового состава сплавов системы Al-Zr-Fe-Si в твердом состоянии. *Труды Университета*. № 3. 2016. С. 128-131.
59. Patent US 20150279518 A1. Emilien Comoret, Rodrigue Sumera, Nicolas Masquelier. Electrical transport wire made of an aluminum alloy, having high electrical conductivity. Publication 01.10.2015. [Электронный ресурс]: сайт. URL: <https://www.google.ch/patents/US20150279518?hl=ru&cl=en>

60. Лопатина Е.С., Ворошилов Д.С., Запорожец О.А. Исследование технологических параметров получения слитков из сплава 01417 в электромагнитном кристаллизаторе. Молодёжь и наука: Сборник материалов VI Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. — Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/section16.html>.
61. Патент РФ 2441090 С2. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Проводниковый термостойкий сплав на основе алюминия. МПК С22С 21/00. Опубликовано: 27.01.2012 Бюл. № 3
62. Патент РФ 2544331 С1. Сидельников С.Б., Довженко Н.И., Баранов В.Н. Алюминиевый сплав. МПК С22С 21/00. Опубликовано 20.03.2015. Бюл. № 8.
63. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н. Исследование проволоки из сплавов системы Al-Zr на соответствие типам термостойкости АТ1-АТ4. Тезисы X Всероссийской конференции «Молодежь и наука» <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/18795>
64. Бернгардт В.А., Федорова О.В. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства катанки из сплавов системы Al-Zr. [электронный ресурс] // Молодежь и наука: IX Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием, посвященная 385-летию со дня основания г. Красноярска. Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/thesis/s007/s007-006.pdf>
65. Белов Н. А., Алабин А.Н., Истомина-Кастровский В.В., Степанова Е.Г. Влияние отжига на структуру и механические свойства холоднокатаных листов Al-Zr сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. №2. 2006. С. 60-64.
66. Золоторевский В.С. Структура и прочность литых алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1981
67. Байдин Н.Г., Филатов Ю.А., Снегирева Л.А., Силис М.И., Никитина М.А. Исследование и разработка алюминиевого сплава с повышенной электропроводимостью на основе системы Al-Zr-Sc. Технология легких сплавов. №2. 2017. С. 12-15.
68. Файзуллин Р.М., Стариков В.С. Пропускная способность ЛЭП и мероприятия по ее повышению. Международная научно-практическая конференция «Уральская горная школа-регионам». Сборник докладов. Екатеринбург. 2016. С. 244-245.
69. Захаров В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами. Технология легких сплавов. №1. 2011. С. 22-28.

70. Alabin A.N., Belov N.A., Tabachkova N.Yu., Akopyan T.K. Heat resistant alloys of Al–Zr–Sc system for electrical applications: analysis and optimization of phase composition. *Non-ferrous Metals*. 2015. No. 2. pp. 36–40.
71. Белов Н.А., Алабин А.Н., Толеуова А.Р. Сравнительный анализ добавок применительно изготовлению термостойких проводов на основе алюминия. *МИТОМ*. №9. 2011. С. 54-58
72. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: «Руда и металлы», 2016.
73. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al-Ca eutectic alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. No 646. 2015. P. 741-747.
74. Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В. Структура и механические свойства отливок сплава Al-6%Ca-1%Fe, полученных литьем под давлением. *Цветные металлы* No 3(891). 2017. С. 69-74.
75. Чеканова М.А. Увеличение пропускной способности ЛЭП путем использования проводов нового поколения. VII Международный молодежный форум «Образование, наука, производство». Белгород. 2015. С. 3143-3148.
76. Наумова Е.А., Белов Н.А., Никитин Б.К., Громов А.В. Исследование технологических и механических свойств новых литейных эвтектических сплавов типа «Естественные композиты». *Новости материаловедения. Наука и техника*. No 3 (21). 2016. С. 13-20.
77. Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A. Effect of phase composition and hardening of casting aluminum alloys of the Al-Ca-Si system. *Russian journal of non-ferrous metals*. No 7. 2016. P. 695-702
78. Наумова Е. А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В. Эвтектические сплавы на основе системы Al – Ca с добавкой скандия как возможная альтернатива термически упрочняемым силуминам. *Цветные металлы*. №10. 2015. С. 29-33.
79. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Structure, phase composition, and strengthening of cast Al–Ca–Mg–Sc alloys. *The Physics of Metals and Metallography*. No 2. 2016. P. 199-205.
80. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. – М.: Metallurgy, 1983
81. Новиков И.И. Теория термической обработки материалов. – М.: Metallurgy, 1978.

82. Альтман М.Б., Амбрацумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1984.
83. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. – М.: Металлургия, 1981
84. Гуревич Л.М., Рагозин Л.В., Богомолов А.Н., Плотников В.В., Жоров А.Н., Киселев О.С. Изменение микроструктуры деформируемых алюминиевых сплавов производства филиала «ВГАЗ-СУАЛ» при гомогенизационном отжиге. Известия Волгоградского государственного технического университета. №15. 2013. С. 118-123.
85. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Пашинская Е.Г., Варюхин В.Н. Разномасштабные структурные изменения атомного порядка в интенсивно деформированном техническом алюминии. Физика твердого тела. №2. 2016. С. 217-224.
86. Školáková A., Novák P., Vojtěch D., Kubatík T. F. Microstructure and mechanical properties of Al–Si–Fe–X alloys. Materials and Design. No 107. 2016. P. 491–502.
87. Belov N.A., Belov V. D., Alabin A.N., Mishurov S.S. New generation of economically alloyed aluminum alloys. Metallurgist. 2010. Vol. 54. P. 311-316.
88. Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А., Сидельников С.Б., Федорова О.В., Трифоненков Л.П., Фролов В.Ф., Сальников А.В. Разработка режимов отжига катанки из сплавов системы Al-Zr для достижения заданного комплекса свойств. Журнал Сибирского Федерального Университета. Техника и технологии. №5. 2014. С. 587-595.
89. N.A. Belov, A.N. Alabin, D.G. Eskin, and V.V. Istomin-Kastrovskiy Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys. Journal of Material Science. No 41.2006. P. 5890-5899.
90. Mahmoud A.E., Mahfouz M. G., Gad- Elrab H. G. Influence of Zirconium on the Grain Refinement of Al 6063 alloy. Int. Journal of Engineering Research and Applications. №7. 2014. P. 188-194.
91. Peng G., Chen K., Fang H., Chen S. A study of nanoscale Al₃(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al–Zr–Yb alloy. Materials Science and Engineering A. No 535. 2012. P. 311– 315.
92. Taendl J., Orthacker A., Amenitsch H., Kothleitner G., Poletti C. Influence of the degree of scandium supersaturation on the precipitation kinetics of rapidly solidified Al-Mg-Sc-Zr alloys. Acta Materialia. No 117. 2016. P. 43-50.
93. Schöbel M., Pongratz P., Degischer H.P. Coherency loss of Al₃(Sc,Zr) precipitates by deformation of an Al–Zn–Mg alloy. Acta Materialia. No 60. 2012. P. 4247–4254.
94. Deng Y., Yin Zh., Pan Q., Xu G., Duan Yu., Wang Y. Nano-structure evolution of secondary Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) particles during superplastic deformation and their effects on

deformation mechanism in Al-Zn-Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. No 695. 2017. P. 142-153.

95. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Леонова Н.П. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al – Sc – Zr при различном соотношении скандия и циркония. *Перспективные материалы*. №3. 2011. С. 88-92.

96. Belov N.A., Alabin A.N. Energy Efficient Technology for Al–Cu–Mn–Zr Sheet Alloys. *Materials Science Forum*. Vol. 765. 2013. P. 13-17.

97. Толеуова А.Р. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в алюминиевых сплавах нового поколения на базе системы Al–Cu–Mn–Zr: дис. канд. наук / Толеуова Айнагуль Рымкуловна – РК, Алматы, 2012. – 130 с.

98. Битков В.В. Технология и машины для производства проволоки. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004

99. Belov N. A., Alabin A. N., Matveeva I. Eskin D. G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. No 25. 2015. P. 2817-2826.

100. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Беспалов В.М., Ворошилов Д.С., Дроздова Т.Н., Самчук А.П., Соколов Р.Е. Разработка новых устройств и способов совмещенной обработки для получения электротехнической катанки из алюминиевых сплавов системы Al-Zr. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Техника и технологии*. №5. 2015. С. 626-635.

101. Савченко В.Г., Труфанова Н.М., Щербинина А.Г., Субботин Е.В., Терлыч А.Е. Применение проволоки из алюминия и алюминиевых сплавов при изготовлении экранов силовых кабелей на среднее напряжение. *Фундаментальные исследования*. № 6-2. 2015. С. 287-290.

102. Андреев А.Д. Высокопроизводительная плавка алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1980.

103. Алабин А.Н. Исследование и разработка алюминиевых сплавов с добавкой циркония, упрочняемых без закалки / Алабин Александр Николаевич – Москва. 2005. – 150 с.

104. Прохоров А.Ю. Исследование и разработка технологии плавки и литья термостойкого алюминиевого сплава с добавкой циркония с целью получения слитков для электротехнического применения / Прохоров Алексей Юрьевич – Москва. 2011. – 120 с.

105. Çadırlı E., Tecer H., Sahin M., Yılmaz E., Kırındı T., Gündüz M. Effect of heat treatments on the microhardness and tensile strength of Al–0.25 wt.% Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 632. 2015. P. 229–237.
106. Rodríguez C., Belzunce F.J., Betegón C., Goyos L., Díaz L.A., Torrecillas R. Nanostructured Al–ZrAl₃ materials consolidated via spark plasma sintering: Evaluation of their mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. No 550. 2013. P. 402–405.
107. Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Бакиров М.Б. Методы измерения твердости. - М.: Интермет Инжиниринг, 2005.
108. ГОСТ 9012-59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. М.: Стандартиформ, 2015.
109. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. М.: Стандартиформ, 2015.
110. ГОСТ 27333-87. Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихретоковым методом. М.: Стандартиформ, 2015.
111. Криштал М.М., Ясников И.С. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009
112. Гусенко И.В. Методы исследования топологии поверхности пьезокерамики. – Ростов-на Дону: ЮФУ. 2008.
113. Williams D. B., Carter C. B. *Transmission Electron Microscopy*. Huntsville AL: Springer. 2009.
114. ГОСТ 7727-81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. М.: Стандартиформ, 2015.
115. Lukas H., Suzana G. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007.
116. ASTM B800. Standard Specification for 8000 Series Aluminum Alloy Wire for Electrical Purposes—Annealed and Intermediate Tempers. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
117. Gao Tong, Ceguerra A., Breen A., Liu X., Wu Yu., Ringer S. Precipitation behaviors of cubic and tetragonal Zr-rich phase in Al-(Si-)Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. No 674. 2016. P. 125-130.
118. Moustafa M.A. Effect of iron content on the formation of β -Al₅FeSi and porosity in Al–Si eutectic alloys. *Journal of materials processing technology*. No. 209. 2009. P. 605–610.

119. Новиков И.И., Золоторевский В.С. Дендритная ликвация в сплавах. – М.: Наука, 1966
120. Valiev R.Z., Murashkin M. Yu., Sabirov I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity. *Scripta Materialia*. No 76. 2014. P. 13–16.
121. Murashkin M.Yu., Sabirov I., Medvedev A.E., Enikeev N.A., Lefebvre W., Valiev R.Z. X. Sauvage Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE=5.4wt.% Ce, 3.1wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation. *Materials and Design*. No 90. 2016. P. 433–442.
122. Murashkin M.Yu, Sabirov I., Sauvage X., Valiev R. Z. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity. *J Mater Sci*. 2015
123. Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development. *Materials Science & Engineering A*. No 560.2013. P. 1–24.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»



М.Р.Филонов

АКТ

об использовании в выполнении НИОКТР «Разработка экономнолегированного алюминиевого сплава и технологии его обработки для организации производства термостойкой кабельной продукции» результатов кандидатской диссертации Н.О. Коротковой «Обоснование состава и режима термообработки проводниковых наноструктурных экономнолегированных алюминиевых сплавов с добавкой циркония»

г. Москва

19 марта 2018 г.

Настоящим актом подтверждаем, что результаты кандидатской диссертации Н.О. Коротковой «Обоснование состава и режима термообработки проводниковых наноструктурных экономнолегированных алюминиевых сплавов с добавкой циркония» использованы при разработке проекта технологической инструкции на производство катанки из алюминиевого сплава $Al_{10,3}Zr$ в производственных условиях АО «Цветлит», включая характеристику сырья и технологических материалов, перечень технологических операций и контроль качества готовой продукции.

Разработанный проект технологической инструкции используется при выполнении НИОКТР «Разработка экономнолегированного алюминиевого сплава и технологии его обработки для организации производства термостойкой кабельной продукции» в рамках проекта «Организация высокотехнологичного производства катанки из экономнолегированного алюминиевого сплава с эксплуатационными характеристиками, превышающими существующий мировой уровень, с целью импортозамещения на базе разработанной технологии» (в рамках постановления правительства РФ №218, 9-ая очередь, инициатор АО «Цветлит»).

от кафедры ОМД НИТУ «МИСиС»

Зав. кафедрой  Алещенко А.С.

Гл.н.с.  Белов Н.А.

Вед. инженер  Мишуров С.С.

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор АО «Завод алюминиевых сплавов»	Проректор НИТУ «МИСиС по науке и инновациям
А.Г. Ибденов	М.Р. Филонов



АКТ от 19.02.2018 г.

по результатам работ в рамках инициативного проекта
«Получение из отходов алюминиевых банок слитков и деформированных полуфабрикатов
алюминиевых сплавов, легированных цирконием»
между АО «ЗАС» и каф. ОМД НИТУ «МИСиС»

1. Разработаны технологические рекомендации (ТР) на получение из отходов алюминиевых банок слитков и деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава с добавкой циркония в количестве 0,3 масс. %.
2. В производственных условиях ЗАС согласно ТР получен сплав в виде цилиндрических слитков диаметром 127 мм в количестве 6 тонн. Установлено практически полное вхождение циркония в алюминиевый твердый раствор.
3. В МИСиС из данных слитков получены прутки диаметром 75 мм методом радиально-сдвиговой прокатки (РСП). Видимые и микроструктурные дефекты не обнаружены.
4. В условиях ЗАС из полученных слитков получены слитки многокомпонентных сплавов, дополнительно легированных добавками меди (типа АЛТЭК) и кальция.
5. В МИСиС из данных слитков изготовлены деформированные полуфабрикаты в виде листов, прутков и проволоки.
6. Показано, что по совокупности технологических, механических и электрических свойств сплавы, полученные из отходов, не уступают сплавам, приготовленным из первичных шихтовых материалов.

От АО «ЗАС»		от кафедры ОМД НИТУ «МИСиС	
Дир. по производству	Ярцева И.Н.	Зав. кафедрой	Алещенко А.С.
Зам. нач. ЦЗЛ	Финогеев А.С.	Гл. н. с.	Белов Н.А.
		Инженер	Короткова Н.О.